



HAL
open science

Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées

Brice Calvignac

► **To cite this version:**

Brice Calvignac. Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées. Chimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1665 . pastel-00005862

HAL Id: pastel-00005862

<https://pastel.hal.science/pastel-00005862>

Submitted on 11 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ED n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par
Brice Calvignac

le 26 novembre 2009

**MISE AU POINT DE METHODES DE CARACTERISATION DE
BINAIRES EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE
ET MODELISATION DES PROPRIETES PHYSIQUES ET
THERMODYNAMIQUES MESUREES**

Directeur de thèse : Jacques Fages

Jury

Président	M. Dominique RICHON	Directeur de recherche, Ecole des Mines de Paris
Rapporteur	Mme. Elisabeth BADENS	Professeure, Université Paul Cézanne, Marseille
Rapporteur	M. Carl SCHASCHKE	Directeur de département, Université de Strathclyde, Ecosse
Directeur	M. Jacques FAGES	Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux
Examineur	M. Pascal GUIRAUD	Professeur, INSA, Toulouse
Examineur	M. Laurent PRAT	Maître de Conférences, ENSIACET, Toulouse
Examineur	Mme. Elisabeth RODIER	Maître Assistante, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux
Examineur	M. Jean-Jacques LETOURNEAU	Maître Assistant, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

Remerciements

Ce travail consigné dans ce manuscrit n'est pas seulement le fruit d'un investissement personnel mais celui de l'ensemble du centre RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, qui m'a permis vivre cette aventure unique sur le plan humain et scientifique.

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse M. Jacques FAGES et mes encadrants, Mme. Elisabeth RODIER et M. Jean-Jacques LETOURNEAU, enseignants chercheurs à l'EMAC, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de l'intérêt qu'ils m'ont porté en me confiant ce sujet de recherche. Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la richesse de leurs expériences, ainsi que leur soutien et leur confiance au quotidien.

Je tiens à remercier M. Dominique RICHON pour avoir accepté de présider le jury de thèse, ainsi que Mme. Elisabeth BADENS et M. Carl SCHASCHKE pour la qualité scientifique de leurs rapports sur le manuscrit de thèse. Toute ma gratitude à M. Carl SCHASCHKE pour sa maîtrise, tant à l'oral qu'à l'écrit, de la langue de Molière. Mes remerciements s'adressent également à M. Pascal GUIRAUD et M. Laurent PRAT pour leur participation à ce jury de thèse et les discussions très intéressantes et constructives que nous avons eu au cours de la soutenance.

J'adresse mes plus remerciements sincères à M. Olivier EZEQUEL, technicien de l'équipe de recherche des fluides supercritiques à l'EMAC, pour son dévouement et son implication soutenue dans ce travail, mais également pour les moments de convivialités partagés durant les longues journées au laboratoire. Je remercie également M. Martial SAUCEAU, enseignant chercheur à l'EMAC pour son aide, sa disponibilité et ses précieux conseils tout au long de la thèse.

Je remercie sincèrement le Laboratoire de Physico-Chimie des Systèmes Polyphasés (UMR-CNRS 8612) de l'Université Pari-Sud XI, particulièrement Mme. Sylvianne LESIEUR et M. Vincent FAIVRE, d'avoir accepté de poursuivre l'engagement de feu M. Michel OLLIVON et pour les discussions scientifiques que nous avons échangés.

Je remercie vivement toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin au bon déroulement de mon travail, c'est-à-dire l'ensemble du personnel du centre RAPSODEE. J'ai ainsi une forte pensée pour les techniciens, Séverine, Sylvie, Laurent dit « la Zouille », Philippe, pour l'aide précieuse dont ils ont pu faire preuve et des moments sympatiques partagés également avec l'ensemble des enseignants chercheurs de l'école. Sans oublier mes compagnons de cette expérience inoubliable, c'est-à-dire les « loulous albigeois », Ana, Clémence, Christelle, Damien, Etienne, Julien, Laurent, Harona, les collègues de bureau, Leslie, Chawki, Jean-François, Akira et enfin tous autres les collègues doctorants et postdoctorants.

Last but not least, je remercie mon épouse, Christel, et mes parents qui m'ont soutenu et épaulé du mieux possible et sans relâche pendant ces trois années intenses tant sur le plan personnel que professionnel. Enfin, je dédicace ce travail à mon frère, Bertrand, à Safoua, Michelle, Ginou, Christian, Cédric, Audrey et tous les membres de ma famille et belle famille.

TABLES DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES	1
TABLE DES FIGURES.....	9
TABLE DES TABLEAUX	17
NOMENCLATURE.....	23
INTRODUCTION GENERALE.....	29
CHAPITRE 1 - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	35
INTRODUCTION	35
1.1 LES FLUIDES SUPERCRITIQUES.....	36
1.1.1 HISTORIQUE	36
1.1.2 DEFINITION	36
1.1.3 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	37
1.1.3.1 Masse volumique	39
1.1.3.2 Viscosité.....	39
1.1.3.3 Diffusivité	40
1.1.3.4 Pouvoir solvant	40
1.1.3.4.1 Influence de la pression et de la température	41
1.1.3.4.2 Influence de l'ajout d'un cosolvant	42
1.1.4 LE CO ₂ SUPERCRITIQUE.....	43
1.1.5 EQUILIBRES DE PHASES.....	44
1.1.5.1 Les corps purs	44
1.1.5.2 Mélanges binaires	45
1.1.5.3 Modélisation des équilibres de phases : les équations d'état.....	47
1.1.5.3.1 Les équations cubiques dans le cas des corps purs.....	48
1.1.5.3.2 Les équations cubiques dans le cas des mélanges	51
1.1.6 APPLICATIONS	52

1.2	LES CORPS GRAS.....	60
1.2.1	HISTORIQUE.....	60
1.2.2	ORIGINE ET CLASSIFICATION DES CORPS GRAS.....	60
1.2.2.1	Les acides gras.....	61
1.2.2.2	Les glycérides.....	64
1.2.3	PROPRIETES GENERALES DES CHAINES HYDROCARBONEES.....	66
1.2.3.1	Polymorphisme et polytypisme.....	66
1.2.3.2	Transitions de phases.....	67
1.2.3.3	L'état solide de la chaîne aliphatique.....	69
1.2.3.4	Arrangements latéraux de chaînes grasses.....	70
1.2.3.5	Arrangements longitudinaux de chaînes grasses.....	71
1.2.3.6	Isostructuralité des chaînes grasses.....	71
1.2.3.7	Les états liquides et mésomorphes des lipides.....	71
1.2.4	LE BEURRE DE CACAO.....	72
1.2.4.1	Origine et description du cacao.....	72
1.2.4.2	Composition du beurre de cacao.....	74
1.2.4.3	Propriétés physico-chimiques du beurre de cacao.....	75
1.2.4.4	Polymorphisme du beurre de cacao.....	76
1.2.5	COMPORTEMENT DES CORPS GRAS EN MILIEU CO ₂ SUPERCRITIQUE.....	78
1.2.5.1	Solubilité des lipides dans le CO ₂ et du CO ₂ dans les lipides.....	78
1.2.5.2	La dépression du point de fusion.....	83
1.2.5.3	Autres propriétés.....	84
1.3	ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET PHYSIQUES SOUS PRESSION.....	85
1.3.1	METHODES DE MESURES D'EQUILIBRES DE PHASE.....	85
1.3.1.1	Méthodes synthétiques.....	85
1.3.1.2	Méthodes analytiques.....	86
1.3.1.3	Comparaisons et analyse critique des méthodes.....	90

1.3.2	METHODES DE MESURES DE PROPRIETES VOLUMETRIQUES	91
1.3.2.1	Méthodes directes	91
1.3.2.2	Méthodes indirectes	94
1.3.3	METHODES DE MESURES DE LA VISCOSITE	100
1.3.3.1	Rappels.....	100
1.3.3.2	Viscosimètres à tube capillaire	103
1.3.3.3	Viscosimètres à corps chutant.....	105
1.3.3.4	Viscosimètres à corps vibrants.....	109
1.3.3.5	Viscosimètres rotationnels	111
	CONCLUSION.....	113
	REFERENCES	114
CHAPITRE 2 - MISE AU POINT ET VALIDATION DES METHODES		129
	INTRODUCTION	129
2.1	PRODUITS	131
2.2	DESCRIPTION ET MISE EN ŒUVRE DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	131
2.2.1	MESURE DE L'EXPANSION VOLUMIQUE.....	131
2.2.1.1	Principe.....	131
2.2.1.2	Description du dispositif et procédure expérimentale.....	132
2.2.1.3	Mise au point de la méthode	133
2.2.1.4	Résultats et discussions	134
2.2.2	MESURE DE SOLUBILITE	139
2.2.2.1	Description des techniques de mesure et procédures expérimentales.....	139
2.2.2.1.1	Méthode statique analytique « par échantillonnage »	139
2.2.2.1.2	Méthode statique analytique « <i>in situ</i> ».....	142
2.2.2.2	Résultats et discussions	144
2.2.3	MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE	147
2.2.3.1	Description du dispositif et procédure expérimentale.....	147

2.2.3.2	Mise au point de la méthode	149
2.2.3.3	Résultats et discussions	152
2.2.4	MESURE DE LA VISCOSITE	159
2.2.4.1	Principe.....	159
2.2.4.2	Description du dispositif expérimental	159
2.2.4.3	Procédure expérimentale	162
2.2.4.4	Méthode de mesure de la vitesse de chute de bille	163
2.2.4.5	Méthode de calcul de la viscosité.....	165
2.2.4.5.1	Modèle d'initialisation	167
2.2.4.5.2	Modèle CFD	172
2.2.4.6	Validation du dispositif expérimental à pression atmosphérique.....	175
2.2.4.7	Résultats et discussions	177
2.2.4.8	Limitations de la technique	179
	CONCLUSION.....	185
	REFERENCES	188
CHAPITRE 3 – CARACTERISATION DU MELANGE BEURRE DE CACAO-CO₂.....		193
	INTRODUCTION	193
3.1	PRODUITS	194
3.2	MESURES DE LA MASSE VOLUMIQUE ET DE LA SOLUBILITE DU CO ₂	195
3.2.1	DESCRIPTION DU DISPOSITIF ET PROCEDURE EXPERIMENTALE	195
3.2.2	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	198
3.2.2.1	Solubilité du CO ₂	198
3.2.2.1.1	Résultats expérimentaux	198
3.2.2.1.2	Modélisation.....	202
3.2.2.2	Masse volumique.....	209
3.2.2.2.1	Résultats expérimentaux	209
3.2.2.2.2	Modélisation.....	211

3.3	MESURES DE L'EXPANSION VOLUMIQUE	213
3.4	MESURES DE LA VISCOSITE	216
3.2.1	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	216
3.2.1	MODELISATION	220
	CONCLUSION.....	224
	REFERENCES	225
CHAPITRE 4 – CARACTERISATION DU MELANGE POLYETHYLENE 400-CO₂		231
	REMARQUE LIMINAIRE	231
	INTRODUCTION	231
4.1	PRODUITS	232
4.2	MESURES D'EQUILIBRES DE PHASE ET DES PROPRIETES VOLUMETRIQUES	233
4.2.1	PRINCIPE	233
4.2.2	DESCRIPTION DU DISPOSITIF ET PROCEDURE EXPERIMENTALE	236
4.2.3	DETERMINATION DE L'EXPANSION VOLUMIQUE	237
4.2.4	DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU CO ₂	237
4.2.5	DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE	238
4.2.6	RESULTATS ET DISCUSSIONS	238
4.2	MESURES DE LA VISCOSITE	243
	CONCLUSION.....	246
	REFERENCES	248
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		251

ANNEXE A – CRISTALLISATION DES TRYGLYCERIDES EN MILIEU FONDU	261
ANNEXE B – PARAMETRES D’ETALONNAGE DU DENSIMETRE.....	274
ANNEXE C – CALCULS STATISTIQUES.....	282
ANNEXE D – METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPE.....	284
ANNEXE E – ISOTHERMES D’ABSORPTION DE VAPEUR D’EAU DU PEG 400	287
TRAVAUX REALISES PENDANT LA THESE	291

TABLES DES FIGURES

Figure 1.1. Diagramme de phases d'un corps pur.....	37
Figure 1.2. Evolution des propriétés physicochimiques des différents états de la matière.....	38
Figure 1.3. Evolution de la masse volumique du CO ₂ en fonction de la pression à différentes températures.....	39
Figure 1.4. Evolution de la viscosité du CO ₂ en fonction de la pression et de la température calculée à partir du modèle d'Altunin et Sakhabetdinov (Rantakylä, 2004).....	40
Figure 1.5. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique.....	41
Figure 1.6. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC.....	42
Figure 1.7. Diagramme de phases d'un corps pur (Fages <i>et al.</i> , 2005).....	44
Figure 1.8. Classification des diagrammes de phases de Van Konynenburg.....	45
Figure 1.9. Classification des équations d'états.....	48
Figure 1.10. Schéma de procédé d'une unité d'extraction supercritique (Perrut, 1999).....	56
Figure 1.11. Schéma de procédé d'une unité mixte de fractionnement et d'extraction supercritique (Perrut, 1999).....	57
Figure 1.12. Evolution de la solubilité d'un composé peu volatil dans le CO ₂ subcritique et supercritique en fonction de la température et de la pression (Brunner, 2005).....	59
Figure 1.13. Acide cis (a) et trans (b) oléique.....	64
Figure 1.14. Représentations planes : glycérol (a) ; 1-monoglycéride (b) ;.....	64
Figure 1.15. Type de polymorphisme (a) et de polytypisme (b).....	66
Figure 1.16. Transitions polymorphiques d'un triglycéride de type SOS (Sato <i>et al.</i> , 2001)..	67
Figure 1.17. Graphe de l'énergie libre en fonction de la température absolue de composés monotropiques (a) et énantiotropiques (b) (Karleskind, 1992).....	68
Figure 1.18. Représentation de chaînes grasses saturées saturées et polyinsaturées : l'acide stéarique (a) – l'acide linoléique (b).....	69
Figure 1.19. Types de sous-cellules adoptées par les chaînes hydrocarbonées cristallisées....	70
Figure 1.20. Fruits des différentes variétés de cacaoyers.....	73
Figure 1.21. Coupes transversales et longitudinales d'une cabosse de cacao.....	73
Figure 1.22. Solubilité d'une série homologue dans le CO ₂ supercritique à 308 K (Guclu-Ustundag et Temelli, 2000).....	82
Figure 1.23. Dispositif de mesure basé sur la méthode synthétique (Crampon <i>et al.</i> , 1999)...	86
Figure 1.24. Dispositif de mesure basé sur la méthode statique analytique.....	87
Figure 1.25. Dispositif de mesure basé sur la méthode dynamique en circuit fermé.....	88
Figure 1.26. Dispositif de mesure basé sur la méthode dynamique en circuit ouvert.....	88

Figure 1.27. Dispositif de mesure de solubilité de composés solides en milieu supercritiques (Sauceau <i>et al.</i> , 2001).....	89
Figure 1.28. Dispositif expérimental de mesures PVT et d'équilibre de phase (Rahman et Barrufet, 1995).....	92
Figure 1.29. Dispositif expérimental de mesures PVT et d'équilibre de phase (Washington et Kabadi, 2007).....	93
Figure 1.30. Dispositif expérimental de mesures PVT par mesure de flottabilité d'un corps solide (Tegetmeier <i>et al.</i> , 2000).....	94
Figure 1.31. Schéma de principe du densimètre à tube vibrant.....	96
Figure 1.32. Ecoulement de cisaillement d'un fluide entre deux plans.....	101
Figure 1.33. Rhéogrammes caractéristiques des différents comportements.....	102
Figure 1.34. Schéma de principe d'un viscosimètre capillaire.....	104
Figure 1.35. Viscosimètre capillaire adapté en sortie de filière d'une extrudeuse.....	105
Figure 1.36. Schéma de principe d'un viscosimètre à fil vibrant.....	109
Figure 1.37. Schéma de principe d'un viscosimètre à cristal vibrant et à lame vibrante.....	110
Figure 2.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental de mesure d'expansion volumique.	131
Figure 2.2. Schéma général du dispositif expérimental de mesure d'expansion volumique.	132
Figure 2.3. Schéma de principe de la méthode de mesure.....	133
Figure 2.4. Droite d'étalonnage du volume en fonction de la hauteur de liquide.....	134
Figure 2.5. Comparaisons des mesures d'expansion volumique du DMSO avec celles de la littérature à 298 K.....	135
Figure 2.6. Comparaisons des mesures d'expansion volumique du DMSO avec celles de la littérature à 308 K.....	135
Figure 2.7. Photos de la transition de phase L-V vers L-L-V à 6.1 MPa et 298 K.....	137
Figure 2.8. Evolution de la pression de transition de phase L-L-V en fonction de la température.....	138
Figure 2.9. Vue d'ensemble du dispositif expérimental n°1 : autoclave (à gauche) et dispositif d'analyse gravimétrique (à droite).....	140
Figure 2.10. Schéma général du dispositif expérimental n°1.....	140
Figure 2.11. Vue d'ensemble du dispositif expérimental n°2.....	142
Figure 2.12. Schéma général du dispositif expérimental n°2.....	143
Figure 2.13. Comparaisons des mesures de solubilité du CO ₂ dans le DMSO avec celles de la littérature à 298 K.....	145

Figure 2.14. Comparaisons des mesures de solubilité du CO ₂ dans le DMSO avec celles de la littérature à 308 K.....	145
Figure 2.15. Dispositif expérimental développé par Rajasingam et al. (2004) pour les mesures de solubilité du CO ₂ et d'expansion volumique du DMSO	146
Figure 2.16. Vue d'ensemble du dispositif de mesure de masse volumique	148
Figure 2.17. Schéma général du dispositif de mesure de masse volumique	149
Figure 2.18. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 298 K	150
Figure 2.19. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 298 K	151
Figure 2.20. Evolution de la masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ en fonction de la pression.....	152
Figure 2.21. Comparaisons des mesures de masse volumique du DMSO pur à pression atmosphérique avec celles obtenues par Bhuiyan <i>et al.</i> (2007) et par Kordikowski <i>et al.</i> (1995).....	153
Figure 2.22. Evolution de la masse volumique du DMSO pur en fonction de la pression à 298, 308 et 318 K	154
Figure 2.23. Comparaisons des mesures de masse volumique à 298 K de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ avec celles obtenues par Kordikowski <i>et al.</i> (1995)	154
Figure 2.24. Évolution de la masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ et de son expansion volumique à 298 K.....	156
Figure 2.25. Évolution de la masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ et de son expansion volumique à 308 K.....	156
Figure 2.26. Évolution de la masse volumique du mélange DMSO-CO ₂ en fonction de la solubilité du CO ₂ à 298 (Kordikowski <i>et al.</i> , 1995), 308 et 318 K (Andreatta <i>et al.</i> , 2004)..	157
Figure 2.27. Schéma général du viscosimètre à chute de bille	159
Figure 2.28. Photographie de l'enceinte du viscosimètre	160
Figure 2.29. Schéma de principe de fonctionnement du distributeur de bille.....	162
Figure 2.30. Processus de traitement d'image : (a) image nettoyée (en mode inverse), (b) image seuillée, (c) image traitée par détermination du gradient de niveau de gris	164
Figure 2.31. Courbe gaussienne représentant la fréquence de distributions de l'écartement entre les pôles nord et sud	165
Figure 2.32. Schéma synoptique de la méthodologie de calcul du modèle CFD.....	166
Figure 2.33. Système considéré pour le modèle d'initialisation	167
Figure 2.34. Représentation du système de référence (à gauche) et du maillage (à droite) pour les calculs CFD.....	172

Figure 2.35. Evolution du profil de vitesse du fluide à proximité de la bille.....	175
Figure 2.36. Représentation de la géométrie du rhéomètre.....	175
Figure 2.37. Rhéogramme du DMSO pur à différentes températures : $\tau = f(\dot{\gamma})$	176
Figure 2.38. Rhéogramme du DMSO pur à différentes températures : $\mu = f(\dot{\gamma})$	177
Figure 2.39. Comparaisons des mesures de viscosité du DMSO pur avec celles obtenues par Bhuiyan <i>et al.</i>	177
Figure 2.40. Evolution de la viscosité de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ en fonction de la pression.....	178
Figure 2.41. Evolution de la viscosité de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ en fonction de la composition en CO ₂ à 298 K (Kordikowski et al., 1999), à 308 et 318 K (Andreatta et al., 2004).....	179
Figure 2.42. Zone d'inversion de l'évolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de la solubilité du CO ₂ dans le DMSO	180
Figure 2.43. Représentation des limitations du VCB.....	181
Figure 2.44. Evolution de l'écoulement du fluide autour de la bille pour différents <i>Re</i>	183
Figure 2.45. Comparaisons des mesures d'expansion volumique du DMSO avec celles calculées à 298 et 308 K.....	186
Figure 3.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental de mesure de solubilité.....	196
Figure 3.2. Schéma général du dispositif expérimental de mesure de solubilité	196
Figure 3.3. Evolution de la solubilité du CO ₂ dans le BC en fonction de la pression.....	199
Figure 3.4. Comparaisons des mesures de solubilité du CO ₂ dans le BC du CO ₂ dans le BC avec celles de la littérature à 313 K.....	200
Figure 3.5. Comparaisons des mesures de solubilité du CO ₂ dans le BC du CO ₂ dans le BC avec celles de la littérature à 353 K.....	200
Figure 3.6. Comparaisons de l'évolution de la solubilité du CO ₂ dans le BC et l'huile de poisson (Borch-Jensen et Mollerup, 1997) en fonction de la pression à 313 et 353 K.....	201
Figure 3.7. Représentation de la molécule du 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol (POS)	204
Figure 3.8. Représentation par le modèle RKA obtenue avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales à 313 K.....	207
Figure 3.9. Représentation par le modèle RKA obtenue avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales à 353 K.....	208

Figure 3.10. Evolution de l'enthalpie molaire de la phase riche en BC saturée en CO ₂ avec la pression à 313 et 353 K.....	209
Figure 3.11. Evolution de la masse volumique du BC et du BC saturé en CO ₂ avec la pression	210
Figure 3.12. Comparaisons de l'évolution de la masse volumique de corps gras saturés en CO ₂ en fonction de la solubilité du CO ₂ à 313 et 353 K.....	211
Figure 3.13. Représentation de la masse volumique du BC saturé en CO ₂	213
Figure 3.14. Evolution de la masse volumique du BC saturé en CO ₂ en fonction de la pression à 313 et 353 K	214
Figure 3.15. Photographies du comportement des équilibres de phases.....	215
Figure 3.16. Comparaisons des valeurs calculées et mesurées de l'expansion volumique du BC saturé en CO ₂ à 313 et 353 K.....	216
Figure 3.17. Représentation par le modèle de Frenkel-Andrade de la viscosité du BC à pression atmosphérique en fonction de la température et comparaisons des mesures au VCB avec celles obtenues au rhéomètre et par Venter <i>et al.</i> (2007).....	217
Figure 3.18. Evolution de la viscosité du BC saturé en CO ₂ en fonction de la pression à 313 K et comparaison avec la littérature (Venter <i>et al.</i> , 2007)	219
Figure 3.19. Evolution de la viscosité du BC saturé en CO ₂ en fonction de la pression à 353 K et comparaison avec la littérature (Venter <i>et al.</i> , 2007)	219
Figure 3.20. Représentation de la viscosité du BC saturé en CO ₂	222
Figure 3.21. Représentation de la viscosité du DMSO saturé en CO ₂	223
Figure 4.1. Vibrations fondamentales de la molécule de CO ₂	235
Figure 4.2. Spectre IR du CO ₂ à l'état gazeux	235
Figure 4.3. Spectre IR du CO ₂ à 30 MPa et 333 K	236
Figure 4.4. Evolution des spectres IR du PEG en fonction de la pression à 313 K.....	235
Figure 4.5. Schéma général du dispositif expérimental de spectroscopie proche infrarouge.....	236
Figure 4.6. Schéma du principe de mesure des équilibres de phases.....	237
Figure 4.7. Evolution de la solubilité du CO ₂ en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K	239
Figure 4.8. Evolution de l'expansion volumique du PEG 400 saturé en CO ₂ avec la pression	240
Figure 4.9. Evolution de la masse volumique du PEG 400 à pression atmosphérique en fonction de la température.....	240

Figure 4.10. Evolution de la masse volumique en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K	242
Figure 4.11. Evolution de la viscosité du PEG 400 à pression atmosphérique.....	244
Figure 4.12. Evolution de la viscosité du PEG 400 saturé en CO ₂ en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K.....	245
Figure 4.13. Evolution de la viscosité du PEG 400 saturé en CO ₂ en fonction de solubilité du CO ₂ à 313, 373 et 423 K.....	246
Figure A.1. Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe	265
Figure A.2. Schéma de principe de la croissance secondaire (Hoffman et al., 1975).....	268
Figure A.3. Représentation d'une sphérolite de polymère (Kurz et Fisher, 1989).....	269
Figure A.4. Structure chimique des triglycérides.....	270
Figure A.5. Différentes structures des chaînes.....	270
Figure A.6. Transitions polymorphiques typiques d'un triglycéride.....	271
Figure A.7. Représentation graphique des enthalpies libres de fusion et d'activation des phases polymorphiques α , β' et β d'un TG à P et T données.....	272
Figure B.1. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 298 K : (●) densité, (×) période d'oscillation.....	274
Figure B.2. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 298 K : (●) densité, (×) période d'oscillation.....	274
Figure B.3. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 308 K : (●) densité, (×) période d'oscillation.....	276
Figure B.4. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 308 K : (●) densité, (×) période d'oscillation.....	276
Figure B.5. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 318 K : (●) densité, (×) période d'oscillation.....	278
Figure B.6. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 318 K : (●) densité, (×) période d'oscillation.....	278
Figure E.1. Evolution de la masse de vapeur d'eau absorbée par le PEG 400 à 25,1 °C.....	287

TABLES DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Cordonnées critiques de quelques corps purs.....	37
Tableau 1.2. Propriétés thermophysiques des gaz, liquides et fluides supercritiques.....	37
Tableau 1.3. Expression du terme d'attraction selon l'équation	49
Tableau 1.4. Expression des termes a et b des principales équations cubiques	51
Tableau 1.5. Propriétés physiques des fluides supercritiques les plus utilisés.....	55
Tableau 1.6. AGS linéaires de 1 à 32 atomes de carbone	62
Tableau 1.7. AGI usuels.....	63
Tableau 1.8. Abréviations usuelles des principaux acides gras	65
Tableau 1.9. Composition massique en TG dans le beurre de cacao (Chaiseri et Dimick, 1989)	74
Tableau 1.10. Domaines de fusion des différentes formes cristallines du beurre de cacao	75
Tableau 1.11. Caractéristiques des différentes formes polymorphiques.....	76
Tableau 1.12. Paramètres de solubilité et densités réduites de différents types de lipides	81
Tableau 1.13. Caractéristiques des comportements rhéologiques.....	102
Tableau 1.14. Récapitulatif des études réalisées par viscosimétrie capillaire.....	104
Tableau 1.15. Expressions du coefficient de traînée K_i en fonction de la gamme de Re	107
Tableau 1.16. Récapitulatif des études réalisées par viscosimétrie à corps chutant	108
Tableau 1.17. Récapitulatif des études réalisées par viscosimétrie à corps vibrant.....	111
Tableau 1.18. Caractéristiques des viscosimètres rotationnels	112
Tableau 2.1. Tableau comparatifs des binaires de validation selon critères de sélection	129
Tableau 2.2. Récapitulatif des travaux réalisés sur le système binaire DMSO-CO ₂	130
Tableau 2.3. Caractéristiques des produits utilisés	131
Tableau 2.4. Expansion volumique du DMSO au contact du CO ₂ à 298 et 308 K.....	134
Tableau 2.5. Solubilité du CO ₂ dans le DMSO à différentes pressions à 298 et 308 K	144
Tableau 2.6. Masse volumique de la phase liquide du mélange binaire DMSO-CO ₂ à différentes pressions à 298, 308 et 318 K	152
Tableau 2.7. Paramètres d'ajustement et caractéristiques du modèle de représentation de la masse volumique du mélange DMSO-CO ₂	158
Tableau 2.8. Viscosité de la phase liquide du mélange DMSO-CO ₂ à 298, 308 et 318 K	178
Tableau 3.1. Récapitulatif des travaux réalisés sur le mélange BC-CO ₂	194
Tableau 3.2. Caractéristiques des produits utilisés	194
Tableau 3.3. Composition en triglycérides du beurre de cacao utilisé.....	195
Tableau 3.4. Mesures de solubilité du CO ₂ dans le BC à différentes pressions à 313 et 353 K	198

Tableau 3.5. Propriétés physiques et critiques des corps purs : CO ₂ et POS	206
Tableau 3.6. Paramètres optimisés de l'équation RKA et comparaison des pressions d'équilibre expérimentales et calculées à 313 K.....	207
Tableau 3.7. Paramètres optimisés de l'équation RKA et comparaison des pressions d'équilibre expérimentales et calculées à 353 K.....	208
Tableau 3.8. Mesures de la masse volumique du BC et du BC saturé en CO ₂	210
Tableau 3.9. Paramètres d'ajustement et performances du modèle de Tait.....	212
Tableau 3.10. Mesures d'expansion volumique du BC saturé en CO ₂	214
Tableau 3.11. Comparaisons des mesures de viscosité du BC à 313 et 353 K.....	217
Tableau 3.12. Mesures de viscosité du BC saturé en CO ₂ à différentes pressions	218
Tableau 3.13. Paramètres d'ajustement et performances du modèle de Grunberg et Nissan	221
Tableau 3.14. Paramètres d'ajustement et caractéristiques du modèle de représentation de la viscosité du mélange DMSO-CO ₂	223
Tableau 4.1. Caractéristiques des produits utilisés	233
Tableau 4.2. Solubilité du CO ₂ et Expansion volumique du PEG 400 à 313, 373 et 423 K..	238
Tableau 4.3. Masse volumique du PEG 400 saturé en CO ₂ à 313, 373 et 423 K	241
Tableau 4.4. Comparaisons des mesures de viscosité du BC réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 423 K.....	243
Tableau 4.5. Mesures de viscosité du PEG 400 saturé en CO ₂ à différentes pressions	244
Tableau B.1. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 298 K.....	274
Tableau B.2. Paramètres de la régression polynomiale de l'évolution de la période et de la masse volumique en fonction de la pression à 298 K	274
Tableau B.3. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 308 K.....	277
Tableau B.4. Paramètres de la régression polynomiale de l'évolution de la période et de la masse volumique en fonction de la pression à 308 K	277
Tableau B.5. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 318 K.....	279
Tableau B.6. Paramètres de la régression polynomiale de l'évolution de la période et de la masse volumique en fonction de la pression à 308 K	279
Tableau B.7. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 318 K.....	281
Tableau C.1. Valeurs du facteur de Student en fonction du nombre de mesures.....	282
Tableau D.1. Coefficients de contribution de groupe de la méthode d'Ambrose (Reid <i>et al.</i> , 1987).....	284
Tableau D.2. Coefficients de contribution de groupe (C_i) de la méthode de Constatinou-Gani (Constatinou et Gani, 1994)	285

Tableau D.3. Coefficients de contribution de groupe (D_i) de la méthode de Constatinou-Gani
(Constatinou et Gani, 1994) 286

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

A	Constante d'étalonnage du densimètre à tube vibrant	-
A	Absorbance	-
<i>A</i>	Absorbance	-
<i>a</i>	Rayon du fil d'un viscosimètre à fil vibrant	(m)
<i>a, a_i, a_{ij}</i>	Paramètres d'équation d'état cubique	-
<i>A₁₂</i>	Paramètre d'interaction	-
B	Constante d'étalonnage du densimètre à tube vibrant	-
<i>b, b_i, b_{ij}</i>	Paramètres d'équation d'état cubique	-
<i>C_p</i>	Capacité calorifique	(J.K ⁻¹)
DM	Déviatoin Moyenne	(%)
<i>D_{max}</i>	Déviatoin maximale	(%)
DMR	Déviatoin maximale relative	(%)
E	Expansion volumique	(%)
<i>E_a</i>	Energie d'activation	(J)
f	Facteur de friction	-
g	Constante de gravité	(m.s ⁻²)
<i>G</i>	Enthalpie libre	(J)
<i>G*</i>	Enthalpie libre	(J.mol ⁻¹)
<i>G₁₂</i>	Paramètre d'interaction	-
<i>H</i>	Enthalpie	(J)
<i>K</i>	Constante de raideur	(N.m ⁻¹)
<i>k_{ij}</i>	Paramètre d'interaction binaire	-
<i>L</i>	Longueur	(m)
<i>L₀₀</i>	Longueur de référence du tube vibrant sous vide	(m)
<i>l_{ij}</i>	Paramètre d'interaction binaire	-
<i>L_t</i>	Longueur du tube	(m)
M	Masse molaire d'un corps pur	(g.mol ⁻¹)
<i>m</i>	Masse	(kg)
<i>m₀</i>	Masse propre du tube	(kg)
<i>n</i>	Nombre de moles	(mol)
<i>P</i>	Pression	(Pa)
<i>P₀</i>	Pression atmosphérique	-
<i>P_c</i>	Pression critique	(Pa)
<i>P_r</i>	Pression réduite	(Pa)
<i>P_T</i>	Pression au point triple	(Pa)
Q	Débit volumique	(m ³ .s ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits	(m ³ .Pa.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
<i>R_b</i>	Rayon de la bille	(m)
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds	-
<i>R_t</i>	Rayon du tube	(m)
<i>S</i>	Entropie	(J.K ⁻¹)
S	Surface	(m ²)
<i>T</i>	Température	(K)
t	Temps	(s)
<i>T_c</i>	Température critique	(K)
<i>T_r</i>	Température réduite	(K)
<i>T_T</i>	Température au point triple	(K)
<i>v</i>	Volume molaire	(m ³ .mol ⁻¹)
<i>V</i>	Volume	(m ³)
<i>v_∞</i>	Vitesse terminale de chute	(m.s ⁻¹)

NOMENCLATURE

v_b	Vitesse chute de bille	(m.s ⁻¹)
v_f	Vitesse du fluide	(m.s ⁻¹)
v_{son}	Vitesse du son	(m.s ⁻¹)
X_{CO_2}	Solubilité du CO ₂	(%)
x_i	Fraction massique d'un composé dans la phase liquide	-
Z	Facteur de compressibilité	-

Acronymes

BC	Beurre de cacao
CFD	Computational Fluid Dynamics
DG	Diglycéride
DM	Déviation Moyenne
D_{max}	Déviation maximale
DMSO	Diméthyl Sulfoxyde
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EFS	Extraction par Fluide Supercritique
ELV	Equilibre Liquide-Vapeur
FSC	Fluides Supercritiques
IR	Infrarouge
L	Liquide
LCEP	Lower Critical End Point
MG	Monoglycéride
MGLA	Matières Grasses du Lait Anhydre
PEG	Polyéthylène Glycol
PHTC	Pertubated Hard Chain Theory
PID	Proportionnel Intégral Dérivé
POS	1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol
PR	Peng-Robinson
RKA	Redlich-Kwong-Aspen
S	Solide
SAFT	State of statistical Associated Fluid Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TG	Triglycéride
UCEP	Upper Critical End Point
V	Vapeur
VCB	Viscosimètre à Chute de Bille
VdW	Van der Waals
VLE	Valeur Limite d'Exposition

Symboles grecs

$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement	(s ⁻¹)
π	Pression interne	(Pa)
ω	Vitesse angulaire	(tr.s ⁻¹)
ω_i	Facteur acentrique	-
α	Coefficient de dilatabilité linéique	(K ⁻¹)

NOMENCLATURE

α_P	Coefficient d'expansion isobare	(K ⁻¹)
γ_T	Coefficient d'expansion isotherme	(Pa ⁻¹)
μ	Viscosité	(Pa.s)
μ_f	Viscosité du fluide	(Pa.s)
ρ	Masse volumique	(kg.m ⁻³)
ρ_b	Masse volumique de la bille	(kg.m ⁻³)
ρ_f	Masse volumique du fluide	(kg.m ⁻³)
σ	Contrainte de cisaillement	(Pa)
σ_0	Contrainte de cisaillement	(Pa)
τ	Période d'oscillation du tube	(s)
τ_0	Période d'oscillation du tube sous vide	(s)
τ_r	Temps de relaxation	(s)
χ_S	Compressibilité isentropique	(Pa ⁻¹)
χ_T	Compressibilité isotherme	(Pa ⁻¹)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'équipe des fluides supercritiques, intégrée dans l'axe de recherche sur la génération du solide divisé par des méthodes innovantes du Centre RAPSODEE (FRE-CNRS 3213) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux. Cette thèse a été dirigée par le Professeur Jacques Fages (EMAC) et co-encadrée par Elisabeth Rodier et Jean-Jacques Letourneau, enseignants-chercheurs à l'EMAC. L'origine de ce travail est née d'une collaboration avec Michel Ollivon, Directeur de recherche du Laboratoire de Physico-Chimie des Systèmes Polyphasés (UMR-CNRS 8612) de l'Université Paris-Sud XI et co-directeur de cette thèse, décédé en juin 2007.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche portant sur la mise au point et la compréhension phénoménologique d'un procédé de recristallisation / fractionnement de corps gras assisté par CO₂ supercritique dont le principe est basé sur la différence de solubilité réciproque des lipides et du CO₂. Depuis une vingtaine d'années, les procédés supercritiques d'extraction et de fractionnement de lipides suscitent un grand intérêt en tant qu'alternative aux techniques conventionnelles pour de nombreuses applications dans les industries cosmétiques, pharmaceutiques et agroalimentaires. Ce type de procédé possède un degré de liberté supplémentaire par rapport aux techniques conventionnelles : la possibilité de faire varier la pression. Avec la température, ce paramètre permet de modifier aisément et dans de grandes proportions les propriétés physico-chimiques du CO₂. Dans le domaine supercritique ($T_c = 31$ °C, $P_c = 7,38$ MPa), le CO₂ a ainsi pu être qualifié de « solvant à géométrie variable ».

Par ailleurs, le développement de ce type de procédé nécessite au préalable de caractériser le milieu considéré du point de vue du comportement thermodynamique des phases via la détermination des compositions à l'équilibre et du point de vue des caractéristiques physiques telles que la viscosité, la masse volumique, la diffusivité et l'expansion volumique. La connaissance de ces propriétés est essentielle à la compréhension des mécanismes mis en jeu tels que la séparation et la cristallisation des lipides. Cependant, le nombre de travaux portant sur la caractérisation des propriétés et du comportement des lipides en milieu supercritique demeure insuffisant dans la littérature. De plus, la composition très variable des corps gras naturels et les interactions possibles FSC/Lipides et Lipides/Lipides rendent délicate la modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques.

Ainsi, la nécessité de la connaissance de telles propriétés pour ce projet impliquant le fractionnement de corps gras, et le besoin de moyens de caractérisation adaptés nous ont amenés à développer des méthodes de caractérisation sous pression. L'objectif de ce travail de thèse est la mise au point, la validation et l'utilisation de techniques de caractérisation des

propriétés thermodynamiques et de transport de binaires en milieu supercritique, ainsi qu'à la modélisation des propriétés mesurées.

Ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres. Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique des différents thèmes abordés : les fluides supercritiques, les corps gras et les techniques de caractérisation. Après une présentation générale des fluides supercritiques, de leurs propriétés et de leurs applications liées aux corps gras, ce chapitre se poursuit par une description générale des lipides et de leur comportement en milieu supercritique. Il se termine sur l'état de l'art des techniques de mesures d'équilibres de phase, de viscosité et de propriétés volumétriques sous pression. Nous approfondirons l'exploitation de la modélisation des propriétés au fur et à mesure de leurs présentations dans les chapitres suivants.

Le deuxième chapitre présente les dispositifs expérimentaux développés et leur validation avec le mélange binaire DMSO-CO₂, dont les mesures sur la phase liquide sont comparées à celles disponibles dans la littérature. Le premier dispositif permet de mesurer par visualisation l'expansion volumique de la phase liquide en fonction de la pression. Un appareillage basé sur la technologie du tube vibrant a été utilisé pour réaliser les mesures de masse volumique sous pression. Nous décrivons ensuite deux dispositifs de mesure de solubilité du CO₂ par analyse gravimétrique, fonctionnant, l'un *in situ* et l'autre par échantillonnage de la phase liquide. Enfin, la dernière technique de caractérisation présentée dans ce chapitre est dédiée à la mesure de viscosité sous pression par viscosimétrie à chute de bille. L'objectif de ce travail est de tester la fiabilité et les limitations de ces techniques en vue de leur utilisation pour la caractérisation d'autres mélanges binaires. Par ailleurs, on présentera dans ce chapitre les raisons qui ont conduit à la restriction de gamme de conditions opératoires et les nouveaux résultats apportés à la communauté scientifique sur l'étude des propriétés du mélange DMSO-CO₂.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation des propriétés du mélange beurre de cacao-CO₂ en vue de l'étude du développement du procédé de fractionnement. Ce travail s'articule autour de deux points forts : l'expérimentation et la modélisation. En effet, les résultats expérimentaux obtenus sont modélisés à l'aide d'un modèle empirique pour la masse volumique, d'un modèle semi-empirique pour la viscosité et d'un modèle théorique basé sur une équation d'état pour la solubilité du CO₂ dans le beurre de cacao.

Le quatrième et dernier chapitre rassemble les résultats expérimentaux de la caractérisation des propriétés du mélange PEG 400-CO₂ obtenus dans le cadre d'un projet scientifique

pluridisciplinaire du CNRS portant sur l'étude de la nanostructuration du polymère par des nanoparticules de cuivre en milieu CO₂ supercritique. Ce travail permet ainsi d'éprouver nos techniques sur un composé de nature différente, un polymère, le PEG 400.

Chapitre 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Synthèse bibliographique

Introduction

Ce chapitre bibliographique est divisé en trois parties et permet de donner les bases nécessaires au bon suivi et à la compréhension de ce travail. De plus, il permet de préparer les discussions à venir en termes d'interprétation des résultats.

Dans la première partie, nous définirons les fluides supercritiques (FSC) et nous nous intéresserons à leurs propriétés et leurs principales utilisations, en particulier les applications liées aux corps gras. Les procédés supercritiques d'extraction et de fractionnement de lipides suscitent un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire. Ces techniques s'avèrent être une alternative intéressante du point de vue de leur efficacité de séparation pour l'obtention de produits naturels de grande pureté en comparaison aux techniques traditionnelles, qui nécessitent l'utilisation de quantités très importantes de solvants organiques. Ainsi, les fluides supercritiques sont des solvants de choix pour ces industries face aux pollutions environnementales et aux risques sanitaires liés à l'utilisation de solvants organiques.

La deuxième partie sera consacrée à une présentation générale des corps gras et de leurs propriétés physico-chimiques. Nous aborderons en particulier leur comportement en milieu supercritique du point de vue des propriétés physiques et thermodynamiques. Ces données sont essentielles pour le développement des procédés et la compréhension des mécanismes mis en jeu : interactions FSC/Lipides et Lipides/Lipides. La modélisation de ces propriétés est rendue difficile notamment en raison des interactions complexes et du choix d'une molécule modèle pour un mélange de lipides, d'où la nécessité de déterminer ces propriétés expérimentalement et de développer des techniques de caractérisation.

Ainsi dans la troisième et dernière partie, nous dresserons un état de l'art des techniques expérimentales de caractérisation des propriétés d'équilibres de phases, des propriétés volumétriques et de la viscosité des fluides sous pression.

1.1 Les Fluides Supercritiques

1.1.1 Historique

La notion de « point critique » est apparue au XIX^{ème} siècle. En 1822, le physicien Cagnard de La Tour (1777-1859) (Cagnard de La Tour, 1822) découvre l'existence du point critique d'un corps pur en réalisant une expérience consistant à placer une bille métallique dans une enceinte fermée remplie d'alcool. Il observa qu'à partir d'une certaine température correspondant à la disparition de l'interface liquide-gaz, cette bille pouvait se déplacer presque sans résistance. Thomas Andrews (1813-1885) confirme l'existence de cette température critique lorsqu'il réalisa des expériences sur les transformations du CO₂ entre 1861 et 1869 (Andrews, 1870). Mendeleïev (1834-1907) appela cette température : « température d'ébullition absolue ». Il mena une expérience consistant à placer et chauffer des liquides dans des tubes capillaires. Il observa qu'au-delà d'une certaine température, les liquides ne montaient plus dans les tubes et que les ménisques caractérisant l'interface liquide-gaz disparaissaient. Il conclut ainsi qu'à cette température, la phase liquide et la phase gaz avaient les mêmes propriétés. Les premiers travaux réalisés sur des mélanges binaires furent menés par Kuenen et Robson (1899). Ils étudièrent l'évolution des équilibres de phases de mélanges binaires constitués d'un composé dit « lourd » tel qu'un alcool (éthanol, propanol et butan-1-ol) et d'un composé dit « léger » tel qu'un hydrocarbure (éthane). Ils ont ainsi constaté que la phase dense du mélange disparaissait sous l'effet de l'augmentation de la pression dans une gamme restreinte de température au-dessus de la température critique de l'éthane. Par ailleurs, ils ont constaté que cette phase dense réapparaissait par diminution de la pression, découvrant ainsi le phénomène de « condensation rétrograde ».

1.1.2 Définition

Comme le montre le diagramme de phase (Figure 1.1.), tout corps pur possède un couple de température et de pression (T_c ; P_c) où la phase liquide et gazeuse ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point, se situe le domaine supercritique de ce composé.

Une définition courante d'un fluide supercritique (FSC) est celle d'un fluide porté à une pression et une température au-delà de son point critique. Les coordonnées critiques des corps purs s'élèvent d'une manière générale avec l'augmentation de la taille des molécules. Le Tableau 1.1 rassemble les coordonnées critiques de quelques corps purs.

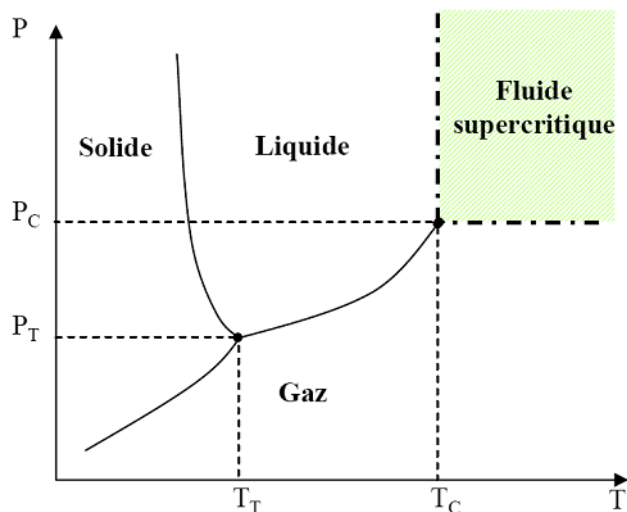


Figure 1.1. Diagramme de phases d'un corps pur

Tableau 1.1. Cordonnées critiques de quelques corps purs

Corps pur	T_c (K)	P_c (MPa)
Hélium	5,19	0,23
Méthane	190,4	4,6
Dioxyde de carbone	304,15	7,38
Ethane	305,4	4,88
Eau	647,3	22,12

1.1.3 Propriétés physico-chimiques

Comme il est exposé dans le Tableau 1.2., les fluides supercritiques sont à la fois denses et compressibles puisqu'ils présentent des propriétés thermophysiques intermédiaires entre celles des liquides et celle des gaz. Ainsi, ils ont une densité voisine de celle d'un liquide leur conférant ainsi un bon pouvoir solvant et en termes de transfert de matière, ils possèdent des caractéristiques proches de celles des gaz telles que la viscosité.

Tableau 1.2. Propriétés thermophysiques des gaz, liquides et fluides supercritiques

Etats	Densité	Viscosité (Pa.s)	Compressibilité (MPa ⁻¹)	Coefficient de diffusion (m ² /s)
Gaz	0,5-2 × 10 ⁻³	1-5 × 10 ⁻⁵	1-10	1-3 × 10 ⁻⁵
FSC				
à <i>T_c</i> et <i>P_c</i>	0,2-0,5	1-3 × 10 ⁻⁵	→ ∞	7 × 10 ⁻⁸
à <i>T_c</i> et <i>4P_c</i>	0,4-1	3-9 × 10 ⁻⁵	0,1-10	1 × 10 ⁻⁸
Liquides	0,6-1,6	0,2-3 × 10 ⁻³	1-5 × 10 ⁻³	0,2-2 × 10 ⁻⁹

* FSC : Fluides Supercritiques

En effet, l'état des molécules au voisinage du point critique est caractérisé par une concurrence entre un système ordonné lorsque les forces intermoléculaires sont prépondérantes (comme à l'état liquide) et un système dispersé lorsque l'énergie cinétique d'agitation des molécules est prédominante (comme à l'état gazeux).

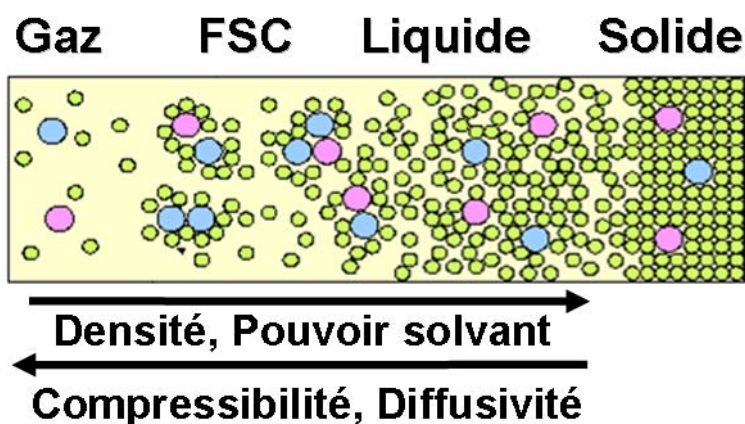


Figure 1.2. Evolution des propriétés physicochimiques des différents états de la matière

Enfin, les fluides supercritiques présentent une particularité du point de vue de l'importante variabilité de leurs propriétés autour du point critique comme la masse volumique, la densité, la solubilité, la viscosité et le facteur de compressibilité, qui sont très sensibles aux variations de pression et de température.

1.1.3.1 Masse volumique

Les fluides supercritiques ont une densité se rapprochant de celle des liquides, qui varie très sensiblement autour du point critique (et pour $P > P_c$) pour de faibles variations de la pression et de la température (Figure 1.3.) : on les qualifie ainsi de fluides « à géométrie variable ». En outre, les valeurs élevées de masses volumiques leur confèrent un bon pouvoir solvant.

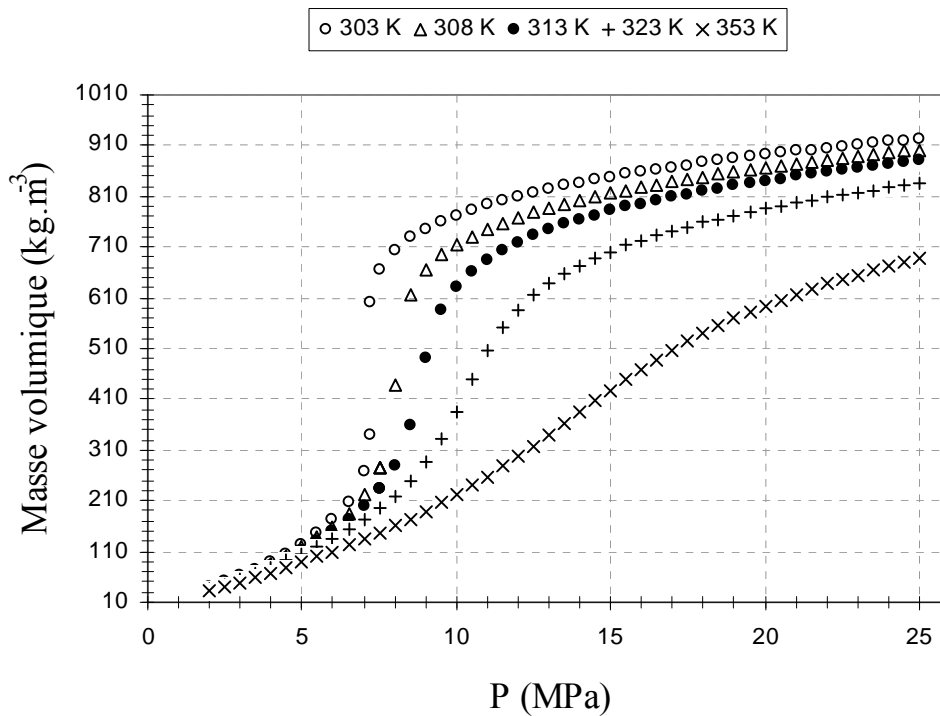


Figure 1.3. Evolution de la masse volumique du CO₂ en fonction de la pression à différentes températures

1.1.3.2 Viscosité

La viscosité des fluides supercritiques est légèrement supérieure à celle des gaz mais plus faible que celle des liquides (Tableau 1.2.). Ainsi une faible valeur de viscosité favorise le transfert de matière par une meilleure pénétration dans le milieu et permet de diminuer l'apport énergétique nécessaire pour déplacer le fluide. Par ailleurs, on observe d'importantes variations de viscosité au voisinage du point critique (et pour $P > P_c$).

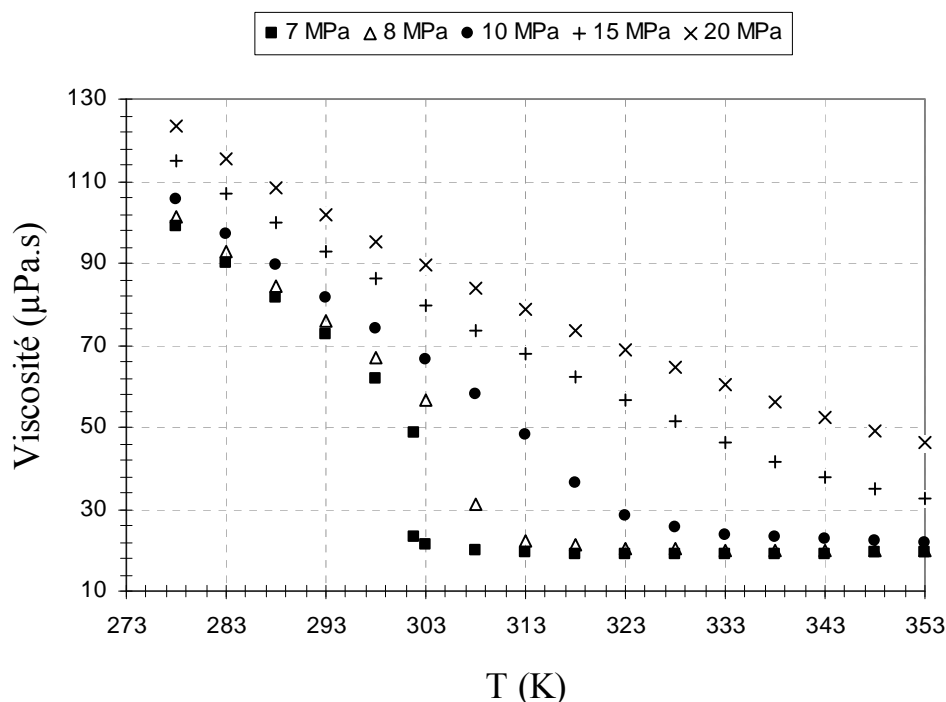


Figure 1.4. Evolution de la viscosité du CO₂ en fonction de la pression et de la température calculée à partir du modèle d'Altunin et Sakhabetdinov (Rantakylä, 2004)

1.1.3.3 Diffusivité

Le transfert de matière dépend également d'une autre propriété : la diffusivité. Elle augmente avec la température mais diminue pour une élévation de pression, entraînant ainsi une augmentation de la densité qui limite le transfert de matière. Par ailleurs, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité plus élevée que celles des liquides, les fluides supercritiques présentent un bon intérêt pour des applications telles que l'extraction, le traitement des solides (imprégnation et micronisation), les synthèses organiques et la chromatographie.

1.1.3.4 Pouvoir solvant

En raison d'une densité élevée, les fluides supercritiques favorisent la solubilisation d'une solution de par les interactions solvant-soluté dues à la proximité des molécules. Ainsi, en influant sur les conditions de pression et de température, on parvient à adapter le pouvoir solvant des fluides supercritiques en fonction de l'opération envisagée. De plus, le pouvoir

solvant dépend également de la nature chimique du soluté, caractérisée par la polarité, l'acidité, la volatilité et d'autres propriétés physico-chimiques.

Dans le cas par exemple du CO₂, en ajoutant un cosolvant polaire (acétone, méthanol, éthanol...), on parvient à modifier le pouvoir solvant du fluide supercritique et à améliorer la solubilité d'un soluté polaire (liquide ou solide) en phase supercritique. Cette technique est donc moins « propre » du fait que certains fluides supercritiques comme le CO₂ perdent partiellement leur non-toxicité mais il s'avère que certains de ces co-solvants comme l'éthanol présentent une toxicité réduite.

1.1.3.4.1 Influence de la pression et de la température

Les variations de la pression et la température modifient fortement la solubilité d'un soluté dans la région de la pression critique (Figure 1.5.). En effet, la solubilité décroît avec la pression puis augmente rapidement dans cette région. Puis, on constate que dans une gamme de pression entre P_L et P_U, la solubilité diminue avec la température mais augmente avec la température en dehors de cette gamme.

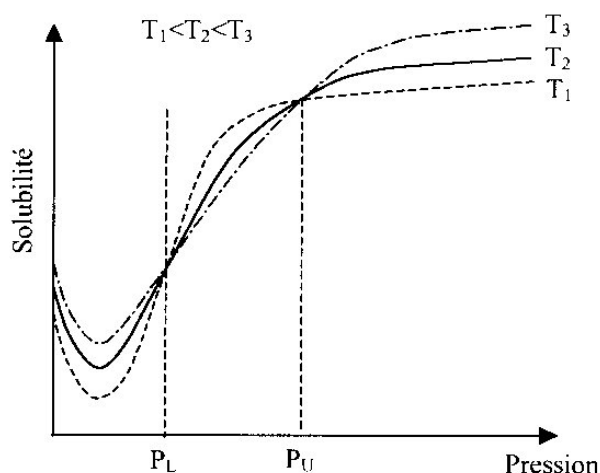


Figure 1.5. Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique

Ainsi, P_L et P_U correspondent aux pressions de croisement des isothermes de solubilité. Cette inversion est due à la compétition entre deux effets. D'une part, l'augmentation de la température provoquant une augmentation de la pression de vaporisation du soluté, améliorant ainsi sa solubilité dans le milieu. D'autre part, une diminution de la masse volumique du fluide supercritique provoquant une dégradation du pouvoir solvant, engendrant ainsi une baisse de la solubilité dans le milieu. Dans le cas d'un mélange de deux solutés, il est

intéressant de connaître la gamme des pressions de croisement des constituants afin de pouvoir les séparer en un seul étage si leur gamme est suffisamment large. Ainsi, on définit une région de croisement bornée par les deux pressions hautes de croisement des constituants (P_{U1} et P_{U2}). Dès lors, une augmentation de la température isobare dans la région de croisement va favoriser la solubilisation du soluté 1 tandis que celle du soluté 2 diminue (Figure 1.6.).

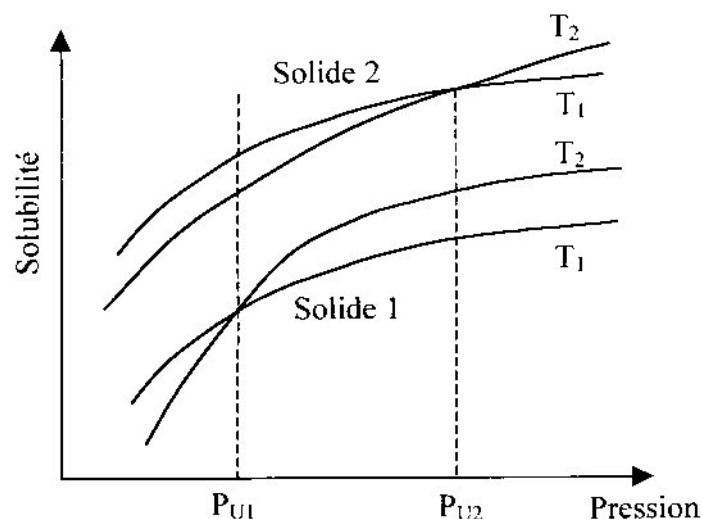


Figure 1.6. Région de croisement de deux solutés dissous dans un FSC

1.1.3.4.2 Influence de l'ajout d'un cosolvant

Un cosolvant, également appelé entraîneur ou modificateur, est un composé organique de volatilité intermédiaire entre le soluté et le fluide supercritique et dont sa concentration molaire dans le milieu n'excède pas 15% (Richon, 1995). Il sert à modifier le comportement thermodynamique et à améliorer la solubilité et la sélectivité des composés. L'ajout d'un cosolvant influe sur la solubilité du soluté mais également sur la variation de la masse volumique du fluide supercritique (Foster *et al.*, 1991; Guan *et al.*, 1998). L'augmentation de la solubilité d'un soluté permet d'opérer dans des conditions de pression et température plus modérées, ce qui est avantageux d'un point de vue énergétique. D'autre part, l'ajout de cosolvant permet de générer des interactions telles que les liaisons hydrogènes ou électrostatiques avec le soluté, donnant naissance ainsi à des amas de molécules de solvant et de soluté. Il s'avère généralement que les cosolvants apolaires ont indistinctement une affinité avec les solutés polaires et apolaires, contrairement aux cosolvants polaires qui ont principalement une affinité avec les solutés polaires et relativement peu avec les solutés

apolaires. En outre, il se peut que le cosolvant ait une affinité particulière avec le fluide supercritique, qui se caractérise également par la formation d'amas de molécules avec ce dernier.

1.1.4 Le CO₂ supercritique

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus couramment utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle laboratoire. Son utilisation dans les procédés supercritiques est intéressante pour diverses raisons :

- Propriétés thermodynamiques : les coordonnées critiques sont facilement accessibles ($T_c = 304,2 \text{ K}$; $P_c = 7,38 \text{ MPa}$). Par ailleurs, le CO₂ est à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de pression et de température, permettant ainsi d'être récupéré et recyclé en fin de procédé.
- Hygiène et Sécurité : Le CO₂ est non toxique et non cancérigène. D'autre part, il est non explosif, non inflammable et inodore. La valeur limite d'exposition (VLE) est de 3 % sur une durée de 15 minutes. Au-delà de cette valeur, l'exposition au gaz peut provoquer des troubles visuels, des tremblements, des sueurs (VLE=10 %), la perte de connaissance (VLE=15 %), des détresses respiratoires et cardiaques pouvant entraîner la mort (VLE=25 %).
- Economique : Le CO₂ est un sous produit de la synthèse de l'ammoniac. Ce gaz étant produit en très grande quantité, il est ainsi peu onéreux : 0.15 €/kg pour une utilisation à l'échelle industrielle et 1 €/kg pour utilisation à l'échelle laboratoire.

Le CO₂ supercritique est apolaire, permettant ainsi de solubiliser des composés apolaires ou peu polaires et pouvant jouer le rôle de solvant, d'anti-solvant et même de soluté. Par ailleurs, voici quelques règles concernant la solubilité dans le CO₂ supercritique [Nunes da Ponte, 2003]:

- la solubilité des molécules dans le CO₂ supercritique est généralement basse,
- la solubilité dans le CO₂ supercritique diminue lorsque la masse molaire du composé augmente,
- les chaînes carbonées aliphatiques sont plus solubles que les composés aromatiques,
- les doubles liaisons d'une molécule augmentent la solubilité dans le CO₂ supercritique,
- les hydrocarbures comportant plusieurs ramifications, sont plus solubles que les

chaînes linéaires,

- les groupements fonctionnels polaires diminuent la solubilité comme par exemple un groupement $-\text{COOH}$ qui affectera plus la solubilité d'un composé dans le CO_2 supercritique qu'un groupement $-\text{OH}$,
- les composés fluorés sont très solubles dans le CO_2 supercritique, tout comme les groupements fluorés qui favorisent leur solubilité,
- les polymères ayant une faible cohésion intermoléculaire, comme par exemple les silicones, sont très solubles dans le CO_2 supercritique.

Enfin, la tension de surface du CO_2 est plus faible que celle des solvants organiques usuels, en revanche la diffusivité des solutés en milieu supercritique y est très favorisée de par la faible viscosité du CO_2 . Ainsi, le CO_2 possède une forte capacité à circuler dans les milieux poreux.

1.1.5 Equilibres de phases

1.1.5.1 Les corps purs

Le diagramme de phase d'un corps pur est présenté sur la Figure 1.7. par deux projections à deux dimensions (P-T et P-V) et une projection à trois dimensions (P-V-T). Les trois états de la matière (Solide, Liquide et Gaz) sont représentés et coexistent au point triple ayant pour coordonnées P_T et T_T . La courbe d'équilibre L-V, dite courbe de vapeur saturante, commence au point triple et se termine au point critique.

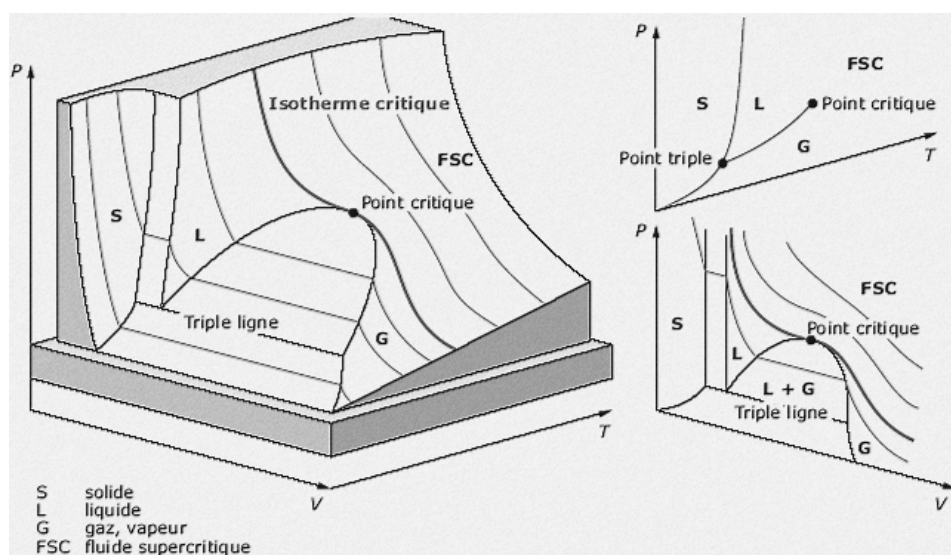


Figure 1.7. Diagramme de phases d'un corps pur (Fages *et al.*, 2005)

La courbe d'équilibre S-L, dite courbe de fusion, commence au point triple et croit fortement sous l'effet de l'augmentation de la température. Le corps pur peut exister à l'état solide sous différentes variétés allotropiques (formes cristallines) : il peut exister ainsi plusieurs points triples.

1.1.5.2 Mélanges binaires

Ce paragraphe sera uniquement consacré aux équilibres de phases fluides de mélanges binaires. On distingue deux types d'équilibre pour les phases fluides : les équilibres Liquide-Vapeur (L-V) et Liquide-Liquide (L-L). D'une manière générale, ces équilibres sont représentés par des diagrammes plans : T-x, P-x ou P-T où x est la fraction molaire. En 1980, Van Konynenburg (Van Konynenburg et Scott, 1980) proposa une classification des diagrammes de phases sous haute pression en six classes différentes (Figure 1.8.).

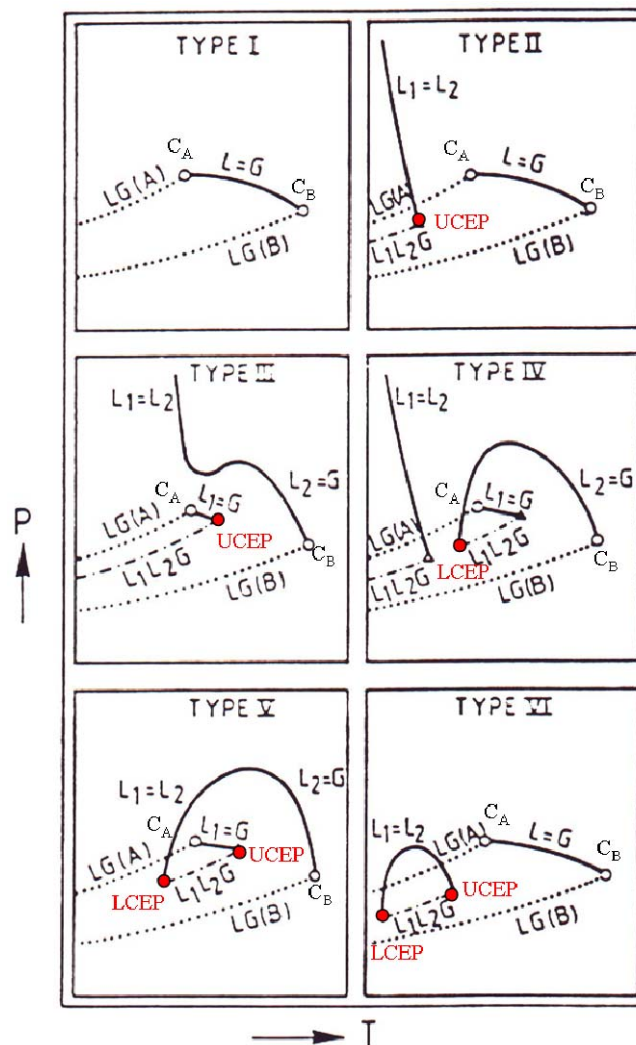


Figure 1.8. Classification des diagrammes de phases de Van Konynenburg

Cette classification permet de prédire qualitativement le comportement des phases à partir de l'équation d'état de Van der Waals. Par ailleurs, l'observation de ces équilibres de phases a été réalisée afin de confirmer ces prédictions.

▪ **Comportement de type I**

Les équilibres L-V des composés A et B se terminent aux points critiques des deux corps purs (C_A et C_B). A est le composé le plus volatil. Les points C_A et C_B sont reliés par une ligne continue $L=G$, appelée « lieu des points critiques » qui limite le domaine diphasique. En dehors du domaine délimité par les courbes d'équilibres L-V et le lieu des points critiques, le système est monophasique. Ce type de diagramme est caractéristique du comportement des phases d'un mélange binaire dont les constituants ont des propriétés chimiques et critiques similaires.

▪ **Comportement de type II**

Ce type de comportement est similaire à celui de type I, excepté la présence d'une immiscibilité L-L à basse température : les composés A et B liquides et ne sont pas miscibles en toute proportions. Les attractions intramoléculaires sont prépondérantes par rapport aux attractions intermoléculaires, engendrant ainsi la séparation de phase. L'intersection entre la courbe $L_1=L_2$ et la courbe d'équilibre triphasique L_1-L_2-V forme un point critique terminal supérieur (UCEP).

▪ **Comportement de type III**

Ce type de comportement est caractéristique pour des mélanges binaires ayant une importante zone d'immiscibilité L-L à basse température. La courbe $L_1=L_2$ se déplace vers les températures élevées et interfère avec la courbe critique $L_2=G$. Cette courbe critique débute ainsi du point critique du constituant B (le moins volatil) et s'étend vers les hautes pressions : la nature de cet équilibre passe progressivement d'un équilibre L-V à L-L. La deuxième courbe critique débute du point critique C_A et s'étend vers l'UCEP à l'intersection avec la courbe d'équilibre L_1-L_2-V .

▪ **Comportement de type IV**

Ce type de comportement similaire au type II à basse température de par la présence d'une immiscibilité L-L. L'intersection de la courbe d'équilibre triphasique L_1-L_2-V avec la courbe d'immiscibilité forme ainsi un premier point critique UCEP. La courbe critique débutant en

C_B , s'achève au point critique terminal inférieur (LCEP) à l'intersection avec la courbe d'équilibre L_1-L_2-V . La deuxième courbe critique débute du point critique C_A et s'étend vers l'UCEP à l'intersection avec la courbe d'équilibre L_1-L_2-V .

▪ **Comportement de type V**

Ce type de comportement est similaire au type IV, excepté qu'il n'existe pas d'immiscibilité à basse température. Ainsi, les deux phases liquides coexistent seulement entre les points critiques LCEP et UCEP situés sur la courbe d'équilibre L_1-L_2-V .

▪ **Comportement de type VI**

Les diagrammes binaires de ce type possèdent deux courbes critiques. L'une relie les deux points critiques C_A et C_B des deux constituants. La deuxième courbe critique relie les points critiques LCEP et UCEP. En dessous de cette courbe, la zone délimitée par la courbe d'équilibre L_1-L_2-V forme une enveloppe d'immiscibilité L-L.

1.1.5.3 Modélisation des équilibres de phases : les équations d'état

Les équations d'état représentent une expression mathématique reliant la température, la pression, le volume occupé et la quantité de matière pour un corps pur ou un mélange :

$$E(T, P, V, n) = 0 \quad (1.1)$$

L'intérêt d'utiliser des équations d'état est de pouvoir corrélérer les données expérimentales des équilibres de phases et prévoir leur comportement dans des conditions opératoires non-explorées. Les équations d'état sont pour la plupart semi-empiriques et le choix d'une équation dépend essentiellement des propriétés des composés du système étudié (polarité, taille moléculaire, état physique, etc...) et des domaines de pression et de température.

On distingue trois principales catégories de modèles (Figure 1.9.) :

- Les modèles dérivant de l'équation des coefficients du Viriel.
- Les modèles dérivant de l'équation de Van der Waals.
- Les modèles théoriques basés sur une approche moléculaire.

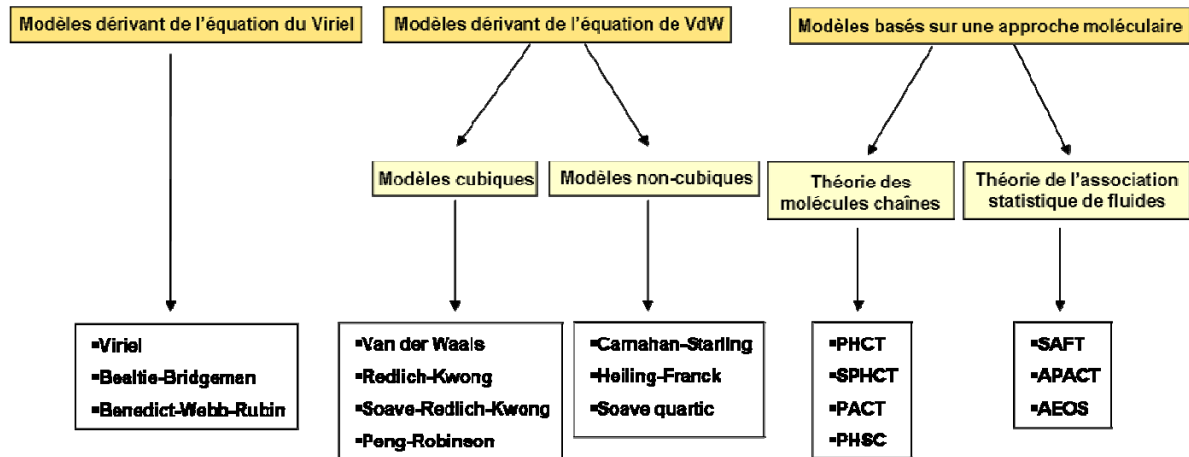


Figure 1.9. Classification des équations d'états

Le point commun entre tous ces modèles est qu'ils sont issus de la combinaison de deux termes d'interactions moléculaires attractives et répulsives. Le facteur de compressibilité Z dépendant de ces deux termes est défini par :

$$Z = \frac{P_V}{RT} = Z^{rep} + Z^{att} \quad (1.2)$$

Z^{rep} est le terme de répulsion et Z^{att} est le terme d'attraction.

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire seulement les équations d'états cubiques dans le cas des corps purs et des mélanges.

1.1.5.3.1 Les équations cubiques dans le cas des corps purs

Ces équations dérivent de l'équation d'état de Van der Waals (VdW):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} = Z^{rep} + Z^{att} \quad (1.3)$$

D'une manière générale, les équations d'états cubiques sont semi-empiriques et se différencient par la correction apportée au terme attractif. Le tableau ci-dessous présente les termes attractifs des principales équations cubiques.

Tableau 1.3. Expression du terme d'attraction selon l'équation

Equation	Terme d'attraction
Van der Waals (1873)	$-\frac{a}{RTv}$
Redlich-Kwong (1949)	$-\frac{a}{(v+b)RT^{1.5}}$
Soave-Redlich-Kwong (1972)	$-\frac{a(T)}{(v+b)RT}$
Peng-Robinson (1976)	$-\frac{va(T)}{[v(v+b)+b(v-b)]RT}$
Patel-Teja (1982)	$-\frac{va(T)}{[v(v+b)+c(v-b)]RT}$

On constate que l'expression du terme attractif s'est complexifiée au cours du temps. De plus, il est devenu dépendant de la température contrairement à la définition proposée par Van der Waals. Ainsi, la correction apportée par Soave-Redlich-Kwong a permis d'améliorer la qualité de la prédiction des équilibres de phases L-V et en particulier d'affiner les résultats sur la phase vapeur. A noter que les équations d'état cubiques permettent de prédire les diagrammes de phases de type I à V (cf. classification de Van Konynenburg) des mélanges binaires. Il est en revanche impossible de prédire le comportement de type VI en raison de la démixtion L-L à basse température.

Pour comprendre la construction de ces équations cubiques, il est donc utile d'expliquer les fondements de l'équation de VdW. Ainsi, considérons le cas d'un gaz parfait, formé de molécules ponctuelles qui n'ont aucune interaction les unes avec les autres. L'équation d'état décrivant l'équilibre thermodynamique d'une mole de gaz parfait est la suivante :

$$Pv = RT \quad (1.4)$$

R est la constante des gaz parfait égale à $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La faiblesse du modèle des gaz parfait est que le volume molaire (v) du corps pur tend vers zéro lorsque la pression est augmentée indéfiniment et que la température est maintenue constante. Assurément, il existe donc un volume limite que l'on nomme covolume (b) qui correspond au volume qu'occupent toutes les molécules empilées les unes sur les autres.

On définit ainsi un volume corrigé (v') tenant compte du volume propre des molécules :

$$v' = v - b \quad (1.5)$$

Or, le volume corrigé étant plus petit que le volume réel (v), la pression n'est plus la même (P'). Ainsi, du fait de la diminution de volume, la pression réelle (P) est donc plus petite que la pression P' que l'on définit par:

$$P' = P + \pi \quad (1.6)$$

$$\text{avec } \pi = \frac{a}{v^2} \quad (1.7)$$

π représente la pression interne et a est appelé le terme caractérisant les forces attractives des molécules. A partir de ces considérations, on obtient l'équation de VdW:

$$P'v' = \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (1.8)$$

$$\text{Cette expression conduit à : } P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.9)$$

La plupart des équations d'état cubiques s'écrivent sous la forme générique suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2 + u \cdot b_i \cdot v + w \cdot b_i^2} \quad (1.10)$$

Pour résoudre cette équation 1.10, il est nécessaire de déterminer les termes a_i et b_i à partir des coordonnées critiques du corps pur i . L'équation d'état 1.10 doit satisfaire les conditions suivantes pour $T=T_C$ et $P=P_C$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \quad (1.11)$$

Les valeurs des constantes a et b pour les équations de Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR) sont présentées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4. Expression des termes a et b des principales équations cubiques

Equation	u	w	a	b
RK	1	0	$a_i = \frac{1}{9 \cdot (2^{1/3} - 1)} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P \sqrt{T_r}}$	$b_i = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$
SRK	1	0	$a_i = \frac{1}{9 \cdot (2^{1/3} - 1)} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ avec $m = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$	$b_i = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$
PR	-2	-1	$a_i = 0.45724 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ avec $m = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2$	$b_i = 0.07780 \cdot \frac{RT_c}{P_c}$

m est une constante dépendant de ω le facteur acentrique. Ce facteur est propre à la molécule et caractérise sa non-sphéricité. Il est défini en fonction de la température réduite ($T_r=T/T_c$) tel que :

$$\omega_i = -\log\left(\frac{P_{0.7}}{P_c}\right) - 1 \quad \text{avec } P \text{ à } T_r=0.7 \quad (1.12)$$

1.1.5.3.2 Les équations cubiques dans le cas des mélanges

Les équations d'état cubiques sont principalement utilisées pour la modélisation d'équilibres de phases pour des mélanges à plusieurs constituants. Pour déterminer les propriétés d'un mélange binaire, on utilise ainsi les mêmes équations d'état que dans le cas des corps purs mais également des règles de mélange pour déterminer le terme d'attraction (a) et le covolume (b). Une des règles de mélange les plus utilisées est celle de Van der Waals :

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (1.13)$$

$$b = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad (1.14)$$

a et b sont définis comme étant les sommes des compositions molaires en composé i et j du mélange. Les paramètres du mélange a_{ij} et b_{ij} ($i \neq j$) sont définis par :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (1.15)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (1.16)$$

a_i , a_j , b_i et b_j sont les termes attractifs et répulsifs des composés purs i et j . k_{ij} et l_{ij} sont des paramètres d'interactions binaires. Ils sont obtenus par le lissage des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur en minimisant l'écart entre les valeurs calculées par le modèle et les mesures.

Il faut noter que ce type de règle de mélange quadratique tient compte de la sphéricité des molécules dans la détermination du paramètre répulsif b . L'utilisation de l'équation d'état de VdW et de sa règle de mélange est plutôt adaptée au cas d'un mélange dont la taille des molécules est similaire et les forces intermoléculaires sont constantes. Or, les molécules ne peuvent être considérées comme des sphères rigides comme c'est le cas pour la règle de mélange de VdW. En effet, il s'avère que la majorité des mélanges sont non idéaux comme par exemple dans le cas de solutions supercritiques composés de polymères, de lipides d'hydrocarbures, etc.... On préfère ainsi utiliser les autres équations d'état cubiques comme SRK et PR ainsi que les modèles théoriques tels que SAFT (Statistical Associated Fluid Theory) et PHTC (Perturbed Hard Chain Theory), qui sont plus adaptés à la modélisation du comportement des équilibres de phases de ces systèmes.

1.1.6 Applications

L'intérêt pour des technologies utilisant des fluides supercritiques a débuté dans les années soixante pour des applications de désasphaltage de fractions pétrolières consistant à précipiter et séparer les composés asphaltiques qui les composent. Puis dans le courant des années soixante dix, les premiers procédés d'extraction supercritique brevetés par Zosel ont fait leur apparition pour des applications telles que la décaféination du thé et du café ainsi que l'extraction de produits naturels. Les premiers travaux sur les procédés de génération de particules par voie supercritique ont eu lieu au début des années quatre-vingt (Krukonis, 1984), principalement pour des applications pharmaceutiques de par leurs capacités à générer des particules de faible taille et de distribution resserrée, de surface spécifique élevée et dont on peut contrôler la morphologie et le polymorphisme (Yeo *et al.*, 2003). Le but étant de réduire la taille des particules afin d'améliorer l'absorption d'un principe actif tout en diminuant sa concentration afin de limiter les effets secondaires indésirables. C'est le cas de certains principes actifs comme la Griséofulvine (Reverchon *et al.*, 1995).

De nos jours, la technologie des fluides supercritiques se développe et s'applique à de nombreux domaines tels que l'extraction, le fractionnement, la chromatographie, la réaction chimique, l'imprégnation de solides, la micro-encapsulation, la génération de solides divisés et trouve ses applications dans les industries agroalimentaires, pétrochimiques, textiles et pharmaceutiques. Des techniques comme l'extraction supercritique qui est la plus développée industriellement, induisent quelques contraintes en termes de coûts financiers et de sécurité dus au fonctionnement sous haute pression. Cependant, certaines applications ont pu être développées pour des prix de revient relativement compétitifs (Perrut, 1999) parmi lesquelles :

- l'extraction fluide-solide qui est la plus répandue, notamment à l'échelle industrielle pour l'extraction d'épices, d'arômes, d'huile mais aussi pour le traitement des déchets et le nettoyage de surface,
- le fractionnement fluide-liquide de mélanges de lipides tels que les huiles d'origine végétale et animale pour la récupération des acides gras ω -3, des stérols, des phospholipides et des sphingolipides mais également pour l'élimination du cholestérol contenu dans les matières grasses du lait anhydre (MGLA),
- la synthèse organique où l'eau et le CO₂ supercritique sont utilisés comme milieu réactionnel pour des réactions d'oxydation, de condensation, de dimérisation...
- la chromatographie supercritique est désormais un excellent complément aux méthodes chromatographiques en phase gazeuse et en phase liquide,
- les opérations de traitement du solide très largement étudiées telles que la génération de nano et microparticules, la microencapsulation, la fabrication de liposomes, l'élaboration de milieux poreux (mousses, céramiques, aérogels...) et enfin la transformation et le fractionnement de polymères.

Les principales applications concernant ce travail de recherche portent sur les procédés d'extraction et de fractionnement de lipides. Le paragraphe qui suit, sera consacré à la description de ces procédés supercritiques qui suscitent un grand intérêt depuis ces vingt dernières années dans le domaine pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire.

▪ **Applications aux corps gras**

L'extraction supercritique à partir de solides et le fractionnement supercritique de solutions liquides, sont des techniques séparatives de plus en plus utilisées dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique avec plus de deux cents unités industrielles dans le monde. Ces techniques sont destinées à améliorer les performances de certains produits d'un point de vue gustatif, nutritif ou thérapeutique et peuvent être couplées à d'autres techniques telles que la séparation membranaire (Sarrade *et al.*, 2002 ; De Mourra, 2007) afin d'accroître la sélectivité des produits désirés. Par ailleurs, il s'avère que dans le domaine pharmaceutique, les développements semblent être les plus prometteurs de par l'extraction de principes actifs à partir de plantes médicinales, l'élimination de solvants organiques résiduels et la purification des principes actifs. Les lipides ayant des caractéristiques physico-chimiques qui diffèrent d'une espèce à l'autre tels que les mono-, di- et triglycérides (MG, DG et TG) et les acides gras libres qui représentent les espèces majoritaires mais également les constituants minoritaires représentant les insaponifiables tels que les stérols, les tocophérols, les vitamines, les cires et d'autres composés aromatiques. De telles techniques permettent ainsi d'isoler ces composés ciblés pour leurs vertus thérapeutiques et nutritionnelles.

a) Description des techniques d'extraction et de fractionnement supercritique

Le principe de ces techniques séparatives est basé sur la différence de pression de vapeur et de poids moléculaire des différents constituants d'un mélange lipidique. Les techniques conventionnelles telles que la chromatographie et la distillation fractionnée sous vide sont souvent problématiques, en raison des conditions de température élevées pouvant engendrer une éventuelle altération de certains composés, suivie de la formation d'espèces indésirables possiblement toxiques. Ce type de technologie est également une nouvelle alternative aux techniques d'extraction conventionnelles basées sur l'utilisation de solvants organiques toxiques tels que l'hexane, le méthanol et le chloroforme. Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que les procédés supercritiques d'extraction et de fractionnement sont aussi efficaces en terme de rendement et permettent de réduire considérablement le nombre et le risque des opérations (Ikushima *et al.*, 1986 ; Raventos *et al.*, 2002). De nombreuses études ont été menées durant ces vingt dernières années sur l'extraction et le fractionnement de lipides assisté par fluide supercritique (Sahena *et al.*, 2009) comme la séparation de mélanges de

glycérides (King *et al.*, 1997), l'extraction d'huile de colza (Temelli, 1992), de l'huile de tournesol (Perrut *et al.*, 1997), de l'huile de soja (List *et al.*, 1993 ; Reverchon et Osseo, 1994), le fractionnement de matières grasses laitières (Bhaskar *et al.*, 1993), de l'essence de citron (Kondo *et al.*, 2002), du jaune d'œuf (Bulley et Fattori, 1984), de l'huile de palme (Markom *et al.*, 2001 ; Norulaini *et al.*, 2004), du fractionnement d'acides gras libres à partir d'huiles végétales et d'acides gras polyinsaturés à partir de graisses animales ($\omega 3$ tels que l'EPA¹ et le DHA²), du raffinage et de la désodorisation d'huile végétale ou encore la décholestérolisation de produits alimentaires (Mukhopadhyay, 2000). Celles-ci ont montré l'efficacité de cette technologie de par la grande pureté des produits finaux obtenus et dont la nature chimique n'a pas été modifiée. Il advient dans ce cas de choisir le fluide supercritique adéquat d'un point de vue physico-chimique, en fonction de la polarité, du poids moléculaire et de la pression de vapeur des lipides. Plusieurs types de solvant ont ainsi été utilisés (Tableau 1.5.) tels que le dioxyde de carbone, des hydrocarbures comme l'hexane, le pentane, le butane mais aussi des hydrocarbures fluorés comme le trichlorofluorométhane et le chlorotrifluorométhane.

Tableau 1.5. Propriétés physiques des fluides supercritiques les plus utilisés

Fluide	Point d'ébullition (K)	P _c (MPa)	T _c (K)	Masse volumique (kg/m ³)
Dioxyde de carbone	216	7,4	304,1	576
Ethane	184.4	4,9	305,2	264
Ethylène	169.3	5,1	282,3	278
Propane	228.5	4,3	369,7	289
Propylène	225.3	4,6	364,9	186
Butane	272.5	3,8	425	276
Pentane	309	3,4	469,6	300
Hexane	341.7	3,1	507.7	308
Chlorotrifluorométhane	191.6	3,9	301.9	605
Trichlorofluorométhane	296.7	4,4	469.6	554
Oxyde nitreux	184	7,1	309.5	457
Eau	373	22,1	647.2	272

¹ EPA : acide eicosapentanoïque (C20:5)

² DHA : acide docosahexaénoïque (C22:6)

ependant, le dioxyde de carbone est le solvant le plus utilisé pour l'extraction par fluide supercritique (EFS), de par son faible coût, sa non-toxicité mais aussi en termes de sécurité. Le seul inconvénient majeur de ces procédés d'extraction et de fractionnement est l'important coût d'investissement que cela engendre comparativement aux procédés traditionnels comme par exemple dans le cas de la décaféination du café ou de l'extraction d'arômes.

Les premiers travaux sur l'extraction supercritique relevaient d'opérations à des pressions supérieures à 35 MPa afin d'exploiter au mieux le pouvoir solvant du fluide supercritique. Puis dans un concept d'optimisation entre le pouvoir solvant et la sélectivité, les conditions opératoires ont été modulées afin d'effectuer une séparation plus sélective et de réduire ainsi la co-extraction de composés indésirables.

On répertorie deux types de méthodes d'extraction et de fractionnement : par application d'un gradient de pression à température constante pour un système équipé de séparateurs (procédé d'extraction) (Figure 1.10.) et d'un gradient de température à pression constante pour un système équipé d'un contacteur, c'est-à-dire une colonne multi-étagée (procédé de fractionnement). Cela dépend évidemment de la nature de la charge, c'est à dire solide dans le cas d'un dispositif d'extraction et liquide lors de l'utilisation d'un dispositif de fractionnement. On peut d'ailleurs retrouver les deux dispositifs au sein d'une même unité permettant ainsi une diversification de la production (Figure 1.11.).

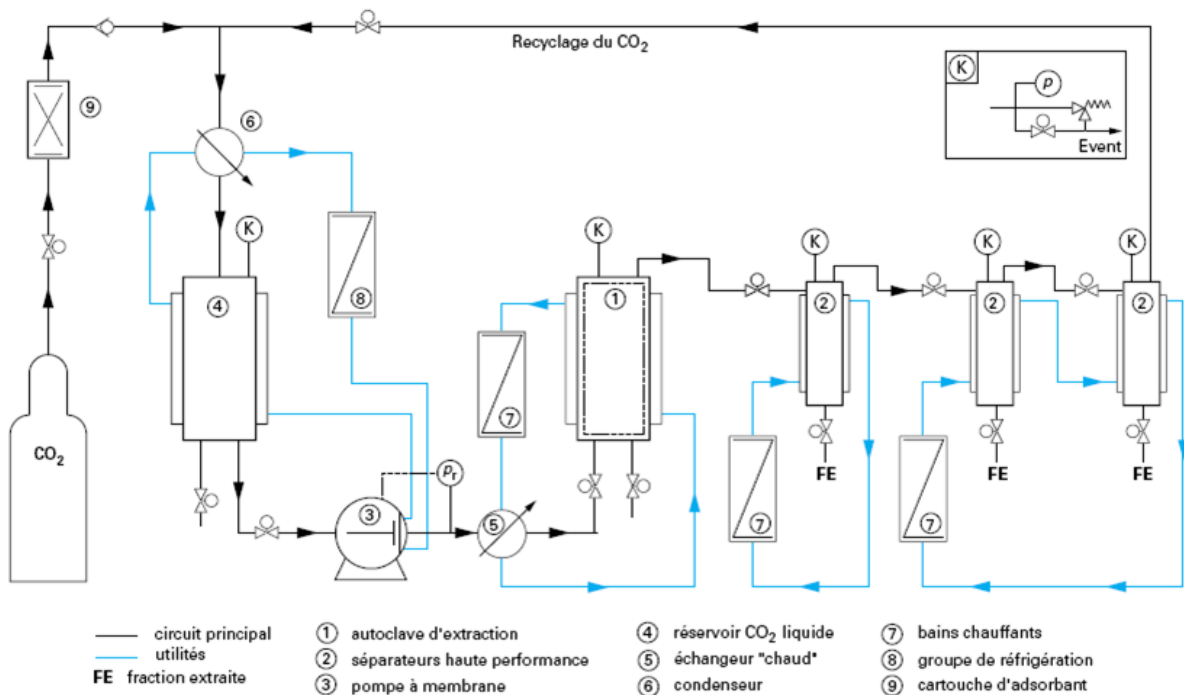


Figure 1.10. Schéma de procédé d'une unité d'extraction supercritique (Perrut, 1999)

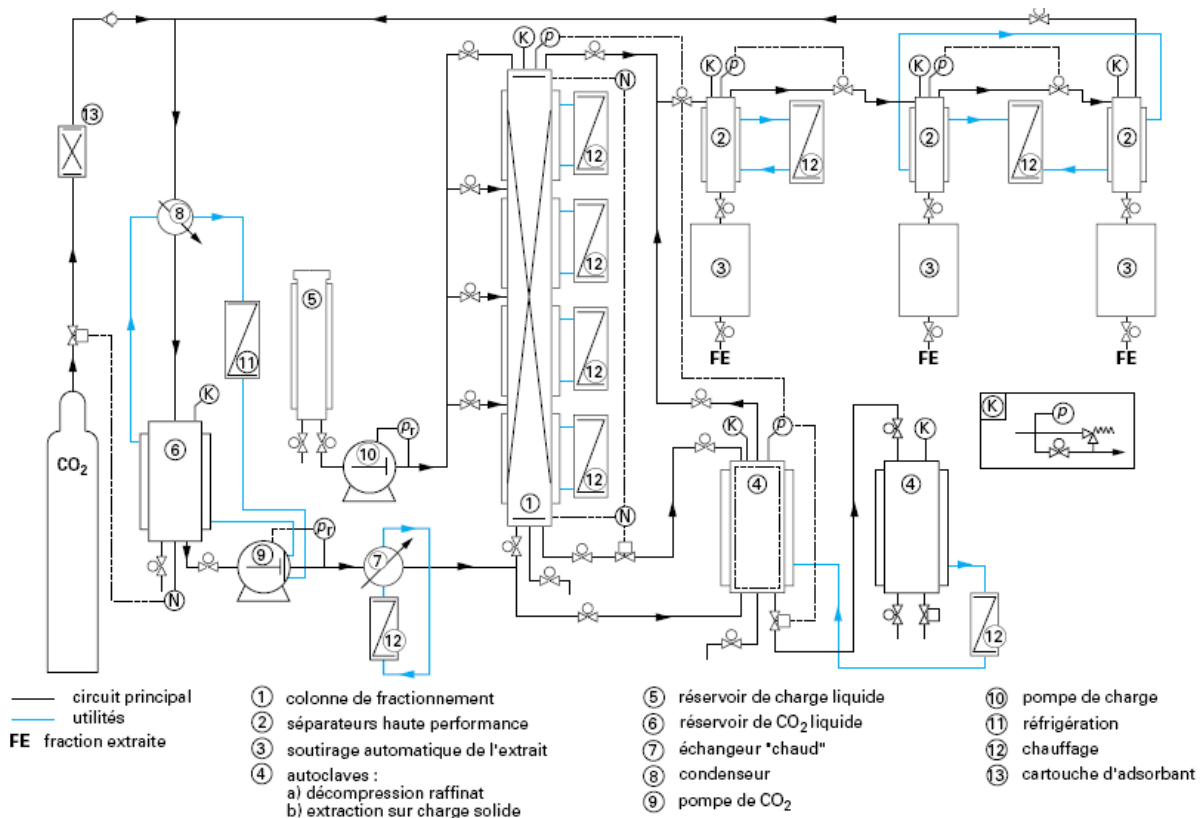


Figure 1.11. Schéma de procédé d'une unité mixte de fractionnement et d'extraction supercritique (Perrut, 1999)

En effet, l'utilisation d'un contacteur multi-étagé s'avère très performante lors du fractionnement d'un mélange liquide contenant des molécules ou familles de molécules très voisines comme c'est le cas pour les mono-, di- et triglycérides (MG, DG et TG) (King *et al.*, 1997). L'intérêt dans ce cas est de séparer les MG qui sont des lipides très utilisés dans l'industrie agroalimentaire comme émulsifiants dont la qualité est dite supérieure en l'absence de DG et TG. En outre, pour cette technique de raffinage, on améliore fortement la sélectivité de la séparation en fonctionnement à contre-courant et en utilisant un reflux d'extrait dit « reflux interne » lorsque l'on applique un gradient de température le long de la colonne de fractionnement ou en équipant la partie supérieure de la colonne d'une tête de condensation. Ainsi, les composés les moins solubles dans le fluide supercritique subissent un changement d'état et génèrent ainsi le reflux. On parle également d'un autre type de reflux dit « reflux externe » similaire à celui utilisé en distillation, c'est-à-dire un dispositif permettant d'imposer un taux de reflux en tête de colonne.

Dans le cas où l'extrait est un mélange complexe, il est possible de fractionner ce dernier en effectuant une décompression en plusieurs étapes au moyen de séparateurs. Cependant il peut

arriver que la récupération des composés de l'extrait soit rendue difficile en raison de leur importante solubilité dans le CO₂ à basse pression comme par exemple pour les composés aromatiques. La décompression et la décantation gravitaire ou cyclonique étant insuffisantes dans certains cas pour effectuer la séparation, il est envisageable de procéder à une distillation du CO₂ liquéfié contenant l'extrait ou bien à l'adsorption de l'extrait sur charbon actif suivie du recyclage du CO₂ (méthode recommandée). En effet, la régénération du fluide peut s'effectuer :

- soit par compression, engendrant une augmentation de température (au moins 333 K) et nécessitant donc un système de refroidissement efficace,
- soit par liquéfaction suivie du pompage et du réchauffage du fluide pour réutilisation dans le circuit d'alimentation.

b) Sélection des paramètres opératoires

La sélection des paramètres opératoires dépend du composé en particulier ou de la famille de composés à extraire. Le poids moléculaire et la polarité doivent être pris en compte, tout comme la température de travail pour les composés thermosensibles qui est généralement comprise en 308 et 353 K pour éviter la dégradation de la nature chimique et de la structure des composés. Ainsi, à pression constante, l'augmentation de la température permet de diminuer la densité du fluide supercritique de même que son pouvoir solvant mais engendre une augmentation de la pression de vapeur des constituants à extraire. Par conséquent, les composés auront tendance à migrer dans la phase riche en fluide supercritique. Cependant, le paramètre le plus significatif est la pression d'extraction qui permet de moduler la sélectivité du CO₂-SC. Ainsi, pour une pression élevée, le pouvoir solvant du fluide supercritique est important mais la sélectivité est affaiblie. Le débit de CO₂, la taille des particules de la matrice solide et la durée du processus sont également des paramètres cruciaux qui sont directement liés à la thermodynamique du système et aux cinétiques d'extraction spécifiques à la matière première qui contrôlent le processus de séparation. En effet, l'étude des équilibres thermodynamiques permet d'obtenir des informations en termes de transfert de matière entre la phase condensée et la phase solide (et / ou liquide) par le biais de la détermination des solubilités réciproques des différents composés du système.

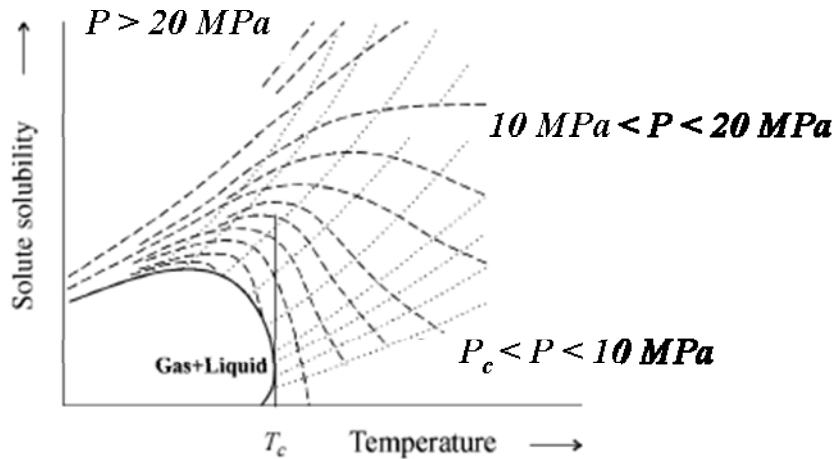


Figure 1.12. Evolution de la solubilité d'un composé peu volatil dans le CO₂ subcritique et supercritique en fonction de la température et de la pression (Brunner, 2005)

La Figure 1.12. montre que la pression a une influence notable sur la solubilité d'une substance peu volatile en milieu supercritique comme par exemple les triglycérides. On constate que la solubilité diminue à partir de T_c pour des pressions comprises entre P_c et 10 MPa de par la diminution du pouvoir solvant du CO₂. En revanche pour les hautes pressions (supérieures à 10 MPa), la densité du CO₂ évoluant avec la température, la pression de vapeur devient ainsi le facteur dominant et engendre une augmentation de la solubilité du soluté. En effet, la densité augmentant, les distances intermoléculaires diminuent et favorisent les interactions moléculaires entre le CO₂ et les lipides. L'utilisation d'un cosolvant tel que l'éthanol améliore la sélectivité et est efficace pour la séparation de lipides polaires ou amphiphiles tels que les phospholipides (Montanarai *et al.*, 1996).

D'autres solvants organiques parmi les hydrocarbures légers tels que l'acétone, l'acétate d'éthyle et les hydrocarbures halogénés peuvent également être utilisés pour ce type d'extraction (Perrut *et al.*, 2001).

1.2 Les corps gras

1.2.1 Historique

Les corps gras sont consommés par l'homme depuis des siècles et leurs utilisations n'ont pas cessé d'évoluer. Jusqu'au 14^{ème} siècle, les graisses animales, comme le suif, étaient largement utilisées comme corps gras. Le beurre se trouve ainsi délaissé du point de vue culinaire. Ce n'est qu'à partir du 15^{ème} siècle que le beurre et l'huile sont réellement utilisés et appréciés, la cuisine dite « grasse » étant devenu synonyme de richesse. Peu à peu, ils sont ainsi considérés comme des aliments et contribuent à l'amélioration de la qualité des repas à cette époque.

En 1866, Napoléon III organise un concours national très original pour la mise au point d'un corps gras « sain, économique et de bonne conservation » destiné à être utilisé par toutes les classes sociales notamment les plus pauvres où le beurre était un luxe mais également pour l'armée française qui éprouvait certaines difficultés à conserver le beurre en temps de guerre. En 1869, le français Hippolyte Mège-Mouriès est primé pour l'invention de la margarine et dépose le brevet du procédé de fabrication de celle-ci, qui sera racheté par la suite par un important négociant de beurre hollandais.

Malgré des débuts modestes, la production de margarine ne cessera d'augmenter par rapport à la production du beurre à partir de 1970, le beurre étant jugé nocif à la cuisson, source de cholestérol et diététiquement mauvais. De plus, quelques oléagineux comme l'huile de ricin et l'huile de lin, ont vu leur utilisation devenir incontournable dans l'industrie de production des lubrifiants, des peintures et vernis. Il existe également quelques oléagineux pharmaceutiques et cosmétiques comme le ricin, le beurre de karité et de cacao qui sont utilisés comme excipient ou comme source de substance active.

1.2.2 Origine et classification des corps gras

Les corps gras font partie d'un ensemble de composés organiques relativement complexes présents dans les tissus animaux et végétaux. Ce sont des lipides simples, caractérisés par leur solubilité dans les solvants organiques apolaires due à leur faible polarité, leur insolubilité dans l'eau et leurs propriétés rhéologiques très variables en fonction de leur composition et structure chimique. Même si les propriétés des corps gras étaient connues depuis longtemps, ce n'est qu'en 1823 que Michel Eugène Chevreul (1786-1889) expliqua la nature exacte des corps gras en montrant la diversité et la complexité des constituants essentiels qui les composent, leur conférant grâce aux longues chaînes hydrocarbonées les propriétés

physiques, chimiques et cristallographiques intrinsèques à chaque corps gras. Cependant, étant donné la grande diversité de familles de corps gras, nous nous limiterons dans ce paragraphe seulement à la description des acides gras et des glycérides.

1.2.2.1 Les acides gras

Il existe environ une vingtaine d'acides gras différents du point de vue de la longueur de chaîne hydrocarbonée. Ils représentent entre 90 et 96 % du poids moléculaire des triglycérides dont ils en sont les précurseurs par combinaison avec le glycérol. Cependant, les acides gras existent aussi à l'état « libre », c'est-à-dire non combiné. On parle ainsi d'acides gras libres.

Les acides gras sont caractérisés par deux paramètres :

- La longueur de chaîne qui est fonction du nombre d'atomes de carbone (généralement un nombre pair). Celle-ci peut-être linéaire ou ramifiée et composée de 4 à 28 atomes de carbone.
- Leur degré d'insaturation permettant ainsi de différencier les acides gras saturés et insaturés.

- **Les acides gras saturés (AGS)**

Un acide gras est dit saturé lorsque celui-ci est totalement saturé en atomes d'hydrogène et qu'il ne possède pas de double liaison C=C (Tableau 1.6.). De plus, il s'avère que le comportement polymorphique des AGS dépend fortement du nombre d'atomes de carbone de ces chaînes grasses. En effet, que ce nombre soit pair ou impair, les AGS se solidifient selon 3 variétés cristallines α , β et β' dans les conditions ambiantes ainsi que d'autres sous-variétés (cf. paragraphe 1.2.4.3). Par ailleurs, ces AGS sont à l'état solide à partir de C₁₀ à température ambiante et la température de fusion augmente avec le nombre d'atomes de carbone, pouvant ainsi dépasser les 80 °C pour les chaînes les plus longues.

Tableau 1.6. AGS linéaires de 1 à 32 atomes de carbone

n³	Nom usuel	Nom IUPAC	Cx:y⁴	Formule chimique
4	acide butyrique	acide butanoïque	C4:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂ -COOH
5	acide valérique	acide pentanoïque	C5:0	H ₃ C-(CH ₂) ₃ -COOH
6	acide caproïque	acide hexanoïque	C6:0	H ₃ C-(CH ₂) ₄ -COOH
7	acide énanthique	acide heptanoïque	C7:0	H ₃ C-(CH ₂) ₅ -COOH
8	acide caprylique	acide octanoïque	C8:0	H ₃ C-(CH ₂) ₆ -COOH
9	acide pélargonique	acide nonanoïque	C9:0	H ₃ C-(CH ₂) ₇ -COOH
10	acide caprique	acide décanoïque	C10:0	H ₃ C-(CH ₂) ₈ -COOH
11	acide undécyclique	acide undécanoïque	C11:0	H ₃ C-(CH ₂) ₉ -COOH
12	acide laurique	acide dodécanoïque	C12:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -COOH
13	acide tridécyclique	acide tridécanoïque	C13:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₁ -COOH
14	acide myristique	acide tétradécanoïque	C14:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -COOH
15	acide pentadécyclique	acide pentadécanoïque	C15:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₃ -COOH
16	acide palmitique	acide hexadécanoïque	C16:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOH
17	acide margarique	acide heptadécanoïque	C17:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₅ -COOH
18	acide stéarique	acide octodécanoïque	C18:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -COOH
19	acide nonadécyclique	acide nonadécanoïque	C19:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₇ -COOH
20	acide arachidique	acide eicosanoïque	C20:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₈ -COOH
21	–	acide hénéicosanoïque	C21:0	H ₃ C-(CH ₂) ₁₉ -COOH
22	acide béhénique	acide docosanoïque	C22:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₀ -COOH
23	–	acide tricosanoïque	C23:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₁ -COOH
24	acide lignocérique	acide tétracosanoïque	C24:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₂ -COOH
25	–	acide pentacosanoïque	C25:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₃ -COOH
26	acide cérotique	acide hexacosanoïque	C26:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₄ -COOH
27	–	acide heptacosanoïque	C27:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₅ -COOH
28	acide montanique	acide octacosanoïque	C28:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₆ -COOH
29	–	acide nonacosanoïque	C29:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₇ -COOH
30	acide mélissique	acide triacontanoïque	C30:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₈ -COOH
31	–	acide hentriacontanoïque	C31:0	H ₃ C-(CH ₂) ₂₉ -COOH
32	acide lacéroïque	acide dotriacontanoïque	C32:0	H ₃ C-(CH ₂) ₃₀ -COOH

³ n indique le nombre d'atomes de carbone⁴ x indique le nombre d'atomes de carbone et y indique le nombre de double liaison C=C

• **Acides gras insaturés (AGI)**

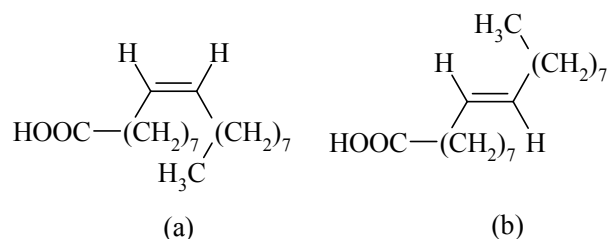
Un acide gras est dit insaturé lorsque celui-ci comporte une ou plusieurs doubles liaisons C=C (Tableau 1.7.). On parle ainsi d'acide gras mono-insaturé (AGMI) et d'acide gras polyinsaturé (AGPI).

Tableau 1.7. AGI usuels

Nom usuel	Nom IUPAC	C _x :y ω- ⁵ i	Formule chimique
acide palmitoléique	acide hexadécène-9-oïque	C16:1 ω-7	$\begin{array}{c} \text{HC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
acide oléique	acide octadécène-9-oïque	C18:1 ω-9	$\begin{array}{c} \text{HC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
acide érucique	acide docoscène-13-oïque	C22:1 ω-9	$\begin{array}{c} \text{HC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH} \\ \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
acide linoléique	acide octadécadiène-9,12-oïque	C18:2 ω-6	$\begin{array}{c} \text{HC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \end{array}$
acide linolénique	acide octadécatriène-9,12,15-oïque	C18:3 ω-3	$\begin{array}{c} \text{HC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$

Le nom des acides gras insaturés sont suivis généralement des termes *cis* et *trans* (Figure 1.13.), qui désignent la façon dont s'organisent dans l'espace les doubles liaisons et les atomes d'hydrogène ainsi que les ramifications.

⁵ ω-*i* indique que la 1^{ère} insaturation est située sur l'atome de carbone *i* en comptant depuis l'atome de carbone opposé de celui de la fonction acide -COOH


 Figure 1.13. Acide *cis* (a) et *trans* (b) oléique

L'orientation *cis* ou *trans* va ainsi modifier la structure tridimensionnelle des acides gras. Une double liaison *cis* va créer un coude dans la chaîne hydrocarbonée tandis qu'une double liaison *trans* va créer une structure étendue. Dans la nature, les acides gras ont très majoritairement une orientation *cis* plutôt que *trans*, qui est génératrice d'une certaine toxicité.

1.2.2.2 Les glycérides

Les glycérides sont des esters d'acides gras (ou acyl-glycérols) qui composent entre 95 et 98 % en masse les corps gras, résultant de l'association d'une, deux ou trois molécules d'acides gras et d'une molécule de glycérol. Le glycérol ou propane triol 1,2,3 (Figure 1.14(a).) possède deux fonctions alcool primaire équivalentes (α et α') et une fonction alcool secondaire (β), qui sont estérifiées partiellement ou totalement (Figure 1.14(b). à 1.14(f).).

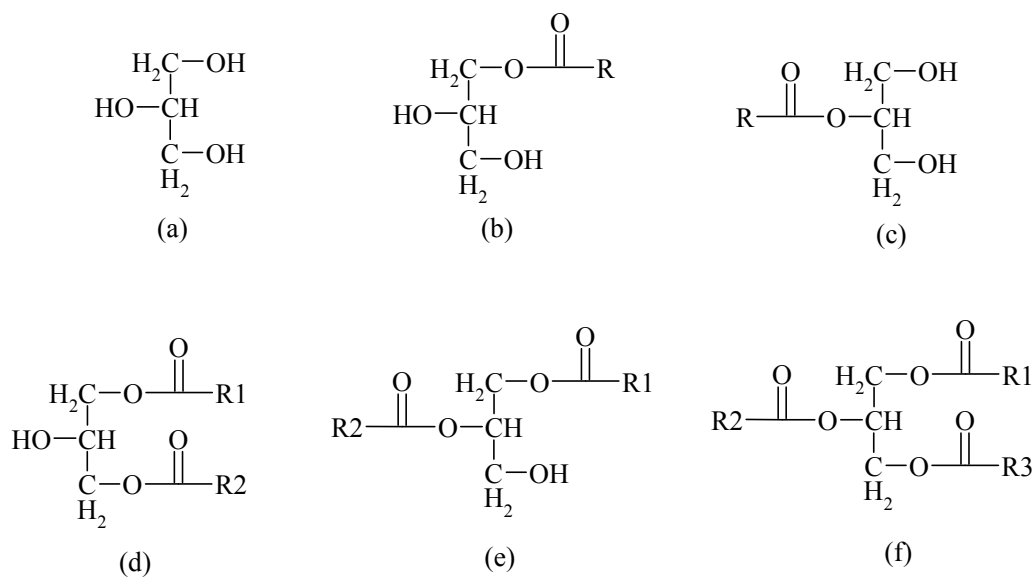


Figure 1.14. Représentations planes : glycérol (a) ; 1-monoglycéride (b) ; 2-monoglycéride (c) ; 1,3-diglycéride (d) ; 1,2-diglycéride (e) ; triglycéride (f)

Dans le cas des diglycérides et triglycérides, on dit qu'ils sont homogènes s'ils contiennent un seul type d'acide gras ($R_1=R_2=R_3$) et hétérogènes s'ils contiennent différents types d'acides gras. Le caractère homogène ou hétérogène de ces glycérides joue un rôle important sur la caractéristique des corps gras. En outre, du point de vue de la nomenclature, on remplace souvent les noms des glycérides par l'association des symboles abrégés (Tableau 1.8.) de chaque acide gras qui a réagi et s'est greffé sur la molécule de glycérol.

Tableau 1.8. Abréviations usuelles des principaux acides gras

Butyrique	Bu	Myristoléique	Mo
Caproïque	Ca	Palmitoléique	Po
Caprylique	Cy	Oléique	O
Caprique	C	Elaïdique	El
Laurique	La	Gadoléique	Ga
Myristique	M	Gondoïque	Go
Palmitique	P	Erucique	Er
Stéarique	S		
Arachidique	A	Linoléique	L
Béhénique	Be	Linoléinique	Ln
Lignocérique	Lg	Arachidonique	Ao

Ainsi deux cas sont envisageables :

- S'il s'agit de nommer un isomère parfaitement défini : on place les abréviations les unes à la suite des autres dans l'ordre de numérotation des chaînes comme par exemple :
 - 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol soit POS
 - 1,3-palmitoyl-2oléoylglycérol soit POP
 - 1,3-stéaroyl-2-oléoyglycérol soit SOS

- S'il s'agit d'un mélange d'isomères ou d'un glycéride dont la forme isomérique est non définie comme par exemple :
 - palmito-stéaro-oléique soit PSO (mélange d'isomères)
 - dioléolinoléine non définie soit O2L ou OOL

1.2.3 Propriétés générales des chaînes hydrocarbonées

Ce paragraphe vise seulement à introduire quelques notions importantes sur les propriétés des chaînes hydrocarbonées à l'état solide. Il n'est pas utile de traiter dans cette partie de la théorie de la cristallisation des lipides, sur laquelle nous n'appuierons pas les discussions à venir. En revanche, nous avons jugé bon de les traiter dans l'Annexe A car il est important pour ce projet de recherche sur la mise au point et la compréhension phénoménologique d'un procédé de recristallisation / fractionnement de corps gras, d'aborder les aspects fondamentaux de la cristallisation des triglycérides en milieu fondu et d'approfondir les notions traitées dans ce paragraphe.

1.2.3.1 Polymorphisme et polytypisme

La plupart des composés à longues chaînes hydrocarbonées présentent des formes cristallines polymorphiques qui peuvent varier en fonction de leur nature chimique, de leur environnement et des conditions de solidification. La notion de polymorphisme indique la possibilité qu'une substance puisse cristalliser sous différentes structures comme par exemple la forme orthorhombique ou monoclinique (Figure 1.15(a)).

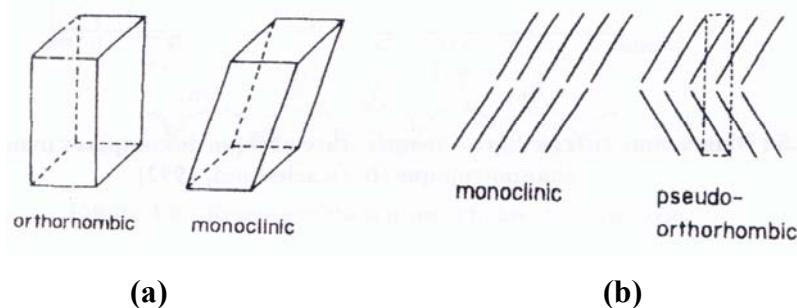


Figure 1.15. Type de polymorphisme (a) et de polytypisme (b)

Il s'avère que chacune de ces substances existe pour des conditions de température et de pression données et qui définissent ainsi leurs « champs de stabilité ». En dehors de ce champ, c'est-à-dire dans des conditions physiques différentes, la structure de la substance se modifie et on parle ainsi de transition de phase (Figure 1.16.). Cette transition peut se réaliser par rupture et formation de liaison chimique, on parle alors de transition reconstructive. La transition peut aussi se produire par simple déformation, on parle alors de transition displacive.

Les transitions reconstructives nécessitent un apport énergétique pour être réalisées. Pour un changement brutal des conditions physiques de température et de pression, la phase d'origine

peut tout à fait conserver sa structure même en dehors de son champ de stabilité. On parle ainsi de région métastable. La structure tend ainsi à se transformer vers la forme la plus stable mais dont le temps de transformation peut être long et tendre vers l'infini.

Concernant les transitions displacives, celles-ci ne nécessitent pas d'apport énergétique et se produisent suite à une déformation de la structure. Il est donc impossible de figer la structure d'origine hors de son champ de stabilité.

Enfin, il se peut que certaines structures soient formées par empilement (sous forme de couches ou de feuillets) de modules de structures et de compositions chimiques identiques. Il s'agit d'un polymorphisme selon une seule dimension, on parle ainsi de polytypisme (Figure 1.15(b)). Les polytypes diffèrent par leur mode d'empilement, c'est-à-dire par translation et / ou rotation d'un module le long d'une direction, d'une manière générale le long de la chaîne hydrocarbonée dans le cas des lipides.

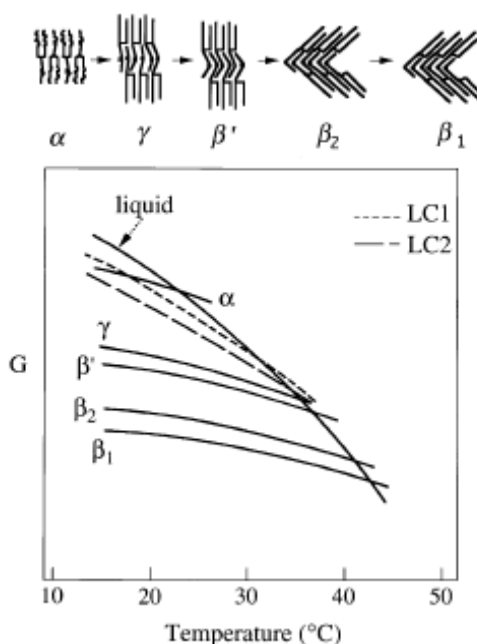


Figure 1.16. Transitions polymorphiques d'un triglycéride de type SOS (Sato *et al.*, 2001)

1.2.3.2 Transitions de phases

Les formes cristallines évoluent en fonction des conditions de pression et de température mais elles sont également sous l'influence de la structure moléculaire du composé et des conditions de solidification telles que la vitesse de refroidissement, le type de solvant, la présence d'impuretés. Pour mieux comprendre ces transformations polymorphiques contrôlées par des

équilibres thermodynamiques, il reste à définir les notions de monotropisme et d'énantiotropisme.

Ainsi, la stabilité thermodynamique est définie par l'expression de l'énergie libre de Gibbs telle que :

$$G = H - TS \quad (1.17)$$

G est l'enthalpie libre (J), H est l'enthalpie (J), S est l'entropie (J.K⁻¹), T est la température (K)

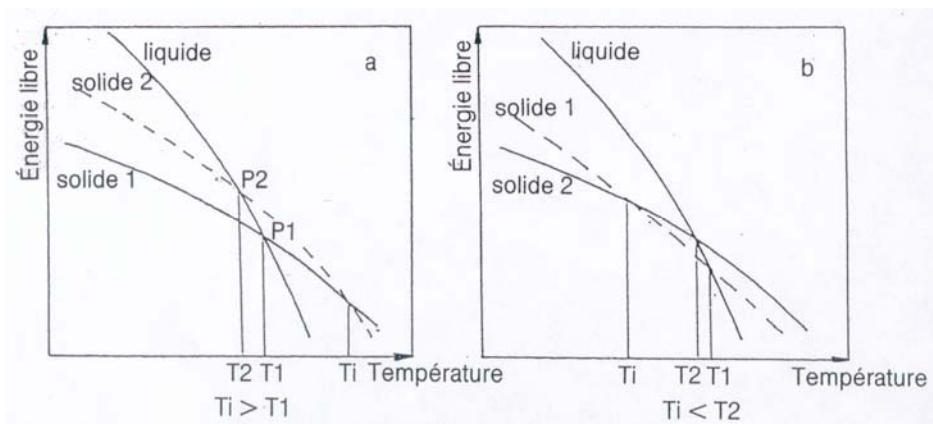


Figure 1.17. Graphe de l'énergie libre en fonction de la température absolue de composés monotropiques (a) et énantiotropiques (b) (Karleskind, 1992)

Soit A et B, deux polymorphes d'un même composé pur. En reportant sur un graphe (Figure 1.17.) l'énergie libre d'une substance en fonction de la température absolue, il existe alors deux cas envisageables :

- La transition entre la forme stable et la forme instable est réversible, et ne nécessite pas de passer par l'état liquide. Il s'agit donc d'une transition solide-solide, on parle ainsi d'énantiotropisme.
- En chauffant la forme instable, on peut observer la fusion de cette forme (point P₂), puis très rapidement la recristallisation du liquide instable obtenu contenant des germes cristallins de la forme la plus stable. Puis en continuant à chauffer, on peut observer la fusion de cette forme (point P₁) et l'obtention d'un liquide stable. Inversement, en refroidissant ce liquide rapidement, la forme instable tend à recristalliser (point P₂) et parcourir la courbe de cette forme instable. Il s'avère que le

passage entre la forme stable et instable nécessite de passer par un état liquide et dont le processus est irréversible. On parle ainsi de monotropisme.

Il est possible de passer de l'état liquide à l'état le plus stable en refroidissant à des vitesses relativement lentes. Enfin, une même substance peut présenter plusieurs transitions monotropiques et énantiotropiques voire même les deux types de transitions.

1.2.3.3 L'état solide de la chaîne aliphatique

Les chaînes grasses sont composées d'atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone tétravalents (Figure 1.18.) disposés dans le plan en zig-zag et formant des liaisons C–C entre eux dont la longueur est de 1,54 Å et l'angle entre deux de ces liaisons étant de 112°. Le long de l'axe longitudinal de la molécule, l'augmentation d'une unité du nombre de carbone correspond à 1,27 Å. Toutes ces données peuvent cependant varier très légèrement selon les divers polymorphes du lipide concerné. Les chaînes possèdent seulement des liaisons C–C de types σ et l'absence de moments dipolaires au sein de celles-ci limite les interactions intermoléculaires qui ne pourront avoir lieu que par des forces de dispersion de type Van der Waals-London. Ces interactions conduiront à des assemblages de chaînes parallèles entre elles.

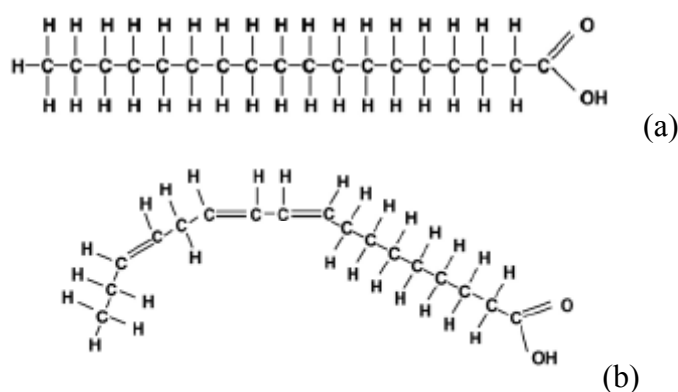


Figure 1.18. Représentation de chaînes grasses saturées et polyinsaturées : l'acide stéarique (a) – l'acide linoléique (b)

1.2.3.4 Arrangements latéraux de chaînes grasses

L'importante fréquence de répétition du groupe CH_2 , notamment pour les longues chaînes hydrocarbonées, a permis d'introduire la notion de sous-cellule cristalline habituellement employée en cristallographie. Une sous-cellule correspond à un motif à trois dimensions, appelées a, b, c. On distingue deux classes de sous-cellules :

- la première classe, qui est constituée de chaînes grasses en arrangements compacts qui génèrent des interactions spécifiques entre elles. Ce type de sous-cellule présente des réseaux bidimensionnels (normaux aux axes de chaînes) de type rectangulaire droit tel que orthorhombique parallèle ($O' //$) et perpendiculaire ($O \perp$), triclinique parallèle ($T //$) et monoclinique parallèle ($M //$). Cela signifie en fait que les plans des zigzags des chaînes hydrocarbonées sont soit parallèles entre eux, soit perpendiculaires entre eux (Figure 1.19.),
- la deuxième classe, qui comporte des chaînes grasses en arrangement moins denses et dont les interactions intermoléculaires spécifiques sont plus faibles à cause de la rotation partielle des chaînes carbonées autour de leur axe longitudinal. Ce type de sous cellule présente un réseau hexagonal centré (H), appelé forme ou phase α .

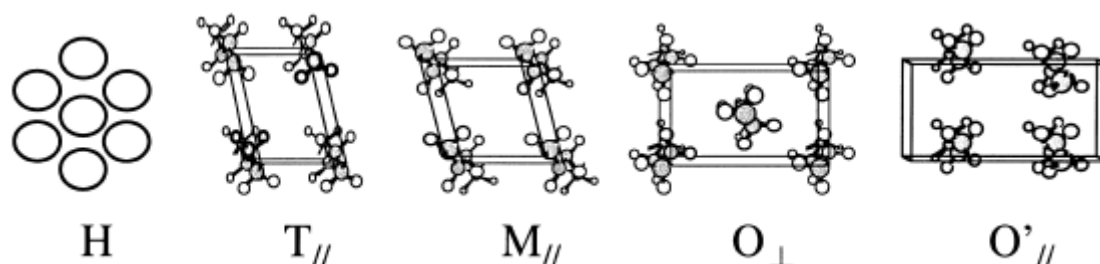


Figure 1.19. Types de sous-cellules adoptées par les chaînes hydrocarbonées cristallisées

L'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles permet de fournir des informations sur ces sous-cellules cristallines ainsi que sur les formes polymorphiques. Cette méthode couplée à la calorimétrie permet également de renseigner sur les températures et enthalpies de fusion des différents polymorphes (Ollivon *et al.*, 2006).

1.2.3.5 Arrangements longitudinaux de chaînes grasses

D'une manière générale, les chaînes grasses comportent à leur extrémité une tête polaire leur conférant un caractère amphiphile⁶. Il peut ainsi se produire des interactions moléculaires entre ces groupements polaires indépendamment de celles générées entre les chaînes hydrocarbonées évoquées précédemment. Par ailleurs, lorsque l'on différencie les têtes polaires et les autres têtes composées des groupes méthyl terminaux, on définit l'épaisseur des strates correspondant ainsi à une double longueur de chaîne. L'analyse par diffraction des rayons X permet de révéler ce type d'assemblage et de déterminer l'encombrement longitudinal de ces groupes terminaux. Enfin, elle permet également de pouvoir déterminer l'angle d'inclinaison car il s'avère que les chaînes grasses ne sont pas obligatoirement perpendiculaires aux plans de strates mais généralement inclinées comme c'est le cas pour les variétés cristallines de la première classe (cf. paragraphe 1.2.3.4).

1.2.3.6 Isostructuralité des chaînes grasses

D'une manière générale, l'alignement des chaînes hydrocarbonées ne varie pas dans une série homologue⁷. Cependant, il s'avère que les distances réticulaires, c'est-à-dire les distances entre les chaînes varient linéairement avec le nombre d'atomes de carbone. Ces chaînes peuvent se courber suivant leurs longueurs, subir également une légère torsion hélicoïdale et des déformations plus ou moins importantes au niveau des têtes polaires. Enfin, les dimensions a, b, c peuvent varier avec la longueur de chaîne ainsi qu'avec la température, notamment à proximité du point de fusion de la molécule où celle-ci tend à se structurer sous la forme d'une sous cellule hexagonale.

1.2.3.7 Les états liquides et mésomorphes des lipides

Pour les lipides, la transition de l'état solide à l'état liquide génère des variations de volumes spécifiques de l'ordre de 10 à 20 % (Small, 1986) comme c'est le cas pour les volumes occupés par le groupe CH₂ qui varient de 22,9 à 24,7 Å³ pour des formes cristallines de types compactes (type première classe). On constate également un effet équivalent pour le passage à la forme hexagonale de ce type de groupe soit une augmentation de 1 à 2 Å³. Puis l'évolution

⁶ Se dit d'une entité moléculaire qui présente une double affinité, à la fois hydrophile et hydrophobe.

⁷ Série de chaînes grasses comportant le même nombre n d'atomes de carbone mais dont la masse molaire diffère par le degré d'insaturation des chaînes et la nature chimique des têtes polaires.

de l'une des ces variétés vers l'état liquide provoque une nouvelle augmentation du volume spécifique du groupe CH_2 , soit une variation de 3 à 5 Å³. Ce changement d'état s'effectue selon une succession d'états conformationnels des chaînes et indique qu'il peut subsister tout de même un certain degré d'ordre entre les chaînes grasses à l'état liquide.

Enfin, il s'avère qu'à l'état liquide, des constantes physiques telles que la tension de vapeur et la température d'ébullition ne dépendent pas seulement du poids moléculaire mais aussi de la nature chimique des têtes polaires situées en bout de chaîne.

1.2.4 Le Beurre de Cacao

1.2.4.1 Origine et description du cacao

Le beurre de cacao (BC) est une matière grasse obtenue à partir des fèves de cacao (les graines du cacaoyer). Le cacaoyer, *Theobroma cacao L.*, est un arbre principalement cultivé dans toute la ceinture équatoriale et quelques régions tropicales car sa culture nécessite une pluviométrie abondante et bien répartie tout au long de l'année. Les principaux pays producteurs sont : la Côte d'Ivoire, le Brésil, le Ghana, la Malaisie, le Nigéria et le Cameroun. Ils représentent à eux seuls près de 80% de la production mondiale. Il existe principalement trois grandes variétés de cacaoyers (Figure 1.20.):

- les Caracas (ou Griollo) est une espèce peu cultivée dont la cabosse a une peau fine et facile à ouvrir. Les graines sont très grasses, donnant un cacao fin, chaud et long en bouche. Principalement produite au Mexique et au Venezuela, cette variété est destinée à une production de luxe.
- Les Forasteros est la variété qui domine le marché avec près de 80 % de la production mondiale. Originaire de la forêt amazonienne mais également produite en Afrique, ses cabosses sont jaunes avec des sillons peu profonds. Elles ont une peau lisse et fine mais difficile à ouvrir. Les graines sont de couleur violette voire même brune, donnant un goût amer et court en bouche du cacao.
- Les Trinitarios est une variété hybride entre le Caracas et le Forastero, principalement cultivée aux Antilles et qui donne au cacao un goût corsé et long en bouche.



Figure 1.20. Fruits des différentes variétés de cacaoyers

L'arbre mesure généralement entre 4 et 8 mètres de hauteur et peut donner jusqu'à deux récoltes par an. La cabosse, qui représente le fruit et qui pousse directement sur le tronc, peut se comparer à un melon de forme plus ou moins ovale et régulière selon les variétés et d'une longueur moyenne de 20 cm. Les graines (ou fèves) sont réparties en cinq rangées dont le nombre varie entre 40 et 50 par fruit (Figure 1.21.). Celles-ci sont extraites après ouverture du péricarpe des cabosses cueillies à maturité et soumises à la fermentation. Cette étape est importante pour les qualités organoleptiques du chocolat mais n'influe en rien sur la matière grasse. On obtient ainsi une fève fermentée et séchée que l'on dénomme « cacao marchand », qui pèse environ 1 g dont 48 à 58 % de matière grasse concrète qui donnera le « beurre de cacao », de couleur jaune clair et dont l'odeur et les saveurs sont caractéristiques. Après décorticage et torréfaction, ce grain est soumis au broyage et donne ainsi la masse de cacao dont une fraction est utilisée en l'état pour la fabrication du chocolat. L'autre fraction est introduite dans des presses discontinues afin d'obtenir le beurre de cacao de pression et le tourteau destinés à la production des produits à base de cacao.

D'une manière générale, le beurre de cacao est considéré comme une graisse vierge dont une partie est utilisée directement dans l'état après une simple filtration ; la plus grande partie subit juste une désodorisation dans des conditions douces et éventuellement précédée d'un dégommeage visant à éliminer les acides gras libres, les protéines, les phospholipides et autres substances qui contribuent à l'instabilité du produit.



Figure 1.21. Coupes transversales et longitudinales d'une cabosse de cacao

1.2.4.2 Composition du beurre de cacao

Le beurre de cacao est une matière grasse végétale constituée à 98% en masse de triglycérides (TG) dont environ 70% sont des monoinsaturés, 20% des diinsaturés, 6% des polyinsaturés et enfin 2% de triinsaturés (Tableau 1.9.). Les fractions minoritaires correspondent à des diglycérides (1,3±0,5%), des acides gras libres (1,2±0,3%) et des phospholipides (<1%). Cette composition lipidique du beurre de cacao est relativement simple contrairement aux autres matières grasses végétales telles que l'huile de palme, la matière grasse du lait anhydre (MLGA) qui sont constituées d'une importante variété de triglycérides présents chacun en très faible quantité.

Le beurre de cacao est composé majoritairement de trois TG monoinsaturés: le 1,3-palmitoyl-2oléoylglycérol (POP), le 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol (POS) et le 1,3-stéaroyl-2-oléoylglycérol (SOS) dont la proportion peut varier selon l'origine du beurre de cacao [Chaiseri et Dimick, 1989]. Ces TG sont issus en majorité de la combinaison de trois acides gras tels que l'acide palmitique (C16:0), l'acide stéarique (C18:0) et l'acide oléique (C18:1) qui représentent environ 95% des acides gras totaux.

Tableau 1.9. Composition massique en TG dans le beurre de cacao (Chaiseri et Dimick, 1989)

TG	Composition moyenne(%)	Gamme de composition (%)
POS	38,5	34 à 45,5
SOS	25,4	21 à 29,5
POP	16,9	12,2 à 21,5
SOO	4,3	1,6 à 6,5
PLS	3,2	2,5 à 4,1
POO	2,5	0,8 à 5,6
SLS	2,2	1,5 à 3,7
PLP	1,1	0,7 à 1,7
PPS	0,7	0,6 à 0,8
PLO	0,7	0,4 à 1
SOA	0,6	0,4 à 1
OOO	0,5	0,1 à 0,8
PSS	0,5	0,4 à 0,6
SSS	0,3	0,2 à 0,6

D'après Chaiser (1992), il s'avère que l'origine des fèves de cacao influe grandement sur la composition lipidique du beurre de cacao et donc sur ses propriétés physiques à l'état liquide et à l'état solide. Ainsi, des beurres provenant d'Afrique et d'Asie ont une composition riche en POS et SOS par rapport aux beurres d'Amérique du sud, mais au détriment d'une déficience

en TG diinsaturés tels que POO et SOO. En revanche, concernant la composition en TG triinsaturés, celle-ci ne semble pas être affectée par l'origine du beurre. Enfin, on peut noter la présence en faible quantité de lipides complexes (<1%) tels que les glycolipides et les phospholipides qui semblent influencer la cristallisation du beurre de cacao. On retrouve également environ 2 % de coques de cabosse non éliminées qui contiennent l'insaponifiable constitués de lipides polaires que les stérols (Stigmastérol et β -sitostérol), les tocophérols et des alcools triterpéniques.

1.2.4.3 Propriétés physico-chimiques du beurre de cacao

Le beurre de cacao possède des caractéristiques de fusion particulières puisque sa fusion s'étale de 13 à 34 °C (Tableau 1.10.) et ne s'accélère qu'au-dessus de 25 °C. Ce beurre est un mélange complexe composé majoritairement de triglycérides mono-insaturés.

Tableau 1.10. Domaines de fusion des différentes formes cristallines du beurre de cacao

Forme cristalline	Domaine de fusion (°C)
I	13,1 à 17,6
II	17,8 à 19,9
III	22,4 à 24,5
IV	26,4 à 27,9
V	30,7 à 34,4
VI	33,8 à 34,1

Du point de vue de la cristallisation du chocolat, les TG sont principalement responsables des transitions polymorphiques à différentes températures. En effet, le beurre de cacao comporte distinctement six polymorphes dont le moins stable, noté I, possédant le point de fusion le plus bas (13,1 °C) et le plus stable, noté VI, possédant le point de fusion le plus élevé (34,1 °C). Par ailleurs, la fraction polymorphique de chaque forme a une influence directe sur la qualité et sur les caractéristiques du produit final. Le type de polymorphe souhaité par les chocolatiers est la forme V dont le point de fusion se situe entre 30,7 et 34,4 °C de par sa grande résistance au rancissement contrairement à la forme VI. Ce phénomène est caractérisé par l'apparition d'aspérités blanches en surface due à l'oxydation des chaînes insaturées d'acides gras, catalysée par l'exposition aux UV et au contact avec l'air, conduisant ainsi à l'apparition de formes polymorphiques de stabilité inférieure. Ainsi, pour obtenir

préférentiellement la forme V, il est nécessaire d'effectuer une étape de tempérage, c'est-à-dire une pré-cristallisation du beurre de cacao par une succession de refroidissement du liquide chaud jusqu'à 27 °C qui conduit ainsi à la formation de cristaux de toutes formes puis le mélange est réchauffé à 30-32 °C afin de fondre les cristaux les moins stables et enfin un refroidissement où les cristaux non fondus de la forme V vont ensemençer la matière grasse liquide et la forcer à cristalliser sous cette seule forme.

1.2.4.4 Polymorphisme du beurre de cacao

Le beurre de cacao est une matière grasse végétale présentant un polymorphisme monotrope complexe puisqu'il existe six formes polymorphiques différentes notées de I à VI par ordre croissant de stabilité thermique (Wille et Lutton., 1966). Chaque forme possède des caractéristiques intrinsèques d'un point de vue structural, identifiées par diffraction aux rayons X (Tableau 1.11.) et distinguées par analyse calorimétrique lorsque que la précédente ne le permet pas.

Tableau 1.11. Caractéristiques des différentes formes polymorphiques

Formes polymorphiques	Sous-cellule principale	Diffraction Rayons X
α	Hexagonale	unique raie à 4,15 Å
β'	Orthorhombique perpendiculaire	2 fortes raies à 3,80 et 4,20 Å
β	Triclinique parallèle	multiples raies fortes à 4,60; 3,90 et 3,70 Å
sub- $\alpha\beta$	Orthorhombique perpendiculaire	<ul style="list-style-type: none"> • forme orthorhombique (comme β') mais perpendiculaire au plan de base (comme α) • fusion sous la forme α • raies très larges aux longues distances
sub- β		forte raie à 4,74 Å ainsi que plusieurs raies intermédiaires à 4,50 Å; 3,90 Å; 3,60 Å
γ	Orthorhombique parallèle	<ul style="list-style-type: none"> • fusion sous la forme α • 2 fortes raies à 4,72 Å et 3,88 Å
pseudo β'		<ul style="list-style-type: none"> • certaines déviations par rapport à β' • une raie forte à 3,96 Å • 2 raies intermédiaires à 4,15 et 4,27 Å • une raie faible à 4,40 Å

▪ **Forme I (sub- α ou $\beta\beta'_{3-2}$)**

Cette forme I du beurre de cacao correspond à une variété sub- α de par ses petites distances réticulaires semblables à celle d'une forme β' . Cette forme est très instable et évolue

rapidement vers la forme α dont les chaînes d'acides gras ont perdu leur mobilité et dont l'arrangement est de type 2L. Par ailleurs, la forme I est obtenue par refroidissement du liquide et sa transition vers la forme II est une transition exothermique contrairement aux autres transitions polymorphiques. Sa durée de vie est estimée entre 15 s et 15 minutes à 0 °C (Wille et Lutton, 1966).

▪ **Forme II (α -2)**

Cette forme II est la plus métastable et correspond à une sous-cellule α de type hexagonale avec des empilements de type 2L. Elle peut-être obtenue directement par cristallisation à partir du liquide ou par un faible tempéage de la forme I. Plus stable que cette dernière, sa durée de vie est inférieure à 5 h à 16 °C avant d'évoluer facilement vers la forme III (Wille *et al.*, 1966).

▪ **Forme III (β'_2 -2)**

Cette forme III correspond à une sous-cellule β' de type orthorombique perpendiculaire avec des empilements de type 2L. Son existence est contestée et il semblerait que cette forme soit en réalité un mélange de la forme II et IV (α et β'_1 -2). Ainsi, la forme III ne serait pas une nouvelle variété cristalline mais une évolution de la composition en TG de la matière grasse avec l'élimination de certains TG de point de fusion faible.

▪ **Forme IV (β'_1 -2)**

Cette forme IV correspond également à une sous-cellule β' de type orthorombique perpendiculaire avec des empilements de type 2L. Elle peut-être obtenue directement à partir de la phase liquide entre 16 et 21 °C ou par conservation d'une forme moins stable dans ces mêmes conditions de température (Wille et Lutton., 1966).

▪ **Forme V (β_2 -3)**

Cette forme V correspond à une sous-cellule β de type triclinique parallèle dont l'arrangement des chaînes aliphatiques est de type 3L. Cette variété cristalline est recherchée lors la fabrication du chocolat de par sa stabilité pendant plusieurs mois à 25 °C ainsi que la forte contraction qu'elle confère au chocolat, favorisant ainsi son démoulage. Il est possible de l'obtenir à partir du liquide mais industriellement pour des raisons cinétiques, on préfère

effectuer l'opération de tempérage afin de transformer les formes thermiquement instables sous cette même forme V.

▪ **Forme VI (β_1 -3)**

Cette forme VI correspond également à une sous-cellule β de type triclinique parallèle avec des empilements de type 3L. Cette variété correspond à une évolution lors de son stockage de la forme V donnant naissance à une solution solide enrichie en glycérides à fort point de fusion. Elle ne peut pas être obtenue par réchauffement lent de la forme I car sa cinétique de formation est beaucoup trop lente et nécessiterait plusieurs semaines de stockage à 25 °C. En revanche, elle peut être obtenue très rapidement à 29 °C par ensemencement du liquide avec du beurre de cacao sous la forme VI.

1.2.5 Comportement des corps gras en milieu CO₂ supercritique

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'obtention de lipides par les techniques d'extraction et / ou de fractionnement par voie supercritique. Toutes ces techniques nécessitent une bonne compréhension du comportement des équilibres de phases des systèmes lipides – CO₂ et de leur propriétés thermophysiques telles que la viscosité, la densité, les coefficients de diffusion. La caractérisation de ces propriétés qui sont fonction des conditions de pression et de température, de la nature des lipides, est essentielle pour le développement des procédés et des processus mis en jeu. Cependant, il y a un manque cruel de ces données fondamentales sur les systèmes lipidiques en milieu supercritique.

L'objet de ce paragraphe est de décrire les aspects fondamentaux du comportement général des lipides en milieu supercritique.

1.2.5.1 Solubilité des lipides dans le CO₂ et du CO₂ dans les lipides

Les mesures de solubilité s'avèrent être primordiales pour la détermination des conditions opératoires optimales d'un procédé et pour le développement de modèles thermodynamiques. Il n'existe à ce jour aucun modèle permettant de prédire totalement le comportement d'un mélange lipidique à plusieurs constituants. Des méthodes synthétiques (Hammam et Sivik., 1993 ; Raeissi *et al.*, 2001), statiques (Bharath *et al.*, 1992 ; Hauk et Weidner, 2000 ; Sampaio de Sousa *et al.*, 2006) et dynamiques (Phiong et Lucien, 2003 ; Chang *et al.*, 2005) sont utilisées pour ce type de mesure. Ces méthodes seront détaillées au paragraphe 1.3.1. L'étude

de différents systèmes mélanges de lipides purs a permis d'obtenir des informations fondamentales sur le comportement d'un lipide donné en milieu CO₂ supercritique (Güçlü-Ustündag et Temelli, 2006) et ainsi de mieux comprendre les systèmes « réels », c'est à dire les mélanges naturels à multiples composés. En effet, le comportement des équilibres de phases Lipides-CO₂ est complexe en raison de la différence de nature et / ou de structure chimique entre les solutés d'un mélange lipidique. Ce type d'étude nécessite l'achat de lipides purs relativement onéreux. Ainsi, les travaux menés sur la mesure de solubilité des lipides purs dans le CO₂ supercritique sont peu nombreux et concernent principalement la caractérisation du comportement des acides gras et des glycérides.

Considérons le cas où l'on veut déterminer l'influence de la présence d'un lipide A sur la solubilité d'un lipide B d'un mélange lipidique à n constituants (A, B, C...) en contact avec un fluide supercritique. On introduit un rapport de solubilité, défini à pression et température constante par le rapport de la solubilité du lipide B dans le système à n constituants ($S_{A(n)}$) sur la solubilité du lipide B considéré dans le système à $n-1$ constituants ($S_{A(n-1)}$), c'est dire ne comportant pas le lipide A. Cette notion de rapport de solubilité correspond ainsi à la déviation (δ_A^B) de la solubilité du constituant A au sein d'un mélange lipidique qui est due à la présence du constituant B au sein de ce même mélange (Equation 1.18) :

$$\delta_A^B = \frac{S_{A(n)}}{S_{A(n-1)}} \quad (1.18)$$

En outre, il s'avère que le travail de modélisation pour un système Lipides – FSC est rendu difficile en raison du comportement très aléatoire d'un mélange de lipides à l'état solide. Il est vrai que dans le cas idéal, on pourrait considérer le système Lipides – FSC comme étant un système binaire Solide – Vapeur. Hors ceci est rarement le cas, puisque l'apparition d'une phase liquide est généralement constatée en raison de la dépression de leur point de fusion en milieu supercritique (cf. paragraphe 1.2.8.). Par ailleurs, la différence entre les résultats expérimentaux et ceux provenant de la modélisation, ont permis de conclure que les interactions entre le Fluide Supercritique (FSC) et les lipides considérés ne sont pas les seules à prendre en compte (Queiroz *et al.*, 2003). En effet, il faudrait également considérer les interactions entre les lipides dues à leur structure asymétrique, leurs différences de polarité, de taille moléculaire et d'état physique, ce qui rend l'étude très complexe. Afin de déterminer l'effet des paramètres opératoires et l'efficacité de la séparation par rapport à la composition

du mélange lipidique final, on introduit un facteur de sélectivité défini par le rapport des coefficients de partage (Equation 1.19.) de deux lipides distincts d'un même mélange. C'est une information précieuse pour des applications d'extraction et de fractionnement.

$$\alpha_{A-B} = \frac{K_A}{K_B} \quad (1.19)$$

$$\text{avec } K_A = \frac{[\varphi_V]_A}{[\varphi_L]_A} \quad (1.20)$$

α_{A-B} est la sélectivité de l'espèce A par rapport à l'espèce B, K_A est le coefficient de partage d'une espèce A, K_B est le coefficient de partage d'une espèce B. $[\varphi_V]_A$ est la concentration de l'espèce A dans la phase légère (g.L⁻¹) et $[\varphi_L]_A$ est la concentration de l'espèce A dans la phase lourde (g.L⁻¹).

Cette sélectivité est fortement influencée par les interactions intermoléculaires entre les solutés. Ainsi pour un lipide « seul », peu soluble dans le CO₂, on peut constater une augmentation de sa solubilité en présence d'autres lipides et l'effet inverse pour les lipides les plus solubles dans le mélange (Lucien et Foster, 2000). Par ailleurs, l'ajout d'un cosolvant tel que l'éthanol, conduit à une augmentation de la solubilité dans le cas où le soluté est polaire et dont la cause est associée aux liaisons hydrogènes entre les composés contenus dans la phase légère. Certains travaux ont permis de déterminer une tendance générale de la solubilité des lipides en milieu supercritique (Güçlü-Ustündağ et Temelli, 2000). Au cours de ce travail, Güçlü-Ustündağ et Temelli ont présenté tous les résultats de solubilité de lipides purs dans le CO₂ supercritique issus de la littérature et les ont corrélés avec l'équation de Chrastil (Equation 1.21) :

$$\ln C = k \cdot \ln d + \frac{a}{T} + b \quad (1.21)$$

C est la solubilité du soluté dans le CO₂ supercritique (g.L⁻¹), d est la masse volumique du CO₂ supercritique à P et T données (g.L⁻¹). a , b , k sont des constantes déterminées par

régression à différentes températures, a étant relatif à la chaleur de la réaction, b à la masse molaire du soluté et k au nombre de molécules de soluté associées avec le CO₂ supercritique. D'après ces études de solubilité des lipides en milieu supercritique, les auteurs parviennent aux observations suivantes :

- Les différentes propriétés des lipides telles que le poids et la taille moléculaire, la polarité, la pression de vapeur et la pureté influent considérablement sur la solubilité des lipides (Tableau 1.12.). Les glycérides ont par ailleurs une tension de vapeur saturante plus importante que les acides gras et celle des monoglycérides est bien plus élevée que celle des di- et triglycérides. Enfin, l'estérification des acides gras semble nettement améliorer leur solubilité dans le CO₂ en raison de la conversion de leurs groupes polaires « acides » en groupes « ester » moins polaires.

Tableau 1.12. Paramètres de solubilité et densités réduite de différents types de lipides

Type de Lipides	Paramètre de solubilité δ ((MPa) ^{1/2})	Densité réduite
Hydrocarbures	4,08	2,08
Carotènes	4,26	2,17
Tocophérols	4,33	2,21
Triglycérides	4,36	2,22
Ubiquinones	4,44	2,26
Acides gras	4,45	2,27
Diglycérides	4,62	2,35
Stérols	4,65	2,37
Monoglycérides	4,99	2,54

$$\delta = 3,02 \cdot P_c^{0.5} \cdot \rho_r \quad (1.22)$$

$$\text{avec } \rho_r = \frac{\rho_{(T,P)}}{\rho_c} \quad (1.23)$$

δ est le paramètre de solubilité définie par Giddings *et al.* (1968) et ρ_r est la densité réduite du fluide.

- Lors de l'augmentation isotherme de la pression, la solubilité des lipides est améliorée. En effet, pour les composés les plus volatils tels que les glycérides, ces derniers sont les plus sensibles à l'effet de la pression. Pour une série homologue, la solubilité dans le CO₂ supercritique diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbones ou du poids moléculaire (Figure 1.22.). Enfin, la présence d'insaturations sur la chaîne hydrocarbonée a tendance à diminuer la solubilité.

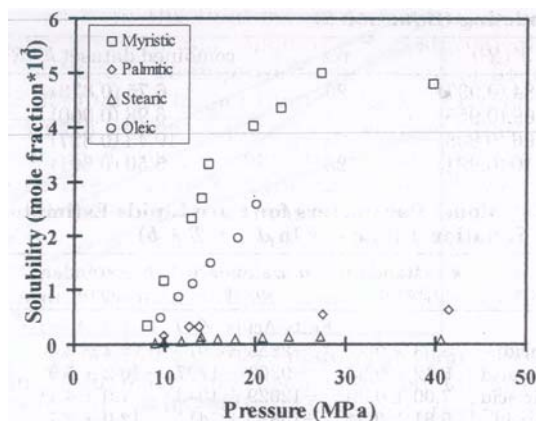


Figure 1.22. Solubilité d'une série homologue dans le CO₂ supercritique à 308 K (Guclu-Ustundag et Temelli, 2000)

- Lors d'une augmentation isobare de la température, deux effets sont en compétition : l'augmentation de la pression de vapeur des lipides et la diminution de la solubilité des lipides due à la chute de la densité du fluide supercritique et par conséquent de son pouvoir solvant. Cependant, l'existence d'une pression de croisement dit « crossover » provoque l'effet inverse sur la solubilité puisqu'au-delà de cette pression, la solubilité des lipides augmente à cause de l'effet de la pression de vapeur. En dessous de cette pression de croisement, la chute de densité du fluide est prédominante et la solubilité est ainsi directement affectée de manière irréversible (cf. paragraphe 1.1.3.4).
- La structure chimique des lipides influe sur la solubilité du CO₂. En effet, les chaînes hydrocarbonées courtes ont tendance à incorporer le CO₂ en plus grande quantité par rapport aux chaînes de longueurs moyennes ou longues. Ceci est vérifié qualitativement par la mesure de la dépression du point de fusion qui est plus faible pour les longues chaînes grasses (Sampaio de Sousa *et al.*, 2006).
- D'une manière générale, la solubilité du CO₂ supercritique dans les lipides est plus importante (20 à 30 %) que la solubilité des lipides dans le CO₂ qui est seulement de quelques pourcents.

1.2.5.2 La dépression du point de fusion

L'évolution de la température de fusion en fonction de la pression a été étudiée pour certains lipides en présence de CO₂ supercritique tels que les monoglycérides (monolaurine), les diglycérides (dilaurine) les triglycérides (tripalmitine, trimyristine et tristéarine) (Hammam et Sivik, 1993), les acides gras (acide laurique, myristique, palmitique et stéarique) (Alessi *et al.*, 2003), des corps gras industriels comme le Précirrol[®] (C₁₆ et C₁₈), le Compritol[®] 888 ATO (C₂₂) et le Gelucire[®] 43-01 (C₁₂-C₁₈) (Sampaio de Sousa *et al.*, 2006) et des phosphoacylglycérols comme par exemple la phosphatidycholine plus connue sous le nom de lécithine, issue de la réaction entre une choline, un phosphate, une molécule de glycérol et deux acides gras (Elvassore *et al.*, 2003).

Il s'avère que les comportements observés sont très similaires malgré la différence de nature et de structure chimique qui oppose ces lipides. En effet, on constate tout d'abord que la température de fusion des composés chute jusqu'à une valeur minimale lorsque la pression augmente, soit environ de 10 à 20 °C en dessous de la température de fusion sous pression atmosphérique. Ainsi, la dépression du point de fusion semble être du même ordre quelque soit le type de lipide étudié. Ce phénomène s'explique par le fait que le CO₂ se dissout dans la phase solide lipidique jusqu'à saturation et provoque l'effondrement de la structure cristalline. Puis pour des pressions élevées, on constate une stabilité de la dépression puis une augmentation de la température de fusion. Cet effet inverse est dû à l'augmentation de la pression hydrostatique qui va réduire le volume libre des molécules causant ainsi une densification de l'espace entre les chaînes hydrocarbonées. Par ailleurs, ce type d'effet est observé également pour les polymères de type PEG (Polyéthylène Glycol), et dû aux mouvements restreints des groupements engendrés par la pression et provoquant ainsi un retard de la température de fusion. Le type de solvant supercritique semble également avoir une influence notable sur le comportement physique de la phase solide. Les différences de comportement entre la phase solide et la phase gazeuse des systèmes Lipides – FSC, sont reliées aux propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques considérés (Spilimbergo *et al.*, 2006). En effet, en comparaison avec le CO₂, les solvants gazeux chlorés tels que le CHCl₂, possèdent un volume moléculaire important, un fort moment dipolaire et une importante polarisabilité, leur conférant ainsi une meilleure solubilité dans les lipides. De plus, les liaisons hydrogènes avec les groupements esters, dues à la présence de protons acides sur la molécule de solvant améliore d'autant plus leur solubilité. Ainsi, pour une pression et une température données, l'utilisation de ce type de gaz provoque une plus forte dépression de la température de fusion qu'avec le CO₂. Enfin, il est à noter que pour certains lipides comme

la tristéarine, les analyses calorimétriques réalisées à différentes pressions (DSC Haute pression) révèlent un phénomène d'hystérésis lors des transitions de phases solide – liquide et liquide – solide, qui est caractérisé par une différence entre la température de fusion et la température de solidification du système lipidique.

1.2.5.3 Autres propriétés

La majorité des connaissances sur le comportement des équilibres de phases des lipides en milieu CO₂ supercritique porte sur la phase riche en CO₂ dite « phase légère ». Hors il est important de connaître le comportement de la phase riche en lipides dite « phase lourde » lors des opérations de séparation en milieu supercritique visant à extraire sélectivement certains composés. En effet, il s'avère que sous l'effet de la pression et de la solubilisation du CO₂ dans les lipides, on observe une expansion volumique de la phase liquide pouvant atteindre 40 % pour l'huile de maïs à 30 MPa et 333 K (Tegetmeier *et al.*, 2000) et 40 % à 11,9 MPa et 313 K pour des huiles de poisson composées d'esters d'acides gras (Seifried et Temelli, 2009). Ces auteurs ont par ailleurs effectué des mesures de densité de la phase liquide de ces mélanges. Bien que l'expansion volumique augmente sous l'effet de la dissolution du CO₂, il s'avère que la densité de la phase liquide augmente avec la pression. D'autre part la dissolution du CO₂ engendre une forte diminution de la viscosité (Kashulines *et al.*, 1991 ; Pomier, 2004 ; Venter *et al.*, 2007) et de la tension interfaciale (Dittmar *et al.*, 2005) des huiles végétales.

1.3 Etat de l'art des techniques de caractérisation de propriétés thermodynamiques et physiques sous pression

Il a été montré dans les paragraphes précédents de cette synthèse bibliographique que l'utilisation de la technologie des fluides supercritiques suscite un grand intérêt comme alternative aux techniques conventionnelles pour de nombreuses applications. Cependant, le développement de ce type de procédés nécessite au préalable de caractériser les propriétés des fluides comme le comportement thermodynamique des phases (du point de vue de leurs compositions à l'équilibre) et de leur caractéristiques physiques telles que la viscosité, la densité et l'expansion volumique. La connaissance de ces propriétés est essentielle à la compréhension des mécanismes des processus mis en jeu mais malencontreusement insuffisante dans la littérature.

En vue du développement et de la mise au point de nouvelles techniques, nous détaillerons dans ce paragraphe les principales techniques de caractérisation de ces propriétés déjà existantes.

1.3.1 Méthodes de mesures d'équilibres de phase

A ce jour, de nombreuses techniques de mesures d'équilibres de phases ont été mises au point notamment pour déterminer la solubilité de composés en milieu supercritique. Ces techniques sont décrites de manière très approfondie dans la littérature (Deiters et Schneider, 1986 ; Fornari *et al.*, 1990 ; Christov et Dohrn, 2002) et sont classées en deux catégories : les méthodes synthétiques et les méthodes analytiques.

1.3.1.1 Méthodes synthétiques

Le principe de ces méthodes est de préparer un mélange de composition connue et d'observer l'évolution des phases du système étudié (Figure 1.23.). Une cellule à volume variable est chargée initialement avec une quantité connue de soluté (solide ou liquide). Puis, une quantité connue de gaz est introduite dans la cellule. La composition du mélange est désormais connue. On laisse s'équilibrer le système dans des conditions de température et de pression suffisante pour que le mélange soit diphasique au début de la mesure. Dès que l'équilibre est atteint, la pression est ajustée à l'aide du piston de la cellule jusqu'à l'observation d'une seule phase. La détection de ce changement de phase s'effectue par visualisation au travers de la

fenêtre en saphir (ou quartz) de la cellule. Le système est donc comprimé et détendu dans l'intervalle de pression pour lequel la transition de phase est observée. Ainsi la solubilité est déterminée facilement car la composition du mélange est initialement connue.

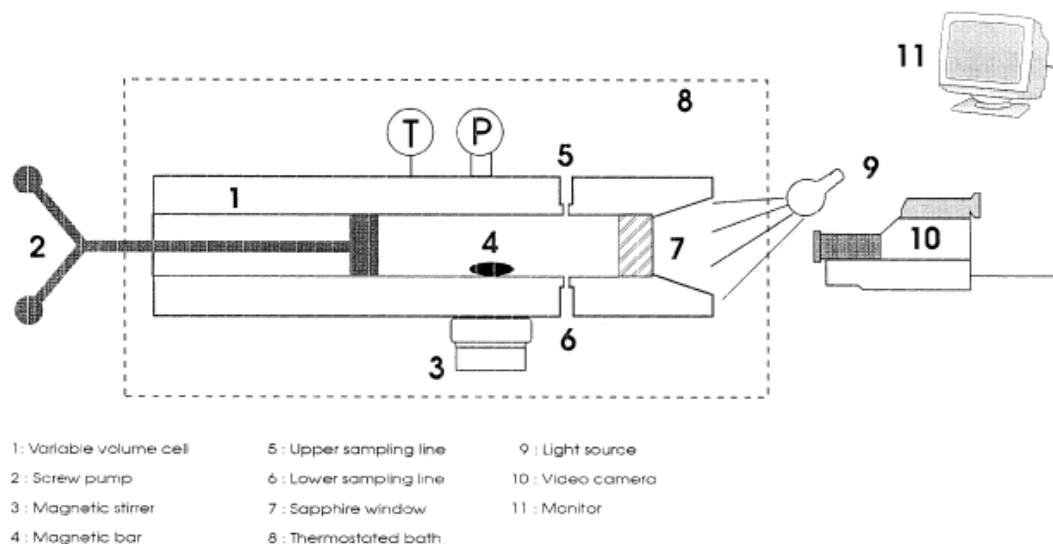


Figure 1.23. Dispositif de mesure basé sur la méthode synthétique (Crampon *et al.*, 1999)

Ce type de méthode est très utilisé pour la caractérisation d'équilibres de phases de mélanges binaires mais très rarement pour des mélanges à multiples constituants. Par ailleurs, l'utilisation de ces méthodes est peu recommandée dans le cas où le changement de phase est difficilement distinguable si la différence d'indice de réfraction entre les phases est faible.

Ainsi, il existe des méthodes synthétiques non-visuelles pour lesquelles le changement de phase est détecté au moyen d'une technique d'imagerie par rayon X (Abedi *et al.*, 1999), d'une mesure de permittivité diélectrique relative (Goodwin and Moldover, 1997) et encore d'autres techniques présentées au paragraphe 1.3.2.

1.3.1.2 Méthodes analytiques

Le principe de ces méthodes consiste à prélever un échantillon des phases et à déterminer la composition par différentes méthodes : chromatographie, spectroscopie (IR ou UV-Visible), analyse gravimétrique. Cette dernière méthode adaptée pour l'étude de mélanges binaires, consiste à séparer les constituants puis à quantifier par pesée un des constituants. On déduit ainsi facilement par différence, la quantité initialement dissoute de l'autre constituant. Par ailleurs, il est possible de déterminer *in situ* et par conséquent sans prélèvement, la

composition des phases par analyse infrarouge (Flichy *et al.*, 2003 ; Guadagno et Kazarian, 2004 ; Vitoux *et al.*, 2009). Il existe deux catégories de méthodes analytiques qui diffèrent principalement par leur mode de mise à l'équilibre thermodynamique : statique et dynamique, en circuit fermé ou en circuit ouvert.

▪ **Mode statique**

Cette méthode classique est la plus facile à mettre en œuvre, consistant à mettre en contact le mélange soluté – FSC sous agitation modérée dans la cellule (Figure 1.24.). Puis le système est laissé au repos, assurant ainsi de bonnes conditions d'équilibre et une bonne solubilisation du soluté. A l'équilibre, chaque phase est échantillonnée puis soumise aux analyses pour déterminer sa composition. La précision des mesures avec cette méthode est fortement influencée par la manière d'effectuer l'échantillonnage des phases du mélange. Les prélèvements s'effectuent à pression constante de manière à ne pas perturber l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, l'utilisation d'une cellule à volume variable ou d'un réservoir tampon est préconisée pour ce type de mesure en statique, de façon à maintenir la pression constante dans la cellule.

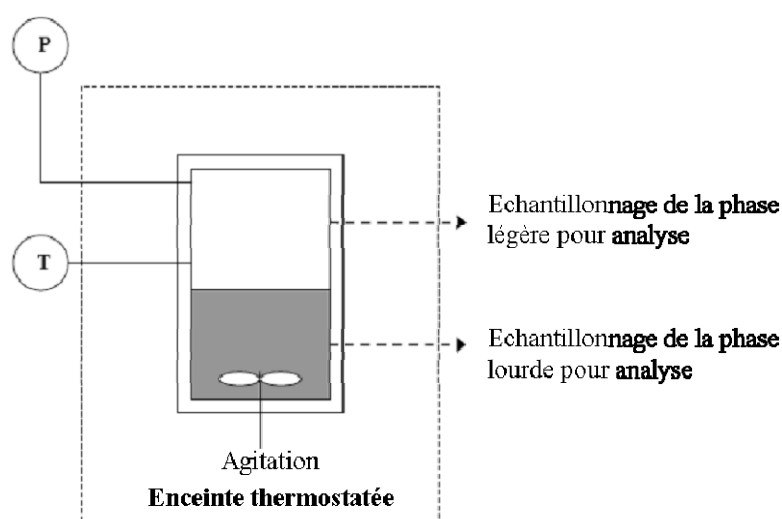


Figure 1.24. Dispositif de mesure basé sur la méthode statique analytique

▪ **Mode dynamique en circuit fermé**

Cette méthode dynamique consiste à faire circuler en circuit fermé, une ou plusieurs des phases du mélange, garantissant ainsi une bonne agitation et une homogénéisation suffisante (Figure 1.25.). Cette technique permet ainsi d'effectuer l'échantillonnage des phases à l'extérieur de la cellule en connectant des appareils d'analyses sur le circuit de recirculation.

Dès que la pression désirée est atteinte dans la cellule, la pompe de recirculation est mise en route. Il est possible de suivre la saturation du fluide dans le circuit de recirculation via un détecteur UV (Subra *et al.*, 1997). Ainsi, dès que la saturation est atteinte, un échantillon peut être prélevé et soumis à l'analyse.

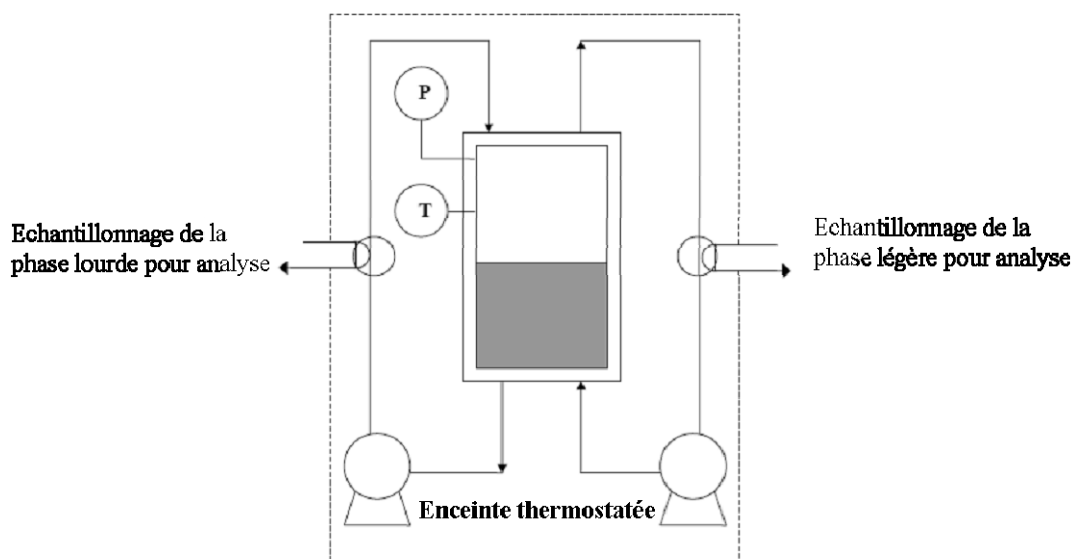


Figure 1.25. Dispositif de mesure basé sur la méthode dynamique en circuit fermé

▪ **Mode dynamique en circuit ouvert**

Cette méthode est différente de la précédente puisqu'il n'y a pas de recirculation. Ainsi, l'équilibre est atteint pendant l'injection des composés. Les composés sont mélangés via un mélangeur statique puis les extraits de la phase légère et de la phase lourde sont piégés pour être ensuite analysés.

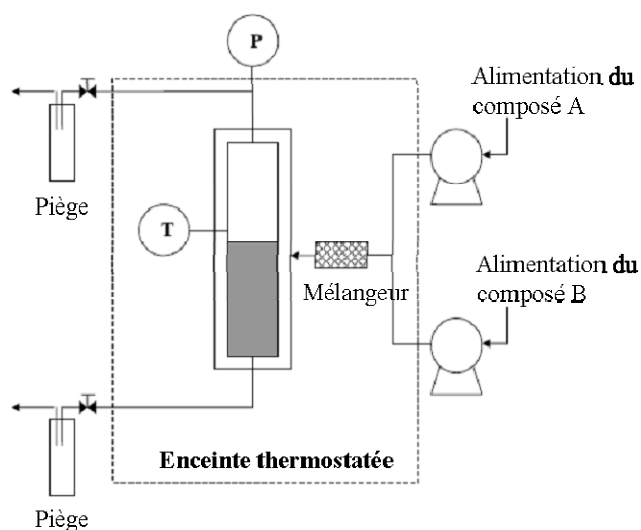


Figure 1.26. Dispositif de mesure basé sur la méthode dynamique en circuit ouvert

Par ailleurs, ce type de méthode est couramment utilisé pour la mesure de solubilité de composés solides dans les fluides supercritiques. L'équilibre est atteint en saturant la phase solide lors de l'injection continue du fluide supercritique (Figure 1.26.). Le temps de séjour du fluide doit être suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint. En effet, pour ce type de mesure, le fluide supercritique circule en continu à travers deux (Van Leer et Paulaitis, 1980) ou trois cellules (Sauceau *et al.*, 2000) dans lesquels est initialement entreposé le soluté à étudier (Figure 1.27.). Après son passage dans le dernier compartiment, le fluide saturé en soluté est détendu jusqu'à pression atmosphérique par le biais d'une vanne préchauffée, et en aval de laquelle circule un solvant de manière à ne pas recristalliser le soluté dans celle-ci. Cette vanne sert également à contrôler la pression dans l'ensemble des cellules par le débit du fluide et la perte de charge générée par son écoulement. En aval de celle-ci, le composé est piégé et quantifié précisément par pesée ou analyse chromatographique. Puis le volume de gaz est évacué et quantifié via un gazomètre placé à la sortie du piège.

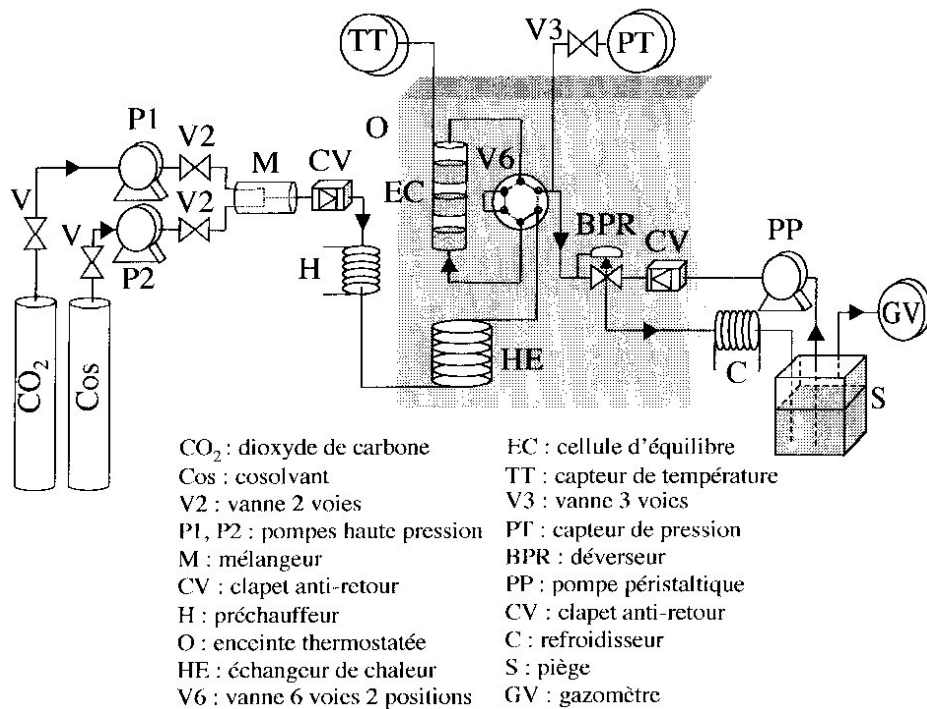


Figure 1.27. Dispositif de mesure de solubilité de composés solides en milieu supercritiques (Sauceau *et al.*, 2001)

1.3.1.3 Comparaisons et analyse critique des méthodes

Le principal intérêt des méthodes synthétiques est de pouvoir maîtriser précisément la composition du mélange. La détermination des équilibres de phases s'effectue visuellement au point de bulle (apparition de la 1^{ère} bulle de gaz) et de rosée (disparition de la dernière goutte de liquide) du mélange, c'est-à-dire à la transition de phase à P et T entre la zone diphasique (L-V) et la zone monophasique. De plus, à partir de la connaissance du volume de la cellule, il est possible de déterminer la densité du mélange à l'équilibre. Cependant, d'une manière générale, les protocoles opératoires de ces méthodes sont relativement lourds et nécessitent des précautions particulières lors du chargement de la cellule contrairement aux méthodes analytiques. L'intérêt de ces méthodes est de pouvoir déterminer simultanément les compositions des phases à l'équilibre par différentes méthodes analytiques *in situ* ou par prélèvement, à P et T fixées. Elles permettent ainsi d'obtenir facilement la représentation spatiale P-T-x-y des équilibres de phases L-V (x et y étant respectivement les compositions de des phases liquide et vapeur). L'inconvénient par rapport aux méthodes synthétiques est que l'échantillonnage doit être représentatif de la composition de la phase à analyser, sans perturber l'équilibre thermodynamique (cas des méthodes statiques). En effet, selon la stabilité thermodynamique de certains mélanges, il peut s'avérer difficile de réaliser un prélèvement à pression et à température constantes. Dans ce cas précis, l'utilisation des méthodes dynamiques est préférable et permet d'échantillonner et d'analyser la composition des phases circulant en continu dans une boucle ouverte ou fermée. Toutefois, ces méthodes nécessitent de maîtriser précisément la circulation des phases afin de ne pas altérer l'équilibre thermodynamique.

Par ailleurs, on notera que les méthodes analytiques utilisant des outils de chromatographie et de spectroscopie nécessitent un travail préalable de mise au point des méthodes d'analyse. Les méthodes d'analyse gravimétrique sont plus faciles à mettre en œuvre et consiste à peser l'échantillon prélevé. Dans le cas d'un mélange binaire, en réalisant une détente de la cellule de prélèvement, on parvient à séparer les deux constituants et à peser l'un d'eux dans les conditions ambiantes. Par différence, on obtient ainsi la composition du composé le plus volatil, gazeux dans les conditions ambiantes, tel que le CO₂ (Kordikowski *et al.*, 1995 ; Venter *et al.*, 2007). Il est également possible de mesurer la composition en CO₂ des phases en utilisant des débitmètres en aval de la cellule de prélèvement (Weidner *et al.*, 1997 ; Kokot *et al.*, 1999). Ce type de dispositif est bien adapté pour l'analyse de la composition de la phase lourde (liquide) mais peu précis concernant la phase légère. En effet, dans le cas de mélanges

binaires tels que PEG-CO₂ et Beurre de cacao-CO₂, la solubilité des polymères et des lipides étant relativement faible dans le CO₂, il est donc difficile de les quantifier avec précision. Afin d'améliorer la séparation et par conséquent la précision des mesures, il est envisageable de placer un piège entre la cellule de prélèvement et le débitmètre. Ce piège contient une solution (solvant organique ou eau) qui est ensuite analysée par chromatographie (Rajasingam *et al.*, 2004) ou spectroscopie (Gourgouillon et Da Ponte, 1999).

1.3.2 Méthodes de mesures de propriétés volumétriques

Les propriétés volumétriques (ou PVT) regroupent l'ensemble des propriétés liées au volume (V) d'un fluide à une pression (P) et une température (T) données telles que la masse volumique, le volume molaire, la compressibilité et l'expansion volumique. La connaissance de ces propriétés est indispensable en vue du développement et du dimensionnement d'un procédé. Elles apportent des informations sur les interactions intermoléculaires, permettant ainsi de mieux comprendre le comportement macroscopique du fluide. D'autre part, l'obtention de ces données volumétriques est essentielle pour la détermination de propriétés thermodynamiques spécifiques telles que l'enthalpie et la capacité calorifique. Ces données sont utilisées pour l'évaluation énergétique d'un procédé et requièrent l'utilisation d'équations d'état.

Les techniques de mesures de propriétés PVT sont décrites de manière très approfondie dans la littérature (Tekac *et al.*, 1985) et sont classées en deux catégories : les méthodes directes et indirectes. Pour les méthodes directes, l'une des trois variables P , V et T est mesurée en fonction des deux autres : en général V à P et T fixées. Les méthodes indirectes consistent à effectuer une mesure spécifique permettant de déduire les propriétés volumétriques du fluide. Ce paragraphe sera consacré à la description des principales techniques de caractérisation de propriétés PVT de corps purs et de mélanges multiphasiques.

1.3.2.1 Méthodes directes

- **Piézomètres**

L'utilisation des piézomètres consiste à mesurer à une température donnée, la variation de volume d'une quantité de fluide soumis à une pression extérieure. La propriété mesurée est la compressibilité isotherme (χ_T), définie telle que :

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.24)$$

La connaissance de la masse exacte du fluide permet de déterminer sa masse volumique. Les piézomètres couramment utilisés sont ceux à volume variable. Ils sont constitués d'une cellule surmontée d'un piston. Un capteur de déplacement permet de mesurer la variation de volume de la cellule. De nombreuses techniques s'apparentent aux piézomètres telles que les techniques synthétiques de mesures d'équilibres de phases (décrites au paragraphe 1.3.1.1.), permettant de déterminer la masse volumique du fluide à partir de la connaissance de la composition du mélange (monophasique) et du volume de la cellule. Il en est de même pour les techniques analytiques statiques. Rahman et Barrufet (1995) ont développé un dispositif original de mesure simultanée de propriétés PVT et d'équilibres de phase d'un mélange d'hydrocarbures (Figure 1.28.).

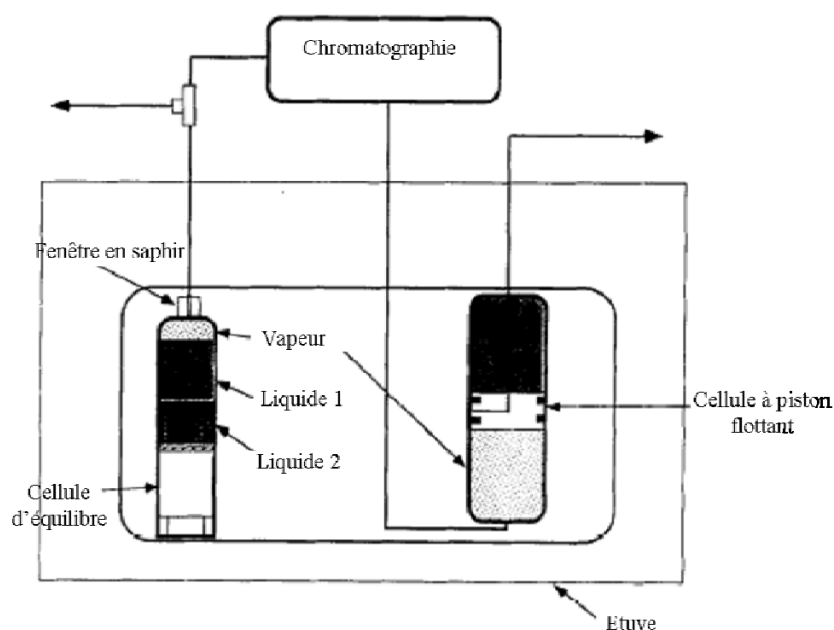


Figure 1.28. Dispositif expérimental de mesures PVT et d'équilibre de phase (Rahman et Barrufet, 1995)

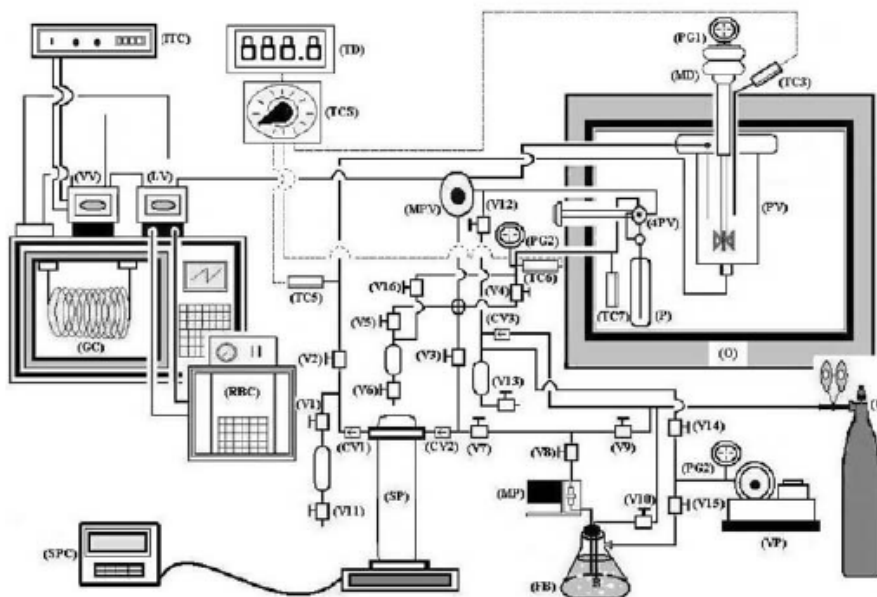
Il est équipé d'une cellule à volume variable, dans laquelle est préparé le mélange, et connectée à une cellule à piston flottant servant à mesurer le volume d'une phase prélevée. Le prélèvement s'effectue à pression constante : la diminution du volume de la cellule d'équilibre est compensée par le déplacement du piston flottant de la deuxième cellule, fonctionnant ainsi comme une seringue. Par ailleurs, lors de ce prélèvement, la phase est échantillonnée (sans

perturbation de l'équilibre thermodynamique) pour analyser sa composition par chromatographie en phase gazeuse. De plus, la cellule d'équilibre est équipée d'une fenêtre en saphir permettant de suivre visuellement l'évolution du prélèvement de manière à ne pas entraîner la phase inférieure. Cette opération est effectuée pour chaque phase du mélange et permet ainsi de déterminer leur composition et leur volume.

▪ **Pycnomètres**

L'utilisation des pycnomètres permet de déterminer la masse volumique d'un fluide, à P et T données, à partir de la mesure de la masse exacte de fluide contenue dans une cellule de volume précisément connu. Cette cellule est généralement suspendue à une balance électronique (ou microbalance) dans une enceinte thermostatée.

Washington et Kabadi (2007) ont développé un dispositif (Figure 1.29.) permettant la caractérisation simultanée des propriétés PVT et des équilibres de phase du mélange binaire Acétate d'éthyle -CO₂ dans une gamme de température de 298 à 353 K et de pression de 0.1 à 14 MPa.



Legend

(GC) Gas Chromatograph; (O) Oven; (SPC) Syringe Pump Controller; (SP) Syringe Pump; (FB) Feed Bottle; (RBC) Refrigerated Bath; (ITC) Temperature Controller; (4PV) 4-Port Valve; (TD) Thermocouple Display; (TCS) Rotary Thermocouple Selector; (V#) Valves; (MPV) Multi-Port/Position Valve; (VV) Vapor Sampling Valve; (TC#) Thermocouples; (LV) Liquid Sampling Valve; (MP) Metering Pump; (CV#) Check Valves; (PG#) Pressure gauge; (PV) Pressure Vessel; (MD) MagneDrive

Figure 1.29. Dispositif expérimental de mesures PVT et d'équilibre de phase (Washington et Kabadi, 2007)

Il est équipé d'une cellule d'équilibre (PV) et d'un pycnomètre (P) placés dans une enceinte thermostatée (O). La cellule (PV) est initialement chargée en acétate d'éthyle puis alimentée en CO₂ par le biais d'une pompe seringue (SP). Cette pompe permet également de compenser la chute de pression lors de l'échantillonnage de la phase liquide pour la mesure de la masse volumique et pour l'analyse de sa composition par chromatographie. Dès lors que le pycnomètre est rempli, celui-ci est isolé puis déconnecté pour effectuer la pesée.

1.3.2.2 Méthodes indirectes

▪ Mesure de flottabilité

La méthode de mesure est basée sur le principe d'Archimède et consiste à mesurer la flottabilité d'un corps immergé dans un fluide. Cette force de flottabilité dépend du volume de ce corps, de sa masse volumique et de celle du fluide. La mesure de flottabilité peut être réalisée par la pesée d'un corps solide en métal (Tegetmeier *et al.*, 2000) ou en verre (Seifried et Temelli, 2009) immergé dans un fluide au moyen d'une balance hydrostatique.

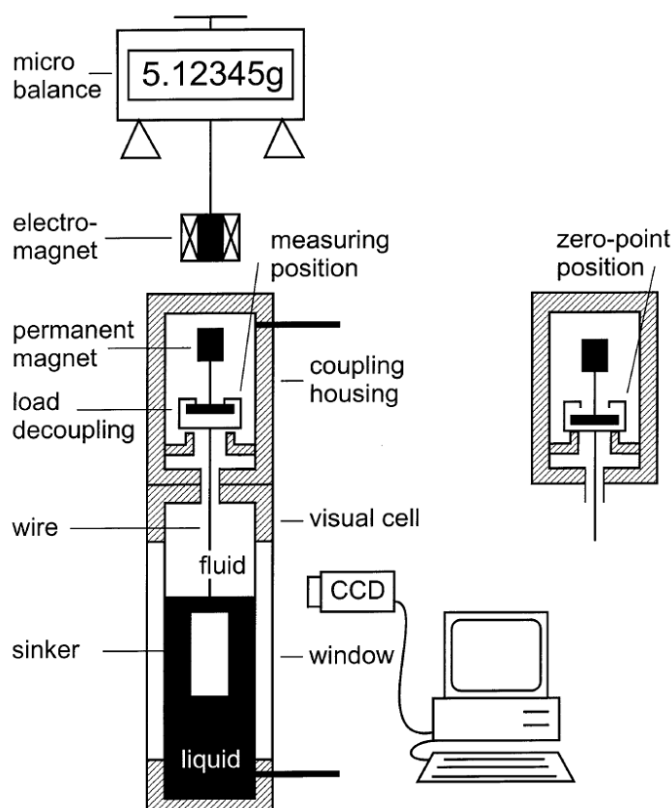


Figure 1.30. Dispositif expérimental de mesures PVT par mesure de flottabilité d'un corps solide (Tegetmeier *et al.*, 2000)

Le dispositif expérimental utilisé par Tegetmeier *et al.* est représenté sur la Figure 1.30. La cellule est équipée de fenêtres en saphir permettant de mesurer le volume de fluide déplacé par le corps immergé mais également de suivre l'évolution de l'expansion volumique de la phase liquide en fonction de la pression. Tegetmeier *et al.* ont mesuré la masse volumique des huiles de palme et de maïs saturées en CO₂. Seifried et Temelli (2009) ont utilisé un dispositif de mesure similaire pour la mesure de l'expansion volumique et de la masse volumique d'huiles de poisson saturées en CO₂.

▪ **Mesure de la vitesse du son**

La mesure de la vitesse du son dans un fluide (v_{son}) peut-être reliée à la compressibilité isentropique (χ_s) et à la masse volumique de ce fluide telles que :

$$\chi_s = (\rho \cdot v_{son}^2)^{-1} \quad (1.25)$$

$$\text{avec } \chi_s = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (1.26)$$

Le réarrangement de l'équation 1.25 permet de calculer la densité du fluide à P et T données (Whalley, 1975) :

$$\rho(T, P) = \rho(T, P_0) + \int_{P_0}^P v_{son}^{-2} dP + T \int_{P_0}^P \left(\frac{\alpha_P^2}{C_p} \right) dP \quad (1.27)$$

$$\text{avec } \alpha_P = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.28)$$

$\rho(T, P_0)$ est la densité du fluide à pression atmosphérique, α_P est le coefficient d'expansion isobare (ou de dilatation) du fluide, relatif à la variation de volume du fluide à pression constante, engendrée par une variation de température (équation 1.28). C_p est la capacité calorifique du fluide à pression constante. L'évaluation de la première intégrale de l'équation 1.27 est obtenue à partir des mesures acoustiques. La deuxième intégrale peut être calculée par différentes méthodes d'approximation. Zevnik *et al.* (2006) ont mesuré l'évolution de la vitesse du son dans le CO₂ et par conséquent de la masse volumique dans une gamme de pression et de température autour du point critique. Il s'avère que la variation brusque du

coefficient d'absorption du son est significative d'une transition de phase. Ce type de méthode a été utilisé par Kordikowski et Poliakoff (1998) pour la mesure d'équilibre de phase de mélanges binaires et ternaires composés de fluides frigorigènes (R23, R32, R314a), de CO₂ et/ou d'éthane. Par ailleurs, ce type de méthode a permis de confirmer le comportement de type I des équilibres de phase des mélanges binaires CO₂-Fluides frigorigène (cf. paragraphe 1.1.5.2.). Les mesures acoustiques sont donc particulièrement bien adaptées pour les mesures d'équilibres de phases de ces mélanges ainsi que les coupes pétrolières (Wang *et al.*, 1990 ; Daridon *et al.*, 1998 ; Carrier *et al.*, 2000) dont la caractérisation visuelle est rendue difficile en raison de la faible différence de densités des phases coexistantes et de l'opacité de ces mélanges.

▪ **Mesure de période d'oscillation**

La technologie du tube vibrant s'avère être une des méthodes indirectes les plus courantes pour la mesure de la masse volumique d'un fluide sous pression. L'élément principal de ce type de densimètre est un tube en U dont les deux extrémités (Entrée/Sortie du fluide) sont fixées dans une masse immobile. Le principe de mesure est basé sur la détermination de la période d'oscillation de la partie en U du tube, soumise à une excitation électromagnétique (Figure 1.31.).

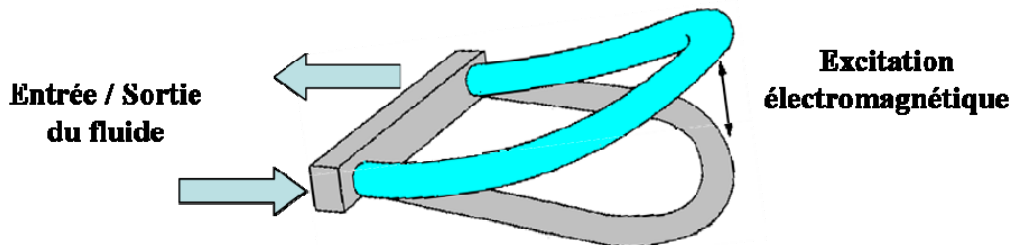


Figure 1.31. Schéma de principe du densimètre à tube vibrant

D'après Kratky *et al.* (1969), la caractérisation du comportement mécanique du tube en réponse à l'excitation permet de relier directement la densité du fluide à la période d'oscillation tel que :

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_o + V\rho}{K}} \tag{1.29}$$

τ est la période d'oscillation du tube (s), m_0 est la masse propre du tube (kg), V est le volume interne du tube et K représente la constante de raideur du tube (assimilé à un ressort) (N.m^{-1}). Cette technologie est développée et commercialisée par la société Anton-Paar depuis une vingtaine d'années. Par ailleurs, de nombreux travaux ont été consacrés à la mesure de la masse volumique des phases coexistantes de mélanges de nature chimique très variée tels que :

- Mélanges d'hydrocarbures (Boned *et al.*, 2003, Rivollet, 2005).
- Mélanges de fluides frigorigènes (Tanaka *et al.*, 1994 ; Bouchot et Richon, 2001)
- Mélanges Lipides- CO_2 : Huile de Palme (Lockemann *et al.*, 1995), Beurre de cacao (Venter *et al.*, 2007), Acétate d'isopropyle (Kodama *et al.*, 2008)
- Mélanges Solvant- CO_2 : DMSO (Kordikowski *et al.*, 1995), Ethanol, Acétone, Dichlorométhane (Stievano et Elvassore, 2005), Butanol (Zuniga-Moreno *et al.*, 2007).

Dans ce qui suit, nous aborderons la description de trois méthodes de détermination de la masse volumique d'un fluide à partir de la période de vibration du tube :

a) Méthode discrète

Cette méthode est celle préconisée par le fabricant de l'appareil et la plus employée. Elle consiste à utiliser deux fluides de référence dont les propriétés volumétriques sont connues.

Le réarrangement mathématique de l'équation 1.29 conduit à l'équation suivante :

$$\rho_{(T,P)} = A \tau_{(T,P)}^2 - B \quad (1.30)$$

$$\text{avec } A = \frac{K}{4\pi^2 V} \quad \text{et} \quad B = \frac{m_0}{V} \quad (1.31)$$

A et B sont les constantes d'étalonnage de l'appareil à T et P données. Cet étalonnage permet ainsi de s'affranchir de la prise en compte de l'évolution du volume du tube et de sa constante de raideur en fonction des conditions de pression et de température. Ces constantes sont obtenues par comparaison des mesures de périodes d'oscillation sur les deux fluides de références 1 et 2 (en général l'eau et l'azote) avec leurs masses volumiques correspondantes :

$$A = \frac{\rho_{1(T,P)} - \rho_{2(T,P)}}{(\tau_{1(T,P)})^2 - (\tau_{2(T,P)})^2} \quad (1.32)$$

$$B = \frac{(\tau_{2(T,P)})^2 \rho_{1(T,P)} - (\tau_{1(T,P)})^2 \rho_{2(T,P)}}{(\tau_{1(T,P)})^2 - (\tau_{2(T,P)})^2} \quad (1.33)$$

Le fluide 1 est défini comme le fluide de référence dont la masse volumique est plus importante que le fluide 2 dans tout le domaine de température et de pression de l'étalonnage. Par ailleurs, les masses volumiques des fluides sont connues avec précision et tirées de la littérature. Ainsi, chaque couple de pression et de température, est associé à deux couples de masse volumique et de période d'oscillation : ceux des deux fluides de référence. Ainsi, les mesures de masse volumique d'un fluide doivent donc être réalisées dans les conditions opératoires les plus proches de l'étalonnage.

b) Méthode continue

Ce type de méthode permet de conserver le sens physique des caractéristiques physiques du tube vibrant dépendant des conditions de pression et de température telles que le volume du tube ($V_{(T,P)}$) et sa constante de raideur ($K_{(T,P)}$). La masse volumique est définie comme suit :

$$\rho_{(T,P)} = \left(\frac{K_{(T,P)}}{4\pi^2 V_{(T,P)}} \right) \tau_{(T,P)}^2 - \frac{m_0}{V_{(T,P)}} \quad (1.34)$$

Une approche empirique permettant de donner les formes mathématiques de $V_{(T,P)}$ et $K_{(T,P)}$ a été proposée par Lagourette *et al.* (1992). Ces derniers ont développé cette méthode en utilisant l'eau comme fluide de référence et le vide.

c) Méthode de caractérisation du comportement mécanique du tube

Cette méthode semi-empirique FPMC (Forced Path Mechanical Calibration) a été développée par Bouchot et Richon (2001) en utilisant l'eau comme fluide référence et le vide. Ils ont proposé un modèle du comportement mécanique du tube, formulant l'évolution des déformations du tube en fonction de la pression et de la température tel que :

$$\rho_{(T,P)} = \left(\frac{m_0}{V_{(T,P)}} \right) \left(\frac{K_{(T,P)}}{K_0} \cdot \frac{\tau_{(T,P)}^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (1.35)$$

$$\text{avec } V_{(T,P)} = L_{00} \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot \exp\left(\int_0^T \alpha(T) dT + \gamma_T P\right) \quad (1.36)$$

$$\text{et } \frac{K_{(T,P)}}{K_0} = \frac{\Delta r_{(T,P)}^4}{\Delta r_0^4} \cdot \exp(-3\gamma_T P) \quad (1.37)$$

La forme mathématique de l'équation 1.35 est tirée des équations 1.29 et 1.34. τ_0 est la période d'oscillation du tube à 273 K et à la pression du vide. Le volume du tube $V_{(T,P)}$ est déterminé par rapport à la section interne et la longueur de référence du tube (L_{00}) sous vide à 273 K, en tenant compte de la dilatation et de l'expansion du tube exprimées respectivement par le coefficient de dilatabilité linéique (α) et du coefficient d'expansion (γ_T). La constante de raideur du tube est déterminée par le théorème d'Huygens impliquant que le moment d'inertie (résistance du tube soumis à une rotation ou une flexion) est proportionnel à la différence entre le rayon intérieur (r_i) et extérieur (r_e) du tube. $\Delta r_{(T,P)}$ et Δr_0 sont respectivement les différences de rayon à P et T données et sous vide à 273 K. Nous ne détaillerons pas ici le calcul des rayons du tube, déterminés en considérant les déformations radiales et tangentielles à partir des caractéristiques mécaniques du matériau (Hastelloy C270) telles que le coefficient de Poisson, le module de Young, le coefficient de dilatabilité linéique et les rayons nominaux du tube. L'expression finale de la masse volumique déterminée par cette méthode est la suivante :

$$\rho_{(T,P)} = \left(\frac{m_0}{L_{00} \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot \exp\left(\int_0^T \alpha(T) dT + \gamma_T P\right)} \right) \left(\frac{\Delta r_{(T,P)}^4}{\Delta r_0^4} \cdot \exp(-3\gamma_T P) \cdot \frac{\tau_{(T,P)}^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (1.38)$$

L'étalonnage sur un seul fluide de référence, en l'occurrence l'eau, permet la détermination de deux paramètres, $\frac{m_0}{L_{00}}$ et γ_T . Ces paramètres ne dépendent que de la température. Par conséquent, la détermination de la masse volumique d'un fluide à P et T données par cette méthode nécessite seulement un étalonnage à température constante sur le fluide de référence dans la gamme de pression de l'étude. Des travaux menés sur les mesures simultanées des

équilibres de phases et des propriétés volumétriques par cette méthode semi-empirique (Bouchot et Richon, 2001 ; Rivollet, 2005), ont montré qu'il était possible d'acquérir près de 3000 mesures PVT par heure pour une température donnée. En outre, l'analyse de l'évolution de la période d'oscillation en fonction de la pression ou de la température pour un mélange donné permet de détecter aisément les transitions de phases et de déterminer ainsi avec précision les points de bulle et de rosée (limites de la zone d'équilibre Liquide-Vapeur).

1.3.3 Méthodes de mesures de la viscosité

La viscosité est une propriété de transport qui joue un rôle fondamental dans certains processus physico-chimiques tels que le transfert de chaleur et le transfert de matière, impliqués dans tous les procédés. En outre, elle est nécessaire pour la conception et l'optimisation de procédés de mise en forme de polymère tels que l'extrusion (Sauceau *et al.*, 2007), le moussage (Jacobsen et Pierick, 2001, Tomasko *et al.*, 2009 ; Reverchon *et al.*, 2009) et la synthèse de nanoparticules (Vitoux *et al.*, 2009). Ce paragraphe est consacré à la description des différentes méthodes de mesure de la viscosité sous pression : les viscosimètres capillaires, rotationnels, à corps chutant et vibrant.

1.3.3.1 Rappels

- **Définition de la viscosité**

La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler. Considérons l'écoulement d'un fluide entre deux plans parallèles et infinis : l'un des plans est immobile et l'autre se déplace à une vitesse uniforme sous l'action d'une force tangentielle F_y . Ce déplacement engendre un mouvement de cisaillement des couches de fluides les unes par rapport aux autres sans qu'il y ait transfert de matière.

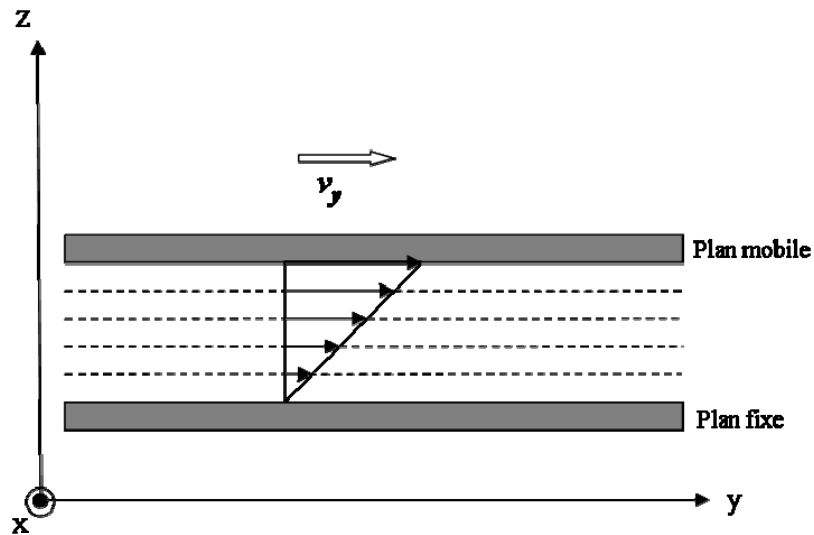


Figure 1.32. Ecoulement de cisaillement d'un fluide entre deux plans

On définit la contrainte de cisaillement (σ) comme l'ensemble des forces de cisaillement (F_y) rapporté à l'unité de surface dA sur laquelle elles s'exercent, telle que :

$$\sigma = \frac{dF_y}{dA} = \mu \frac{dv_y}{dz} \quad (1.39)$$

soit $\sigma = \mu \dot{\gamma}$ (1.40)

avec $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ et $\gamma = \frac{dy}{dz}$ (1.41)

μ est la viscosité dynamique (Pa.s) et $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement (s^{-1}).

▪ **Comportements rhéologiques des fluides**

D'une manière générale, le comportement rhéologique des fluides peut se définir par la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + C \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.42)$$

σ_0 est le seuil de cisaillement, C est l'indice de consistance et n et l'indice de comportement.

Le Tableau 1.13. et la Figure 1.33. présentent les principaux comportements rhéologiques des fluides tels que :

- Les fluides newtoniens, dont la contrainte de cisaillement évolue linéairement avec la vitesse de cisaillement. De plus, la viscosité reste constante quelle que soit la vitesse de cisaillement. C'est le cas par exemple de l'eau et de la glycérine.
- Les fluides de Bingham, qui sont des fluides newtoniens particuliers ne s'écoulant qu'à partir d'une contrainte de seuil (σ_0). C'est le cas par exemple de la pâte à dentifrice et de la peinture à l'huile.
- Les fluides rhéofluidifiants, dont la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement. C'est le cas de la majorité des polymères fondus, des ciments et des colles.
- Les fluides rhéoépaississants, dont la viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement. C'est un comportement peu fréquent comme c'est le cas pour la maïzena dans l'eau et des solutions d'amidon.

Tableau 1.13. Caractéristiques des comportements rhéologiques

Comportement	τ_0	n
Newtonien	0	1
Bingham	$\neq 0$	1
Rhéofluidifiants	0	< 1
Rhéocépaississants	0	> 1

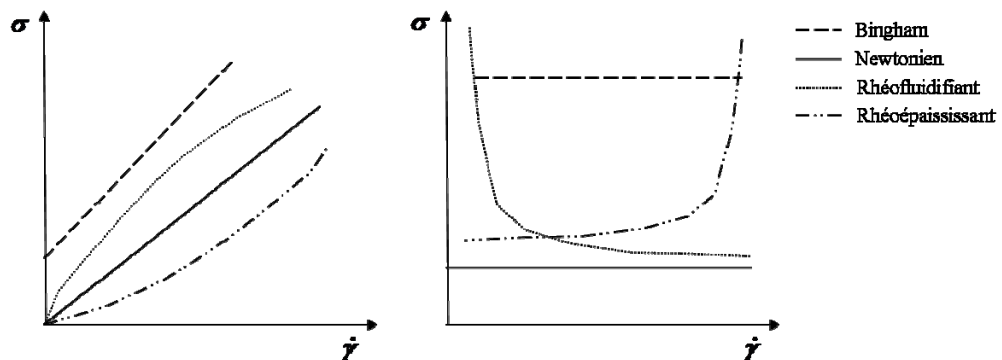


Figure 1.33. Rhéogrammes caractéristiques des différents comportements

1.3.3.2 Viscosimètres à tube capillaire

Le principe de ce type de viscosimètre représenté sur la Figure 1.34., est basé sur l'application de l'équation de Poiseuille permettant de calculer la viscosité d'un fluide s'écoulant dans un tube circulaire de faible section :

$$\mu = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8QL} \quad (1.43)$$

R est le rayon du tube (m), ΔP est la chute de pression le long du tube (Pa), Q est le débit volumique du fluide ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et L est la longueur du tube. Cependant, pour une meilleure précision des mesures, il est nécessaire d'introduire des termes correctifs permettant de prendre en considération la variation d'énergie cinétique ainsi que les effets dus aux extrémités du capillaire. L'équation 1.43 devient ainsi :

$$\mu = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8Q(L + n \cdot a)} - \frac{m \cdot \rho \cdot Q}{8\pi(L + n \cdot a)} \quad (1.44)$$

n et m sont respectivement les facteurs correctifs d'extrémité et d'énergie cinétique. Ces paramètres sont généralement déterminés expérimentalement lors de l'étalonnage du viscosimètre. A noter que l'équation 1.44 s'applique seulement si :

- Le capillaire est droit et de section circulaire et uniforme.
- Le fluide est newtonien et incompressible.
- La température et la pression du fluide sont maintenues constantes.
- La vitesse du fluide est constante et suit une distribution parabolique.
- L'écoulement du fluide est laminaire.

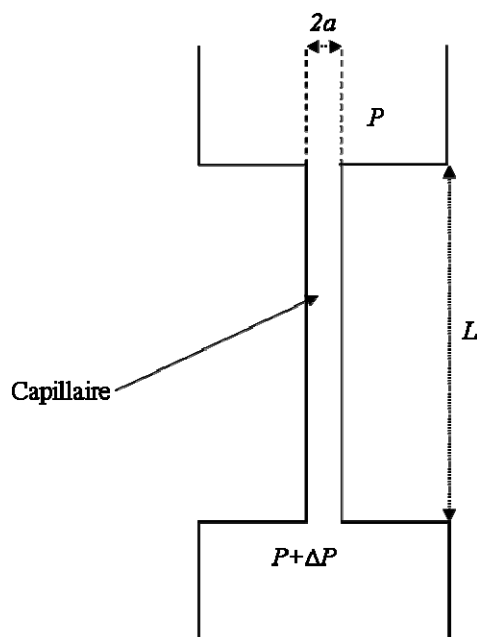


Figure 1.34. Schéma de principe d'un viscosimètre capillaire

D'autres corrections peuvent être prises en compte dans l'équation 1.44, comme celles liées à la forme du capillaire si celui-ci est enroulé, au comportement non-newtonien et aux conditions d'écoulement du fluide. Le Tableau 1.14. regroupe un ensemble de travaux réalisés avec cette technique sous haute pression.

Tableau 1.14. Récapitulatif des études réalisées par viscosimétrie capillaire

Systèmes étudiés	Conditions opératoires	Références
Acide Pélargonique-CO ₂ , Acide Pélargonique-C ₂ H ₆ , Acide Oléique-CO ₂ , Acide Oléique-C ₂ H ₆ , Acide Linoléique-CO ₂ , Acide Linoléique- C ₂ H ₆	2 à 14 MPa 313 à 353 K	Peter et Jacob (1991)
Acide Oléique-CO ₂ , Acide Linoléique-CO ₂ , Oléate de Méthyle- CO ₂ , Linoléate de Méthyle- CO ₂ , MGLA-CO ₂	8 à 35 MPa 313 et 333 K	Kashulines <i>et al.</i> (1992)
Acide Pélargonique-CO ₂ , Acide Oléique-CO ₂ , Acide Linoléique-CO ₂ , Acide stéarique-CO ₂	2 à 20 MPa 313 à 353 K	Blaha-Schnabel <i>et al.</i> (1996)
Acide Oléique-CO ₂ , Oléate de Méthyle-CO ₂	11,5 à 30 MPa 313 à 333 K	Yener <i>et al.</i> (1998)
MGLA-CO ₂ , Oléate de Méthyle-CO ₂	10,6 à 35 MPa 313 K	Tuan <i>et al.</i> (1999)
PMMA- CO ₂ , PVDF-CO ₂ , PP- CO ₂ , PE-CO ₂	jusqu'à 30 MPa et 523 K	Royer <i>et al.</i> (2001)
PE-CO ₂	4 à 7 MPa 493 à 543 K	Nobelen <i>et al.</i> (2006)

Ce type de viscosimètre convient bien pour la caractérisation de fluides peu visqueux. Cependant, Royer *et al.* (2001) et Nobelen *et al.* (2006) ont adapté cette technique pour la mesure de viscosité de polymères fondus saturés en CO₂ en utilisant un capillaire à la sortie de la filière d'une extrudeuse. Le schéma de principe du dispositif (Extrusion Slit Die Rheometer) est représenté sur la Figure 1.35.

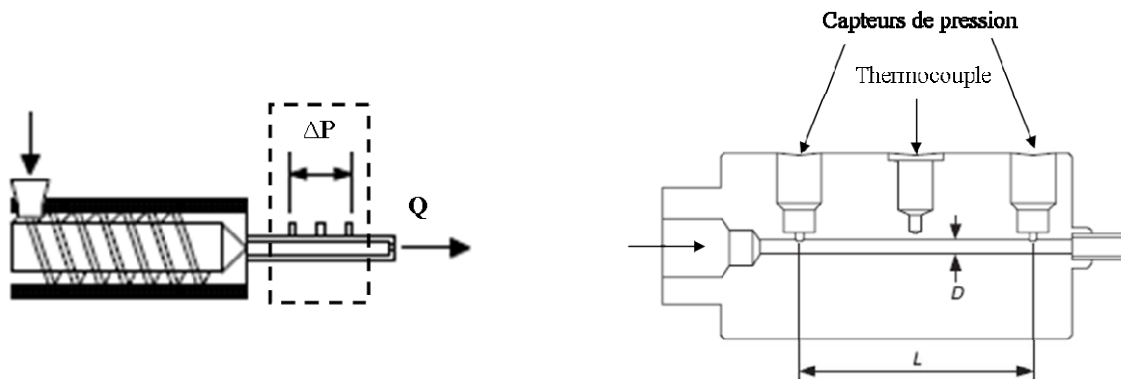


Figure 1.35. Viscosimètre capillaire adapté en sortie de filière d'une extrudeuse

La viscosité du polymère est déterminée à partir des mesures de la différence de pression (ΔP) sur une longueur L et du débit de polymère dans le tube capillaire (Bird *et al.*, 1987) telle que:

$$\mu = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (1.45)$$

$$\text{avec } \sigma = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{R}{2} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (1.46)$$

1.3.3.3 Viscosimètres à corps chutant

Le principe de fonctionnement de ce type de viscosimètre consiste à faire chuter un corps dans un milieu homogène. La viscosité est déterminée en mesurant le temps de chute d'un corps solide, généralement une bille ou un cylindre, sous l'influence de la gravité.

- **Viscosimètre à chute de bille**

Le principe de ce type de viscosimètre est basé sur l'application de la loi de Stokes, en considérant une sphère rigide chutant à vitesse constante dans un tube rempli d'un fluide

homogène. En régime stationnaire, l'équilibre des forces exercées sur la bille se traduit par:

$$\frac{4}{3}R_b^3(\rho_b - \rho_f)g - 6\pi\mu_f R_b v_b = 0 \quad (1.47)$$

R_b est le rayon de la bille, v_b est la vitesse terminale de chute de bille, ρ_b et ρ_f sont respectivement la masse volumique de la bille et du fluide et μ_f est la viscosité du fluide.

A noter que cette relation est valable seulement si :

- Le fluide est newtonien et incompressible.
- L'écoulement de la bille est permanent et « rampant » ($Re < 1$).
- La hauteur de fluide est infinie
- Il n'y a pas de glissement à la surface de la bille.

L'équation 1.47 permet ainsi d'exprimer la viscosité du fluide telle que :

$$\mu_f = \frac{2R_b^2 g (\rho_b - \rho_f)}{9v_b} \quad (1.48)$$

En réalité, il est relativement difficile d'obtenir expérimentalement des nombres de Reynolds (Re) inférieurs à 1. Il est donc nécessaire d'apporter une correction (f_c) sur la force de traînée en tenant compte des effets d'inertie et des effets de bord dus à la paroi du tube contenant le fluide, tel que :

$$F' = F \cdot f_c = 6\pi\mu_f R_b v_b f_c \quad (1.49)$$

On définit ainsi le terme correctif f_c :

$$f_c = K_p \cdot K_i \quad (1.50)$$

K_p est le facteur correctif lié aux effets dus à la paroi et K_i est le facteur correctif lié aux effets d'inertie. K_p est fonction du rapport du diamètre de la bille et du tube (d_b/D), tenant ainsi compte ainsi de la géométrie du dispositif. K_i correspond au coefficient de traînée et est exprimé en fonction du nombre de Reynolds (Tableau 1.15.)

Tableau 1.15. Expressions du coefficient de traînée K_i en fonction de la gamme de Re

$Re \ll 1$	$0 < Re < 1$	$Re < 800$
$K_i = \frac{24}{Re}$	$K_i = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re \right)$	$K_i = \frac{24}{Re} \left(1 + 0.15 Re^{0.687} \right)$

$$Re = \frac{2\rho_f R_t v_f}{\mu_f} \quad (1.51)$$

R_t est le rayon du tube. Cette équation 1.51 est justifiée au chapitre 2 par les relations 2.30 et 2.31. Dans la pratique, on mesure la vitesse terminale de chute par la mesure du temps de chute (t) de la bille sur une longueur L . La mesure s'effectue par l'utilisation de systèmes de détection (électromagnétique ou optiques) du passage de la bille. L'expression de la viscosité du fluide devient alors :

$$\mu_f = \frac{2R_b^2 g (\rho_b - \rho_f) \cdot t}{9L \cdot f_c} = \phi \cdot (\rho_b - \rho_f) \cdot t \quad (1.52)$$

ϕ est la constante d'appareillage déterminée par étalonnage avec un fluide de référence.

Par ailleurs, un dispositif très original a été développé par Royer *et al.* (2002). Il consiste à mettre en lévitation une bille d'acier placée dans un tube et soumise à un champ magnétique. Le mouvement vertical du tube permet de générer un écoulement de cisaillement du fluide. Ainsi, la bille tendrait à se déplacer si aucune force n'était exercée à la surface de la bille. Le champ magnétique nécessaire pour maintenir en position fixe la bille est donc directement relié à la viscosité du fluide.

▪ **Viscosimètre à cylindre chutant**

Ce type de viscosimètre est composé d'un cylindre circulaire tombant sous l'influence de la gravité dans un tube cylindrique coaxial. En considérant un cylindre chutant à vitesse constante dans un tube rempli d'un fluide homogène, l'expression la viscosité du fluide en fonction de la longueur du tube et du temps de chute du cylindre est :

$$\mu_f = \frac{\left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_c}\right)}{\xi} \cdot t \quad (1.53)$$

$$\text{avec } \xi = \frac{2\pi L_c L}{m_c g \left[\ln\left(\frac{R_c}{R_t}\right) - \frac{R_c^2 + R_t^2}{R_c^2 - R_t^2} \right]} \quad (1.54)$$

m_c est la masse du cylindre, ρ_c est la masse volumique du cylindre, R_c et L_c sont respectivement le rayon et la longueur du cylindre, R_t et L_t sont respectivement le rayon et la longueur du tube. ξ représente la constante de l'appareillage. En général, ξ est déterminé expérimentalement par étalonnage avec un fluide de référence.

Le Tableau 1.16. regroupe un ensemble de travaux dédiés à la mesure de viscosité sous pression par chute de bille et de cylindre.

Tableau 1.16. Récapitulatif des études réalisées par viscosimétrie à corps chutant

Systèmes étudiés	Corps chutant	Conditions opératoires	Références
PDMS-CO ₂	Bille	1 à 3 MPa et 298 K	Bae et Gulari (1997)
Polystyrène-methylcyclohexane	Cylindre	jusqu'à 35 MPa et 400 K	Yeo et Kiran (1999)
Méthane-Décane	Cylindre	jusqu'à 140 MPa et 393 K	Daugé <i>et al.</i> (2001)
Mélanges d'hydrocarbures	Cylindre	jusqu'à 100 MPa et 353 K	Boned <i>et al.</i> (2003)
PMMA-Acétone, PMMA-Acétone-CO ₂ , Caprolactone-Acétone-CO ₂	Cylindre	7 à 35 MPa 333 à 398 K	Liu <i>et al.</i> (2006)
bmimPF ₆ -CO ₂	Bille	10 à 30 MPa 308 à 318 K	Adamou (2006)
Huiles végétales	Cylindre	Jusqu'à 150 MPa	Schaschke <i>et al.</i> (2006, 2008)
Acétone-CO ₂ , Méthanol-CO ₂ , Ethanol-CO ₂	Cylindre	Jusqu'à 8 MPa 298 à 313 K	Sih <i>et al.</i> (2007 et 2008)

Ces deux techniques sont particulièrement fiables et précises pour les mesures de faibles viscosités allant de 0,2 à 25 mPa.s d'après la littérature. En revanche, les viscosimètres à corps chutant ne conviennent pas pour la caractérisation de fluides fortement visqueux en raison des longs temps de chute que cela engendre. Par ailleurs, des mesures de masse volumique du fluide sont nécessaires pour calculer la viscosité.

1.3.3.4 Viscosimètres à corps vibrants

Le principe de fonctionnement de ce type de viscosimètre consiste à caractériser les déformations d'un corps solide (un fil, une lame, un cristal) immergé dans un fluide. Ces déformations sont provoquées par des vibrations générées par un courant électrique alternatif.

- **Viscosimètre à fil vibrant**

Le principe est basé sur l'analyse de la réponse en fréquence aux oscillations transversales forcées d'un fil métallique, soumis à un champ magnétique B et immergé dans le milieu étudié (Figure 1.36.).

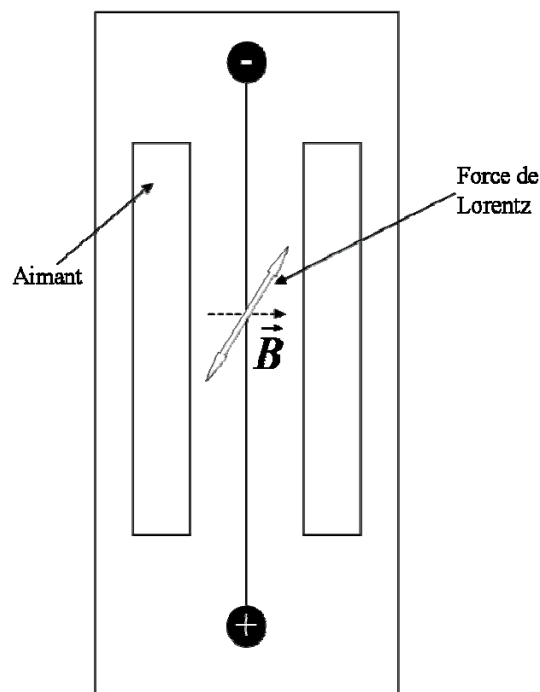


Figure 1.36. Schéma de principe d'un viscosimètre à fil vibrant

Le fil se comportant comme un diapason, est traversé par un courant électrique alternatif I dont la fréquence est voisine de la fréquence de résonance mécanique. Grâce au champ magnétique, le mouvement du fil initie une force électromotrice (force de Lorentz) induite à ses bornes correspondant à la quantité de mouvement détectée. Lors du balayage de la fréquence électrique, il est observé une résonance. Expérimentalement, on mesure cette fréquence de résonance dépendant de la masse volumique du fluide, qui permet de déterminer la viscosité de ce fluide tel que :

$$\mu_f = \frac{\pi a^2 \rho_f f}{2M^2} \quad (1.55)$$

a est le rayon du fil (m), f est la fréquence de vibration (Hz). La masse volumique du fluide ρ_f et la constante M sont obtenues par l'analyse des caractéristiques de la résonance des oscillations transversales du fil. Ainsi cette technique permet simultanément de déterminer la masse volumique et la viscosité.

▪ **Viscosimètre à cristal vibrant et lame vibrante**

Ces deux types de viscosimètres à corps vibrant ont un principe de fonctionnement similaire (Figure 1.37.). Cette technologie présente l'avantage par rapport au viscosimètre à fil vibrant de pouvoir être utilisée dans une très large gamme de viscosités entre 0,01 et 10^5 mPa.s.

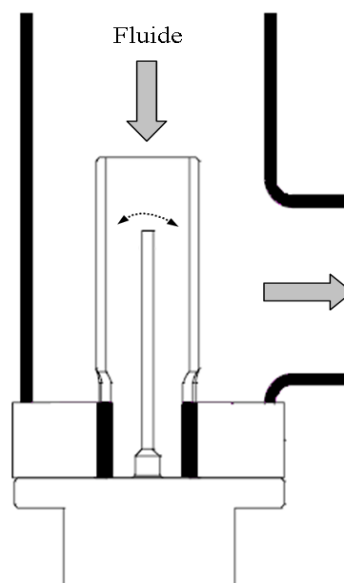


Figure 1.37. Schéma de principe d'un viscosimètre à cristal vibrant et à lame vibrante

Le principe repose sur le mouvement microscopique d'un cristal ou d'une tige métallique. L'équilibre thermodynamique du fluide n'est donc pas influencé. Le corps vibrant est un composé piézoélectrique, taillé en forme cylindrique, traversé axialement par un courant électrique. Il est constitué d'électrodes auxquelles est appliquée une tension sinusoïdale engendrant ainsi la vibration du corps solide par un mouvement de torsion. Ce dernier est immergé dans le milieu étudié, dans lequel se propage une onde de distorsion rapidement

atténuée en raison de son déplacement perpendiculaire à la surface du cristal. Les forces visqueuses exercées à cette surface modifient la fréquence de résonance du corps vibrant. Le traitement du signal est similaire à celui à celui du viscosimètre à fil vibrant, tenant compte des caractéristiques du corps vibrant et permettant ainsi de déduire la viscosité du fluide tel que :

$$\mu_f = \left(\pi \cdot \frac{f}{\rho_f} \right) \left[\left(\frac{m_c}{S_c} \right) \left(\frac{\Delta f}{f} - \frac{\Delta f_0}{f_0} \right) \right]^2 \quad (1.56)$$

f et f_0 sont respectivement la fréquence de vibration dans le fluide et dans le vide, $\frac{\Delta f}{f}$ et $\frac{\Delta f_0}{f_0}$ représentent l'amortissement mécanique du corps vibrant respectivement dans le fluide et dans le vide. m_c et S_c sont respectivement la masse et la surface du corps vibrant.

Le Tableau 1.17. regroupe un ensemble de travaux dédiés à la viscosimétrie à corps vibrant.

Tableau 1.17. Récapitulatif des études réalisées par viscosimétrie à corps vibrant

Systèmes étudiés	Corps vibrant	Conditions opératoires	Références
Huile de ricin-Oléate de méthyle-CO ₂	Lame	0,1 à 16 MPa 328 K	Pomier (2004)
PEG 400-CO ₂	Fil	0,1 à 25 MPa 313 à 348 K	Gourgouillon <i>et al</i> , (1998)
Beurre de cacao-CO ₂	Cristal	0,1 à 35 MPa 313 à 353 K	Venter et al, (2007)
Acide salicylique-CH ₂ F ₂ , Acide toluique-CH ₂ F ₂ , Naphtalène- CH ₂ F ₂ , -CH ₂ F ₂ pur	Cristal	6 à 20 MPa 363 K	Abbott <i>et al</i> , (2007)

1.3.3.5 Viscosimètres rotationnels

Le principe de fonctionnement de ce type de viscosimètre repose sur l'analyse du cisaillement d'un fluide qui s'écoule entre deux surfaces : l'une est statique et l'autre mobile, qui tourne à une vitesse angulaire constante.

Il existe trois catégories de viscosimètres rotationnels :

- Les viscosimètres à cylindres coaxiaux, dits viscosimètres de Couette.
- Les viscosimètres cône-plan.
- Les viscosimètres plan-plan, dits viscosimètres à disque tournant.

Ces viscosimètres se différencient par leurs éléments mobiles : cylindres, cônes, disques. La viscosité est reliée au couple de torsion fournie à l'élément (G), à la vitesse angulaire de l'élément mobile (ω), au rayon extérieur de l'élément mobile (R_m), au rayon intérieur de l'élément statique (R_s). Les expressions permettant de calculer la viscosité selon le type de viscosimètre rotationnel utilisé, sont présentées dans le Tableau 1.18.

Tableau 1.18. Caractéristiques des viscosimètres rotationnels

Viscosimètre rotationnel	Schéma	Expression de la viscosité	Références
Viscosimètre à cylindres coaxiaux		$\mu_f = \left(\frac{G}{2\pi L \omega} \right) \left(\frac{1}{R_m^2 - R_s^2} \right)$	Mertsch et Wolf (1994)
Viscosimètre cône-plan		$\mu_f = \frac{3G \cdot \theta}{2\pi R_m^3 \omega}$	Khandare <i>et al.</i> (2000) Flichy <i>et al.</i> (2003)
Viscosimètre plan-plan		$\mu_f = \frac{2G \cdot e}{\pi R_m^4 \omega}$	

Les viscosimètres rotationnels conviennent pour la caractérisation de milieux fortement visqueux tels que les polymères fondus. De plus, ils permettent d'étudier le comportement rhéologique de ces milieux de par le contrôle de la vitesse de cisaillement. En revanche, ce type de technique est moins approprié pour des milieux peu visqueux car le couple nécessaire pour la rotation du mobile peut être insuffisant pour une mesure précise de la viscosité.

Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de montrer l'intérêt de l'utilisation des fluides supercritiques comme technologie alternative aux techniques conventionnelles de séparation de mélanges lipidiques naturels. La compréhension des mécanismes mis en jeu nécessite d'étudier le comportement des propriétés de transfert telles que la viscosité, et des propriétés thermodynamiques du point de vue des équilibres de phases et des propriétés volumétriques de ces systèmes complexes. Certains travaux montrent que ces mélanges diphasiques, voire multiphasiques, sont fortement non-idéaux en raison des interactions moléculaires très variables selon la nature et la structure chimique des lipides. La difficulté à pouvoir modéliser de manière prédictive ces propriétés au moyen d'équations d'état, de modèles empiriques et semi-empiriques, renforce le besoin d'acquérir des données expérimentales fiables et précises en vue du développement de procédés. Par ailleurs, l'utilisation de ces modèles empiriques requière l'acquisition d'un nombre de données suffisantes pour obtenir une représentation qualitative de l'évolution des propriétés des fluides à une pression et une température donnée. Nous avons montré dans ce chapitre que le travail de caractérisation nécessite l'utilisation de techniques adaptées au comportement et aux caractéristiques du mélange considéré et de ses phases. On notera la capacité de certains dispositifs expérimentaux à pouvoir mesurer plusieurs propriétés simultanément. Ceci représente notamment un atout majeur lorsque la détermination à P et T données, de l'une par rapport à l'autre est indispensable, telles que la masse volumique et la viscosité. Ainsi, l'état de l'art et l'analyse critique de ces méthodes de caractérisations contribue à la justification du choix des techniques développés au cours de ce travail et à leur mise en œuvre, présentées dans le chapitre suivant.

REFERENCES

- Abbott A.P., Hope EG, Palmer DJ, Effect of solutes on the viscosity of supercritical solutions, *Journal of physical chemistry. B*, 111(28), p. 8114-8118, 2007
- Abedi S. J., Cai H.-Y., Seyfaie S., Shaw J. M., Simultaneous phase behaviour, elemental composition and density measurement using X-ray imaging, *Fluid Phase Equilibria*, Volumes 158-160, p. 775-781, 1999
- Adamou A., Caractérisation expérimentale des propriétés physico-chimiques pour la modélisation des transferts du CO₂ supercritique dans un liquide ionique, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006
- Alessi P., Cortessi A., Fogar A., Kikic I., Determination of solid liquid gas equilibrium curves for some fats in presence of carbon dioxide, 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, 2003
- Andrews T., On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter, *Nature*, 2(40), p. 278-281, 1870
- Bae Y. C., Gulari E, Viscosity reduction of polymeric liquid by dissolved carbon dioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 63, p. 459-466, 1997
- Bauer, M., Cristallisation et Polymorphisme – Description du phénomène, *Techniques de l'ingénieur*, AF 3 640, p. 1-11
- Bharath R., Inomata H., Adschiri T., Arai K., Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 81, p. 307-320, 1992
- Bhaskar A.R., Rizvi S.S.H., Sherbon J.W., Anhydrous milk fat fractionation with continuous counter current supercritical carbon dioxide, *Journal Food Science*, 58, p.748, 1993
- Bird, R.B., Armstrong, R.C., Hassager, O.. *Dynamics of Polymeric Liquids*, volume 1: Fluid Mechanics, Edition Wiley, New York, 1987
- Blaha-Schnabel A., Beyer A., Czech B., Jakob H., Schiemann H, Weidner E., Peter S., Influence of interfacial tension and viscosity on the behavior of a packed column in near-critical fluid extraction, *Chemical engineering communications*, 146, p. 13-31, 1996

- Boned C., Zéberg-Mikkelsen C. K., Baylaucq A., Daugé P., High-pressure dynamic viscosity and density of two synthetic hydrocarbon mixtures representative of some heavy petroleum distillation cuts, *Fluid Phase Equilibria*, 212(1-2), p. 143-164, 2003
- Bouchot C., Richon D., An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters *Fluid Phase Equilibria*, 191 (1-2), p. 189-208, 2001
- Brunner G., *Supercritical fluids: technology and application to food processing*, *Journal of Food Engineering*, 67, p. 21-33, 2005
- Bulley N.R., Fattori M., Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds, *Journal of American Oil Chemistry Society*, 61(8), p. 1362-1365, 1984
- Cagnard de la Tour, Sur les effets qu'on obtient par application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides, *Ann. Chim.* 23, p. 410-415, 1823
- Calderone M., Etude de la microencapsulation de particules fines par fluide supercritique : mise au point, validation et compréhension phénoménologique d'un nouveau procédé, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2005
- Carrier H., Plantier F., Daridon J.-L., Lagourette B., Lu Z., Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27(3-4), p. 111-117, 2000
- Chaiseri S., Dimick P.S., Lipids and hardness characteristics of cocoa butters from different geographic regions, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66(11), p. 1771, 1989
- Chaiseri S., Simple lipid composition of crystals during the solidification of cocoa butter, Thèse de doctorat Université de l'état de Pennsylvanie, University Park, 1992
- Chang C.M.J., Lee M.-S., Li B.-C., Chen P.-Y., Vapor-liquid equilibria and densities of CO₂ with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures *Fluid Phase Equilibria*, 233(1), p. 56-65, 2005
- Chen M.C.S., Lescarbourea J.A., Swift. G.W., AIChE, Effect of eccentricity on the terminal velocity of the cylinder in a falling-cylinder viscosimeter, 14, p. 123, 1968
- Christov M., Dohrn R. High-pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999), *Fluid Phase Equilibria*, 202(1), p. 153-218, 2002
- Crampon C., Charbit G., Neau E., High pressure apparatus for phase equilibria studies : Solubility of fatty acids esters in supercritical CO₂, *Journal of Supercritical Fluids*, 16, p. 11-20, 1999

- Daridon J-L., Lagourette B., Xans P., Montel F., Petroleum characterisation from ultrasonic measurement, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19, p. 281-293, 1998
- Daugé P., Baylaucq A., Marlin L., Boned C., Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 150 MPa. Application to the Methane + Decane mixture. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46 (4), p. 823-830, 2001
- Deiters U., Schneider G., High pressure phase equilibria : Experimental methods, *Fluid Phase Equilibria*, 29, p. 145-160, 1986
- Dittmar D., De Arevalo A.M., Beckmann C., Eggers R., Interfacial tension and density measurement of the system corn germ oil—carbon dioxide at low temperatures, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, p. 20–29, 2005
- Elvassore N., Flaibini M., Bertucco A., Thermodynamic analysis of micronization processes from gas saturated solution, *Industrial Engineering Chemical Research*, 42, p. 5924-5930, 2003
- Fages J., Letourneau J.J., Sauceau M., Rodier E., Elaboration de solides divisés par fluides supercritiques, *Techniques de l'ingénieur*, Vol RE 26, p. 1-12, 2005
- Fages J., Lochard H., Letourneau J.J., Sauceau M., Rodier E. Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology, *Journal of Powder Technology*, 141(3), p. 219-226, 2004
- Flichy N. M. B., Lawrence C. J., Kazarian S. G. Rheology of poly(propylene glycol) and suspensions of fumed silica in poly(propylene glycol) under high-pressure CO₂, *Industrial Engineering Chemical Research*, 42, p. 6310-6319, 2003
- Fornari R., Alessi P., Kikic I., High pressure fluid phase equilibria : Experimental method and systems investigated, *Fluid Phase Equilibria*, 57, p. 1-33, 1990
- Foster N., Guardial G., Yun J., Tomasko D., Macnaughton S., Polar and nonpolar, cosolvent effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids, *Industrial Engineering Chemical Research*, 32, p. 2849, 1993
- Gallagher P.M., Coffey M.P., Krukoni V.J., Hillstrom W.W., Gas anti-solvent recrystallization of RDX: Formation of ultra-fine particles of a difficult-to-comminute explosive, *Journal of Supercritical Fluids*, 5, p. 130, 1992
- Garti N., Sato K., *Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids*, Edition Marcel Dekker, New York, 1988

- Giddings J.C., Myers M.N., McLaren L., Keller R.A., High-pressure gas chromatography of nonvolatile species, *Science*, 162, p. 67–73, 1968
- Goodwin A.R.H., Moldover M.R., Phase border and density determinations in the critical region of (carbon dioxide+ethane) determined from dielectric permittivity measurements, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 29(12), p. 1481-1494, 1997
- Gourgouillon D., Avelino H. M. N. T., Fareleira J. M. N. A., Nunes da Ponte M., Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400. *Journal of Supercritical Fluids*, 13, p. 177-185, 1998
- Gourgouillon D., Nunes da Ponte M., High pressure phase equilibria for poly(ethyleneglycol)s + CO₂: experimental results and modelling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, p. 5369-5375, 1999
- Guadagno T., Kazarian S. G. High-pressure CO₂-expanded solvents: Simultaneous measurement of CO₂ sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry Part B*, 108, p. 13995-13999, 2004
- Guan B., Han B., Yan H., Effect of acetic+acetonitrile mixed cosolvents on the solubility of stearic acid in supercritical CO₂, *Fluid Phase Equilibria*, 149, p. 277-286, 1998
- Guclu-Ustundag O., Temelli F., Correlating the solubility behaviour of fatty acids, mono-, di-, and triglycerides, and fatty acids esters in supercritical carbon dioxide, *Industrial Engineering Chemical Research*, 39, p. 4756-4766, 2000
- Guclu-Ustundag O., Temelli F., Solubility behavior of ternary systems of lipids in supercritical carbon dioxide, A review, *Journal of Supercritical Fluids*, 38, p. 275-288, 2006
- Hammam H., Sivik B., Phase behaviour of some pure lipids in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 6, p. 222-227, 1993
- Hanna M., York P., Methods and Apparatus for the Formation of Particles, US Patent 6 440 337 B1, 2002
- Hauk A., Weidner E., Thermodynamic and fluid dynamic properties of carbon dioxide with different lubricants in cooling circuits for automobile applications, *Industrial Engineering Chemical Research*, 39, p. 4646-4651, 2000
- Hoffman D., Frolen L., Ross G., Lauritzen J., *Treatise of solid state chemistry*, N.B. Hanney Edition, volume 3, 1975

- Ikushima Y., Saito N., Hatakeda K., Ito S., Asano T., Goto, T., A supercritical carbon dioxide extraction from mackarel (*scomber japonicus*) powder: experiment and modelling, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 59, p. 3709–3713, 1986
- Jacobsen K., Pierick D., Injection molding innovation: the microcellular foam process, *Plastics Engineering* 57, p. 46-51, 2001
- Jung J., Perrut M., Particles design using supercritical fluids: literature patent survey, *Journal of Supercritical Fluids*, 20, p. 179-219, 2001
- Karleskind A., *Manuel des corps gras*, Edition Techniques et Documents, Paris, 1992
- Kashulines P., Rizvil S.S.H., Harriott P. and Zollweq J.A., Viscosities of fatty acids and methylated fatty acids saturated with supercritical carbon dioxide, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68(12), p. 912-921, 1991
- Khandare P.M., Zondlo J.W., Stansberry P.B., Stiller A.H., Rheological investigation of pitch materials: Part I: Design and development of a high-temperature high-pressure (HTHP) rheometer, *Carbon*, 38(6), p. 881-887, 2000
- King J.W., Sahle-Demessie E. and Temelli F. and Teel J.A., Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical fluid conditions, *Journal of Supercritical Fluids*, 10, p. 127-137, 1997
- Knez Z., Steiner R., Solubility of Capsaicin in dense CO₂, *Journal of Supercritical Fluids*, 5, p. 251-255, 1992
- Knez Z., Weidner E., Precipitation of solids with denses gases, *Industrial Chemistry Library, Vol 9 : High Pressure Process Technology : Fundamentals and Applications*, Ed Bertucco, A., Vetter, G., Elsevier, Pays Bas, 2001
- Kodama D., Sugiyama K., Ono T., Kato M., Volumetric properties of carbon dioxide + isopropyl ethanoate mixtures at 308.15 and 313.15 K, 47 (2), p. 128-134, 2008
- Kokot K., Knez Z., Bauman D., S-L-G (Solid-Liquid-Gas) phase transition of cocoa butter in supercritical CO₂, *Journal of Acta Alimentaria*, 28 (2), p. 197-208, 1999
- Kondo M., Akgun N., Goto M., Kodama A., Hirose T., Semi-batch operation and countercurrent extraction by supercritical CO₂ for the fractionation of lemon oil, *Journal of Supercritical Fluids*, 23(1), p. 335-343, 2002
- Kordidowski A., Schrenk A.P., Van Nielen R.M., Peters C.J., Volume expansions and vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents, *Journal of Supercritical Fluids*, 8, p. 205-216, 1995

- Kordikowski A., Poliakoff M., Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, p. 493-499, 1998
- Kratky O., Leopold H., Stabinger H., *Z. Angew. Phys.*, 27, p. 273–277, 1969
- Krukonis V.J., Presented at AIChE, 39, p. 127, 1993
- Krukonis V.J., Supercritical fluid nucleation of difficult-to-comminute solids, Annual Meeting AIChE, San Francisco, p. 140, 1984
- Kuenen J.P., Robson W.G., On the mutual solubility of liquids. Vapour pressure and critical points. *Philos. Mag.*, 48, p. 180, 1899
- Lagourette B., Boned C., Saint-Guirons H., Xans P., Zhou H., Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Measurement Science and Technology*, 3, 699-703, 1992.
- Le Neindre B., Viscosité – Définitions et dispositifs de mesures, *Techniques de l'ingénieur*, K 478, p. 1-12
- List G.R., King J.W., Johnson J.H., Warner K., Mounts T.L., Supercritical CO₂ degumming and physical refining of soybean oil, *Journal of American Oil Chemistry Society*, 70, p. 473, 1993
- Liu K. , Schuch F., Kiran E., High-pressure viscosity and density of poly(methyl methacrylate) + acetone and poly(methyl methacrylate) + acetone + CO₂ systems, *Journal of Supercritical Fluids*, 39(1), p. 89-101, 2006
- Lockemann C. A., Muñoz de Soto-Soliz S., Schlünder E. -U., High-pressure phase equilibria and densities of the binary system carbon dioxide/methyl laurate, *Chemical Engineering and Processing*, 34(6), p. 561-564, 1995
- Lucien, F.P., Foster, N.R., Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide, A review, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol 17, p. 111-134, 2000
- De Moura J., A.G. Gonçalves, A. V. Sarmiento, José Carlos Cunha Petrus, Purification of structured lipids using SCCO₂ and membrane process, *Journal of Membrane Science*, 299, p. 138-145, 2007
- Markom, M., Singh, H., Hasan, M., Supercritical CO₂ fractionation of crude palm oil, *Journal of Supercritical Fluids*, 20, p. 45-53, 2001
- Mertsch R., Wolf B.A., Viscosity and mixing behaviour of the system ethylene polyisobutylene, *Journal of Supercritical Fluids*, 7(3), p. 165-169, 1994
- Moneghini M., Kikic I., Voinovich D., Perissutti B., Filipovic-Grcic J., Processing of carbamazepine–PEG 4000 solid dispersions with supercritical carbon dioxide:

- preparation, characterisation, and in vitro dissolution, *International Journal of Pharmaceutics*, 222(1), 3, p. 129-138, 2001
- Montanarai L., King J.W., List, G.R., Rennick, K.A., Selective extraction of phospholipid mixtures by supercritical carbon dioxide and co-solvents, *Journal Food Science*, 61(6), p. 1230-1233, 1996
 - Mukhopadhyay, M., *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*, CRC press. LLC, Boca Raton, FL., p327, 2000
 - Nik Norulaini N. A., Md Zaidul I. S., Anuar O., Mohd Omar A. K, Supercritical enhancement for separation of lauric acid and oleic acid in palm kernel oil (PKO), *Separation and Purification Technology*, 35, p. 55-60, 2004
 - Nobelen M., Hoppe S., Fonteix C., Pla F., Dupire M., Jacques B., Modeling of the rheological behavior of polyethylene/supercritical CO₂ solutions, *Chemical Engineering Science*, 61(16), p. 5334-5345, 2006
 - Nunes da Ponte, M., The thermodynamics of supercritical fluids, *Proceedings of the Supercritical Fluids & Materials Summer School*, Biarritz, p. 209-225, 2003
 - Ollivon M., Keller G., Bourgaux C., Kalnin D., Villeneuve P., Lesieur P., DSC and high resolution X-ray diffraction coupling, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 85(1), p. 219-224, 2006
 - Paton J.M., Schaschke C.J., Viscosity measurement of biodiesel at high pressure with a falling sinker viscometer *Chemical Engineering Research and Design*, *sous presse*, 2009
 - Pensado, A.S., Pádua, A.A.H., Comuñas, M.J.P., Fernández, J., Viscosity and Density Measurements for Carbon Dioxide + Pentaerythritol Ester Lubricant Mixtures at Low Lubricant Concentration, *Journal of Supercritical Fluids*, 44(2), p. 172-185, 2007
 - Perrut, M, Majewski, W, Deschamps, F., Laimay, F, Method for fractionating a raw material consisting of several constituents using a supercritical pressure solvent, *Brevet WO/2001/028650*, 2001
 - Perrut, M., Clavier, J.Y., Poletto, M., Reverchon, E., Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO₂, *Industrial Engineering Chemical Research*, 36(2), p. 430-35, 1997
 - Perrut, M., *Extraction par fluides supercritiques*, *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés*, J-2-770, p.1-12, 1999

- Peter S., Jacob H., The rheological behavior of coexisting phases in systems containing fatty acids and dense gases. *Journal of Supercritical Fluids*, 4 , p. 166, 1991
- Phiong H.-S., Lucien F. P., Volumetric expansion and vapour–liquid equilibria of α -methylstyrene and cumene with carbon dioxide at elevated pressure, *Journal of Supercritical Fluids*, 25(2), p. 99-107, 2003
- Pomier, E., Etude d'un nouveau réacteur combinant enzymes, membrane et CO₂ supercritique : Application au biofaçonnement d'huiles végétales, Thèse de l'université de Montpellier II, 2004
- Puel, F., Veessler, S., Mangin, D., Cristallisation – Aspects théoriques, *Techniques de l'ingénieur*, J 2 710, p. 1-16
- Queiroz, E.M., Nobre, B.P., Mendes, R.L., Coelho, J.P., Palavra, A.F., Pessoa, F.L.P., Calculation of solubilities for systems containing Bixin, β -carotène and supercritical carbon dioxide, 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, 2003
- Raeissi S., Peters C. J., Bubble-point pressures of the binary system carbon dioxide+linalool, *Journal of Supercritical Fluids*, 20(3), p. 221-228, 2001
- Rahman S., Barrufet M.A., A new technique for simultaneous measurement of PVT and phase equilibria properties of fluids at high temperatures and pressures, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14, p. 25-34, 1995
- Rajasingam R., Lioe L., Pham T., Lucien F.P., Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N-methyl-2pyrrolidone at elevated pressure, *Journal of Supercritical Fluids*, 31, p. 227-234, 2004
- Rantakylä M., Particle production by supercritical antisolvent process, Thèse de l'université d'Helsinki, 2004
- Raventós, M., Duarte, S., Alarcón, R., Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview. *Food Science Technology International*, 8 (5), p. 269–284, 2002
- Reverchon E., Adami R., Cardea S., Della Porta G., Supercritical fluids processing of polymers for pharmaceutical and medical applications, *Journal of Supercritical Fluids*, 47, p. 484-492, 2009
- Reverchon, E., De Marco, I., Della Porta, G., Tailoring of nano and microparticles of some superconductor precursors by supercritical antisolvent precipitation. *J. Supercrit. Fluids* 23 , p. 81, 2002

- Reverchon, E., Osseo, L.S., Comparison process for supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds, *Chemical Engineering Science*, 71(9), p. 1007-12, 1994
- Reverchon, E., Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nanoparticles, *Journal of Supercritical Fluids* 15, p.1-21, 1999
- Reverchon, E., Della Porta, G., Taddeo, R., Pallado, P., Stassi, A., Solubility and micronization of griseofulvin in supercritical CHF₃, *Industrial Engineering Chemical Research*, 34(11), p. 4087-4091, 1995
- Richon, D., Equilibres multiphasiques dans les fluides supercritiques, *Fluides supercritiques et matériaux*, Edité par Cansell, F. et Petitet, J.P., p.17-59, 1995
- Rivollet F., Etude des propriétés volumétriques (PVT) d'hydrocarbures légers (C1-C4), du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré – Mesures par densimétrie à tube vibrant et modélisation, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2005
- Royer J.R., De Simone J.M., Khan S.A., High pressure rheology and viscoelastic scaling predictions of polymer melts containing liquid and supercritical carbon dioxide, *Journal of Polymer science Part B: Polymer Physics*, 39, p. 3055-3066, 2001
- Royer J.R., Gay Y.J., De Simone J.M., Khan S.A., Polymer melt rheology with high-pressure CO₂ using a novel magnetically levitated sphere rheometer, *Polymer*, 43, p. 2375, 2002
- Sahena F., Zaidul I.S.M., Jinap S., Karim A.A., Abbas K.A., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M., Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review, *Journal of Food Engineering*, 95(2), p. 240-253, 2009
- Sampaio de Sousa, A.R., Calderone, M., Rodier, E., Fages, J., and Duarte, C.M.M., Solubility of carbon dioxide in three lipid-based biocarriers, *Journal of Supercritical Fluids*, 9(1), p. 13-19, 2006
- Sarrade S., Guizard C., Rios G.M., Membrane technology and supercritical fluids: chemical engineering for coupled processes, *Desalination*, 144, p. 137-142, 2002
- Sato, K., Crystallization behaviour of fats and lipids, A review, *Chemical Engineering Science*, 56, p. 2255-2265, 2001
- Sato, K., Satoru, U., Junko, Y., Molecular interactions and kinetic properties of fats, *Progress in Lipid Research*, 38, p. 91-116, 1999

- Sauceau M., Mesure et modélisation de la solubilité de composés solides dans les fluides supercritiques – Application à la génération de particules, Thèse de doctorat de l'École des Mines de Paris, 2001
- Sauceau M., Nikitine C., Rodier E., Fages J., Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion, *Journal of Supercritical Fluids*, 43, p. 367-373, 2007
- Schaschke C.J., Abid S., Fletcher I., Heslop M.J., Evaluation of a falling sinker-type viscometer at high pressure using edible oil, *Journal of Food Engineering*, 87(1), p. 51-58, 2008
- Schaschke C.J., Allio S., Holmberg E., Viscosity Measurement of Vegetable Oil at High Pressure Food and Bioproducts Processing, 84(3), September, p. 173-178, 2006
- Seifried B., Temelli F., Density of marine lipids in equilibrium with carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 50(2), p. 97-104, 2009
- Sih R., Armenti M., Mammucari R., Dehghani F., Foster N.R., Viscosity measurements on saturated gas-expanded liquid systems—Ethanol and carbon dioxide *Journal of Supercritical Fluids*, 43(3), p. 460-468, 2008
- Sih R., Dehghani F., Foster N.R., Viscosity measurements on gas expanded liquid systems—Methanol and carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 41(1), p. 148-157, 2007
- Sih R., Foster N.R., Viscosity measurements on saturated gas expanded liquid systems—Acetone and carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 47(2), p. 233-239, 2008
- Small, D.M., Handbook of Lipid Research, The physical Chemistry of Lipids, Edition Plenum Press, New York, p. 672, 1986
- Smith, R., Fulton, J., Petersen, R., Kopriva, A., Wright, B., Performance of capillary restrictors in supercritical fluid chromatography, *Analytic Chemistry*, 58, p. 2057-2064, 1986
- Soares, B.M.C., Gamarra, F.M.C., Paviani, L.C., Gonçalves, L.A.G., Cabral, F.A., Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), p. 25-31, 2007
- Spilimbergo, S., Luca, G., Elvassore, N., Bertucco, A., Effect of high-pressure gases on phase behaviour of solid lipids, *Journal of Supercritical Fluids*, 38(3), p. 289-294, 2006

- Stievano M., Elvassore N., High-pressure density and vapor–liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide–ethanol, carbon dioxide–acetone and carbon dioxide–dichloromethane, *Journal of Supercritical Fluids*, 33(1), p. 7-14, 2005
- Subra, P., Castellani, S., Ksibi, H., Garrabos, Y., Contribution to the determination of β -carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous oxide : Experimental data and Modeling, 131(1-2), p. 269-286, 1997
- Suzuki, A., Massuko, M., Watisaka, K., Pressure-dependence of dielectric relaxation time in poly(propylene glycol) and its application to high pressure viscosity estimation, *Tribology international*, 35, p. 55-63, 2002
- Tanaka, Y., Xiao, Y., Mastudo, S., Makita, T., Density, viscosity and dielectric constant of HCFC-225ca and HCFC-225cb at temperatures from 293 to 323 K and pressures up to 80 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 97, p. 155-165
- Tegetmeier A., Dittmar D., Fredenhagen A., R. Eggers, Density and volume of water and triglyceride mixtures in contact with carbon dioxide, *Chem. Eng. Process.*, 39, p. 399–405, 2000
- Teipel, U., Förter-Barth, U., Gerber, P., Krause, H., Formation of Particles of Explosives with Supercritical Fluids, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22(3), p. 165-169, 2004
- Tekac V., Cibulka I., Holub R., PVT properties of liquids and liquid mixtures : A review of the experimental methods and literature data, *Fluid Phase Equilibria*, 19, p. 33-149, 1985
- Temelli, F., Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol, *Journal Food Science*, 57(2), p. 440-57, 1992
- Tomasko D.L., Burley A., Feng L., Yeh S-K., Miyazono K., Nirmal-Kumar S., Kusaka I., Koelling K., Development of CO₂ for polymer foam applications, *Journal of Supercritical Fluids*, 47, p. 493-499, 2009
- Tuan Q.D., Zollweg J. A., Hariott P., Rizvil S.S.H., Measurement and modeling of viscosity of supercritical carbon dioxide/biomaterial(s) mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(5), p. 2129-2136, 1999
- Van Konynenburg P.H., Scott R.L., *Phil. Trans. of the Royal Society (London)* 298, p. 495, 1980

- Van Leer, R., Paulaitis, M., Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 25, p. 257-259, 1980
- Venter, M.J., Willems, P., Kareth, S., Weidner, E., Kuipers, N.J.M. , De Haan, A.B., Phase equilibria and physical properties of CO₂ saturated cocoa butter mixtures at elevated pressures, *Journal of Supercritical Fluids*, 41(2), p. 195-203, 2007
- Vitoux, P., Majimel, M., Tassaing, T., Letourneau, J.-J., Cansell, F., Aymonier, C., Application of polymer swelling by supercritical CO₂, to the synthesis of polymer/metal nanocomposites, *Solid State Phenomena*, 151, p. 24-29, 2009
- Wang Z., Nur M., Batzle M.L., Acoustic velocities in petroleum oils., *Journal of Petroleum Technology*, 42, p. 192-200, 1990
- Washington R. K., Kabadi V.N., An apparatus for density and VLE measurements for Gas-Liquid Systems, *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology*, p. 325-330, 2007
- Weidner, E., Wiesmet, V., Knez, Z., Skerget, M. Phase equilibrium (solid-liquid-gas) in polyethylene glycol-carbon dioxide systems, *Journal of Supercritical Fluids*, 10, p. 139-147, 1997
- Whalley E., *Experimental thermodynamics*, Volume 2, Chapitre 9, p. 421-500, Edité par Le Neindre B. and Vodar B., Royaume Uni, 1975
- Wille, R.L., Lutton, E.S., Polymorphism of cocoa butter, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 43, p. 491, 1966
- Yener M., Kashulines P., Rizvi S.S.H., Harriott P., Viscosity measurement and modeling of lipid-supercritical carbon dioxide mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 11, p. 151-162, 1998
- Yeo S-D, Kiran E., High-pressure density and viscosity of polystyrene solutions in methylcyclohexane, *Journal of Supercritical Fluids*, 15(3), p. 261-272, 1999
- Yeo, S.-D., Kim, M.-S., Lee, J.-C., Recrystallization of sulfathiazole and chlorpropamide using the supercritical fluid antisolvent process, *Journal of Supercritical Fluids*, 25(2), p. 143-154, 2003
- Yeo, S.-D., Lim, G.-B., Debenedetti, P.G., Bernstein, H., Formation of Microparticulate Protein Powders Using a Supercritical Anti-Solvent. *Biotech. Bioeng.*, 41, 341, 1993

- Zevnik L., Babic M., Levec J., Ultrasound speed and absorption study in near-critical CO₂ : A sensor for high pressure application, *Journal of Supercritical Fluids*, 36(3), p. 245-253, 2006
- Zosel, K., Process for recovering caffeine, brevet allemand 1.493.190, 1964
- Zuniga-Moreno A., Galicia-Luna L., Sandler, S., Measurements of compressed liquid densities for CO₂+butanol via vibrating tube densimeter at temperatures from 313 to 363 K and pressure up to 25 MPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52, p. 1960-1969, 2007

Chapitre 2

MISE AU POINT ET VALIDATION DES MÉTHODES

2

Mise au point et validation des méthodes

Introduction

Ce chapitre décrit les techniques de caractérisation qui ont été développées au cours de ce travail de thèse : leur principe, leur fonctionnement et leur validation. Les choix technologiques ont été adoptés suite à la recherche bibliographique effectuée sur les techniques de caractérisation sous pression. Cette recherche a également permis de sélectionner un mélange binaire de validation parmi plusieurs choix : DMSO¹-CO₂, 1-butanol-CO₂, NMP²-CO₂, 1,4 dioxane-CO₂. Le choix du composé pour la validation des techniques de caractérisation repose sur plusieurs critères : les risques liés à leur manipulation, la volatilité qui doit être faible, la disponibilité de données expérimentales dans la littérature (Tableau 2.1.).

Tableau 2.1. Tableau comparatifs des binaires de validation selon critères de sélection

Mélange Binaire	Volatilité du solvant	Propriétés investiguées	Références
DMSO-CO ₂	0,06 kPa à 293 K 0,4 kPa à 323 K	Expansion volumique, ELV, Masse volumique	Kordikowski <i>et al.</i> (1995) Vega Gonzalez <i>et al.</i> (2002) Rajasingam <i>et al.</i> (2004) Andreatta <i>et al.</i> (2007) Chiu <i>et al.</i> (2008)
1-butanol-CO ₂	0,6 kPa à 293 K 4,5 kPa à 323 K	ELV, Masse volumique	Ishihara <i>et al.</i> (1996) Hiaki <i>et al.</i> (1998) Silva-Oliver <i>et al.</i> (2001) Zuniga-Moreno <i>et al.</i> (2007)
NMP-CO ₂	0,039 kPa à 293 K 0,133 kPa à 313 K	Expansion volumique, ELV	Rajasingam <i>et al.</i> (2004)
1,4 dioxane-CO ₂	4 kPa à 293 K	Expansion volumique, ELV, Masse volumique	Kordikowski <i>et al.</i> (1995)

¹ DMSO : Diméthyl sulfoxyde

² NMP : N-Méthyl-2-Pyrrolidone

La volatilité s'avère être une caractéristique très importante à prendre en compte par rapport à la technique de mesure de solubilité que nous avons développée. En effet, une volatilité trop importante de solvants tels que le butanol et le 1,4 dioxane, pourrait fortement perturber et fausser les mesures de solubilité du CO₂. De plus, ces solvants comportent des risques d'utilisation de par leur inflammabilité et des risques toxiques, en particulier pour le 1,4 dioxane. Ainsi, DMSO et le NMP sont préférables compte-tenu de leur faible volatilité et des faibles risques d'utilisation qu'ils comportent.

Cependant, le mélange binaire DMSO-CO₂ a été largement étudié comparativement au NMP-CO₂, en particulier le comportement des équilibres de phases Liquide-Vapeur (ELV) par la mesure de la solubilité du CO₂ et de l'expansion volumique de la phase liquide. L'évolution de la masse volumique de la phase liquide a également été étudiée en fonction de la pression et à différentes températures. De plus, a priori la gamme opératoire convient. Le Tableau 2.1. regroupe ces études réalisées sur le mélange binaire DMSO-CO₂.

Tableau 2.2. Récapitulatif des travaux réalisés sur le système binaire DMSO-CO₂

System	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	Propriétés investiguées	Références
CO ₂ -DMSO	298, 303	0,2-6,6	Expansion volumique, ELV, Masse volumique	Kordikowski <i>et al</i> , (1995)
	309, 314, 321, 328	4-12,6	ELV	Vega Gonzalez <i>et al</i> , (2002)
	298, 308, 318	1-9	Expansion volumique, ELV	Rajasingam <i>et al</i> , (2004)
	280 to 370	0,5-13	ELV	Andreatta <i>et al</i> , (2007)
	313, 329, 338, 348	4-14	ELV	Chiu <i>et al</i> , (2008)

D'autres investigations ont également été réalisées sur des systèmes ternaires tels que DMSO-CO₂-H₂O (Perez de Diego *et al.*, 2005 ; Andreatta *et al.*, 2007) et le DMSO-CO₂-Dextran (Perez de Diego *et al.*, 2005). Par conséquent, le DMSO s'impose comme le solvant de choix selon les critères précédemment évoqués pour la validation des techniques de mesures de solubilité, d'expansion volumique, de masse volumique et de viscosité.

Le but de ce travail de validation est de vérifier la qualité des mesures réalisées sur le mélange DMSO-CO₂ (précisément sur la phase liquide) en comparant les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Ceci permettra donc de tester la fiabilité des techniques développées avant de les utiliser pour la caractérisation d'autres mélanges binaires.

2.1 Produits

Les caractéristiques des produits utilisés, telles que la provenance et la pureté sont présentées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Fournisseur	Pureté (% molaire)
CO ₂ TP	Air Liquide (France)	99,5 %
CO ₂ N45	Air Liquide (France)	99,995 %
N ₂	Air Liquide (France)	99,995 %
DMSO	Fluka (Suisse)	99 %

En raison du caractère hygroscopique du DMSO, nous avons par précaution réalisé un séchage sous vide du solvant pendant, 30 minutes avant chaque essai, par le biais d'une pompe à vide connectée au dispositif de mesure. Le CO₂ N45, l'azote ainsi que de l'eau ultrapure (résistivité de 18,2 MΩ.cm à 298 K) ont été utilisés, de par leur pureté, comme fluides de références pour l'étalonnage du densimètre.

2.2 Description et mise en œuvre des techniques de caractérisation

2.2.1 Mesure de l'expansion volumique

2.2.1.1 Principe

Le principe général de la technique de mesure d'expansion volumique consiste à mettre en contact un volume connu de DMSO avec du CO₂ dans une cellule munie de fenêtres en saphir et de mesurer visuellement l'évolution du volume de la phase liquide en fonction de la pression (Figure 2.1.).

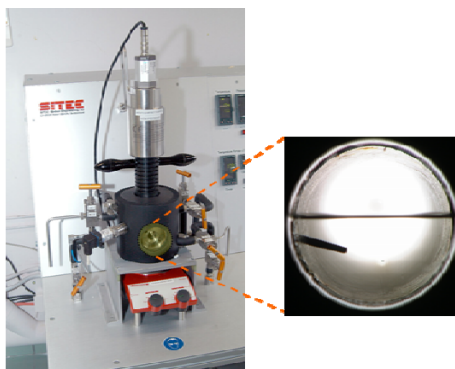


Figure 2.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental de mesure d'expansion volumique

2.2.1.2 Description du dispositif et procédure expérimentale

Le schéma général du dispositif est présenté sur la Figure 2.2. Cet appareillage (Sitec, Suisse) est conçu pour réaliser des mesures d'équilibre de phases dans des gammes de pression et de température atteignant respectivement 50 MPa et 473 K. La cellule de mesure est équipée d'une double enveloppe avec circulation d'un fluide caloporteur (eau) et de deux fenêtres en saphir positionnées face à face : l'une pour l'éclairage au moyen d'une lampe froide et l'autre pour l'observation. La chambre de la cellule est un cylindre vertical dont le volume intérieur est de $93,89 \pm 0,10$ ml (connectiques incluses). Un volume connu de DMSO est introduit initialement au moyen d'une pompe seringue (Modèle ISCO 260D) avec une précision de ± 0.01 ml. Puis un séchage sous vide est réalisé pendant 30 minutes par le biais d'une pompe à vide connectée à la cellule. Par ailleurs, le volume mort entre la cellule et la pompe doit être pris en compte et est estimé à $2,04 \pm 0,1$ ml. La température de la cellule est contrôlée précisément ($\pm 0,2$ K) avec un bain thermostaté au moyen d'une sonde de température PT100. La pression est ajustée précisément ($\pm 0,1$ MPa) et maintenue constante au moyen d'une pompe à piston manuelle, équipée d'un système de réfrigération permettant de liquéfier et comprimer aisément le CO_2 .

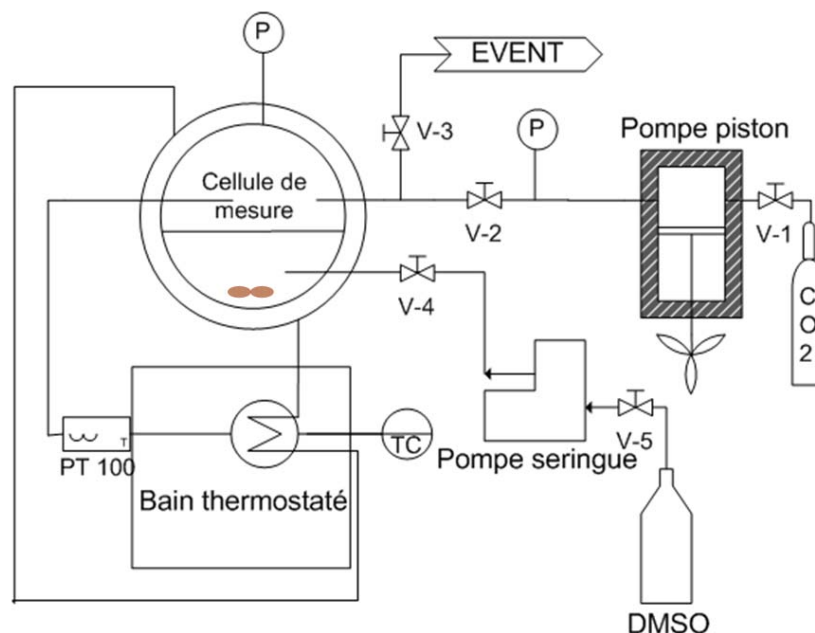


Figure 2.2. Schéma général du dispositif expérimental de mesure d'expansion volumique

De plus, la cellule est munie d'un agitateur magnétique permettant d'homogénéiser le mélange. On estime que l'équilibre thermodynamique est atteint dès lors que les paramètres

de pression et de température sont constants, soit respectivement $\pm 0,01$ MPa et $\pm 0,1$ K. D'une manière générale, on a pu constater que l'équilibre était atteint en 30 min (environ). Puis l'agitation est arrêtée et, lorsque que ces paramètres sont à nouveau stables, la mesure de l'expansion volumique est réalisée par la capture d'images au moyen d'une caméra numérique.

2.2.1.3 Mise au point de la méthode

La méthode de mesure de l'expansion volumique consiste à observer à partir de clichés, l'évolution du volume de la phase liquide du mélange (E) en fonction de la pression (Figure 2.3.). Elle est définie telle que :

$$E(\%) = \frac{V(T, P) - V_0(T, P_0)}{V_0(T, P_0)} \cdot 100 \quad (2.1)$$

$V(T, P)$ est le volume de la phase liquide à la pression P et la température T , $V_0(T, P_0)$ est le volume de la phase liquide à la pression atmosphérique et à la température T .

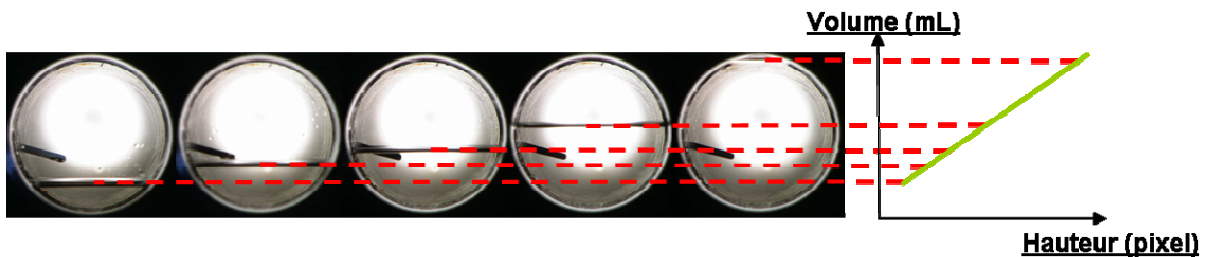


Figure 2.3. Schéma de principe de la méthode de mesure

Préalablement, nous avons réalisé à la pression atmosphérique un étalonnage du volume en fonction de la hauteur de liquide. Celle-ci est déterminée par rapport à la position du ménisque par analyse d'image avec le logiciel Image J (National Institute of Health, USA). Cet étalonnage consiste à introduire un volume précis de DMSO dans la cellule par le biais de la pompe seringue. Le volume est relié à la hauteur de liquide mesurée (Figure 2.4.) avec un coefficient de corrélation de 0,9998. En outre, l'incertitude de mesure sur la hauteur de liquide est de ± 2 pixels.

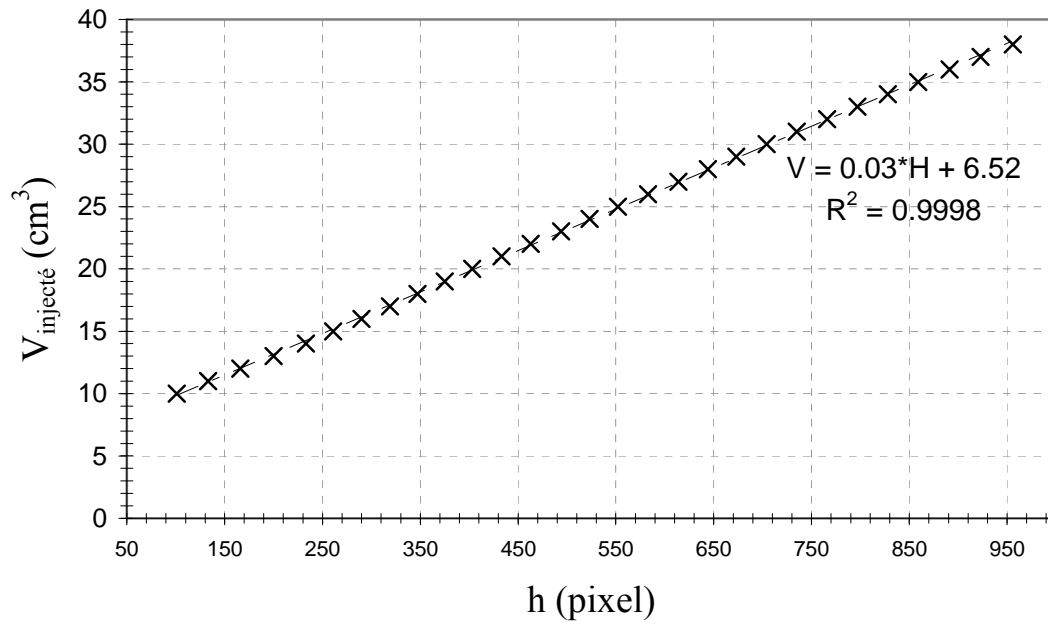


Figure 2.4. Droite d'étalonnage du volume en fonction de la hauteur de liquide

2.2.1.4 Résultats et discussions

Les mesures d'expansion volumique de la phase liquide du mélange binaire DMSO- CO₂ ont été réalisées à 298 et 308 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4. Expansion volumique du DMSO au contact du CO₂ à 298 et 308 K

298 K		308 K	
P (MPa)	E (%)	P (MPa)	E (%)
2,66	15,7 ± 0,2	2,01	5,9 ± 0,1
3,00	21,0 ± 0,3	3,03	14,3 ± 0,1
3,98	40,6 ± 0,4	4,04	25,4 ± 0,1
4,50	55,8 ± 0,5	5,04	40,7 ± 0,1
5,05	88,0 ± 0,7	6,04	65,4 ± 0,2
5,50	138,2 ± 0,8	7,03	118,4 ± 0,3
5,81	281,6 ± 1,2	7,56	230,0 ± 0,5
5,91	372,1 ± 12,2	7,59	267,1 ± 0,6
6,02	828,6 ± 12,9		
6,10	1638,7 ± 20,2		

La Figure 2.5. et la Figure 2.6. comparent ces résultats avec ceux de la littérature (Kordikowski *et al.*, 1995; Yeo *et al.*, 1993 ; Elvassore *et al.*, 2002 ; Rajasingam *et al.*, 2004).

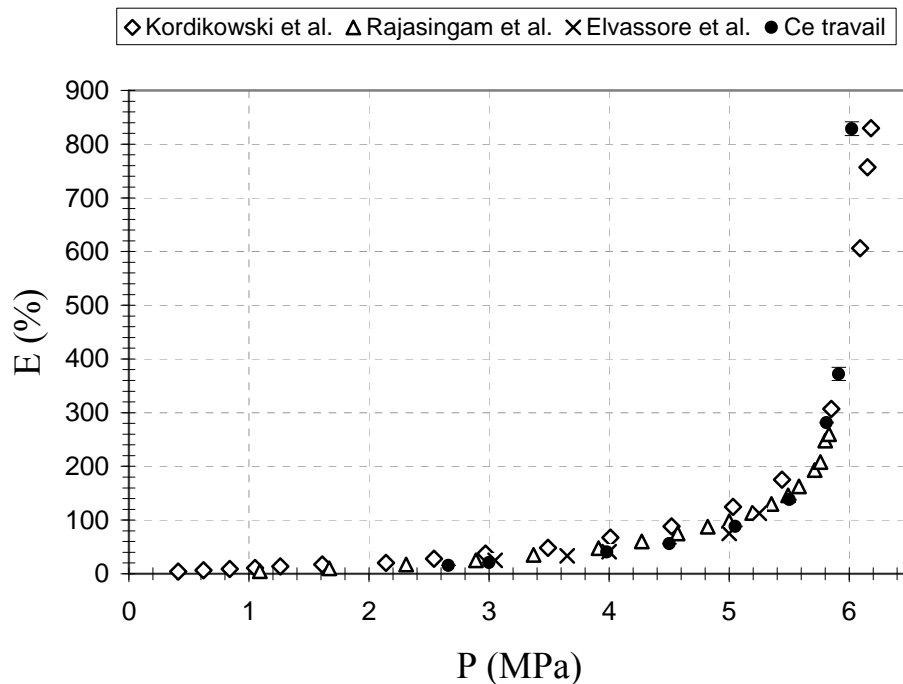


Figure 2.5. Comparaisons des mesures d'expansion volumique du DMSO avec celles de la littérature à 298 K

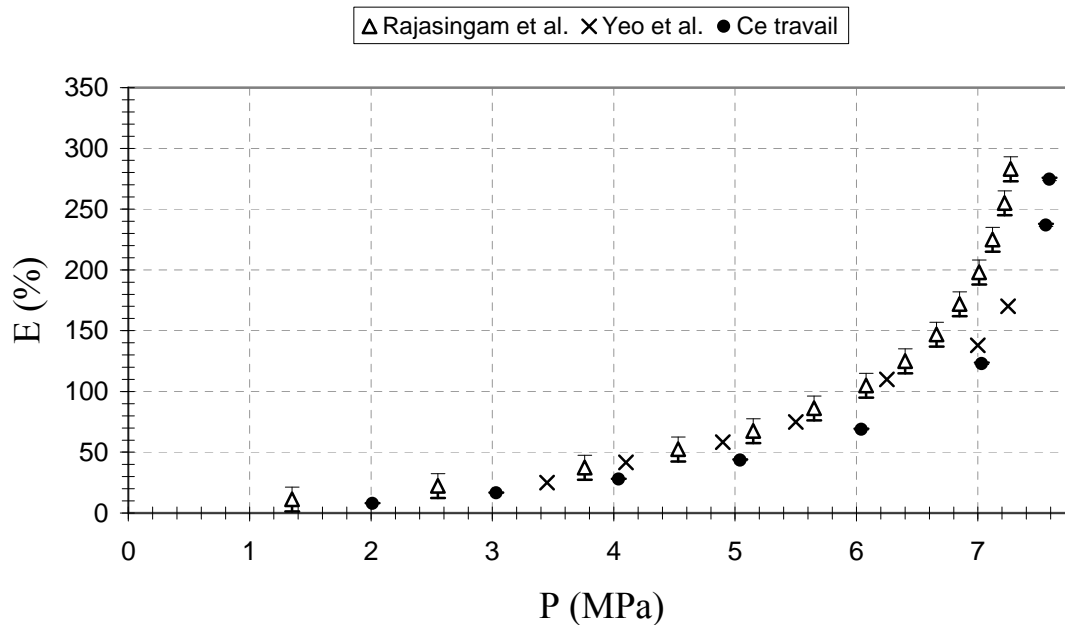


Figure 2.6. Comparaisons des mesures d'expansion volumique du DMSO avec celles de la littérature à 308 K

Les incertitudes de mesure sont reportées dans le Tableau 2.1. et sur les graphes des Figures 2.5. et 2.6., avec :

$$\Delta E = E \cdot \left(\frac{\Delta V}{V} + \frac{2\Delta V_0}{V_0} \right) \quad (2.2)$$

$$\text{et } \Delta V = V \cdot \left(\frac{\Delta h}{h} \right) \quad (2.3)$$

ΔV est l'incertitude de mesure sur le volume (ml), Δh est l'incertitude de mesure sur la hauteur de liquide, ΔV_0 est l'incertitude de mesure sur volume initial de DMSO introduit initialement avec la pompe seringue.

Kordikowski *et al.* se sont appuyés sur des mesures de masse volumique de la phase liquide et de sa composition pour déterminer l'expansion volumique avec la même équation 2.1. La technique utilisée pour ces mesures de masse volumique est celle du tube vibrant, identique à celle utilisée au cours de notre travail (cf. paragraphe 2.2.3). Elvassore *et al.*, ont déterminé l'expansion volumique par analyse spectroscopique UV-Vis de la concentration en CO₂. En effet, la loi de Beer-Lambert relie la variation du signal d'absorbance à la concentration en CO₂ et permet d'en déduire l'expansion volumique telle que:

$$\frac{A_0 - A}{A} = \frac{K \cdot c_0 - K \cdot c}{K \cdot c} = \frac{n/V_0 - n/V}{n/V} = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (2.4)$$

n est le nombre de moles de DMSO et K est une constante dépendant du coefficient d'absorption molaire du DMSO et de la géométrie de la cellule.

La méthode développée au cours de ce travail est similaire à celle utilisée par Yeo *et al.* consistant à déterminer l'expansion volumique par une lecture directe du volume de la phase liquide. Yeo *et al.* ont utilisé une cellule munie de fenêtres en saphir graduées. Cette graduation a été réalisée à la pression atmosphérique et à 298 K, en utilisant de l'éthanol de haute pureté dont la masse volumique est précisément connue. L'injection d'une masse précise d'éthanol dans la cellule permet ainsi de déduire le volume de solvant introduit. Rajasingam *et al.* ont employé la même méthode, excepté que l'homogénéisation s'effectue par recirculation de la phase liquide au moyen d'une pompe.

Nos résultats et ceux de la littérature montrent que l'évolution de l'expansion volumique de la phase liquide du mélange binaire DMSO-CO₂ est similaire en fonction de la pression. En effet, l'expansion croît faiblement jusqu'à 5 MPa à 298 K (6,5 MPa à 308 K) et augmente très fortement au-delà de cette pression. Par ailleurs, on constate qu'au-delà de 6,1 MPa à 298 K (7,59 MPa à 308 K), l'expansion volumique est très importante (1638,7 % à 298 K et 267,1 % à 308 K). On observe également l'apparition d'un trouble dans la phase liquide (Figure 2.7).

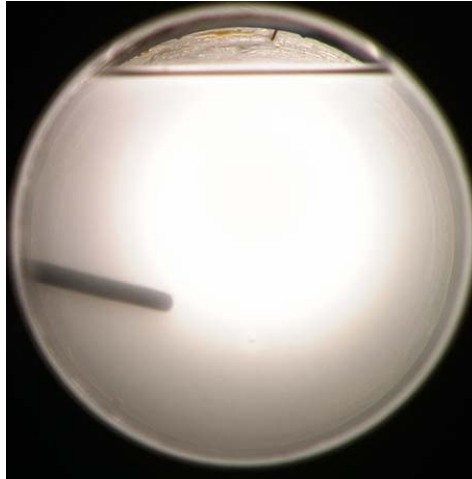


Figure 2.7. Photos de la transition de phase L-V vers L-L-V à 6.1 MPa et 298 K

Ce trouble est généré par l'apparition de bulles de CO₂ au sein de cette phase et révèle donc une transition de phase L-V vers un système triphasique L-L-V dans les conditions de pression et de température suivantes : 6,10 MPa à 298,5 K et 7,59 MPa à 308,3 K. En effet, Vega Gonzalez *et al.* (2002) et Andreatta *et al.* (2007) affirment qu'au-delà de cette région, la concentration en CO₂ dans la phase liquide est supérieure à 80 % (massique) et ont observé cette transition de phase. Par ailleurs, Kordikowski *et al.* (1995) ont utilisé l'équation d'état de Peng-Robinson pour la prédiction des équilibres de phases du système DMSO-CO₂, en ajustant les paramètres d'interaction binaires k_{ij} et l_{ij} par rapport aux résultats expérimentaux obtenus à 298,15 et 303,15 K. Ce travail de modélisation leur a permis de prédire cette immiscibilité Liquide-Liquide qu'ils n'ont pas pu observer expérimentalement. Nous avons reporté sur le graphe ci dessous (Figure 2.8), l'ensemble des couples de pressions et températures correspondant à la transition de phase L-L-V obtenu lors de ce travail et par ces auteurs. Nous observons une tendance parfaitement linéaire de l'évolution de la pression de transition en fonction de la température. Ces résultats confortent nos observations, en particulier vers 298 K, et nous permettent de connaître les limites d'investigation de la gamme

de pression correspondant au domaine de stabilité de l'équilibre L-V du DMSO-CO₂ jusqu'à 316 K.

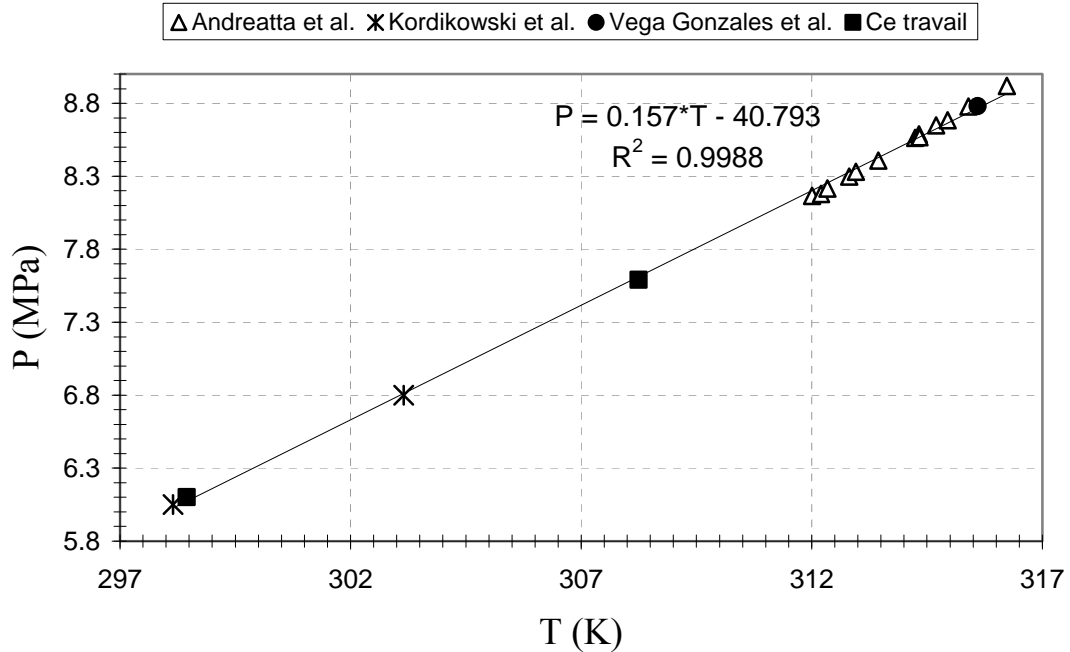


Figure 2.8. Evolution de la pression de transition de phase L-L-V en fonction de la température

On observe également qu'à pression fixée, l'expansion volumique du DMSO diminue sous l'influence de l'augmentation de température. Cette diminution résulte de la baisse de la solubilité du CO₂ dans le DMSO sous l'effet de l'augmentation de température. A 298 K, les écarts moyens (DM) des résultats expérimentaux avec ceux d'Elvassore *et al.* et de Rajasingam *et al.* sont respectivement de 4,9 et 13,5 %.

$$DM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} (E_{lit} - E_{exp})$$

DM représente la déviation moyenne entre les résultats de la littérature (E_{lit}) et ceux de ce travail (E_{exp}). D'autre part, on observe une déviation significative de nos résultats à 308 K avec ceux de Rajasingam *et al.* En revanche, nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Yeo *et al.*, en particulier dans la gamme de haute pression. Les travaux de Yeo *et al.* sont antérieurs à ceux de Rajasingam *et al.* Bien que les appareillages utilisés soient

similaires, Rajasingam *et al.* supposent que les valeurs sous estimées par Yeo *et al.* de l'expansion volumique proviennent de l'insuffisance du temps de mise à l'équilibre thermodynamique (30 min contre 10 min) et de l'absence de recirculation des phases. Or, cette explication ne semble pas être satisfaisante. En effet, bien que nous n'ayons pas opté également pour une recirculation des phases, nous nous sommes assurés de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique pour tous les essais par rapport au suivi de la dérive des paramètres opératoires dans le temps. Nous avons observé la stabilité de la température ($\pm 0,1$ K) et de la pression ($\pm 0,01$ MPa) et cela au-delà de 30 minutes. La durée de mise à l'équilibre n'est pas rigoureusement un critère d'assurance de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique et ne peut donc être un critère de comparaison et de jugement, d'autant plus que nous ne possédons aucune information sur le volume des cellules d'équilibres utilisées par Rajasingam *et al.* et Yeo *et al.* Ainsi au vue du bon accord de nos résultats avec ceux de la littérature à 298 et 308 K, nous pouvons conclure positivement sur la fiabilité de la technique développée au cours de ce travail. De plus, l'erreur maximale sur la détermination de l'expansion volumique est inférieure à 4,0 %.

2.2.2 Mesure de solubilité

Deux méthodes statiques analytiques de mesures d'équilibre de phases ont été développées au cours de ce travail pour déterminer la solubilité du CO₂ dans la phase liquide :

- une méthode dite « par échantillonnage »
- une méthode dite « *in situ* »

2.2.2.1 Description des techniques de mesure et procédures expérimentales

2.2.2.1.1 Méthode statique analytique « par échantillonnage »

Une photographie et un schéma général du dispositif de mesure sont représentés respectivement sur la Figure 2.9. et 2.10. L'ensemble a été conçu par l'assembleur Separex (France).

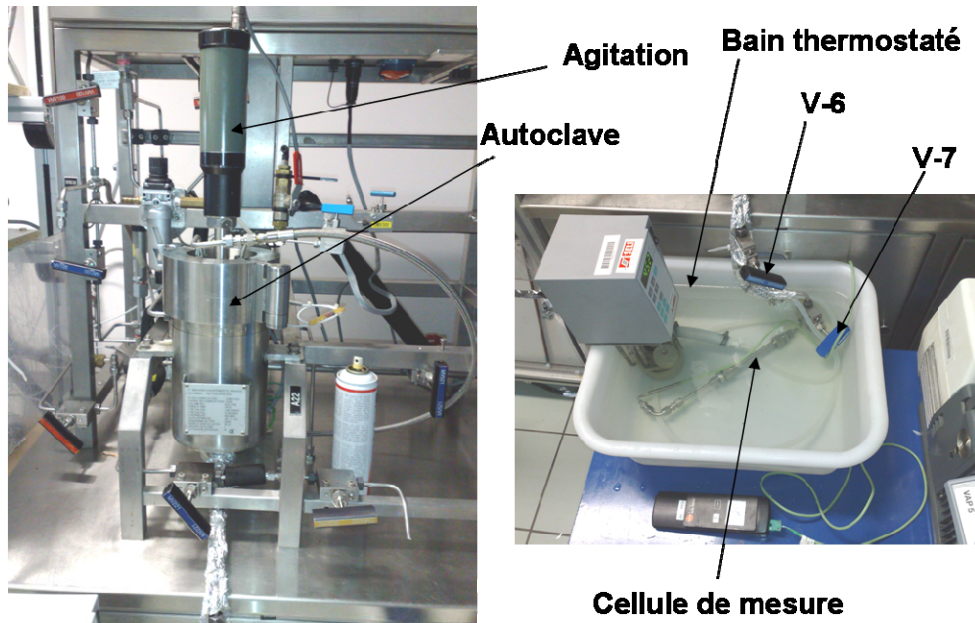


Figure 2.9. Vue d'ensemble du dispositif expérimental n°1 : autoclave (à gauche) et dispositif d'analyse gravimétrique (à droite)

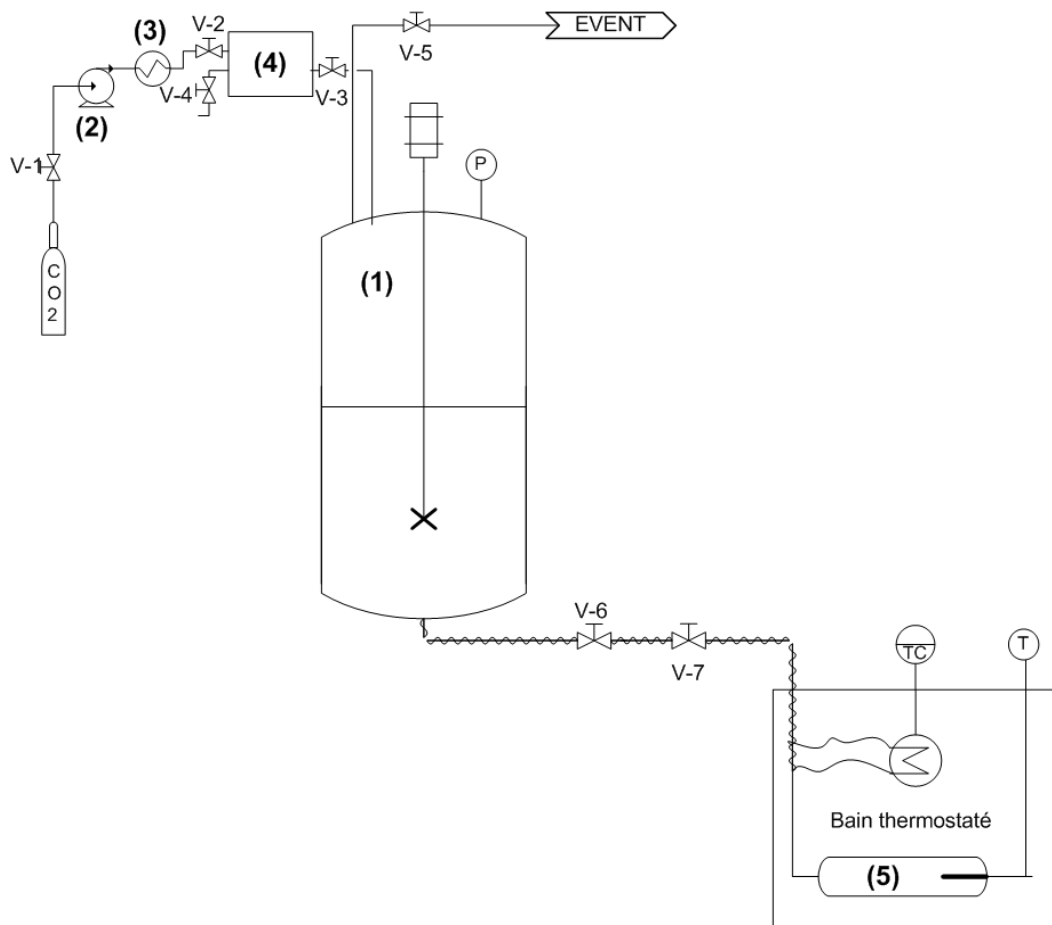


Figure 2.10. Schéma général du dispositif expérimental n°1

Ce premier dispositif expérimental a été conçu pour réaliser des mesures de solubilité dans des gammes de pression et de température atteignant respectivement jusqu'à 35 MPa et 473 K. La capacité de l'autoclave (1) (Xenard, France) est de 500 ml. Cet autoclave est initialement rempli d'une quantité connue de DMSO, déterminée en fonction des conditions opératoires fixées pour l'expérience. En effet, il faut anticiper l'expansion volumique du DMSO lors de l'introduction du CO₂. Puis un séchage sous vide est réalisé pendant 30 minutes par le biais d'une pompe à vide connectée à l'autoclave. Le CO₂ liquide est ensuite introduit au moyen d'une pompe à membrane (2) (Lewa, France) et préchauffé au passage dans l'échangeur (3) (Separex, France). Par ailleurs, l'autoclave est équipé d'un système d'agitation mécanique (Top-Industrie, France) pouvant atteindre 600 tr/min. La pression et la température sont maintenues constantes respectivement à $\pm 0,1$ MPa et $\pm 0,1$ K.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'agitation est arrêtée. Les paramètres de pression et de température étant stables, les vannes V-6 et V-7 sont ouvertes pour prélever un échantillon de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ dans la cellule (5). Cette cellule est un tube en acier INOX 316 S, préalablement séché sous vide et pesé lors de chaque expérience sur une balance de précision (Sartorius LA3200B). Cette balance permet d'effectuer une pesée jusqu'à 6kg avec une précision à $\pm 0,01$ g. Lors du prélèvement, la pression de l'autoclave (1) est maintenue constante et ajustée par ouverture de la vanne V-3 communiquant avec le réservoir « tampon » (4). La pression dans le réservoir (4) est supérieure à celle de l'autoclave (jusqu'à 1 MPa de différence). Cela permet ainsi de compenser la chute de pression lors du prélèvement et d'éviter de perturber l'équilibre thermodynamique mais également de dénaturer le mélange. Si la compensation est insuffisante, la pompe à membrane peut être utilisée pour achever cette opération. Dans ce cas, le débit de CO₂ est fixé à 1,5 kg.h⁻¹ et la compensation est contrôlée manuellement par la vanne V-2.

La température de la cellule de mesure (5) est contrôlée précisément ($\pm 0,1$ K) avec un bain thermostaté au moyen d'une sonde de température PT100. Par ailleurs, les connectiques et les vannes de la boucle d'échantillonnage sont isolées thermiquement. Les connectiques sont chauffées à la même température que la cellule, au moyen d'un tuyau souple enroulé autour de celle-ci et connecté à la pompe de recirculation du bain thermostaté. Dès lors que les paramètres de pression et de température sont à nouveau stabilisés, les vannes V-6 et V-7 sont fermées, et la cellule (5) est déconnectée et pesée. Celle-ci est ensuite placée dans un bain de glace afin de séparer le CO₂ (gazeux) et le DMSO (solide). En effet, le DMSO est à l'état solide en dessous de 291,6 K à la pression atmosphérique. L'opération de séparation consiste

à ouvrir progressivement la vanne V-7 afin de minimiser les pertes de DMSO lors du dégazage de CO₂. Par précaution, le dégazage s’effectue dans un récipient préalablement taré. Le récipient et la cellule (5) sont ensuite pesés. Les fractions sont recueillies afin de déterminer la quantité de DMSO, permettant ainsi de déduire la quantité de CO₂ initialement dissoute dans le mélange par la relation :

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{m_{mélange} - m_{DMSO}}{m_{mélange}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

2.2.2.1.2 Méthode statique analytique « *in situ* »

Une photographie et un schéma général du dispositif de mesure sont représentés respectivement sur la Figure 2.11. et 2.12. Ce deuxième dispositif expérimental a été conçu pour réaliser des mesures de solubilité dans des gammes de pression et de température similaires au premier dispositif, soit respectivement jusqu’à 35 MPa et 473 K.

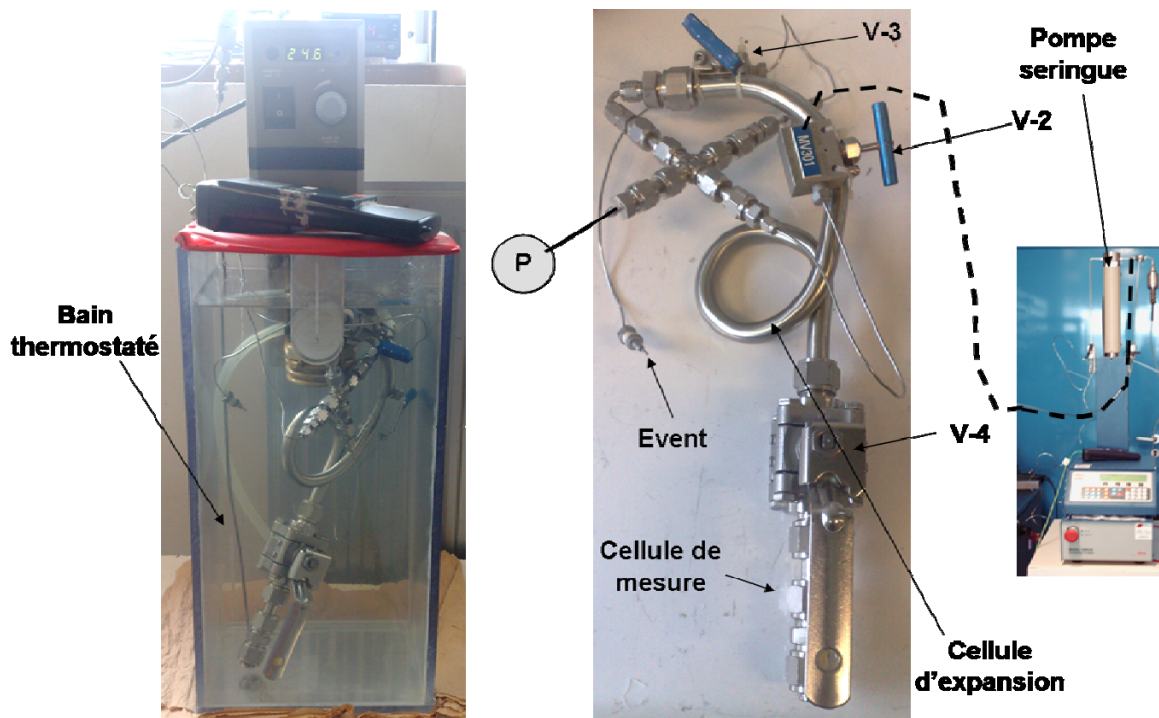


Figure 2.11. Vue d’ensemble du dispositif expérimental n°2

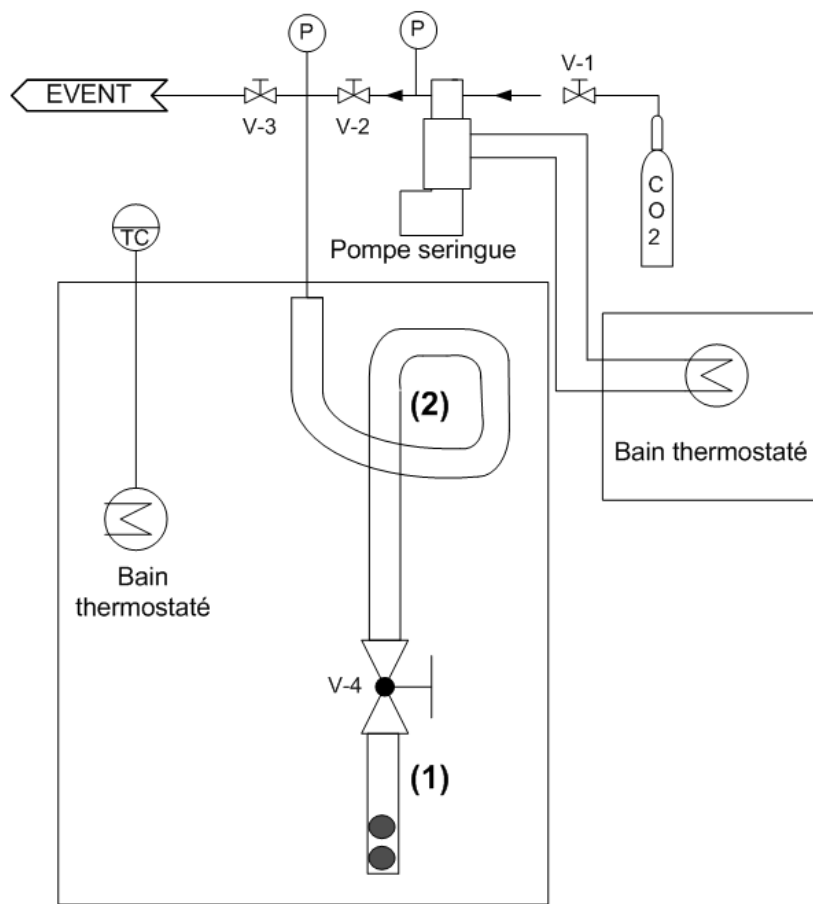


Figure 2.12. Schéma général du dispositif expérimental n°2

L'originalité de cette technique est double : d'une part le volume variable du dispositif de mesure (action du piston de la pompe seringue) et d'autre part la partie mobile de la cellule de mesure permettant de prélever la quasi-totalité de la phase liquide et d'obtenir une bonne représentation du mélange après séparation des constituants.

La cellule de mesure (1) est un tube en acier INOX 316 S, préalablement pesé à vide lors de chaque expérience sur une balance de précision (Sartorius LA3200B). La capacité de la cellule (1) est de 10 ml. Cette cellule contient deux billes en acier, dont le mouvement au moyen de deux aimants placés à l'extérieur permet d'assurer l'homogénéisation du mélange (manuellement). La cellule est initialement remplie d'une quantité connue de DMSO, déterminée en fonction des conditions opératoires fixées pour l'expérience. Il est nécessaire de tenir compte de l'expansion volumique du DMSO lors de l'introduction du CO₂. Puis un séchage sous vide est réalisé pendant 30 minutes par le biais d'une pompe à vide connectée à la cellule. Le CO₂ liquide est ensuite introduit par la cellule d'expansion (2) ($V \approx 50$ ml) au moyen d'une pompe seringue (Modèle ISCO 260D) thermostaté à $\pm 0,01$ K. La capacité de la

seringue est de 260 ml. La pression de la cellule est ainsi contrôlée à $\pm 0,1$ MPa. La température du dispositif immergé (cellules d'expansion et de mesure) est maintenue constante $\pm 0,1$ K au moyen d'un bain d'eau thermostaté. L'agitation et l'utilisation de la pompe seringue permettent ainsi d'atteindre l'équilibre thermodynamique en moins de 2h, estimé lorsque les paramètres opératoires sont stables : la pression ($\pm 0,01$ MPa), la température ($\pm 0,1$ K) et le débit de compensation ($\pm 0,1$ ml.min⁻¹).

Ainsi lorsque l'équilibre est atteint, la vanne à boisseau sphérique V-4 est fermée et la cellule de mesure est déconnectée. L'échantillon prélevé contient la quasi-totalité de la phase liquide. Comme pour la première méthode, la cellule de mesure est placée dans un bain de glace afin de séparer le CO₂ (gazeux) et le DMSO (solide). L'opération de séparation consiste à ouvrir progressivement la vanne V-4 et à dégazer lentement le mélange dans un récipient taré. Les fractions de DMSO de la cellule et du récipient sont recueillies et comme précédemment, la quantité de CO₂ dissoute est calculée (équation 2.5.).

2.2.2.2 Résultats et discussions

La solubilité du CO₂ dans le DMSO a été mesurée à 298 K avec le dispositif expérimental n°2 et à 308 K avec le dispositif n°1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.5. La Figure 2.13. et la Figure 2.14. comparent ces résultats avec ceux de la littérature (Kordikowski *et al.*, 1995; Vega Gonzales *et al.*, 2002; Andreatta *et al.*, 2004; Rajasingam *et al.*, 2004).

Tableau 2.5. Solubilité du CO₂ dans le DMSO à différentes pressions à 298 et 308 K

298 K – Dispositif n°2		308 K – Dispositif n°1	
P (MPa)	x _{CO2} (%)	P (MPa)	x _{CO2} (%)
4,17	29,04	3,02	17,40
5,07	41,19	4,99	31,53
5,90	61,60	7,03	59,85
		7,45	75,73

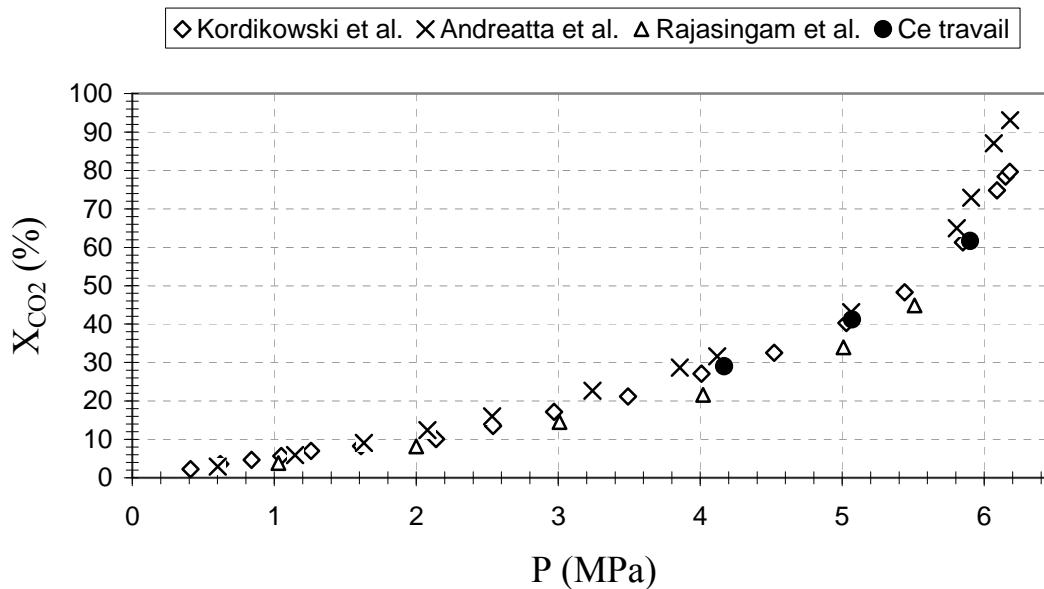


Figure 2.13. Comparaisons des mesures de solubilité du CO₂ dans le DMSO avec celles de la littérature à 298 K

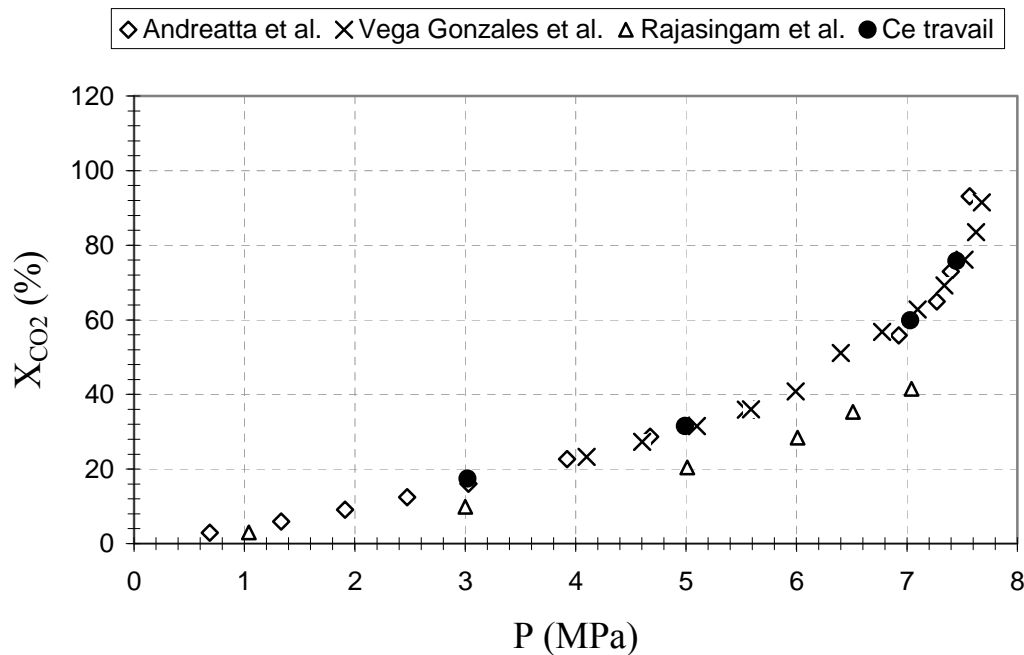
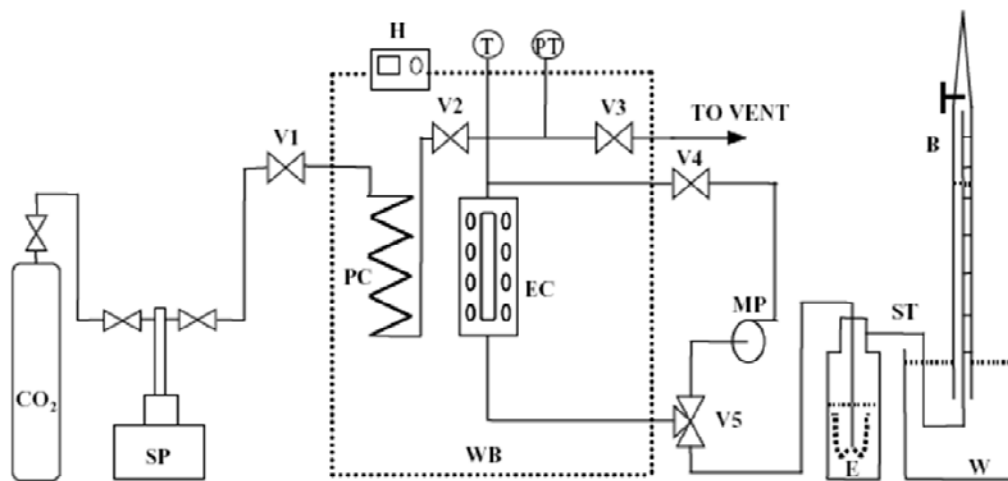


Figure 2.14. Comparaisons des mesures de solubilité du CO₂ dans le DMSO avec celles de la littérature à 308 K

Kordikowski *et al.* ont utilisé une méthode statique de séparation de phase, consistant à prélever un volume précis de la phase liquide et à la dégazer dans une cellule de volume

connu ($V=226,6$ ml). La solubilité du CO_2 est déterminée en considérant qu'il n'y a pas d'évaporation de DMSO lors du dégazage. Rajasingam *et al.* ont utilisé une technique similaire (Figure 2.15.), excepté que, lors de l'étape de séparation, le DMSO est piégé dans l'éthanol. La solution est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) afin de déterminer la composition en DMSO. La quantité de CO_2 dissous est mesurée par lecture du volume d'eau déplacé dans une burette immergée dans un bain d'eau et connectée au piège à solvant. Enfin, Vega Gonzales *et al.* et Andreatta *et al.* ont employé des méthodes synthétiques basées sur l'observation des points de bulle et de rosée.

Tous les résultats montrent qu'au-dessus de 5 MPa à 298 K (6,5 MPa à 308 K), la solubilité est élevée : supérieure à 40 % en masse à 298 K (50 % en masse à 308 K). Il s'avère qu'à pression fixée, la solubilité du CO_2 dans le DMSO diminue sous l'effet de l'augmentation de la température, de par la diminution de la masse volumique du CO_2 . A 298 K, les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par Kordikowski *et al.* (DM=0,8 %) et légèrement inférieurs à ceux d'Andreatta *et al.* à 6 MPa. A 308 K, les résultats obtenus coïncident avec la majorité des données de la littérature sur toute la gamme de pression investiguée (DM=3,0 %).



B, burette; CO_2 , carbon dioxide cylinder; EC, equilibrium cell; E, ethanol; H, heater; MP,

PT, pressure transducer; SP, syringe pump; ST, solvent trap; T, thermocouple; V, valve; W, water; WB, water bath.

Figure 2.15. Dispositif expérimental développé par Rajasingam *et al.* (2004) pour les mesures de solubilité du CO_2 et d'expansion volumique du DMSO

En revanche, pour les deux isothermes investiguées, on observe d'importants écarts avec les résultats obtenus par Rajasingam *et al.* On peut supposer que ces déviations sont dues à une sous-estimation par ces auteurs de la quantité de CO_2 dissoute dans le DMSO, engendrant des

perdes de CO₂. La dissolution du CO₂ dans l'éthanol en serait la cause principale. Enfin, les investigations menées avec les deux techniques montrent que, quel que soit le principe de mesure utilisé, les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus par les méthodes synthétiques (DM=2,85 %). Ainsi, les deux dispositifs développés sont équivalents et l'on peut conclure que l'opération d'échantillonnage (dispositif n°1) n'a eu aucun effet sur la déstructuration possible du mélange.

2.2.3 Mesure de la masse volumique

Un appareillage spécialement dédié à la mesure de la masse volumique d'un fluide a été utilisé au cours de ce travail : un densimètre utilisant la technologie du tube vibrant. Le principe de cette technique de mesure a été décrit dans le chapitre de synthèse bibliographique (cf. paragraphe 1.3.2.2.).

2.2.3.1 Description du dispositif et procédure expérimentale

Une photographie et un schéma général du dispositif de mesure sont représentés respectivement sur la Figure 2.16. et 2.17. Ce dispositif expérimental a été conçu pour réaliser des mesures de masse volumique dans des gammes de pression et de température atteignant 35 MPa et 423 K. La cellule de mesure (1) est un tube en acier INOX 316 S dont la capacité est de 10 ml. Cette cellule contient une bille en acier, dont le mouvement au moyen de deux aimants placés à l'extérieur permet d'assurer manuellement l'homogénéisation du mélange.

La cellule est initialement remplie d'une quantité connue de DMSO, déterminée en fonction des conditions opératoires fixées pour l'expérience. Il est nécessaire de tenir compte de l'expansion volumique du DMSO lors de l'introduction du CO₂. Puis un séchage sous vide est réalisé pendant 30 minutes par le biais d'une pompe à vide connectée à la cellule. Le CO₂ liquide est ensuite introduit au moyen d'une pompe seringue (Modèle ISCO 260D) thermostatée à $\pm 0,01$ K. La capacité de la seringue est de 260 ml. La pression de la cellule est ainsi contrôlée à $\pm 0,1$ MPa. La cellule (1) et les connectiques sont isolées thermiquement et chauffées au moyen d'un ruban chauffant. La température est contrôlée à $\pm 0,1$ K. Dès lors que l'équilibre thermodynamique est atteint, la vanne V-3 est ouverte très lentement afin de remplir progressivement la cellule de mesure du densimètre (2) (Modèle Anton-Paar DMA-HPM). L'opération s'effectue à pression constante par la compensation de la pompe seringue lors du transfert dans la cellule de mesure du densimètre (2). Compte tenu du faible volume

des connectiques et de la cellule (2), l'équilibre thermodynamique est peu perturbé : les paramètres opératoires (pression et température) sont stabilisés rapidement après le transfert vers le densimètre. La mesure de la masse volumique du fluide est acquise dès lors que la mesure de la période d'oscillation est stable. Par ailleurs, cette mesure est un critère supplémentaire montrant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Le densimètre est équipé d'une double enveloppe à circulation d'eau dont la température est contrôlée précisément ($\pm 0,01$ K) par le biais d'un bain thermostaté au moyen d'une sonde de température PT100.

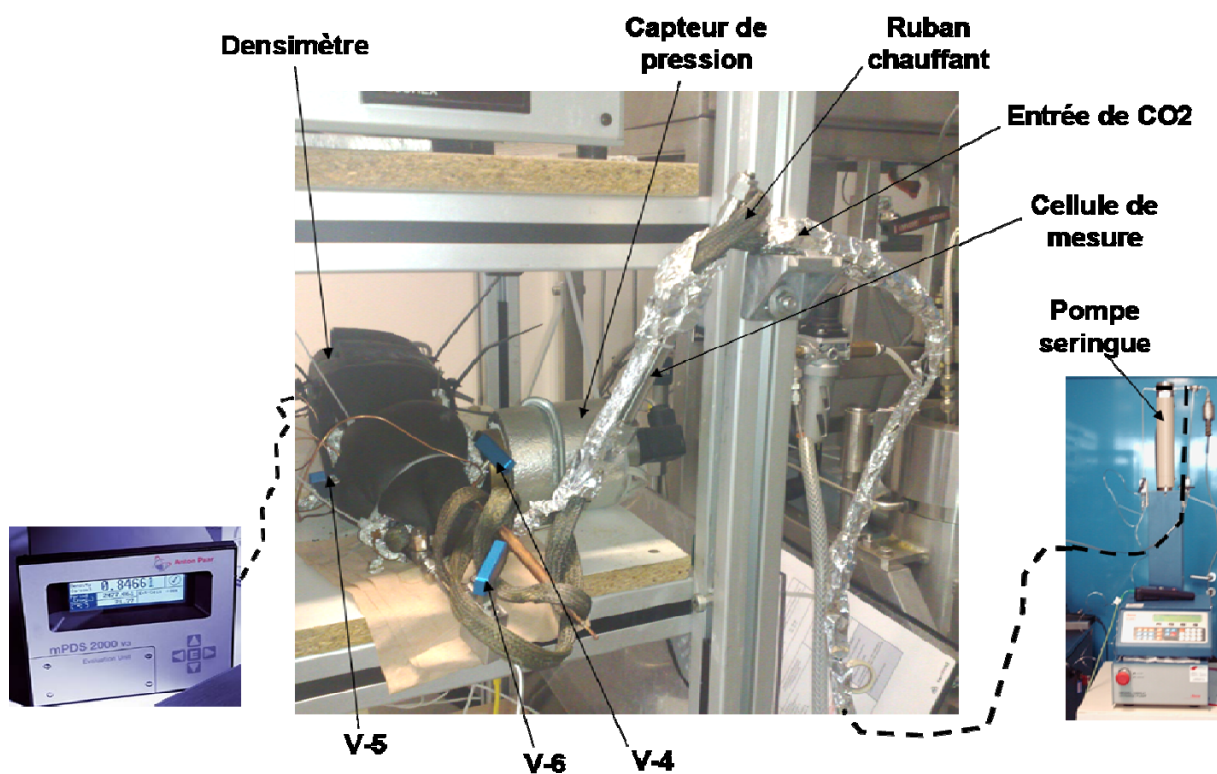


Figure 2.16. Vue d'ensemble du dispositif de mesure de masse volumique

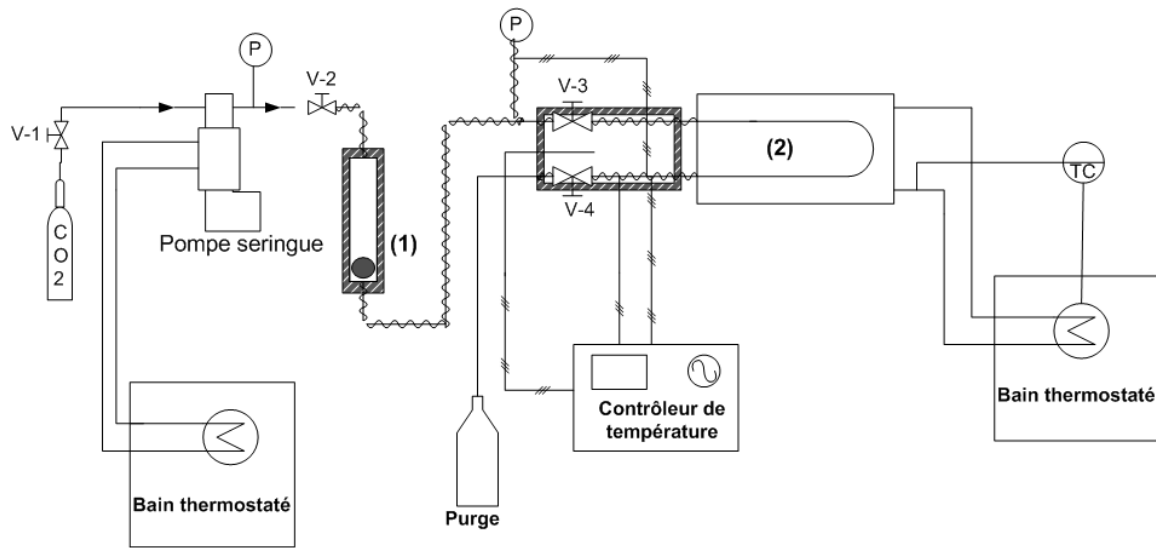


Figure 2.17. Schéma général du dispositif de mesure de masse volumique

La cellule (2) est un tube en Hastelloy C-276 ($V=2$ ml) permettant de réaliser des mesures de masse volumique (jusqu'à 3000 kg.m^{-3}) dans des conditions de pression et température atteignant respectivement jusqu'à 140 MPa et 473 K . La pression est mesurée au moyen d'un capteur préalablement étalonné (Modèle Druck PTX 611) avec une précision de $\pm 0,001 \text{ MPa}$. Ce capteur est isolé thermiquement et thermostaté au moyen d'une résistance électrique ($\pm 0,01 \text{ K}$). Sa température est supérieure de 10 K , fixée de façon arbitraire par rapport à la température de l'expérience pour remédier aux pertes thermiques.

2.2.3.2 Mise au point de la méthode

La méthode consiste à mesurer dans des conditions de pression et température fixes, la période d'oscillation du tube vibrant rempli d'un fluide donné. La masse volumique de ce fluide est déterminée à partir de la période d'oscillation et de deux constantes d'étalonnage A et B telles que :

$$\rho_{(T,P)} = A \tau_{(T,P)}^2 - B \quad (2.6)$$

- **Etalonnage**

Afin de déterminer les constantes A et B , il est nécessaire de réaliser une calibration du densimètre au moyen de deux fluides de références : l'eau et l'azote.

$$A = \frac{\rho_{H_2O(T,P)} - \rho_{N_2(T,P)}}{(\tau_{H_2O(T,P)})^2 - (\tau_{CO_2(T,P)})^2} \quad (2.7)$$

$$B = \frac{(\tau_{N_2(T,P)})^2 \rho_{H_2O(T,P)} - (\tau_{H_2O(T,P)})^2 \rho_{N_2(T,P)}}{(\tau_{H_2O(T,P)})^2 - (\tau_{N_2(T,P)})^2} \quad (2.8)$$

$\rho_{(T,P)}$ est la masse volumique (kg.m^{-3}) connue de l'eau (Wagner et Pruss, 2002) et de l'azote (Span *et al.*, 2000), à pression et température fixées. Ainsi pour une isotherme donnée, nous obtenons deux droites d'étalonnage pour les deux fluides de références : une représentation de la masse volumique en fonction de la pression et une représentation de la période d'oscillation en fonction de la pression. Le densimètre a été étalonné dans une gamme de pression de 0,1 à 25 MPa et pour 3 isothermes : 298, 308 et 318 K.

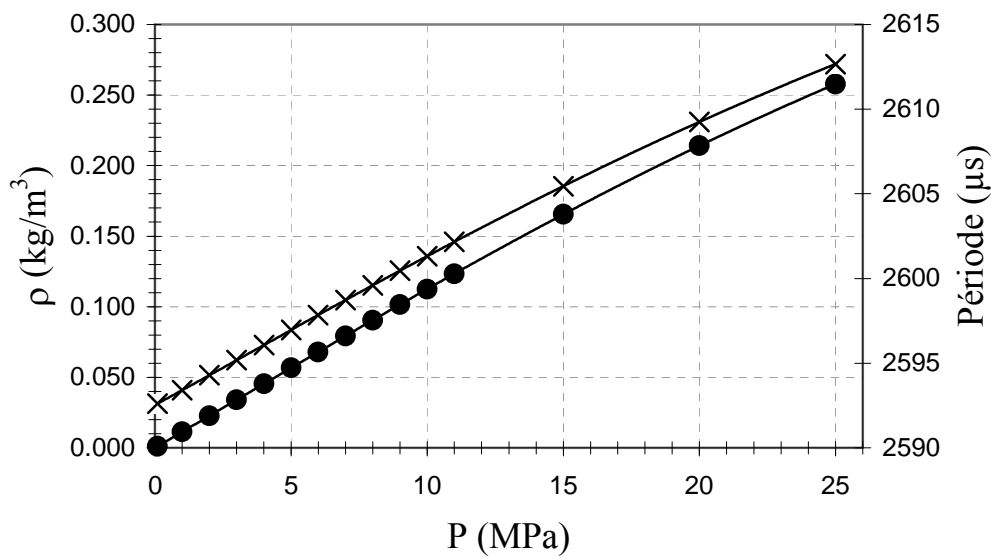


Figure 2.18. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 298 K : (●) masse volumique, (×) période d'oscillation

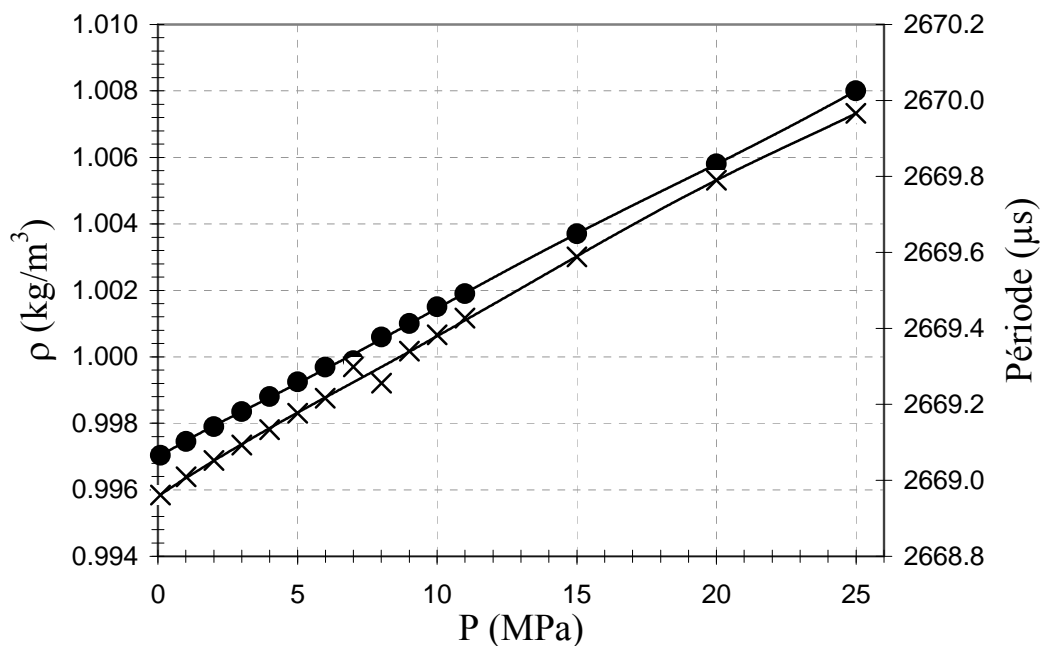


Figure 2.19. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 298 K : (●) masse volumique, (×) période d'oscillation

La calibration réalisée sur l'eau et l'azote à 298 K est illustrée par la Figure 2.18. et la Figure 2.19. Les autres calibrations sont reportées en Annexe B. Pour chaque isotherme, l'évolution de la masse volumique et de la période d'oscillation en fonction de la pression, obéissent à une régression polynomiale de degré 6 (courbe continue sur les Figures 2.17. et 2.18.). Le degré du polynôme a été choisi de manière à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs ajustées (coefficient de corrélation $R^2=0,999$). Ainsi, pour la détermination de la masse volumique d'un fluide à une pression et une température fixées, il est nécessaire d'utiliser ces régressions pour estimer les constantes A et B dans les conditions expérimentales considérées. A noter aussi, que chaque mesure de masse volumique est répétée au moins 3 fois afin de certifier la reproductibilité de nos résultats.

D'autres étalonnages ont été réalisés par la méthode discrète décrite au paragraphe 1.3.2., en utilisant l'eau et le CO_2 (N45) comme fluides de référence dans une gamme de pression de 0,1 à 25 MPa et 8 isothermes : 283, 293, 313, 323, 333, 343, 353, 393. Ces calibrations sont reportées en Annexe B et ont été nécessaires pour les mesures présentées aux chapitres 3 et 4. Nous avons opté dans ce cas pour le CO_2 comme fluide de référence car nous avons jugé bon d'utiliser ce fluide qui compose les mélanges binaires que nous avons étudiés. L'intérêt d'utiliser l'azote comme fluide étalon dans la gamme de température inférieure à 308 K est de s'affranchir des variations de la masse volumique autour du point critique du CO_2 .

2.2.3.3 Résultats et discussions

La masse volumique de la phase liquide du mélange binaire DMSO-CO₂ a été mesurée à 298, 308 et 318 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.6. et par le graphe de la Figure 2.20.

Tableau 2.6. Masse volumique de la phase liquide du mélange binaire DMSO-CO₂ à différentes pressions à 298, 308 et 318 K

298 K		308 K		318 K	
P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)
0,10	1096,37	0,10	1084,63	0,10	1074,93
0,94	1096,85	0,75	1085,48	0,65	1075,93
1,27	1096,98	2,99	1085,60	2,03	1076,61
2,10	1096,77	3,99	1085,03	2,16	1076,65
2,94	1097,21	4,99	1084,57	3,07	1076,63
3,06	1096,35	6,00	1081,47	4,05	1076,58
4,00	1096,95	7,00	1076,21	6,01	1075,07
4,99	1092,60			6,99	1071,44
5,99	1072,91			7,98	1068,63
6,07	1066,15			8,98	1061,73

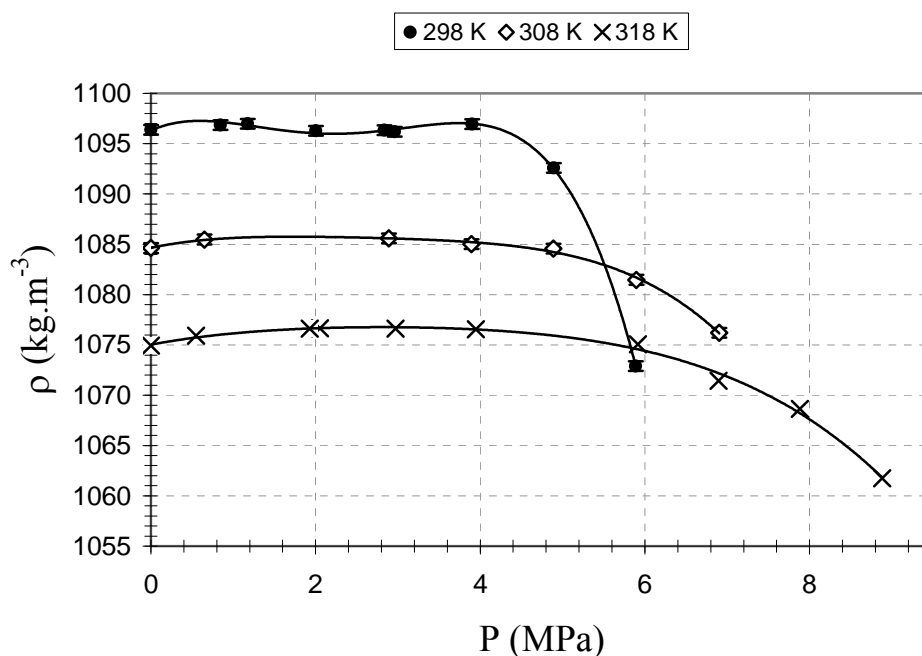


Figure 2.20. Evolution de la masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ en fonction de la pression

L'intervalle de confiance est calculé sur l'ensemble des mesures effectuées. La précision de la technique ($\pm 1,48 \text{ kg.m}^{-3}$) est relativement bonne, démontrant ainsi la qualité du transfert du mélange de la cellule (1) vers le densimètre. Le dispositif a été conçu de manière à ce que ces deux éléments soient placés très près l'un de l'autre et avec une connectique thermostatée et calorifugée de faible volume. L'atteinte rapide de la stabilité de la période d'oscillation et de l'équilibre thermodynamique après le transfert permet de juger de l'aptitude de cette méthode à ne pas dénaturer le mélange. La précision statistique indiquée correspond à la moyenne des incertitudes de mesure estimées selon une probabilité de 95 % sur l'ensemble des mesures répétées (cf. Annexe C).

Peu de données expérimentales de la masse volumique du DMSO pur et de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ sont disponibles dans la littérature. Bhuiyan *et al.* ont réalisé des mesures de masse volumique du DMSO pur de 303 à 318 K et à la pression atmosphérique, au moyen d'un pycnomètre bicapillaire. Kordikowski *et al.* ont utilisé un densimètre à tube vibrant similaire au nôtre et ont réalisé des mesures de masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ à 298 et 303 K. Les comparaisons de nos résultats avec ceux de la littérature sont présentées respectivement sur les Figures 2.21. et 2.23.

A la pression atmosphérique, les résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus par Bhuiyan *et al.* avec un écart moyen de $0,12 \text{ kg.m}^{-3}$ soit 0,011 % (Figure 2.21.).

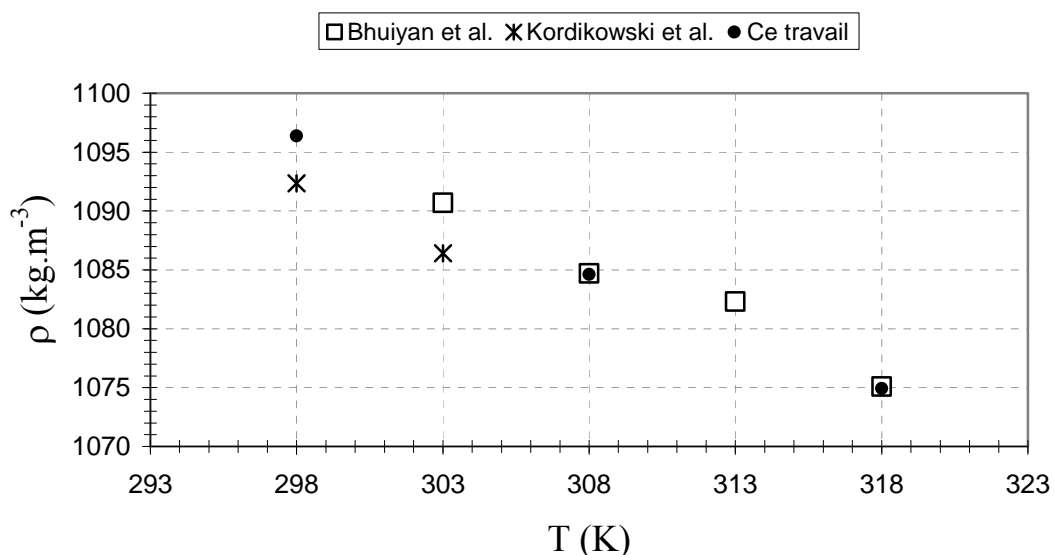


Figure 2.21. Comparaisons des mesures de masse volumique du DMSO pur à pression atmosphérique avec celles obtenues par Bhuiyan *et al.* (2007) et par Kordikowski *et al.* (1995).

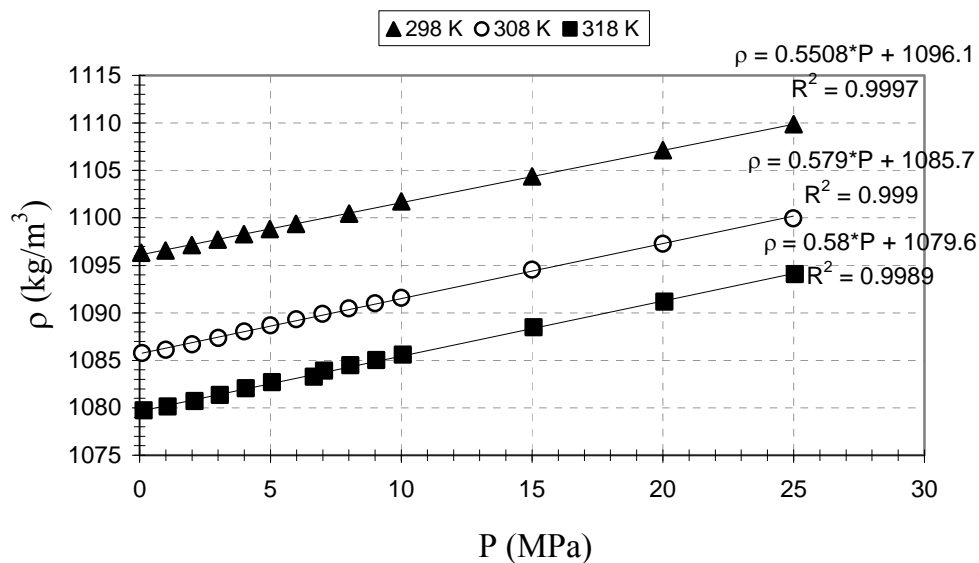


Figure 2.22. Evolution de la masse volumique du DMSO pur en fonction de la pression à 298, 308 et 318 K

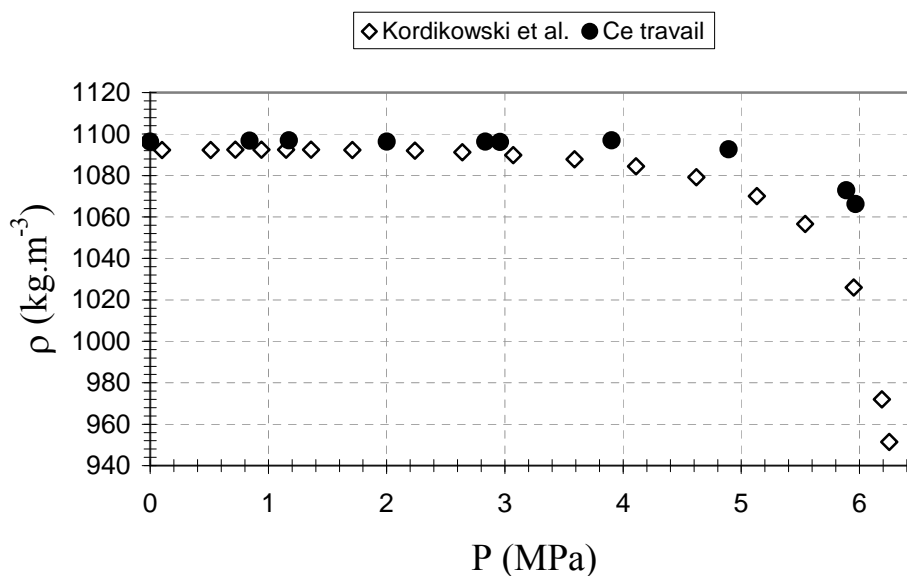


Figure 2.23. Comparaisons des mesures de masse volumique à 298 K de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ avec celles obtenues par Kordikowski *et al.* (1995)

En revanche, on observe une déviation plus importante par rapport aux résultats obtenus par Kordikowski *et al.* ($\rho = 4,02 \text{ kg.m}^{-3}$) et difficilement explicable. En effet, Kordikowski *et al.* ont utilisé la même technologie et l'étalonnage a été réalisé avec les mêmes fluides de référence. Par ailleurs, aucune n'information n'est donnée sur le DMSO utilisé (fabricant,

pureté). Il semblerait également qu'aucun prétraitement du DMSO n'ait été effectué avant son utilisation compte tenu de son hygroscopie. D'après le graphe de la figure 2.22., on peut observer l'évolution linéaire de masse volumique du DMSO pur en fonction de la pression, ainsi que le comportement faiblement compressible du DMSO pur de par la faible pente des droites représentées.

Concernant les mesures de masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂, l'écart moyen de nos résultats avec ceux de la littérature est de 11,22 kg.m⁻³ (Figure 2.23.). La déviation est d'autant plus significative au-delà de 5 MPa, où l'expansion volumique de la phase liquide et la solubilité du CO₂ sont importantes. Kordikowski *et al.* ont par ailleurs utilisé une pompe pour remplir la cellule de mesure du densimètre et affirment que la précision sur les mesures est donnée à ($\pm 0,04$ kg.m⁻³). Outre les raisons possibles évoquées précédemment, Kordikowski *et al.* n'évoquent pas l'instabilité thermodynamique et l'aptitude du mélange à se dénaturer lors d'un transfert (échantillonnage) ou de variations de pression et de température. En effet, une variation de température, entre le tube vibrant et la connectique d'entrée du densimètre, peut perturber significativement l'équilibre thermodynamique du mélange et par conséquent modifier sa composition et ses propriétés volumétriques. Par ailleurs, les mesures de Kordikowski *et al.* réalisées au delà de 6,1 MPa sont discutables en raison la transition de phase L-L-V que nous avons mise en évidence précédemment. Il est donc difficile de discuter de la validité de nos résultats en les comparant à ceux obtenus par Kordikowski *et al.* pour une seule isotherme, bien que l'écart moyen entre les deux séries de mesures soit acceptable.

Pour chaque isotherme, le graphe de la Figure 2.20. montre que la masse volumique augmente faiblement entre 0,1 et 4 MPa. Cette observation s'explique par la dissolution progressive du CO₂ et l'augmentation très modérée de l'expansion volumique de la phase liquide dans cette gamme de pression. Les graphes de la Figure 2.24. et de la Figure 2.25. montrent que la masse volumique diminue significativement à partir de 4,5 MPa à 298 K et de 5 MPa à 308 K en raison de la forte augmentation de l'expansion volumique de la phase liquide. En effet, dans ces conditions de pression et de température, il apparaît que la quantité de CO₂ avoisine 30 % en masse (Figure 2.26.). A 318 K et autour de 6 MPa, il s'avère que l'on observe également le même comportement. Compte tenu du faible nombre de mesures de solubilité du CO₂ mais du bon accord de celles-ci avec la littérature, nous avons reporté sur le graphe de la Figure 2.26. nos mesures de masse volumique en fonction des mesures de solubilité du CO₂ obtenues dans les conditions de pression correspondantes par Kordikowski *et al.* à 298 K et celles

d'Andreatta *et al.* à 308K. De plus, n'ayant pas effectué de mesure de solubilité à 318 K, nous avons utilisé également celles d'Andreatta *et al.* Celles-ci ont été préférées à celles de Rajasingam *et al.* pour lesquelles nous avons observé d'importants écarts avec nos résultats à 298 et 308 K.

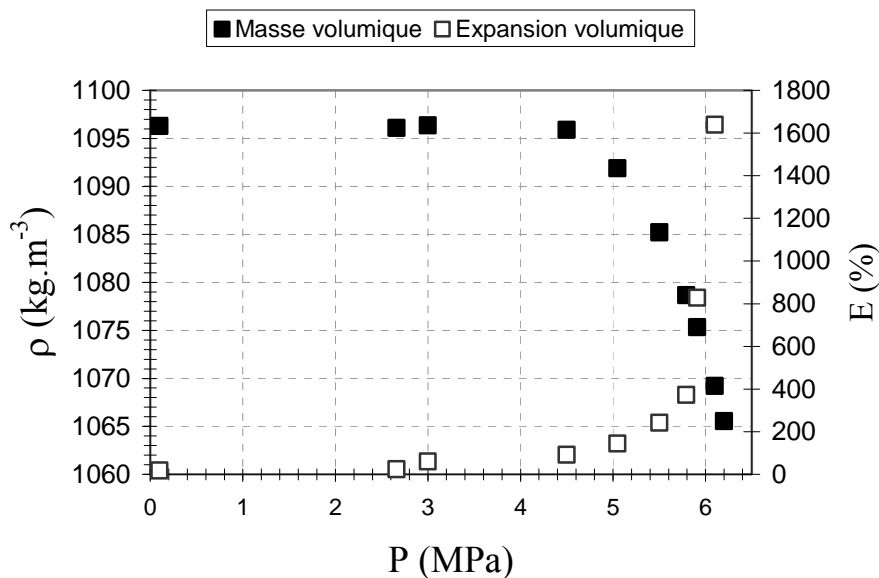


Figure 2.24. Évolution de la masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ et de son expansion volumique à 298 K

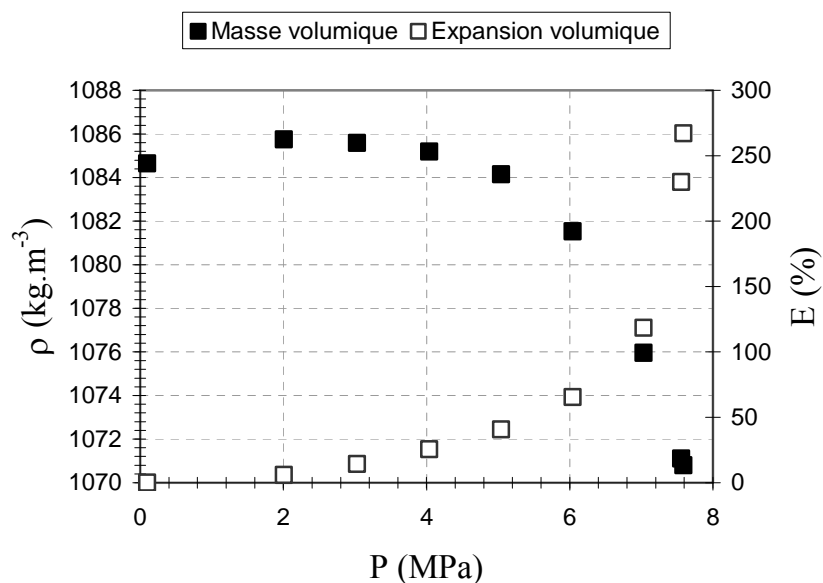


Figure 2.25. Évolution de la masse volumique de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ et de son expansion volumique à 308 K

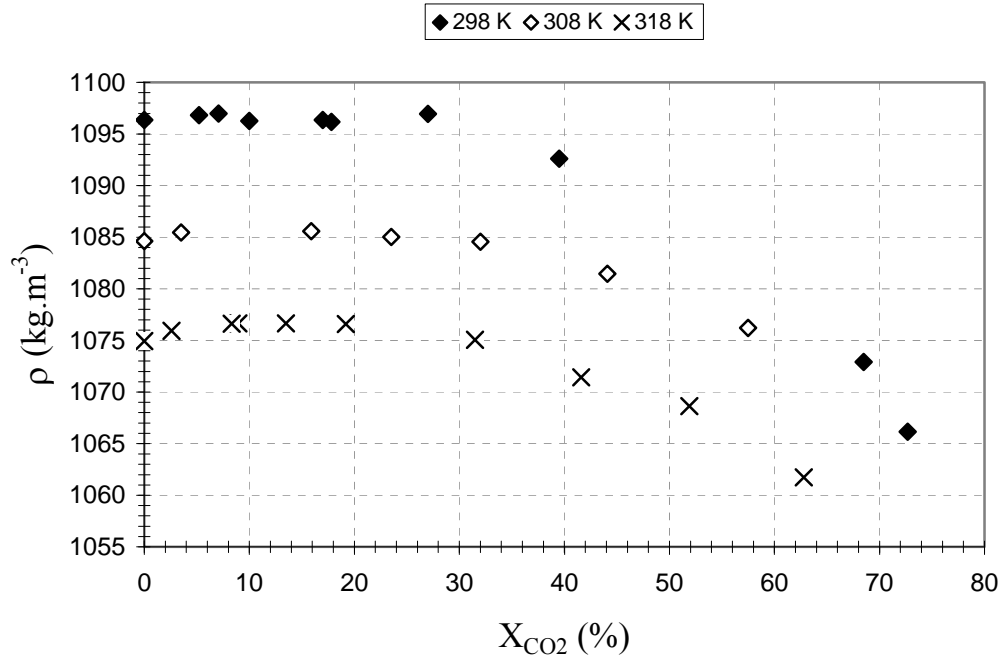


Figure 2.26. Évolution de la masse volumique du mélange DMSO-CO₂ en fonction de la solubilité du CO₂ à 298 (Kordikowski *et al.*, 1995), 308 et 318 K (Andreatta *et al.*, 2004)

Enfin, nous observons sur la Figure 2.20. que l'évolution de la masse volumique de la phase liquide obéit à une régression polynomiale de degré 4 en fonction de la pression telle que :

$$\rho_{cal} = d_4 \cdot P_{rel}^4 + d_3 \cdot P_{rel}^3 + d_2 \cdot P_{rel}^2 + d_1 \cdot P_{rel} + d_0 \quad (2.9)$$

d_1 , d_2 , d_3 et d_4 sont des paramètres d'ajustement n'ayant aucun sens physique, d_0 est la masse volumique du DMSO pur à pression atmosphérique et à température donnée et P_{rel} est la pression relative (MPa). Afin d'évaluer les performances de ce modèle de représentation des données expérimentales, il est important d'introduire les caractéristiques suivantes exprimées en % :

$$DMR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| 100 \cdot \left(\frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \right) \right| \quad (2.10)$$

$$Dmax = Max \left(\left| 100 \cdot \left(\frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \right) \right| \right) \quad (2.11)$$

$$Biais = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} 100 \cdot \left(\frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \right) \quad (2.12)$$

La déviation moyenne relative (*DMR*) caractérise l'écart du modèle par rapport aux points expérimentaux. Le *Biais* caractérise la qualité de la distribution des points expérimentaux de par et d'autre de la courbe du modèle. La déviation maximale (*Dmax*) caractérise l'écart maximum généré par le modèle.

On observe d'après la Figure 2.20. et le Tableau 2.7. que les déviations moyennes par rapport aux résultats expérimentaux pour chaque isotherme, varient de 0,01 à 0,05 %.

Tableau 2.7. Paramètres d'ajustement et caractéristiques du modèle de représentation de la masse volumique du mélange DMSO-CO₂

298 K	308 K	318 K
$d_4 = -2,25405 \times 10^{-1}$	$d_4 = -2,13442 \times 10^{-2}$	$d_4 = -6,56705 \times 10^{-3}$
$d_3 = 2,09727$	$d_3 = 2,31784 \times 10^{-1}$	$d_3 = 7,69829 \times 10^{-2}$
$d_2 = -6,14226$	$d_2 = -1,02133$	$d_2 = -5,05032 \times 10^{-1}$
$d_1 = 5,81906$	$d_1 = 1,92917$	$d_1 = 1,63038$
$d_0 = 1,09571 \times 10^3$	$d_0 = 1,08445 \times 10^3$	$d_0 = 1,07488 \times 10^3$
DMR=0,05 %	DMR=0,01 %	DMR=0,02 %
Dmax=0,19 %	Dmax=0,03 %	Dmax=0,07 %
Biais= $-3,0 \times 10^{-4}$ %	Biais= $-3,2 \times 10^{-5}$ %	Biais= $-1,5 \times 10^{-4}$ %

Par conséquent, au vue de la satisfaction ce modèle de représentation, celui-ci sera utilisé pour la détermination de la viscosité du DMSO-CO₂ dont la technique de mesure est présentée dans le paragraphe suivant.

2.2.4 Mesure de la viscosité

Au cours de ce travail, un nouveau dispositif de mesure de viscosité sous pression a été conçu au sein du laboratoire. La technique développée est un viscosimètre à chute de bille (VCB) dont le principe, le dispositif et la méthodologie de mesure de la viscosité sont présentés dans ce paragraphe.

2.2.4.1 Principe

Le principe général des viscosimètres à corps chutant a été abordé au chapitre de synthèse bibliographique. Le principe de la technique développée au cours de ce travail consiste à faire chuter une bille dans un tube dont on mesure la vitesse terminale de chute permettant de calculer la viscosité du fluide considéré. Les mesures sont réalisées sous pression et température contrôlées à l'équilibre thermodynamique, sur un fluide parfaitement homogène et transparent de manière à pouvoir visualiser la chute de la bille pour mesurer sa vitesse.

2.2.4.2 Description du dispositif expérimental

Un schéma général du viscosimètre à chute de bille est présenté dans la figure 2.27.

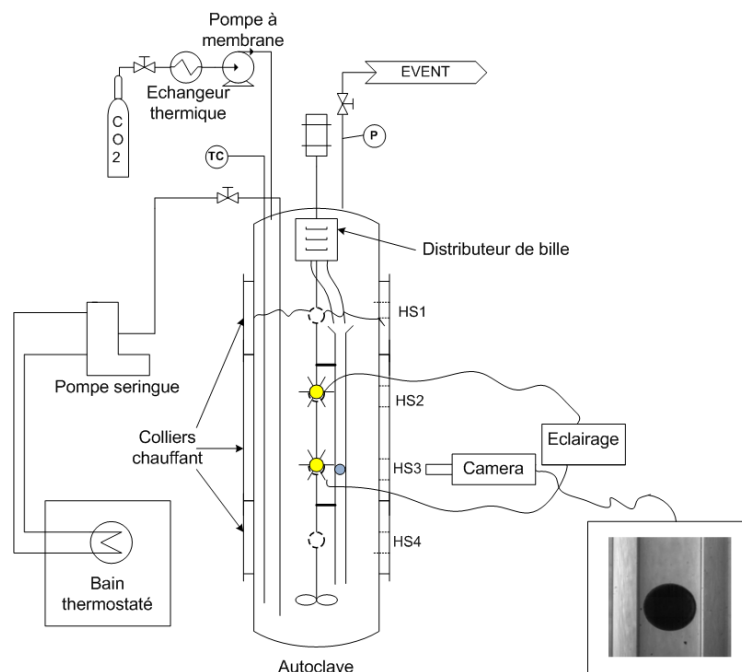


Figure 2.27. Schéma général du viscosimètre à chute de bille

- **Autoclave**

L'enceinte (Top-Industrie, France) contenant le viscosimètre est une grande cellule cylindrique d'un volume de 2,6 L. Cet autoclave est conçu pour opérer dans des gammes de pression et de température atteignant respectivement 45 MPa et 473 K. Il est muni de huit hublots en saphir soit deux séries de quatre hublots orientés à 90° les uns par rapport aux autres (Figure 2.28.) : une série de hublots pour la visualisation et une autre pour l'éclairage. L'observation de la chute de bille s'effectue au niveau du 3^{ème} hublot en saphir (HS3) au moyen d'une caméra numérique à vitesse rapide. Enfin, cette enceinte est munie de trois colliers chauffants, d'un agitateur magnétique (arrêté lors de la chute de la bille) et d'un distributeur de billes. D'autre part, l'autoclave est connecté à une pompe seringue permettant d'ajuster le niveau du fluide entre deux mesures.



Figure 2.28. Photographie de l'enceinte du viscosimètre

- **Tube en verre**

Un tube en verre optique (Verres Wagner, France) est immergé dans l'autoclave. Le diamètre de ce tube calibré est de 2,1 mm. La longueur du tube est de 20 cm. Le tube est ouvert aux deux extrémités et cette particularité présente plusieurs intérêts :

- Cela permet de connaître la pression à l'intérieur du tube, c'est-à-dire la même que le fluide dans l'enceinte.
- La première chute de bille dans le tube permet d'homogénéiser le fluide avant de commencer les mesures. Cette opération sert à renouveler le fluide dans le tube qui ne pourrait ne pas être complètement saturé en raison de l'étroitesse du tube. Bien que la sortie du tube soit placée à proximité de l'agitateur et que le fluide à l'intérieur soit entraîné du haut vers le bas vu le profil axial de l'agitation, il est impossible de garantir une homogénéisation parfaite axialement.
- La vitesse de bille mesurée correspond à la vitesse de la bille par rapport à la paroi, qui est ici égale à la vitesse de la bille par rapport au fluide, ce dernier ne remontant pas dans le tube. On mesure donc directement la vitesse du fluide.

La verticalité du tube est vérifiée avant chaque expérience à l'aide d'un niveau à bulle.

- **Billes**

Les billes utilisées sont en aluminium de $2,0000 \pm 0,0005$ mm de diamètre (Valette & Gaurand Industrie, France). La masse volumique de ces billes a été mesurée par pycnométrie à hélium et évaluée à $2723,3 \pm 0,9$ kg.m⁻³.

- **Distributeur de billes**

Le distributeur est placé dans l'autoclave et fixé sur la partie statique du système d'agitation. Le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 2.29. Le distributeur est muni d'un solénoïde permettant de donner une impulsion électrique au piston, propulsant la bille dans le tube en verre. Les billes sont distribuées une par une. Le solénoïde est alimenté électriquement via une traversée de cloison étanche sur le chapeau de l'autoclave, résistant à 35 MPa et 473 K. La capacité de stockage est de 60 billes. Un tuyau en Teflon[®] est connecté à sortie du distributeur afin de guider la bille jusqu'à l'entrée du tube en verre.

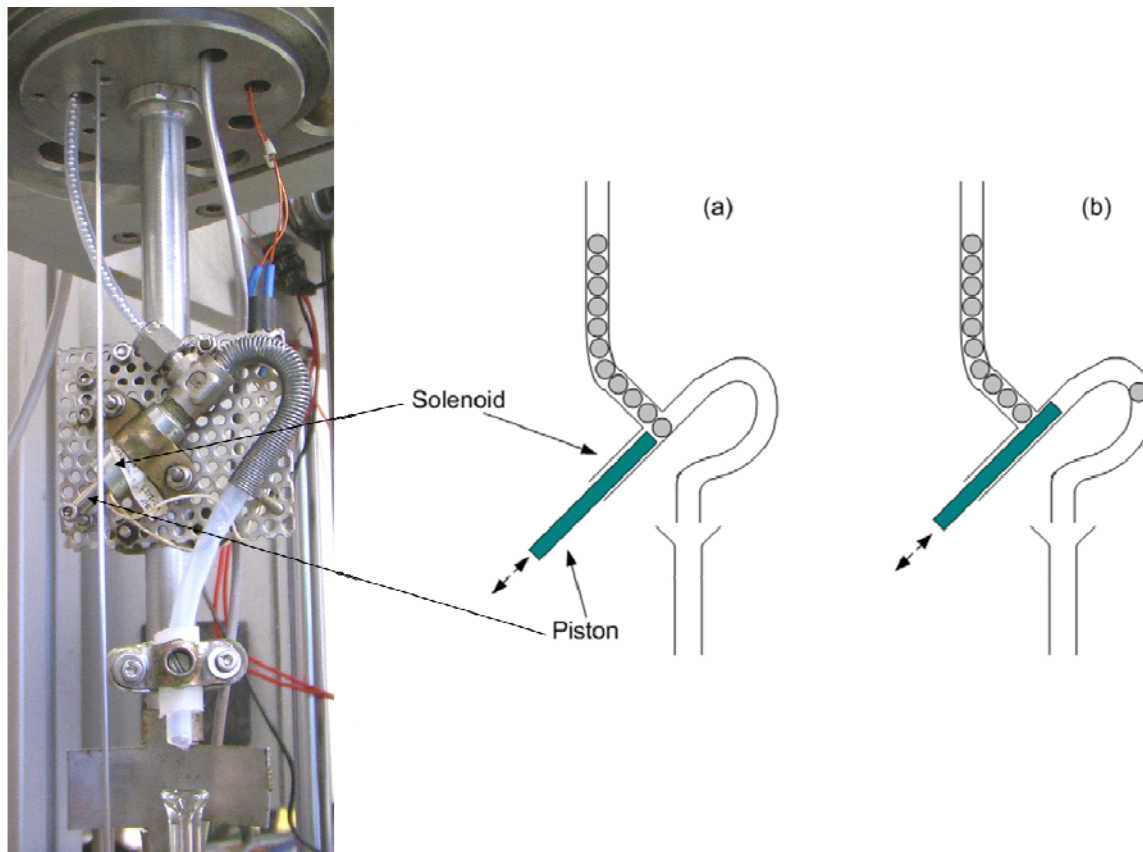


Figure 2.29. Schéma de principe de fonctionnement du distributeur de bille

- **Caméra numérique**

La caméra numérique à vitesse rapide (30 à 500 images/s) est connectée à un PC pour l'acquisition des films. Les images sont par la suite traitées par un programme développé sous Matlab[®] afin de déterminer la vitesse de chute de bille, nécessaire pour la détermination de la viscosité du fluide. Le processus d'analyse d'image est décrit au paragraphe 2.2.4.4. On notera que la visualisation de la chute de bille s'effectue à mi-hauteur du tube. L'éclairage s'effectuant à 90° par rapport à la caméra, il a été nécessaire de positionner un réflecteur à proximité du tube pour corriger l'éclairage indirect de la bille.

2.2.4.3 Procédure expérimentale

L'autoclave est chauffé à la température de l'expérience et l'on effectue un séchage sous vide par le biais d'une pompe à vide pendant 30 minutes. Ceci permet d'éliminer toute trace d'humidité. Puis on remplit l'autoclave de DMSO et on continue le séchage sous vide pendant 1h. La régulation de la température s'effectue par un système PID. Le CO₂ liquide est introduit au moyen d'une pompe à membrane (Lewa, France) et préchauffé au passage dans

l'échangeur. Par ailleurs, l'autoclave est équipé d'un système d'agitation mécanique (Top-Industrie, France) pouvant atteindre 1500 tr/min. La pression et la température sont maintenues constantes respectivement à $\pm 0,1$ MPa et $\pm 0,1$ K. Une pompe seringue (Modèle ISCO 100HLX) est préalablement remplie de DMSO. En raison de son expansion volumique sous l'effet de la pression, elle permet d'ajuster le niveau de la phase liquide entre la sortie du tuyau en Teflon[®] et l'entrée du tube en verre. Ainsi, le tube en verre (\varnothing 2,1 mm) est totalement immergé dans le fluide. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint lorsque les paramètres de pression et de température sont stables. Etant donné le volume de l'autoclave, nous avons constaté que le temps de mise à l'équilibre est d'environ 10h. L'agitation est ensuite arrêtée et le distributeur est actionné pour faire chuter une ou deux billes permettant l'homogénéisation du fluide dans le tube. Etant donné la faible différence de diamètre entre le tube et la bille, le renouvellement du fluide est ainsi assuré. Par ailleurs, au moins cinq mesures de vitesse de chute de bille sont réalisées pour chaque mesure de viscosité du fluide à pression et température constantes.

2.2.4.4 Méthode de mesure de la vitesse de chute de bille

Le traitement d'images est réalisé sous Matlab[®] et permet de traiter l'ensemble des images constituant un film de chute de bille. Le processus pour traiter un lot d'images est automatisé et se décompose en trois étapes :

- La première étape consiste à effectuer une rehausse de chaque image. On utilise pour cela une image de fond, c'est-à-dire une image ne comportant pas la bille. Cette image peut être bruitée. C'est la raison pour laquelle, on réalise une « ouverture » consistant à binariser les pixels de cette image de fond : les pixels blancs deviennent noirs et inversement. Cette opération permet de supprimer les pixels isolés correspondant au bruit, qui sont dus à la présence d'impuretés dans le tube. Celles-ci peuvent fausser la détermination de la vitesse terminale de chute. Par cette opération, on s'affranchit également de tout problème lié à d'éventuels gradients d'éclairage de la bille et du fluide. Cette image de fond est soustraite à chaque image du film et permet d'obtenir ainsi une image « nettoyée » (Figure 2.30.(a)). Les images ainsi obtenues sont normalisées, c'est-à-dire ramenées à des niveaux de gris sur la gamme 0-255.
- La seconde étape consiste à détecter le contour de la bille de chaque image par seuillage à condition que l'éclairage de la bille soit homogène (Figure 2.30.(b)). Si la bille présente un défaut d'éclairage, alors la détection de son contour peut se faire par

la détermination du lieu de gradient de niveau de gris maximum (Figure 2.30.(c))
L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est plus lente.

- La troisième étape consiste pour chaque image, à déterminer à partir des coordonnées des points du contour, la position des pôles nord et sud de la bille. A partir de l'évolution horizontale de la position des pôles par rapport à la surface du tube, permettant ainsi de vérifier la verticalité de l'axe du tube. Si tel n'était pas le cas, la bille risquerait de toucher la paroi interne du tube, la détermination de sa vitesse serait faussée et le montage serait ainsi à refaire.

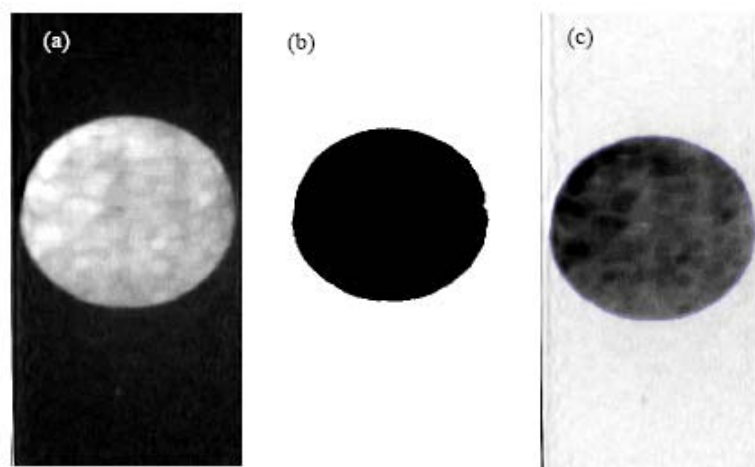


Figure 2.30. Processus de traitement d'image : (a) image nettoyée (en mode inverse), (b) image seuillée, (c) image traitée par détermination du gradient de niveau de gris

Le graphe de la Figure 2.31. représente la distribution de l'écartement entre les pôles nord et sud de la bille (en pixel) obéissant à une régression de type gaussienne. A partir de cette distribution et sur la base du diamètre de la bille, on détermine l'échelle verticale de l'image : c'est-à-dire la correspondance pixel-millimètre. Cette échelle permet ainsi de calculer la vitesse des pôles de la bille. Enfin, un test sur la distribution des vitesses est réalisé afin de valider la mesure et de déterminer l'erreur sur la vitesse moyenne calculée.

La précision statistique obtenue sur les mesures de vitesse est de $\pm 2,7$ % et donnée avec un degré de confiance de 95 %.

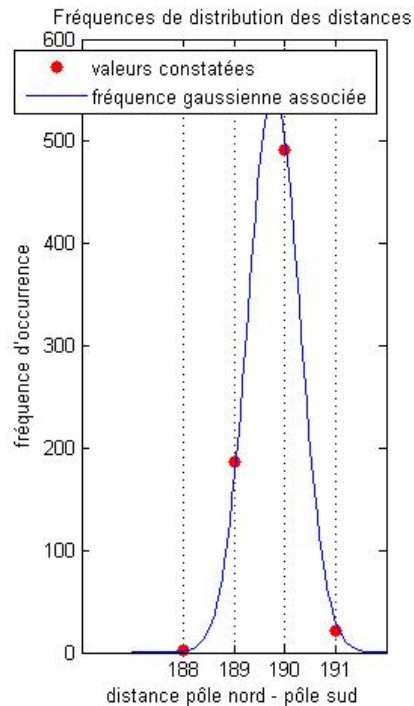


Figure 2.31. Courbe gaussienne représentant la fréquence de distributions de l'écartement entre les pôles nord et sud

2.2.4.5 Méthode de calcul de la viscosité

La détermination de la viscosité du fluide est indirecte. Nous avons aussi développé un modèle CFD permettant de calculer la viscosité et nécessitant :

- Les données de masse volumique de la bille et du fluide. La masse volumique du fluide est déterminée en fonction de la pression et de la température au moyen du modèle de représentation décrit au paragraphe 2.2.3.3.
- La mesure de vitesse de chute de bille (décrite précédemment)
- L'hypothèse sur le caractère newtonien et incompressible du mélange.

La méthodologie de calcul de la viscosité du fluide est illustrée par la Figure 2.32. et se décompose en trois étapes :

- La première étape consiste à initialiser le modèle CFD par le modèle simplifié (Equation 2.32), dépendant des paramètres expérimentaux : la vitesse terminale de chute de la bille mesurée, la masse volumique du fluide et de la bille.
- La viscosité du fluide étant initialisée, la deuxième étape consiste à simuler la vitesse terminale de chute de la bille (v_{∞}).

- La troisième étape consiste à comparer la vitesse de chute déterminée expérimentalement et celle calculée par le modèle CFD. Dès lors, deux cas sont envisageables : l'égalité ou l'inégalité des vitesses. Dans le premier cas, le calcul est finalisé et par conséquent la viscosité déterminée par le modèle d'initialisation est celle du fluide. Dans le cas où les vitesses ne sont pas égales, la viscosité du fluide est à nouveau estimée, en fonction de l'écart entre la vitesse terminale de chute simulée et celle mesurée. Le calcul de la vitesse de chute est ainsi réitéré jusqu'à ce que l'égalité avec la vitesse mesurée expérimentalement soit suffisamment approchée ($\pm 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$). Dès lors, la viscosité du fluide calculée est celle considérée.

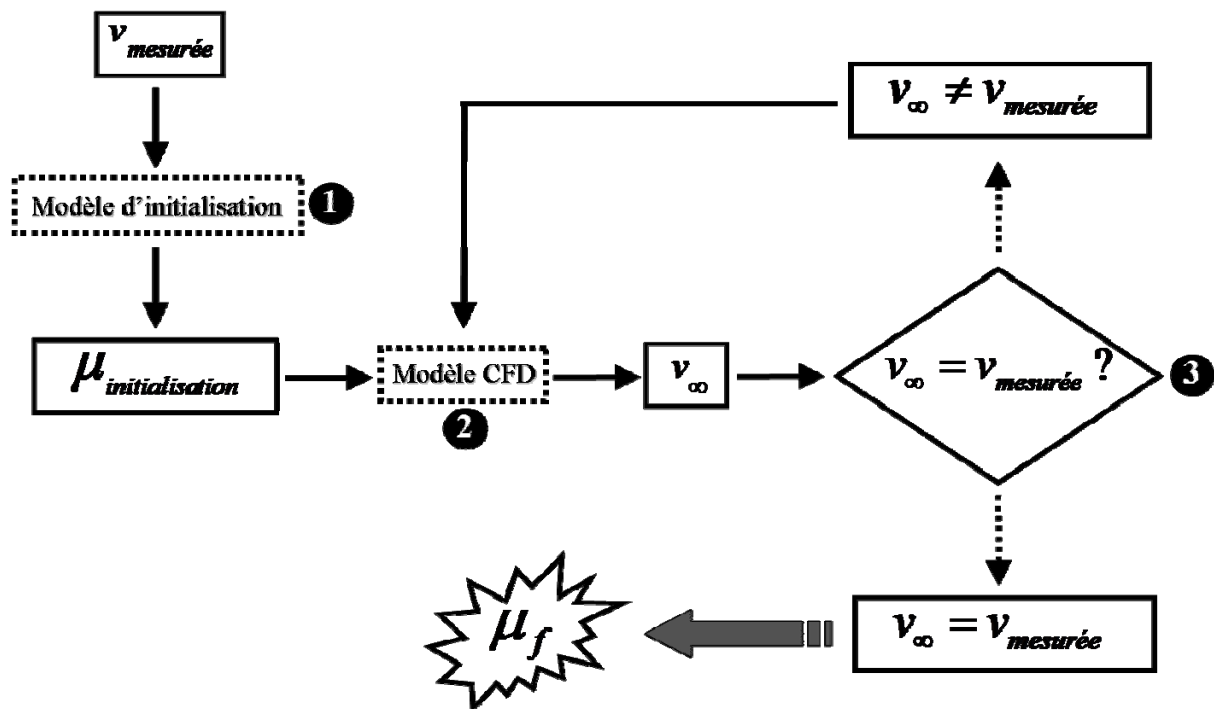


Figure 2.32. Schéma synoptique de la méthodologie de calcul du modèle CFD

Comme il est représenté sur la Figure 2.32., cette méthodologie de calcul est analogue au fonctionnement d'un système de régulation PID (Proportionnel Intégral Dérivée) fonctionnant en boucle fermée. La boucle de calcul du modèle est ainsi automatisée selon ce principe. Par ailleurs, les constantes des actions « proportionnelle », « intégrale », « dérivée » sont fixées avec les paramètres physiques du modèle dont elles dépendent : la viscosité du modèle d'initialisation, la vitesse de chute mesurée et le temps de relaxation.

2.2.4.5.1 Modèle d'initialisation

Ce modèle simplifié permet d'estimer la viscosité du fluide à partir de la vitesse de chute de la bille et de la masse volumique du fluide. Ce modèle est établi afin d'initialiser les calculs CFD. Préalablement, nous avons vérifié que la vitesse terminale de chute est constante et reproductible à pression et température données. Le système considéré est le volume intérieur du tube à l'exclusion de la bille, tel qu'il est représenté sur la Figure 2.33. (zone hachurée). Le système est ouvert aux deux extrémités du tube.

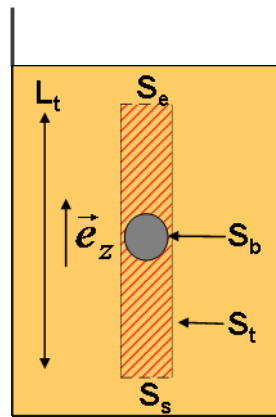


Figure 2.33. Système considéré pour le modèle d'initialisation

Lorsque la bille tombe dans le tube, le fluide à l'entrée du tube est poussé sous l'effet piston de la bille et ressort par l'autre extrémité du tube. L'écoulement du fluide est considéré permanent dès lors que la bille atteint sa vitesse terminale de chute ce qui suppose expérimentalement que la vitesse de la bille soit constante à l'endroit où l'on place la caméra (à mi-hauteur du tube). Vérifions que la vitesse mesurée est bien la vitesse terminale de chute. Pour cela, considérons le temps de relaxation correspondant au temps mis par la bille pour atteindre sa vitesse terminale de chute (Clift *et al.*, 1978) :

$$\tau_r = \frac{2(\rho_b + 0.5 \cdot \rho_f)R_b^2}{9\mu_f} \quad (2.13)$$

R_b est le rayon de la bille (m), μ_f est la viscosité du fluide (Pa.s), ρ_f et ρ_b sont respectivement la masse volumique du fluide et de la bille. Pour les mesures de viscosité de la phase liquide du DMSO-CO₂, nous avons comparé la valeur maximale du temps de relaxation (1,75 s) au temps de chute minimal de la bille entre l'entrée et la sortie du tube (5,65 s). La caméra étant

placée à mi-hauteur du tube, la bille passe ainsi devant l'objectif au minimum 2,8 s après son entrée dans le tube et par conséquent à un temps supérieur au temps de relaxation maximal. Ainsi, le régime d'écoulement permanent du fluide est atteint dans le pire des cas au tiers de la hauteur du tube. D'autre part, nous avons vérifié expérimentalement pour les différentes conditions opératoires étudiées (pression et température) que la vitesse de chute de bille est constante à l'endroit où celle-ci est mesurée par la caméra (mi-hauteur du tube). Nous avons donc prouvé par l'expérience et le calcul du temps de relaxation, que la vitesse mesurée correspond à la vitesse terminale de chute de la bille.

Nous allons maintenant déterminer l'expression permettant d'estimer la viscosité du fluide. Cette expression est établie sur la base du bilan de quantité de mouvement du fluide dans le tube, du bilan des forces sur la bille et de la corrélation empirique du facteur de friction à faible nombre de Reynolds ($f=16/Re$). Les forces considérées sur le volume de fluide sont les forces de pression, de gravité et de frottement visqueux. Le bilan de quantité de mouvement du système s'écrit de la manière suivante :

$$\iint_S \rho_f \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dS = \iint_S -P \cdot \vec{n} dS + \iiint_V \rho_f \vec{g} dV + \iint_S \overline{\overline{\sigma_v}} \cdot \vec{n} dS = \vec{0} \quad (2.14)$$

v est la vitesse du fluide ($m.s^{-1}$), P est la pression du fluide (Pa), $\overline{\overline{\sigma_v}}$ est le tenseur des contraintes visqueuses ($N.m^{-2}$), V est le volume interne du système (m^3).

S est la surface du système considéré, constituée de quatre domaines :

$$S = S_e \cup S_s \cup S_{tube} \cup S_{bille} \quad (2.15)$$

S_e et S_s sont respectivement la surface d'entrée et de sortie du tube, S_{tube} est la section du tube et S_b est la surface de la bille.

Dans l'équation 2.14., le premier terme correspond au bilan de matière « entrée-sortie » du système tel que :

$$\iint_S \rho_f \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dS = \iint_{S_b} (-\rho_f v_b \vec{e}_z) (-v_b \vec{e}_z \cdot \vec{n}) dS = \rho_f v_b^2 \vec{e}_z \left(\vec{e}_z \cdot \iint_{S_b} \vec{n} dS \right) = \vec{0} \quad (2.16)$$

Ce terme est considéré nul en faisant l'hypothèse que :

- La bille ne roulant pas, la vitesse du fluide v_f ($m.s^{-1}$) à la surface de la bille S_b , est en tout point identique et telle que :

$$\vec{v}_b = -v_b \cdot \vec{e}_z \quad (2.17)$$

- La composante verticale du profil de vitesse, $\vec{v} \cdot \vec{n}$, est identique à l'entrée (S_e) et la sortie du tube (S_s) tel que :

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = -v \cdot \vec{e}_z \quad \text{sur } S_e \quad (2.18)$$

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = +v \cdot \vec{e}_z \quad \text{sur } S_s \quad (2.19)$$

- La masse volumique du fluide est uniforme à pression et température données. On néglige ainsi l'influence de la hauteur du tube (0,2 m).

Le second terme de l'équation 2.14. correspond au bilan des forces de pression tel que :

$$\iint_S -P \cdot \vec{n} dS = (\rho_f g L_t) S \vec{e}_z - \vec{F}_{f/t}^{(P)} - \vec{F}_{f/b}^{(P)} \quad (2.20)$$

L_t est la longueur du tube (m) dans le terme de la pression hydrostatique, $\vec{F}_{f/t}^{(P)}$ et $\vec{F}_{f/b}^{(P)}$ sont respectivement les forces de pressions exercés par le fluide sur le tube et la bille. Pour des raisons d'axisymétrie, la résultante de $\vec{F}_{f/t}^{(P)}$ est nulle car la pression exercée par le fluide sur le tube est identique en tout point de la surface interne du tube. De plus, on considère que sur la surface d'entrée S_e (respectivement sortie S_s), la pression P_e (respectivement P_s) est uniforme, constante et égale à la pression hydrostatique qui règne dans le fluide supposé immobile à l'extérieur du tube. On obtient ainsi :

$$\iint_S -P \cdot \vec{n} dS = P_{hydrostatique} - \vec{F}_{f/b}^{(P)} \quad (2.21)$$

Le troisième terme de l'équation 2.14. correspond au bilan des forces de gravité tel que :

$$\iiint_V \rho_f \vec{g} dV = -\rho_f g \vec{e}_z (V_t - V_b) \quad (2.22)$$

V_b et V_t sont respectivement le volume de la bille et du tube (m^3).

Le dernier terme de l'équation 2.14. correspond au bilan des forces visqueuses tel que :

$$\iint_S \overline{\overline{\sigma_v}} \cdot \vec{n} dS = \iint_{S_e} \overline{\overline{\sigma_v}} \cdot \vec{n} dS + \iint_{S_s} \overline{\overline{\sigma_v}} \cdot \vec{n} dS - \vec{F}_{f/t}^{(V)} - \vec{F}_{f/b}^{(V)} = -\vec{F}_{f/t}^{(V)} - \vec{F}_{f/b}^{(V)} \quad (2.23)$$

$\vec{F}_{f/t}^{(V)}$ et $\vec{F}_{f/b}^{(V)}$ sont respectivement les forces de frottement visqueux exercé par le fluide sur le tube et la bille. Par ailleurs, on suppose que $\overline{\overline{\sigma_v}} \cdot \vec{n} = -\sigma \cdot \vec{e}_z$ sur le domaine S_e et $\overline{\overline{\sigma_v}} \cdot \vec{n} = \sigma \cdot \vec{e}_z$ sur le domaine S_s .

Ainsi, après simplifications, l'équation 2.14 du bilan de quantité de mouvement se réduit à :

$$\rho_f g V_b \cdot \vec{e}_z - \vec{F}_{f/b}^{(P)} - \vec{F}_{f/b}^{(V)} - \vec{F}_{f/t}^{(V)} = \vec{0} \quad (2.24)$$

Selon le principe fondamental de la dynamique appliqué à une bille qui chute à vitesse constante et sans rouler, on obtient :

$$\rho_b g V_b \cdot \vec{e}_z - \vec{F}_{f/b}^{(P)} - \vec{F}_{f/b}^{(V)} = \vec{0} \quad (2.25)$$

ρ_b est la masse volumique de la bille ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Ainsi, la combinaison des équations 2.14 et 2.25 conduisent à la relation suivante :

$$\vec{F}_{f/t}^{(V)} = -(\rho_b - \rho_f) g V_b \cdot \vec{e}_z \quad (2.26)$$

En supposant que l'écoulement du fluide est de type Poiseuille et laminaire dans une conduite circulaire, et en négligeant les altérations du régime permanent à proximité de la bille, on obtient :

$$\|\bar{F}_{f/t}^{(v)}\| = 2\pi R_t L_t \cdot \frac{1}{2} \rho_f \langle v_f \rangle^2 \cdot f \quad (2.27)$$

R_t est le rayon du tube (m), $\langle v_f \rangle$ est la vitesse moyenne du fluide et f est le facteur de friction dépendant du nombre de Reynolds (Re) tel que :

$$f = \frac{16}{Re} \quad (2.28)$$

$$\text{avec } Re = \frac{2\rho_f R_t \langle v_f \rangle}{\mu_f} \quad (2.29)$$

En considérant que le diamètre de la bille (2 mm) est négligeable devant la longueur du tube en verre (0,2 m), il est possible d'appliquer la relation 2.27 sur toute la longueur du tube.

A l'intérieur du tube, le fluide étant poussé par la bille agissant comme un piston, nous avons supposé en première approximation l'égalité de la vitesse moyenne du fluide et de la vitesse de chute de bille. On peut encore améliorer l'approximation en supposant que la masse de fluide déplacée est n'est pas fonction de la section du tube mais de la section de la bille :

$$\rho_f \cdot \langle v_f \rangle \cdot S_{tube} = \rho_f \cdot v_b \cdot S_{bille} \quad (2.30)$$

S_{tube} et S_{bille} sont respectivement la section du tube et de la bille.

L'équation 2.31 conduit ainsi à l'expression suivante :

$$\langle v_f \rangle = v_b \cdot \left(\frac{R_b}{R_t} \right)^2 \quad (2.31)$$

Ainsi, la combinaison des équations 2.28 à 2.31 conduit à l'expression de la viscosité du modèle d'initialisation telle que :

$$\mu_{\text{Initialisation}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{(\rho_b - \rho_f) \cdot g \cdot R_b \cdot R_t^2}{L_t \cdot v_b} \quad (2.32)$$

Il est à noter que les effets de parois ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Cette caractéristique n'est pas primordiale pour l'utilisation de ce modèle simplifié dont l'intérêt est seulement d'estimer la viscosité du fluide (μ_f) pour l'initialisation des calculs en CFD.

2.2.4.5.2 Modèle CFD

Ce modèle développé sous Comsol® Multiphysics 3.4, permet de simuler la chute de la bille dans le tube. Les calculs CFD sont réalisés dans le référentiel lié à la bille (Figure 2.30.) par la méthode des éléments finis en résolvant les équations de Navier-Stokes en écoulement laminaire incompressible pour un fluide newtonien. L'écoulement du fluide est supposé transitoire et axisymétrique dont la condition initiale est : $\vec{v}_b = \vec{0}$ à $t=0$. Le maillage utilisé pour simuler la chute de bille, est de type triangulaire et constitué de 14847 éléments comme le montre la Figure 2.34.

Le maillage est affiné à proximité de la bille et plus grossier (loin de la bille). Le nombre de mailles a été optimisé de manière à minimiser le temps de calcul sans que le résultat de la vitesse de chute simulée n'en soit altéré.

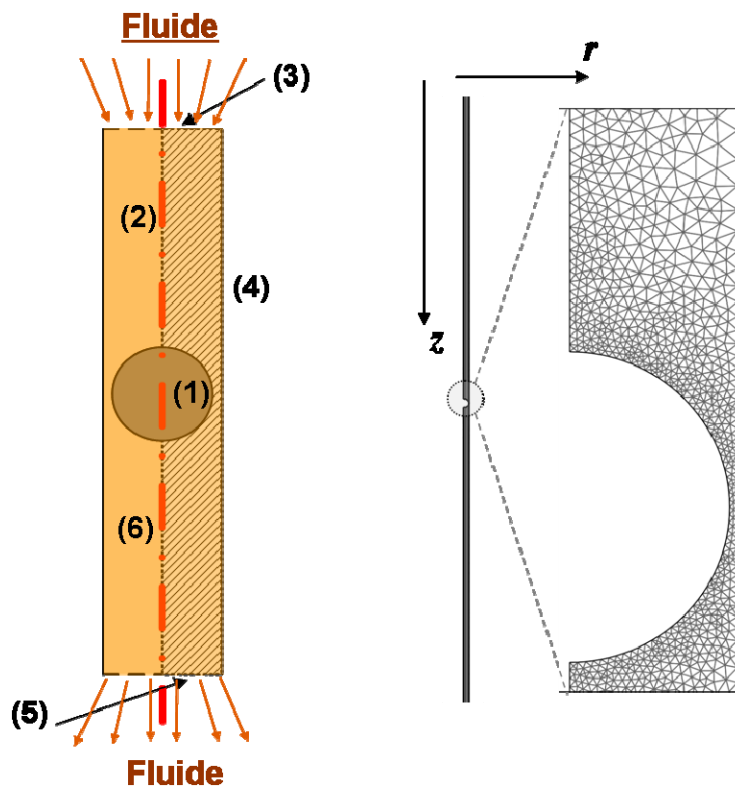


Figure 2.34. Représentation du système de référence (à gauche) et du maillage (à droite) pour les calculs CFD

La simulation de la chute de bille en géométrie 2D axisymétrique s'effectue par la résolution d'un système de deux équations aux dérivées partielles (équation 2.33) : l'équation de bilan de quantité de mouvement (Equation de Navier-Stokes laminaire et incompressible) et l'équation de continuité telles que:

$$\begin{cases} \rho_f \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_f (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \vec{v} = -\nabla P + \mu_f \nabla^2 \vec{v} + \vec{F} \\ (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

Dans le repère lié à la bille, \vec{F} est la force volumique subie par le fluide n'ayant qu'une coordonnée suivant \vec{e}_z telle que :

$$\vec{F}_z = -\rho_f \left(\frac{dv_b}{dt} + \|\vec{g}\| \right) \cdot \vec{e}_z \quad (2.34)$$

$$\text{car } \vec{F}_r = 0 \quad (2.35)$$

$\frac{dv_b}{dt}$ définit l'accélération de la bille qui est décrite selon le principe fondamental de la dynamique appliquée dans le référentiel de la bille tel que :

$$m_b \frac{dv_b}{dt} = (\vec{F}_{f/b}^{(T)} + m_b \vec{g}) \cdot \vec{e}_z \quad (2.36)$$

$$\text{avec } \vec{F}_{f/b}^{(T)} = \vec{F}_{f/b}^{(P)} + \vec{F}_{f/b}^{(V)} \quad (2.37)$$

$\vec{F}_{f/b}^{(T)}$ représente la force volumique totale (forces de pression et visqueuses) exercée par le fluide. Cette force est définie par l'intégrale suivante :

$$\vec{F}_{f/b}^{(T)} = \iint_{S_b} \vec{n} \cdot (-PI + \mu_f (\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T)) dS \quad (2.38)$$

I représente la matrice identité. L'intérêt de l'utilisation du logiciel COMSOL est qu'il permet la résolution de cette intégrale et du système d'EDP du modèle par la méthode des éléments finis.

Les conditions aux frontières du système de référence sont représentées sur la Figure 2.34. La frontière (1) représente la surface de la bille sur laquelle est imposée une condition limite de non-glissement, signifiant ainsi que \vec{v} est nulle. Les frontières (2) et (6) représentent l'axe de symétrie du tube. La frontière (3) représente la surface d'entrée du tube : cette frontière est ouverte et à la pression extérieure telle que :

$$-P_{ext} \cdot \vec{n} = \cdot (-PI + \mu_f (\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T)) \cdot \vec{n} \quad (2.39)$$

La frontière (5) représente la surface de sortie du tube : cette frontière est ouverte et à la pression extérieure incrémentée de la pression hydrostatique (due à la hauteur du tube) telle que :

$$-(P_{ext} + P_{hydrostatique}) \cdot \vec{n} = \cdot (-PI + \mu_f (\vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T)) \cdot \vec{n} \quad (2.40)$$

La frontière (4) représente la paroi interne du tube. A noter que dans le référentiel de la bille, cette paroi est mobile et possède une vitesse verticale calculée à chaque pas d'intégration du système d'EDP (Equation 2.34). Ainsi, les effets de parois sont pris en compte dans la simulation de la chute de bille. Ceci constitue la principale différence avec le modèle d'initialisation.

Un résultat important de ces calculs en CFD montre qu'à une distance équivalente à un rayon de bille, l'écoulement du fluide est très proche de l'écoulement de type Poiseuille. C'est pourquoi la viscosité calculée par le modèle d'initialisation n'est pas si éloignée du résultat du calcul en CFD. La différence est majoritairement due aux effets de paroi à proximité de la bille que le calcul en CFD prend en compte. Sur le graphe ci-dessous (Figure 2.35.), on peut observer l'évolution du profil de vitesse du fluide au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la bille lorsque le régime permanent est atteint.

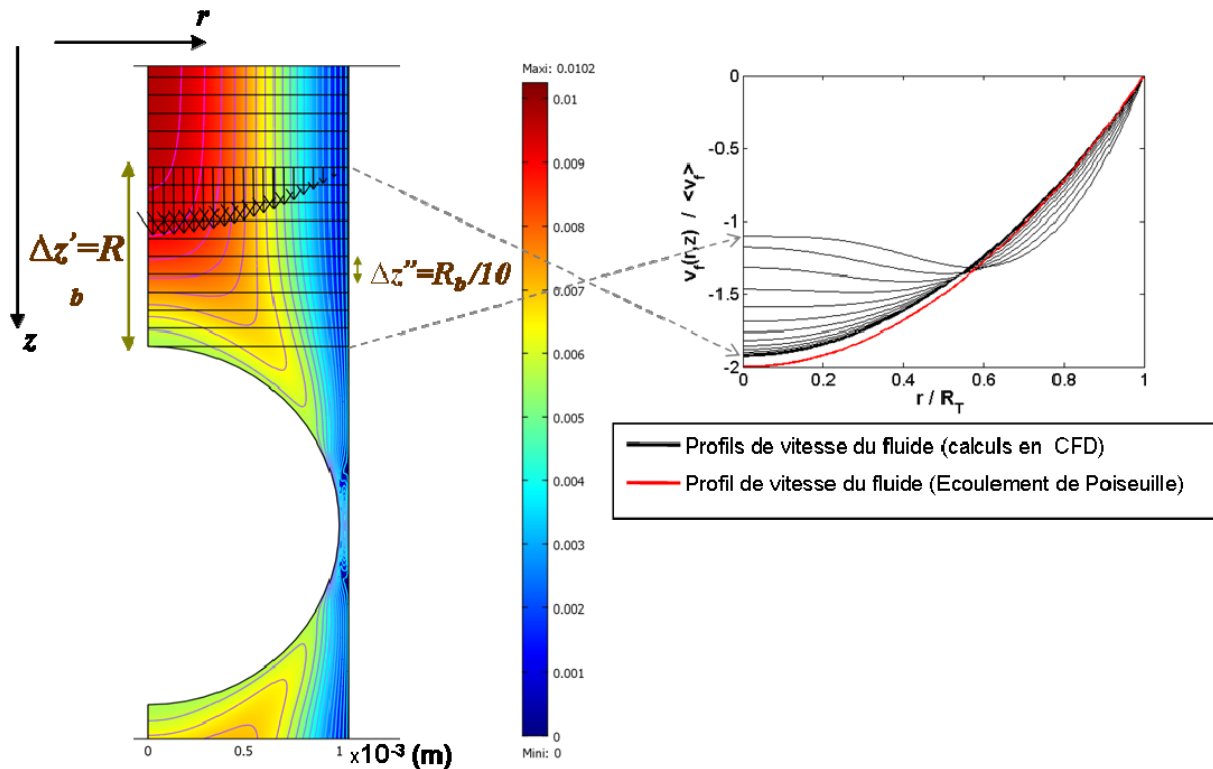


Figure 2.35. Evolution du profil de vitesse du fluide à proximité de la bille

2.2.4.6 Validation du dispositif expérimental à pression atmosphérique

La caractérisation des propriétés rhéologiques du DMSO a été réalisée à la pression atmosphérique entre 298 et 318 K, au moyen d'un rhéomètre rotationnel (Haake Rheostress 600) avec une géométrie cône-plan (angle : 1° ; diamètre de 60 mm) représentée sur la Figure 2.36.

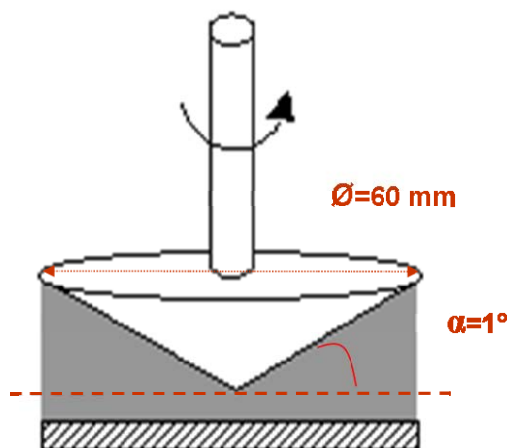


Figure 2.36. Représentation de la géométrie du rhéomètre

Ces mesures ont permis de vérifier le comportement newtonien du DMSO à la pression atmosphérique. En effet, les rhéogrammes représentés sur la Figures 2.37. et 2.38. montrent que la contrainte de cisaillement (τ) évolue linéairement avec la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). De plus, la viscosité du DMSO pur est invariable quelle que soit la vitesse de cisaillement et diminue sous l'effet de l'augmentation de la température, comme le montre la Figure 2.39. Par ailleurs, ces mesures ont permis de valider le dispositif expérimental en comparant les résultats des mesures réalisées dans les mêmes conditions opératoires avec le VCB. Nous avons pu également confronter les résultats de ces deux séries de mesures avec les données disponibles dans la littérature. Bhuiyan *et al.* (2007) ont réalisé des mesures de viscosité du DMSO pur de 303 à 323 K et à la pression atmosphérique, au moyen d'un viscosimètre capillaire. Les résultats obtenus avec le VCB sont en excellent accord avec ceux obtenus avec le rhéomètre rotationnel ($DM=0,05$ mPa.s) et ceux obtenus par Bhuiyan *et al.* ($DM=0,06$ mPa.s).

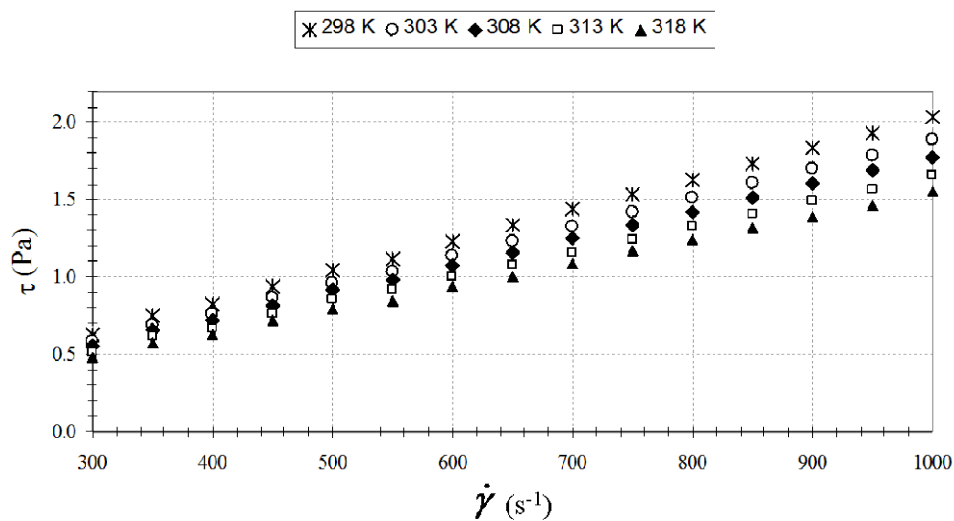


Figure 2.37. Rhéogramme du DMSO pur à différentes températures : $\tau = f(\dot{\gamma})$

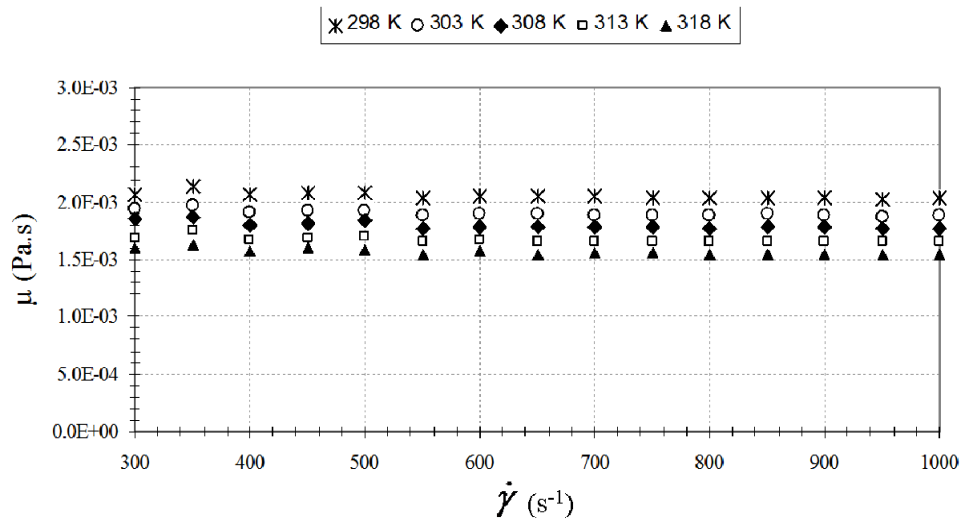


Figure 2.38. Rhéogramme du DMSO pur à différentes températures : $\mu = f(\dot{\gamma})$

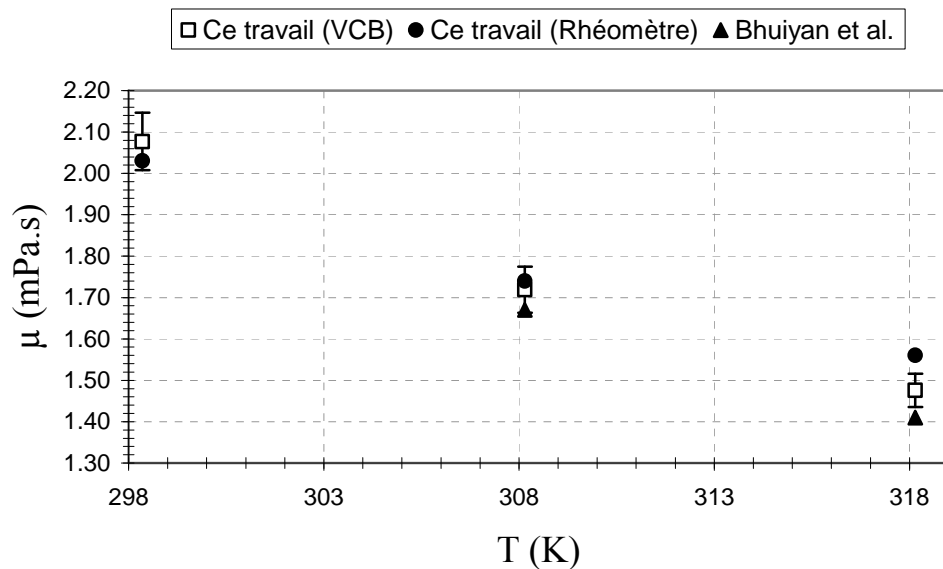


Figure 2.39. Comparaisons des mesures de viscosité du DMSO pur avec celles obtenues par Bhuiyan *et al.*

2.2.4.7 Résultats et discussions

La viscosité de la phase liquide du mélange binaire DMSO-CO₂ a été mesurée à 298, 308 et 318 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.8. et dans le graphe de la Figure 2.40.

Tableau 2.8. Viscosité de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ à 298, 308 et 318 K

Temperature (K)	P (MPa)	μ_f (mPa.s)	$\nu_{mesurée}$ (mm.s ⁻¹)	Re
298	0,10	2,08 ± 0,07	7,60 ± 0,25	16
	0,78	1,73 ± 0,08	9,13 ± 0,44	23
	1,99	1,28 ± 0,04	12,35 ± 0,39	42
	2,85	1,01 ± 0,03	15,68 ± 0,46	68
	3,93	0,73 ± 0,03	21,14 ± 0,11	127
	4,95	0,47 ± 0,03	33,71 ± 0,37	313
308	0,10	1,72 ± 0,06	9,24 ± 0,30	23
	0,80	1,61 ± 0,06	9,86 ± 0,39	27
	1,24	1,35 ± 0,03	11,72 ± 0,24	38
	2,69	1,02 ± 0,03	15,54 ± 0,52	66
	4,78	0,62 ± 0,04	24,58 ± 0,45	171
	5,72	0,46 ± 0,01	32,07 ± 0,24	303
318	0,10	1,48 ± 0,04	10,81 ± 0,30	32
	0,61	1,37 ± 0,05	11,67 ± 0,43	37
	1,6	1,16 ± 0,03	13,80 ± 0,40	51
	2,94	0,91 ± 0,02	17,41 ± 0,30	82
	4,69	0,66 ± 0,02	23,48 ± 0,87	153
	7,37	0,41 ± 0,03	35,37 ± 0,92	367

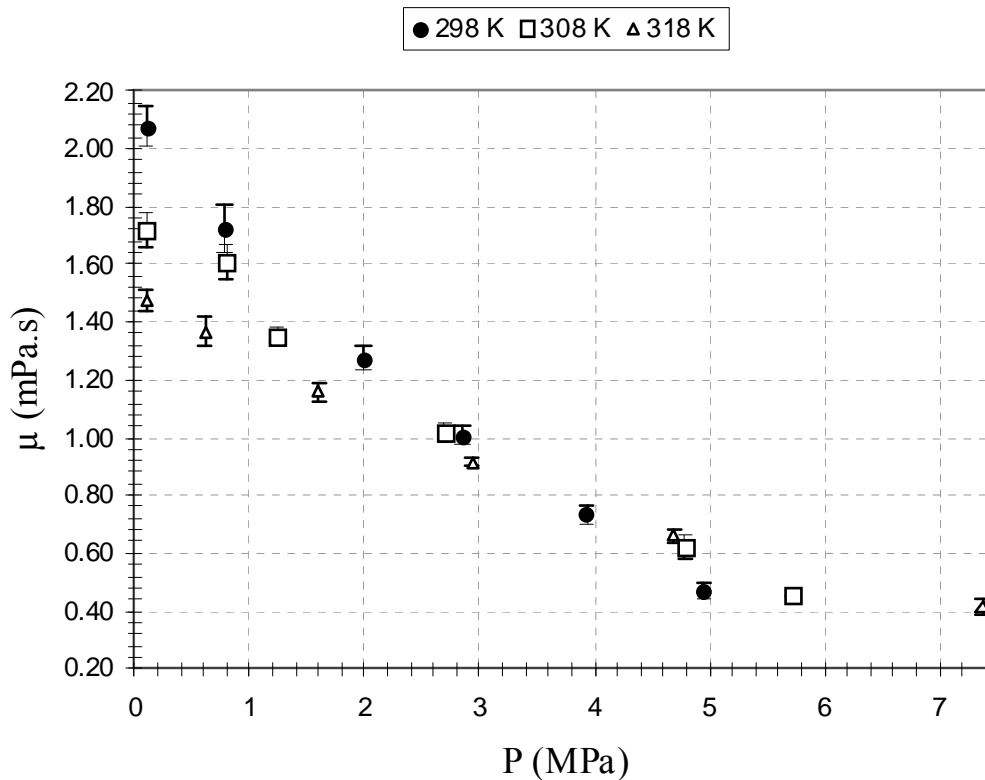


Figure 2.40. Evolution de la viscosité de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ en fonction de la pression

A ce jour, la caractérisation de la viscosité du mélange DMSO-CO₂ n'a jamais été publiée. Notons que la précision obtenue sur les mesures de viscosité est de 3,9 % avec un degré de confiance de 95 %. On observe à partir du graphe ci-dessus que la viscosité diminue de manière exponentielle en fonction de la pression à température fixée. Cette diminution de la viscosité avoisine 75 % quelle que soit la température dans la gamme de pression maximale investiguée. En effet, comme le montre le graphe de la Figure 2.41., cette diminution est accrue sous l'effet de l'augmentation de la solubilité du CO₂ dans le DMSO. Nos données de solubilité du CO₂ sont reportées sur ce graphe et réconciliées avec celles de la littérature de la même manière qu'au paragraphe 2.2.3.3. Par ailleurs, on observe également sur le graphe de la Figure 2.39. qu'à pression fixée, la viscosité diminue sous l'effet de l'augmentation de la température. Cependant, cette tendance s'inverse au voisinage de 3,5 MPa où la viscosité est d'environ 0,8 mPa.s. On observe également une zone d'inversion (Figure 2.42.) pour une composition en CO₂ de la phase liquide avoisinant 38 % (massique) pour laquelle la viscosité est d'environ 0,5 mPa.s.

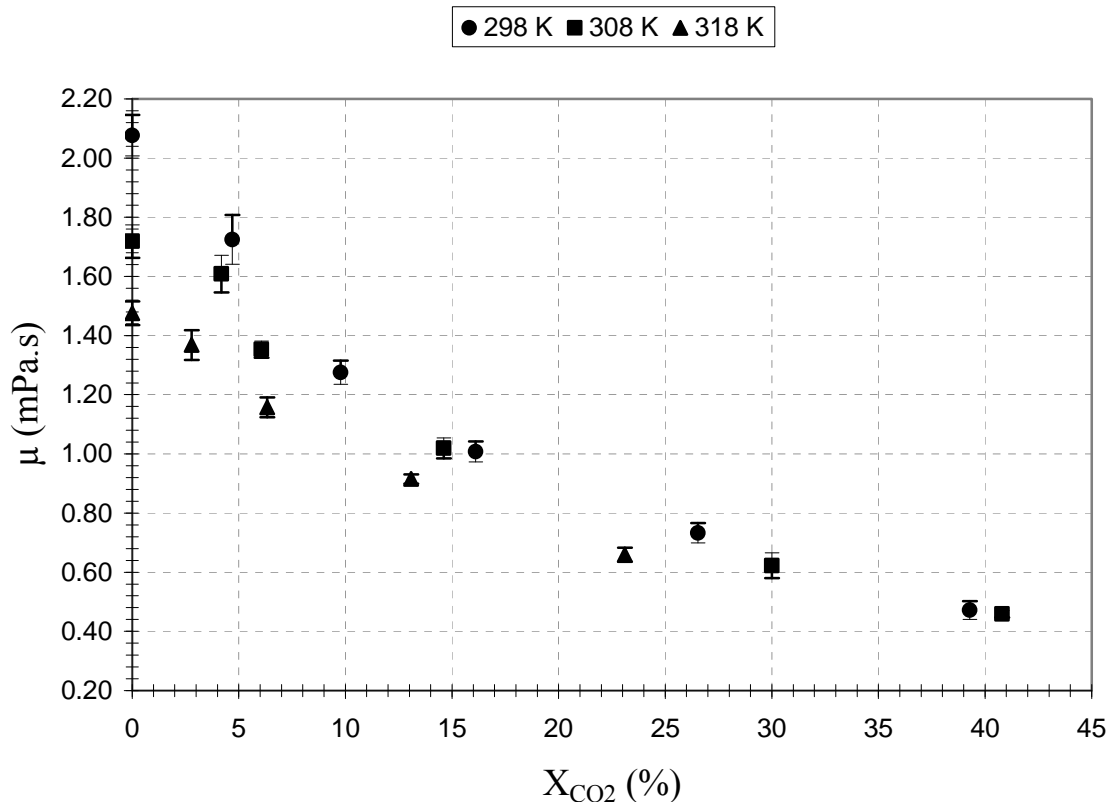


Figure 2.41. Evolution de la viscosité de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ en fonction de la composition en CO₂ à 298 K (Kordikowski *et al.*, 1999), à 308 et 318 K (Andreatta *et al.*, 2004)

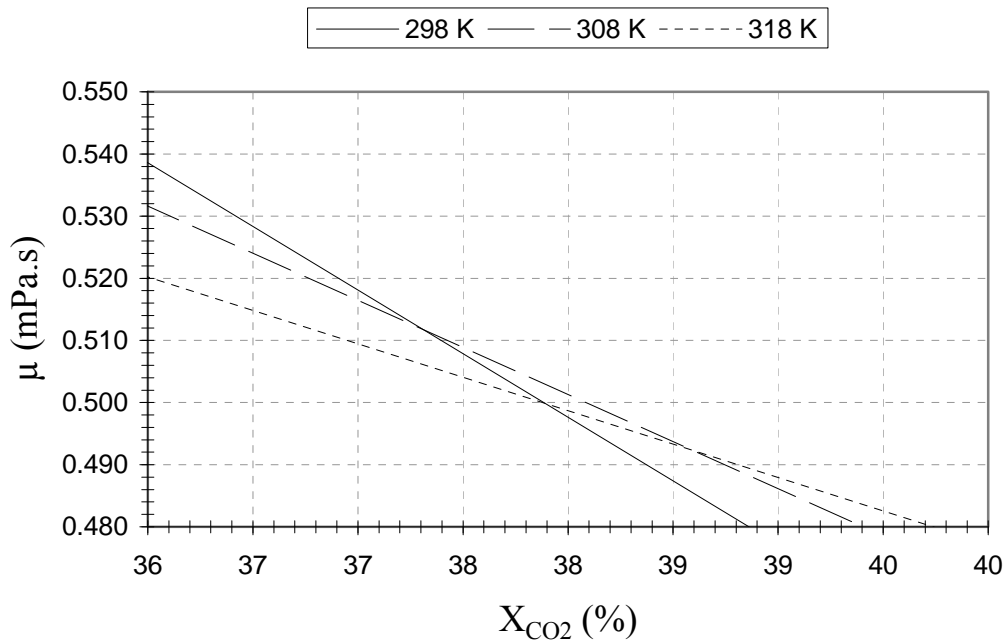


Figure 2.42. Zone d'inversion de l'évolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de la solubilité du CO_2 dans le DMSO

2.2.4.8 Limitations de la technique

Outre l'apport de nouvelles données expérimentales des propriétés du mélange DMSO- CO_2 , ces investigations ont permis de mettre en évidence les limitations de la technique de mesure. Le domaine de validité de mesure de la viscosité en fonction de la masse volumique du fluide est représenté sur le graphe de Figure 2.43. Toutes les courbes de ce graphe sont basées sur le modèle d'initialisation et deviennent approximatives pour des vitesses de chute de bille élevées. Elles permettent ainsi (expérimentalement) de :

- De prévoir à l'avance si l'expérience donnée permettra d'obtenir une valeur de viscosité.
- De choisir la masse volumique de la bille pour une campagne de mesure donnée.

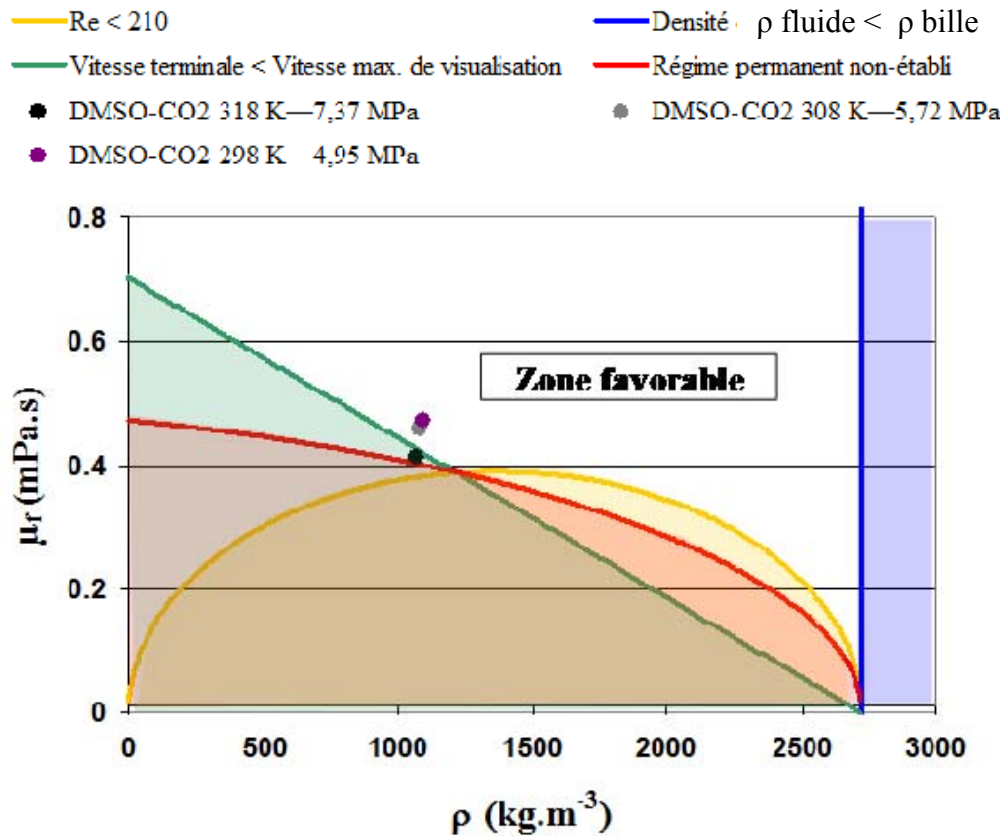


Figure 2.43. Représentation des limitations du VCB

La première limitation de la technique (représentée par la courbe verte) est due à notre dispositif optique pour la mesure de vitesse de la bille. En effet, le nombre minimal d'images d'un film de chute de bille est de 100 images pour obtenir une mesure précise de la vitesse. De plus, la netteté de ces images est également un critère important pouvant influencer la précision des mesures. La mesure de vitesse est donc limitée par les caractéristiques de la caméra et les conditions de visualisation : vitesse maximale d'acquisition de 500 images/s sur une hauteur de visualisation de 7 mm. La vitesse maximale mesurable de la chute de bille est de 35 mm.s^{-1} , ce qui est vérifié ici sauf pour une valeur qui est extrême (cf. Tableau 2.8.). La valeur minimale de la viscosité due à cette limitation est obtenue à partir des équations 2.29 et 2.32 telle que :

$$\mu_f \geq \frac{1}{6} \cdot \frac{(\rho_b - \rho_f) g R_b R_t^2}{v_{\max} \cdot L_t} \quad (2.41)$$

En plus de cette limitation, il est important de rappeler la condition de transparence du milieu pour effectuer les mesures de vitesse. Afin d'élargir la gamme de mesure de vitesse, il serait envisageable d'utiliser une caméra dont la vitesse d'acquisition est plus rapide. Une autre solution serait d'utiliser un système de détection de passage de la bille muni de capteurs photoélectriques. Ce dispositif serait par ailleurs préférable dans le cas où le milieu est légèrement opaque ou trouble et permettrait de s'affranchir du dispositif d'éclairage.

La seconde limitation (représentée par la courbe rouge) concerne la hauteur de chute dans le tube à laquelle le régime permanent d'écoulement du fluide doit être établi. Le dispositif de visualisation étant situé à mi-hauteur du tube, nous avons considéré une marge de sécurité telle que :

$$v_b \cdot \tau_r \leq \frac{L_t}{3} \quad (2.42)$$

Ainsi les mesures de viscosité ne peuvent être réalisées si le régime permanent d'écoulement du fluide n'est pas établi avant que la bille atteigne $L_t/3$. La valeur minimale de la viscosité due à cette limitation est obtenue à partir équations 2.13 et 2.32 telle que :

$$\mu_f \geq \frac{1}{3} \frac{R_t}{L_t} \sqrt{(\rho_b - \rho_f) \left(\rho_b + \frac{1}{2} \rho_f \right) g R_b^3} \quad (2.43)$$

La troisième limitation (représentée par la courbe orange) concerne l'écoulement du fluide dans le tube que l'on considère axisymétrique et permanent (hypothèses du modèle CFD). L'expression de la valeur minimale de la viscosité due à cette limitation est donnée par l'équation 2.50 telle que :

$$\mu_f \geq \sqrt{\frac{1}{3} \frac{(\rho_b - \rho_f) \rho_f \cdot g R_b^3 R_t}{Re_{max} \cdot L_t}} \quad (2.44)$$

Re_{max} est égal à 210. Notons que la chute de la bille s'effectue dans un milieu restreint : le rapport du diamètre de la bille par rapport au diamètre du tube est égal 0,952. Comme le montre la Figure 2.44., l'écoulement du fluide est symétrique entre l'amont et l'aval de la bille pour $Re=82$, tandis qu'il commence à se dissymétriser pour $Re=153$.

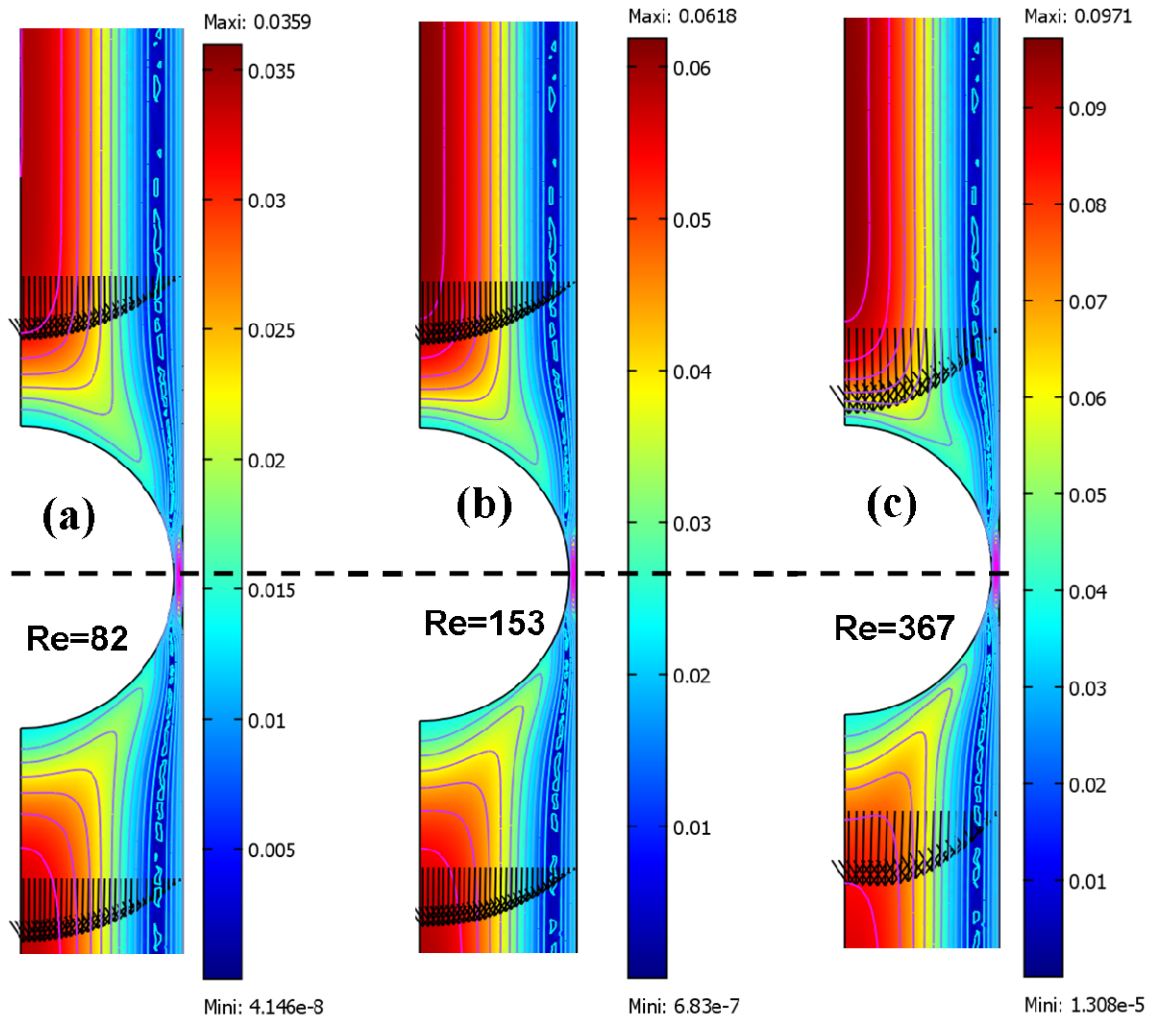


Figure 2.44. Evolution de l'écoulement du fluide autour de la bille pour différents Re

Ce phénomène est visible à l'œil, à partir de la deuxième ligne de courant en aval de la bille. Par ailleurs, on constate que ce phénomène de dissymétrisation est plus marqué pour $Re=367$. D'après Clift *et al.*, (1978), il s'avère que, dans le cas de la chute d'une sphère rigide dans un milieu infini, l'écoulement du fluide autour de la sphère se dissymétrise entre l'amont et l'aval mais reste stationnaire pour $20 < Re < 210$.

On remarque sur le graphe 2.42. et dans le Tableau 2.6, que trois points de mesures sont placés près des frontières du domaine de validité. En effet, il s'avère qu'après correction avec le modèle CFD, on obtient une valeur de viscosité telle que $Re > 210$. Normalement, cette limite de 210, établie pour la chute d'une sphère solide dans un milieu infini, est un bon ordre de grandeur de la valeur au-delà de laquelle le régime devient transitoire et asymétrique dans le temps, on a alors fluctuations des lignes de courant derrière la bille. Or, la chute de la bille en milieu confiné tendrait à stabiliser ces lignes de courant. Bien qu'il ne soit pas prouvé que

le modèle CFD axisymétrique stationnaire reste adapté lorsque $Re > 210$, on peut supposer que pour la gamme $300 < Re < 400$, l'erreur faite par le choix du modèle CFD est inférieure à celle de la technique. Ainsi, pour des nombres de Reynolds plus importants et en supposant que le dispositif optique utilisé permette une mesure de la vitesse, il faudrait envisager une modélisation en 3D. Or, le maillage 3D temporel (impliquant de passer à plus de 2 millions d'éléments contre près de 15000 éléments en 2D) est beaucoup plus lourd en mémoire et en temps de calculs que le modèle 2D axisymétrique.

De plus en régime instationnaire, on ne peut appliquer le modèle de Navier-Stokes car d'autres forces doivent être prises en compte : les forces d'histoires, les forces de Chen et la masse ajoutée.

La dernière limitation (représentée par la courbe bleue) est due à la masse volumique de la bille, qui doit être supérieure à celle du fluide. Par ailleurs, chaque limitation dépend également du rayon de la bille. En effet, plus la masse volumique et / ou le rayon de la bille sont importants, plus la gamme de mesure de viscosité est restreinte. Trois autres critères sont également à prendre en compte dans le choix des billes : l'inertie vis-à-vis du CO_2 et le caractère incompressible et indilatable du matériau. C'est la raison pour laquelle, nous avons opté pour l'utilisation des billes en aluminium de 2 mm.

Conclusion

Nous avons montré par ce travail l'intérêt d'utiliser le DMSO pour la validation de nos techniques de caractérisation en raison de sa faible volatilité et des nombreuses données disponibles dans la littérature sur le mélange binaire DMSO-CO₂. Compte tenu de son caractère hygroscopique, l'utilisation du DMSO nécessite un minimum de précautions de stockage et de réaliser un séchage avant chaque expérience. Le mélange binaire DMSO-CO₂ s'avère être le seul parmi le choix proposé et issu de note étude bibliographique, pour lequel nous disposons de suffisamment de données comparatives pour toutes les propriétés mesurées. En revanche, nous avons pu observer que ce mélange est peu stable au-delà d'une certaine pression (environ 6 MPa à 298 K et 7,5 MPa à 308 K) en raison d'une transition de phase L-V vers L-L-V, ce qui rend le mélange difficilement manipulable dans ces conditions, ce qui restreint la gamme opératoires sur laquelle nous pouvons tester ces techniques.

Les techniques de mesures de solubilité et d'expansion volumique ont été validées en confrontant les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Les mesures réalisées se révèlent globalement être en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.

La technique de mesure d'expansion volumique est relativement facile à mettre en œuvre et précise, compte tenu de l'erreur sur les mesures inférieures à 4,0 %. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données de la littérature jusqu'aux valeurs d'expansion volumique atteignant 100 %. Au-delà de cette valeur, pour laquelle la composition en CO₂ est supérieure à 60 % en masse, les mesures dans leur ensemble divergent entre elles. Les raisons possibles sont, d'une part l'instabilité thermodynamique du mélange (transition de phase), et d'autre part l'atteinte de l'équilibre thermodynamique qui devient délicate à maîtriser.

Le principe des deux techniques de mesures de solubilité est peu différent. Cependant, nous avons pu montrer que l'opération d'échantillonnage de la première méthode n'a aucune influence sur les résultats en comparaison avec ceux de la littérature. De plus, quelle que soit la technique utilisée, il s'avère que les résultats sont similaires à ceux obtenus par des méthodes synthétiques. Ainsi dans la zone de stabilité du binaire (L-V), les solubilités du CO₂ atteignent jusqu'à 60 % à 298 et 308 K.

Les mesures de masse volumique s'avèrent être relativement fiables avec une précision de $\pm 1,48 \text{ kg.m}^{-3}$. Les mesures réalisées à la pression atmosphérique sont en accord avec la littérature. L'évolution de la masse volumique de la phase liquide obéit à une régression polynomiale de degré 4 en fonction de la pression, donnant lieu ainsi à un modèle de

représentation de la masse volumique du DMSO-CO₂ utilisé pour la détermination de la viscosité.

En outre, l'évolution de la masse volumique en fonction de la pression est cohérente avec l'évolution des autres propriétés mesurées telles que la solubilité du CO₂ et l'expansion volumique de la phase liquide dans le domaine de stabilité de l'équilibre L-V. En effet, l'évolution d'une de ces propriétés est étroitement liée à l'évolution des autres. Ainsi, à partir des équations 2.1 et 2.5, on peut exprimer l'expansion volumique à P et T données en fonction de la solubilité du CO₂ mesurée, de la masse volumique du DMSO (ρ_{DMSO}) et de la phase liquide du mélange DMSO-CO₂ ($\rho_{DMSO-CO_2}$) mesurée telle que :

$$E(\%) = \left(\frac{\rho_{DMSO}(T,P)}{\rho_{DMSO-CO_2}(T,P)} \left(\frac{1}{1-X_{CO_2}} \right) - 1 \right) \cdot 100 \quad (2.45)$$

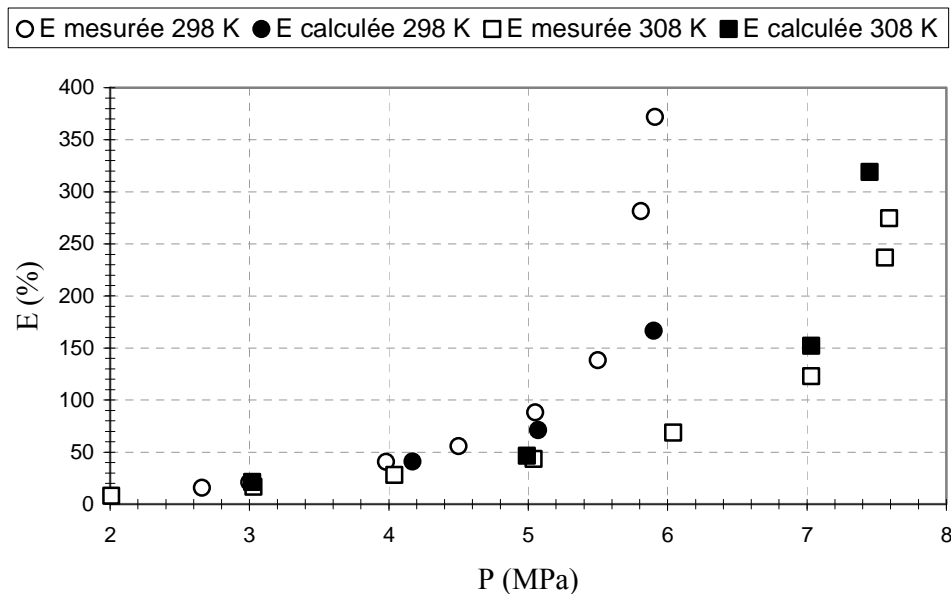


Figure 2.1. Comparaisons des mesures d'expansion volumique du DMSO avec celles calculées à 298 et 308 K

Il s'avère que les valeurs d'expansion volumique calculées sont en bon accord avec celles mesurées sur une grande partie du domaine de stabilité de l'équilibre L-V (Figure 2.45.). En revanche, à proximité de la zone de transition L-L-V, on constate un écart moyen d'environ 200 % à 298 K et 150 % à 308 K, confirmant la grande instabilité du mélange dans ces

conditions opératoires. Cela conforte ainsi notre choix de la gamme de pression d'investigation de ces deux isothermes et confirme la fiabilité de nos techniques de mesures.

La précision obtenue sur les mesures de viscosité est de 3,9 %. Les mesures de validation réalisées à pression atmosphérique sont en bon accord avec celles de la littérature et celles obtenues avec le rhéomètre rotationnel. D'autre part, les mesures réalisées sous pression ont permis d'apporter de nouvelles données sur les propriétés physiques du mélange binaire DMSO-CO₂. Ce travail de mise au point et de développement de la méthode a permis de mettre en exergue les limitations du viscosimètre et le domaine de validité de mesure de viscosité (jusqu'à 0,3 mPa.s). Le DMSO a donc servi d'objet de validation seulement à pression atmosphérique. La validation à haute pression pourra être réalisée avec le mélange Beurre de cacao-CO₂.

Ce travail a donc permis de valider nos techniques de mesures et démontre ainsi l'intérêt de les utiliser pour la caractérisation des propriétés physiques et thermodynamiques d'autres mélanges tels que le Beurre de cacao-CO₂ et PEG 400-CO₂.

REFERENCES

- Andreatta A.E., Florusse L.J., Bottini S.B., Peters C.J., Phase equilibria of dimethyl sulfoxide (DMSO) + carbon dioxide, and DMSO + carbon dioxide + water mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 42, p. 60-68, 2007
- Bhuiyan M.M.H., Ferdaush J., Uddin M.H., Densities and viscosities of binary mixtures of {dimethylsulfoxide+aliphatic lower alkanols (C₁-C₃)} at temperatures from T=303.15 K to T=323.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, p. 675-683, 2007
- Chiu H.-Y., Jung R.-F., Lee M.-J., Lin H.M., Vapor-liquid equilibrium behaviour of mixtures containing supercritical carbon dioxide near critical region, *Journal of Supercritical Fluids*, 44, p. 273-278, 2008
- Clift R., Grace J.R., Weber M.E., *Bubbles drops and particles*, Academic Press, New York/Londres, 1978
- Elvassore N., Bertucco A., Di Noto V., On-line monitoring of volume expansion in gas-antisolvent processes by UV-vis spectroscopy, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, p. 223-227, 2002
- Hiaki T., Miyagi H., Tsuji T., Hongo M., Vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide + butanol system 313.2 K, *Journal of Supercritical Fluids*, 13(1-3), p. 23-27
- Ishihara K., Tsukajima A., Tanaka H., Kato M., Sako M., Sato M., Hakuta T., Vapor – liquid equilibrium for carbon dioxide + -butanol at high pressure, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41(2), p. 324-325
- Kordikowski A., Schrenk A.P., Van Nielen R.M., Peters C.J., Volume expansions and vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents, *Journal of Supercritical Fluids*, 8, 205-216, 1995
- Pérez de Diego Y., Wubbolts F.E., Witkamp G.J., De Loos Th.W., Jansens P.J., Measurements of the phase behaviour of the system dextran/DMSO/CO₂ at high pressures, *Journal of Supercritical Fluids*, 35(1), p. 1-9, 2005
- Rajasingam R., Lioe L., Pham T., Lucien F.P., Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N-methyl-2pyrrolidone at elevated pressure, *Journal of Supercritical Fluids*, 31, p. 227-234, 2004

- Silva-Oliver G., Galicia-Luna L.A., Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO₂ + 1-butanol and CO₂ + 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K, *Fluid Phase Equilibria*, 182 (1-2), p. 145-156
- Span R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., Wagner, W., Yokozeki, A., A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29, 6, p. 1361-1433., 2000
- Vega Gonzalez A., Tufeu R., Subra P., High-pressure vapor-liquid equilibrium for binary systems carbon dioxide + dimethyl sulfoxide and carbon dioxide + Dichloromethane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, p. 492-495., 2002
- Wagner W., Pruss A., The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31, 2, p. 387-535
- Yeo S.-D., Lim G.-B., Debenedetti P.G., Bernstein H., Formation of microparticulate protein powders using a supercritical fluid antisolvent, *Biotech. Bioeng.*, 41, p. 341-346, 1993
- Zuniga-Moreno A., Galicia-Luna L.A., Sandler S., Measurements of compressed liquid densities for CO₂ (1) + butan-1-ol (2) via vibrating tube densimeter at temperatures from (313 to 363) K and pressures up to 25 MPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(5), p. 1960-1969

Chapitre 3

CARACTÉRISATION DU MÉLANGE BEURRE DE CACAO-DIOXYDE DE CARBONE

3

Caractérisation du mélange Beurre de cacao – Dioxyde de carbone

Introduction

Le beurre de cacao (BC), matière grasse extraite des fèves de cacao, est un corps gras dont l'utilisation principale reste dans la fabrication du chocolat. Cependant, il est de plus en plus souvent utilisé dans la fabrication de nombreux produits pharmaceutiques et cosmétiques, tels que les huiles solaires, les baumes à lèvres ou les suppositoires.

L'origine des fèves de cacao influe grandement sur la composition lipidique du beurre et, par conséquent, sur la texture et le goût du chocolat. D'autre part, les propriétés physiques du beurre de cacao sont également influencées par l'âge de la plante, les conditions climatiques durant sa culture et les conditions d'écabossage, de pressage et de raffinage (Foubert *et al.*, 2004). Les techniques de fractionnement offrent la possibilité de modifier la composition du beurre de cacao et ses propriétés, par l'utilisation d'un solvant organique comme l'hexane (Traitler *et al.*, 1988) ou l'utilisation du CO₂ supercritique (Bhaskar *et al.*, 1996). Ces travaux ont montré la faisabilité du fractionnement du BC par le CO₂ supercritique, de par l'évolution de sa composition en fonction de paramètres opératoires tels que la pression, la température et l'ajout d'éthanol utilisé comme co-solvant. Depuis, cette technique de fractionnement du BC reste inexplorée. Des travaux ont également été menés par Letourneau *et al.* (2005) et Perva-Uzunalic *et al.* (2008) sur la cristallisation assistée par CO₂ supercritique, du BC sous la forme polymorphique V. Enfin, Venter *et al.* (2007) ont développé un procédé de pressage mécanique des fèves de cacao assisté par CO₂ supercritique. Cette technique consiste à saturer les fèves de cacao en CO₂ de façon à extraire le beurre de cacao. En vue du développement de ce procédé, les auteurs ont développé un dispositif expérimental pour la caractérisation des propriétés du BC saturé en CO₂ telles que la viscosité, la masse volumique et la solubilité du CO₂. Par ailleurs, Kokot *et al.* (1999) ont mesuré la solubilité réciproque du CO₂ et du BC, ainsi que la dépression du point de fusion du BC.

D'après ce constat bibliographique, la caractérisation du comportement du BC en milieu CO₂ supercritique s'avère indispensable à la compréhension des mécanismes mis en jeu. Ce travail doit se comprendre comme une étude préliminaire en vue du développement d'un procédé de recristallisation/fractionnement du beurre de cacao (BC) par CO₂ supercritique. L'objet de ce travail est donc consacré à la caractérisation des propriétés du mélange BC saturé en CO₂ (phase lourde du mélange), pour lesquelles nous disposons de données comparatives (Tableau 3.1.). Ainsi, nous n'avons pas mené d'investigations sur la phase légère (riche en CO₂) du fait que le viscosimètre à chute de bille n'est pas adapté en raison des limitations de la technique précédemment évoquées (cf. paragraphe 2.2.4.8.). D'autre part concernant la mesure de solubilité du BC dans le CO₂, celle-ci est inférieure 3 % à 313 et 353 K selon Kokot *et al.* (1999). Or, cette valeur de composition est nettement inférieure à la composition minimale que nous avons pu déterminer précédemment, en l'occurrence 17,4 % de CO₂ dissous dans le DMSO.

Tableau 3.1. Récapitulatif des travaux réalisés sur le mélange BC-CO₂

System	T (K)	P (MPa)	Propriétés investiguées	Références
BC-CO ₂	303, 313, 333, 353	0,9-28,8	Dépression du point de fusion, ELV (composition de la phase légère et lourde)	Kokot <i>et al.</i> (1999)
	313, 353, 373	0,1-35	Viscosité, Masse volumique, ELV (composition de la phase lourde)	Venter <i>et al.</i> (2007)

Ce travail permet ainsi de poursuivre la validation des techniques et de montrer leur fiabilité par la caractérisation d'un nouveau mélange dans une gamme de pression et de température élargie. En outre, nous aborderons dans ce chapitre l'exploitation de ces résultats par la modélisation des propriétés mesurées.

3.1 Produits

Les caractéristiques des produits utilisés, telles que la provenance et la pureté sont présentées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Fournisseur	Pureté (% molaire)
CO ₂ TP	Air Liquide (France)	99,5 %
Beurre de cacao	Gerken (Pays-Bas)	-

Nous avons choisi de travailler avec un beurre de cacao du même fournisseur que celui de Venter *et al.* On peut supposer que la composition est similaire compte-tenu du fait que d'une manière générale, les fabricants mélangent les fèves de cacao de différentes origines afin d'obtenir une qualité de beurre de cacao standardisée (Bashkar *et al.*, 1996). La composition en triglycérides (TG) de ce beurre a été analysée par HPLC au laboratoire de Physico-Chimie des systèmes polyphasés (UMR CNRS 8612, Université de Paris-Sud). Les résultats de l'analyse sont présentés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Composition en triglycérides du beurre de cacao utilisé

TG	Composition (%)
OLO	0,4
PLP	0,4
OOO	1,5
POO	0,3
PLS	1,8
POP	18,0
POS	38,3
SOS	26,0
SOO	1,8
SLS	2,4
PPS	4,7
PSS	3,1
SOA	1,1
SSS	0,3

3.2 Mesures de la masse volumique et de la solubilité du CO₂

3.2.1 Description du dispositif et procédure expérimentale

Une photographie et un schéma général du dispositif de mesure sont représentés respectivement sur la Figure 3.1. et 3.2. La partie du dispositif de mise à l'équilibre utilise un appareillage polyvalent de la société Separex (France).

Ce dispositif expérimental a été conçu pour réaliser des mesures de solubilité et de masse volumique dans des gammes de pression et de température atteignant respectivement 35 MPa et 473 K. Il est constitué de trois éléments principaux : un dispositif de mise à l'équilibre, un dispositif d'analyse gravimétrique pour la mesure de solubilité et un densimètre à tube vibrant. Ainsi, cet appareillage permet de réaliser simultanément la mesure à *P* et *T* données, de la solubilité du CO₂ et de la masse volumique de BC saturé en CO₂ au moyen des techniques présentées respectivement aux paragraphes 2.2.2. (cf. dispositif n°1) et 2.2.3.

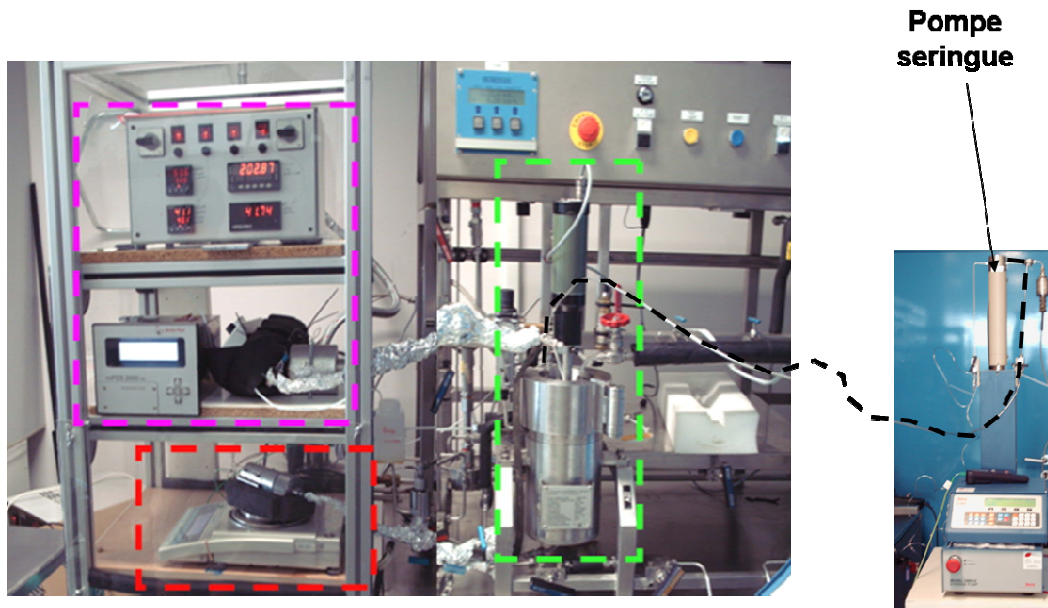


Figure 3.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental de mesure de solubilité et de masse volumique

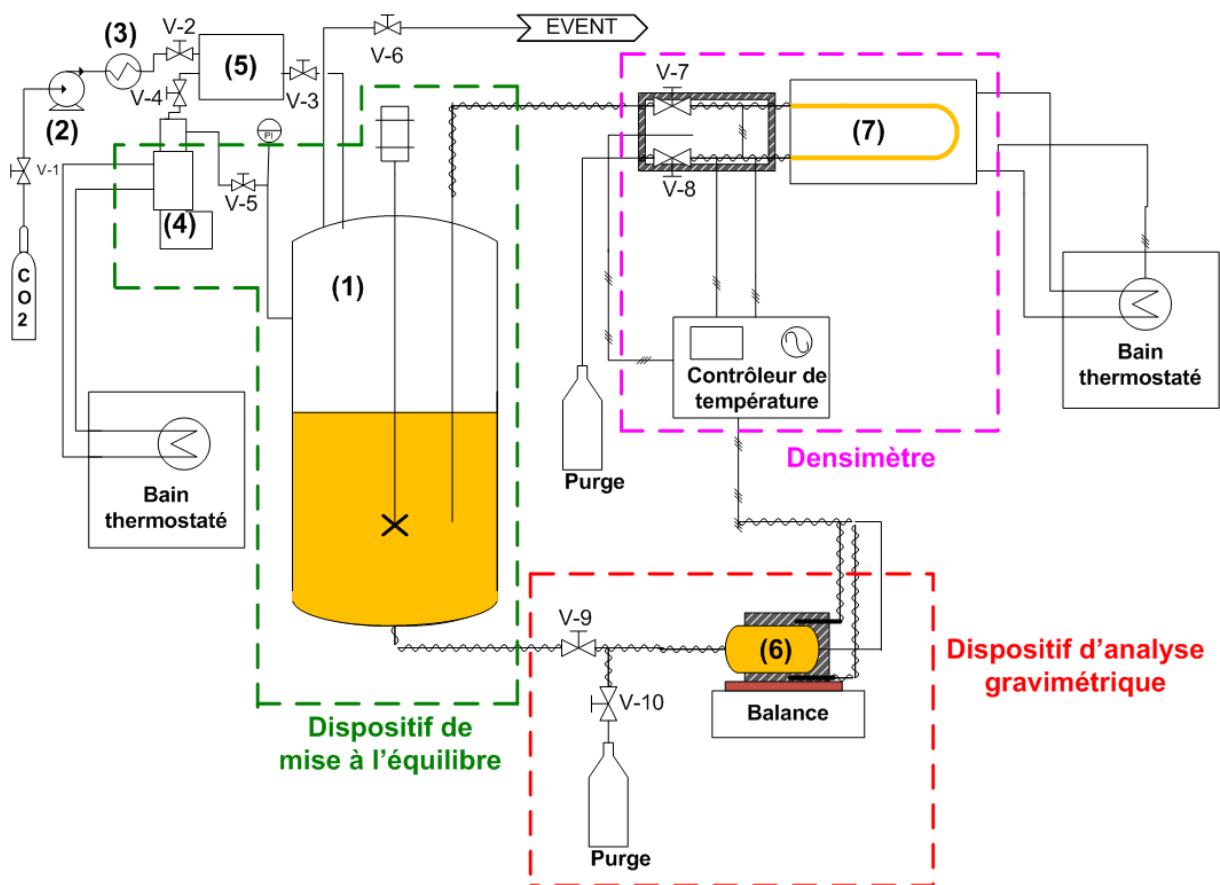


Figure 3.2. Schéma général du dispositif expérimental de mesure de solubilité et de masse volumique

La capacité de l'autoclave (1) (Xenard, France) est de 500 ml. Cet autoclave est initialement rempli de 250 ml de BC et chauffé à la température de l'expérience. L'autoclave est équipé d'un système d'agitation mécanique (Top-Industrie, France) pouvant atteindre 600 tr/min. Le CO₂ liquide est introduit au moyen d'une pompe à membrane (2) (Lewa, France) et préchauffé au passage dans l'échangeur (3) (Separex, France). Sous agitation à 400 tr/min, l'équilibre thermodynamique est atteint en moins de 1h et estimé lorsque les paramètres opératoires sont stables : la pression ($\pm 0,01$ MPa), la température ($\pm 0,1$ K). Une pompe seringue (4) (Modèle ISCO 260D) est thermostatée à $\pm 0,01$ K et préalablement remplie en CO₂ dans les mêmes conditions de pression et de température. Cette pompe est connectée à l'autoclave (1) afin de maintenir l'équilibre thermodynamique du mélange. Dès que l'équilibre thermodynamique est atteint, l'agitation est arrêtée, et la pression dans l'autoclave « tampon » (5) (identique à l'autoclave (1)) est incrémentée de 5 MPa au-dessus de la pression d'équilibre. L'ouverture de la vanne V-3 permet de compenser la chute de pression lors du prélèvement pour l'analyse gravimétrique (ouverture de la vanne V-9) et ainsi d'éviter de perturber l'équilibre thermodynamique. Si la compensation est insuffisante, la pompe à membrane peut être utilisée pour achever cette opération. Dans ce cas, le débit de CO₂ est fixé à 2 kg.h⁻¹ et la compensation est contrôlée manuellement par la vanne V-3. La cellule de mesure (6) (Top-Industrie, France) est en acier INOX 316 S et sa capacité est de 50 ml. La température est contrôlée précisément ($\pm 0,1$ K) au moyen d'un système de régulation PID. La cellule (6) est pesée à vide (connectée à l'autoclave (1)) lors de chaque expérience sur une balance de précision (Sartorius LA3200B). Cette balance permet d'effectuer une pesée jusqu'à 6kg avec une précision de $\pm 0,01$ g. Lorsque le prélèvement est terminé, c'est à dire lorsque la pesée et les paramètres de pression et de température sont stables, on peut désormais réaliser la mesure de masse volumique. Pour cela, la vanne V-7 est ouverte très lentement afin de remplir progressivement la cellule de mesure du densimètre (7) (Anton-Paar modèle DMA-HPM). L'opération s'effectue à pression constante par la compensation de la pompe seringue lors du transfert dans la cellule de mesure du densimètre (7). Compte tenu du faible volume des connectiques et de la cellule (7), l'équilibre thermodynamique est peu perturbé : les paramètres opératoires (pression et température) se stabilisent rapidement après le transfert. La mesure de la masse volumique du fluide est acquise dès que la mesure de la période d'oscillation est stable. Par ailleurs, cette mesure est un critère supplémentaire montrant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Le densimètre est équipé d'une double enveloppe à circulation d'eau dont la température est contrôlée précisément ($\pm 0,01$ K) par le

biais d'un bain thermostaté équipé d'une sonde de température PT100. La pression est mesurée au moyen d'un capteur préalablement étalonné (Modèle Druck PTX 611) avec une précision de $\pm 0,001$ MPa. Ce capteur est isolé thermiquement et thermostaté au moyen d'une résistance électrique ($\pm 0,01$ K). Par ailleurs, toutes les boucles d'échantillonnage sont calorifugées et chauffées électriquement au moyen d'un ruban chauffant ($\pm 0,1$ K). Enfin, lorsque l'équilibre des différents paramètres expérimentaux est atteint (pression, température, masse volumique, masse du mélange prélevé), leurs valeurs sont enregistrées et la vanne V-9 est fermée afin d'isoler la cellule (6). Puis, la vanne V-10 est ouverte progressivement afin de dégazer le mélange dans un récipient préalablement taré. Le récipient et la cellule (6) sont ensuite pesés afin de déterminer la quantité de beurre de cacao et de déduire ainsi la solubilité du CO₂ telle que :

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{m_{mélange} - m_{BC}}{m_{mélange}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.2.2 Résultats et discussions

3.2.2.1 Solubilité du CO₂

3.2.2.1.1 Résultats expérimentaux

La solubilité du CO₂ dans le beurre de cacao a été mesurée à 313 et 353 K. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.4. et sur le graphe de la Figure 3.3. La Figure 3.4. et la Figure 3.5. comparent ces résultats avec ceux de la littérature (Kokot *et al.*, 1999; Venter *et al.*, 2007).

Tableau 3.4. Mesures de solubilité du CO₂ dans le BC à différentes pressions à 313 et 353 K

313 K		353 K	
P (MPa)	X _{CO2} (%)	P (MPa)	X _{CO2} (%)
5,31	11,3 ± 1,1	5,11	5,7 ± 2,7
10,19	24,1 ± 1,0	10,25	17,2 ± 2,1
15,16	27,5 ± 1,3	15,28	19,3 ± 1,8
20,16	29,6 ± 1,1	20,29	24,4 ± 2,3
25,19	31,4 ± 1,0	25,24	28,7 ± 2,7

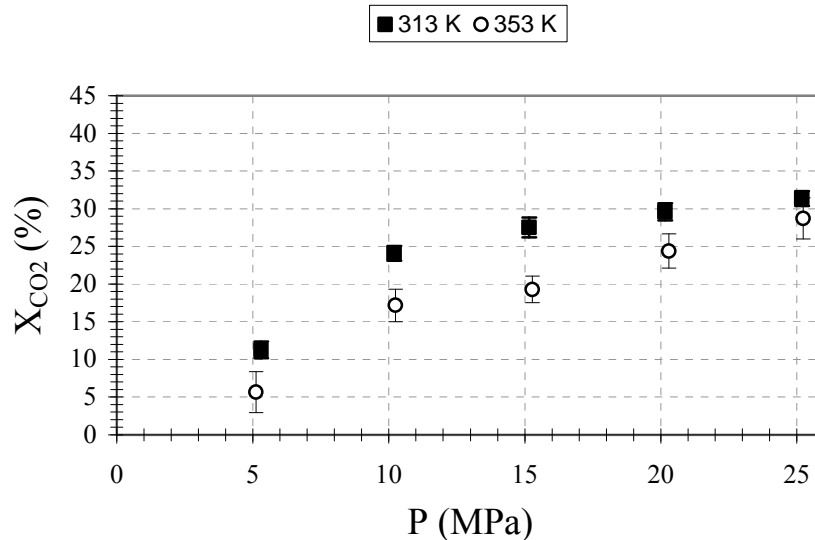


Figure 3.3. Evolution de la solubilité du CO₂ dans le BC en fonction de la pression à 313 et 353 K

Kokot *et al.* ont déterminé la solubilité réciproque du BC et du CO₂, en utilisant une méthode statique analytique consistant à échantillonner la phase lourde (riche en BC) et la phase légère (riche en CO₂). Chaque échantillon est dégazé et la quantité de CO₂ est mesurée au moyen d'un débitmètre ($\pm 2\%$ de précision), tandis que la fraction récupérée de BC est pesée. Venter *et al.* ont utilisé deux méthodes statiques analytiques différentes pour la mesure de la solubilité du CO₂ dans le BC. L'une est celle utilisée par Kokot *et al.*, avec le même dispositif expérimental (Méthode n°1). L'autre technique (Méthode n°2) consiste à prélever un échantillon de la phase lourde à pression constante dans la cellule. Celle-ci est détendue et les fractions de beurre de cacao récupérées sont lavées à l'éther de pétrole, afin de s'assurer qu'il n'y a plus de CO₂ encore dissous. Le solvant est ensuite évaporé à 373 K. Par ailleurs, notons que ni Venter *et al.* et ni Kokot *et al.* n'ont donné d'information sur la précision des résultats obtenus.

La solubilité du CO₂ augmente avec la pression et diminue avec la température (Figure 3.3.) A 313 et 353 K, la solubilité maximale atteint respectivement 31,4 % et 28,7%. Chaque point expérimental de ce graphique représente la valeur moyenne d'une série de mesures (3 minimum) à P et T données. La précision statistique indiquée pour chaque point expérimentaux correspond à l'incertitude de mesure estimées selon une probabilité de 95 % sur l'ensemble des mesures répétées (cf. Annexe C). Les incertitudes moyennes de mesure à 313 et 353 K sont respectivement de $\pm 1,1\%$ et de $\pm 2,3\%$. Les variations de pression et de température lors du prélèvement, sont principalement la cause des erreurs expérimentales générées sur ces

mesures. D'autre part, les incertitudes de mesures sont plus importantes à 353 K. En effet, les phénomènes de transfert étant plus rapides à haute température, ceux-ci peuvent favoriser ainsi la déstructuration du mélange. A haute pression, ces incertitudes de mesure sont faibles dans le domaine de température investiguée. Cependant, on notera qu'à basse pression à 353 K, l'erreur sur la mesure de la solubilité du CO₂ est relativement importante ($5,7 \pm 2,7$ %), de par la difficulté à réaliser le prélèvement dans des conditions similaires entre chaque essai et sans dénaturer le mélange en raison des phénomènes évoqués précédemment.

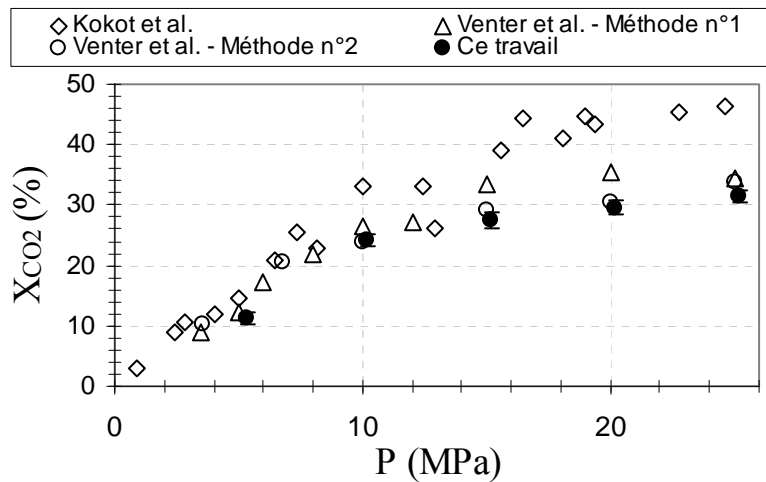


Figure 3.4. Comparaisons des mesures de solubilité du CO₂ dans le BC avec celles de la littérature à 313 K

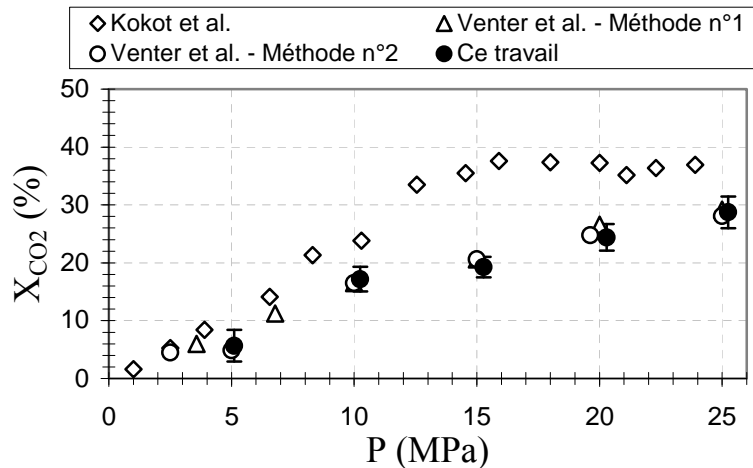


Figure 3.5. Comparaisons des mesures de solubilité du CO₂ dans le BC avec celles de la littérature à 353 K

Comme le montre les Figures 3.4. et 3.5., les résultats obtenus pour les deux isothermes sont en bon accord avec ceux obtenus par Venter *et al.* avec la méthode n°1 : les écarts moyens sont de 1,1 et 1,2 %, respectivement à 313 et 353 K. Concernant les résultats obtenus avec la méthode n°2, les écarts moyens sont de 3,7 et 0,8 %, respectivement à 313 et 353 K. En revanche, on observe d'importants écarts avec les résultats obtenus par Kokot *et al.* au-delà de 7 MPa (DM=10,7 % à 313 K et 12,7 % à 313 K). Le fournisseur du beurre de cacao utilisé par Kokot *et al.* est différent (LEX, Slovénie). Les différences observées par rapport à leurs résultats ne peuvent pas être seulement reliées à la technique de mesure utilisée. L'origine du beurre de cacao étant différente, son comportement au contact du CO₂ peut être différent. En effet, la composition du beurre de cacao variant selon son origine, l'âge de la plante, les processus de production (Chaiseri et Dimick, 1989 ; Foubert *et al.*, 2004), ces facteurs peuvent donc influencer ses propriétés physico-chimiques. Par conséquent, la différence de composition en TG et la nature des composés minoritaires (l'insaponifiable) selon l'origine du beurre de cacao peuvent affecter la solubilité du CO₂.

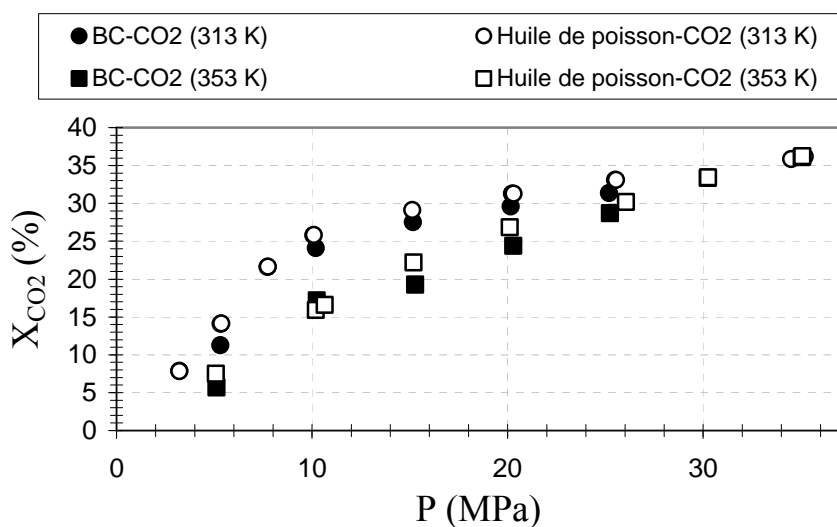


Figure 3.6. Comparaisons de l'évolution de la solubilité du CO₂ dans le BC et l'huile de poisson (Borch-Jensen et Mollerup, 1997) en fonction de la pression à 313 et 353 K

De plus, il paraît intéressant de comparer le comportement de la solubilité du CO₂ dans le BC avec celui observé dans la littérature pour d'autres corps gras. Comme le montre le graphe de la Figure 3.6., la solubilité du CO₂ dans le beurre de cacao et l'huile de poisson est similaire à 313 et 353 K, bien que les deux corps gras soient composés de TG dont la longueur et le degré d'insaturation des chaînes hydrocarbonées sont différents.

En effet, les huiles de poisson sont composées essentiellement de TG polyinsaturés issus de la combinaison d'acides gras tels que l'EPA (C20:5) et le DHA (C22:6), alors que le beurre de cacao contient essentiellement des TG composés d'acides gras saturés et monoinsaturés (acides gras C16:0, C18:0 et C18:1). Or dans la littérature, il a été montré dans le cas de mélanges de diglycérides saturés que la solubilité du CO₂ augmente lorsque la longueur de chaînes des diglycérides diminue (Sampaio de Sousa *et al.*, 2006): le Gelucire[®] 43-01 (acides gras C12:0 à C18:0), le Préciorol[®] ATO5 (acides gras C16:0 et C18:0), le Compritol[®] 888 ATO (acides gras C22:0). Par conséquent, on peut donc supposer, dans le cas des triglycérides, que l'augmentation du degré d'insaturation des chaînes grasses tend à augmenter la solubilité du CO₂.

3.2.2.1.2 Modélisation

L'objectif de ce travail est de modéliser la solubilité du CO₂ dans le beurre de cacao à partir des données expérimentales obtenues. Pour ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) suivante:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (3.2)$$

Une règle de mélange de type quadratique est utilisée pour déterminer le terme d'attraction (a) et le covolume (b) de l'équation d'état, tels que :

$$a = \sum_i \sum_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{a,ij}) x_i x_j \quad (3.3)$$

$$\text{avec } k_{a,ij} = k_{a,ij}^0 + k_{a,ij}^1 \cdot \frac{T}{1000} \quad (3.4)$$

$$b = \sum_i \sum_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k_{b,ij}) x_i x_j \quad (3.5)$$

$$\text{avec } k_{b,ij} = k_{b,ij}^0 + k_{b,ij}^1 \cdot \frac{T}{1000} \quad (3.6)$$

Les paramètres de corps purs a_i , a_j , b_i et b_j de l'équation d'état de SRK dépendent des températures critiques (T_{ci} et T_{cj}) et des pressions critiques (P_{ci} et P_{cj}) des deux constituants tels que :

$$a_i = \alpha_i(T) \frac{1}{9 \cdot (2^{1/3} - 1)} \cdot \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (3.7)$$

$$\text{avec } \alpha_i(T) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_{ri}}) - \eta_i(1 - \sqrt{T_{ri}})(0.7 - T_{ri}) \right]^2 \quad (3.8)$$

$$\text{et } m = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (3.9)$$

$$b_i = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \cdot \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.10)$$

La fonction $\alpha_i(T)$ de Mathias (équation 3.7) est un facteur adimensionnel dépendant de la température réduite ($T_{ri}=T/T_c$) et permet d'améliorer la prédiction de la pression de vapeur de composés hydrocarbonés non polaires ou faiblement polaires (Mathias, 1983). η_i est le facteur polaire et supposé nul afin de réduire le nombre de paramètres à déterminer.

L'extension de ce modèle proposé par Mathias (1983), sous l'appellation Redlich-Kwong-Aspen (RKA) présente l'intérêt d'être bien adapté pour l'étude de mélange de composés hydrocarbonés au contact de gaz légers tels que le CO₂ (Aspen Technology, 2006). En outre, il a été utilisé pour des mélanges binaires de type Corps gras-CO₂ : Oléate de méthyle-CO₂, α -Tocophérol- CO₂ (Fang *et al.*, 2004), huile de palme-CO₂ (Lim *et al.*, 2003), Tristéarine-CO₂, Tripalmitine-CO₂ et Trioléine-CO₂ (Weber *et al.*, 1999).

Rappelons que le beurre de cacao est un mélange naturel de triglycérides dont les principaux sont le POS, le POP et le SOS. La modélisation des équilibres de phase requiert de choisir une molécule « modèle » supposant représenter le comportement du beurre de cacao au contact du CO₂. Nous avons ainsi choisi la molécule du POS (Figure 3.7.), parce que c'est le TG le plus abondant. Ce dernier critère s'avère important au vu des précédentes observations évoquées au sujet de l'influence de la longueur de chaînes sur la dissolution du CO₂.

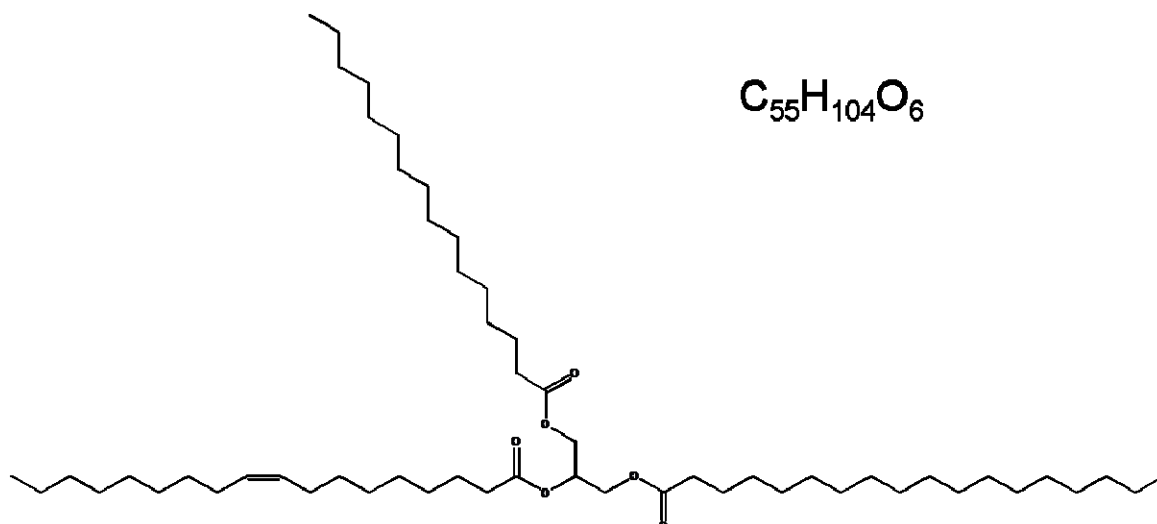


Figure 3.7. Représentation de la molécule du 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol (POS)

Le mélange considéré pour ce travail de modélisation est donc constitué de deux corps purs le POS et le CO₂, respectivement notés i et j . Par ailleurs, les propriétés critiques et physiques des TG sont difficilement accessibles. Des propriétés telles que la température d'ébullition (T_b) et la pression de vapeur (P_{vap}) ne peuvent être déterminées expérimentalement à cause de la dégradation thermique des TG au-delà de 513 K (Perry *et al.*, 1949). Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'estimation par contribution de groupes. La méthode d'Ambrose (Ambrose, 1979) permet ici de déterminer les coordonnées critiques du POS telles que :

$$T_{ci} = T_{bi} \cdot \left[1 + \left(1.242 + \sum \Delta_T \right)^{-1} \right] \quad (3.11)$$

$$P_{ci} = M_i \cdot \left(0.339 + \sum \Delta_P \right)^{-2} \quad (3.12)$$

Les coefficients de contribution des groupes d'atomes sont reportés en Annexe D. D'après Weber *et al.* (1999), cette méthode offre de meilleurs résultats pour les molécules de haut poids moléculaires (M_i) comme les triglycérides, comparativement à d'autres méthodes comme celle de Lydersen (1955) et celle de Fedors (1982). Néanmoins, cette méthode nécessite de déterminer la température d'ébullition du POS (T_{bi}) à la pression atmosphérique. Pour cela, nous utilisons la méthode de contribution de groupes de Constatinou-Gani (Constatinou et Gani, 1994). Comme pour les autres méthodes, on utilise la contribution de

chaque groupe fonctionnel de la molécule (CH₂, CH₃, C=C, OH...) mais également la contribution de bloc d'atomes (CH₂-CH₃, CH₂-OH...). Cette contribution supplémentaire permet de fournir des informations supplémentaires sur la molécule, notamment lorsque celle-ci présente des formes isomères. L'estimation des propriétés physiques et critiques d'un corps pur par cette méthode, est donnée par la relation suivante :

$$f(X) = \sum_i N_i \cdot C_i + \sum_i M_i \cdot D_i \quad (3.13)$$

$f(X)$ est la fonction définissant la propriété X du composé telle que T_b , T_c et P_c . C_i et D_i sont les coefficients de contribution de groupes, respectivement des groupes fonctionnels et des blocs d'atomes de la molécule (cf. Annexe D). N_i et M_i sont des facteurs multiplicatifs correspondant aux nombres de ces groupes et blocs fonctionnels que comportent la molécule. Enfin, le dernier paramètre critique requis est le facteur acentrique (ω_i), déterminé à partir de la pression de vapeur du composé pur à $T_r=0,7$ (équation 1.12). La pression réduite du POS est déterminée à partir des propriétés critiques du corps pur par la relation de Lee-Kesler telle que :

$$\ln(P_{ri}) = f^{(0)} + \omega_i \cdot f^{(1)} \quad (3.14)$$

$$\text{avec } f^{(0)} = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \cdot \ln(T_r) + 0.169347 \cdot T_r^6 \quad (3.15)$$

$$\text{et } f^{(1)} = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \cdot \ln(T_r) + 0.43577 \cdot T_r^6 \quad (3.16)$$

La résolution du système des deux équations (1.12 et 3.14) à deux inconnues (P_r et ω_i), permet ainsi d'estimer le facteur acentrique du POS. L'estimation des propriétés physiques et critiques du POS et du CO₂ est réalisée par ces méthodes de contribution de groupes. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5. Propriétés physiques et critiques des corps purs : CO₂ et POS

Composé	M (g.mol ⁻¹)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (MPa)	ω
CO ₂	44,01	194,70	304,18	7,38	0,2250
POS	861,41	817,76	905,56	0,478	1,8636

On peut envisager deux approches. La première consisterait à accorder peu de confiance à l'estimation des paramètres critiques du POS. Auquel cas, on choisirait ces coordonnées critiques comme paramètres d'ajustement de ce modèle et on supposerait les paramètres d'interactions binaires nuls. La deuxième approche consisterait à faire confiance en l'estimation des paramètres critiques et ainsi à ajuster seulement les paramètres d'interaction binaires. Notons que nous avons adopté cette approche pour ce travail de modélisation.

Les calculs d'équilibre de phase sont réalisés sous Aspen Plus® (version 2006.5) et sont basés sur une régression par la méthode des moindres carrés des données expérimentales obtenues à 313 et 353 K. La fonction objectif Q est minimisée par l'utilisation de l'algorithme de Deming à 313 K et de Britt-Luecke à 353 K et définie telle que :

$$Q = \sum_{k=1}^l \left[\frac{P_k^{cal} - P_k^{exp}}{P_k^{exp}} \right]^2 \quad (3.17)$$

l est le nombre de point expérimentaux, P_k^{cal} est la pression d'équilibre calculée et P_k^{exp} est la pression d'équilibre de l'expérience. Concernant le choix des deux algorithmes, cela se justifie par le fait qu'il soit recommandé sous Aspen d'utiliser en priorité celui de Britt-Luecke, et en dernier ressort l'algorithme de Deming, lorsque les calculs n'aboutissent pas (Aspen Technology, 2006).

La stratégie de calcul déployée consiste à ajuster seulement les paramètres d'interaction binaires $k_{a,ij}^0$ et $k_{b,ij}^0$ sur les données expérimentales, et que l'on suppose nuls lors de l'initialisation des calculs. Par ailleurs, les paramètres $k_{a,ij}^1$ et $k_{b,ij}^1$ ne sont pas ajustés et sont supposés nuls, ce qui permet de simplifier les calculs d'optimisation des paramètres d'interaction binaires. En effet, ceci se justifie par le fait que nous disposons de peu de points expérimentaux et seulement à deux températures. L'ajustement de $k_{a,ij}$ et $k_{b,ij}$ est ainsi effectué séparément sur les deux séries de mesures de solubilité du CO₂ réalisées à 313 et 353 K. Les

valeurs des paramètres $k_{a,ij}$ et $k_{b,ij}$ optimisés sont portés dans les Tableaux 3.6. et 3.7. Notons que les caractéristiques de performances du modèle telles que la déviation moyenne relative (DMR) et le Biais sont définies telles que:

$$DMR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| 100 \cdot \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right) \right| \quad (3.18)$$

$$Biais = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} 100 \cdot \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right) \quad (3.19)$$

Tableau 3.6. Paramètres optimisés de l'équation RKA et comparaison des pressions d'équilibre expérimentales et calculées à 313 K

X_{CO2} (%)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)	DMR (%)	Biais (%)	$k_{a,ij}$	$k_{b,ij}$
11,3	5,31	5,16	2,3	-0,2	0,1593	$4,31 \times 10^{-2}$
24,1	10,19	10,69				
27,5	15,16	15,37				
29,6	20,16	19,66				
31,4	25,19	25,12				

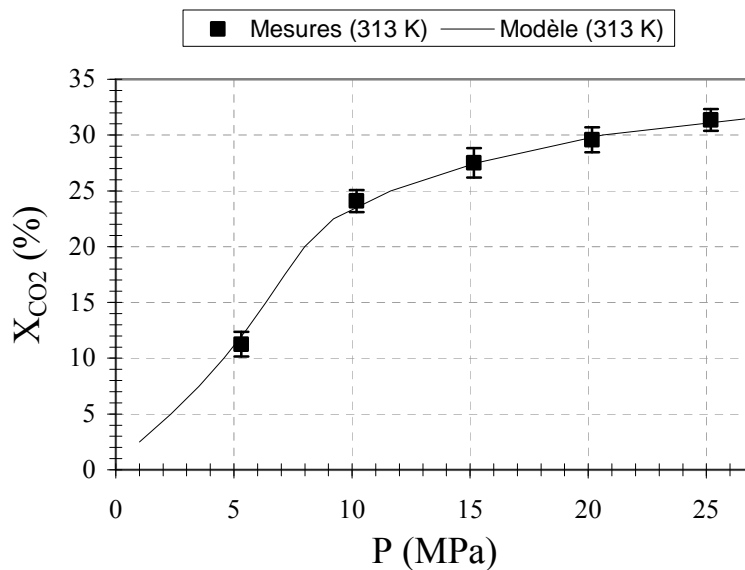


Figure 3.8. Représentation par le modèle RKA obtenue avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales à 313 K

Tableau 3.7. Paramètres optimisés de l'équation RKA et comparaison des pressions d'équilibre expérimentales et calculées à 353 K

X_{CO_2} (%)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)	DMR (%)	Biais (%)	$k_{a,ij}$	$k_{b,ij}$
5,7	5,11	5,28	10,6	-3,9	0,1619	$4,64 \times 10^{-2}$
17,2	10,25	13,63				
19,3	15,28	15,13				
24,4	20,29	19,08				
28,7	25,24	22,74				

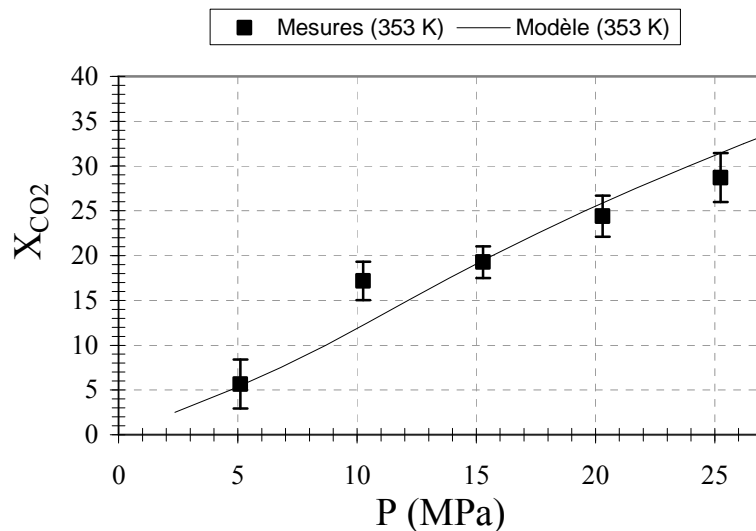


Figure 3.9. Représentation par le modèle RKA obtenue avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales à 353 K

Pour les deux isothermes, les écarts entre les valeurs des paramètres $k_{a,ij}$ et $k_{b,ij}$ sont faibles, signifiant ainsi que l'influence de la température est négligeable sur l'évolution de ces paramètres. Les pressions d'équilibre calculées par le modèle sont en bon accord avec les pressions d'équilibre des expériences, excepté à 353 K pour une composition en CO₂ de 17,2 %. Cet écart est certainement dû à une surestimation de la mesure de solubilité du CO₂.

D'après les graphes des Figures 3.8. et 3.9., on peut donc conclure que le modèle RKA permet de donner une bonne représentation des données expérimentales pour les deux isothermes. En effet, les écarts moyens observés sur la solubilité du CO₂ sont de 0,4 % à 313 K et 1,8 % à 353 K. De plus, pour ces deux isothermes, la qualité de la distribution des points expérimentaux de par et d'autre de la courbe du modèle est satisfaisante (Biais=-3,9 %).

Enfin, concernant la robustesse de ce modèle, celle-ci aurait pu être confirmée si l'on avait investigué expérimentalement une isotherme supplémentaire. En revanche, nous avons pris

soin d'observer l'évolution de l'enthalpie libre de la phase riche en BC en fonction de la pression aux températures de l'expérience. Le graphe de la Figure 3.10. ne présente pas de point d'inflexion. Cela signifie ainsi qu'il n'y a pas de démixtion au sein de la phase lourde, ce que nous avons pu vérifier visuellement par la suite lors des mesures d'expansion volumique (cf. paragraphe 3.3).

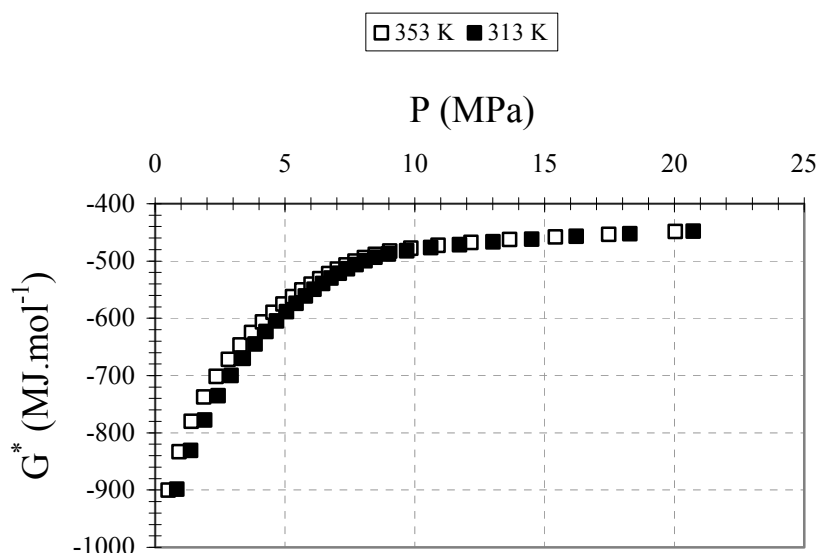


Figure 3.10. Evolution de l'enthalpie molaire de la phase riche en BC saturée en CO₂ avec la pression à 313 et 353 K

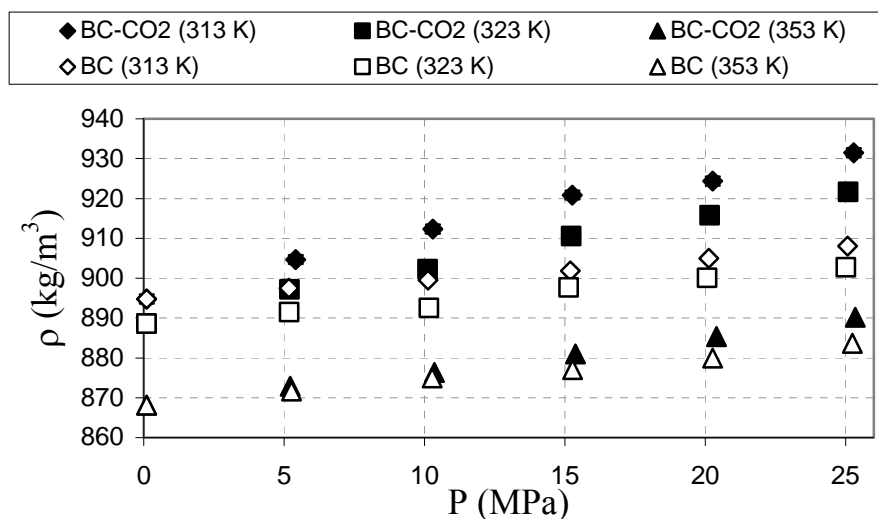
3.2.2.2 Masse volumique

3.2.2.2.1 Résultats expérimentaux

Les masses volumiques du beurre de cacao saturé en CO₂ et du beurre de cacao seul, ont été mesurées à 313, 323 et 353 K dans une gamme de pression de 0,1 à 25 MPa. Notons que la série de mesures à 323 K a été réalisée par un dispositif expérimental de configuration similaire mais sans le dispositif d'analyse gravimétrique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.8. et sur le graphe de la Figure 3.11.

Tableau 3.8. Mesures de la masse volumique du BC et du BC saturé en CO₂ à différentes pressions à 313, 323 et 353 K

	313 K		323 K		353 K	
	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)
BC	0,10	894,76	0,10	888,54	0,10	868,14
	5,17	897,48	5,18	891,48	5,26	871,70
	10,12	899,50	10,15	892,52	10,28	874,99
	15,19	901,84	15,14	897,68	15,28	877,06
	20,12	905,01	20,07	900,06	20,27	879,98
	25,07	908,08	25,01	902,76	25,24	883,65
CO₂-BC saturé	0,10	894,76	0,10	888,54	0,10	868,14
	5,41	904,70	5,19	897,22	5,21	872,87
	10,29	912,33	10,11	902,26	10,35	876,32
	15,26	920,87	15,23	910,55	15,38	881,04
	20,26	924,38	20,16	915,78	20,39	885,34
	25,29	931,48	25,08	921,62	25,34	890,22


 Figure 3.11. Evolution de la masse volumique du BC et du BC saturé en CO₂ avec la pression à 313, 323 et 353 K

Assurément, on observe pour une pression donnée, une diminution linéaire de la masse volumique du beurre de cacao seul en fonction de la température. A l'inverse, nous observons pour une température donnée que la masse volumique du BC augmente linéairement en fonction de la pression. Le comportement de la masse volumique du BC saturé en CO₂ est similaire en fonction de la pression et de la température. Cependant, quelque soit la température, la variation de la masse volumique du BC saturé en CO₂ est plus importante comparativement au beurre du cacao seul, en raison de la dissolution du CO₂.

Par ailleurs, il est intéressant de représenter l'évolution de la masse volumique du mélange BC-CO₂ en fonction de la solubilité du CO₂ et de comparer ce comportement avec celui observé dans la littérature pour d'autres corps gras et dans des conditions opératoires similaires (Figure 3.12.).

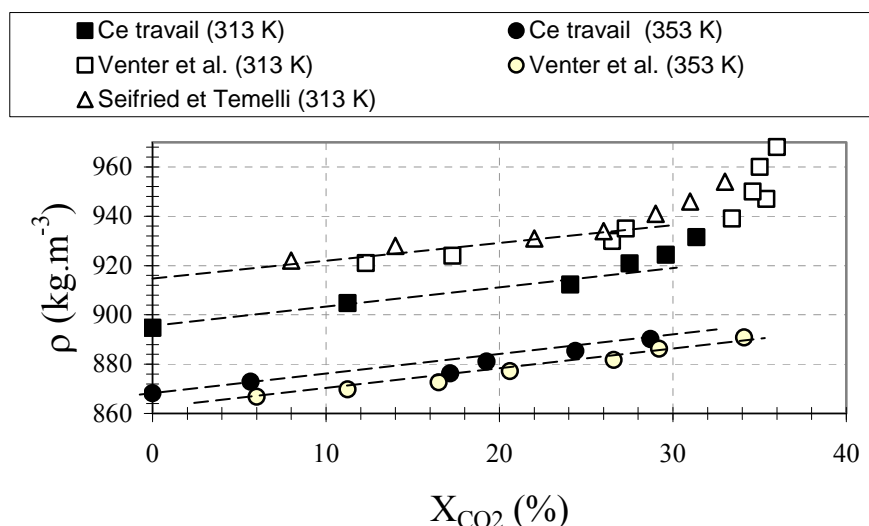


Figure 3.12. Comparaisons de l'évolution de la masse volumique de corps gras saturés en CO₂ en fonction de la solubilité du CO₂ à 313 et 353 K

A 353 K, on constate une augmentation linéaire de la masse volumique avec la solubilité du CO₂. Par ailleurs, les résultats obtenus par Venter *et al.* à cette température par la technique du tube vibrant, confirment cette observation. A 313 K, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par Seifried et Temelli (2009) sur la mesure de la masse volumique d'huile de poisson saturée en CO₂ par la technique de mesure de flottabilité (cf. paragraphe 1.3.2.2.). Ces derniers ont corrélé leurs résultats aux mesures de solubilité du CO₂ réalisées par Borch-Jensen et Mollerup (1997). D'une manière générale, on constate pour les deux corps gras, une augmentation linéaire de la masse volumique en fonction de la solubilité jusqu'à 25 % (33 % au regard des résultats de Venter *et al.*). Au-delà de cette valeur de solubilité, il s'avère que la masse volumique augmente considérablement. On peut donc conclure que la partie linéaire de cette évolution est reliée à l'effet de dissolution du CO₂, tandis que la deuxième partie est reliée à l'effet de compression du mélange. Ainsi, la dissolution du CO₂ est l'effet principal régissant l'évolution de la masse volumique dans toute la gamme de pression investiguée à 353 K et jusqu'à 10 MPa à 313 K.

3.2.2.2 Modélisation

L'objectif de ce travail est d'obtenir une représentation de l'évolution de la masse volumique du beurre de cacao seul et du beurre de cacao saturé en CO₂, qui s'avère être utile et primordiale par la détermination de la viscosité (cf. chapitre 2). Nous avons choisi pour ce travail d'utiliser un modèle empirique, tel que l'équation de Tait (Tait, 1888), de par sa simplicité et son efficacité reconnue pour la représentation de la masse volumique de gaz denses, de liquides et de mélange sous haute pression (Dymond et Malhotra, 1988). La variation de la masse volumique d'un fluide (ρ_f) à P et T données, est définie telle que :

$$\rho_f(T, P) = \frac{\rho_f(T, P_0)}{1 - C \ln\left(\frac{B(T) + P}{B(T) + P_0}\right)} \quad (3.20)$$

$$\text{avec } B(T) = B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2 \quad (3.21)$$

$\rho_f(T, P_0)$ sont la masse volumique du fluide (kg.m⁻³) à T donnée et à la pression atmosphérique. $B(T)$ and C sont des paramètres d'ajustement n'ayant aucune signification physique. Les valeurs des paramètres ajustées sur les données expérimentales, ainsi que les performances du modèle caractérisées par la déviation moyenne relative (DMR), la déviation maximale ($Dmax$) et le Biais (cf. équations 2.10 à 2.12), sont présentées dans le Tableau 3.9. Le graphe de la Figure 3.13. illustre les performances du modèle de Tait pour la représentation de la masse volumique du beurre seul et saturé en CO₂.

Tableau 3.9. Paramètres d'ajustement et performances du modèle de Tait

Fluide	Paramètres	Performances
BC	C=11,6688 B ₀ =7,74510×10 ⁵ B ₁ =-4,44877×10 ³ B ₂ =6,52325	DMR=0,04 % Dmax=0,17 % Biais=2,8×10 ⁻³ %
BC-CO ₂	C=0,05050 B ₀ =791,54960 B ₁ =-5,11247 B ₂ =0,00847	DMR =0,04 % Dmax =0,18 % Biais=1,0×10 ⁻² %

Les paramètres du modèle de Tait sont déterminés et optimisés par l'utilisation de l'algorithme de Levenberg-Marquart. Les calculs ont été réalisés au moyen d'un programme

développé sous Matlab[®]. Cette méthode d'optimisation est basée sur une régression par la méthode des moindres carrés et couramment utilisée pour la minimisation d'une fonction non linéaire dépendante de plusieurs variables. La procédure de cet algorithme est itérative. Il présente l'avantage de pouvoir converger vers un minimum même si les valeurs d'initialisation des variables sont éloignées des valeurs optimales.

Les résultats de la représentation de la masse volumique du beurre de cacao seul et du beurre de cacao saturé en CO₂ sont très satisfaisants (*DMR*=0,04 %). D'autre part, ces résultats démontrent la fiabilité et la confiance que l'on peut accorder à l'utilisation de ce modèle pour la détermination de la viscosité du mélange BC-CO₂.

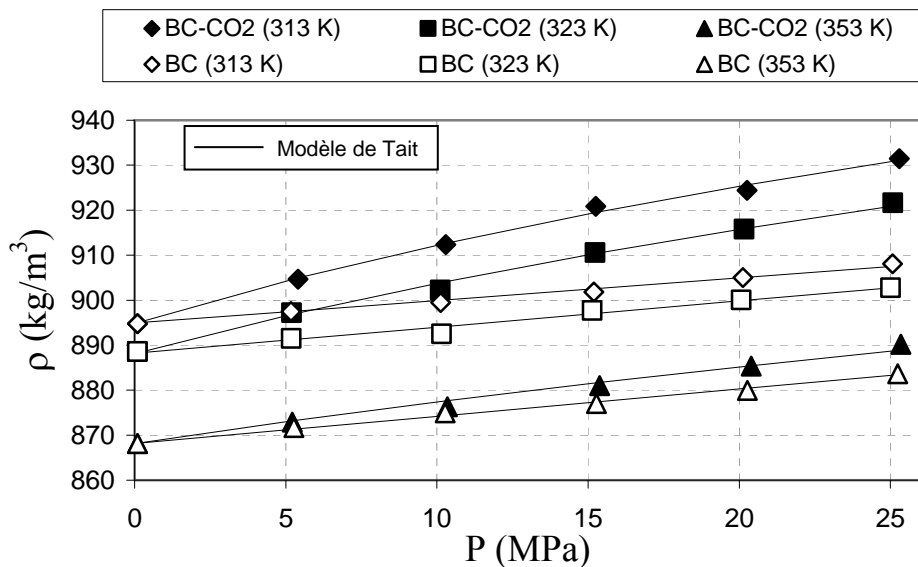


Figure 3.13. Représentation de la masse volumique du BC saturé en CO₂ à 313 et 353 K par le modèle de Tait

3.3 Mesure de l'expansion volumique

Les mesures d'expansion volumique du beurre de cacao saturé en CO₂ ont été réalisées à 313 et 353 K par la technique précédemment présentée au paragraphe 2.2.1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.10. et sur le graphe de la Figure 3.14. Il n'existe aucune donnée comparative issue de la littérature sur le beurre de cacao.

Comme le montre le graphe ci-après, l'expansion volumique augmente avec la pression à une température donnée. On constate également que l'expansion diminue avec la température à une pression donnée, et ce jusqu'à la zone d'inversion située autour de 28 MPa. Par ailleurs, à

353 K, l'expansion volumique augmente quasi linéairement jusqu'à 25 MPa et avec une pente légèrement plus faible au-delà de cette pression.

Tableau 3.10. Mesures d'expansion volumique du BC saturé en CO₂
à différentes pressions à 313 et 353 K

313 K		353 K	
P (MPa)	E (%)	P (MPa)	E (%)
5,00	14,17 ± 0,45	5,08	4,63 ± 0,12
7,91	27,60 ± 0,80	8,69	10,88 ± 0,26
10,09	32,24 ± 0,92	10,27	13,50 ± 0,32
15,14	36,40 ± 1,02	15,08	22,36 ± 0,51
20,04	38,35 ± 1,06	20,07	30,82 ± 0,67
25,02	39,57 ± 1,09	25,00	36,67 ± 0,78
30,09	40,55 ± 1,11	30,04	40,90 ± 0,86
33,31	40,79 ± 1,12	35,07	44,72 ± 0,92
		40,15	47,14 ± 0,96

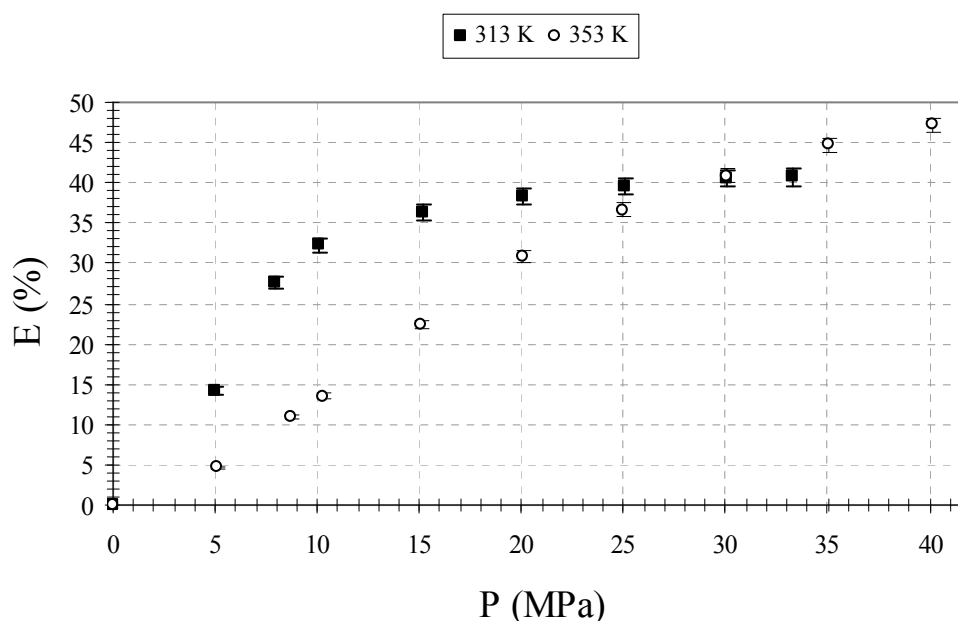


Figure 3.14. Evolution de la masse volumique du BC saturé en CO₂ en fonction de la pression à 313 et 353 K

A 313 K, on observe une évolution de type hyperbolique de l'expansion volumique jusqu'au plateau situé autour de 25 MPa. Au-delà de cette pression, l'expansion continue de croître très légèrement. Cette observation est liée à la remarque que nous avons faite précédemment au sujet de l'évolution de la masse volumique au-delà de 10 MPa à 313 K, où l'effet de

compression est prédominant sur l'effet de dissolution. En outre, on peut observer sur la Figure 3.15. qu'à 313 K, l'équidensité des deux phases est atteinte à 40 MPa. La phase riche en BC est située autour de la phase riche en CO₂. Au-delà de cette pression, on observe une inversion de phase. La phase riche en CO₂ devient plus lourde que la phase riche en BC. Borch-Jensen et Mollerup (1997) ont par ailleurs observé ce phénomène à 42 MPa et 313 K pour le mélange CO₂-Huile de poisson.

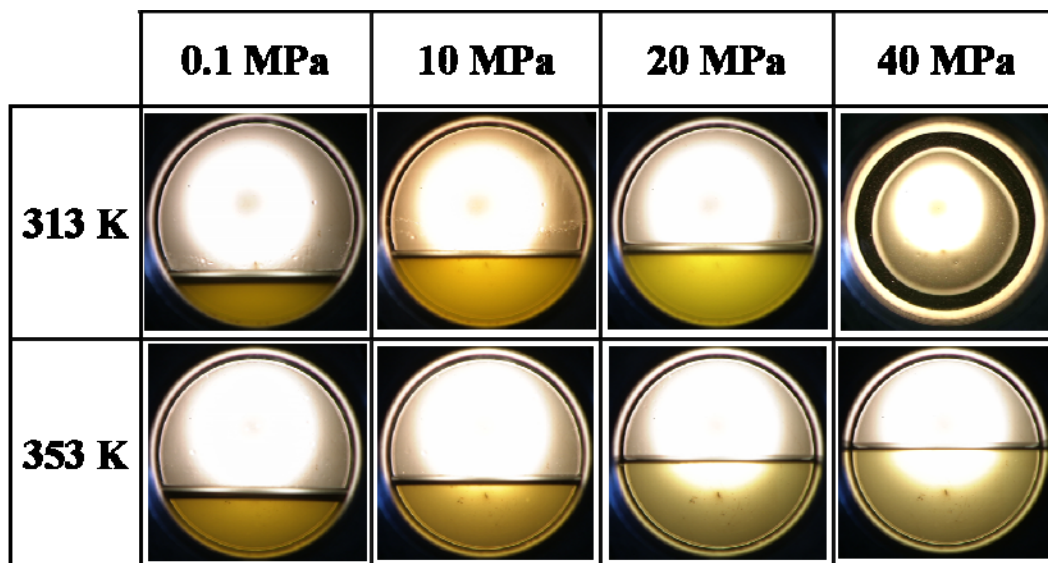


Figure 3.15. Photographies du comportement des équilibres de phases en fonction de la pression à 313 et 353 K

Assurément, l'évolution de l'expansion volumique du beurre de cacao saturé en CO₂ dépend de la solubilité du CO₂ et de la masse volumique de la phase liquide comme nous l'avons montré au chapitre précédant. En effet, les trois propriétés sont reliées par :

$$E(\%) = \left(\frac{\rho_{CB(T,P)}}{\rho_{CB-CO_2(T,P)}} \left(\frac{1}{1 - X_{CO_2}} \right) - 1 \right) \cdot 100 \quad (3.22)$$

Puisque nous avons mesuré la solubilité du CO₂ indépendamment de la masse volumique du mélange, il est donc intéressant de calculer l'expansion volumique et de la comparer à celle mesurée. La masse volumique du beurre de cacao seul ($\rho_{CB(T,P)}$) est calculée par le modèle de Tait ajusté sur les données expérimentales, dans les conditions opératoires des mesures de solubilité à P et T données. Comme le montre la Figure 3.16., les valeurs calculées

d'expansion volumique sont en bon accord avec les mesures réalisées, excepté le point à 10,25 MPa et à 353 K, pour lequel il semble que la mesure de solubilité soit surestimée ($X_{CO_2} = 17,2\%$). Cependant, en utilisant la valeur de la solubilité calculée par le modèle RKA à 10,25 MPa, soit 12,5 %, il semble que l'accord entre la valeur calculée et mesurée de l'expansion volumique soit meilleur. Par ailleurs, à 313 et 353 K, la déviation moyenne entre l'ensemble des valeurs calculées et mesurées est similaire (DM=1,7 %). Cela démontre ainsi la cohérence entre les différentes mesures des propriétés du mélange, et par conséquent renforce la justification de fiabilité de nos techniques de caractérisation.

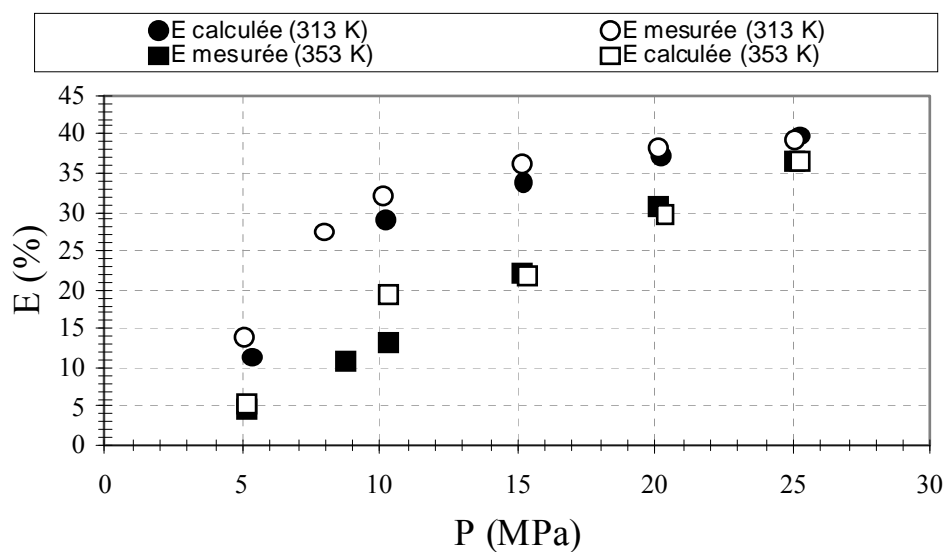


Figure 3.16. Comparaisons des valeurs calculées et mesurées de l'expansion volumique du BC saturé en CO₂ à 313 et 353 K

3.4 Mesure de la viscosité

3.4.1 Résultats expérimentaux

La première partie de ce travail a été consacrée aux mesures de viscosité du beurre de cacao seul, réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 353 K. Ces mesures ont été comparées aux mesures effectuées au rhéomètre rotationnel et celles de Venter *et al.* au moyen d'un viscosimètre à quartz vibrant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.11. et sur le graphe de Figure 3.17.

Les résultats obtenus au VCB s'avèrent être en bon accord avec ceux obtenus au rhéomètre rotationnel (DM=1,10 mPa.s) et par Venter *et al.* (DM=2,06 mPa.s). Cela confirme ainsi la

fiabilité de la technique à pression atmosphérique dans une gamme de température plus élargie. Notons que le beurre de cacao est un fluide newtonien et que sa viscosité diminue exponentiellement en fonction de la température.

Tableau 3.11. Comparaisons des mesures de viscosité du BC à 313 et 353 K à pression atmosphérique

T (K)	μ (mPa.s)		
	Ce travail (FBV)	Ce travail (Rhéomètre)	Venter <i>et al.</i> , (2007)
313	45,38 ± 0,84	43,99	42,05
323	32,29 ± 0,88	30,14	29,21
333	22,91 ± 0,83	22,17	20,93
343	17,54 ± 1,06	16,56	15,59
353	12,45 ± 0,35	13,02	12,14

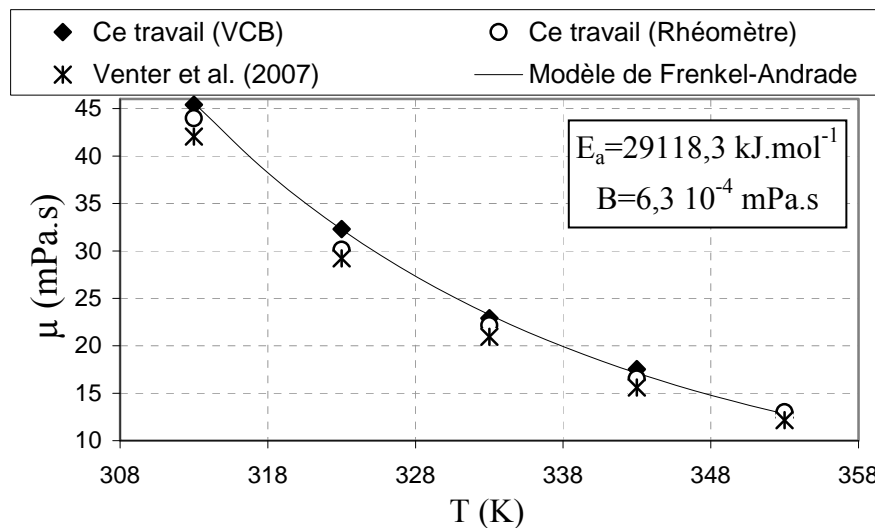


Figure 3.17. Représentation par le modèle de Frenkel-Andrade de la viscosité du BC à pression atmosphérique en fonction de la température et comparaisons des mesures au VCB avec celles obtenues au rhéomètre et par Venter *et al.* (2007)

Ce comportement rhéologique du beurre de cacao à pression atmosphérique peut être représenté par le modèle de Frenkel-Andrade (Frenkel, 1959) représentant l'évolution de la viscosité comme un processus thermiquement activé tel que :

$$\mu_{CB}(T, P_0) = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.23)$$

E_a représente une énergie d'activation et B est une constante, déterminées par la méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt, précédemment utilisée (cf. paragraphe 3.2.2.2.). Ces paramètres ont été ajustés par rapport aux données expérimentales obtenues au VCB (cf. valeurs sur la Figure 3.17.)

La deuxième partie de ce travail a été consacré aux mesures de viscosité du beurre de cacao saturé en CO₂ jusqu'à 25 MPa à 313 et 353 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.12. Pour chaque mesure à P et T données, au minimum trois essais ont été réalisés. La précision obtenue sur nos mesures de viscosité est de 2,9 % avec un degré de confiance de 95 %.

Tableau 3.12. Mesures de viscosité du BC saturé en CO₂ à différentes pressions

T (K)	P (MPa)	$v_{\text{mesurée}}$ (mm.s⁻¹)	ρ_f (kg.m⁻³)	μ_f (mPa.s)	Re
313	0.10	0.39 ± 0.01	894.97	45.38 ± 0.84	0.03
	4.23	0.97 ± 0.02	902.88	18.12 ± 0.75	0.19
	8.45	2.04 ± 0.03	909.89	8.62 ± 0.25	0.86
	10.60	4.15 ± 0.02	911.25	4.20 ± 0.11	3.61
	15.90	4.87 ± 0.15	920.10	3.58 ± 0.19	5.01
	19.93	5.42 ± 0.21	925.12	3.21 ± 0.22	6.25
	25.22	5.54 ± 0.06	930.93	3.14 ± 0.06	6.57
353	0.10	1.44 ± 0.01	868.18	12.45 ± 0.35	0.40
	5.26	2.76 ± 0.04	873.05	6.51 ± 0.16	1.48
	10.09	4.71 ± 0.11	876.89	3.80 ± 0.15	4.35
	15.82	7.45 ± 0.05	883.15	2.40 ± 0.03	10.98
	19.94	8.70 ± 0.05	884.14	2.05 ± 0.02	15.03
	24.10	9.27 ± 0.09	887.72	1.92 ± 0.03	17.14

Comme le montre les graphes des Figures 3.18. et 3.19., les résultats obtenus s'avèrent être en bon accord avec ceux obtenus par Venter *et al.*: les écarts moyens à 313 et 353 K étant respectivement de 1,55 et 0,63 mPa.s. Bien que la technique du quartz vibrant permette une mesure directe de la viscosité du fluide comparativement au VCB, elle nécessite cependant un étalonnage sur un fluide de référence. Par ailleurs, les auteurs n'ont pas spécifié la précision sur les mesures réalisées. Concernant la validation de leur technique, Venter *et al.* ont effectué des mesures sur la phase liquide du mélange *n*-hexadécane-CO₂ qu'ils ont confronté aux données comparatives de la littérature et dont l'accord est satisfaisant.

Sur les graphes ci-après, on observe une diminution exponentielle de la viscosité du beurre de cacao saturé en CO₂ en fonction de la pression, respectivement de 93 et 85 % à 313 K et 353 K par rapport à la viscosité du beurre de cacao à pression atmosphérique. Cette diminution est

quasi maximale à partir de 15 MPa pour les deux isothermes et engendrée par la dissolution du CO₂ dans le beurre de cacao. Au-delà de 15 MPa, la viscosité du milieu diminue faiblement en raison de la faible évolution de la solubilité du CO₂ avec la pression.

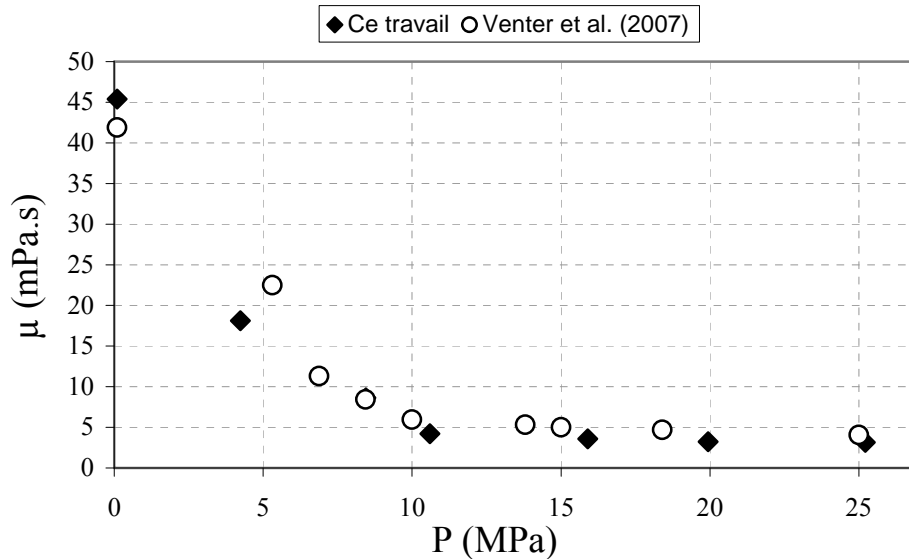


Figure 3.18. Evolution de la viscosité du BC saturé en CO₂ en fonction de la pression à 313 K et comparaison avec la littérature (Venter *et al.*, 2007)

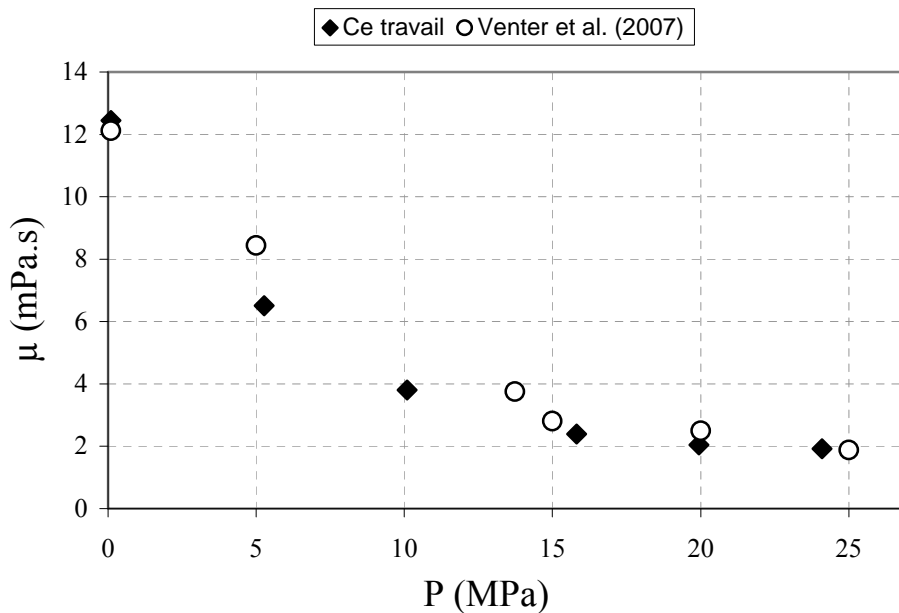


Figure 3.19. Evolution de la viscosité du BC saturé en CO₂ en fonction de la pression à 353 K et comparaison avec la littérature (Venter *et al.*, 2007)

3.4.2 Modélisation

Nous avons pu observer précédemment que sur toute la gamme de pression et de température étudiée, l'évolution de la viscosité est régie par la dissolution du CO₂. L'objectif de ce travail est de corréliser ces deux propriétés par l'utilisation du modèle de Grunberg et Nissan, reliant la viscosité du mélange à sa composition et à la viscosité de chaque constituant tel que :

$$\ln \mu(T, P) = x_1 \ln \mu_1(T, P) + x_2 \ln \mu_2(T, P) + x_1 x_2 G_{12}(T) \quad (3.24)$$

$$\text{Avec } G_{12}(T) = G_0 + G_1 \cdot T \quad (3.25)$$

μ est la viscosité du fluide à P et T données et les indices 1 et 2 sont relatifs aux constituants du mélange, respectivement le CO₂ et le beurre de cacao. μ_1 et μ_2 sont les viscosités des constituants à P et T données. En l'occurrence, celles du CO₂ sont tirées de la littérature (Fenghour *et al.*, 1998). G_{12} est un paramètre d'interaction binaire dépendant du système et pouvant dépendre de la température (Mehrotra *et al.*, 1996). Ce terme correctif permet de prendre en compte la déviation par rapport au comportement idéal de la viscosité du mélange (Irving, 1977). x_1 et x_2 sont les fractions massiques des constituants de la phase riche en beurre de cacao à P et T données ($x_2=1-x_1$).

Dans ce qui suit, nous allons aborder une approche simplifiée de l'utilisation de ce modèle. L'équation 3.24 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln \mu(T, P) = \ln \mu_2 + x_1 [\ln \mu_1 - \ln \mu_2 + (1 - x_1) A_{12}(T)] \quad (3.26)$$

$$\text{avec } A_{12}(T) = A_0 + A_1 \cdot T \quad (3.27)$$

Dans le cadre de cette approche simplifiée, nous considérons que la viscosité du CO₂ est suffisamment faible pour être négligée devant celle du beurre de cacao seul. D'autre part, nous supposons que la variation de la viscosité du beurre de cacao est négligeable en fonction de l'augmentation de la pression. Enfin, nous estimons que la fraction massique de CO₂ est négligeable devant 1. Ainsi, l'équation 3.29 devient :

$$\ln \mu(T, P) = \ln \mu_{CB}(T, P_0) + x_{CO_2}(T, P) \cdot A_{12}(T) \quad (3.28)$$

$\mu_{CB}(T, P_0)$ est déterminée par l'équation 3.23 et A_{12} est le paramètre d'interaction binaire de ce modèle simplifié de Grunberg et Nissan. Par ailleurs, les paramètres de $G_{12}(T)$ et $A_{12}(T)$ sont déterminés par la méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt. Les expressions des caractéristiques de performances telles que la déviation moyenne (DM), la déviation moyenne relative (DMR), la déviation maximale (Dmax) et le Biais deviennent :

$$DMR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| 100 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{modèle}}}{\mu_{\text{exp}}} \right) \right| \quad (3.29)$$

$$D \text{ max} = \text{Max} \left(\left| 100 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{modèle}}}{\mu_{\text{exp}}} \right) \right| \right) \quad (3.30)$$

$$\text{Biais} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} 100 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{modèle}}}{\mu_{\text{exp}}} \right) \quad (3.31)$$

Les paramètres et les performances des deux modèles sont présentés dans le Tableau 3.13. Le graphe de la Figure 3.20. montre la représentation par les deux modèles en comparaison avec les données expérimentales, de la viscosité en fonction de la solubilité du CO₂.

Tableau 3.13. Paramètres d'ajustement et performances du modèle de Grunberg et Nissan et du modèle simplifié

Modèle	Paramètres	DMR (%)	Dmax (%)	Biais (%)
Grunberg & Nissan	$G_0 = -5,39$ $G_1 = 8,00 \times 10^{-3}$ $G_{12} = -2,88$ (313 K) $G_{12} = -2,56$ (353 K)	14,9	35,6	5,9
Our Model	$A_0 = -18,86$ $A_1 = 3,11 \times 10^{-2}$ $A_{12} = -9,12$ (313 K) $A_{12} = -7,87$ (353 K)	11,4	24,7	2,4

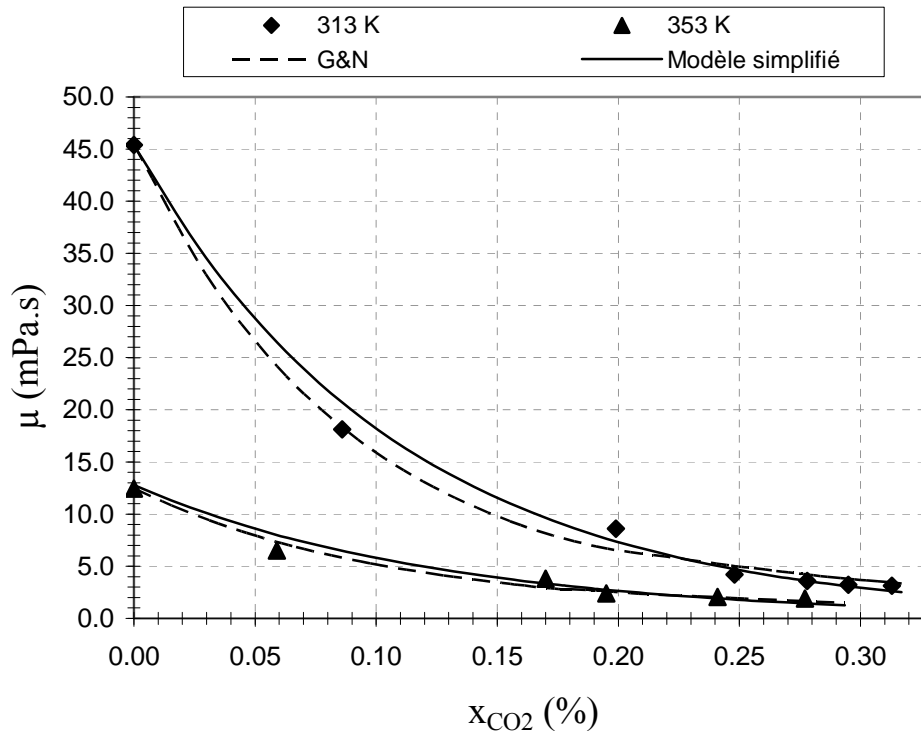


Figure 3.20. Représentation de la viscosité du BC saturé en CO₂ à 313 et 353 K par le modèle simplifié et le modèle de Grunberg et Nissan

Au regard des résultats, la viscosité du mélange est bien représentée par les deux modèles possédant seulement deux paramètres d'ajustement. Ce nombre limité de paramètres optimisés confirme ainsi la robustesse de ces modèles, et cela sans affecter leurs précisions d'ajustement par rapport aux données expérimentales. On observe contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre en raison des hypothèses de départ, que la représentation de la viscosité du mélange aux fortes concentrations en CO₂ par le modèle simplifié est meilleure que celle du modèle de Grunberg et Nissan. L'intérêt d'utilisation du modèle simplifié est d'une part qu'il ne nécessite pas d'utiliser la viscosité du CO₂ à P et T données, et d'autre part qu'il ne requiert pas de connaître la viscosité du BC à P donnée mais seulement à pression atmosphérique et à T donnée. Par ailleurs, on observe que la distribution des points expérimentaux est relativement satisfaisante autour de la courbe du modèle simplifié (Biais=2,4 %).

Afin de tester la validité et l'applicabilité de ce modèle simplifié, nous avons également utilisé ce modèle pour la représentation de la viscosité du DMSO saturé en CO₂ à 298, 308 et 318 K (cf. paragraphe 2.2.4.7.) tel que :

$$\ln \mu(T, P) = \ln \mu_{DMSO}(T, P_0) + x_{CO_2}(T, P) \cdot A_{12}(T) \quad (3.32)$$

$$\text{avec } \mu_{DMSO}(T, P_0) = B \cdot \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad (3.33)$$

Les performances et la représentation du modèle simplifié sont présentées respectivement dans le Tableau 3.14. et sur la Figure 3.21. Ce graphe montre la qualité de la distribution des points expérimentaux autour des courbes du modèle (Biais=0,6 %). Cependant, comme dans le cas du mélange BC-CO₂, nous constatons que les écarts les plus importants entre les valeurs calculées et mesurées, sont observés pour les fortes concentrations en CO₂ (DM=14,6 %). Ceci est dû au fait que l'on suppose que la fraction massique de CO₂ est négligeable devant 1.

Tableau 3.14. Paramètres d'ajustement et caractéristiques du modèle de représentation de la viscosité du mélange DMSO-CO₂

Paramètres	DMR (%)	D _{max} (%)	Biais (%)
$E_a=13755,2 \text{ J},\text{mol}^{-1}$	5,6	14,6	0,6
$B=0,0081 \text{ mPa},\text{s}$			
$A_0=-19,0250$			
$A_1=0,0502$			
$A_{12}=-4,07 \text{ (298 K)}$			
$A_{12}=-3,56 \text{ (308 K)}$			
$A_{12}=-3,06 \text{ (318 K)}$			

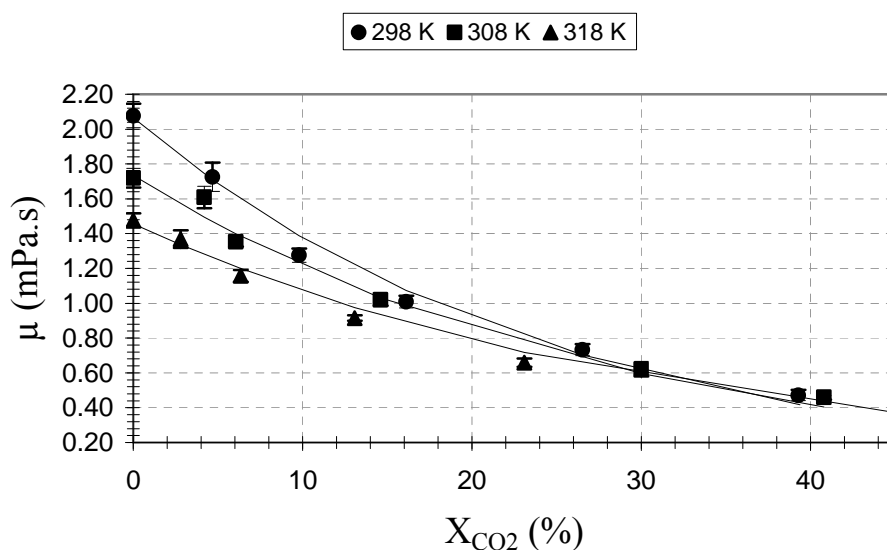


Figure 3.21. Représentation de la viscosité du DMSO saturé en CO₂ à 298, 308 et 308 K par le modèle simplifié

Conclusion

Dans ce travail, les propriétés du beurre de cacao saturé en CO₂ ont été mesurées et confrontées aux résultats de la littérature. Les mesures réalisées s'avèrent être en bon accord avec celles de Venter *et al.* (2007), effectuées avec le même beurre de cacao et dans des conditions de pression et de température similaires. Ainsi, nous avons pu montrer la fiabilité et la précision des techniques de caractérisation dans une gamme élargie de pression et de température, atteignant jusqu'à 40 MPa et 353 K.

Ce travail apporte de nouvelles données expérimentales sur le comportement des équilibres de phases du beurre de cacao en contact avec le CO₂, telles que l'expansion volumique et les conditions d'inversion de phase. L'augmentation de la solubilité et de la masse volumique du CO₂ s'avère être impliquées dans ce phénomène d'inversion de phase observé à 313 K. Quant à l'expansion volumique, celle-ci est proportionnelle à la quantité de CO₂ dissous et peut atteindre jusqu'à 47 %.

Les mesures de la masse volumique du beurre de cacao seul et saturé en CO₂ ont été modélisées par l'équation de Tait en fonction de la pression et de la température. De par la satisfaction des résultats obtenus par ce modèle, celui-ci a été utilisé pour la détermination de la viscosité. Les mesures de viscosité réalisées ont permis de valider le viscosimètre à chute de bille dans une gamme de pression et de température jusque là inexplorée. D'autre part à partir des résultats obtenus, nous avons proposé un modèle basé sur une approche simplifiée du modèle de Grunberg et Nissan et permettant de corréliser à T donnée la viscosité du beurre de cacao saturé en CO₂ en fonction de la solubilité du CO₂ et de la viscosité du beurre de cacao à pression atmosphérique. Nous avons également montré l'applicabilité de ce modèle sur le mélange DMSO-CO₂.

On a pu constater que dans une certaine gamme de pression, la solubilité du CO₂ gouverne l'évolution de toutes les autres propriétés mesurées. De plus, à partir des mesures de solubilité, nous avons entrepris un travail de modélisation par l'équation d'état de RKA par une approche simplifiée en considérant le 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol (POS) comme molécule modèle représentative du comportement du beurre de cacao. D'autre part, la stratégie de calcul consistant à réduire le nombre de paramètres d'interaction permet d'obtenir une bonne représentation de la solubilité du CO₂.

Ainsi, nous disposons de modèles relativement robustes pour estimer des valeurs de solubilité du CO₂, de viscosité, et de masse volumique entre 313 et 353 K. La connaissance de ces propriétés s'avère être essentielle dans un procédé, dans lequel la phase lourde du mélange

BC-CO₂ circulerait. D'autre part, le calcul de l'expansion volumique de cette phase à partir des prédictions de la solubilité et de la masse volumique du BC seul et saturé en CO₂ permettrait de dimensionner un autoclave.

REFERENCES

- Ambrose D., Correlation and Estimation of vapour-liquid critical properties, Part 1 & 2, National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 92 &98, 1979
- Aspen Technology Inc., Aspen Plus[®] Version 2006.5, Manuel d'utilisation, Cambridge, 2006
- Bhaskar A.R., Rizvi S.S.H., Bertoli C., Cocoa butter fractionation with supercritical carbon dioxide, Proceedings of the third International Symposium on High Pressure Chemical Engineering, p. 297-301, 1996
- Borch-Jensen C., Mollerup J., Phase equilibria of fish oil in sub- and supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria, 138(1-2), p. 179-211, 1997
- Chaiseri, S., Dimick, P.S., Lipids and hardness characteristics of cocoa butters from different geographic regions, Journal of the American Oil Chemists Society, 66(11), p. 1771, 1989
- Constatinou L. Gani R., New group contribution method for estimating properties of pure compounds, AIChE journal, 40(10), 1994
- Dymond J. H., Malhotra R., The Tait equation : 100 Years on, International journal of thermophysics, 9(6), 1988
- Fang T., Goto M., Yun Z., Ding X.-L., Hirose T., Phase equilibria for binary of methyl oleate-supercritical CO₂ and α -tocopherol- supercritical CO₂, Journal of Supercritical Fluids, 30, p. 1-16, 2004
- Fedors R.F.A., Relationship between chemical structure and critical temperatures, Chem. Eng. Comm., 16, p. 149, 1982
- Fenghour, A., Wakeham, W.A., Vesovic, V., The Viscosity of Carbon Dioxide, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 27, p. 31-44, 1998
- Foubert A., Vanrellegem P.A., Thas O., Dewettinck K., Influence of chemical compositions on the isothermal cocoa butter crystallization, Journal of Food Science, 69(9), 2004

- Frenkel Ya. I., Kinetics theory of liquids, Izv. AN SSSR, Moscow-Leningrad, 1959
- Irving J.B., Viscosities of binary liquid mixtures: the effectiveness of mixture equation, 4ème édition, National Engineering Lab., East Kilbride, Glasgow, 1977
- Kokot K., Knez Z., Bauman D., S-L-G (Solid-Liquid-Gas) phase transition of cocoa butter in supercritical CO₂, Acta Alimentaria, 28(2), p. 197-208, 1999
- Letourneau J.-J., Vigneau S., Gonus P., Fages J., Micronized cocoa butter particles produced by a supercritical process, Chemical engineering and processing, 44(2), p. 201-207, 2005
- Lim C.S., Manan Z.A., Sarmidi M.R., Simulation modelling of the phase behaviour of palm oil-supercritical carbon dioxide, Journal of the American Oil Chemists Society, 80(11), p. 1147-1155, 2003
- Lydersen A.L., Generalized thermodynamic properties of pure fluids, Eng. Experiment, University of Wisconsin, 1955
- Mathias P.M., A versatile phase equilibrium equation of state, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 22, p. 385-391, 1983
- Mehrotra A. K., Monnery W. D., Svrcek W. Y., A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures, Fluid Phase Equilibria, 117(1-2), p. 344-355, 1996
- Perry E.S., Weber W.H., Daubert B.F., Vapor pressures of phlegmatic liquid, Journal of American Chemical Society, 71, p. 3720-3726, 1949
- Pevra-Uzunalic A., Skerget M., Knez Z., Supercritical fluids for producing cocoa powder, Proceedings of the 2008 Joint Central European Congress, p. 211-217, 2008
- Sampaio de Sousa A.R., Calderone M., Rodier E., Fages J., Duarte C.M.M., Solubility of carbon dioxide in three lipid-based biocarriers, Journal of Supercritical Fluids, 39(1), p. 13-19, 2006
- Seifried B., Temelli F., Density of marine lipids in equilibrium with carbon dioxide, Journal of Supercritical Fluids, 50, 2, 97-104, 2009
- Tait P. G., Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger, Vol. 2, Part 4., HMSO, London, 1888
- Tegetmeier A., Dittmar D., Fredenhagen A., R. Eggers, Density and volume of water and triglyceride mixtures in contact with carbon dioxide, Chemical Engineering and Processing, 39, p. 399-405, 2000
- Traitler H., Dieffenbacher A., Ducret P., Brevet Suisse n° 666 160, 1988

- Venter M.J., Willems P., Kareth S., Weidner E., Kuipers N.J.M. , De Haan A.B., Phase equilibria and physical properties of CO₂ saturated cocoa butter mixtures at elevated pressures, *Journal of Supercritical Fluids*, 41, 2, p. 195-203, 2007
- Weber W., Petkov S., Brunner G., Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen equation of state for tristearin, tripalmitin and triolein in CO₂ and propane, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, p. 695-706, 1999

Chapitre 4

CARACTÉRISATION DU MÉLANGE POLYETHYLENE 400-DIOXYDE DE CARBONE

4

Caractérisation du mélange Polyéthylène glycol 400 — Dioxyde de carbone

Remarque liminaire

Ce travail a été mené dans le cadre des Programmes Exploratoires Pluridisciplinaires (PEPS) du CNRS (département STII-Projet PEPS07-33) et consacré à l'étude de la nanostructuration du Polyéthylène glycol 400 par des nanoparticules de cuivre en milieu CO₂ supercritique.

Le projet a été coordonné par l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le cadre de la thèse de Pauline Vitoux (Vitoux, 2008), en partenariat avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à Bordeaux et notre laboratoire. Cette étude s'est structurée autour de trois principaux objectifs :

- La caractérisation de l'expansion volumique, de la masse volumique et de la solubilité du CO₂ dans le mélange PEG 400 saturé en CO₂ (réalisée à l'ISM).
- La caractérisation de la viscosité du mélange PEG 400 saturé en CO₂ (réalisée au centre RAPSODEE).
- La synthèse de nanoparticules de cuivre dans le PEG (réalisée à l'ICMCB).

Notre intervention dans ce projet s'est focalisée sur la détermination de la viscosité du mélange mais aussi sur celle de la masse volumique. En effet, ceci a été le prétexte pour nous de tester ces deux méthodes de caractérisation que nous avons mises au point. Tout l'intérêt réside ici dans le fait que nous avons à faire à un polymère, donc un produit de nature complètement différente de ceux déjà utilisés.

Introduction

Montrons tout d'abord l'intérêt dans ce projet de telles caractérisations. L'élaboration de matériaux nanocomposites de type nanocharges inorganiques / polymère suscitent un intérêt croissant dans l'industrie de par les propriétés mécaniques, électriques, énergétiques intéressantes que leur confère l'introduction de nanoparticules métalliques. La restriction majeure du développement de ces matériaux réside dans la difficulté à obtenir une incorporation homogène des nanoparticules dans la matrice polymère. Les nombreuses recherches réalisées dans ce domaine visent donc à optimiser la dispersion des nanoparticules. La technique d'imprégnation assistée par CO₂ supercritique s'avère être intéressante et efficace grâce aux bonnes propriétés de diffusion du CO₂ supercritique. De plus, la solubilité du CO₂ dans les polymères et la facilité de nombreux précurseurs métalliques à se solubiliser dans le CO₂, font de cette technique une alternative intéressante par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé consiste à solubiliser préalablement le précurseur métallique dans le CO₂, puis à imprégner la matrice de polymère. La solubilisation du CO₂ dans le polymère engendre un fort gonflement de la matrice ainsi que la modification de ses propriétés physiques telles que la viscosité, la température de transition vitreuse et de sa tension interfaciale. Par ailleurs, l'expansion volumique du polymère, la diffusion et la dispersion du précurseur métallique sont contrôlés par ajustement des paramètres de pression et de température. Dès lors que la matrice est imprégnée, celle-ci subit un traitement spécifique (hydrogénation ou thermolyse) visant à réduire le précurseur métallique. Le CO₂ est donc utilisé comme milieu réactionnel pour la synthèse des particules métalliques. En fin d'opération, le mélange est ensuite détendu de manière à évacuer le CO₂.

L'objet de ce chapitre est donc de présenter les résultats en termes de viscosité et de masse volumique du mélange PEG 400-CO₂ que nous avons obtenus par nos méthodes de caractérisation. Afin d'assurer une cohérence à l'ensemble et de pouvoir discuter et confronter nos résultats et nos méthodes, nous présentons également les résultats obtenus à l'ISM en termes de solubilité du CO₂, expansion volumique et masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂. Elles ont été réalisées par une technique d'analyse « in situ » en proche infrarouge. Cette technique sera présentée dans ce chapitre.

4.1 Produits

Les caractéristiques des produits utilisés sont présentées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Fournisseur	Pureté (% molaire)
CO ₂ TP	Air Liquide (France)	99,5 %
PEG 400	Sigma Aldrich (Etats-Unis)	-

En raison du caractère hygroscopique du PEG 400 (cf. Annexe E), nous avons par précaution réalisé un séchage du polymère dans une étuve sous vide pendant 1h avant chaque essai.

4.2 Mesures d'équilibres de phase et des propriétés volumétriques

L'étude des propriétés thermodynamiques du mélange PEG 400 saturé en CO₂ a été réalisée par analyse spectroscopique en proche infrarouge. L'intérêt de cette technique statique analytique est de pouvoir simultanément mesurer *in situ* la concentration en CO₂ dissous dans le PEG ainsi que l'expansion volumique du polymère. Cette technique a également été utilisée par Guadagno *et al.* (2004) pour mesurer la solubilité du CO₂ et le gonflement du PEG 400 et du PPG 2700. Par ailleurs, Gourgouillon et Kazarian (2004) ont également mesuré la solubilité du CO₂ dans le PEG 400 par une méthode statique analytique de séparation de phase. Les mesures ont été réalisées à 313, 373 et 423 K jusqu'à 20 MPa. Nous avons pu confronter ainsi les mesures réalisées à l'ISM avec celles de la littérature, seulement disponibles à 313 K dans une gamme de pression similaire.

4.2.1 Principe

En préambule de la description de la technique spectroscopique en proche infrarouge, il est important de rappeler quelques notions fondamentales et de repérer les bandes caractéristiques d'absorption des constituants du mélange considéré.

La molécule de CO₂ possède une géométrie de type linéaire et est constituée de trois atomes. Elle possède quatre vibrations fondamentales (Figure 4.1.) : deux vibrations d'élongation et deux vibrations de déformation.

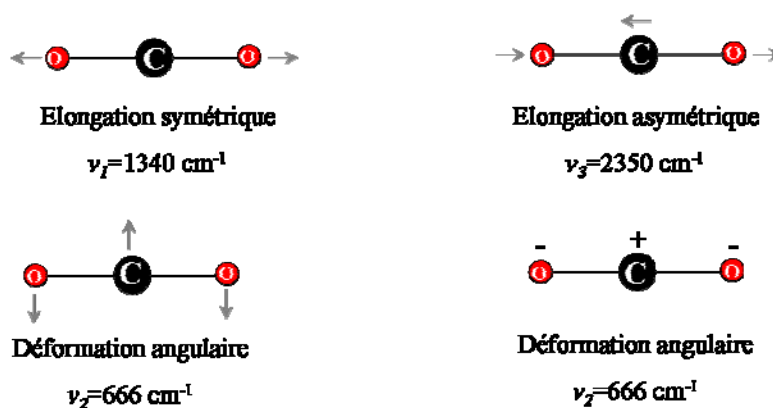


Figure 4.1. Vibrations fondamentales de la molécule de CO₂

Les vibrations d'élongation sont dues aux vibrations en phase et en opposition de phase des liaisons carbonyles C=O. Notons que les vibrations en phase sont inactives en IR du fait qu'elle ne produisent pas de variations du moment dipolaire de la molécule. Les vibrations de déformation angulaire sont équivalentes : elles ont la même fréquence de vibration et sont dites « doublement dégénérées ». Ainsi, en spectroscopie IR, seuls les vibrations d'élongation en opposition de phase et de déformation angulaire sont actives et induisent une variation du moment dipolaire.

Cependant, d'une manière générale, le nombre théorique de vibrations fondamentales caractérisées par leurs fréquences d'absorption (ν_1 , ν_2 et ν_3), est rarement observé sur les spectres IR. En effet, on dénote la présence d'autres bandes d'absorption de type harmonique (multiple d'une fréquence) et de combinaisons (somme de deux fréquences). De plus, le nombre de bandes peut évoluer en fonction de l'état physique d'un composé. Ainsi, le spectre IR du CO₂ gazeux (Figure 4.2.) possède deux bandes de combinaisons importantes à 3609 et 3716 cm⁻¹. En revanche, le spectre du CO₂ supercritique possède de nombreuses bandes, en majorité de combinaisons observées au-delà de 3000 cm⁻¹ (Figure 4.3.).

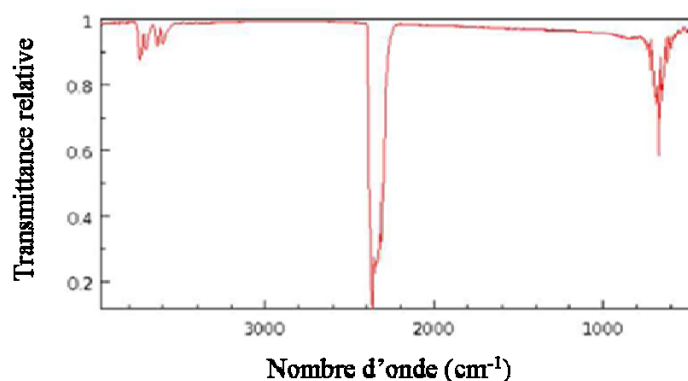


Figure 4.2. Spectre IR du CO₂ à l'état gazeux

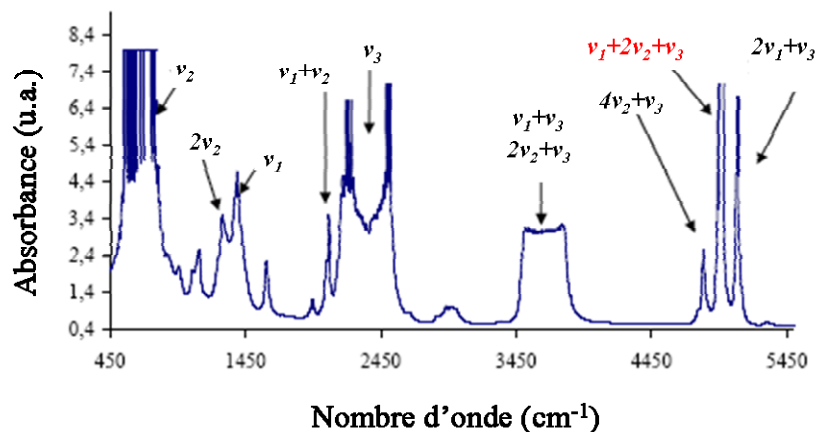


Figure 4.3. Spectre IR du CO₂ à 30 MPa et 333 K

D'après ce spectre, il s'avère que les régions spectrales comprises entre 2200 et 2400 cm⁻¹ et entre 3500 et 3800 cm⁻¹, sont saturées et ne sont pas exploitables pour l'analyse. Ainsi, la région spectrale exploitable pour suivre l'évolution de la solubilité du CO₂ et du gonflement du PEG 400, se situe au-delà de 4450 cm⁻¹.

L'analyse IR du polymère a été réalisée de 0.1 à 20 MPa et à 313, 373 et 423 K. On observe sur le spectre de la Figure 4.4. que lorsque la pression augmente, l'intensité des bandes associées au polymère diminue (4850 et 5770 cm⁻¹), tandis que l'intensité des bandes du CO₂ augmente (4950 et 5100 cm⁻¹).

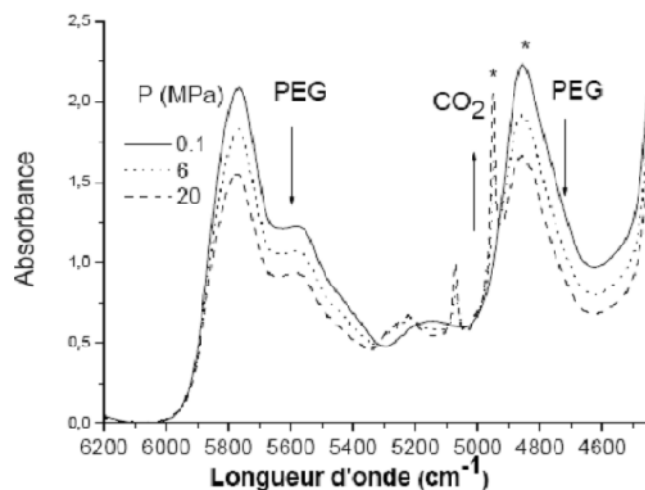


Figure 4.4. Evolution des spectres IR du PEG en fonction de la pression à 313 K

Ainsi, le pic situé à 4850 cm⁻¹ étant isolé et non saturé, celui-ci a été choisi pour déterminer le gonflement du PEG 400. Concernant la mesure de solubilité du CO₂, la bande de combinaison $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ (4950 cm⁻¹) est préférée à la bande $2\nu_1+\nu_3$ dont l'intensité est plus faible.

4.2.2 Description du dispositif et procédure expérimentale

Le schéma général du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 4.4. Cet appareillage a été conçu à l'ISM (Bordeaux).

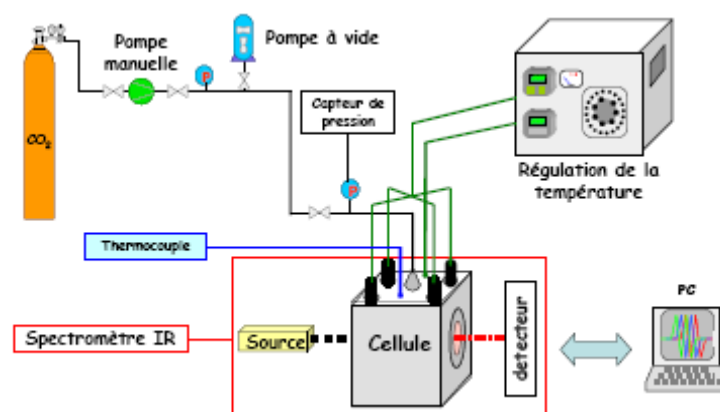


Figure 4.5. Schéma général du dispositif expérimental de spectroscopie proche infrarouge

La cellule est en acier INOX 316 S et équipée de quatre fenêtres en saphir dont le trajet optique (l) est 7 mm. Notons pour ces mesures sous pression qu'il est supposé que la déformation élastique de la cellule est négligeable et qu'ainsi le trajet optique est constant. Le PEG 400 est introduit dans la cellule puis chauffé à la température désirée (Figure 4.6.(a)). La température de la cellule est contrôlée à ± 2 K. Pour cela, deux thermocouples sont utilisés : l'un à proximité de la cartouche chauffante et l'autre au sein de l'échantillon. Au préalable, un séchage sous vide du polymère est réalisé, compte-tenu de son fort caractère hygroscopique. Dès lors que cette opération est terminée, une analyse du PEG 400 seul est effectuée. L'introduction du CO₂ à la pression désirée (Figure 4.6.(b)), provoque l'expansion volumique du polymère (Figure 4.6.(c)). La pression est ajustée précisément ($\pm 0,1$ MPa) au moyen d'une pompe à piston manuelle. Le mélange est laissé dans ces conditions jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint dès lors que les bandes d'absorption du spectre n'évoluent plus.

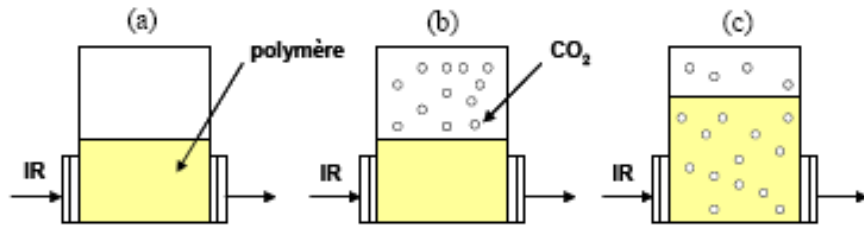


Figure 4.6. Schéma du principe de mesure des équilibres de phases

4.2.3 Détermination de l'expansion volumique

L'expansion volumique (E) est déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert telle que :

$$E = \frac{A_0 - A}{A} = \frac{K \cdot c_0 - K \cdot c}{K \cdot c} = \frac{n/V_0 - n/V}{n/V} = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (4.1)$$

A_0 et A sont respectivement les absorbances de la bande du PEG 400 à T donnée, avant et après introduction du CO₂, soit à 0.1 MPa et à P donnée. Notons que les absorbances sont déterminées par le calcul intégral de l'air du pic centré à 4850 cm⁻¹.

4.2.4 Détermination de la solubilité du CO₂

D'après Guadagno et Kazarian (1998), l'expression permettant de calculer la solubilité du CO₂ à P et T données peut s'écrire :

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{C_{CO_2}(T, P) \cdot M_{CO_2}}{C_{CO_2}(T, P) \cdot M_{CO_2} + \frac{\rho_{PEG}(T, P_0)}{1 + E}} \quad (4.2)$$

$\rho_{PEG}(T, P_0)$ est la masse volumique du PEG 400 à T donnée et à pression atmosphérique (P_0), tirée de la littérature. $C_{CO_2}(P, T)$ est la concentration molaire du CO₂ dissous dans le polymère à P et T données et déterminée en appliquant la loi de Beer-Lambert telle que :

$$\int_{\nu}^{\nu''} A(\nu) \cdot d\nu = \varepsilon \cdot C_{CO_2} \cdot l \quad (4.3)$$

On obtient ainsi :

$$C_{CO_2}(T, P) = \frac{\int_{\nu'}^{\nu''} A(\nu) \cdot d\nu}{\varepsilon_{CO_2} \cdot l} \quad (4.4)$$

$A(\nu)$ est l'absorbance de la bande $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ (du CO₂) intégrée aux bornes $\nu' = 4880 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu'' = 5030 \text{ cm}^{-1}$, choisies par rapport à l'appréciation globale de tous les spectres obtenus. Le coefficient d'absorption molaire ε du CO₂ est supposé constant entre 300 et 400 K et égal à $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Buback *et al.*, 1986). l est le trajet optique de la cellule (cm).

4.2.5 Détermination de la masse volumique

La masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂ est déterminée en faisant l'hypothèse d'un mélange idéal à partir des mesures de solubilité du CO₂ (équation 4.2), du gonflement (équation 4.1) et de la masse volumique du polymère à pression atmosphérique à T donnée telle que :

$$\rho_{PEG}(T, P) = \frac{m_{CO_2} + m_{PEG}}{V} = C_{CO_2}(P, T) \cdot M_{CO_2} + \frac{\rho_{PEG}(T, P_0)}{1 + E} \quad (4.5)$$

4.2.6 Résultats et discussions

La solubilité du CO₂ dans le PEG 400 a été mesurée à 313, 373 et 423 K et jusqu'à 20 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. et sont comparés aux données disponibles de la littérature (Guadagno et Kazarian, 2004 ; Gourgouillon et Da Ponte, 1999) sur le graphe de la Figure 4.7.

Tableau 4.2. Solubilité du CO₂ et Expansion volumique du PEG 400 à 313, 373 et 423 K

313 K			373 K			423 K		
P (MPa)	x _{CO2} (%)	E (%)	P (MPa)	x _{CO2} (%)	E (%)	P (MPa)	x _{CO2} (%)	E (%)
5,8	12,6	15,9	5,0	4,7	7,1	2,0	1,4	1,7
8	18,7	25,1	8,0	7,5	9,6	4,0	2,8	3,9
11,6	22,3	29,5	12,0	11,0	13,9	6,0	4,6	8,8
15	24,1	34,3	14,8	13,1	17,5	8,0	5,9	10,2
20	25,8	35,4	17,4	15,0	21,2	10,0	7,4	10,8
			23,3	14,8	21,4	12,5	9,0	13,4
						15,0	11,0	16,4
						17,5	12,3	18,9
						20,0	13,6	21,0

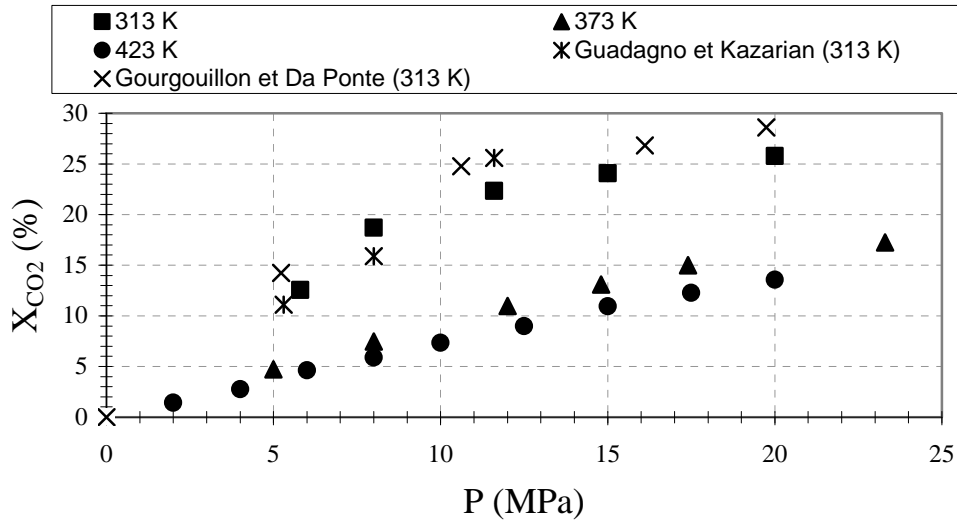


Figure 4.7. Evolution de la solubilité du CO₂ en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K et comparaisons avec les mesures de la littérature

Guadagno et Kazarian (2004) ont également utilisé une technique d'analyse spectroscopique *in situ* en proche infrarouge. En revanche, Gourgouillon et Da Ponte (1999) ont utilisé une méthode statique de séparation de phase. Le principe consiste à prélever à pression constante un échantillon de PEG 400 saturé en CO₂. Le mélange est dégazé dans une cellule initialement sous vide et dont le volume est précisément connu. La mesure de l'augmentation de pression dans la cellule permet ainsi de déduire la quantité de CO₂. Dès lors que la mesure est achevée, la cellule est lavée à l'eau chaude, provoquant la précipitation du polymère ayant pu être entraîné lors du dégazage et permettant ainsi de faciliter sa récupération. La fraction de polymère restante dans la cellule de prélèvement est pesée et la solution aqueuse contenant le polymère est analysée par chromatographie gazeuse couplée à un réfractomètre. Par ailleurs, Guadagno *et al.* et Gourgouillon *et al.* ont spécifié qu'ils n'avaient pas séché le PEG 400 avant son utilisation.

A 313 K, la solubilité du CO₂ augmente très significativement avec la pression et atteint jusqu'à 25,8 % à 20 MPa. Les écarts moyens (DM) des résultats expérimentaux avec ceux de Guadagno et Kazarian et de Gourgouillon et Da Ponte sont semblables : DM=2,5 %. Par ailleurs, on constate qu'au-delà de 373 K, la température n'influe presque plus sur l'évolution de la solubilité du CO₂ en fonction de la pression.

Les résultats des mesures d'expansion volumique du PEG 400 sont présentés dans le Tableau 4.2. et sont comparés aux résultats de la littérature (Guadagno et Kazarian, 2004) sur le graphe la Figure 4.8.

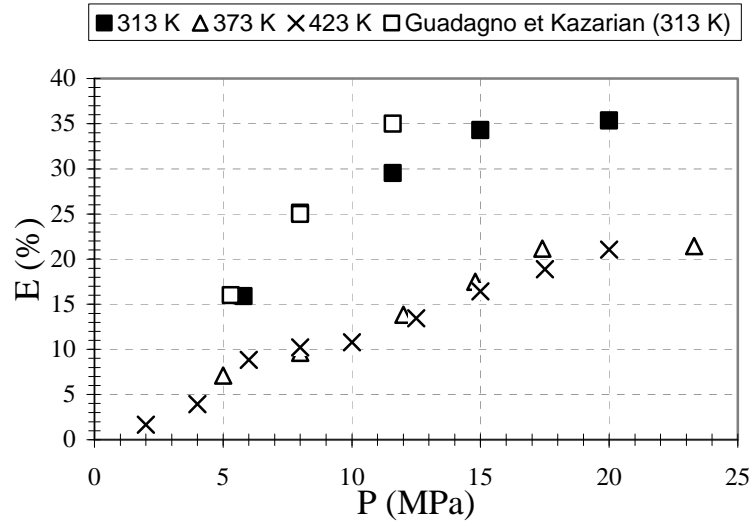


Figure 4.8. Evolution de l'expansion volumique du PEG 400 saturé en CO₂ avec la pression à 313, 373, 423 K

L'expansion volumique du PEG atteint une valeur maximale de 35,4 % à 20 MPa et 313 K. Les résultats semblent être en bon accord ceux obtenus par Guadagno *et al.* (DM=2,4 %). De plus, on constate qu'au-delà de 373K, l'augmentation de température n'a aucun effet sur l'évolution de l'expansion volumique dans toute la gamme de pression investiguée.

Les données de masse volumique du PEG 400 à pression atmosphérique (Figure 4.9.) sont obtenues à partir d'une régression linéaire en fonction de la température des mesures de la littérature à 333 et 348 K (Gourgouillon *et al.*, 1998), de la mesure à 293 K donnée par le fabricant et de la mesure au densimètre à tube vibrant à 313 K.

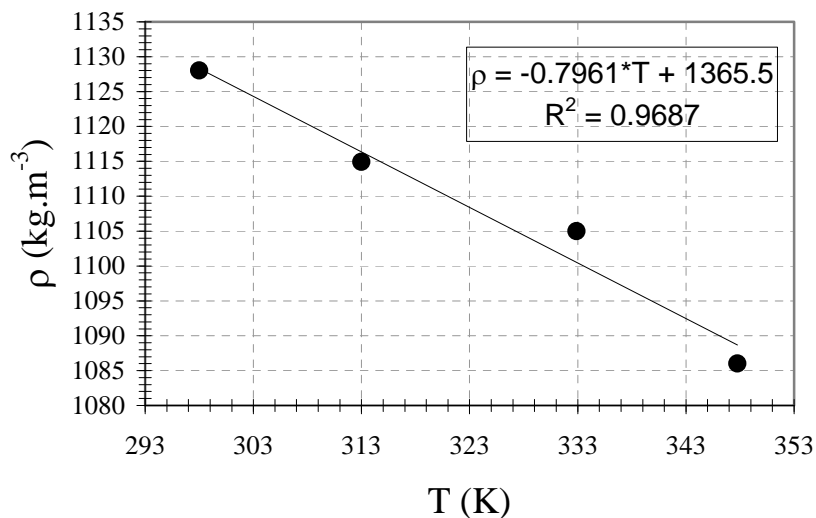


Figure 4.9. Evolution de la masse volumique du PEG 400 à pression atmosphérique en fonction de la température

Les résultats des mesures de masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂ sont reportés dans le Tableau 4.3. et sont comparés aux résultats obtenus par la méthode du tube vibrant (appareillage utilisé décrit au paragraphe 3.2.) et ceux de littérature (Gourgouillon *et al.*, 1998) sur le graphe de la Figure 4.10. On peut constater sur ce graphe que l'allure générale des courbes est similaire pour les trois isothermes investigués. De la pression atmosphérique jusqu'à la zone de pression 6-8 MPa, la densité du PEG diminue en raison de la faible densité du CO₂. Puis la densité du PEG augmente jusqu'à la zone de pression 11-12 MPa. Ainsi, la dissolution du CO₂ gouverne l'évolution de la masse volumique du PEG 400 saturé pour les trois isothermes entre 0.1 et 12 MPa. Au-delà de cette gamme de pression, l'évolution de la densité est différente à basse et à haute température. En effet à 313 K, l'évolution de la densité du PEG est relativement stable dans la zone de haute pression car la solubilité du CO₂ est quasi maximale à 15 MPa et n'évolue donc presque plus au-delà de cette pression. En revanche au-delà de 373 K, la densité du PEG diminue légèrement avec la pression. En effet, bien que le taux de dissolution du CO₂ dans le polymère augmente de manière constante au-delà de 12 MPa, il semble que l'effet d'expansion volumique soit prépondérant sur l'effet de dissolution.

Tableau 4.3. Masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂ à 313, 373 et 423 K

313 K		313 K (Tube Vibrant)		373 K		423 K	
P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)
0,1	1120,0	0,1		0,1	1050,0	0,1	960,0
5,8	1105,4	10,06	1105,39	5,0	1029,0	2,0	957,7
8	1101,3	14,97	1103,62	8,0	1034,9	4,0	950,0
11,6	1113,1	19,99	1112,17	12,0	1036,0	6,0	924,8
15	1098,6			14,8	1028,4	8,0	925,4
20	1115,2			17,4	1019,4	10,0	935,4
				23,3	1022,3	12,5	929,8
						15,0	925,8
						17,5	920,5
						20	917,8

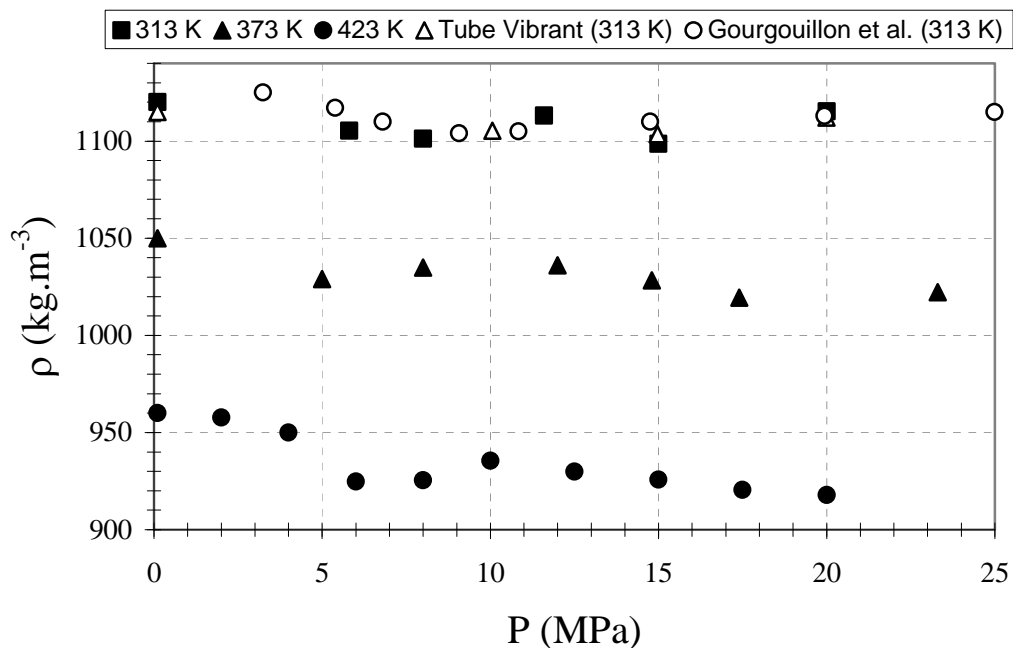


Figure 4.10. Evolution de la masse volumique en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K et comparaisons avec les mesures de la littérature et celles du densimètre à tube vibrant

En outre, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux obtenus avec le densimètre à tube vibrant ($DM= 4,2 \text{ kg.m}^{-3}$). Gourgouillon *et al.* ont utilisé la technique du fil vibrant qu'ils ont modifié pour réaliser simultanément des mesures sous pression de la viscosité (précision $\pm 2,5 \%$) et de la masse volumique (précision $\pm 0,5 \%$) du PEG 400. Par ailleurs, les auteurs affirment que cette technique ne nécessite aucun étalonnage et aucunes données comparatives n'ont été disponibles à ce moment là. Gourgouillon *et al.* ont cependant constaté une importante dispersion de leur mesures réalisées à basse pression, du fait que le fluide soit suffisamment visqueux pour que la fréquence de résonance du fil ne puisse être déterminée précisément. C'est notamment la raison pour laquelle ils n'ont pu réaliser la mesure à 313 K à la pression atmosphérique. En revanche, l'ensemble de nos résultats obtenus au-delà de 7 MPa sont cohérents avec ceux obtenus par Gourgouillon *et al.* Les perturbations observées à basse pression permettraient ainsi d'expliquer un écart moyen plus important par nos à nos résultats ($DM= 7,1 \text{ kg.m}^{-3}$).

Concernant les deux isothermes investiguées, il n'existe malheureusement pas de données comparables dans la littérature. Cependant, au vu de la confrontation des résultats obtenus par trois techniques différentes, on peut donc conclure positivement sur la fiabilité de la méthode de mesure de la masse volumique par spectroscopie IR. Par ailleurs, les données

expérimentales obtenues seront utilisées pour la détermination de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂.

4.3 Mesures de la viscosité

La première partie de ce travail a été consacrée aux mesures de viscosité du PEG 400, réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 423 K et comparées aux mesures effectuées au rhéomètre rotationnel (cf. paragraphe 2.2.4.6) et celles de Gourgouillon *et al.* au moyen d'un viscosimètre à fil vibrant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.4 et reportées sur le graphe de Figure 4.11.

Tableau 4.4. Comparaisons des mesures de viscosité du BC réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 423 K

T (K)	μ (mPa.s)		
	Ce travail (FBV)	Ce travail (Rhéomètre)	Gourgouillon <i>et al.</i> (2007)
313	48,12 ± 1,74	47,00	44,46
333	–	–	22
348	15,24 ± 0,40	14,77	13,61
373	8,83 ± 0,07	8,27	–
423	3,56 ± 0,08	3,46	–

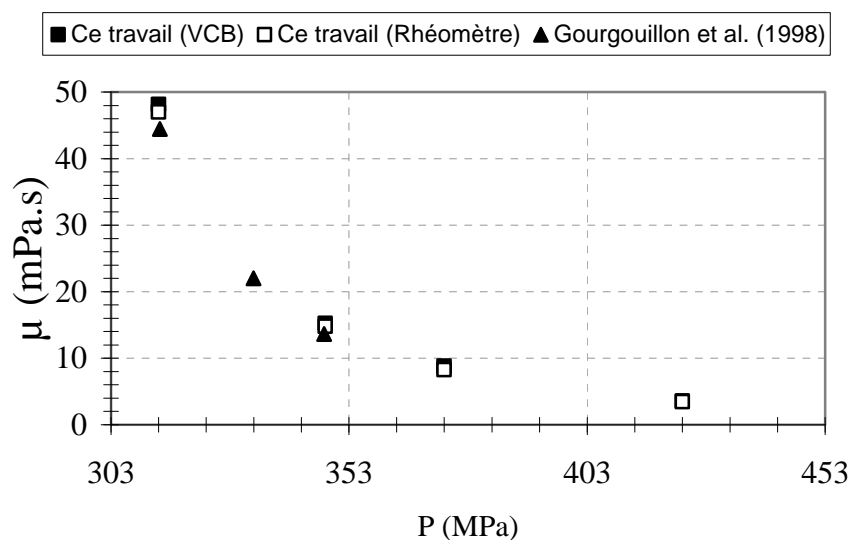


Figure 4.11. Evolution de la viscosité du PEG 400 à pression atmosphérique en fonction de la température

Les mesures au rhéomètre rotationnel ont permis ainsi de vérifier le comportement newtonien du PEG 400 à la pression atmosphérique entre 313 et 423 K. Par ailleurs, ces mesures ont permis de valider le dispositif expérimental à chute de bille au-delà de 373 K à pression atmosphérique. Les résultats obtenus au VCB s'avèrent être en bon accord avec ceux obtenus au rhéomètre ($DM=0,59$ mPa.s) et ceux de Gourgouillon *et al.* ($DM=2,64$ mPa.) dont la gamme de température investiguée est plus restreinte.

La deuxième partie de ce travail a été consacré aux mesures de viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ jusqu'à 20 MPa à 313, 373 et 423 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5. Mesures de viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ à différentes pressions

Temperature (K)	P (MPa)	μ_f (mPa.s)	ρ_f (kg.m ⁻³)	$\nu_{mesurée}$ (mm.s ⁻¹)	Re
313	0,10	48,12 ± 1,74	1120,0	0,32 ± 0,01	0,03
	4,57	32,67 ± 1,39	1105,4	0,48 ± 0,04	0,06
	9,63	13,56 ± 0,51	1108,5	1,15 ± 0,04	0,38
	13,94	11,55 ± 0,27	1101,0	1,36 ± 0,04	0,52
	18,29	8,27 ± 0,40	1109,0	1,89 ± 0,07	1,02
373	0,10	8,83 ± 0,07	1050,0	1,843 ± 0,01	0,88
	5,70	8,58 ± 0,25	1030,0	1,913 ± 0,05	0,92
	10,05	6,62 ± 0,14	1036,0	2,469 ± 0,05	1,54
	15,55	5,90 ± 0,06	1026,0	2,789 ± 0,03	1,94
473	0,10	3,56 ± 0,08	960,0	6,10 ± 0,13	6,58
	4,99	3,02 ± 0,03	938,0	7,27 ± 0,16	9,03
	10,06	2,65 ± 0,12	935,0	8,30 ± 0,36	11,73
	15,02	2,50 ± 0,07	926,0	8,85 ± 0,18	13,13
	19,98	1,96 ± 0,11	918,0	11,35 ± 0,84	21,31

Pour chaque mesure à P et T données, au minimum trois essais ont été réalisés. La précision obtenue sur nos mesures de viscosité est de 3,1 % avec un degré de confiance de 95 %. En outre, toutes les mesures réalisées sur le PEG 400 se situent dans le domaine de validité de mesure de viscosité du VCB.

Comme le montre le graphe de la Figure 4.12., nous observons d'importants écarts par rapports aux résultats obtenus par Gourgouillon *et al.* à 313 K ($DM=7,33$ mPa.s), en particulier autour de 5 MPa où la déviation maximale ($D_{max}=17,67$ mPa.s). Bien que les auteurs spécifient que la précision sur les mesures est de 2,5 %, il n'existe aucun élément permettant de discuter de la validité de ces résultats, compte-tenu du manque de données comparatives. En outre, on peut regretter que les auteurs n'aient pas jugé bon, ni d'effectuer des mesures de validation sur un mélange modèle, ni de réaliser une calibration préalable de leur appareillage.

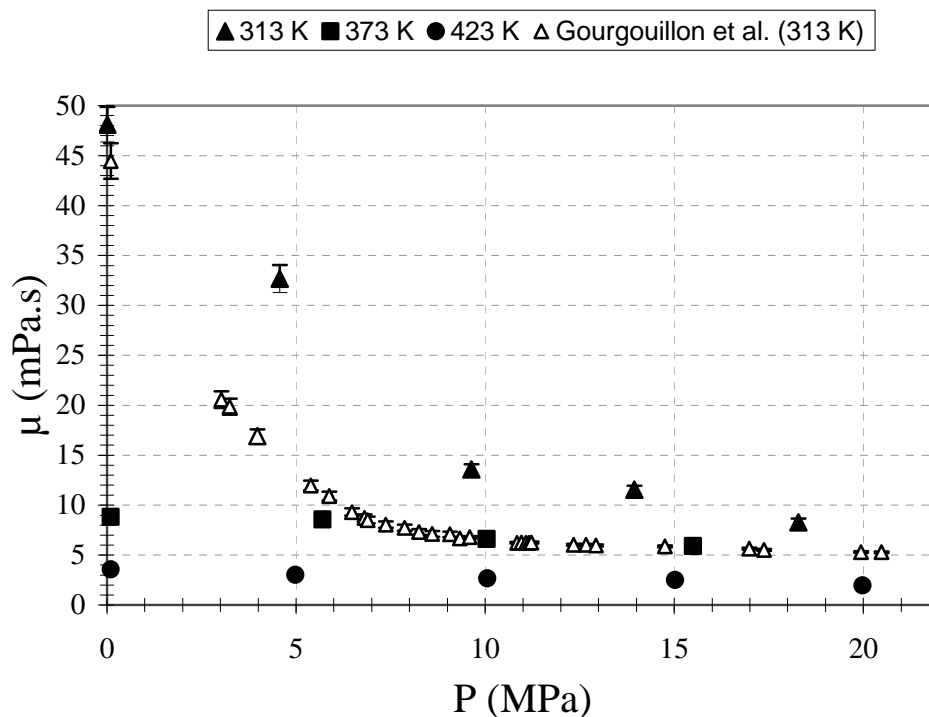


Figure 4.12. Evolution de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K

A 313 K, on observe une diminution exponentielle de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ en fonction de la pression. Cette diminution de 83 % à 18,89 MPa par rapport à la viscosité du PEG 400 à pression atmosphérique. Sous l'effet de l'augmentation de la température, l'évolution de la viscosité en fonction de la pression devient linéaire. Par ailleurs, toutes les valeurs de viscosité sont situées dans le domaine de validité de mesure du viscosimètre. En effet, toutes les limitations concernant la vitesse de chute de bille maximale mesurable et les conditions d'écoulement du fluide sont respectées : Re est inférieur à 210, la vitesse de chute de la bille mesurée est inférieure à 35 mm.s^{-1} et celle-ci a atteint sa vitesse terminale de chute au moment de la mesure. Enfin, l'évolution de la viscosité du polymère directement liée et proportionnelle à la solubilité du CO₂ dans le milieu (Figure 4.13.). En effet, dans le domaine de température étudiée, la viscosité du fluide décroît linéairement en fonction de sa composition en CO₂.

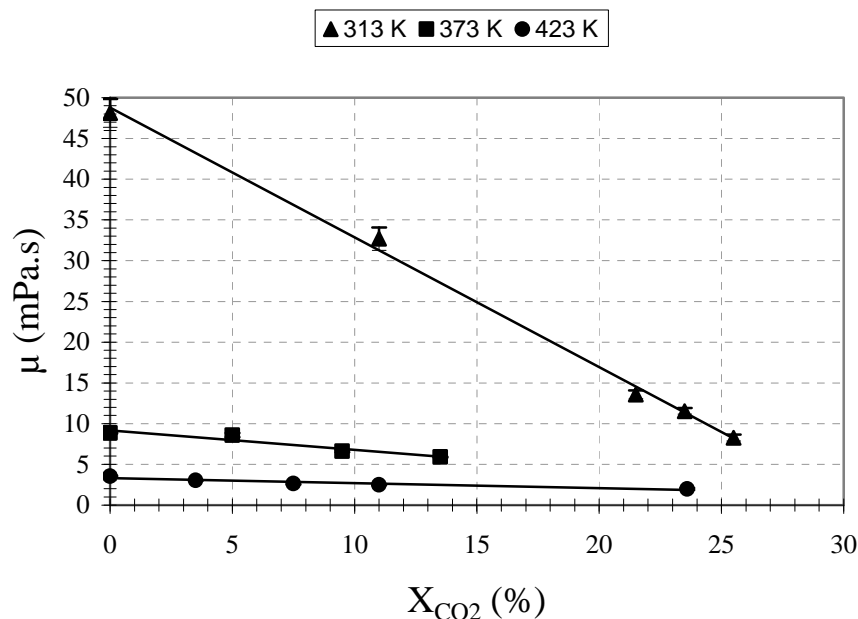


Figure 4.13. Evolution de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ en fonction de solubilité du CO₂ à 313, 373 et 423 K

Conclusion

Dans ce travail les propriétés du PEG 400 saturé en CO₂ ont été mesurées à 313, 373 et 423 K. La solubilité du CO₂, ainsi que l'expansion volumique et la masse volumique du polymère saturé en CO₂ ont été déterminées simultanément par analyse spectroscopique en proche infrarouge. En effet, le principe de cette technique reposant sur les mesures d'absorbance du CO₂ et du polymère, l'utilisation de la loi de Beer-Lambert permet de déterminer à partir de ces mesures respectives : la concentration massique en CO₂ et l'expansion volumique. Ces deux caractéristiques ont ensuite été utilisées pour déterminer les trois propriétés physiques. La précision obtenue sur ces propriétés est liée d'une part à l'estimation de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique, et d'autre part à l'estimation des bornes de l'intégrale pour le calcul d'aire sous les pics considérés. Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait penser, ces analyses en proche IR ne peuvent être considérées comme des analyses de routines et la précision des mesures est fortement influencée par l'appréciation de l'expérimentateur.

Nous avons pu vérifier la cohérence des mesures de solubilité du CO₂ et d'expansion volumique obtenues par cette technique analytique en les confrontant avec celles disponibles dans la littérature à 313 K. L'ensemble de ces mesures réalisées pour cette isotherme se révèle globalement être en bon accord avec celles de la littérature. Par ailleurs, ce travail a

permis d'apporter de nouvelles données à 373 et 423 K, deux isothermes jusque là jamais investiguées.

Concernant les mesures de masse volumique, les résultats obtenus à 313 K par la technique du tube vibrant coïncident avec celles de la littérature et celles déduites par les analyses IR. Cela conforte ainsi la fiabilité de la méthode de mesure précédemment employée pour la caractérisation du BC saturé en CO₂.

Enfin, les mesures de viscosité réalisées sur le PEG 400, ont permis de valider le VCB dans une gamme de température plus élargie à pression atmosphérique et de tester sous pression cette technique, dont les conditions limites d'utilisation s'avèrent être respectées. Par ailleurs, la discussion sur la validité des mesures réalisées sous pression à 313 K et comparées à celles de la littérature, est relativement restreinte devant le manque de données comparatives. On peut toutefois accorder une certaine confiance en la fiabilité de nos résultats obtenus à 313 K, du fait que la méthode ait été validée précédemment sous pression pour cette isotherme. Enfin, ces investigations menées sur la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ ont apporté d'une part des données supplémentaires à 373 et 473 K, et d'autre part des informations sur l'évolution de la viscosité qui décroît linéairement en fonction de la composition en CO₂.

REFERENCES

- Buback M., Schweer J., Tups H. Near infrared absorption of pure carbon dioxide up to 3100 bar and 500 K. I. Wavenumber range 320 cm⁻¹ to 5600 cm⁻¹, *Z. Naturforsch A*, 41, p. 505-511, 1986
- Flichy N.M.B., Kazarian S.G., Lawrence C.J., Briscoe B.J., An ATR-IR study of poly(dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: Simultaneous measurement of sorption and swelling, *Journal of Physical Chemistry Part B*, 106, p. 754-759, 2002
- Gourgouillon D., Avelino H. M. N. T., Fareleira J. M. N. A., Nunes da Ponte M., Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400. *Journal of Supercritical Fluids*, 13, p. 177-185, 1998
- Gourgouillon D., Nunes da Ponte M., High pressure phase equilibria for poly(ethyleneglycol)s + CO₂: experimental results and modelling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, p. 5369-5375, 1999
- Guadagno T., Kazarian S.G., High-pressure CO₂-expanded solvents: Simultaneous measurement of CO₂ sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 108(37), p. 13995-13999, 2004
- Vitoux P., Elaboration de nanocomposites ‘nanoparticules métalliques/polymère’ en milieux fluides supercritiques – Applications aux propergols, Thèse de doctorat de l’Université de Bordeaux I, 2008

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'est articulé autour de quatre axes :

- La synthèse bibliographique.
- La conception, la mise au point et la validation de techniques de caractérisation de propriétés physiques sous pression.
- L'utilisation de ces techniques pour la caractérisation de mélanges binaires de nature physico-chimique variée.
- La modélisation des propriétés mesurées.

La synthèse bibliographique a montré l'intérêt d'aller vers la caractérisation du milieu considéré qui s'avère être essentielle. En effet, pour le développement d'un procédé supercritique tel que le fractionnement de corps gras et la compréhension des processus mis en jeu, il est nécessaire d'étudier le comportement, d'une part des propriétés de transport telles que la viscosité et d'autre part des propriétés PVT de systèmes complexes. Par ailleurs, on a pu constater dans la littérature, qu'il était difficile d'obtenir toutes ces informations sur le comportement en milieu supercritique d'un seul corps gras donné. La majeure partie des investigations ont été portées à ce jour sur les mesures d'équilibres de phase de systèmes Lipides-CO₂. De plus, cette recherche bibliographique a permis également de soulever les difficultés rencontrées dans la modélisation, en particulier des propriétés d'équilibres de phase des lipides en milieu supercritique, par l'utilisation de modèles théoriques issus de la thermodynamique statistique. Enfin, l'état de l'art sur les techniques de caractérisation sous pression a permis de discerner les forces et les faiblesses de chacune. D'une manière générale, on a pu constater qu'il y avait relativement peu de travaux comparant les méthodes de caractérisation existantes et la précision obtenue sur les résultats n'était pas toujours communiquée. D'autre part, cet état de l'art nous a permis d'aiguiller nos choix et perspectives de travail par rapport au développement et à la validation des appareillages que nous avons développés.

L'utilisation du mélange DMSO-CO₂ pour la validation de nos techniques de mesure s'est avérée concluante au regard des comparaisons avec les données disponibles dans la littérature sur la phase liquide du mélange à 298, 308 et 318 K. Nous avons développé quatre techniques de caractérisation permettant la mesure indépendante de chacune des propriétés suivantes de la phase liquide d'un mélange binaire: l'expansion volumique, la solubilité du CO₂, la masse volumique et la viscosité.

La technique de mesure d'expansion volumique est basée sur la visualisation de l'évolution de la variation du volume de la phase liquide à température fixée en fonction de la pression par rapport au volume initial de liquide. Les investigations menées sur le DMSO-CO₂ ont permis de mettre en évidence l'immiscibilité L-L au-delà d'une certaine pression (6.1 MPa à 298 K et 7.5 MPa à 318 K), ce qui nous a contraints à restreindre la gamme de condition opératoire de validation de nos techniques.

Concernant la mesure de solubilité de CO₂, nous avons testé deux méthodes statiques analytiques : l'une dite *in situ* basée sur la mesure de solubilité sur l'ensemble de la phase liquide, et l'autre dite « par échantillonnage », consistant à prélever un échantillon de la phase liquide pour ensuite séparer et quantifier les deux constituants. Par ce travail, la cohérence de nos résultats avec ceux obtenus par des méthodes synthétiques basées sur la mesure du point de bulle, a ainsi montré la validité d'une opération d'échantillonnage sans perturber l'équilibre thermodynamique et sans déstructurer le mélange.

La technologie du tube vibrant a été utilisée pour les mesures de masse volumique sous pression. Une calibration de l'appareillage et des mesures de validation ont été réalisées à pression atmosphérique sur le DMSO pur et sous pression sur le DMSO saturé en CO₂. L'ensemble des résultats obtenus sont en bon accord avec ceux disponibles dans la littérature, excepté à 298 K où l'on observe quelques différences au-delà de 5 MPa qui peuvent s'expliquer par deux raisons. D'une part, la proximité de la zone de transition de phase vers un système triphasique L-L-V. D'autre part, on peut évoquer la possibilité que la mesure ait été perturbée par un volume prélevé trop important par rapport au volume de mélange saturé. Par ailleurs, les trois isothermes réalisées ont été utilisées pour la détermination de la viscosité du DMSO saturé en CO₂ obtenue par viscosimétrie à chute de bille. Devant l'absence de données comparatives sous pression, la validation de cette méthode a été réalisée à pression atmosphérique sur le DMSO pur par la confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature et avec des mesures réalisées au laboratoire au moyen d'un rhéomètre rotationnel. De plus, ces mesures ont ainsi permis de vérifier le comportement newtonien du DMSO, qui est par ailleurs une hypothèse primordiale pour les calculs CFD par la résolution des équations de Navier-Stokes en écoulement laminaire et incompressible. Par la suite pour la caractérisation sous pression de la viscosité des mélanges, nous avons fait l'hypothèse de leur comportement newtonien du fait que tous les constituants de ces mélanges sont des fluides newtoniens à pression atmosphérique. Ceci a été vérifié dans la littérature pour le CO₂ et par la mesure pour les autres fluides considérés. En outre, les mesures de viscosité du DMSO saturé en CO₂ ont permis de déterminer le domaine de validité de mesure du viscosimètre à

chute de bille et d'apporter de nouvelles données sur les propriétés physiques du mélange jusque là jamais investiguée. Cependant, d'une manière générale, les gammes de pression et de température investiguées pour la validation de nos techniques étaient limitées par la zone de stabilité diphasique du mélange.

Nous avons donc entrepris l'extension de nos méthodes expérimentales à la caractérisation de propriétés d'autres mélanges binaires tels que le beurre de cacao et le PEG 400 saturés en CO₂. La réalisation de ce travail présentait plusieurs intérêts. Tout d'abord, la volonté de poursuivre la validation de l'ensemble de nos techniques dans des gammes de pression et de température plus étendues en vérifiant le bon accord de nos mesures avec les données déjà existantes dans la littérature. En effet, grâce aux mesures de viscosité du mélange BC-CO₂, nous avons pu valider le viscosimètre jusqu'à 25 MPa à 313 et 353 K. De même, nous avons validé nos méthodes de mesures de masse volumique et de solubilité du CO₂ que nous avons rassemblées sur un seul appareillage afin d'effectuer les deux types de mesures simultanément dans les mêmes conditions de pression et de température.

Le deuxième intérêt de ce travail était de pouvoir éprouver nos techniques de caractérisation par l'étude de mélanges binaires de nature différente et d'apporter ainsi de nouvelles données expérimentales à la communauté scientifique. Nous avons pu lors des mesures d'expansion volumique du BC saturé en CO₂, observer le phénomène d'inversion de phase à 313 K que nous avons rapporté à l'augmentation de la solubilité et de la masse volumique du CO₂. En outre, les mesures de viscosité du PEG 400 à pression atmosphérique et sous pression n'avaient jamais été réalisées auparavant dans une aussi large gamme de température, allant ici de 313 à 423 K.

Le troisième intérêt réside dans le fait de pouvoir vérifier la cohérence de propriétés mesurées entre elles. La force de ce travail est que nous avons caractérisé chacune des propriétés indépendamment les unes des autres. De l'exploitation de nos résultats, il en ressort par exemple que les évolutions de la solubilité du CO₂, de la masse volumique du mélange et de son expansion volumique sont étroitement liées. De plus, nous avons montré qu'en calculant l'une d'entre elles en fonction des valeurs mesurées des deux autres, la valeur ainsi obtenue était en accord avec la mesure. Ceci nous a donc confortés dans la confiance et la fiabilité accordées à ces mesures pour envisager un travail de modélisation.

Le dernier axe de travail a été consacré à la modélisation de trois propriétés du mélange BC-CO₂, à savoir la solubilité du CO₂, la masse volumique et la viscosité. Ainsi, à partir de ces

trois propriétés mesurées, nous avons entrepris de les représenter par l'utilisation : d'un modèle théorique basé sur l'équation de SRK pour la solubilité du CO₂, d'un modèle empirique basé sur l'équation de Tait pour la masse volumique et d'un modèle semi-empirique pour la viscosité basé sur l'équation de Grunberg et Nissan. Les paramètres d'interaction de tous ces modèles ont été ajustés sur les données expérimentales. Par ailleurs, les algorithmes utilisés pour la détermination de ces paramètres sont basés sur la méthode des moindres carrés. Nous avons montré que l'ensemble des propriétés mesurées sont décrites correctement par ces modèles.

A propos de la modélisation par l'équation de SRK, nous avons adopté une approche simplifiée pour mener à bien ces calculs. En première hypothèse, nous avons considéré que le POS, triglycéride majoritaire de la composition du BC, est une bonne molécule modèle pour représenter le BC. La stratégie de calcul adoptée a consisté à effectuer la régression seulement sur deux paramètres d'interactions et à utiliser des méthodes de contributions de groupes pour la détermination des paramètres physiques du CO₂ et du BC. Devant le bon accord entre les solubilités calculées et mesurées, nous pouvons conclure positivement sur les choix que nous avons réalisés.

Concernant la masse volumique du BC saturé en CO₂, l'intérêt de sa modélisation par l'équation de Tait résidait dans le fait de pouvoir utiliser cet outil pour la détermination de la viscosité du fluide. Enfin, pour la modélisation de celle-ci, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Grunberg et Nissan permettant de corrélérer la viscosité du mélange BC-CO₂, à sa composition et à la viscosité de chaque constituant. Nous avons par la suite modifié ce modèle afin de simplifier son utilisation sans pour autant affecter la qualité de la représentation de la viscosité du fluide en fonction de la solubilité du CO₂. Par ailleurs, l'applicabilité de ce modèle simplifié a été prouvée sur le mélange DMSO-CO₂.

Nous avons ainsi montré par ce travail de modélisation la robustesse de ces modèles pour la représentation de la solubilité du CO₂, de la masse volumique et de la viscosité du mélange BC-CO₂ entre 313 et 353 K. Le caractère prédictif doit encore être testé, en particulier pour la solubilité du CO₂, ce qui nécessitera des investigations complémentaires pour d'autres isothermes dans cette gamme de température et en dehors.

Enfin, au vu de la cohérence entre elles de ces propriétés mesurées, nous pouvons supposer que l'utilisation de ces modèles sera un outil précieux pour le développement d'un procédé, du point de vue du choix des conditions opératoires ainsi que du dimensionnement des appareillages.

Perspectives

Nous avons montré les limitations de chaque technique de caractérisation et nous pourrions en perspective de ce travail apporter quelques améliorations ou mener des investigations supplémentaires. En effet, concernant le viscosimètre à chute de bille, nous pourrions ainsi modifier le dispositif de mesure de vitesse de chute de bille. Celle-ci étant déterminée par traitement d'image, nous pourrions envisager d'utiliser un système de détection muni de capteurs photoélectriques permettant ainsi d'obtenir une mesure directe de la vitesse de la bille pour des milieux transparents. Cela permettrait également d'alléger le travail d'exploitation pour la détermination de la viscosité.

A propos des mesures d'équilibres de phase, il serait intéressant de tester notre technique pour des valeurs basses de solubilité sur la phase lourde. Dans la continuité de ce travail, nous pourrions ainsi poursuivre sur la caractérisation de la composition de la phase légère afin d'élargir l'applicabilité de notre méthode de mesure gravimétrique. Il serait ainsi nécessaire d'effectuer la validation sur un autre mélange modèle tel que le Naphtalène-CO₂, pour lequel la solubilité du Naphtalène dans le CO₂ est relativement élevée, de 1.3 et 4.9 % entre 8 et 30 MPa à 308K, (Sauceau, 2001) et a été très largement étudiée dans la littérature. En effet, ce composé a souvent été choisi comme composé de validation pour des techniques de mesures de solubilité dans les fluides supercritiques par Tsekhanskaya *et al.* (1964) et plus récemment par Harris *et al.* (2007). Cette application serait ainsi intéressante, notamment pour obtenir des informations complémentaires sur les équilibres de phases du mélange BC-CO₂ dont il existe déjà données disponibles dans littérature mais dont la précision sur celles-ci n'est pas communiquée (Kokot *et al.*, 1998).

Enfin, nous avons montré lors de la caractérisation du mélange BC-CO₂ que nous pouvions rassembler sur un même dispositif de mesure : celle de la solubilité du CO₂ et celle de la masse volumique. Cette dernière mesure étant essentielle pour la détermination de la viscosité, nous pourrions équiper le viscosimètre à chute de bille de ce dispositif. L'autoclave du viscosimètre serait l'autoclave de saturation du mélange. Compte-tenu du volume important de l'enceinte (2,6 L) et au vu des observations sur l'échantillonnage nécessaire pour la mesure de solubilité et celle de masse volumique, il semble envisageable de regrouper ces trois mesures sur un même dispositif. Cela permettrait ainsi pour une étude globale sur la caractérisation d'un mélange donné, de mesurer ses propriétés d'une part au moyen d'un seul dispositif expérimental et d'autre part dans les mêmes conditions opératoires, ce qui faciliterait la corrélation de ces mesures entre elles. Par ailleurs, cela permettrait également de

réduire considérablement le temps de réalisation de ce type d'étude, compte-tenu des temps d'attente d'équilibre thermodynamique d'une dizaine d'heures en raison du volume important de l'enceinte. A ce propos, l'autoclave doit être équipé d'un système de régulation de la température et de la pression qui permette de maintenir une bonne stabilité de l'équilibre thermodynamique en question.

REFERENCES

- Sauceau M., Mesure et modélisation de la solubilité de composés colides dans les fluides supercritiques – Application à la génération de particules, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2001
- Tsekhanskaya Y., Iomitev M., Mushkina E., Solubility of naphthalene in ethylene and carbon dioxide under pressure, *Russ. J. Phys. Chem*, 38, p. 1173-1176, 1964
- Harris R. A., Wilken M., Fischer K., Letcher T.M., Raal J.D., Ramjugernath D., High pressure vapour-liquid equilibrium measurements of carbon dioxide with naphthalene and benzoic acid, *Fluid Phase Equilibria*, 260, p. 60-64, 2007
- Kokot K., Knez Z., Bauman D., S-L-G (Solid-Liquid-Gas) phase transition of cocoa butter in supercritical CO₂, *Acta Alimentaria*, 28(2), p. 197-208, 1999

ANNEXES

Annexe A : Cristallisation des triglycérides en milieu fondu

A.1. Théorie de la cristallisation

A.1.1. Description générale du phénomène de cristallisation en milieu fondu

La cristallisation en milieu fondu d'un corps pur comme un triglycéride, est obtenue par refroidissement à une température inférieure à sa température de fusion. Pour ce type de cristallisation, on considère seulement le système composé d'un seul corps pur, ne tenant pas compte ainsi de la notion de sursaturation du soluté dans le solvant comme pour la cristallisation en solution. La cristallisation en milieu fondu est régie par les conditions du sous refroidissement des lipides. Cela implique que le soluté est à l'état fondu initialement ($T > T_f$) pour évoluer vers un état final solide ($T < T_f$). On introduit ainsi la notion de force motrice de nucléation qui est une fonction de la température (Kashchiev, 2000) et s'exprime par la variation de potentiel chimique du lipide telle que :

$$\mu(T) = \mu_e + \int_T^{T_e} s(T) dT \quad (\text{A.1})$$

$s(T)$ est l'entropie moléculaire et T_e est la température d'équilibre correspondant à la température de fusion du composé soit T_f . Ainsi à partir de l'Equation A.1. pour les deux états fondu et solide, on obtient la relation suivante (Guggenheim, 1957):

$$\Delta\mu(T) = \int_T^{T_f} \Delta s(T) dT \quad (\text{A.2})$$

$$\text{avec } \Delta s(T) = s_{\text{fondu}}(T) - s_{\text{solide}}(T) \quad (\text{A.3})$$

Les données d'entropies moléculaires étant difficilement accessibles, il est donc nécessaire de résoudre l'intégrale de l'équation A.2. par la méthode de développement limité de Taylor au voisinage de $T = T_e$ tel que :

$$\Delta\mu(T) = -\Delta s_f(T - T_f) - \frac{1}{2} \left(\frac{d\Delta s_f}{dT} \right) (T - T_f)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\Delta s_f}{dT^2} \right) (T - T_f)^3 - \dots \quad (\text{A.4})$$

Par ailleurs, on définit deux termes de l'équation A.4. qui découlent de la loi de Kirshhoff (Equation A.5.) et de la dérivée de cette expression (Equation A.6.):

$$\frac{d\Delta s_f}{dT} = -\frac{\Delta C_{p,f}(T)}{T_f} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d^2\Delta s_f}{dT^2} = -\frac{\Delta C_{p,f}(T)}{T_f^2} \quad (\text{A.6})$$

Ainsi, à partir de ces expressions de l'entropie et du développement limité de Taylor de l'équation au degré 3, il advient que :

$$\Delta\mu(T) = \Delta s_f \Delta T - \frac{\Delta C_{p,f}}{2T_f} \Delta T^2 + \frac{T_f \Delta C'_{p,f} - \Delta C_{p,f}}{6T_f} \Delta T^3 \quad (\text{A.7})$$

Dans cette expression, $\Delta C_p \equiv C_{p,\text{fondu}} - C_{p,\text{solide}}$ et $\Delta C'_p \equiv \frac{d\Delta C_p}{dT}$, $C_{p,\text{fondu}}$ et $C_{p,\text{solide}}$ étant les capacités calorifiques molaires de la phase fondue et de la phase solide.

Cependant, cette expression se réduit généralement à une expression plus simplifiée (Volmer et Weber., 1926) telle que :

$$\Delta\mu(T) = \Delta s_f \Delta T \quad (\text{A.8})$$

$$\text{avec } \Delta T = T_f - T \quad (\text{A.9})$$

ΔT correspond au sous refroidissement devant satisfaire la condition suivante :

$$\Delta T \ll \frac{2T_f \Delta s_f}{\Delta C_{p,f}} \quad (\text{A.10})$$

$$\text{où } \Delta s(T) = s_{\text{fondu}}(T) - s_{\text{solide}}(T) = S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} = -\frac{\Delta H_{\text{cris}}}{T_f} \quad (\text{A.11})$$

$\Delta s(T)$ représente la différence d'entropie molaire entre l'état initial liquide et l'état final solide, où ΔH_f correspond à la chaleur latente de fusion.

A.1.2. Nucléation

La nucléation (ou germination) correspond à la première étape du phénomène de cristallisation. En solution, les molécules diffusent de manière aléatoire, dans toutes les directions et finissent par se rencontrer facilement si leur concentration dans le milieu est élevée. Les nucléi ou embryons résultant de l'agrégation de ces molécules, représentent les plus petits cristaux qui puissent exister en solution à une concentration et une température donnée. Ainsi, la première étape de ce processus de nucléation est la formation des embryons de solide provenant de la transformation d'un volume de liquide en solide. On définit l'enthalpie libre du système considéré tel que :

$$dG = dH_f - TdS_f \quad (\text{A.12})$$

$$\text{avec } dH_f = dU + PdV + VdP \quad (\text{A.13})$$

H_f est l'enthalpie de fusion (J), S_f est l'entropie de fusion (J.K^{-1}), U est l'énergie interne du système (J) correspondant aux énergies cinétiques et macroscopiques des particules qui constituent le système.

On obtient donc :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS_f - S_f dT \quad (\text{A.14})$$

A partir du premier et du deuxième principe de la thermodynamique (Equations A.15. et A.16.) définis par :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W = \delta Q_{rev} + PdV \quad (A.15)$$

$$dS_f = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (A.16)$$

Q_{rev} est l'énergie calorifique (J) correspondant à l'agitation thermique entre le système et le milieu extérieur et W est l'énergie de travail (J) échangée avec le milieu extérieur.

On obtient l'équation 18 définie telle que :

$$dG = TdS_f - PdV + PdV + VdP - TdS_f - S_f dT \quad (A.17)$$

On obtient ainsi après simplification :

$$dG = VdP - S_f dT \quad (A.18)$$

A partir de l'équation A.11. et en considérant que la pression du système est constante, on constate que la transformation d'un volume liquide en solide engendre une diminution de l'enthalpie libre volumique (ΔG_V) telle que:

$$dG = \frac{\Delta G}{V_m} = -\frac{\Delta H_{m,f} \Delta T}{T_f V_m} \quad (A.19)$$

$\Delta H_{m,f}$ est l'enthalpie molaire de fusion ($J.mol^{-1}$), ΔT est la surfusion soit $T_f - T$ ($^{\circ}C$), V_m est le volume molaire ($m^3.mol^{-1}$). De plus, la formation de solide dans un liquide génère une interface solide-liquide associée à un terme de surface tel que la variation d'enthalpie libre de surface (ΔG_s) :

$$\Delta G = \sigma \quad (A.20)$$

σ est l'énergie de surface ou tension interfaciale ($J.m^{-2}$).

Tant que la concentration de sursaturation n'est pas atteinte, ces embryons se redissolvent immédiatement dans le milieu. Les mécanismes de nucléation sont au nombre de cinq :

- La nucléation primaire homogène lorsque les germes se forment dans le volume de la solution, sans contact avec les parois ou d'autres particules solides,
- La nucléation primaire hétérogène lorsque les germes se forment sur un support, un substrat, une paroi, une impureté ou un cristal de la même phase ou d'une autre phase,
- La nucléation secondaire surfacique résultant de l'arrachement de germes situés à la surface des cristaux,
- La nucléation secondaire de contact due à la brisure de cristaux suite aux chocs entre eux lorsque la suspension de particules est dense,
- La nucléation secondaire apparente due à l'ensemencement du milieu.

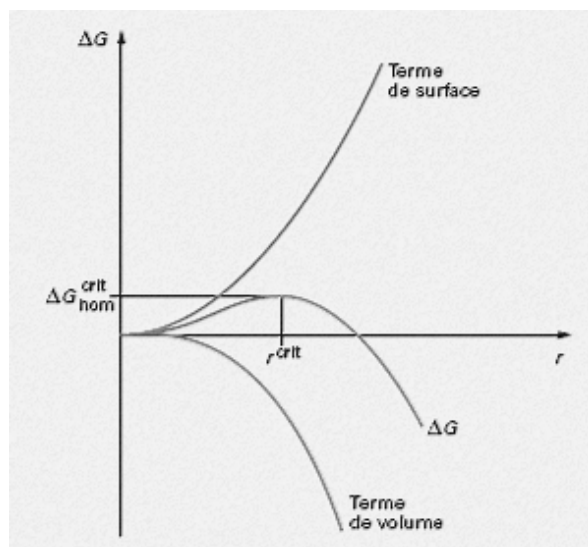


Figure A.1. Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe

Considérons le cas simple d'un corps pur liquide en surfusion et d'un processus de nucléation homogène mettant en jeu une énergie libre d'activation (Figure A.1.) et impliquant une compétition entre une énergie de volume causée par la création des germes et d'une énergie de surface causée par l'interaction physique entre le solvant et les germes telle que :

$$\Delta G_{\text{hom}} = \Delta G_V + \Delta G_S S = -\frac{\Delta H_{m,f} \Delta T}{T_f V_m} + \sigma S \quad (\text{A.21})$$

ΔG_V est l'enthalpie libre de volume (J.m^{-2}), ΔG_S est l'enthalpie libre de surface (J.m^{-2}), V est le volume de l'embryon (m^3), S est la surface de l'embryon (m^2).

Tant que l'énergie de surface est inférieure à l'énergie de volume, le germe ainsi créé se redissout jusqu'à ce qu'il atteigne son rayon critique défini par :

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (\text{A.22})$$

A ce rayon critique, la barrière énergétique ainsi nécessaire pour créer la surface du cristal est atteinte et définie par :

$$\Delta G_c^{\text{hom}} = -\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V} = \frac{16\pi\sigma^3 T_f^2 V_m^2}{3\Delta H_{m,f}^2 \Delta T^2} \quad (\text{A.23})$$

Par ailleurs, au-delà de ce rayon critique, le processus de croissance est amorcé, entraînant une diminution de l'enthalpie libre et une stabilité du germe. Ainsi, en supposant que les embryons suivent une distribution de Boltzmann en fonction de leur enthalpie libre, la concentration de nucléi de chaque taille dans la solution peut-être exprimée de la manière suivante:

$$N_n = N_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}}{k_B T}\right)} \quad (\text{A.24})$$

N_n est le nombre d'embryons par unité de volume constitués de n molécules (m^{-3}), N_0 est le nombre de molécules par unité de volume (m^{-3}), k_B est la constante de Boltzmann soit $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

Plusieurs études sur la nucléation de gouttes de liquide dans un gaz (Volmer et Weber, 1926) ont permis de développer un modèle pour la nucléation homogène d'un solide en phase liquide à l'aide des expressions précédentes. On obtient après simplification l'expression du taux de nucléation (I_{hom}) telle que:

$$I_{\text{hom}} = N_0 v_0 p N_S^0 e^{\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}}{k_B T}\right)} \quad (\text{A.25})$$

ν_0 est la fréquence de vibration atomique (s^{-1}), p est la probabilité d'absorption, N_S^0 est la densité de sites sur un germe (m^{-3}), ε est l'énergie libre d'activation pour l'incorporation d'une molécule dans le germe cristallin (J). D'une manière générale, le terme exponentiel de l'énergie d'activation est faible et constant à condition que la température varie peu. Il est estimé à environ 10^{-5} pour les TG (Phipps, 1964). En outre, lors de la cristallisation de lipides, il s'avère que le processus de nucléation s'apparente au type hétérogène (Timms, 2005) en raison de leur composition très variée en lipides tels que les acides gras et triglycérides ayant des surfusions beaucoup plus faibles que celles nécessaires à une nucléation homogène. Cependant, la théorie sur la nucléation homogène peut tout à fait s'appliquer à la nucléation hétérogène (Turnbull *et al.*, 1950). Le taux de nucléation hétérogène s'exprime ainsi de la manière suivante :

$$I_{\text{hom}} = I_{0,\text{hét}} e^{\left(-\frac{\Delta G_c^{\text{hét}}}{k_B T}\right)} = I_{0,\text{hét}} e^{\left(-\frac{\Delta G_c^{\text{hom}} f_\theta}{k_B T}\right)} \quad (\text{A.26})$$

f_θ est le facteur correctif (<1) de l'énergie de surface permettant de relier l'énergie de formation d'un embryon hétérogène de taille critique à celle d'un embryon homogène de taille équivalente. Ce facteur est fonction de l'angle de mouillage du germe sur le substrat.

Enfin, le processus de nucléation est caractérisé par un paramètre de temps tel que le temps d'induction. En effet, avant que le processus soit amorcé, la distribution en taille des embryons de solide doit être suffisante dans le milieu. Si un liquide de température bien supérieure à la température de fusion, est refroidi très rapidement, la distribution d'embryons de taille supérieure à celle d'une molécule est quasi nulle. Ainsi, la nucléation n'est pas amorcé dans ce cas là. Le temps d'induction correspond donc au temps nécessaire pour établir une population stationnaire d'embryons. Ce paramètre peut être grand pour des molécules organiques comme les TG qui nécessitent des mécanismes de réorientation complexes pour leur incorporation dans le réseau cristallin.

Le temps d'induction (t_{ind}) est inversement proportionnel au taux de nucléation et exprimé simplement de la manière suivante (Buckle, 1961):

$$t_{\text{ind}} = A e^{\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right)} = \frac{1}{\sqrt{4\sigma k_B T}} \nu_m^{-\frac{1}{3}} h e^{\left(\frac{16\pi\sigma^3 T_f^2 V_m^2 f_\theta}{3k_B T \Delta H_{m,f}^2 \Delta T^2}\right)} \quad (\text{A.27})$$

v_m est le volume moléculaire (m^3), h est la constante de Planck soit $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

A.1.3. Croissance cristalline

La croissance cristalline est ainsi amorcée dès lors que le rayon critique des nucléi est atteint. Il en advient que ces germes, issus d'une agrégation tridimensionnelle, ne se dissolvent plus dans le milieu et qu'ils subissent des incorporations d'autres molécules via la couche adjacente au cristal qui est alimentée en continu par diffusion du milieu sursaturé environnant. Puis, ces premiers cristaux issus du processus de croissance primaire peuvent servir de sites de nucléation secondaire, jouant ainsi le rôle d'impureté dans le milieu. Dès lors, on parle de croissance secondaire, s'effectuant couche par couche avec un mécanisme de nucléation homogène bidimensionnelle pour chaque nouvelle couche à la surface (Figure A.2.).

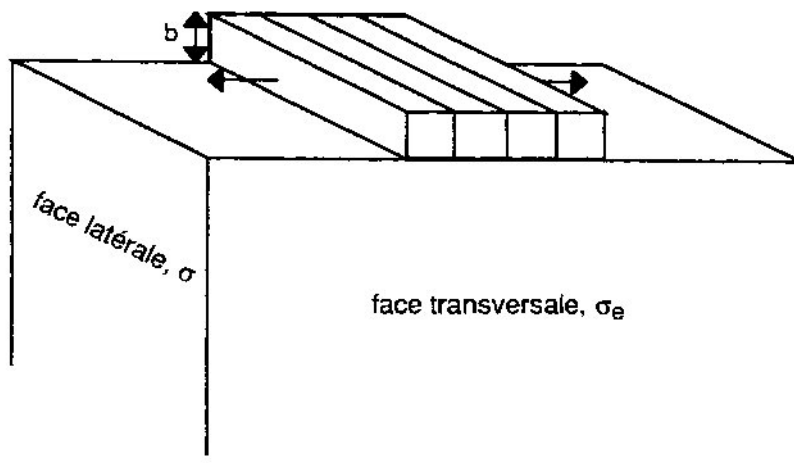


Figure A.2. Schéma de principe de la croissance secondaire (Hoffman *et al.*, 1975)

Par analogie à la théorie de la germination volumique, on parvient à exprimer la vitesse de croissance (v) d'un germe dont son enthalpie libre correspond à sa taille critique de stabilité tel que :

$$v = K_1 e^{\left(-\frac{\pi a_0 \sigma^2 T_f V_m}{3 k_B T \Delta H_{m,f} \Delta T} \right)} \quad (A.28)$$

K_1 représente une constante fonction des caractéristiques du cristal et a_0 est le rayon des molécules (m).

Dans le cas de différentes variétés polymorphiques, cas des TG, la vitesse de croissance des cristaux augmente avec la stabilité de la variété cristalline. Il y a donc une compétition entre les vitesses de nucléation et de croissance des cristaux. Lorsque l'étape de croissance est en cours, le milieu fait face à des variations locales de température dues à l'absence de mouvements d'agitation qui peuvent inhiber la croissance. En effet, le rayon critique diminue lorsque la température augmente et cela peut entraîner ainsi une redissolution des cristaux dans le milieu saturé. Ainsi, l'instabilité des phénomènes de nucléation et de croissance génèrent des défauts de structures et de surface des cristaux et une augmentation de la largeur de distribution de taille de particules.

A.1.4. Morphologie des cristaux

Il s'avère que les TG cristallisent généralement sous forme de sphérolithes depuis l'état liquide. Les raisons de l'obtention de ce type de morphologie sont complexes et encore peu comprises à ce jour mais concernent la solidification de fluides visqueux comme c'est le cas également pour les polymères et certaines roches minérales (Keith et Padden, 1963). Un sphérolithe est constitué de plusieurs rubans cristallins formés à partir de la croissance radiale d'un germe central (Figure A.3.).

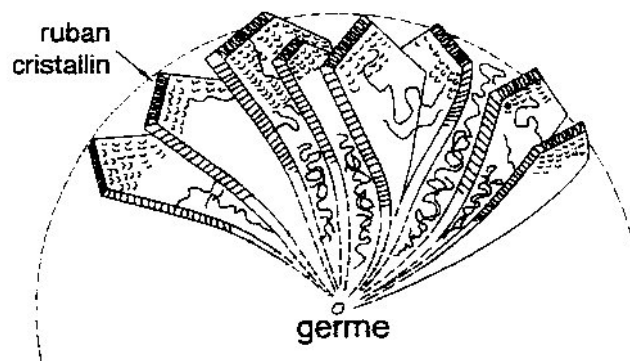


Figure A.3. Représentation d'une sphérolithe de polymère (Kurz et Fisher, 1989)

Chaque ruban peut subir des ramifications lors de la croissance de la sphérolithe qui s'effectue par un mécanisme de germination secondaire pour chaque nouvelle couche à la surface des lamelles. Les conditions de solidification influent énormément sur la taille et la régularité de la forme des sphérolithes. Enfin, sous certaines conditions de refroidissement, la croissance s'effectue préférentiellement sous formes de fibres cristallines.

A.2. Structures cristallines des triglycérides et de leur polymorphisme

Les triglycérides possèdent des propriétés physiques spécifiques dues à leur caractère hydrophobe résultant de leur nature chimique des groupements et de la structure des chaînes hydrocarbonées. Chaque triglycéride possède un polymorphisme de type monotropique conduisant à l'obtention de plusieurs variétés cristallines. Les trois formes polymorphes principales appelées α , β' , β sont basées sur les différentes formes d'empilement évoquées précédemment, soit respectivement hexagonale (H), triclinique (T) et orthorhombique (O). Par conséquent la température de fusion des triglycérides croît lorsque la structure de la chaîne évolue de la forme α (la moins stable) vers β' (forme métastable) puis vers β (forme la plus stable), ceci correspondant à leur ordre croissant de stabilité.

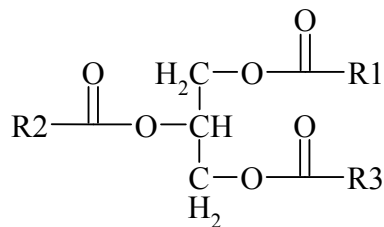


Figure A.4. Structure chimique des triglycérides

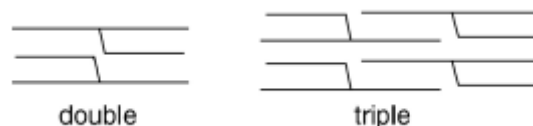


Figure A.5. Différentes structures des chaînes

Lorsque les trois groupements acides R1, R2 et R3 (Figure A.4.) sont identiques ou ayant des structures moléculaires relativement proches, les chaînes grasses s'arrangent de manière à former une double couche (Figure A.5.). En revanche, si les propriétés chimiques des groupements acides diffèrent, il se forme une structure à trois longueurs bien distinctes (triple couche) voire plus dans certains cas. L'épaisseur des strates correspond aux nombres de chaînes d'acides gras superposées dans la strate : 2L (deux longueurs de chaînes), 3L et plus rarement 6L. Ce nombre de chaînes superposées dépend de la symétrie du TG considéré et du degré d'insaturation. Ainsi, les TG constitués d'une ou plusieurs insaturations ou des acides gras de longueurs différentes, ceux-ci auront tendance à former des strates de type 3L ou 6L.

Enfin, par la suite les trois types de polymorphes évoqués (α , β , β') peuvent évoluer vers d'autres formes du type α_n , β_n , β'_n selon les compositions en acides gras.

A.3. Transformations polymorphiques

Les transformations générées à l'état solide et liquide, sont régies par les lois fondamentales de la thermodynamique telles que la relation de Gibbs (Equation 1.2.) dont l'énergie libre G évoque la notion de stabilité d'une espèce considérée. Ainsi le graphe $G=f(T)$ décrit les différentes transitions polymorphiques (Figure A.6(a).) possibles d'un triglycéride dont chacun des polymorphes possède sa propre température de fusion.

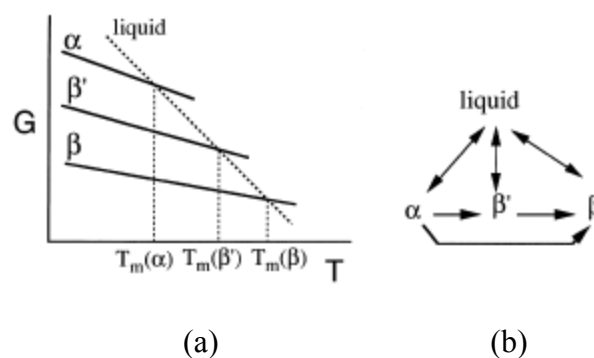


Figure A.1. Transitions polymorphiques typiques d'un triglycéride

Il s'avère que la cristallisation des trois polymorphes (α , β , β') peut s'effectuer à partir d'une phase liquide et que le taux de cristallisation est influencé par la nature du polymorphe et du sous-refroidissement lors de la cristallisation (Figure A.6(b).).

De plus les transitions polymorphiques s'effectuent à l'état solide ou éventuellement par l'intermédiaire d'une phase liquide. Au final, pour chaque transformation, la dernière forme obtenue à partir de la liquéfaction de la forme la moins stable, est la plus stable.

Enfin, on évoque l'apparition d'une phase cristalline liquide métastable avant la cristallisation ou pendant la transition par la phase liquide intermédiaire définie précédemment.

Ainsi, le cheminement entre chaque transition est relativement complexe en raison des multiples transitions possibles de type solide-solide, liquide-liquide, solide-liquide et liquide-solide.

A.4. Compétition entre formes polymorphiques

La majorité des TG présentant un polymorphisme monotrope, les lois de la thermodynamique prédisent la présence d'une phase stable telle que la phase β par exemple, dans tout le domaine de température et en dessous du domaine de stabilité du liquide (Figure 1.36(a.)). Ainsi, les autres formes polymorphiques moins stables ne peuvent apparaître. Or, la phase stable germe (étape de nucléation) et croît (étape de croissance) très lentement, permettant aux autres formes moins stables dont les cinétiques de formation sont plus rapides, de se former ainsi à partir du liquide. Ceci s'explique du fait qu'il y a une compétition entre trois paramètres : l'énergie de surface solide-liquide (σ) et la surfusion (ΔT) qui accélèrent la cinétique de cristallisation et enfin l'enthalpie de fusion ($\Delta H_{m,f}$) qui la ralentit. Toutes les expressions théoriques précédemment évoquées telles que le taux de nucléation (I) la vitesse de croissance (v) sont fonction de ces trois paramètres. Le terme d'énergie interfaciale varie de manière considérable entre une phase solide instable dont la structure s'apparente à celle du liquide et une phase stable avec une structure très différente du liquide. Ainsi, malgré l'augmentation de la surfusion et de l'enthalpie de fusion avec la stabilité de la phase, les phases les moins stables ont les cinétiques de formation les plus rapides dès lors que le liquide est à une température inférieure à leur température de fusion.

Les phases les moins stables ont donc les enthalpies libres de fusion (ΔG_f) les plus faibles et sont également celles qui ont la barrière énergétique (ΔG_c) la plus faible à franchir pour se former à partir de la phase liquide (Figure A.7.).

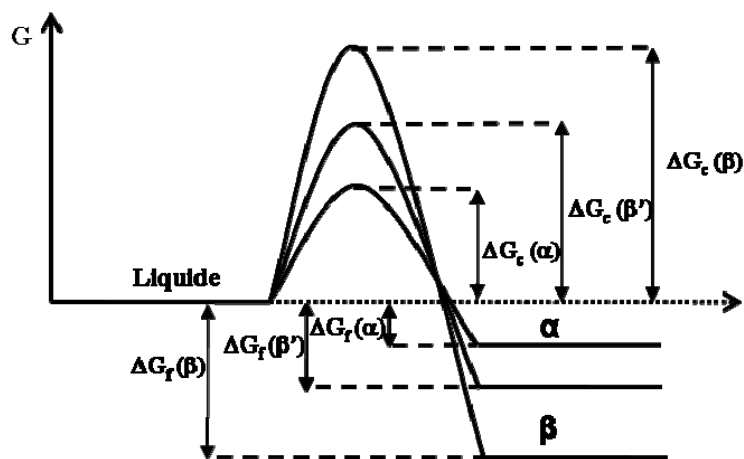


Figure A.7. Représentation graphique des enthalpies libres de fusion et d'activation des phases polymorphiques α , β' et β d'un TG à P et T données

REFERENCES

- Buckle, E., Studies on the freezing of pure liquids II. The kinetics of homogenous nucleation in supercooled liquids, Proceedings of the Royal Society A, 261, p. 189-196, 1961
- Guggenheim E.A., Thermodynamics, Ed. North-Holland, Amsterdam, 1957
- Hoffman, D., Frolen, L., Ross, G., Lauritzen, J., Treatise of solid state chemistry, N.B. Hanney Edition, Vol 3, 1975
- Kashiev D., Nucleation–Basic theory with applications, Butterworth Heinemann, British Library, 2000
- Keith, H., Padden, F., A phenomenological theory of spherulitic crystallization, Journal of Applied Physics, 34(8), 2409-2421, 1963
- Kurz, W., Fisher, D., Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, 3^{ème} edition, 1989
- Phipps, L., Heterogenous and Homogenous Nucleation in supercooled triglycerides and n-paraffins, Transactions of the Faraday Society., 60, p. 1873-1883, 1964
- Timms, R.E., Fractionation crystallisation – the fat modification process for the 21st century, 107, p. 48-57, European Journal Lipid Science and Technology, 2005
- Turnbull, D., Kinetics of Heterogenous Nucleation, Journal of Chemical Physics, 18(2), p. 198-202, 1950
- Volmer, M., Weber, A., Keimbildung in übersättigten Gebilden, Z. Phys. Chem., 119, p. 227, 1926

Annexe B : Paramètres d'étalonnage du densimètre

- Etalonnage à 298 K : Eau et Azote

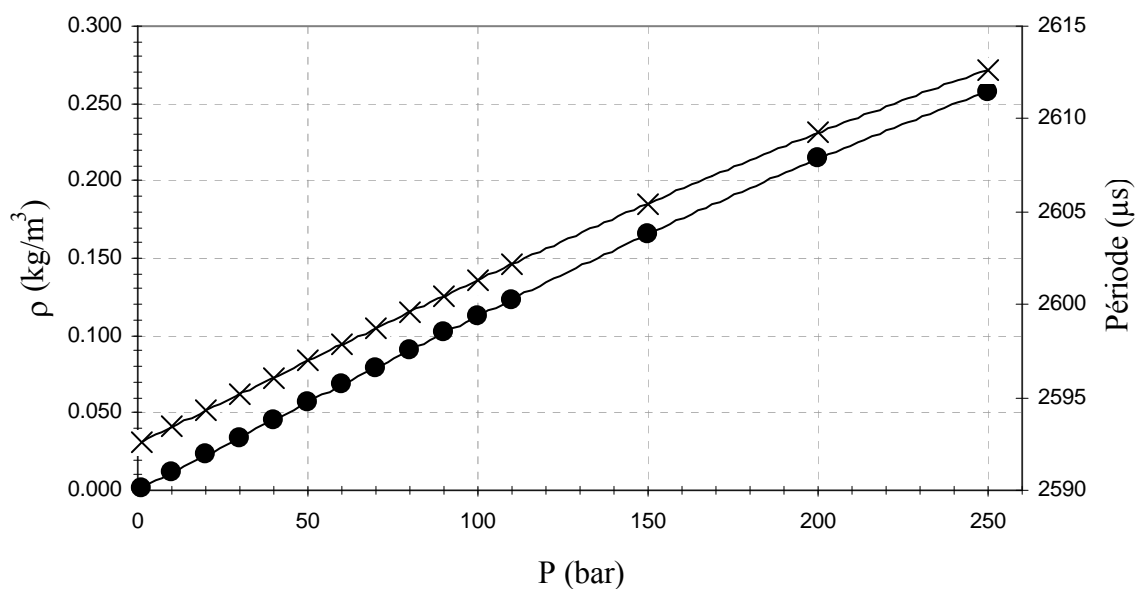


Figure B.1. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 298 K : (●) densité, (×) période d'oscillation

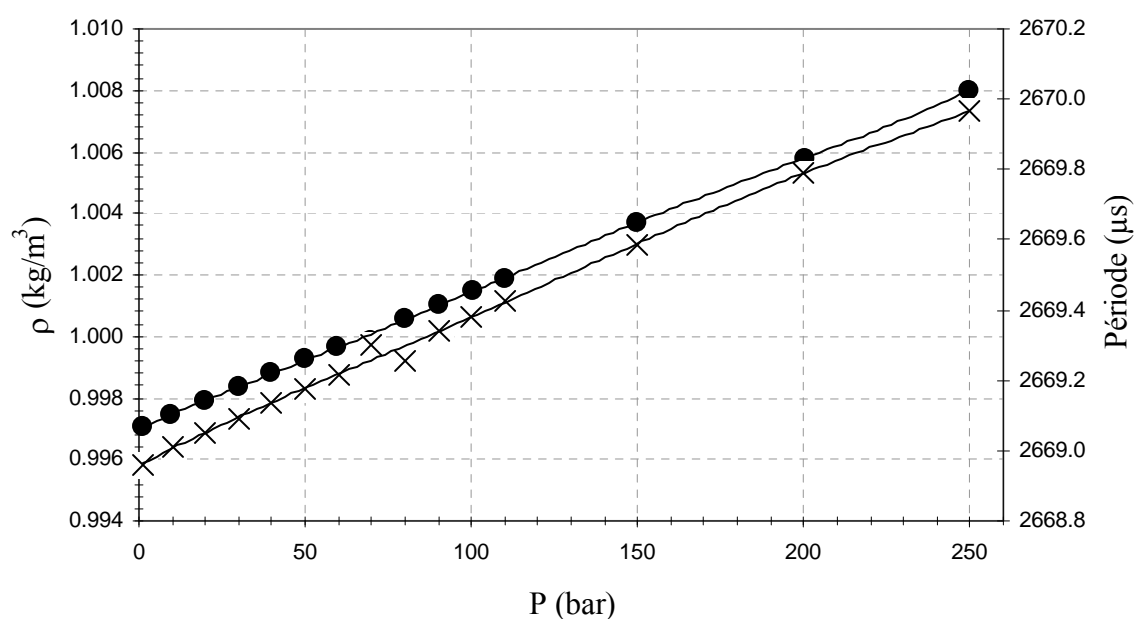


Figure B.2. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 298 K : (●) densité, (×) période d'oscillation

Tableau B.1. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 298 K

P N₂ (bar)	ρ N₂ (g/cm³)	Période N₂ (μs)	P H₂O (bar)	ρ H₂O (g/cm³)	Période H₂O (μs)	A	B
0.94	0.001062	2.5926130E+03	1.00	0.997040	2.6689610E+03	2.47934E-06	1.66642E+01
10.03	0.011354	2.5934070E+03	9.86	0.997450	2.6690090E+03	2.47857E-06	1.66589E+01
19.99	0.022659	2.5942900E+03	19.86	0.997900	2.6690520E+03	2.47839E-06	1.66577E+01
29.96	0.033988	2.5951810E+03	30.01	0.998350	2.6690930E+03	2.47849E-06	1.66585E+01
40.01	0.045404	2.5960740E+03	39.94	0.998800	2.6691330E+03	2.47847E-06	1.66585E+01
50.02	0.056756	2.5969650E+03	49.96	0.999250	2.6691760E+03	2.47846E-06	1.66586E+01
59.95	0.067980	2.5978430E+03	59.79	0.999690	2.6692160E+03	2.47844E-06	1.66585E+01
70.01	0.079298	2.5987220E+03	69.62	0.999880	2.6692990E+03	2.47601E-06	1.66421E+01
80.02	0.090488	2.5996030E+03	80.22	1.000600	2.6692560E+03	2.47992E-06	1.66687E+01
90.03	0.101590	2.6004720E+03	90.47	1.001000	2.6693400E+03	2.47825E-06	1.66575E+01
99.94	0.112480	2.6013180E+03	100.28	1.001500	2.6693830E+03	2.47810E-06	1.66565E+01
109.92	0.123330	2.6021650E+03	110.24	1.001900	2.6694270E+03	2.47779E-06	1.66544E+01
149.99	0.165470	2.6054510E+03	149.78	1.003700	2.6695880E+03	2.47759E-06	1.66533E+01
199.96	0.214080	2.6092490E+03	200.12	1.005800	2.6697900E+03	2.47723E-06	1.66514E+01
249.97	0.257860	2.6126590E+03	249.74	1.008000	2.6699660E+03	2.47791E-06	1.66563E+01

Tableau B.2. Paramètres de la régression polynomiale de l'évolution de la période et de la masse volumique en fonction de la pression à 298 K

		a₆	a₅	a₄	a₃	a₂	a₁	a₀
N₂	ρ=f(P)	-1.000E-17	2.000E-14	-3.000E-12	-3.000E-09	2.000E-07	1.100E-03	4.000E-07
	Période=f(P)	1.677E-14	-1.344E-11	4.445E-09	-8.998E-07	6.513E-05	8.716E-02	2.593E+03
H₂O	ρ=f(P)	-6.000E-01	7.000E-01	-3.000E-11	4.000E+00	-3.000E-07	5.000E-05	9.970E-01
	Période=f(P)	6.000E-15	-3.000E-12	2.000E-10	8.000E-08	-2.000E-05	5.000E-03	2.669E+03

- **Etalonnage à 308 K : Eau et Azote**

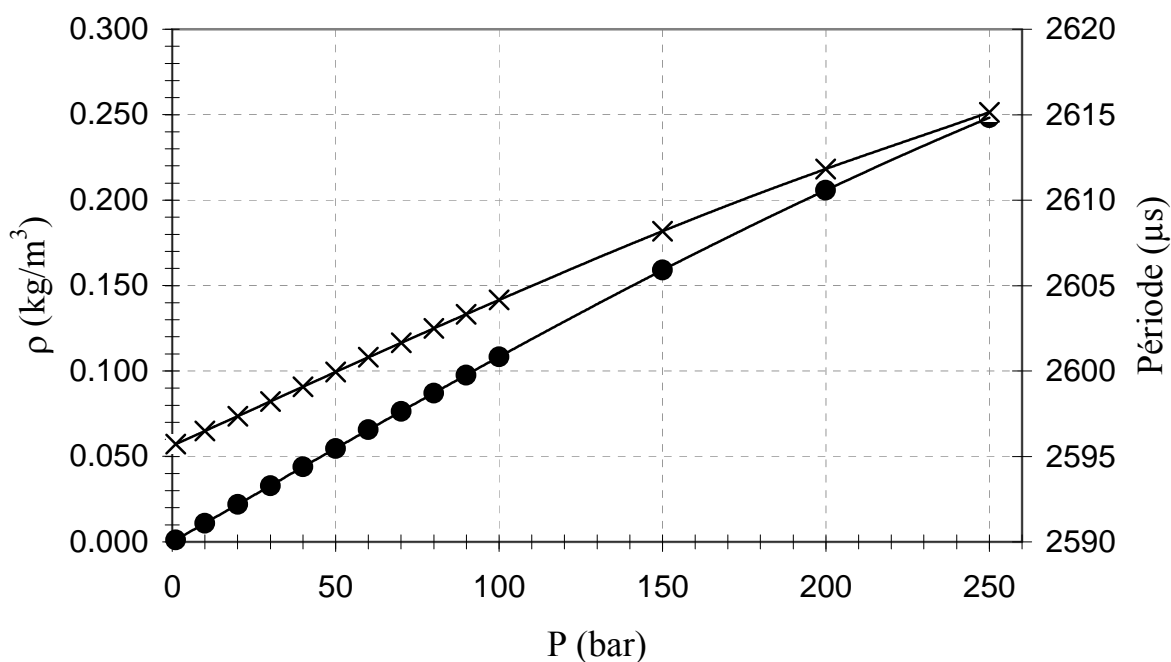


Figure B.3. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 308 K : (●) densité, (×) période d'oscillation

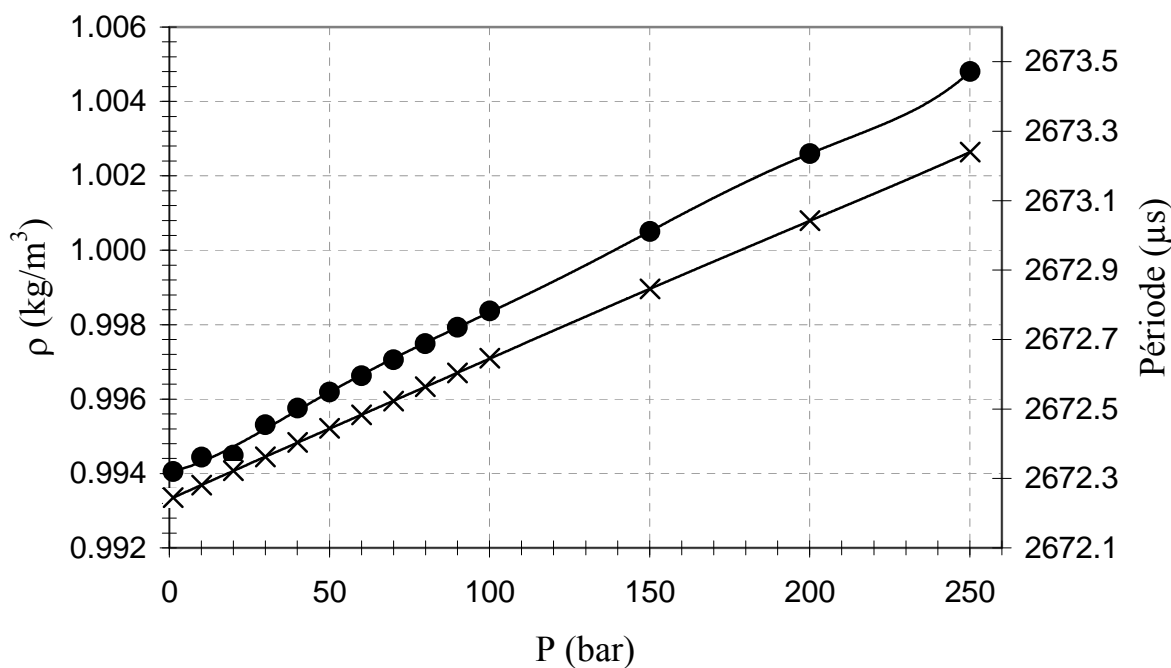


Figure B.4. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 308 K : (●) densité, (×) période d'oscillation

Tableau B.3. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 308 K

P N₂ (bar)	ρ N₂ (g/cm³)	Période N₂ (μs)	P H₂O (bar)	ρ H₂O (g/cm³)	Période H₂O (μs)	A	B
1.03	0.001115	2.5957180E+03	1.22	0.994050	2.6722450E+03	2.46299E-06	1.65939E+01
9.97	0.010912	2.5964920E+03	10.04	0.994440	2.6722810E+03	2.46304E-06	1.65943E+01
20.05	0.021956	2.5973620E+03	20.02	0.994487	2.6723220E+03	2.46201E-06	1.65875E+01
30.05	0.032911	2.5982250E+03	29.97	0.995310	2.6723620E+03	2.46298E-06	1.65941E+01
40.05	0.043849	2.5990870E+03	40.09	0.995760	2.6724040E+03	2.46296E-06	1.65941E+01
49.97	0.054669	2.5999400E+03	50.01	0.996190	2.6724440E+03	2.46298E-06	1.65943E+01
60.03	0.065595	2.6008010E+03	60.07	0.996630	2.6724830E+03	2.46306E-06	1.65949E+01
70.03	0.076396	2.6016510E+03	70.02	0.997060	2.6725230E+03	2.46304E-06	1.65949E+01
80.04	0.087130	2.6024970E+03	79.92	0.997490	2.6725640E+03	2.46304E-06	1.65950E+01
89.90	0.097620	2.6033220E+03	89.99	0.997930	2.6726040E+03	2.46305E-06	1.65952E+01
100.04	0.108310	2.6041600E+03	100.06	0.998370	2.6726460E+03	2.46290E-06	1.65942E+01
149.97	0.159010	2.6081830E+03	150.08	1.000500	2.6728460E+03	2.46419E-06	1.66039E+01
199.96	0.205840	2.6118230E+03	200.05	1.002600	2.6730420E+03	2.46268E-06	1.65936E+01
250.03	0.248290	2.6151480E+03	250.09	1.004800	2.6732400E+03	2.46249E-06	1.65927E+01

Tableau B.4. Paramètres de la régression polynomiale de l'évolution de la période et de la masse volumique en fonction de la pression à 308 K

		a₆	a₅	a₄	a₃	a₂	a₁	a₀
N₂	ρ=f(P)	-5.000E-17	4.000E-14	-9.000E-12	-1.000E-09	8.000E-08	1.100E-03	-1.000E-05
	Période=f(P)	7.000E-14	-4.000E-11	1.000E-08	-1.000E-06	5.000E-05	8.570E-02	2.596E+03
H₂O	ρ=f(P)	8.000E-16	-6.000E-13	2.000E-10	-2.000E-08	1.000E-06	2.000E-05	9.941E-01
	Période=f(P)	-4.000E-16	7.000E-13	-3.000E-10	6.000E-08	-5.000E-06	4.200E-03	2.672E+03

- **Etalonnage à 318 K : Eau et Azote**

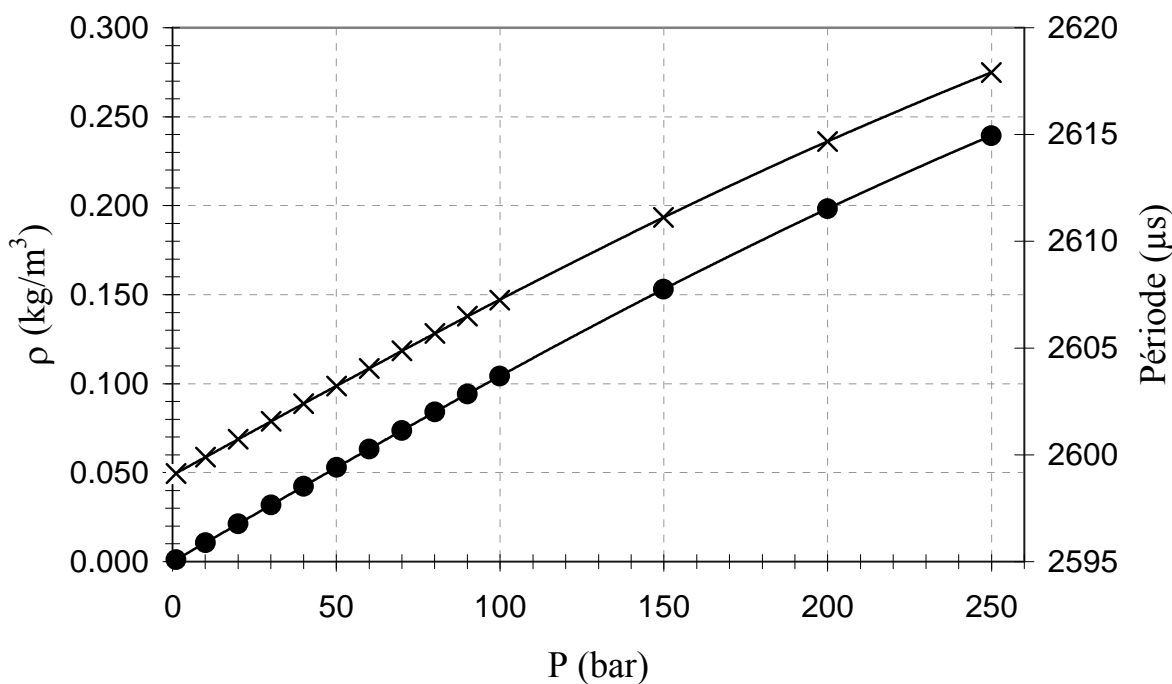


Figure B.5. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'azote à 318 K : (●) densité, (×) période d'oscillation

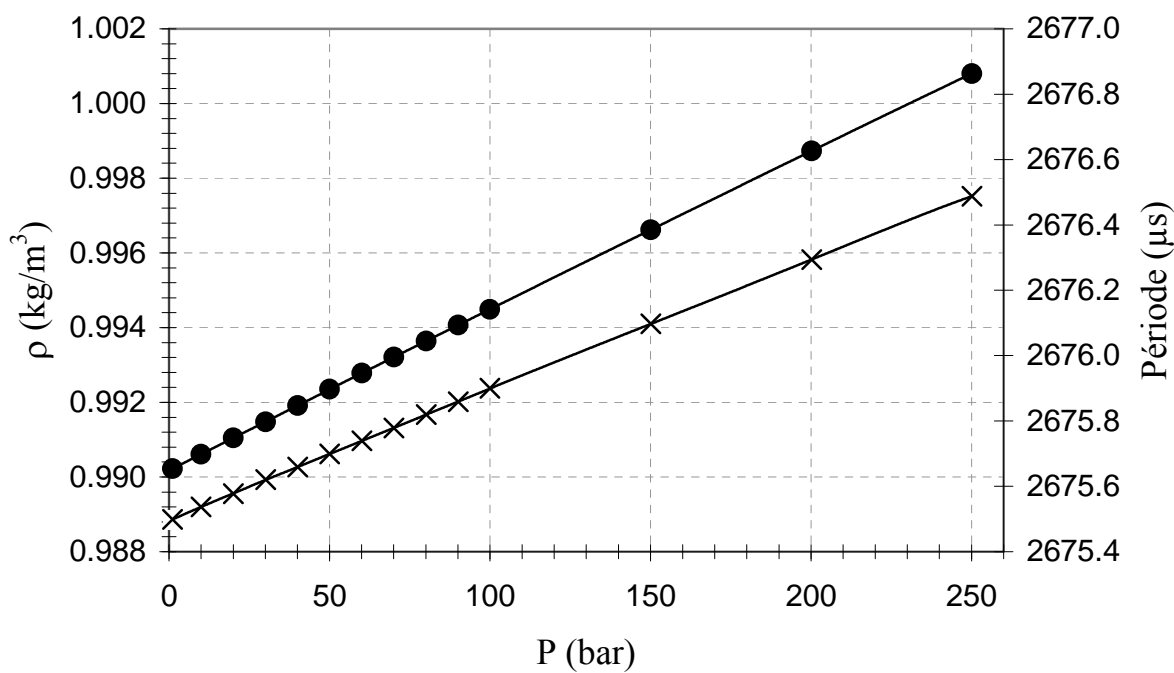


Figure B.6. Etalonnage du densimètre réalisée sur l'eau à 318 K : (●) densité, (×) période d'oscillation

Tableau B.5. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 318 K

P N₂ (bar)	ρ N₂ (g/cm³)	Période N₂ (μs)	P H₂O (bar)	ρ H₂O (g/cm³)	Période H₂O (μs)	A	B
1.03	0.001091	2.5991300E+03	1.07	0.990220	2.6754990E+03	2.45552E-06	1.65871E+01
10.06	0.010657	2.5998950E+03	9.96	0.990610	2.6755370E+03	2.45575E-06	1.65889E+01
20.06	0.021248	2.6007360E+03	20.03	0.991050	2.6755780E+03	2.45588E-06	1.65899E+01
30.06	0.031825	2.6015700E+03	30.10	0.991480	2.6756210E+03	2.45573E-06	1.65890E+01
40.01	0.042320	2.6023970E+03	40.03	0.991910	2.6756590E+03	2.45575E-06	1.65891E+01
50.06	0.052883	2.6032200E+03	50.05	0.992350	2.6756990E+03	2.45541E-06	1.65868E+01
60.01	0.063287	2.6040510E+03	60.06	0.992780	2.6757390E+03	2.45574E-06	1.65893E+01
70.00	0.073669	2.6048710E+03	70.07	0.993210	2.6757790E+03	2.45577E-06	1.65896E+01
80.03	0.084015	2.6056870E+03	80.09	0.993640	2.6758200E+03	2.45574E-06	1.65895E+01
90.01	0.094218	2.6064920E+03	90.12	0.994070	2.6758590E+03	2.45579E-06	1.65899E+01
99.92	0.104260	2.6072500E+03	99.93	0.994490	2.6759000E+03	2.45453E-06	1.65810E+01
149.89	0.153060	2.6111170E+03	150.06	0.996620	2.6760970E+03	2.45533E-06	1.65872E+01
199.97	0.198290	2.6146780E+03	200.16	0.998730	2.6762940E+03	2.45527E-06	1.65873E+01
249.92	0.239330	2.6179040E+03	250.09	1.000800	2.6764880E+03	2.45503E-06	1.65861E+01

Tableau B.6. Paramètres de la régression polynomiale de l'évolution de la période et de la masse volumique en fonction de la pression à 308 K

		a₆	a₅	a₄	a₃	a₂	a₁	a₀
N₂	ρ=f(P)	-9.000E-18	1.000E-14	-1.000E-12	-2.000E-09	5.000E-08	1.100E-03	2.000E-07
	Période=f(P)	2.000E-14	-1.000E-11	3.000E-09	-5.000E-07	8.000E-06	8.410E-02	2.599E+03
H₂O	ρ=f(P)	-9.000E-18	6.000E-01	-1.000E-01	1.000E-01	-1.000E+00	4.000E-05	9.902E-01
	Période=f(P)	-9.000E-15	7.000E-12	-2.000E-09	3.000E-07	-2.000E-05	4.500E-03	2.676E+03

• **Étalonnage à 283, 293, 313, 323, 333, 343, 353, 393 K : Eau et Dioxyde de carbone**

Tableau B.7. Récapitulatif des paramètres d'étalonnage à 318 K

T (°C)	P CO ₂ (bar)	ρ CO ₂ (g/cm ³)	Période CO ₂ (μs)	P H ₂ O (bar)	ρ H ₂ O (g/cm ³)	Période H ₂ O (μs)	A	B
10	1.86	0.00352	2.5870520E+03	1.86	0.99974	2.6639080E+03	2.46853E-06	1.65180E+01
	5.88	0.01140	2.5876770E+03	5.85	0.99993	2.6639270E+03	2.46867E-06	1.65190E+01
	30.87	0.07379	2.5926540E+03	30.85	1.00110	2.6640350E+03	2.47134E-06	1.65382E+01
	60.53	0.88242	2.6544550E+03	60.59	1.00250	2.6641630E+03	2.32565E-06	1.55044E+01
	99.95	0.92042	2.6578900E+03	99.92	1.00440	2.6643310E+03	2.44972E-06	1.63853E+01
	151.08	0.95481	2.6605930E+03	151.07	1.00680	2.6645480E+03	2.46849E-06	1.65190E+01
	200.92	0.98061	2.6626010E+03	200.95	1.00910	2.6647580E+03	2.47900E-06	1.65941E+01
251.30	1.00220	2.6642760E+03	251.34	1.01140	2.6649660E+03	2.50203E-06	1.67582E+01	
20	0.90	0.00163	2.5902500E+03	0.89	0.99820	2.6672690E+03	2.46110E-06	1.65108E+01
	49.98	0.14054	2.6014680E+03	50.04	1.00040	2.6674740E+03	2.47240E-06	1.65918E+01
	99.94	0.85624	2.6566160E+03	100.05	1.00270	2.6676820E+03	2.48577E-06	1.66873E+01
	151.03	0.90474	2.6603200E+03	151.07	1.00500	2.6678920E+03	2.48507E-06	1.66828E+01
	197.48	0.93557	2.6626930E+03	197.48	1.00700	2.6680810E+03	2.48707E-06	1.66976E+01
	248.65	0.96240	2.6647650E+03	248.68	1.00930	2.6682870E+03	2.49680E-06	1.67673E+01
40	0.89	0.00151	2.5970350E+03	0.84	0.99221	2.6738720E+03	2.44618E-06	1.64970E+01
	48.86	0.11713	2.6063030E+03	48.85	0.99441	2.6740720E+03	2.45156E-06	1.65359E+01
	100.04	0.64081	2.6474730E+03	99.05	0.99659	2.6742830E+03	2.49364E-06	1.68374E+01
	151.22	0.78282	2.6580300E+03	151.14	1.00130	2.6744810E+03	2.49055E-06	1.68132E+01
	200.04	0.84004	2.6624180E+03	200.11	1.00080	2.6746740E+03	2.45775E-06	1.65816E+01
	250.87	0.87975	2.6654800E+03	250.86	1.00290	2.6748620E+03	2.45804E-06	1.65841E+01
50	1.16	0.00191	2.6004690E+03	1.20	0.98804	2.6770890E+03	2.43870E-06	1.64897E+01
	49.80	0.10428	2.6086430E+03	49.85	0.99022	2.6772860E+03	2.44166E-06	1.65112E+01
	99.96	0.38385	2.6314140E+03	100.01	0.99231	2.6774870E+03	2.48760E-06	1.68412E+01
	150.00	0.69978	2.6549430E+03	150.02	0.99443	2.6776870E+03	2.42941E-06	1.64245E+01
	200.09	0.78441	2.6616090E+03	200.16	0.99654	2.6778860E+03	2.44076E-06	1.65063E+01
	249.99	0.83419	2.6654550E+03	249.99	0.99861	2.6780790E+03	2.43737E-06	1.64825E+01
60	1.15	0.00183	2.6039100E+03	1.13	0.98320	2.6803010E+03	2.43125E-06	1.64829E+01
	49.84	0.09790	2.6115750E+03	49.86	0.98532	2.6804960E+03	2.43307E-06	1.64965E+01
	100.07	0.30216	2.6270350E+03	100.10	0.98748	2.6806980E+03	2.40607E-06	1.63029E+01
	150.08	0.60435	2.6514550E+03	150.10	0.98961	2.6808990E+03	2.45378E-06	1.66463E+01
	200.21	0.72403	2.6605980E+03	200.23	0.99172	2.6810950E+03	2.44484E-06	1.65824E+01
	250.01	0.78656	2.6654120E+03	250.01	0.99379	2.6812880E+03	2.44136E-06	1.65579E+01
70	0.88	0.00136	2.6073490E+03	0.85	0.97776	2.6834890E+03	2.42378E-06	1.64762E+01
	49.92	0.09269	2.6146600E+03	49.93	0.97991	2.6836920E+03	2.42570E-06	1.64904E+01
	100.00	0.24777	2.6270750E+03	100.01	0.98208	2.6838950E+03	2.43335E-06	1.65460E+01
	150.07	0.50619	2.6476860E+03	150.11	0.98423	2.6840950E+03	2.46253E-06	1.67567E+01
	199.51	0.65803	2.6592740E+03	199.53	0.98633	2.6842910E+03	2.45586E-06	1.67091E+01
	250.01	0.73693	2.6652560E+03	250.01	0.98844	2.6844880E+03	2.44455E-06	1.66282E+01

T (°C)	P CO₂ (bar)	ρ CO₂ (g/cm³)	Période CO₂ (μs)	P H₂O (bar)	ρ H₂O (g/cm³)	Période H₂O (μs)	A	B
80	0.91	0.00137	2.6108290E+03	0.91	0.97179	2.6866670E+03	2.41549E-06	1.64637E+01
	49.94	0.08811	2.6177030E+03	50.00	0.97397	2.6868680E+03	2.41451E-06	1.64570E+01
	99.94	0.22140	2.6282630E+03	100.08	0.97618	2.6870710E+03	2.41463E-06	1.64583E+01
	149.92	0.42681	2.6448540E+03	149.90	0.97834	2.6872760E+03	2.43826E-06	1.66295E+01
	199.82	0.59348	2.6579230E+03	199.82	0.98049	2.6874740E+03	2.45000E-06	1.67147E+01
	249.89	0.68608	2.6649490E+03	249.82	0.98261	2.6876730E+03	2.43787E-06	1.66275E+01
90	0.98	0.00143	2.6143640E+03	1.00	0.96531	2.6898210E+03	2.40828E-06	1.64589E+01
	49.75	0.08372	2.6209250E+03	49.76	0.96753	2.6900260E+03	2.40825E-06	1.64592E+01
	100.02	0.20298	2.6304410E+03	100.08	0.96979	2.6902360E+03	2.41023E-06	1.64739E+01
	149.75	0.37075	2.6438040E+03	149.76	0.97199	2.6904420E+03	2.41678E-06	1.65218E+01
	199.96	0.53304	2.6565930E+03	200.00	0.97418	2.6906490E+03	2.42245E-06	1.65634E+01
	249.99	0.63612	2.6646380E+03	249.98	0.97634	2.6908500E+03	2.42354E-06	1.65717E+01

Annexe C : Calculs statistiques

Calcul d'intervalle de confiance

En statistiques, lorsque l'on cherche à estimer la valeur d'un paramètre (x), on introduit un intervalle qui contient la valeur vraie du paramètre estimé avec un certain degré de confiance, exprimé sous la forme d'une probabilité : l'intervalle de confiance (IC). Plus cet intervalle est petit, plus l'incertitude sur la valeur estimée est faible.

Considérons le cas d'une distribution gaussienne de mesures et d'un nombre suffisante de mesures (supérieur à 30). L'incertitude sur la moyenne des mesures, donnée à 95 % de confiance est donnée par :

$$IC = 2 \cdot \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}} \quad (C.1)$$

$\sigma(x)$ est l'écart type de cette distribution, n est le nombre de mesures. Le facteur de 2 est une approximation dans le cas où $n > 30$.

De manière plus précise et plus rigoureuse, en particulier lorsque le nombre de mesures est inférieur à 30, il est préférable d'utiliser le facteur de Student pour un degré de confiance de 95 % (t_{95}) et l'intervalle de confiance devient :

$$IC = t_{95} \cdot \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}} \quad (C.2)$$

Dans le Tableau ci-dessous, les valeurs du facteur de Student sont reportées selon le nombre n de mesures réalisées.

Tableau C.1. Valeurs du facteur de Student en fonction du nombre de mesures

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	30	∞
t₉₅	6.3137	2.92	2.3534	2.1318	2.015	1.9432	1.8946	1.8595	1.8331	1.8125	1.6973	1.6469

Nous avons utilisé ces valeurs pour tous les calculs d'intervalles de confiances de nos mesures. Ainsi, pour une série de mesures réalisées à P et T données, le résultat est donné sous la forme $\bar{x} \pm IC$, où \bar{x} est la moyenne de cette série de mesures.

Enfin, notons que la précision (%) donnée pour une série de mesures à P et T données, correspond au rapport de l'intervalle de confiance calculé sur cette série sur la moyenne des mesures de cette série. Ainsi, la précision donnée sur l'ensemble des résultats obtenus pour une technique donnée, correspond à la moyenne des précisions des mesures de chaque série obtenues à P et T données.

Annexe D : Méthodes de contribution de groupes

Tableau D.1. Coefficients de contribution de groupe de la méthode d'Ambrose (Reid *et al.*, 1987)

	Δ values for		
	T_c	P_c	V_c
Carbon atoms in alkyl groups	0.138	0.226	55.1
Corrections:			
>CH- (each)	-0.043	-0.006	-8
>C< (each)	-0.120	-0.030	-17
Double bonds (nonaromatic)	-0.050	-0.065	-20
Triple bonds	-0.200	-0.170	-40
Delta Platt number, ¹ multiply by	-0.023	-0.026	—
Aliphatic functional groups:			
-O-	0.138	0.160	20
>CO	0.220	0.282	60
-CHO	0.220	0.220	55
-COOH	0.578	0.450	80
-CO-O-OC-	1.156	0.900	160
-CO-O-	0.330	0.470	80
-NO ₂	0.370	0.420	78
-NH ₂	0.208	0.095	30
-NH-	0.208	0.135	30
>N-	0.088	0.170	30
-CN	0.423	0.360	80
-S-	0.105	0.270	55
-SH	0.090	0.270	55
-SiH ₃	0.200	0.460	119
-O-Si(CH ₃) ₂	0.496	—	—
-F	0.055	0.223	14
-Cl	0.055	0.318	45
-Br	0.055	0.500	67
-I	0.055	—	90
Halogen correction in aliphatic compounds:			
F is present	0.125	—	—
F is absent, but Cl, Br, I are present	0.055	—	—
Aliphatic alcohols ²	—	4	15
Ring compound increments (listed only when different from aliphatic values):			
-CH ₂ -, >CH-, >C<	0.090	0.182	44.5
>CH- in fused ring	0.030	0.182	44.5
Double bond	-0.030	—	-15
-O-	0.090	—	10
-NH-	0.090	—	—
-S-	0.090	—	30
Aromatic compounds:			
Benzene	0.448	0.924	5
Pyridine	0.448	0.850	—
C ₆ H ₄ (fused as in naphthalene)	0.220	0.515	—
-F	0.080	0.183	—
-Cl	0.080	0.318	—
-Br	0.080	0.600	—
-I	0.080	0.850	—
-OH	0.198	-0.025	—
Corrections for nonhalogenated substitutions:			
First	0.010	0	—
Each subsequent	0.030	0.020	—
Ortho pairs containing -OH	-0.080	-0.050	—
Ortho pairs with no -OH	-0.040	-0.050	—
Highly fluorinated aliphatic compounds:			
-CF ₃ , -CF ₂ -, >CF-	0.200	0.550	—
-CF ₂ , >CF- (ring)	0.140	0.420	—
>CF- (in fused ring)	0.030	—	—
-H (monosubstitution)	-0.050	-0.350	—
Double bond (nonring)	-0.150	-0.500	—
Double bond (ring)	-0.030	—	—
(Other increments as in nonfluorinated compounds)			

Tableau D.2. Coefficients de contribution de groupe (C_i) de la méthode de Constatinou-Gani
(Constatinou et Gani, 1994)

Group	t_{ci}	P_{ci} (bar ^{-0.5})	v_{ci} (m ³ /kmol)	t_{bi}	t_{mi}
CH ₃	1.6781	0.019904	0.07504	0.8894	0.4640
CH ₂	3.4920	0.010558	0.05576	0.9225	0.9246
CH	4.0330	0.001315	0.03153	0.6033	0.3557
C	4.8823	-0.010404	-0.00034	0.2878	1.6479
CH ₂ =CH	5.0146	0.025014	0.11648	1.7827	1.6472
CH=CH	7.3691	0.017865	0.09541	1.8433	1.6322
CH ₂ =C	6.5081	0.022319	0.09183	1.7117	1.7899
CH=C	8.9582	0.012590	0.07327	1.7957	2.0018
C=C	11.3764	0.002044	0.07618	1.8881	5.1175
CH ₂ -C=CH	9.9318	0.031270	0.14831	3.1243	3.3439
ACH	3.7337	0.007542	0.04215	0.9297	1.4669
AC	14.6409	0.002136	0.03985	1.6254	0.2098
ACCH ₃	8.2130	0.019360	0.10364	1.9669	1.8635
ACCH ₂	10.3239	0.012200	0.10099	1.9478	0.4177
ACCH	10.4664	0.002769	0.07120	1.7444	-1.7567
OH	9.7292	0.005148	0.03897	3.2152	3.5979
ACOH	25.9145	-0.007444	0.03162	4.4014	13.7349
CH ₃ CO	13.2896	0.025073	0.13396	3.5668	4.8776
CH ₂ CO	14.6273	0.017841	0.11195	3.8967	5.6622
CHO	10.1986	0.014091	0.08635	2.8526	4.2927
CH ₃ COO	12.5965	0.029020	0.15890	3.6360	4.0823
CH ₂ COO	3.8116	0.021836	0.13649	3.3953	3.5572
HCOO	11.6057	0.013797	0.10565	3.1459	4.2250
CH ₃ O	6.4737	0.020440	0.08746	2.2536	2.9248
CH ₂ O	6.0723	0.015135	0.07286	1.6249	2.0695
CH-O	5.0663	0.009857	0.05865	1.1557	4.0352
FCH ₃ O	9.5059	0.009011	0.06858	2.5892	4.5047
CH ₂ NH ₂	12.1726	0.012558	0.13128	3.1656	6.7684
CHNH ₂	10.2075	0.010694	0.07527	2.5983	4.1187
CH ₂ NH	9.8544	0.012589	0.12152	3.1376	4.5341
CH ₃ NH	10.4677	0.010390	0.09956	2.6127	6.0609
CHNH	7.2121	-0.000462	0.09165	1.5780	3.4100
CH ₃ N	7.6924	0.015874	0.12598	2.1647	4.0580
CH ₂ N	5.5172	0.004917	0.06705	1.2171	0.9544
ACNH ₂	28.7570	0.001120	0.06358	5.4736	10.1031
C ₂ H ₄ N	29.1528	0.029565	0.24831	6.2800	****
C ₂ H ₃ N	27.9464	0.025653	0.17027	5.9234	12.6275
CH ₂ CN	20.3781	0.036133	0.15831	5.0525	4.1859
COOH	23.7593	0.011507	0.10188	5.8337	11.5630
CH ₂ CL	11.0752	0.019789	0.11564	2.9637	3.3376
CHCL	10.8632	0.011360	0.10350	2.6948	2.9933
CCL	11.3959	0.003086	0.07922	2.2073	9.8409
CHCL ₂	16.3945	0.026808	0.16951	3.9300	5.1638
CCL ₂	****	****	****	3.5600	****
CCL ₃	18.5875	0.034935	0.21031	4.5797	10.2337
ACCL	14.1565	0.013135	0.10158	2.6293	2.7336
CH ₂ NO ₂	24.7369	0.020974	0.16531	5.7619	5.5424
CHNO ₂	23.2050	0.012241	0.14227	5.0767	4.9738
ACNO ₂	34.5870	0.015050	0.14258	6.0837	8.4724
CH ₂ SH	13.8058	0.013572	0.10252	3.2914	3.0044
I	17.3947	0.002753	0.10814	3.6650	4.6089
BR	10.5371	-0.001771	0.08281	2.6495	3.7442
CH=C	7.5433	0.014827	0.09331	2.3678	3.9106
C=C	11.4501	0.004115	0.07627	2.5645	9.5793
CL-(C=C)	5.4334	0.016004	0.05687	1.7824	1.5598
ACF	2.8977	0.013027	0.05672	0.9442	2.5015
HCON(CH ₂) ₂	****	****	****	7.2644	****

Tableau D.3. Coefficients de contribution de groupe (D_i) de la méthode de Constatinou-Gani
(Constatinou et Gani, 1994)

Groups	l_{c2j}	P_{c2j} (bar ^{-0.5})	v_{c2j} (m ³ /kmol)	l_{a2j}	l_{m2j}
(CH ₃) ₂ CH	-0.5334	0.000488	0.00400	-0.1157	0.0381
(CH ₃) ₃ C	-0.5143	0.001410	0.00572	-0.0489	-0.2355
CH(CH ₃)CH(CH ₃)	1.0699	-0.001849	-0.00398	0.1798	0.4401
CH(CH ₃)C(CH ₃) ₂	1.9886	-0.005198	-0.01081	0.3189	-0.4923
C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	5.8254	-0.013230	-0.02300	0.7273	6.0650
3 membered ring*	-2.3305	0.003714	-0.00014	0.4745	1.3772
4 membered ring*	-1.2978	0.001171	-0.00851	0.3563	****
5 membered ring*	-0.6785	0.000424	-0.00866	0.1919	0.6824
6 membered ring*	0.8479	0.002257	0.01636	0.1957	1.5656
7 membered ring*	3.6714	-0.009799	-0.02700	0.3489	6.9709
CH _n = CH _m -CH _p - CH _k <i>k, n, m, p ∈ (0, 2)</i>	0.4402	0.004186	-0.00781	0.1589	1.9913
CH ₂ -CH _n = CH _n <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	0.0167	-0.000183	-0.00098	0.0668	0.2476
CH ₂ -CH _m - CH _n <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	-0.5231	0.003538	0.00281	-0.1406	-0.5870
CH-CH _n = CH _n or C-CH _n = CH _n <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	-0.3850	0.005675	0.00826	-0.0900	-0.2361
Alicyclic side chain C _{cyclic} C _m <i>m > 1</i>	2.1160	-0.002546	-0.01755	0.0511	-2.8298
CH ₂ CH ₃	2.0427	0.005175	0.00227	0.6884	1.4880
CHCHO or CCHO	-1.5826	0.003659	-0.00664	-0.1074	2.0547
CH ₂ COCH ₂	0.2996	0.001474	-0.00510	0.0224	-0.2951
CH ₂ COCH or CH ₂ COC	0.5018	-0.002303	-0.00122	0.0920	-0.2986
C _{cyclic} (=O)	2.9571	0.003818	-0.01966	0.5580	0.7143
ACCHO	1.1696	-0.002481	0.00664	0.0735	-0.6697
CHCOOH or CCOOH	-1.7493	0.004920	0.00559	-0.1552	-3.1034
ACCOOH	6.1279	0.000344	-0.00415	0.7801	28.4324
CH ₂ COOCH or CH ₂ COOC	-1.3406	0.000659	-0.00293	-0.2383	0.4838
COCH ₂ COO or COCHCOO or COCCOO	2.5413	0.001067	-0.00591	0.4456	0.0127
CO-O-CO	-2.7617	-0.004877	-0.00144	-0.1977	-2.3598
ACCOO	-3.4235	-0.000541	0.02605	0.0835	-2.0198
CHOH	-2.8035	-0.004393	-0.00777	-0.5385	-0.5480
C ₂ H ₅	-3.5442	0.000178	0.01511	-0.6331	0.3189
CH _m (OH)CH _n (OH) <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	5.4941	0.005052	0.00397	1.4108	0.9124
CH _m cyclic-OH <i>m ∈ (0, 1)</i>	0.3233	0.006917	-0.02297	-0.0690	9.5209
CH _m (OH)CH _n (NH _p) <i>m, n, p ∈ (0, 3)</i>	5.4864	0.001408	0.00433	1.0682	2.7826
CH _m (NH ₂)CH _n (NH ₂) <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	2.0699	0.002148	0.00580	0.4247	2.5114
CH _m cyclic-NH _p -CH _n cyclic <i>m, n, p ∈ (0, 2)</i>	2.1345	-0.005947	-0.01380	0.2499	1.0729
CH _m -O-CH _n = CH _p <i>n, n, p ∈ (0, 2)</i>	1.0159	-0.000878	0.00297	0.1134	0.2476
AC-O-CH _m <i>m ∈ (0, 3)</i>	-5.3307	-0.002249	-0.00045	-0.2596	0.1175
CH _m cyclic-S-CH _n cyclic <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	4.4847	****	****	0.4408	-0.2914
CH _n = CH _n -F <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	-0.4996	0.000319	-0.00596	-0.1168	-0.0514
CH _m = CH _n -Br <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	-1.9334	-0.004305	0.00507	-0.3201	-1.6425
CH _m = CH _n -I <i>m, n ∈ (0, 2)</i>	****	****	****	-0.4453	****
ACBr	-2.2974	0.009027	-0.00832	-0.6776	2.5832
ACI	2.8907	0.008247	-0.00341	-0.3678	-1.5511
CH _m (NH ₂)-COOH <i>m ∈ (0, 2)</i>	****	****	****	****	****

Annexe E : Isotherme d'absorption de vapeur d'eau du PEG 400

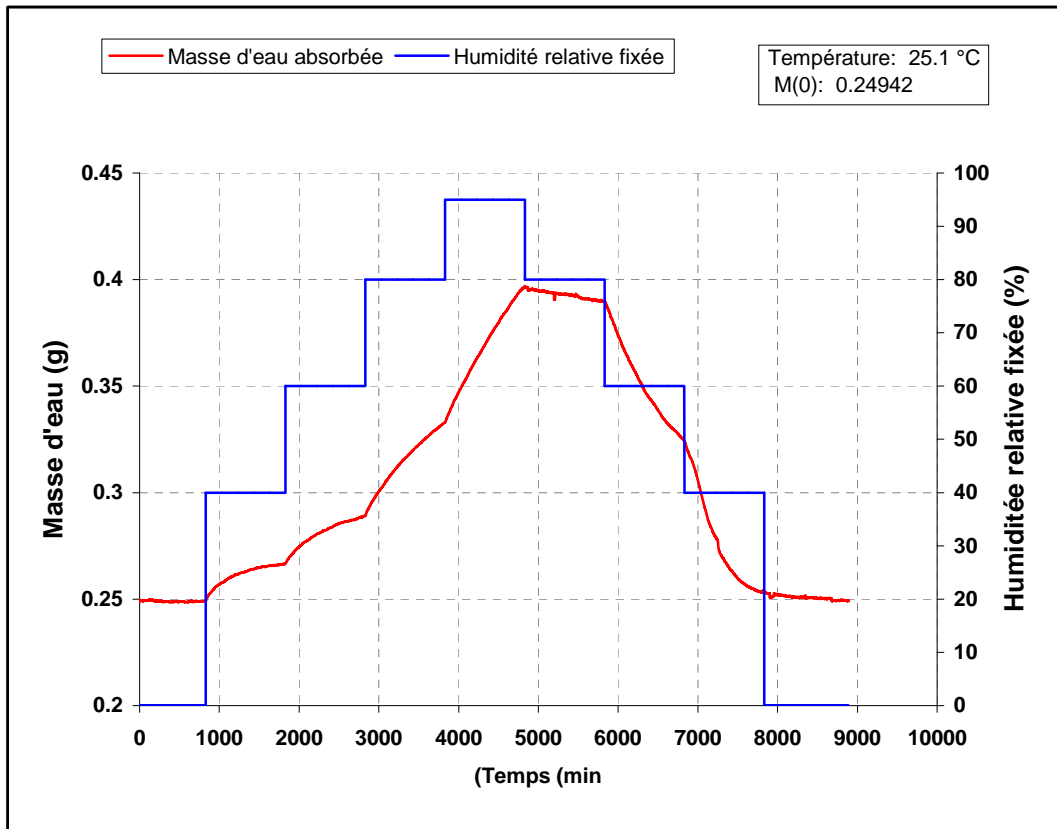


Figure E.1. Evolution de la masse de vapeur d'eau absorbée par le PEG 400 à 25,1 °C

Cette mesure de l'isotherme d'absorption en vapeur d'eau du PEG 400 a été réalisée à 25.1 °C par analyse DVS (Dynamic Vapor Sorption). Les paliers d'humidité relative étudiés sont 0%, 40%, 80% et 95%. Notons que 0% correspond à la phase de séchage (mis à l'équilibre). Dans un premier temps on fait circuler de l'azote sec pendant 60 min puis on attend que le critère d'équilibre (dm/dt) soit atteint. Ici, $dm/dt=0.0022$. Puis on fait circuler de l'air dont l'humidité correspond au palier d'humidité suivant. On observe sur le graphe de la Figure D.1. que les paliers ne sont jamais à l'équilibre même après 1000 min (temps maximum fixé pour chaque palier). Les résultats obtenus montrent ainsi la capacité du PEG 400 à absorber de l'eau.

TRAVAUX EFFECTUÉS PENDANT LA THÈSE

➤ **Articles dans des revues internationales à comité de lecture**

B. Calvignac, O. Boutin, 2009, The impinging jets technology: A contacting device using a SAS process type, *Journal of Powder Technology*, Vol. n°191, p. 200-205.

B. Calvignac, E. Rodier, J-J. Letourneau, J. Fages, 2009, Development of characterization techniques of thermodynamic and physical properties applied to the CO₂-DMSO mixture, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. n°7, Article A46, 2009.

B. Calvignac, Pauline Vitoux, Elisabeth Rodier, Jean-Jacques Letourneau, Cyril Aymonier, Jacques Fages, 2009, Development of a falling body viscosimeter for high pressure measurements, *Journal of supercritical fluids*, *article soumis*.

B. Calvignac, E. Rodier, J-J. Letourneau, J. Fages, 2009, Cocoa butter saturated with supercritical carbon dioxide : measurements and modelling of solubility, volumetric expansion, density and viscosity, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *article soumis*.

➤ **Communications avec actes**

O. Boutin, T. Petit-Gas, B. Calvignac, E. Badens, 2007, Etude et mise au point de nouveaux dispositifs d'injection pour les procédés de génération de particules en milieu supercritique, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, N° 96-2007, 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 9-11 octobre 2007, Saint-Etienne, France (*Poster*).

B. Calvignac, E. Rodier, J-J. Letourneau, J. Fages, 2009, Characterization of melted cocoa butter saturated with supercritical CO₂, *Proceedings of the International Green Process Engineering Congress and the European Process Intensification Conference (GPE-EPIC)*, 14-17 juin 2009, Venise, Italie (*Communication orale*).

B. Calvignac, Pauline Vitoux, Elisabeth Rodier, Jean-Jacques Letourneau, Cyril Aymonier, Jacques Fages, 2009, Development of a falling body viscosimeter for high pressure measurements, *Proceedings of 9th International Symposium on SuperCritical Fluids (ISSCF)*, 18-20 mai 2009, Arcachon, France (*Communication orale*).

B. Calvignac, E. Rodier, J-J. Letourneau, J. Fages, 2009, Characterization of high pressure thermophysical properties of supercritical CO₂-DMSO for process design and modelling, Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 96-2007, 12^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 14-16 octobre 2009, Marseille, France (*Communication orale*).

➤ **Communications sans actes**

B. Calvignac, E. Rodier, J-J. Letourneau, J. Fages, 2009, Characterization of high pressure thermophysical properties of binary system: supercritical CO₂-saturated cocoa butter, First workshop Tohoku University-EMAC-INSA, 1&2 décembre 2008, Albi, France (*Poster*).

MISE AU POINT DE MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE BINAIRES EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE ET MODÉLISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES MESURÉES

Depuis une vingtaine d'années, l'utilisation de la technologie des fluides supercritiques suscite un grand intérêt comme alternative aux techniques conventionnelles pour de nombreuses applications telles que l'extraction, le fractionnement, la génération de particules, la chromatographie et la réaction chimique. Cependant, le développement de ce type de procédés nécessite au préalable de caractériser les propriétés du milieu considéré tel que le comportement thermodynamique des phases du point de vue de leurs compositions à l'équilibre et de leur caractéristiques physiques telles que la viscosité, la masse volumique, la diffusivité et l'expansion volumique. De plus, la connaissance de ces propriétés est essentielle à la compréhension des mécanismes des processus mis en jeu mais malencontreusement insuffisante dans la littérature. C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse ont été réalisés et ont permis de développer des techniques de caractérisation de propriétés physiques et thermodynamiques adaptées à la haute pression telles que la viscosimétrie à chute de bille, la mesure de densité utilisant la technologie du tube vibrant et la mesure de solubilité par analyse gravimétrique. Les investigations ont été uniquement menées sur la phase liquide de systèmes binaires très variés du point de vue de la nature physico-chimique des constituants : CO₂-DMSO, CO₂-PEG400 et CO₂-beurre de cacao. Ce travail de thèse a également été consacré à la modélisation de ces propriétés au moyen d'équations d'état et de modèles empiriques ajustés sur les résultats expérimentaux.

Mots clés : *Equilibres de phases, Viscosité, Masse Volumique, Haute pression, CO₂ supercritique*

DEVELOPMENT OF CHARACTERIZATION TECHNIQUES OF BINARY MIXTURES IN SUPERCRITICAL MEDIA AND MODELLING OF THE MEASURED PHYSICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES

Since two decades, supercritical fluid processes are emerging technologies as an alternative to conventional methods in several fields such as extraction, fractionation, crystallization, chromatography and chemical reaction. However, the process design requires characterizing the properties of the media such as the thermodynamic behaviour from the point of view the composition of the phases and their physical properties such as viscosity, density, diffusivity and volumetric expansion. Moreover, the knowledge of these properties is necessary to go further in the understanding of phenomena implied but unfortunately there is a crucial lack in the literature. In this context, this work contributed to the development of characterization techniques of physical and thermodynamic under high pressure such as the falling ball viscosimetry, the measurement of density using the vibrating tube technology and the measurement of solubility by gravimetric analysis. The investigations were carried out on the liquid phase of binary mixtures which have components of different physicochemical properties: CO₂-DMSO, CO₂-PEG400 et CO₂-Cocoa butter. This work was dedicated in the modelling of these properties with equations of state and empirical models which was adjusted on the experimental results.

Keywords : *Phase Equilibria, Viscosity, Density, High pressure, Supercritical CO₂*