

Etude de la cinétique de formation d'une émulsion très concentrée huile dans eau en écoulement continu

S. CAUBET^a, K. EL OMARI^b, B. GRASSL^a, Y. LE GUER^b

^aInstitut Pluridisciplinaire de Recherche Environnement et Matériaux (IPREM UMR 5244) Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP), Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) - Hélicoparc – Avenue P. Angot, 64000 Pau, France

^bLaboratoire des Sciences de l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et au génie Electrique (SIAME) EA de la Fédération IPRA CNRS/UPPA – Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) Bâtiment d'Alembert – Rue Jules Ferry – 64075 PAU cedex

Résumé :

Nous avons étudié expérimentalement les différentes étapes d'un procédé qui conduisent à la formation d'une émulsion stable très concentrée huile dans eau (fraction huile > 85 %) en écoulement continu. Ce type de production continu est intéressant d'un point de vue industriel par rapport à une production discontinue (en cuve) mais il est plus difficile à maîtriser en raison de l'écoulement axial. La géométrie considérée est une conduite cylindrique au sein de laquelle deux barreaux cylindriques parallèles à l'axe de la conduite sont introduits. Le barreau de plus grand diamètre est animé en rotation et son positionnement définit deux zones de cisaillement-élongation sièges du mécanisme de rupture des gouttes d'huile. Un fort rapport de viscosité entre la phase huile et la phase aqueuse est considéré (5200) alors que leurs masses volumiques sont très proches. Après un même temps d'émulsification, l'étude des tailles moyennes, distributions de tailles des gouttelettes et des viscosités à partir de prélèvements réalisés ont permis de comparer les deux modes d'émulsification (discontinu en cuve et continu). La mesure du couple résistant in-situ a aussi permis de comparer les énergies par unité de volume mises en jeu pour les deux procédés.

Abstract :

The objective of this work is to present the first results concerning the transfer of a new type of batch mixer (MDB-CUVE, cf. [1, 2]) used to make high internal phase ratio (HIPR) oil-in-water (O/W) emulsions towards a continuous process (MDB-CONT). HIPR emulsions were made in these two processes using the same components with the same compositions. The two immiscible liquids (ricin oil and water) have sharply different viscosities (1/5200 for W/O) and similar densities (1/0.990 for W/O). The oil ratio in the mixture is fixed at 87% [w/w] for each experiment and the surfactant used is Triton X405. After a similar mixing time (18 minutes), the droplet size and the viscosity of the produced HIPR are compared as well as the energy input of the two processes.

Mots clefs : émulsification, émulsions concentrées, procédés continu et discontinu.

1 Introduction

Les émulsions très concentrées (ETC), aussi appelées mousses bi-liquides ou encore émulsions gels sont très largement utilisées dans l'industrie. On les trouve par exemple dans l'industrie alimentaire, la pétrochimie (huiles lourdes ou bitumes [3]); l'agrochimie; le domaine biomédical [4] et celui des cosmétiques [5]. Les ETC sont caractérisées par une concentration volumique de la phase dispersée qui dépasse 74%. A une telle concentration, les gouttelettes dispersées ne sont plus sphériques mais présentent des formes polyédrales [6]. Divers équipements ont été développés pour produire des émulsions très concentrées huile dans eau (H/E) comme par exemple, les mélangeurs coaxiaux [7]; les moulins colloïdaux [8]; les homogénéiseurs haute pression [9] et les mélangeurs statiques [10]. La fabrication de telles émulsions est aussi possible en utilisant le mécanisme thermodynamique complexe d'inversion de phase [11]. D'autres méthodes et appareils existent aussi pour préparer des ETC huile dans eau. Dans un article récent [1], nous avons présenté un nouveau mélangeur/émulsionneur : le mélangeur à deux barreaux cylindriques en cuve (MDB-Cuve) avec lequel nous pouvons rapidement et facilement obtenir une ETC d'huiles très visqueuses dans eau. Les évolutions de

plusieurs propriétés de cette ETC ont été déterminées dans le temps lors du processus d'émulsification laminaire. Nous avons montré que le MDB-CUVE permet un contrôle précis de la distribution de taille des gouttelettes de l'ETC, propriété qui gouverne le comportement rhéologique de l'émulsion et sa stabilité. Parmi les avantages du MDB-CUVE, le premier est qu'il permet d'obtenir avec un procédé basse-énergie, en une seule étape, une ETC H/E quasi-unimodale et stable. En nous appuyant sur les résultats d'émulsification obtenus en cuve (avec le MDB-CUVE), nous avons construit un dispositif expérimental fonctionnant en écoulement continu pour la réalisation d'ETC (le MDB-CONT). Ce dernier comporte également deux barreaux cylindriques. Les avantages principaux que procure un procédé continu pour les applications industrielles sont les suivants : la réduction du nombre d'opérations du procédé (diminution du coût), la production d'une émulsion avec des propriétés invariables dans le temps et la réduction des pertes de produits. La transposition d'un procédé discontinu vers un procédé continu constitue un défi pour la production des ETC. L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité du passage d'un procédé discontinu (en cuve) à un procédé continu et d'effectuer une première comparaison entre les caractéristiques des ETC obtenues avec les deux dispositifs d'émulsification.

2 Dispositifs d'émulsification et méthodes de mesures

2.1 Préparation des émulsions

2.1.1 Le procédé discontinu

Le dispositif d'émulsification discontinu utilisé pour ce travail a été décrit en détail dans l'article [1, 2]. Sa géométrie est visible sur la FIG. 1. Le dispositif est constitué d'une cuve cylindrique qui reçoit deux barreaux cylindriques de diamètre différent. Le barreau de plus grand diamètre (GB) est animé en rotation, celui de petit diamètre (PB) est fixe, son rôle est de créer une seconde zone de cisaillement, la première se trouvant entre le barreau de grand diamètre et la paroi interne de la cuve.

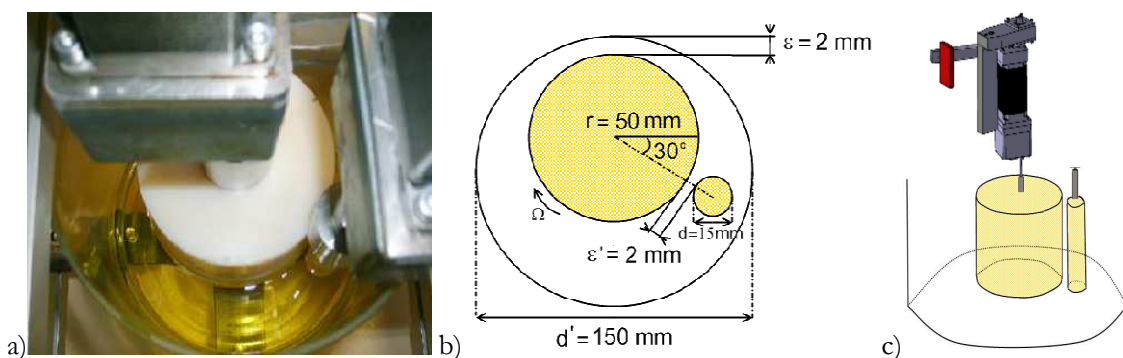


FIG. 1 – (a) Photo du mélangeur à deux barreaux (MDB-CUVE); (b) Coupe transversale du MDB-CUVE avec les dimensions des barreaux et des entrefers; (c) Vue 3D du MDB-CUVE équipé du système de mesure du couple.

Le protocole expérimental utilisé pour la fabrication de l'ETC H/E est le suivant. Tout d'abord, 400 mL d'huile de ricin sont introduits dans la cuve. Le GB est alors mis en rotation à vitesse constante égale à $\Omega = 90 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$. Ensuite, après 1 minute, 55 mL d'un mélange d'eau et d'agent tensioactif sont rapidement ajoutés dans le MDB-CUVE. Le pourcentage massique d'agent tensioactif dans l'eau est 15,9. L'émulsification commence au temps $t = 0 \text{ s}$ lorsque le mélange eau-agent tensioactif est introduit dans la cuve. Très rapidement (après quelques secondes), l'émulsification débute, des gouttelettes d'huile se forment dans la phase aqueuse et, graduellement toute l'huile de ricin finit par se disperser dans l'eau. La composition finale en masse de l'émulsion est la suivante : eau, 11%; huile de ricin, 87%; agent tensioactif, 2%.

2.1.2 Le procédé continu

Les caractéristiques géométriques du dispositif continu (MDB-CONT) sont données sur la FIG. 2. La section est cylindrique comme pour le MDB-CUVE. Le dispositif est positionné verticalement et l'écoulement est généré par gravitation.

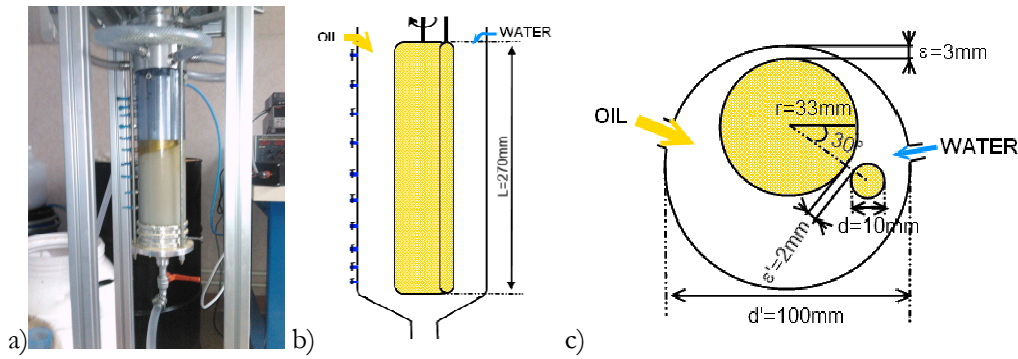


FIG. 2 – (a) Photo du dispositif émulsionneur continu à deux barreaux (MDB-CONT); (b) Vue longitudinale du MDB-CONT avec indication de sa longueur; (c) Coupe transversale du MDB-CONT avec les dimensions des éléments et des entrefers.

L'huile de ricin et la solution aqueuse d'agent tensioactif sont introduits simultanément et de façon continue dans l'émulsionneur. Les débits massiques de l'huile et de la solution aqueuse d'agent tensioactif ont été choisis de manière à obtenir une émulsion de composition identique à celle produite en cuve et avec un temps de séjour suffisamment long pour obtenir une émulsion stable en sortie de l'émulsionneur. Les débits massiques sont égaux à : $0,90 \text{ g.s}^{-1}$ pour l'huile et $0,13 \text{ g.s}^{-1}$ pour la solution aqueuse d'agent tensioactif.

Les entrefers barreau-barreau et barreau-cuve ainsi que la position angulaire du PB sont identiques pour les deux dispositifs et fixés respectivement à 2 mm, 3 mm et 30° . Aussi, la vitesse de rotation du GB est la même que celle choisie pour le procédé MDB-CUVE ($\Omega = 90 \text{ tr.min}^{-1}$). Egalement, comme pour le MDB-CUVE, un système de mesure de couple a été adapté sur le moteur du GB pour suivre l'évolution du couple résistant lors du processus d'émulsification. Le couple et la puissance nécessaires pour maintenir une vitesse de rotation constante lors de l'émulsification sont donnés par les relations :

$$C = F \cdot a \quad (1)$$

$$P = C \cdot \omega \quad (2)$$

avec F , la force mesurée en Newtons; a , la distance entre le capteur de force et l'axe du moteur ($a = 0,185 \text{ m}$); C , le couple (N.m); ω , la vitesse angulaire du GB (rad.s^{-1}); et P , la puissance (W). Durant les expériences, la température a été mesurée in situ et, comme dans le cas du MDB-CUVE, sa variation n'a pas excédé 10% de sa valeur initiale pour toutes les vitesses de rotation étudiées. Les émulsions ont été préparées à la température ambiante de la pièce ($18 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2 Les produits

De l'huile naturelle de ricin fournie par Seatons est utilisée. Elle a été choisie pour ses fortes masse volumique (990 kg.m^{-3}) et viscosité dynamique ($5,2 \text{ Pa.s}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$). L'agent tensioactif utilisé est le Triton X-405 (HLB = 17,9, produit par Sigma-Adrich). De l'eau déionisée, de conductivité électrique égale à $18,3 \text{ M}\Omega\text{-cm}$, est utilisée après filtrage à travers un filtre Millipore ($0,22 \text{ }\mu\text{m}$).

2.3 Détermination de la distribution de taille des gouttelettes

La distribution des tailles de gouttelettes a été obtenue par microscopie optique en suivant la méthode préconisée par Tcholakova *et al.* [12]. Les diamètres d'au moins 1000 gouttelettes ont été mesurés pour chaque prélèvement au sein des émulsions. Ainsi, les diamètres moyens $d_m = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$ et de Sauter

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \text{ ont pu être calculés ; } n_i, \text{ est le nombre de gouttelettes de diamètre } d_i.$$

2.4 Mesures rhéologiques

Les propriétés rhéologiques en régime stationnaire des ETC sous cisaillement ont été mesurées en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (Malvern Bohlin C-VOR 150) avec une géométrie de type cône-plan (diamètre 60 mm, angle du cône de 2°). Une gamme de vitesse de cisaillement de 0,1 à 100 s⁻¹ a été couverte. Avant chaque mesure on s'est assuré que le régime stationnaire était atteint. Les mesures sont faites pour des montées et descentes en contrainte. La température de l'échantillon a été fixée à 20,0 ± 0.1 °C, la régulation en température est assurée par un système de type Peltier.

3 Résultats et discussion

3.1 Temps d'émulsification (MDB-CUVE) et temps de séjour (MDB-CONT)

Le débit massique à la sortie du MDB-CONT a été mesuré par pesée en continu du fluide, il est égal à 3,7 kg.h⁻¹. Sachant que le volume utile du MDB-CONT est 1,15 L, il est possible de déterminer le temps de séjour moyen du fluide dans l'émulsifieur, celui-ci est proche de 18 minutes. A la sortie du dispositif nous vérifions par simple dilution d'un échantillon dans de l'eau que l'émulsion obtenue est bien du type H/E. Connaissant ce temps de séjour, une émulsion est fabriquée au sein du MDB-CUVE avec la procédure décrite précédemment, et après 18 minutes d'émulsification les échantillons sont analysés pour comparer les distributions de taille de gouttelettes, les évolutions de la viscosité dynamique en fonction du gradient de vitesse ainsi que les énergies par unité de volume avec celles obtenues pour le procédé continu (MDB-CONT).

3.2 Comparaison des distributions de taille des gouttelettes

Les distributions de taille des gouttelettes des émulsions fabriquées au sein des deux dispositifs sont de type unimodale et peuvent être représentées à l'aide de distributions log-normales. Pour les émulsions produites après 18 minutes, dans le MDB-CUVE, le nombre de gouttelettes (% en nombre) dont les diamètres sont compris entre 10 and 20 µm (cf. FIG. 3) est plus important que celui obtenu pour l'émulsion produite avec le MDB-CONT. Par conséquent, le diamètre moyen et le diamètre de Sauter obtenus pour les gouttelettes produites avec le MDB-CUVE après 18 minutes sont plus petits : $d_m=16$ µm et $d_{32}=30$ µm contre 23 µm et 40 µm pour ceux obtenus avec le MDB-CONT aussi pour 18 minutes d'émulsification.

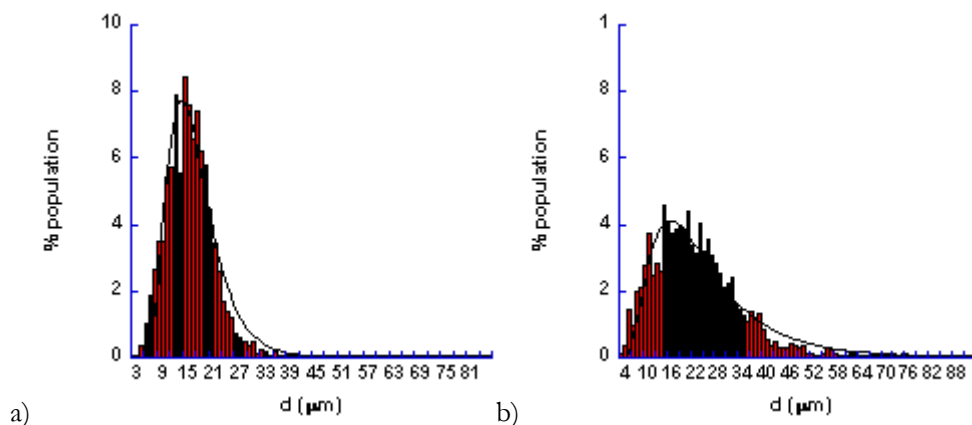


FIG. 3 – Distributions de taille des gouttelettes a) après 18 minutes d'émulsification dans le MDB-CUVE, b) à la sortie du MDB-CONT. Les interpolations (courbes noires) correspondent à des distributions de type log-normales.

3.3 Comparaison des viscosités des émulsions

Les différences observées au niveau des tailles de gouttelettes sont confirmées par les viscosités obtenues pour les deux émulsions (cf. FIG. 4). Effectivement, il a été montré que la viscosité dynamique des émulsions très concentrées de même composition est très dépendante de la distribution de taille des gouttelettes et de son diamètre moyen : la viscosité dynamique d'une ETC croît lorsque le diamètre moyen des gouttelettes décroît [13].

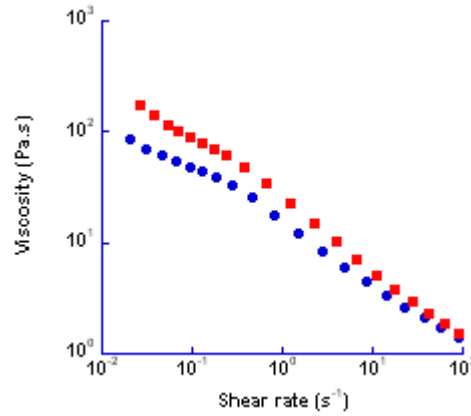


FIG. 4 – Comparaisons des évolutions des viscosités dynamiques en fonction du taux de cisaillement pour des émulsions obtenues après 18 minutes d'émulsification dans le MDB-CUVE (carrés) et le MDB-CONT (cercles).

3.4 Comparaisons énergétiques

Pour le dispositif MDB-CUVE, l'évolution de la puissance pendant l'émulsification a été décrite en détail dans nos travaux [1, 2]. L'énergie dépensée par unité de volume de phase dispersée (J.m^{-3}) au sein du MDB-CUVE, E_{V_d} peut être exprimée par l'équation :

$$E_{V_d}(t) = \frac{P_e(t - t_m) - \frac{P_e - P_m}{k} (\exp[-k(t - t_m)] - 1)}{V_d} \quad (3)$$

avec P_e , la puissance finale; k , la constante cinétique; t_m , le temps de macro-mélange; P_m , la puissance à la fin de la phase de macro-mélange; V_d , le volume de la phase dispersée (ici, le volume de l'huile); et t , le temps d'émulsification (ici 18 minutes).

Pour le MDB-CONT, la puissance P consommée lors de l'émulsification est constante dans le temps en régime d'écoulement établi, ainsi l'énergie par unité de volume peut être déterminée par la relation :

$$E_{V_d} = \frac{P}{\dot{V}_d} \quad (4)$$

avec \dot{V}_d , le débit volumique de la phase dispersée (huile de ricin).

Les valeurs des énergies par unité de volume obtenues pour fabriquer des émulsions stables avec les dispositifs discontinu en cuve MDB-CUVE et continu MDB-CONT, après 18 minutes d'émulsification, sont reportées dans le tableau 1.

	MDB-CUVE	MDB-CONT
Energie par unité de volume de phase dispersée (E_{V_d}) [$\times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$]	5,9	3,5

TAB. 1 – Comparaison des énergies par unité de volume de phase dispersée obtenues pour fabriquer des émulsions stables en utilisant les dispositifs MDB-CUVE et MDB-CONT, après 18 minutes d'émulsification (avec $\Omega = 90 \text{ tr.mn}^{-1}$).

L'énergie par unité de volume E_{V_d} obtenue pour le MDB-CONT est plus petite que celle obtenue pour le MDB-CUVE. Cependant, nous devons prendre en compte le fait que les émulsions produites dans les deux dispositifs au bout de 18 minutes ne sont pas identiques (i.e. celle produite dans le MDB-CUVE est plus visqueuse). Par contre, un procédé discontinu nécessite une énergie supplémentaire pour vider la cuve remplie par l'émulsion fabriquée à la fin du temps d'émulsification choisi avant de la remplir à nouveau pour débiter une nouvelle phase d'émulsification. Pour le procédé continu, la phase d'établissement du régime continu dure seulement 30 minutes, après cette période transitoire, l'émulsion peut être fabriquée de manière

continue, infiniment si les conditions expérimentales ne changent pas et si l'alimentation en huile et en solution aqueuse d'agent tensioactif est assurée.

4 Conclusion

Pour beaucoup de sociétés qui fabriquent des émulsions concentrées, convertir un procédé discontinu en un procédé continu est un vrai défi. Dans ce travail, pour cette application de fabrication d'émulsions très concentrées huile/eau, nous avons prouvé que cela est possible. Un rapport des viscosités de la phase dispersée (huile de ricin) sur la phase continue (eau) égal à $\eta_d/\eta_c = 5200$ est considéré alors que les masses volumiques sont proches $\rho_d/\rho_c = 0,99$. La proportion volumique de phase interne dispersée est de 87%, l'agent tensioactif utilisé est non-ionique (Triton X405) et son pourcentage massique dans l'eau est égal à 15,9.

A la fin de la phase d'émulsification considérée, pour le même temps (18 minutes), les ETC obtenues dans le MDB-CUVE ont un diamètre moyen légèrement supérieur ($d_m = 23 \mu\text{m}$ contre $d_m = 16 \mu\text{m}$ pour l'émulsification dans le MDB-CONT). Les énergies par unité de volume obtenues pour la fabrication des émulsions pour un même temps sont comparables ($3,5 \cdot 10^6 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le MDB-CONT contre $5,6 \cdot 10^6 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le MDB-CUVE). De plus, il serait aussi nécessaire pour établir une comparaison énergétique complète, de considérer les opérations supplémentaires de vidange, obligatoires pour produire de manière répétée des émulsions au sein du MDB-CUVE. Avec le MDB-CONT, par contre, une émulsion homogène avec des propriétés uniformes peut être produite de manière continue.

Remerciements

Nous tenons particulièrement à remercier Eric Normandin de la Cellule Innov'Adour de l'UPPA pour la réalisation de toute l'instrumentation des prototypes. La Communauté d'Agglomération de Pau Pyrénées (CDAPP) est aussi vivement remerciée pour le financement de la thèse de Sylvain Caubet.

Références

- [1] Caubet S., Le Guer Y., Grassl B., El Omari K., and Normandin E. A low-energy emulsification batch mixer for concentrated oil-in-water emulsions, *AIChE Journal*, 57, 1, 27-39, 2011.
- [2] Caubet S. Procédés basse-énergie pour la production d'émulsions très concentrées huile dans eau : caractérisation, intensification et applications. Thèse de Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, décembre 2010.
- [3] Fournanty, S., Le Guer, Y., El Omari, K., and Dejean, J. (2008) Laminar flow emulsification process to control the viscosity reduction of heavy crude oils, *Journal of Dispersion Science and Technology* 29, 1355-1366.
- [4] Krafft M. and Riess J. Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution, *Biochimie* 80, 489-514, 1998.
- [5] Magdassi S. Delivery systems in cosmetics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123, 671-679, 1997.
- [6] Babak V. and Stébé M. Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23, 1-22, 2002.
- [7] Gingras J. P., Fradette L., Tanguy P., and Jorda E. Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1818-1825, 2007.
- [8] Karbstein H. and Schubert H. (1995) Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water-emulsions, *Chemical Engineering and Processing* 34, 205-211.
- [9] Stang M., Schuchmann H. and Schubert H. Emulsification in high-pressure homogenizers, *Engineering in Life Sciences* 1, 151-157, 2001.
- [10] Gingras J. P., Fradette L., Tanguy P. and Bousquet J. Inline bitumen emulsification using static mixers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 2618-2627, 2007.
- [11] Salager J., Forgiarini A., Márquez L., Peña A., Pizzino A., Rodriguez M. and Rondon-Gonzalez M. Using emulsion inversion in industrial processes, *Advances in Colloid and Interface Science* 108, 259-272, 2004.
- [12] Tcholakova S., Denkov N. D. and Danner T. Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow, *Langmuir* 20, 7444-7458, 2004.
- [13] Princen H. M. and Kiss A. D. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. 4. An experimental-study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions., *Journal of Colloid and Interface Science* 128, 176-187, 1989.