



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*  
**Discipline ou spécialité :** *Génie des Procédés et de l'environnement*

---

**Présentée et soutenue par** *Theron Félicie*  
**Le 10 décembre 2009**

**Titre :** *Conception et mise en œuvre d'un procédé intensifié continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale*

### JURY

---

*Michel Cabassud (Examineur)*  
*Laurent Falk (Examineur)*  
*Patrick Farquet (Examineur)*  
*Nathalie Le Sauze (Directrice de Thèse)*  
*Timothy McKenna (Rapporteur)*  
*Denis Poncelet (Rapporteur)*  
*Alain Ricard (Co-encadrant)*  
*Catherine Xuereb (Examinatrice)*

---

**Ecole doctorale :** *Mécanique, Energétique, Génie civil, et Procédés (MEGEP)*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse*  
**Directeur(s) de Thèse :** *Le Sauze Nathalie*





# *REMERCIEMENTS*

Pour ces trois années toulousaines très enrichissantes je tiens à remercier de nombreuses personnes.

Tout d'abord je remercie ma Directrice de thèse Nathalie Le Sauze pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse. Je la remercie également pour m'avoir laissée libre des orientations à donner à mes travaux sur nombres d'aspects. Je n'oublierai pas son soutien et son aide pour les manips délicates de notre projet.

Je tiens également à remercier mon co-encadrant Alain Ricard pour ses conseils avisés et son calme lors des moments difficiles.

Je remercie les membres du jury pour l'attention qu'ils ont prêté à mes travaux. Merci à Messieurs Denis Poncelet et Timothy McKenna qui en tant que Rapporteurs ont su poser des questions ouvrant de larges perspectives sur ce vaste sujet. Merci également à Monsieur Laurent Falk, Président du jury, pour la justesse de ses remarques. Merci à Monsieur Patrick Farquet pour son expertise sur les mélangeurs statiques mais également pour sa vue d'ensemble du projet. Enfin merci à Michel Cabassud et Catherine Xuereb pour leurs conseils avisés durant mon travail.

Je souhaite également remercier nos partenaires de la société Sulzer Messieurs Nising, Hirschberg et Farquet pour nous avoir fourni les mélangeurs statiques. Je remercie tout particulièrement Monsieur Nising pour nous avoir aidés tout au long de la thèse dans la conception de notre procédé, ainsi que pour son expertise scientifique.

Je voudrais remercier le staff technique du laboratoire. Ses membres sont non-seulement très compétents mais également disponibles et surtout agréables au quotidien. Ainsi je remercie Jacques Labadie et Lucien Pollini qui tour à tour m'ont aidé à concevoir mes différents pilotes. Jean-Louis Nadalin puis Franck Dunglas ont toujours été là pour m'aider au montage de mes pilotes. Grâce à Franck mes compétences techniques se sont largement améliorées, et je ne parle pas des nombreux fous rires partagés durant les manips avec Zoé ! Je dois également beaucoup à Lahcen Fahri et Ignace Coghe, qui ont eux aussi la langue bien pendue. Ignace / James Bond n'a pas son pareil pour I-MA-GER les manips, et m'a appris à faire le zéro des capteurs de pression mieux que personne. Merci également à Alec Maunoury pour son aide technique précieuse ainsi que ses conseils.

Je remercie beaucoup également Christine Rey-Rouch, Marie-Line Pern, Marie-Line de Solan et Jean-François Blanco pour leur aide précieuse concernant les aspects analytiques de mes travaux. Christine, j'attends encore mon diplôme d'utilisatrice du granulomètre, mais

je me console avec celui de la DSC. Je suis également très reconnaissante envers Christine et Marie-Line de Solan qui m'ont énormément soutenue et écoutée.

Je remercie Sylvie Schétrite pour son aide dans le cadre de l'aventure « Ultrasizer » de ma thèse. Je la remercie également beaucoup pour son soutien et sa bonne humeur.

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe Agitation Catherine Xuereb, Martine Poux, Joël Bertrand, Joël Aubin et Karine Loubière. Je les remercie de m'avoir impliquée dans le cadre des formations organisées par l'équipe sur le mélange. Ces formations m'ont donné l'occasion de donner mes premiers vrais cours. Je remercie également les membres de l'équipe pour leur soutien en fin de thèse.

Je souhaite remercier très fort les précieux collègues doctorants et stagiaires de l'équipe agitation qui m'ont rendus ces trois ans très riches. Merci à Jean-Phi pour ses précieux conseils et sa bienveillance qui m'ont mise en confiance lors du début de thèse. Un grand merci à Patricia pour sa bonne humeur et pour m'avoir initiée avant l'heure à la panique de fin de thèse. Merci à Greg pour les bons moments du quotidien. Je remercie également Norbert pour ses conseils et son soutien en fin de thèse alors que nous terminions en même temps. Je remercie énormément celles qui m'ont entourée et beaucoup soutenue à la fin de la thèse : Emeline Lobry, Tanya Matova et Miruna Bodoc. Merci à Emeline, ma nouvelle colocatrice de bureau, pour son dynamisme, sa bonne humeur, et son enthousiasme communicatif. J'ai beaucoup aimé travailler en collaboration avec Emeline. Merci à Tanya pour ses encouragements et ses attentions. Merci à Miruna pour son calme et ses sourires.

Ces travaux de thèse ont été enrichis par le travail avec mes deux stagiaires Abdesslem Jeddidi et Vincent Cadoret. Le travail en équipe est une grande chance de progresser collectivement et de se remettre sans cesse en question.

Je voudrais également remercier Zoé Anxionnaz pour m'avoir permis de mettre en œuvre la partie réactive du procédé en milli-réacteurs Deanhex. Le fait de travailler en binôme s'est montré non seulement particulièrement riche mais également enthousiasmant. Les réunions avec Michel Cabassud m'ont permis de découvrir la thématique des réacteurs intensifiés et d'ouvrir de nouvelles perspectives relatives à mon procédé.

Le quotidien au laboratoire nous est rendu particulièrement agréable grâce à tout les gens que l'on côtoie tous les jours. Merci à Claudine, Maria, Georgette, Jocelyne, Dany, Bernard, Alain,...

Durant ces trois années de thèse j'ai particulièrement apprécié les périodes dédiées à l'enseignement qui m'ont amenées à travailler à l'ENSIACET et au CPP de Toulouse. J'ai été particulièrement touchée de l'accueil que j'ai reçu au CPP où règne une ambiance très familiale. Un grand merci à Nathalie Beltran-Puel pour tout le temps qu'elle m'a consacré et pour son soutien. Merci également à Loïc Lacroix qui m'a bien aidé lors de mon démarrage des enseignements et pour ses conseils. Merci beaucoup à Sébastien pour sa bonne humeur et son aide précieuse pendant les TP. Enfin un grand merci à Monsieur Petitprez pour son attention et sa disponibilité.

J'ai bien apprécié le travail en équipes à l'ENSIACET pour mes différents enseignements. Un grand merci à Carole Coufort, Séverine Camy et Anne-Marie Billet pour leurs conseils, leur soutien et leur gentillesse.

Je souhaiterais remercier profondément mes collègues doctorants et post-doctorants avec qui j'ai partagé ces trois ans. Il règne une très bonne ambiance entre les doctorants au LGC qui nous confère un cadre de travail très agréable. Merci beaucoup à Amélie Pouplin,

Nicolas Abi Chebel, Edgard Tavares Dos Santos, Zoé Anxionnaz, Mallorie Tourbin (que j'ai connue doctorante), Soualo Ouattara, Julien Levèque, Alain Marcati, Marianne Le Bigaut,...

En fin je voudrais remercier les membres de ma famille pour leur compréhension et leur soutien durant ces trois années, et Ilyes pour sa patience et ses conseils que têtue je n'écoutais pas toujours.



# *RESUME*

De nombreux produits encapsulés sont utilisés dans la vie quotidienne. Crèmes cosmétiques, peintures, et pesticides en sont quelques exemples. De nos jours, de plus en plus de technologies innovantes mettent en jeu des substances encapsulées. La microencapsulation a permis à de nouveaux « textiles intelligents » de voir le jour, tels que les textiles sur lesquels sont fixées des microcapsules qui libèrent un principe actif amincissant, odorant, hydratant ou encore répulsif pour les insectes.

Les microcapsules sont des produits à forte valeur ajoutée, dont les propriétés sont nombreuses, et délicates à maîtriser toutes à la fois. Si l'étape de formulation a pour objectif de trouver la recette optimale pour répondre le mieux possible au cahier des charges, le type de procédé de fabrication choisi doit garantir une production homogène dans le temps, sans écarts par rapports aux propriétés attendues.

L'objectif de ces travaux est de proposer une alternative continue aux procédés batch traditionnellement mis en œuvre pour l'encapsulation par polycondensation interfaciale, coûteux en termes d'investissement et de frais de fonctionnement.

L'encapsulation par polycondensation interfaciale est constituée d'une étape d'émulsification suivie d'une étape réactive. Nous proposons un procédé découplant ces deux étapes grâce à deux technologies adaptées aux contraintes hydrodynamiques respectives de chaque étape. Cette étude est réalisée sur la base d'un système modèle espèce encapsulée / membrane polymérique.

L'étape d'émulsification est réalisée en mélangeurs statiques en régime turbulent. Des mesures de pertes de charge en écoulements monophasiques ont permis de mettre en évidence l'apparition de ce régime et d'établir des corrélations représentant ces pertes de charge à travers l'emploi des nombres adimensionnels que sont le nombre de Reynolds et le facteur de friction. Concernant l'émulsification, nous évaluons l'influence de différents paramètres sur les performances de l'opération en termes de tailles de gouttes obtenues en fonction du coût énergétique. Nous comparons également les performances de trois designs de mélangeurs statiques commercialisés par la société Sulzer, et corréons les résultats obtenus en termes de diamètres moyens de Sauter en fonction des nombres de Reynolds et de Weber.

L'étape réactive est tout d'abord mise en œuvre en réacteur agité afin d'étudier la cinétique de la réaction, et d'acquérir des temps de réactions qui permettent par la suite de dimensionner le réacteur continu. Enfin cette étape est réalisée dans deux types de réacteurs continus : le réacteur Deanhex, développé et étudié par Anxionnaz *et al.* (2009), ainsi qu'un réacteur tubulaire en serpent. Cette dernière étude consiste d'une part à valider le passage au continu à travers la conservation de la granulométrie des gouttelettes de l'émulsion durant la réaction, et la conservation de la vitesse apparente de la réaction. Enfin, les conditions hydrodynamiques favorables présentées par les réacteurs continus permettent d'apporter de



nouvelles voies d'intensification au procédé en augmentant d'une part la concentration en capsules dans le réacteur, et en s'affranchissant de l'emploi du tensioactif utilisé pour stabiliser les gouttes de l'émulsion.

Ce procédé, proposé pour la production en continu de microcapsules, offre une amélioration en termes de qualité du produit et de coût par rapport aux procédés traditionnels en batch mis en œuvre dans l'industrie.

**Mots clés :** microencapsulation, polycondensation interfaciale, émulsification, mélangeur statique, hydrodynamique, intensification des procédés





# *SOMMAIRE*

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>5</b>
<b>I. L'ENCAPSULATION PAR POLYMERISATION INTERFACIALE</b>	<b>6</b>
I.A. INTRODUCTION	6
I.B. LES APPLICATIONS DE L'ENCAPSULATION	8
I.C. LES DIFFERENTS PROCEDES D'ENCAPSULATION	9
I.D. L'ENCAPSULATION PAR POLYCONDENSATION INTERFACIALE	10
<b>II. UTILISATION DES MELANGEURS STATIQUES POUR L'EMULSIFICATION EN REGIME TURBULENT</b>	<b>19</b>
II.A. INTRODUCTION	19
II.B. PERTES DE CHARGE DANS LES MELANGEURS STATIQUES	30
II.C. EMULSIFICATION EN REGIME TURBULENT EN MELANGEURS STATIQUES	36
<b>III. STRATEGIE SCIENTIFIQUE</b>	<b>50</b>
III.A. LES CONTRAINTES A RESPECTER	50
III.B. CHOIX D'UN SYSTEME MODELE	50
III.C. METHODOLOGIE	52
<b>CHAPITRE II</b>	<b>55</b>
<b>I. DESCRIPTION DES PILOTES UTILISES POUR LES DIFFERENTES ETAPES DE L'ETUDE</b>	<b>56</b>
I.A. LA CUVE AGITEE POUR L'EMULSIFICATION EN BATCH	56
I.B. LES MELANGEURS STATIQUES	57
I.C. COUPLAGE MELANGEUR STATIQUE - CUVE AGITEE POUR L'ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE POLYCONDENSATION INTERFACIALE	61
I.D. COUPLAGE MELANGEUR STATIQUE – REACTEUR CONTINU POUR LA MISE EN ŒUVRE DE L'ENCAPSULATION EN CONTINU	64
<b>II. LES ASPECTS ANALYTIQUES</b>	<b>68</b>
II.A. CARACTERISATION DES GOUTTELETTES D'EMULSIONS ET DES MICROCAPSULES	68
<b>CHAPITRE III</b>	<b>73</b>
<b>I. PERTES DE CHARGE GENEREES PAR UN ECOULEMENT MONOPHASIQUE</b>	<b>74</b>
I.A. EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE LINEAIRE EN FONCTION DU NOMBRE D'ELEMENTS	74
I.B. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS A CEUX DE LA LITTERATURE	83

I.C. INFLUENCE DE LA PRESENCE DES MELANGEURS STATIQUES DANS UN TUBE DANS LE CAS D'ÉCOULEMENT TURBULENTS MONOPHASIQUES .....	86
<b>II. PERTES DE CHARGE GÉNÉRÉES PAR LA DISPERSION LIQUIDE LIQUIDE .....</b>	<b>86</b>
II.A. ÉVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE LINÉAIRE EN FONCTION DU NOMBRE D'ÉLÉMENTS.....	86
II.B. MODÉLISATION DES PERTES DE CHARGE GÉNÉRÉES PAR L'ÉCOULEMENT DIPHASIQUE .....	88
<b><u>CHAPITRE IV .....</u></b>	<b><u>91</u></b>
<b>I. INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES.....</b>	<b>92</b>
I.A. LES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS .....	92
I.B. FIABILITÉ DES ANALYSES GRANULOMÉTRIQUES .....	94
I.C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHASE DISPERSÉE.....	100
I.D. INFLUENCE DES PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES .....	101
<b>II. CORRELATION DES RÉSULTATS .....</b>	<b>112</b>
II.A. VALIDATION DE LA LOI DE SPROW.....	112
II.B. VALIDATION DE LA THÉORIE DE LA TURBULENCE DE KOLMOGOROFF .....	114
II.C. COMPARAISON DES RÉSULTATS À CEUX DE LA LITTÉRATURE .....	117
II.D. LES CORRELATIONS EMPLOYÉES POUR PRÉDIRE LES TAILLES DE GOUTTES .....	118
<b>III. COMPARAISON ÉNERGÉTIQUE MELANGEURS STATIQUES - CUVE AGITÉE .....</b>	<b>123</b>
<b><u>CHAPITRE V .....</u></b>	<b><u>127</u></b>
<b>I. CARACTÉRISATION DES MICROCAPSULES .....</b>	<b>129</b>
I.A. PROPRIÉTÉS GRANULOMÉTRIQUES DES MICROCAPSULES .....	129
I.B. PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES MICROCAPSULES .....	135
<b>II. TRAITEMENT DES RÉSULTATS CINÉTIQUES.....</b>	<b>136</b>
II.A. FIABILITÉ DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE DE SUIVI DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION ....	137
II.B. RÉGIME DE RÉACTION .....	139
II.C. INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR LA VITESSE DE RÉACTION .....	141
<b>III. ÉMULSIFICATION ET ENCAPSULATION SIMULTANÉES .....</b>	<b>143</b>
<b><u>CHAPITRE VI .....</u></b>	<b><u>149</u></b>
<b>I. UTILISATION DU RÉACTEUR DEANHEX .....</b>	<b>151</b>
I.A. PASSAGE DU BATCH AU CONTINU.....	151
I.B. AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION EN CAPSULES .....	158
I.C. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CINÉTIQUE DE RÉACTION .....	160
I.D. LA MONTEE EN ÉCHELLE .....	162
<b>II. UTILISATION DU RÉACTEUR TUBULAIRE ENROULÉ EN SERPENTIN .....</b>	<b>165</b>
II.A. COMPARAISON DE LA CONVERSION EN HMDA DANS LE RÉACTEUR AUX DONNÉES CINÉTIQUES BATCH.....	165
II.B. ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DES CAPSULES PENDANT LA RÉACTION	166
<b>III. LES AMÉLIORATIONS APPORTÉES PAR LE PASSAGE AU CONTINU .....</b>	<b>169</b>
III.A. EXPÉRIENCES SANS TENSIOACTIF .....	169
III.B. AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION EN CAPSULES .....	175
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	 179
ANNEXES .....	183
NOMENCLATURE .....	199
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	203

# *INTRODUCTION GENERALE*

De nombreux produits encapsulés sont utilisés dans la vie quotidienne. Crèmes cosmétiques, peintures, et pesticides en sont quelques exemples. De nos jours, de plus en plus de technologies innovantes mettent en jeu des substances encapsulées. La microencapsulation a permis à de nouveaux « textiles intelligents » de voir le jour, tels que les textiles sur lesquels sont fixées des microcapsules qui libèrent un principe actif amincissant, odorant, hydratant ou encore répulsif pour les insectes.

L'augmentation du nombre d'applications de la microencapsulation depuis les années 1950 a engendré une intensification des recherches concernant la variété de substances encapsulées ainsi que les techniques de synthèses de ces microcapsules. Ces investigations ont également permis d'obtenir des microcapsules de plus en plus petites, atteignant ainsi l'ordre du nanomètre.

Les microcapsules sont des produits à fortes valeur ajoutée, dont les propriétés sont nombreuses, et délicates à maîtriser toutes à la fois. Si l'étape de formulation a pour objectif de trouver la recette optimale pour répondre le mieux possible au cahier des charges, le type de procédé de fabrication choisi doit garantir une production homogène dans le temps, sans écarts par rapports aux propriétés attendues.

Les procédés batch actuellement mis en œuvre industriellement, sont réalisés dans des réacteurs de grands volumes. Ces procédés sont donc coûteux en termes d'investissements et de fonctionnement.

Le passage au continu permet dans bien des cas de répondre aux problématiques précédemment citées. En effet, parmi les bénéfices d'une telle transition on trouve de meilleurs rendements, la diminution des frais d'investissement et de fonctionnement, une meilleure reproductibilité et des problèmes liés à la montée en échelle moins importants que dans le cas de procédés batch.

Ces travaux ont donc pour objectif principal de proposer un procédé continu d'encapsulation par polycondensation interfaciale. Le continu est bien adapté à ce type de réactions, qui présentent des cinétiques rapides. Les réactions sont généralement mises en œuvre à température ambiante, et ne présentent pas de dégagement de chaleur notable. On n'a donc pas à faire face à des problèmes de sécurité lors de la conception d'un nouveau procédé.

A travers le passage d'un procédé batch à un procédé continu nos travaux s'inscrivent dans la thématique plus large de l'intensification des procédés. Le mode d'intensification

choisi concerne ici les équipements choisis en fonction des conditions hydrodynamiques requises pour chaque étape.

L'encapsulation par polycondensation interfaciale se décompose en deux étapes : une étape d'émulsification, suivie d'une étape de polycondensation à l'interface des gouttelettes. Nous avons choisi de réaliser la première étape en mélangeur statique, l'étape réactive étant mise en œuvre dans un milliréacteur puis dans un réacteur tubulaire en serpent.

Dans le Chapitre I, nous présentons une synthèse bibliographique des applications de l'encapsulation. Puis nous détaillons le principe de l'encapsulation par polycondensation interfaciale. Nous attachons un intérêt tout particulier à l'aspect cinétique de la réaction, dans la mesure où cette dernière doit être bien connue pour envisager le passage au continu.

Dans ce chapitre, nous présentons également le principe de l'émulsification en mélangeurs statiques. Cette étape est primordiale au sein du procédé d'encapsulation dans la mesure où elle permet de contrôler la taille finale des microcapsules.

Le passage au continu doit être mis en œuvre en ayant au préalable identifié les bénéfices pouvant en être retirés. C'est pourquoi après avoir effectué une synthèse bibliographique sur les deux étapes du procédé envisagé, nous avons souhaité présenter la stratégie scientifique adoptée dans le cadre de nos travaux.

Dans le Chapitre II, nous décrivons les différents pilotes utilisés dans le cadre de nos travaux, ainsi que les méthodes mises en œuvre pour l'acquisition des différentes données souhaitées.

Dans le cadre de l'emploi des mélangeurs statiques pour l'étape d'émulsification, nous caractérisons dans le Chapitre III les pertes de charges générées par les différents designs de mélangeurs testés lors de l'écoulement en régime turbulent de fluides monophasiques, et de l'émulsion mise en jeu dans notre système modèle. Cette étude nous permet de mettre en évidence l'apparition du régime turbulent dans les mélangeurs statiques.

L'étape d'émulsification en mélangeur statique est étudiée dans le Chapitre IV, et permet de comparer les performances de nos trois designs. Nous attachons un intérêt tout particulier à l'influence de certains paramètres sur les tailles de gouttes obtenues, et à la modélisation des résultats. Dans le cadre de l'intensification des procédés, les mélangeurs statiques sont généralement cités car ils permettent de réduire les coûts de fonctionnement par rapport à la cuve agitée. Pour illustrer cet avantage, nous présentons une comparaison énergétique entre les mélangeurs statique et la cuve agitée pour l'émulsification de notre système modèle.

Avant de mettre en œuvre l'encapsulation en continu, nous présentons dans le Chapitre V une étude cinétique de la réaction de polycondensation en batch. Pour cette étude, nous découplons le procédé en deux étapes en réalisant l'émulsification en mélangeurs statiques. Ce procédé semi-continu permet donc, outre l'acquisition de données sur la cinétique de réaction, d'évaluer les éventuels problèmes liés au transport de l'émulsion entre la sortie du mélangeur statique et le réacteur.

Ces données cinétiques nous permettent d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la cinétique apparente de la réaction. Ces résultats sont également nécessaires pour dimensionner les réacteurs continus utilisés par la suite.

Dans le Chapitre VI nous présentons les résultats issus de la mise en œuvre du procédé d'encapsulation en continu, en termes de cinétique et de répartition granulométrique des

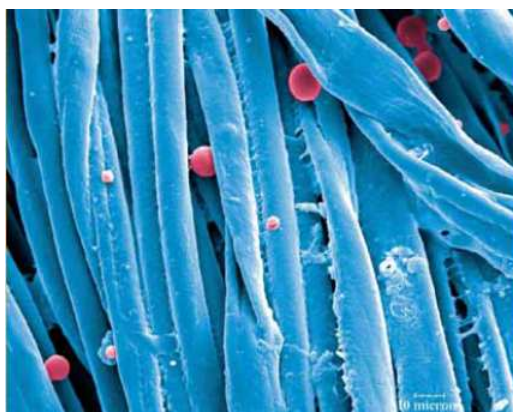
capsules. Nous présentons également de nouvelles voies d'intensification permettant d'augmenter le rendement du procédé, et de diminuer les coûts de fonctionnement.





# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



Ces travaux s'attachent à la conception, la mise en œuvre et l'intensification d'un procédé continu d'encapsulation par polycondensation interfaciale. Le procédé proposé se décompose en deux étapes, une étape d'émulsification, réalisée en mélangeurs statiques, suivie d'une étape réactionnelle mise en œuvre dans deux types de réacteurs continus.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps une synthèse bibliographique sur les différentes techniques d'encapsulation, en nous focalisant sur la méthode de polycondensation interfaciale. Nous détaillons également les mécanismes intervenant dans le cadre de ce type de réactions, ainsi que les aspects relatifs à leurs cinétiques.

Puis, nous proposons une étude bibliographique sur l'emploi des mélangeurs statiques pour l'émulsification.

Enfin nous présentons la stratégie scientifique adoptée à partir des informations recueillies dans la bibliographie pour mener à bien le passage au continu de l'encapsulation par polycondensation interfaciale.

## I. L'encapsulation par polymérisation interfaciale

### I.A. Introduction

#### I.A.1) Qu'est-ce que l'encapsulation ?

*La microencapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de microparticules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active (Richard et Benoit, 2000). La terminologie « microcapsules » sous entend des entités dont le diamètre est compris entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ . Le terme nanocapsules est réservé aux capsules dont la taille est inférieure au micron.*

Comme le précisent Boh et Sumiga (2008), la substance encapsulée peut se présenter sous la forme de fines particules de solide divisé, d'un liquide, ou encore d'un composé gazeux.

La microcapsule permet de préserver la substance encapsulée sous la forme d'un état finement divisé, et de la relarguer dans les conditions souhaitées. L'encapsulation d'un liquide permet de convertir ce liquide sous la forme d'une poudre solide, tout en préservant sa réactivité à l'état liquide. De ce fait, l'encapsulation facilite la manipulation de réactifs liquides, et permet de ne démarrer la réaction chimique visée que quand la capsule est rompue (Finch et Bodmeier, 2005).

Le fait d'encapsuler une substance peut permettre d'augmenter sa densité, ou encore de la diminuer en incluant de l'air dans la capsule. Un solide dense peut ainsi être converti en un produit flottant dans l'eau.

L'encapsulation présente également un intérêt particulier pour les différentes problématiques liées au stockage de certaines substances. En effet, le temps de stockage d'un composé volatil peut être augmenté de manière significative grâce à l'encapsulation. Les

microcapsules peuvent également protéger une substance des effets des rayons ultra violets, de l'humidité, ou encore de l'oxygène. Des réactions chimiques non souhaitées entre deux espèces peuvent être évitées en séparant physiquement les deux espèces par encapsulation. Enfin, des poudres finement divisée peuvent être encapsulées afin d'éviter d'éventuels problèmes d'agglomération.

### I.A.2) Microcapsules et microsphères

Les microparticules obtenues par microencapsulation peuvent se présenter sous deux types de morphologies distinctes :

- ✓ Les microsphères (cf. Figure I-1) qui sont des particules constituées d'un réseau macromoléculaire ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle se trouve finement dispersée la matière active. Cette dernière peut se présenter sous forme de fines particules solides ou encore de gouttelettes de solutions.
- ✓ Les microcapsules (cf. Figure I-2) qui sont des particules réservoirs constituées d'un cœur de matière active liquide ou solide, entourées d'une enveloppe solide continue de matériau enrobant (Richard et Benoit, 2000).

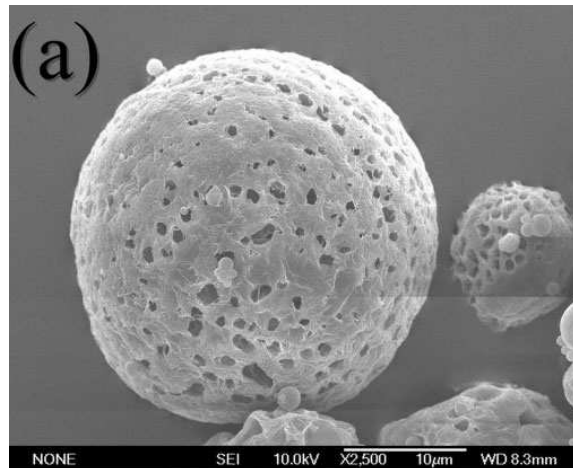


Figure I-1 : Image MEB d'une microsphère (Li *et al.*, 2009)

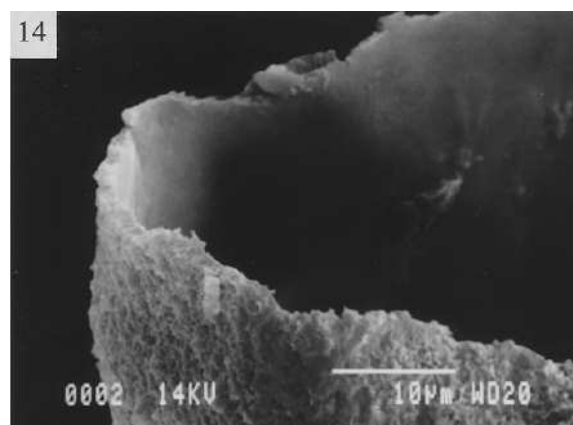


Figure I-2 : Exemple de microcapsule : image MEB de la structure externe et interne de la membrane polyuréthane d'une capsule cassée (Frère *et al.*, 1998)

### I.A.3) Modes de libération des principes actifs

Dans le cas de la majorité des applications de la microencapsulation, les substances actives sont dans un premier temps maintenues et protégées dans le cœur des microcapsules durant une période de temps définie, et dans un second temps sont soit libérées progressivement à travers la membrane selon une certaine vitesse de libération, soit libérées massivement en une seule fois. Dans ce cas la libération est déclenchée par un procédé assurant une libération spécifique.

## I.B. Les applications de l'encapsulation

La fabrication de capsules renfermant des colorants pour la préparation de papiers permettant la duplication sous faible pression, à la fin des années 1950, est la première application industrielle de la microencapsulation. Puis les recherches dans le domaine de l'encapsulation se sont intensifiées, afin de développer de nouvelles technologies d'encapsulation, d'encapsuler de nouveaux composés, et de proposer de nouveaux matériaux enveloppants, comme par exemple des polymères biocompatibles pour le domaine médical (Vandamme *et al.*, 2007).

On trouve désormais des applications de la microencapsulation dans de nombreux domaines industriels, listés dans le tableau suivant, dans lequel sont également précisés des exemples de composés encapsulés.

Domaine industriel	Exemples de composés encapsulés
Pharmacie et médical	Antibiotiques, contraceptifs, enzymes, vaccins, bactéries, vitamines, minéraux, antigènes, anticorps...
Cosmétique	Parfums, huiles essentielles, anti transpirants, agents bronzants, crèmes solaires, colorants capillaires, baumes démêlants, mousses à raser...
Alimentaire	Huiles essentielles, graisses, épices, arômes, vitamines, minéraux, colorants, enzymes, levures, micro organismes...
Agriculture	Herbicides, insecticides, engrais, répulsifs, hormones végétales...
Biotechnologie	Enzymes immobilisées, microorganismes, cellules vivantes, cellules artificielles, cultures tissulaires, composés nutritionnels...
Chimie	Catalyseurs, enzymes, additifs pour plastiques, eau (plâtre et béton), inhibiteurs de corrosion, retardateurs d'incendie, colorants et pigments, agents UV protecteurs, parfums, huiles essentielles, agents lubrifiants...
Détergents	Adoucissants, antistatiques, agents décolorants, agents moussants, silicones, cires, détachants...
Textile	Colorants, parfums, pigments, bactéricides, fongicides, répulsifs d'insectes, agents antistatiques, retardateurs d'incendie, agents imperméabilisants, adhésifs, composés bioactifs médicaux, composés bioactifs cosmétiques
Graphismes et impression	Colorants, pigments, parfums, révélateurs, cristaux liquides, toners, composés photosensibles...
Photographie	Halogénures d'argent, pigments, colorants, composés photopolymérisables, révélateurs pour photographies couleurs, plastifiants...
Electronique	Cristaux liquides, matériaux semi-conducteurs, adhésifs, agents de séchage, retardateurs de flammes, antistatiques...
Traitement des déchets	Microorganismes, substrats, détoxifiants, déchets liquides (solidification), déchets industriels à risques, déchets radioactifs...

Tableau I-1 : d'après Finch et Bodmeier (2005), Madene *et al.* (2006), Vandamme *et al.* (2007)

## I.C. Les différents procédés d'encapsulation

Les différentes méthodes de microencapsulation peuvent être classifiées selon différents critères. Richard et Benoit (2000) proposent quatre manières différentes de classer les méthodes d'encapsulation :

- ✓ Les procédés peuvent être classés selon l'emploi ou non de solvant organique, certaines techniques telles que la coacervation complexe utilisant des fluides supercritiques.
- ✓ La nature du milieu dispersant peut également servir de base à une classification : il peut être liquide (polycondensation interfaciale, coacervation, ...), gazeux (spray drying, enrobage en lit fluidisé, ...), ou encore à l'état supercritique (séparation de phase, ...).
- ✓ La famille à laquelle appartient le composé employé pour obtenir la capsule peut également permettre de classer les modes d'encapsulation : peuvent être utilisés des polymères préformés (coacervation, ...), des lipides (spray-congealing, ...), ou encore des monomères (polycondensation interfaciale, polymérisation en milieu dispersé, ...).
- ✓ Enfin, une dernière classification repose sur la nature du principe selon lequel est réalisée la microencapsulation : on distingue les procédés physico-chimiques des procédés chimiques et mécaniques.

Les différentes méthodes d'encapsulation sont récapitulées dans le tableau présenté ci-dessous selon la dernière classification présentée précédemment.

Type de procédé	Mode d'encapsulation	Gamme de tailles de microcapsules obtenues	Types de produits obtenus
Procédés physico-chimiques	Séparation de phases ou coacervation (simple ou complexe)	2 – 1200 $\mu\text{m}$	Microcapsules Microsphères
	Evaporation – extraction de solvant	0,5 – 200 $\mu\text{m}$	Microsphères
	Gélification thermique d'émulsions (hot melt)		Microsphères
Procédés chimiques	Polycondensation interfaciale	2 – 2000 $\mu\text{m}$	Microcapsules
	Polymérisation interfaciale	2 – 2000 $\mu\text{m}$	Microcapsules
	Polymérisation en milieu dispersé par voie radicalaire ou anionique		Microsphères
Procédés mécaniques	Nébulisation/séchage (spray drying)	1 – 200 $\mu\text{m}$	Microsphères
	Gélification ou congélation de gouttes (priling)	200 – 800 $\mu\text{m}$	Microsphères
	Enrobage en lit fluidisé (spray-coating)	35 – 5000 $\mu\text{m}$	Microcapsules
	Extrusion/sphéronisation	$\geq 200 \mu\text{m}$	Microsphères

**Tableau I-2 : Classification des techniques d'encapsulation selon la nature du procédé (d'après Richard et Benoit, 2009, et Finch et Bodmeier, 2005)**

*Contrairement aux deux autres classes de techniques qui utilisent des agents enrobants préformés tels que des polymères ou des lipides, les procédés d'encapsulation « chimiques » reposent sur la formation in situ du matériau enrobant. Les composés de base sont des monomères.*

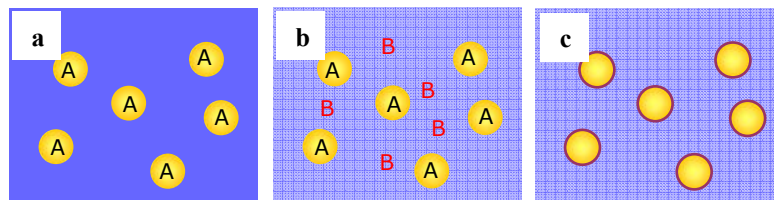
*Dans le cadre de nos travaux, le mode d'encapsulation retenu est la polycondensation interfaciale. Cette technique est décrite dans la partie qui suit.*

## I.D. L'encapsulation par polycondensation interfaciale

### I.D.1) Présentation de la technique

#### *I.D.1.a Principe de la polycondensation interfaciale*

La polycondensation interfaciale met en jeu 2 monomères ayant des groupes fonctionnels complémentaires (A et B), chacun soluble dans une des phases d'un système diphasique. L'encapsulation de principes actifs peut être réalisée par cette méthode via un protocole en deux étapes (cf. **Figure I-3**). Dans un premier temps une émulsion est préparée, la phase dispersée contenant l'espèce à encapsuler ainsi qu'un monomère. Puis cette émulsion est diluée afin d'apporter le second monomère en phase continue. La réaction démarre alors à l'interface des gouttelettes. On obtient en fin de réaction une membrane à l'interface des gouttelettes qui renferment l'espèce à encapsuler.



**Figure I-3 : Schéma de principe de la microencapsulation par polycondensation interfaciale : (a) Obtention d'une émulsion avec un monomère A dans les gouttelettes ; (b) Dilution de l'émulsion avec un monomère B dans la phase continue ; (c) Polycondensation des monomères A et B à l'interface des gouttelettes pour former la membrane des microcapsules**

Cette méthode est largement décrite par Morgan et Kwolek (1959), Wittbecker et Morgan (1959) et Deasy (1984). Elle s'applique à des solutions de matières actives, aussi bien organiques qu'aqueuses. Ainsi, lorsque la matière active est organosoluble, l'émulsion préparée dans un premier temps est de type directe huile dans eau, et lorsque la matière active est hydrosoluble, l'émulsion préparée est de type indirecte eau dans huile.

La gamme de taille des microcapsules préparées par ce type de procédé varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. La taille des capsules obtenues en fin de réaction dépend directement de la taille des gouttelettes de l'émulsion formée dans un premier temps. Ainsi, la maîtrise de l'étape d'émulsification permet de contrôler la taille moyenne des microcapsules, ainsi que l'étalement des tailles autour de cette valeur moyenne. Selon l'application visée, cet étalement revêt un caractère plus ou moins important.

#### *I.D.1.b Quels types de polymères synthétisés pour quelles applications ?*

L'intérêt pour l'encapsulation par polycondensation interfaciale s'est accru considérablement depuis 1959, quand la société Dupont a démontré la faisabilité d'un procédé de fabrication de fibres polyamides par polycondensation à l'interface entre deux phases non miscibles non agitées. Ainsi, Beaman *et al.* (1959) présentent les différentes formulations pour la fabrication de microcapsules faites de polyamides. Wittbecker et Katz (1959) font de mêmes pour les polyuréthanes, Katz (1959) pour les polyphthalamides (1959), Sandet *et al.* (1959) pour les polysulphonamides (1959), et Eareckson (1959) pour les poly(phényl esters).

Parmi les principales applications des microcapsules obtenues par polycondensation interfaciale, Benoit et Richard (2000) citent le domaine phytosanitaire, pour l'encapsulation d'insecticides, d'herbicides, et de fongicides, avec des membranes de type polyamide,

polyurée et polyuréthane. Pour l'ensemble de ces produits, la toxicité des microcapsules est au moins 10 fois inférieure à celle des concentrés émulsionnables correspondants, les pertes par volatilisation sont fortement réduites et l'efficacité est nettement prolongée, sans réduction de l'activité biologique (insecticide, herbicide).

Richard et Benoit (2000) citent également l'emploi de microcapsules obtenues par polycondensation interfaciale pour l'encapsulation de molécules biologiques telles que les protéines (uréase, arginase, glucose oxydase, hémoglobine et anticorps). Pour le domaine biomédical, ils indiquent que le type de membranes formées par polycondensation interfaciale peuvent être de type polyamide, polyester, polyurée, poly(téréphtaloylpipérazine) ou encore poly(téréphtalamide).

Enfin, ils précisent que des polymères de type polyurée peuvent être employées pour des applications dans le domaine vétérinaire.

Dans le tableau suivant sont précisés les types de monomères pouvant être employés pour synthétiser les familles de polymères cités précédemment en fonction des domaines d'applications concernés.

Domaine d'application	Matériau polymère synthétisé	Monomère hydrophile	Monomère lipophile
Phytoprotecteur	Polyamide nylon 6-10	1,6-Hexaméthylènediamine	Chlorure de sébacoyl
	Polyester	2,2-bis (4-Hydroxyphényl)-propane	Chlorure de sébacoyl
Biomédical	Polyamide	L-Lysine	Chlorure de téréphtaloyl
	Polyurée	Amine	Méthylènediisocyanate
	Poly(téréphtaloylpipérazine)	Pipérazine	Chlorure de téréphtaloyl
	Poly(téréphtalamide)	1,6-Hexaméthylènediamine	Chlorure de téréphtaloyl
Vétérinaire	Polyurée	1,6-Hexaméthylènediamine	Méthylènediisocyanate

**Tableau I-3 : Exemples de polymères synthétisés pour l'encapsulation par polycondensation interfaciale en fonction des domaines d'application**

## I.D.2) Aspects relatifs aux mécanismes de la polycondensation interfaciale

### I.D.2.a Lieu de la réaction

Le lieu précis de la réaction de polycondensation interfaciale est gouverné par les coefficients de partage respectifs des deux monomères entre les deux phases liquides immiscibles entrant en jeu.

Le coefficient de partage  $K_A$  d'un monomère A entre la phase aqueuse et la phase dispersée est défini comme suit :

$$K_A = \frac{[A]_{\text{phase aqueuse}}}{[A]_{\text{phase organique}}} \quad \text{I-1}$$

En d'autres termes, cela signifie que la réaction démarre du côté de l'interface où le produit des concentrations des deux monomères est le plus élevé. La plupart des auteurs précisent que la réaction a lieu du côté organique de l'interface (Morgan et Kwolek, 1959, Arshady, 1959, Arshady et George, 1993, Chai et Krantz, 1994, Wagh *et al.*, 2009).



### I.D.2.b Mécanisme de formation de la membrane

Le mécanisme de formation de la membrane par polycondensation interfaciale est relativement complexe, et se déroule selon deux étapes consécutives (Arshady, 1989). Une première étape consiste en la formation d'une membrane primaire, suivie de la croissance de cette membrane.

Ces deux étapes sont décrites par Arshady (1989) pour le cas de la réaction de l'hexaméthylène diamine (HMDA) avec le chlorure de sebacoylé (SBC) à l'interface de gouttelettes d'eau dans une phase organique constituée de chloroforme et de cyclohexane, pour former une membrane polyamide (nylon).

Janssen et Te Nijenhuis (1992 a, 1992 b) et Janssen *et al.* (1993) ont étudié le mécanisme de formation de capsules à membrane polyamide en système huile dans eau, par la réaction entre le dichlorure de téréphtaloylé (DCT, en phase organique) et la diéthylènetriamine (DETA, en phase aqueuse). Ils ont mis en évidence grâce à des images MEB montrant l'évolution au cours du temps de la structure de la membrane (à travers des vues en coupe de la section des capsules), que la membrane possédait une morphologie asymétrique. En effet, ces images (cf. Figure I-4) montrent que la membrane est constituée d'une première couche dense, puis d'une couche poreuse, la taille des pores augmentant vers l'intérieur des capsules. Cette observation vient confirmer le fait que la croissance de la membrane a bien lieu dans la phase organique.

Ainsi, la membrane produite dans la phase organique est gonflée par des gouttelettes de phase aqueuse. Ces gouttelettes ont tendance à coalescer pour former des gouttes de plus en plus grosses. La coalescence est stoppée par la précipitation du polymère produit. Alors que l'épaisseur de la membrane augmente, de plus en plus de gouttelettes coalescent, produisant ainsi des gouttes de plus en plus grosses, et par conséquent des pores de plus en plus importants au niveau de la membrane.

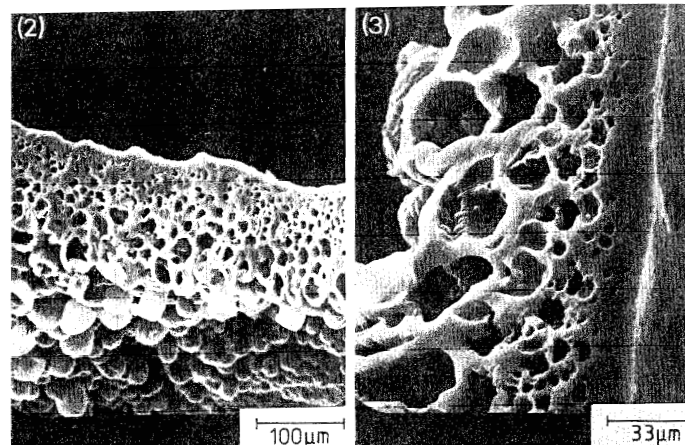


Figure I-4 : Images MEB de la section des capsules polyamide respectivement à  $t = 25$  et  $t = 60$  minutes (Janssen et Te Nijenhuis, 1992)

### I.D.3) Aspects relatifs à la cinétique de polycondensation interfaciale

La polycondensation interfaciale permet une production rapide de polymères à l'interface de gouttelettes dans des conditions normales de température et de pression. La rapidité de la cinétique de telles réactions les rendent difficiles à suivre dans le temps, d'où une connaissance des mécanismes intervenant encore limitée. De plus, la compréhension de ces réactions nécessite la prise en compte de différentes vitesses et équilibres.

En effet, la polycondensation implique l'intervention de deux monomères, chacun initialement dissous dans l'une des deux phases non miscibles entrant en jeu. La polycondensation interfaciale est donc une réaction hétérogène.

### *I.D.3.a Mécanismes pris en compte pour la modélisation de la polycondensation interfaciale*

Dans une récente publication, Dhumal *et al.* (2008) récapitulent les phénomènes physico-chimiques pris en compte par les différents auteurs dans le cadre de la modélisation de la polycondensation interfaciale. Ces phénomènes permettent de modéliser les phénomènes de diffusion des monomères jusqu'à la zone de réaction, ainsi que la réaction chimique elle-même.

La réaction chimique est le plus souvent modélisée par une cinétique du second ordre du type (Pearson et Williams, 1985 ; Siredesai et Khilar, 1988 ; Yadav *et al.*, 1990, 1996 b ; Kubo *et al.*, 2001 ; Ji *et al.*, 2001, Freger et Srebnik, 2003 ; Bouchemal *et al.*, 2006). Karode *et al.* (1997, 1998) :

$$R_p = k [A][B] \quad \text{I-2}$$

Où  $R_p$  est la vitesse de réaction ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $k$  la constante de vitesse ( $\text{m}^4\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), et  $[A]$  et  $[B]$  les concentrations respectives en monomères A et B dans la zone de réaction. Yadav *et al.* (1990) rapportent une valeur de  $k$  égale à  $1,04\cdot 10^{-7} \text{ m}^4\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  d'après les travaux de Pearson et Williams (1985) concernant la réaction d'un diol avec un isocyanate. Yadav *et al.* (1996 b) étudient la réaction du HMDI et du HMDA et obtiennent des valeurs de  $k$  comprises entre 1,97 et  $3,41\cdot 10^{-7} \text{ m}^4\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Kubo *et al.* (2001) obtiennent une valeur de  $1,51\cdot 10^{-7} \text{ m}^4\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la réaction du HMDI avec le DETA. Enfin, Bouchemal *et al.* (2006) précisent une valeur de  $k$  égale à  $1,009\cdot 10^{-8} \text{ m}^4\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la réaction du TDC et du DETA.

La problématique de diffusion principalement prise en compte par les différents auteurs est la diffusion du monomère en phase continue (généralement la phase aqueuse) à travers la membrane, pour aller réagir dans la phase organique avec le second monomère (Pearson et Williams, 1985 ; Yadav *et al.*, 1990, 1996 b ; Karode *et al.*, 1997, 1998 ; Kubo *et al.*, 2001 ; Ji *et al.*, 2001, Bouchemal *et al.*, 2006).

Certains auteurs tels que Yadav *et al.* (1996 b) et Kubo *et al.* (2001) ne prennent en compte que la diffusion de la forme déprotonnée du monomère en phase aqueuse (diamine) à travers la membrane. D'autres tels que Siredesai et Khilar (1988) décrivent la diffusion de l'amine initialement en phase aqueuse à travers le polymère gonflé et à travers les pores séparément. La structure particulière de la membrane est également prise en compte pour modéliser la diffusion de l'amine à travers la membrane par Janssen et Te Nijenhuis (1992) qui distinguent la diffusion à travers la première couche dense de la membrane, et des couches supérieures de plus en plus poreuses.

Enfin, si certains auteurs la négligent, d'autres prennent en compte la diffusion de l'amine de la phase aqueuse (phase continue) vers l'interface (Yadav *et al.*, 1990 ; Kubo *et al.*, 2001). D'autres auteurs tiennent compte de la diffusion de chacun des deux monomères vers la zone de réaction (Karode *et al.*, 1997, 1998).

Ainsi, le mécanisme général de polycondensation interfaciale implique des phénomènes de transport physique, ainsi qu'une réaction chimique. Il est donc nécessaire de se poser la question du phénomène limitant lors de l'estimation des paramètres cinétiques (constante de réaction et / ou de diffusion).

Or la détermination du mécanisme limitant n'est que rarement considérée, sauf par Yadav *et al.* (1996) qui établissent des critères pour déterminer le régime de réaction via un modèle cinétique simplifié.

### *I.D.3.b Les différents types de modèles proposés dans la littérature pour représenter la cinétique de polycondensation interfaciale*

La modélisation de la cinétique de polycondensation interfaciale est relativement complexe, de part le nombre important de mécanismes entrant en jeu. Elle ne sera donc pas traitée dans le cadre de nos travaux. Cependant, il peut être intéressant d'aborder les différentes démarches adoptées par les auteurs qui ont étudié ce sujet.

Comme le précisent Dhumal *et al.* (2008), trois approches différentes peuvent être rencontrées dans le cadre de la modélisation de la polycondensation interfaciale. Selon une première approche (Janssen et Te Nijenhuis, 1992 ; Yadav *et al.*, 1996 b, Kubo *et al.*, 2001), la réaction a lieu à l'interface (initialement entre les deux phases liquides, puis entre le film déjà formé et la phase organique), et tout le polymère formé constitue la membrane.

Une seconde approche (Karode *et al.*, 1997, 1998, Ji *et al.*, 2001, Bouchemal *et al.*, 2006) consiste à considérer que la réaction a lieu dans une zone située du côté organique de l'interface, et que le polymère formé est exclu de la zone de réaction une fois formé. Ainsi, la zone de réaction progresse vers la phase organique à mesure que la membrane croît.

Enfin, selon une troisième approche (Freger et Srebnik, 2003) la réaction a lieu dans une zone d'épaisseur fixe, dans laquelle le polymère se forme et s'accumule, ce qui induit une augmentation de la viscosité dans cette zone.

### *I.D.3.c Détermination du phénomène contrôlant la cinétique de réaction de polycondensation interfaciale*

Yadav *et al.* (1996 b) préconisent un moyen simple pour déterminer le mécanisme contrôlant la cinétique de polycondensation interfaciale. Ils indiquent dans un premier temps que la diffusion du monomère en phase continue (hexaméthylène diamine dans leur cas) peut être négligée. En se basant sur l'évolution temporelle des valeurs expérimentales de la concentration en monomère en phase aqueuse, ils proposent une méthode pour déterminer le régime de réaction.

Ainsi, dans les cas où la cinétique est contrôlée par la réaction chimique, la vitesse est proportionnelle au produit des concentrations des deux monomères. Et pour le cas d'un contrôle de la cinétique par la diffusion, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration initiale en monomère en phase continue, et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

Leurs résultats indiquent que la cinétique est contrôlée par la réaction pendant une partie importante de la polycondensation, puis dans la mesure où la membrane épaissit, la diffusion commence à jouer un rôle non négligeable. Ils postulent alors un contrôle mixte de la cinétique par la réaction et la diffusion en fin de synthèse.

En se basant sur le même type de critère, Dhumal *et al.* (2008) et Wagh *et al.* (2009) tirent le même type de conclusions. Ils démontrent que dans le cas de la réaction de l'hexaméthylène diamine avec l'hexaméthylène diisocyanate, la cinétique est contrôlée par la réaction jusqu'à une conversion en HMDA de l'ordre de 82%. Par la suite, la réaction est contrôlée par les deux phénomènes, et le contrôle par la diffusion du monomère en phase continue à travers la membrane seule n'est atteint qu'à partir de 99% de conversion en HMDA.

### *I.D.3.d Les facteurs influant sur la cinétique*

Les paramètres influant sur la cinétique de polycondensation interfaciale sont peu décrits dans la littérature. Les paramètres généralement cités sont les suivants :

- ✓ Nature des monomères
- ✓ Concentration initiale en monomères
- ✓ Nature des solvants
- ✓ Température.

Il est évident que la nature des monomères influe sur la cinétique de polycondensation interfaciale. Cependant, il n'existe aucune donnée dans la littérature discutant de leur influence.

L'influence de la concentration initiale en monomères est abordée par certains auteurs. Dans le cadre de la réaction de polycondensation du HMDA et du HMDI, Yadav *et al.* (1996), Dhumal *et al.* (2008) et Wagh *et al.* (2009) ont démontré que la vitesse de polycondensation était contrôlée par la cinétique jusqu'à des conversions en monomère limitant assez élevées (de l'ordre de 80%), et que durant cette période, la vitesse était proportionnelle au produit des concentrations initiales en monomères. Pour le cas de l'obtention de nanocapsules polyamides à partir de dichlorure de téréphtéloyle (TDC) et de diéthylène triamine (DETA), Bouchemal *et al.* (2006) ont également mis en évidence ce phénomène d'augmentation de la vitesse de réaction avec l'augmentation des concentrations initiales en monomères.

L'effet de la nature du solvant organique constituant la phase dispersée est discuté par Wagh *et al.* (2009). En effet, dans le cadre de la réaction du HMDA (en phase aqueuse) et du HMDI (en phase dispersée), ils ont comparés les vitesses de réaction obtenues avec différents solvants organiques : cyclohexane, p-xylène, CCl<sub>4</sub>, et Toluène. Ils ont alors démontré que la vitesse de réaction n'était pas liée au coefficient de partage du monomère en phase aqueuse vis-à-vis du solvant, mais qu'elle augmentait avec une diminution de la polarité du solvant. Par ailleurs le fait que la cinétique de réaction soit dépendante de la nature du solvant organique apporte une autre preuve que la réaction se produit du côté organique de l'interface.

Généralement, l'encapsulation par polycondensation interfaciale est menée à température ambiante. Si certaines publications évoquent l'influence de la température sur la cinétique de réaction (Arshady, 1989 ; Frère *et al.*, 1998, Siddhan, 2007), en revanche la température n'est jamais prise en compte dans les modèles cités précédemment. L'influence de la température est donc simplement décrite qualitativement, son augmentation résultant en une cinétique de réaction plus rapide (Frère *et al.*, 1998).

### *I.D.3.e Détermination expérimentale de la vitesse de réaction*

Le suivi expérimental de réactions de polycondensation interfaciale est relativement délicat de part la rapidité des cinétiques de ces réactions. Les moyens mis en œuvre consistent généralement à suivre dans le temps l'évolution de l'épaisseur de la membrane ou de la consommation d'un des réactifs.

Le suivi de l'épaisseur de la membrane est particulièrement difficile à mettre en œuvre de par la finesse des membranes synthétisées, et les faibles quantités de polymère formées. Ce type de suivi a été mis en œuvre par quelques auteurs, tels que Janssen et Te Nijenhuis (1992, 1993), Ji *et al.* (1996), et Karode *et al.* (1998) d'après Johnson (1985).

Le suivi de la consommation d'un des réactifs concerne bien entendu le monomère se trouvant en phase continue qui est le plus accessible. Yadav *et al.* (1990, 1996 b) ont ainsi mis en œuvre dans le cadre de l'étude de la réaction du HMDI (en phase dispersée) avec le HMDA (en phase continue) le suivi de la consommation de l'amine en phase aqueuse en utilisant le caractère basique des solutions aqueuses d'amines. Le suivi du pH de la phase aqueuse au cours du temps permet de remonter à l'évolution temporelle de l'amine en phase aqueuse, et ainsi de sa consommation. Cette technique a par la suite été reprise par Kubo *et al.* (2001), Dhumal *et al.* (2008) et Wagh *et al.* (2009).

Enfin, Chai et Krantz (1994) ont proposé une technique de suivi de la réaction de polycondensation combinant l'emploi d'une méthode de réfractométrie et de mesure de tension interfaciale dynamique (par la méthode de la goutte pendante), afin de suivre l'évolution au cours du temps de la rigidité et de l'épaisseur du film polymérique. Cependant, la mesure de la tension interfaciale dynamique par la méthode de la goutte pendante n'est possible que durant les premiers instants de la réaction, quand la membrane est encore suffisamment souple.

*La plupart des modèles proposés dans la littérature pour traiter la polycondensation interfaciale (Pearson et Williams, 1985, Siredesai et Khilar, 1988 ; Yadav et al., 1990, 1996 : Janssen et Te Nijenhuis, 1992, Kubo et al., 2001, Ji et al., 2001, Freger et Srebnik, 2001, Bouchemal et al., 2006) permettent ainsi de prédire l'évolution temporelle de la cinétique et de l'épaisseur de la membrane.*

#### I.D.4) Propriétés des microcapsules

##### *I.D.4.a Présentation des propriétés des microcapsules*

Parmi les différentes propriétés des microcapsules, on distingue les caractéristiques intrinsèques de la phase interne, de celles de la membrane polymère. Si les caractéristiques de la phase interne relèvent directement du choix de cette phase (tension de vapeur, température d'ébullition, ...), celles de la membrane relèvent, outre du choix des monomères employés pour la préparer, des paramètres du procédé mis en œuvre pour la synthétiser. Les principales caractéristiques de la membrane sont les suivantes : taille, épaisseur, perméabilité, résistance mécanique, résistance thermique.

Ces caractéristiques sont très importantes dans la mesure où elles influent sur le mécanisme de relargage du principe actif, par diffusion à travers la membrane (Janssen *et al.*, 1993 ; Lukaszczyk et Urbas, 1997 ; Yadav *et al.*, 1997 ; Hong et Park, 1999 ; Jabbari et Khakpour, 2000 ; Danicher *et al.*, 2000 ; Shulkin et Stöver, 2002), ou par rupture de cette dernière.

Dans le cas où le relargage du principe actif se fait par diffusion à travers la membrane, la vitesse de relargage est contrôlée par la perméabilité de la membrane (Janssen *et al.*, 1993).

Dans le cas où le relargage se fait par rupture de la membrane, c'est alors la résistance mécanique de cette dernière qui doit être bien contrôlée lors de sa synthèse.

Il est également possible de définir la teneur  $T_{PA}$  en principe actif des microcapsules ainsi que le rendement d'encapsulation (yield, Y) comme suit :

$$T_{PA} = \frac{m_{PA \text{ encapsulé}}}{m_{PA \text{ encapsulé}} + m_{\text{polymère}}} \quad \text{I-3}$$

$$Y = \frac{m_{PA \text{ encapsulé}}}{m_{PA \text{ à encapsuler}}} \times 100 \quad \text{I-4}$$

### I.D.4.b Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés des microcapsules

La taille des microcapsules obtenues en fin de procédés est gouvernée par l'étape d'émulsification. La distribution granulométrique des gouttes d'émulsion est directement reliée aux conditions d'agitation ainsi qu'à la formulation mises en œuvre durant cette étape. Dans les articles traitant des paramètres influant sur les propriétés des microcapsules, les auteurs citent généralement la vitesse et le temps d'agitation, ainsi que l'emploi d'un tensioactif voir d'un co-tensioactif.

Cependant, dans la majorité des articles sur l'encapsulation, l'influence de ces paramètres est traitée de manière empirique. Dans la mesure où une partie des travaux présentés ici portent sur la maîtrise de la taille des gouttes de l'émulsion dans le cadre d'un procédé d'encapsulation, ces aspects font l'objet de la seconde partie de ce chapitre (cf. partie II).

Certains auteurs (Choi *et al.*, 1991) qui étudient l'encapsulation par polycondensation interfaciale, soulignent l'influence de la vitesse d'agitation durant l'étape de réaction sur l'apparition d'un phénomène d'agglomération des capsules. Dans le cadre de la synthèse de membranes de type polyamide, ce phénomène se produit lorsque la vitesse d'agitation est trop élevée. Siddhan *et al.* (2007) mentionnent également ce phénomène d'agglomération dans le cas de la synthèse de membranes polyurée à partir de toluène diisocyanate et de diéthylène triamine. Pour l'éviter, ils remarquent qu'il est nécessaire de diminuer la vitesse d'agitation après le démarrage de la réaction d'encapsulation, une fois la membrane primaire formée.

Dans les cas où la libération du principe actif se fait par diffusion à travers la membrane, la perméabilité de cette dernière est une propriété très importante dans la mesure où sa structure gouverne par la suite la cinétique de libération de la substance encapsulée. Or la perméabilité de la membrane dépend de plusieurs paramètres qui sont :

- ✓ L'épaisseur de la membrane
- ✓ La morphologie de la surface de la membrane
- ✓ La densité de réticulation la membrane
- ✓ Le taux de cristallinité du polymère
- ✓ La structure chimique du polymère.

La plupart de ces paramètres sont liés à la nature des monomères employés. En effet, l'épaisseur de la membrane dépend, outre de la quantité de monomères utilisée, de la structure chimique de ces derniers. Ainsi, l'emploi de monomères trifonctionnels a pour conséquence l'obtention de membranes réticulées et donc plus épaisses que lorsque des monomères bifonctionnels sont utilisés (Persico *et al.*, 2005). D'autre part l'emploi de monomères bifonctionnels permet d'obtenir un polymère plus cristallin qu'avec des monomères trifonctionnels (Persico *et al.*, 2005).

La perméabilité de la membrane est reliée à son épaisseur dans la mesure où une augmentation de cette dernière aura tendance à diminuer la vitesse de relargage du principe actif (Janssen *et al.*, 1993). La densité de réticulation de la membrane, qui peut être ajustée

par l'emploi d'agents réticulant (Hashemi *et al.*, 2001 ; Scarfato *et al.*, 2007), permet d'agir sur la taille des pores, qui joue également un rôle prépondérant sur la cinétique de libération du principe actif. Le taux de cristallinité, dépendant lui-même de la vitesse de la réaction de polycondensation (Yadav *et al.*, 1996 a et b ; Yadav *et al.*, 1997 ; Wagh *et al.*, 2009), influe également sur la vitesse de libération de la substance encapsulée dans le sens d'une diminution quand le taux de cristallinité augmente (Janssen *et al.*, 1993).

La résistance mécanique des capsules dépend largement de la taille de ces dernières, ayant tendance à diminuer quand la taille augmente (Frère *et al.*, 1998). Elle peut être ajustée via l'emploi d'un agent réticulant dans des proportions adéquates (Frère *et al.*, 1998). Par ailleurs la résistance mécanique augmente avec l'épaisseur de la membrane (Takahashi *et al.*, 2005), ce qui sous entend avec la quantité de monomères apportée.

Enfin, la résistance thermique des microcapsules dépend directement des propriétés structurales du polymère qui sont régies par la nature des monomères sélectionnés (Hong et Park, 2000 a et b).

*Dans la mesure où la granulométrie finale des microcapsules obtenues par polycondensation interfaciale est fixée dès l'étape d'émulsification, nous nous sommes attachés tout particulièrement à l'étude de cette étape. Cette opération a été mise en œuvre en régime turbulent afin d'atteindre des tailles de gouttes les plus faibles possibles, et trois designs de mélangeurs ont été comparés pour cette étape.*

*Dans la partie suivante nous présentons une synthèse bibliographique relative à l'emploi des mélangeurs statiques pour la mise en œuvre de l'émulsification. A la fin de cette partie sont présentés les modèles permettant de prédire la taille des gouttes en fonction de différents paramètres.*

## II. Utilisation des mélangeurs statiques pour l'émulsification en régime turbulent

### II.A. Introduction

#### II.A.1) Introduction à l'émulsification

##### *II.A.1.a Qu'est-ce qu'une émulsion ?*

*Le terme « émulsion » désigne un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable (Brochette (1999)). La stabilité de tels systèmes peut être améliorée grâce à l'ajout d'additifs tels que les tensioactifs.*

On rencontre les émulsions directement sous forme de produit finis dans des domaines d'applications très variés. Produits alimentaires tels que le beurre ou la vinaigrette, les émulsions sont également la base de crèmes cosmétiques, ou encore de revêtements routiers (émulsions de bitumes).

Mais une émulsion peut également se former au cours d'un procédé, de façon naturelle et non souhaitée, ou de façon fonctionnelle. Ainsi, lors du forage d'un puits de pétrole, ce dernier est souvent accompagné naturellement d'une certaine fraction d'eau sous forme de dispersion liquide-liquide. De l'eau peut également être injectée au niveau du puits pour augmenter la quantité d'huile récupérée. Dans ces deux cas, le pétrole doit ensuite être séparé de l'eau avant sa valorisation.

Dans d'autres cas, des émulsions peuvent être générées intentionnellement au cours d'un procédé. Ainsi les réactions en émulsions présentent différents intérêts tels que le contrôle de la taille du produit fini ou la maîtrise thermique d'éventuels dégagements de chaleur. Dans ces cas-là, chaque gouttelette de l'émulsion est apparentée à un « réacteur » au sein duquel se produit la réaction. Dans le cas de l'encapsulation par polycondensation interfaciale, la réaction a lieu à l'interface des gouttelettes, le « réacteur » étant alors le film interfacial entre les deux phases.

##### *II.A.1.b Principales classifications des émulsions*

Dans cette partie sont présentées trois caractéristiques souvent utilisées dans la littérature pour classer les émulsions : le sens, la concentration volumique en phase dispersée, et la gamme de taille des gouttelettes.

L'un des critères de classification des émulsions est leur sens. On parlera d'émulsion huile dans eau (O/W) ou encore d'émulsion directe dans le cas où la phase continue est la phase aqueuse, et d'émulsion eau dans huile (W/O) ou encore d'émulsion indirecte dans le cas où la phase continue est la phase huileuse.



Une autre caractéristique importante d'une émulsion est sa concentration volumique en phase dispersée ou taux de rétention  $\Phi$ , définie comme le rapport du volume de phase dispersée  $V_d$  et du volume total :

$$\phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad 0-5$$

Ainsi, pour les émulsions où la concentration en phase dispersée est inférieure à 10%, on parlera d'émulsions diluées. A l'inverse, pour les émulsions contenant plus de 30% en phase dispersée, on parlera d'émulsions concentrées. La concentration maximale d'une émulsion concentrée peut aller dans la majorité des cas jusqu'à 70% environ. Au-delà de cette valeur, la phase dispersée devenant largement majoritaire, il survient généralement un phénomène appelé inversion de phase catastrophique. Mais il est possible de repousser cette limite grâce à un mélange spécifique de tensioactifs, et d'atteindre des concentrations en phase dispersée supérieures à 95% (*Brochette (1999)*). On parle alors d'émulsions très concentrées.

Les émulsions peuvent également être caractérisées par la gamme de tailles des gouttelettes qui les constituent. Ainsi, on parle de macroémulsion ou tout simplement d'émulsion lorsque la taille minimale des gouttes constituant le système est supérieure à 1  $\mu\text{m}$  (*Salager et al (2001)*). Pour les dispersions de gouttelettes dont la taille est inférieure à 100 nm, on emploie la dénomination nanoémulsion ou miniémulsion (*Salager et al., 2001*). L'obtention de gouttelettes de telles tailles nécessite l'emploi de méthodes telles que l'inversion de phase, ou encore des formulations spécifiques. S'agissant des macroémulsions comme des nanoémulsions, les systèmes sont thermodynamiquement instables, et se séparent plus ou moins rapidement en deux phases.

Il existe également une catégorie d'émulsions appelées microémulsions, à ne pas confondre avec des émulsions constituées de très petites gouttelettes. Il s'agit en réalité de systèmes monophasiques thermodynamiquement stables, dans lesquels coexistent à l'échelle quasi-moléculaire des phases eau et huile, grâce à l'emploi de tensioactifs particulièrement performants. Ces microémulsions présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension, de l'ordre de 10 à 50 nm (*Salager et al (2001)*).

*Une émulsion peut donc être classifiée selon chacun des critères précédemment cités, mais il existe également d'autres caractéristiques permettant de les décrire. Si une émulsion peut être qualifiée de macroémulsion, de miniémulsion ou de microémulsion suivant la gamme de taille des gouttelettes qui la constituent, il est possible de quantifier statistiquement la répartition de ces tailles via une distribution granulométrique.*

*Par ailleurs, le sens, la granulométrie, les propriétés de ses phases (et en particulier leurs viscosités), et son taux de rétention sont responsables du comportement rhéologique d'une émulsion, qu'il est possible de décrire via différents modèles.*

*Enfin, il est souvent primordial d'évaluer la stabilité d'une émulsion, via l'évolution de ses propriétés. La stabilité d'un système émulsifié revêt plusieurs aspects tels que la stabilité physique, la stabilité chimique, ou encore la stabilité microbologique.*

*Dans le cadre de ces travaux, les performances de l'émulsification en mélangeur statiques ont été quantifiées en termes de distribution granulométrique. La modélisation des résultats obtenus (cf. partie II.C.3) nécessite généralement la connaissance de la viscosité apparente du système. Ces deux aspects sont traités dans les parties suivantes, ainsi que la problématique de la stabilité des émulsions, qui est un phénomène qui ne doit pas être négligé lors de l'étude des émulsions.*

#### *II.A.1.c Distribution granulométrique d'une émulsion*

Une émulsion est constituée d'une population de gouttelettes dont les tailles ne sont bien sûr pas identiques. Il est possible de caractériser la répartition granulométrique de la taille de ces gouttes, via une distribution de tailles ou distribution granulométrique. Une distribution de taille consiste à définir des intervalles de tailles encore appelées classes de tailles, et à préciser le pourcentage en nombre, en surface ou en volume de gouttelettes contenues dans cette classe. On obtient ainsi une distribution en nombre, en surface, ou en volume. Dans le tableau ci-dessous sont définis ces trois types de distributions.

Type de distribution	Signification	Formule
Distribution en nombre	Pourcentage en nombre de gouttes dont le diamètre est compris dans la classe	$\%_{nb} = \frac{\text{nb de gouttes de taille entre } d_i \text{ et } d_{i+1}}{\text{nb total de gouttes}} = \frac{\sum_{d_i}^{d_{i+1}} \text{nb gouttes}}{\text{nb total de gouttes}}$
Distribution en surface	Pourcentage en surface de gouttes dont le diamètre est compris dans la classe	$\%_{surf} = \frac{\text{surf de gouttes de taille entre } d_i \text{ et } d_{i+1}}{\text{surf totale de gouttes}} = \frac{\sum_{d_i}^{d_{i+1}} \text{surf gouttes}}{\text{surf totale de gouttes}}$
Distribution en volume	Pourcentage en volume dont le diamètre est compris dans la classe	$\%_{vol} = \frac{\text{vol de gouttes de taille entre } d_i \text{ et } d_{i+1}}{\text{vol total de gouttes}} = \frac{\sum_{d_i}^{d_{i+1}} \text{nvol gouttes}}{\text{vol total de gouttes}}$

**Tableau I-5: Définition des différents types de distributions granulométriques**

Suivant les propriétés de la distribution que l'on souhaite caractériser, il est également possible de quantifier des diamètres moyens d'une distribution. Les diamètres moyens sont définis de la manière suivante:

$$d_{p,q} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^p}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^q} \right]^{\frac{1}{p-q}} \quad \text{0-6}$$

Le diamètre  $d_{1,0}$  correspond au diamètre moyen en nombre, le diamètre  $d_{4,3}$  au diamètre moyen en masse ou en volume, et le diamètre  $d_{3,2}$  au diamètre moyen en surface. Ce dernier est encore appelé diamètre de Sauter, et permet également de calculer l'aire interfaciale  $V$  correspondant à la population de gouttelettes caractérisée :

$$A = \frac{6 \phi}{D_{32}} \quad \text{0-7}$$

L'étalement de la distribution peut être quantifié via différentes grandeurs. Pour cette étude a été retenu la notion de SPAN couramment rencontrée, et défini comme l'étalement autour du diamètre médian  $D_{50}$  :

$$\text{SPAN} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad \text{0-8}$$

Où les diamètres  $D_{90}$  et  $D_{10}$  représentent respectivement les diamètres des gouttes pour lesquels 90% et 10% du volume de la phase dispersée possède un diamètre inférieur à ces valeurs.

#### *II.A.1.d Rhéologie des émulsions*

Il existe dans la littérature de nombreux modèles pour représenter le comportement rhéologique des émulsions. Ce dernier résulte principalement de la rhéologie de la phase continue, et des propriétés relatives aux gouttes (distribution de taille, déformabilité, viscosité, concentration  $\Phi$  et nature des interactions entre gouttelettes) (*Barnes (1994)*).

*Pour le cas des émulsions de fluides peu visqueux et des systèmes peu concentrés, il est parfois admis de représenter la viscosité apparente du système par la viscosité de la phase continue. C'est cette hypothèse que nous ferons dans le cadre de cette étude.*

#### *II.A.1.e Stabilité des émulsions*

Une émulsion est instable thermodynamiquement. La stabilité des émulsions ne peut être atteinte que si le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles (*Brochette, 1999*). Ces mécanismes sont explicités ci-dessous.

#### Mûrissement d'Ostwald

A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. En effet la distribution en taille présente généralement un certain étalement autour d'une taille moyenne (pour le cas des distributions monomodales). La surpression de Laplace  $\Delta p$  à l'intérieur des gouttelettes définie comme suit est plus importante pour les faibles tailles.

$$\Delta p = 2\sigma / R$$

0-9

Le potentiel chimique dans les petites gouttes est donc plus élevé que dans les grosses gouttes. Le retour vers l'équilibre thermodynamique s'accompagne alors d'un flux de matière des petites gouttes vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses, ce qui modifie la granulométrie dans la mesure où les classes correspondant aux faibles tailles disparaissent.

#### Floculation

Il arrive que les gouttelettes formées pendant l'émulsification ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais se regroupent sous forme de « grappes ». Ce phénomène est appelé floculation, et est souvent précurseur du phénomène de sédimentation qui sera défini par la suite. La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, dont l'origine est une compétition entre agitation thermique et forces de Van der Waals. Les gouttelettes d'une émulsion sont en effet animées d'un mouvement brownien, qui induit des chocs entre gouttelettes. Si une interaction attractive suffisante existe entre les gouttes ainsi mises en contact, elles restent associées.

#### Sédimentation / Crémage

Sédimentation et crémage sont le résultat du même phénomène, dont le moteur est la pesanteur. Une goutte de phase dispersée est animée d'un mouvement brownien induit par les molécules de solvant, la quantité de mouvement étant conservée lors des chocs solvant /

particule. La même goutte est soumise au champ de pesanteur terrestre, qui tend à imposer un mouvement vers le bas si la goutte est plus dense que la phase continue, ou vers le haut dans le cas contraire. Cette compétition entre agitation brownienne et pesanteur aboutit à une inhomogénéité de l'émulsion laissée sans agitation.

Dans de nombreux cas, le culot de sédimentation ou la collerette de crémage sont redispersibles à l'aide d'une agitation douce : le phénomène est réversible. Même si aucun culot de sédimentation (ou collerette de crémage) n'est perceptible sur une émulsion conservée hors agitation, les gouttes de phase dispersée ne sont pas toujours réparties de manière homogène dans toute la hauteur des cuves de stockage : avant toute prise d'échantillon, il convient d'agiter le système.

### Coalescence

Floculation, sédimentation et crémage sont des phénomènes réversibles, une agitation faible permettant la redispersion. Ce n'est pas le cas de la coalescence qui est le phénomène de dégradation ultime des émulsions. Au cours de la coalescence, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, la phase dispersée démixte, et l'on revient au système diphasique de départ. Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des gouttes placent le système dans une situation a priori favorable à la coalescence.

Afin de palier aux problèmes de stabilité des émulsions, des agents émulsifiants sont très souvent employés. L'emploi de ces derniers a généralement pour conséquence de diminuer la taille des gouttes obtenues, en diminuant la tension interfaciale existant entre les deux phases. Ces agents émulsifiants peuvent être des tensioactifs, des polymères, des cristaux liquides, ou encore des solides divisés. Les émulsions stabilisées par des solides divisés sont alors appelées « pickering émulsions ».

#### *II.A.1.f Les techniques d'émulsification*

*L'obtention d'une émulsion nécessite un certain apport d'énergie. Cette énergie peut être apportée sous différentes formes : mécanique, sonique ou électrique. Il est possible de classer les techniques d'émulsification selon le mécanisme mis en jeu pour obtenir l'émulsion. On distinguera ainsi les techniques faisant appel au phénomène de cavitation de celles générant un cisaillement. Les techniques faisant appel au phénomène de cavitation sont les techniques à ultrasons, et les homogénéiseurs haute pression. L'émulsification peut également être réalisée via l'emploi de membranes.*

Les techniques basées sur le principe du cisaillement rassemblent les mobiles d'agitation particulièrement cisailant tels que la turbine de Rushton, les rotor-stators, les broyeurs colloïdaux, ainsi que les mélangeurs statiques. Contrairement aux trois premiers, les mélangeurs statiques ne font appel à aucune pièce mobile, mais rendent possible l'émulsification grâce à des garnissages structurés bien adaptés et des pompes véhiculant les fluides. Cette dernière technique sera détaillée par la suite.

Les mobiles d'agitation radiaux tels que la turbine de Rushton et la turbine à pâles inclinées sont bien adaptés pour l'émulsification en cuve agitée dans la mesure où ils génèrent un cisaillement important, favorable à la rupture des gouttes, et un bon débit de pompage. Comme le soulignent Poux et Canselier (*Poux et Canselier, 2004*), le rôle de l'agitateur ne se limite pas seulement à la formation des gouttelettes, il doit aussi assurer une bonne recirculation afin de fournir une distribution de taille assez étroite.

En effet, il est possible de distinguer dans la cuve la zone de cisaillement, située dans la région de l'agitateur, des zones éloignées de ce dernier où les gouttelettes ont tendance à coalescer.

La taille des gouttelettes obtenue lors de l'émulsification à l'aide de tels mobiles d'agitation est de l'ordre de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . Si l'on souhaite atteindre des tailles plus faibles, il faut employer d'autres types de mobiles cisailant tels que les rotors stators ou moulins colloïdaux.

Les dispositifs tels que le rotor stator et le moulin colloïdal peuvent être regroupés sous le terme de d'homogénéiseurs (*Poux et Canselier, 2004*). Ils permettent d'obtenir des gouttelettes dont la taille peut être inférieure au micromètre, grâce à de très forts taux de cisaillement. Ils se caractérisent par une géométrie complexe forçant le liquide à passer dans une zone confinée où il subit des gradients de vitesse très importants.

Le principe du moulin colloïdal consiste à contraindre le fluide à passer dans un espace confiné entre un stator et un rotor (généralement de forme tronconique), tournant à très grande vitesse : de 2000 à plus de 15 000 (*Fradette, 1999*). Le fluide pénètre dans le système par la partie supérieure où il subit un cisaillement dû au rétrécissement de l'entrée, puis circule dans l'entrefer où il est soumis à des contraintes de cisaillement très importantes. Ces dernières sont dues à la rotation du rotor et au faible espace entre le rotor et le stator.

Dans le tableau suivant nous comparons les gammes de tailles de gouttes obtenues à travers l'emploi de ces techniques.

<b>Emulseur</b>	<b>Vitesse de rotation (rpm)</b>	<b>Taux de cisaillement (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>Gamme de tailles obtenues (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Turbine de Rushton		10 - 50	30 - 300
Rotor stator		20 000 - 100 000	0,5 - 5
Moulin colloïdal	2000 – 15000	20 000 - 100 000	0,5 - 5

**Tableau I-6: Gammes de vitesses et taux de cisaillements et de tailles de gouttes généralement obtenues pour les différents émulseurs cités (d'après Atiemo-Obeng et Calabrese, 2004 ; et Poux, 2006)**

*Dans le cadre de nos travaux, les mélangeurs statiques ont été choisis pour mettre en œuvre l'étape d'émulsification au sein d'un nouveau procédé continu d'encapsulation. Nous présentons le principe de fonctionnement de ces derniers dans la partie suivante. Nous mettons également en évidence les avantages qu'ils représentent par rapport à la cuve agitée classique. Puis nous traitons la problématique de l'émulsification en mélangeurs statiques.*

## II.A.2) Présentation des mélangeurs statiques

*Les mélangeurs statiques sont des inserts structurés, placés dans une conduite, induisant des obstacles et donc des écoulements complexes lors du passage du ou des fluides. De tels écoulements permettent de mettre en œuvre de façon continue quasiment toutes les opérations relevant de la problématique du mélange.*

*Si leur utilisation dans l'industrie n'est établie que depuis les années 70 (Thakur et al., 2003), le premier brevet décrivant un élément remonte à une centaine d'années. Aujourd'hui, il existe plus de 30 modèles commercialisés, environ 2000 brevets US, et plus de 8000 articles de la littérature décrivent les mélangeurs statiques et leurs applications.*

II.A.2.a Principe de fonctionnement

Le concept des mélangeurs statiques réside dans la succession d'éléments au design structuré, avec une rotation de 90° entre deux éléments, placés dans un tube circulaire. Généralement, ils sont commercialisés directement sous la forme de série de plusieurs éléments, déjà fixés dans le tube. Il est évident que le nombre d'éléments constituant le mélangeur influe sur le résultat de l'opération à effectuer (*Middleman, 1974, Al Taweel et Walker, 1983, et Maa et Hsu, 1996* pour la dispersion liquide-liquide). La figure ci-dessous présente le mélangeur statique de type Kenics, constitué ici de 4 éléments.



Figure I-5: Mélangeur statique Kenics, constitué de 4 éléments (image provenant du site web Chemineer)

Outre son design et le nombre d'éléments qui le constitue, un mélangeur statique peut être caractérisé par son degré de vide ou porosité  $\varepsilon$  définie comme suit :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{offert à l'écoulement}}}{V_{\text{apparent}}} = \frac{V_{\text{apparent}} - V_{\text{solide}}}{V_{\text{apparent}}} \quad \text{0-10}$$

Pour chaque mélangeur statique, il est également possible de définir son « aspect ratio » qui est le rapport entre la longueur et le diamètre L/D de chaque élément. Cette grandeur est généralement proche de 1. Enfin, on définit le diamètre hydraulique d'un mélangeur statique, ou plus généralement d'une conduite non circulaire, de la manière suivante:

$$D_h = \frac{4 \text{ Section de l'écoulement}}{\text{Périmètre mouillé par le liquide}} \quad \text{0-11}$$

Le design particulier des mélangeurs statiques génère un écoulement complexe, permettant de mettre en œuvre différentes opérations telles que le mélange de deux fluides miscibles, la génération d'interface entre deux phases, et le transfert ou l'homogénéisation thermique. L'énergie nécessaire pour générer l'écoulement est apportée au système via l'utilisation de pompes. Les pompes constituent ainsi les seules pièces mobiles requises lors de l'utilisation de mélangeurs statiques.

*Choix du design, du régime d'écoulement, du matériau... les mélangeurs statiques offrent ainsi une alternative à la cuve agitée pour une large gamme d'applications. La quantité d'informations désormais disponibles dans la littérature permet également d'aider à la mise en œuvre de ce type de technologie pour une application visée. De ce fait, les mélangeurs statiques permettent de transposer au continu de nombreuses applications habituellement effectuées en cuve agitée, avec certains avantages non négligeables (cf. tableau ci-dessous) tels que la réduction du coût énergétique, et la génération d'écoulements au comportement proche du piston.*

<b>Mélangeurs statiques</b>	<b>Réacteur agité continu</b>
Faible occupation d'espace	Occupation d'espace au sol importante
Faible coût d'investissement	Fort coût d'investissement
Faible demande énergétique, sauf pour le pompage	Fort coût énergétique
Pas d'éléments mobiles hormis les pompes	Nombreuses pièces mobiles
Faibles temps de séjour	Temps de séjour importants
Ecoulement proche du piston	Distribution de temps de séjour de type exponentielle
Bon mélange à faible taux de cisaillement	Risque d'endommagement de certains constituants lié à des taux de cisaillement localement élevés
Ajustement rapide de la formulation, sans perte de produit	Risque de perte de produit lors de changements de formulation ou à l'arrêt
Entretien rapide, mélangeurs interchangeables	Grands volumes à nettoyer
Aucun risque de contamination avec un système fermé	Risques élevés de contamination avec des réservoirs ouverts

**Tableau I-7: Avantages des mélangeurs statiques par rapport à la cuve agité**

### II.A.2.b Classification des mélangeurs statiques

*Le marché des mélangeurs statiques offre un large éventail de designs. Dans la mesure où ces designs présentent des caractéristiques géométriques bien différentes, elles permettent de les classer dans un premier temps selon leur morphologie.*

*Par ailleurs chaque morphologie de mélangeur génère un écoulement aux propriétés propres. Ainsi, il est possible de classer les différents mélangeurs selon le type d'écoulement qu'ils engendrent, et donc selon le type d'opération de mélange pour lequel ils peuvent être employés.*

Thakur *et al.* (2003) distinguent 5 grands types de mélangeurs statiques de part leur type de design, récapitulés dans le tableau I-8.












Certains auteurs (Mutsakis *et al.*, 1986 ; Baker, 1991 ; Myers *et al.*, 1997) différencient les mélangeurs statiques via les mécanismes permettant de mettre en œuvre les différents types d'opérations de mélange, en se basant sur leurs designs.

Enfin, Thakur *et al.* (2003) classifient ces différents types de design suivant des groupes correspondant aux principales applications réalisables en mélangeurs statiques :

- ✓ Mélange de fluides miscibles
- ✓ Génération d'interface entre deux phases non miscibles
- ✓ Transfert et homogénéisation thermique.

*Dans le cadre de nos travaux nous avons utilisé trois designs de mélangeurs pour mettre en œuvre l'émulsification en continu. Ces trois mélangeurs sont les modèles SMX, SMX plus et SMV commercialisés par Sulzer, et sont présentés dans la partie suivante.*

<b>Type de design</b>	<b>Exemples de mélangeurs</b>
-----------------------	-------------------------------

Mélangeurs à design « ouvert » à hélices		Mélangeur Kenics
		Mélangeur HEV (High Efficiency Vortex, Chemineer)
Mélangeurs à design « ouvert » à pâles		Mélangeur Ross LPD (Low Pressure Drop)
		Mélangeur Série 50 (Lightnin)
Mélangeurs à plaques ondulés		Mélangeur SMV (Sulzer)
		Mélangeur SMX (Sulzer)
		Mélangeur SMXL (Sulzer)
Mélangeurs multicouches		Mélangeur SMX plus (Sulzer)
		Mélangeur Komax
		Mélangeur KMX
Mélangeurs à canaux ou orifices		Mélangeur Ross ISG (Interfacial Surface Génération)

---

Tableau I-8: Classification des mélangeurs statiques selon leur design (images d'après sites web Chemineer, Ross, Lightnin et Sulzer)



## II.A.2.c Présentation des mélangeurs étudiés

### Le mélangeur SMV

Ce mélangeur a été créé en 1970 par la société Sulzer. Il consiste en un empilement de plaques gaufrées selon un motif en « V », d'où il tire son nom : Sulzer Mixer en « V ». Selon Sulzer, ce mélangeur est adapté pour réaliser les opérations suivantes en régime turbulent :

- ✓ Dispersion gaz-liquide (cf. figure I-6) et liquide-liquide pour le transfert de matière.
- ✓ Réaction.
- ✓ Mélange et homogénéisation de liquides et gaz de faible viscosité.

En ce qui concerne la dispersion pour le transfert de matière, le mélangeur SMV peut être employé pour le traitement des eaux, par exemple pour l'ozonation ou l'aération (cf. figure I\_6). Il peut également être employé pour l'ajustement du pH après floculation.

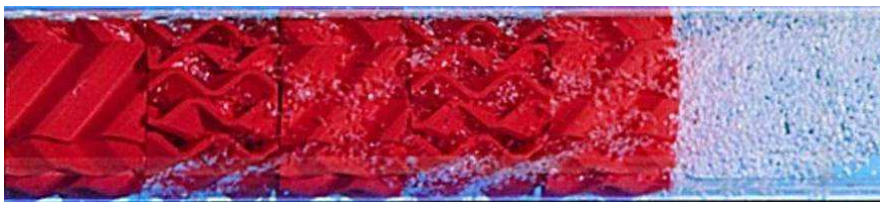


Figure I-6: Dispersion gaz-liquide en mélangeur SMV (image d'après site web Sulzer)

### Le mélangeur SMX

Le mélangeur SMX, créé en 1980, commercialisé par la société Sulzer, consiste en un réseau de lamelles croisées, présentant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe du tube (Hirschberg *et al.*, 2009), d'où son nom : Sulzer Mixer en « X ». Le nombre  $n$  de lamelles encore appelées « barres » que l'on peut compter sur une section est de 8 pour le mélangeur SMX originel. L'« aspect ratio »  $L/D$  représentant le rapport entre la longueur et le diamètre d'un élément est de 1. Ce mélangeur est schématisé sur la figure ci-dessous.

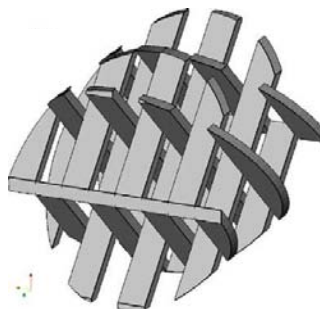


Figure I-7: Schéma représentant le mélangeur statique SMX (image d'après Hirschberg *et al.*, 2009)

Sulzer recommande l'emploi du mélangeur SMX entre autres pour les opérations suivantes en régime laminaire :

- ✓ Homogénéisation et dispersion de liquides visqueux.
- ✓ Homogénéisation de fibres et mélange de fluides visqueux

### Le mélangeur SMX plus

Le design du mélangeur statique SMX plus est dérivé du mélangeur SMX. Son design a été modifié et optimisé par la société Sulzer. Par rapport au mélangeur SMX, le modèle SMX plus présente un nombre réduit de lamelles ou barres de 6, ainsi qu'un espacement entre deux lamelles qui n'existe pas sur le mélangeur SMX. Par ailleurs, l'angle entre les barres et l'axe du tube est de  $45^\circ$ , et l'« aspect ratio »  $L/D$  est de 1. Ce mélangeur est schématisé sur la figure I-8 et présentée sur figure I-9.

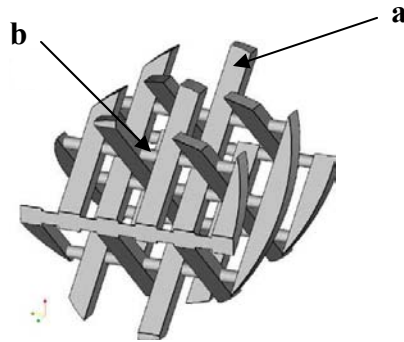


Figure I-8: Schéma représentant le mélangeur statique SMX plus (image d'après Hirschberg *et al.*, 2009) :  
a : Une lamelle ou « barre » ; b : Un espacement entre deux lamelles

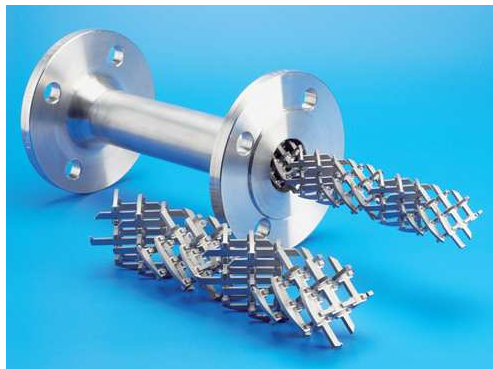


Figure I-9: Le mélangeur SMX plus (image d'après document Sulzer)

Le mélangeur SMX originel est un équipement quasiment standard pour mettre en œuvre le mélange de fluides visqueux. Dans le document de présentation de la nouvelle version du SMX plus, le constructeur affirme que la réduction du nombre de lamelles ainsi que l'ajout d'un espacement entre ces lamelles permet de conserver la même qualité de mélange qu'avec le modèle SMX d'origine, pour une diminution de 50% des pertes de charges.

Les résultats obtenus en terme de mélange et le comportement piston du mélangeur permettent au constructeur de préconiser dorénavant l'utilisation du mélangeur SMX plus dans la mesure où il permet soit de réduire les pertes de charges (pour une même taille de mélangeur), soit de diminuer la taille du mélangeur (pour des pertes de charge similaires).

En ce qui concerne la dispersion liquide-liquide, quelques tests ont été réalisés en régime turbulent, leur permettant d'affirmer que le SMX plus démontrait des performances similaires au mélangeur SMX en termes de tailles de gouttes. Cette dernière affirmation sera discutée plus tard (cf. partie II.C.3.c Modèles existant pour traiter le régime turbulent).

## II.B. Pertes de charge dans les mélangeurs statiques

### II.B.1) Grandeurs adimensionnelles employées pour quantifier les pertes de charges

*Si les mélangeurs statiques offrent des possibilités très intéressantes dans le cadre de l'intensification des procédés (passage au continu, réduction du coût énergétique,...), ils génèrent des pertes de charges non négligeables par rapport à des tubes vides de même diamètre. Les pertes de charges générées par un mélangeur statique sont directement liées à son design. Ainsi elles doivent être estimées avec soin pour pouvoir dimensionner les pompes ou compresseurs utilisés lors de l'opération visée.*

Il existe de nombreux modèles permettant de déterminer les pertes de charge dans la littérature développés spécifiquement pour les designs de mélangeurs les plus courants.

Différentes grandeurs sont employées pour corréliser les pertes de charges en mélangeurs statiques de manière adimensionnelle. Une première approche consiste à comparer les pertes de charges en mélangeurs statique aux pertes de charges générées par un même écoulement en tube vide via le rapport  $Z$ , applicable seulement aux fluides newtoniens :

$$Z = \frac{\Delta P_{MS}}{\Delta P_{TV}} \quad \mathbf{0-12}$$

Le nombre de Newton  $Ne$  ou le coefficient de friction  $f$  sont également fréquemment employés pour adimensionnaliser les pertes de charges :

$$Ne = 2f = \frac{\Delta P}{\rho V_0^2} \frac{D}{L} \quad \mathbf{0-13}$$

Afin de tenir compte de la porosité des mélangeurs statiques employés, *Shah et Kale (1991, 1992)* ont défini un facteur de friction interstitiel  $f_i$  en faisant intervenir la vitesse interstitielle  $V_0 / \varepsilon$  du fluide :

$$f_i = \frac{\Delta P D \varepsilon^2}{2 L \rho V_0^2} \quad \mathbf{I-14}$$

*Streiff et al. (1999)* ont proposé l'utilisation d'un facteur de friction tenant également compte de la vitesse interstitielle du fluide, ainsi que du diamètre hydraulique du mélangeur selon la formule suivante :

$$f_h = \frac{2 \Delta P \varepsilon^2 D_h}{\rho V_0^2 L} \quad \mathbf{I-15}$$

Suivant le régime d'écoulement, ces grandeurs sont directement quantifiées, ou bien reliées au nombre de Reynolds qui peut être défini en fonction de différents paramètres. Ainsi une première expression du nombre de Reynolds considère la vitesse en fût vide dans le tube, ainsi que le diamètre du tube contenant le mélangeur statique :

$$Re = \frac{\rho V_0 D}{\mu} \quad \mathbf{I-16}$$

De même que pour le facteur de friction, *Shah et Kale (1991, 1992)* ont défini un nombre de Reynolds interstitiel  $Re_i$  en fonction de la vitesse interstitielle du fluide :

$$Re_i = \frac{\rho V_0 D}{\varepsilon \mu} \quad \mathbf{I-17}$$

Enfin, *Streiff et al. (1999)* ont proposé un nombre de Reynolds hydraulique  $Re_h$  en tenant compte du diamètre hydraulique du mélangeur statique  $D_h$ , et de la vitesse interstitielle du fluide :

$$Re_h = \frac{\rho V_0 D_h}{\varepsilon \mu} \quad \mathbf{I-18}$$

Il est important de préciser que ces expressions ne sont valables que dans le cas d'écoulements de fluides newtoniens de viscosité  $\mu$ .

## II.B.2) Corrélations des pertes de charges en fonction du nombre de Reynolds en écoulement monophasique

*Dans la littérature, on trouve différentes formes de corrélations permettant de prédire les pertes de charges en mélangeurs statiques suivant le régime d'écoulement. Les différents modèles employés dans la littérature sont présentés dans cette partie, puis les résultats obtenus pour les mélangeurs choisis pour notre étude sont précisés.*

Certains auteurs tels que *Pahl et Muschelknautz (1979, 1980, 1982)*, *Heywood et al. (1984)* et *Lemenand et al. (2005)* ont publié directement des valeurs de facteur Z, compilés pour différents modèles de mélangeurs (tableau II.B.1, II.B.2).

De nombreux auteurs choisissent de traiter tous les régimes d'écoulement via une seule expression, de la forme :

$$Ne = \frac{C_1}{Re} + C_2 \quad \text{I-19}$$

Ce type de corrélation a été employé par *Sir et Lecjaks (1982)* pour le mélangeur Kenics, *Streiff et al. (1999)* pour différents designs et *Rama Rao et al. (2007)* pour le mélangeur SMX.

D'autres auteurs choisissent de traiter séparément le régime laminaire, transitoire et turbulent. Pour le régime laminaire, le nombre de Newton est souvent relié au nombre de Reynolds via des expressions du type :

$$Ne = \frac{C_3}{Re} \quad \text{I-20}$$

Des valeurs de  $C_3$  ont été publiées pour différents mélangeurs par *Alloca (1982)*, *Bohnet et al. (1990)* et *Li et al. (1996, 1997)*. Ce type de corrélation est analogue à la corrélation de Hagen Poiseuille (cf. *Bird et al (1924)*) modélisant les pertes de charges en écoulements laminaires en tubes vides :

$$f = \frac{16}{Re} \quad \text{I-21}$$

Cette corrélation est valable pour  $Re < 2100$ , et peut être employée pour recalculer le facteur Z d'après des équations de type II-16.

Pour le régime turbulent, on trouve dans la littérature des corrélations de la forme :

$$Ne = \frac{C_4}{Re^{C_5}} \quad \text{I-22}$$

*Bohnet et al. (1990)* et *Li et al. (1997)* ont modélisé le régime turbulent en mélangeurs statiques de cette manière, et indiquent une valeur de  $C_5$  égale à -0,25. Cette valeur correspond à l'exposant attribué au nombre de Reynolds dans la corrélation de Blasius valable pour les écoulements en tubes vides en régime turbulent (cf. *Bird et al (1924)*) :

$$f = \frac{0,0791}{Re^{0,25}} \quad \text{I-23}$$

La corrélation de Blasius, valable pour  $2100 < Re < 100\,000$ , permet également de recalculer le facteur Z cité plus haut, pour les corrélations de la forme (II-18).

Pour traiter le régime de transition, *Bohnet et al. (1990)* et *Li et al. (1997)* proposent également des corrélations du type :

$$Ne = \frac{C_6}{Re^{C_7}} + C_8$$

I-24

Les tableaux I-9 et I-10 présentent les corrélations de la littérature quantifiant les pertes de charges en mélangeurs statiques de type SMX et SMV, qui ont été utilisés dans le cadre de la présente étude. Le facteur Z (cf. équation II-9) a été recalculé dans les cas où les équations modélisant les pertes de charges étaient de la même forme que les équations de Hagen Poiseuille et Blasius respectivement pour les régimes laminaire et de transition.

Auteurs	Caractéristiques géométriques du mélangeur	Corrélation originelle	Z	Gamme de Reynolds
Pahl et Muschelknautz (1979)	D = 50 mm L/D = 1,5 n <sub>e</sub> = 5 ; 7 ; 9	Z = 10 - 100	10 - 100	Re ≤ 50
Pahl et Muschelknautz (1980, 1982)		Z = 10 - 60 φ <sub>d</sub> = 2 Ne = 12	10 - 60	Re ≤ 50 Re > 1000
Alloca (1982)	D = 50 mm L/D = 1 n <sub>e</sub> = 5, 7, 11 ε = 0,91	Ne.Re = 1237  (Sulzer : Ne.Re = 1200)		
Heywood <i>et al.</i> (1984)	D = 25 mm L/D = 1,8 n <sub>e</sub> = 4	Z = 18,1		Re = 10 <sup>-4</sup>
		$\zeta = 2.Ne = \frac{1893}{Re}$	30	1,8 < Re < 20
Bohnet <i>et al.</i> (1990)	D = 50 mm	$\zeta = 2.Ne = \frac{1740,8}{Re} + 7,68$		20 < Re < 850...2150
		$\zeta = 2.Ne = \frac{72,7}{Re^{0,25}}$	230	Re < 4000
Shah et Kale (1991, 1992)	D = 26; 54 mm L/D = 1,5 n <sub>e</sub> = 24 ε = 0,87	$f_i = \frac{350}{Re_i} + \frac{5,13}{Re_i^{0,58}}$		Re <sub>i</sub> < 10 (≈ Re < 10)
		$\frac{f}{2} = \frac{184}{Re}$	23	Re < 15
Li <i>et al.</i> (1996, 1997)	D = 16 mm L/D = 1,25 n <sub>e</sub> = 6, 8, 12 ε = 0,84	$\frac{f}{2} = \frac{110}{Re^{0,8}} + 0,4$		15 < Re < 1000
		$\frac{f}{2} = \frac{6}{Re^{0,25}}$	152	1000 < Re < 10000
Streiff <i>et al.</i> (1999)		$Ne = \frac{1200}{Re} + 5$	Z = 38	Laminaire : Re <sub>h</sub> < 20  Turbulent : Re <sub>h</sub> > 2300
Yang et Park (2004)	D = 40 mm L/D = 1 n <sub>e</sub> = 4, 8, 12	$\frac{f}{2} = \frac{8,55}{Re^{1,61}}$		Re < 20
Rama Rao <i>et al.</i> (2007)	D = 15,75 ; 41,18 mm L/D = 1	D = 15,75 mm	Laminaire: Z = 40	

$$n_e = 6, 8, 10$$

$$\varepsilon = 0,892 ; 0,833$$

$$Ne = \frac{1290}{Re} + 10,9$$

$$D = 41,78 \text{ mm}$$

$$Ne = \frac{823}{Re} + 7,85$$

Laminaire:

$$Z = 26$$

**Tableau I-9: Corrélations de la littérature pour le calcul des pertes de charges en mélangeurs statiques SMX**

Auteurs	Caractéristiques géométriques du mélangeur	Corrélation originelle	Z	Gamme de Reynolds concernée
Pahl et Muschelknautz (1979)	D = 50 mm L/D = 1,0 n <sub>e</sub> = 2	Z = 65 - 100	65 - 100	Re ≤ 50
Pahl et Muschelknautz (1980, 1982)		φ <sub>d</sub> = 2 Ne = 6 - 12		Re > 1000
Alloca (1982)	D = 50 mm L/D = 1 n <sub>e</sub> = 7, 14 ε = 0,88	Ne.Re = 1430		
Heywood <i>et al.</i> (1984)	D = 25 mm L/D = 1,2 n <sub>e</sub> = 6	Z = 33.3		Re = 10 <sup>-4</sup>
Karoui (1998)	D = 50 mm L/D = 1 n <sub>e</sub> = 1, 2, 3 D <sub>h</sub> = 9,3 mm ε = 0,74	Ne = 31,06 Re <sup>-0,2</sup>		Re ≈ 2300 - 60000
Streiff <i>et al.</i> (1999)		Ne = $\frac{1430}{Re} + 1 (2)$		Laminaire : Re <sub>h</sub> < 20 Turbulent : Re <sub>h</sub> > 2300

**Tableau I-10: Corrélations de la littérature pour le calcul des pertes de charges en mélangeurs statiques SMV**

Le mélangeur statique SMX plus testé dans le cadre de la présente étude est récent (2009). Les données sur ce mélangeur sont donc relativement limitées. Les performances de ce nouveau design en termes de pertes de charge, qualité de mélange et distribution de temps de séjour ont été évaluées par Hirschberg *et al.* (2009) via une analyse CFD. Les pertes de charges prédites par la CFD se sont révélées diminuées de 50% par rapport à celles générées par le SMX classique.

Ajoutons à cela que l'analyse CFD a également montré un comportement favorable en termes de mélange, confirmé par des mesures de LIF (Laser Induced Fluorescence) et par des tests de décoloration pour des courants de viscosités très différentes. Enfin, les calculs ont permis de montrer un comportement piston pour le SMX plus, comparable à celui du SMX.

Comme il a été dit précédemment (cf. partie II.A.2.c Présentation des mélangeurs étudiés), une diminution de la perte de charge de 50% a été prédite par CFD par Hirschberg *et al.* (2009).

Comme le montrent les deux tableaux précédents, les transitions entre les régimes d'écoulement (laminaire / transitoire, et transitoire / turbulent) correspondent à des valeurs de Nombre de Reynolds différentes suivant les auteurs. Ainsi, pour le mélangeur SMX, le régime

de transition apparaît pour un Reynolds entre 10 et 50. Le début du régime turbulent est annoncé pour un Reynolds variant de 1000 à 2150.

Il est intéressant de noter que même si les valeurs numériques estimées par les différents auteurs varient, dans chaque cas, le régime turbulent en mélangeur statique est atteint à des Reynolds beaucoup plus faibles qu'un tube vide. En effet, pour ce dernier, on trouve des valeurs de Reynolds de 2100 (Bird *et al.* (1924)) à 10 000 (Atiemo-Obeng et Calabrese, 2004).

D'après les données publiées par Alloca (1982), on peut constater que si les mélangeurs de type Sulzer SMV et SMX et le mélangeur Kenics sont relativement poreux ( $\varepsilon$  égal respectivement à 0,88 pour le SMV, 0,91 pour le SMX et 0,85 pour le Kenics), le mélangeur de type Ross ISG est beaucoup plus dense ( $\varepsilon$  égal à 0,35). Par ailleurs, pour un même design, on rencontre différentes porosités suivant le diamètre, le matériau et le mode de fabrication. Ainsi, pour le mélangeur SMX par exemple, le tableau I-9 indique des porosités comprises entre 0,83 et 0,91.

Pour comparer les pertes de charges générées par différents designs de mélangeurs entre eux, il serait donc plus judicieux de s'affranchir le plus possible des paramètres géométriques. Pour cela, il faut tenir compte de la porosité respective de chaque design en faisant intervenir la vitesse interstitielle  $V_0/\varepsilon$ , et le diamètre hydraulique dans les nombres de Reynolds et de Newton (ou facteur de friction) via les expressions proposées par Streiff *et al.* (1999).

### II.B.3) Corrélations des pertes de charges en mélangeurs statiques en écoulements diphasiques

*Concernant les pertes de charges générées par les écoulements diphasiques en mélangeurs statiques, si la littérature est documentée sur les écoulements gaz-liquide, elle ne l'est presque pas concernant les écoulements liquide-liquides. Etant donné le peu d'informations concernant les écoulements liquide-liquide, nous avons souhaité rappeler brièvement le type de modèles existant dans un domaine voisin, le gaz-liquide, puis aborder le liquide-liquide qui est l'aspect qui concerne la présente étude.*

#### Écoulements gaz-liquide

*Les écoulements de type gaz liquide ont été traités par Shah et Kale (1992), Turunen (1994), Chandra et Kale (1995), Heyouni et al. (2002), Couvert et al. (2002) et Ruivo et al. (2006).*

Pour les écoulements à co-courant de type gaz liquide, la corrélation de Lockhart-Martinelli (1949) est généralement citée comme référence :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{GL} = \phi_L^2 \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_L = \phi_G^2 \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_G \quad \text{I-25}$$

Où :

$$\phi_L^2 = 1 + \frac{C}{X} + \frac{1}{X^2} \quad \text{I-26}$$

Et :

$$X = \sqrt{\frac{(\Delta P / \Delta L)_L}{(\Delta P / \Delta L)_G}} \quad \text{I-27}$$

La valeur de C dépend du régime d'écoulement de chacune des phases : la valeur de 20 peut être utilisée pour les écoulements turbulent-turbulent, 12 pour laminaire-turbulent, et 5 pour laminaire-laminaire.

Pour les mélangeurs Kenics, Sulzer SMX et Komax, Shah et Kale (1992) et Chandra et Kale (1995) ont montré que la corrélation de Lockhart-Martinelli permettait de représenter les pertes de charges en écoulements gaz-liquide. Streiff (1977) précise également que cette corrélation donne de bons résultats pour prédire les pertes de charges en écoulements gaz-liquide en mélangeurs Sulzer. Turunen (1994) a également utilisé cette corrélation pour modéliser le transfert de matière gaz liquide en mélangeurs type Sulzer SMV.

Pour traiter les écoulements gaz-liquide en mélangeur Lightnin, Heyouni *et al.* (2002) proposent la corrélation suivante:

$$\Delta P_{GL} = A . U_L^\alpha . U_G^\beta \quad \text{I-28}$$

Ils identifient les paramètres A,  $\alpha$  et  $\beta$  pour chacune des trois différentes structures du mélangeur étudié, et montrent que la vitesse du liquide a un effet plus important sur la perte de charge que celle du gaz.

Une corrélation analogue à celle proposée par Heyouni *et al.* (2002) est proposée par Couvert *et al.* (2002) pour représenter les pertes de charge d'écoulements gaz-liquide en mélangeurs statiques de type SMV, avec le gaz pour phase continue :

$$\Delta P_{GL} = A . e^{a.n_e} U_L^{b-c.n_e} . U_G^{d-f.n_e} \quad \text{I-9}$$

Cette corrélation tient compte du nombre d'éléments  $n_e$  constituant le mélangeur.

Enfin, Ruivo *et al.* (2006) ont adimensionnalisé de telles corrélations, en reliant le facteur de friction aux nombres de Reynolds respectifs des phases gaz et liquide pour les écoulements gaz-liquide sous haute pression en mélangeur Kenics :

$$f_{GL} = A . Re_L^\alpha . Re_G^\beta \quad \text{I-30}$$

### Écoulements liquide-liquide

*Les pertes de charges générées lors de la dispersion liquide-liquide en mélangeurs statiques sont très peu documentées. Tout l'enjeu d'une telle problématique réside dans le choix d'un modèle de viscosité représentant bien le comportement de l'émulsion obtenue.*

Legrand *et al.* (2001) ont étudié la dispersion liquide-liquide en mélangeurs statiques de type SMX en régime laminaire et turbulent. Ils assimilent le mélangeur statique à un milieu poreux caractérisé par un diamètre de pore  $d_p$  et une tortuosité  $\tau$  (cf. Morançais, 1997 ; et Morançais *et al.*, 1999). Ils corrélerent un facteur de friction de pore en fonction d'un nombre de Reynolds de pore en calculant la masse volumique équivalente de l'émulsion de la manière suivante :

$$\rho_e = \phi \rho_d + (1-\phi) \rho_c \quad \text{I-31}$$

Et en calculant la viscosité équivalente de l'émulsion via la formule de Taylor (1932)

$$\mu_e = \mu_c \left[ 1 + 2,5 \phi \left( \frac{\mu_d + \frac{2}{5} \mu_c}{\mu_d + \mu_c} \right) \right] \quad \text{I-32}$$

Ils trouvent un bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle proposé, en validant l'utilisation de la formule de Taylor pour calculer la viscosité de l'émulsion.



Lemenand *et al.* (2005) ont travaillé sur l'émulsification en mélangeurs statiques de type HEV en régime turbulent. En faisant varier la concentration en phase dispersée entre 2,5 et 15,0 % volumique, ils ont démontré que la perte de charge mesurée diminuait lorsque la concentration en phase dispersée augmentait. Afin de quantifier cet effet, ils calculent un facteur Z selon le même principe que pour les pertes de charge générées par des écoulements monophasiques en mélangeurs statiques, en prenant comme référence la perte de charge générée par l'écoulement de la seule phase continue en tube vide :

$$Z = \frac{\Delta P_{HEV,\phi}}{\Delta P_{tube\ vide}} \quad \text{I-33}$$

Ils démontrent ainsi que pour  $\Phi$  variant de 0 à 15 % en volume, Z varie de 7,87 à 2,93.

*Ainsi il apparaît clairement que la manière de corrélérer les pertes de charges en écoulements dispersés liquide-liquide en mélangeurs statiques peut être assimilée à celles employées en écoulement monophasique, à condition de savoir modéliser le comportement rhéologique de l'émulsion traitée.*

## II.C. Emulsification en régime turbulent en mélangeurs statiques

*Lors de la mise en œuvre de l'émulsification, en mélangeurs statiques aussi bien qu'en cuve agitée, deux mécanismes antagonistes sont généralement en compétition. D'un part a lieu un mécanisme de rupture des gouttes pour atteindre des tailles de plus en plus petites. C'est ce mécanisme qui est recherché pour atteindre des tailles suffisamment petites. Mais d'autre part se produit également un mécanisme de coalescence, d'autant plus important que la concentration en phase dispersée est élevée.*

### II.C.1) Les principes de l'obtention d'émulsions

*La problématique du mélange dispersif de deux liquides repose sur la question suivante : comment une goutte « mère » peut-elle générer plusieurs gouttelettes « filles » plus petites ? Quelles sont les forces mises en jeu ? Et comment et pourquoi obtient-on une distribution granulométrique « stable » ?*

Une goutte peut se fractionner en plusieurs gouttelettes de taille inférieure sous l'action de forces mécaniques : pression, gradient de vitesse, ou forces turbulentes. Mais globalement, le fractionnement résulte des effets compétitifs entre les propriétés rhéologiques et interfaciales des deux phases, et des caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement via des forces mécaniques.

Avant la rupture d'une goutte, l'interface séparant la phase continue de la phase dispersée se déforme sous l'action des forces tangentielle et normale. La tension interfaciale  $\sigma$  permet à une goutte sphérique de diamètre d de supporter une contrainte de même intensité que la différence de pression de part et d'autre de l'interface, appelée pression de Laplace :

$$P_L = \frac{4\sigma}{d} \quad \text{I-34}$$

Dans la mesure où la rupture résulte de la compétition entre les forces externes agissant sur l'interface, et la résistance de cette interface, elle peut être caractérisée et quantifiée par un nombre adimensionnel : le nombre de Weber dont la valeur critique  $We_c$

fournit la taille maximum des gouttes résistant à la rupture, et s'exprime différemment suivant le régime d'écoulement.

*Les modes de rupture diffèrent selon le régime d'écoulement. Dans cette partie on rappellera brièvement les mécanismes de rupture en régime laminaire, avant de décrire les phénomènes mis en jeu en régime turbulent.*

### *II.C.1.a Rupture en régime laminaire*

Taylor (1934) a étudié le premier le phénomène en régime laminaire. Selon lui, ce phénomène est gouverné par la contrainte de cisaillement visqueuse  $\tau = \mu\dot{\gamma}$  où  $\dot{\gamma}$  est la déformation de cisaillement, et  $\mu_c$  est la viscosité de la phase continue. Ainsi le nombre de Weber de goutte  $We_g$  peut s'exprimer de la manière suivante, comme le rapport de la principale force tendant à rompre la goutte et de la force représentant la résistance à la rupture au niveau de l'interface :

$$We_g = \frac{\mu_c \cdot \dot{\gamma} \cdot d}{4 \cdot \sigma} \quad \text{I-35}$$

Taylor suggère que la rupture se produit lorsque le nombre de Weber atteint une valeur critique  $We_{cr}$  :

$$We_{cr} = \frac{\mu_c \cdot \dot{\gamma} \cdot d_{max}}{2 \cdot \sigma} \quad \text{I-36}$$

Cette valeur critique peut ainsi être utilisée pour déterminer le diamètre maximum de goutte pouvant exister dans un champ de cisaillement laminaire.

Taylor (1934) a établi que la déformation de la goutte est liée au rapport des viscosités des deux phases  $R = \mu_d / \mu_c$ . Ainsi, le nombre de Weber critique dépend du type d'écoulement et du rapport des viscosités  $R$ . Grace (1982) a étudié la rupture d'une goutte sous l'effet d'un simple écoulement cisailant (de type écoulement Couette uniforme), et a montré que la rupture pouvait se produire pour des rapports de viscosités  $R$  compris entre 0,1 et 1, correspondant avec un nombre de Weber critique de l'ordre de 1 (cf. figure I-10).

Walstra (1993) précise que pour de faibles valeurs de ce rapport  $R$  ( $< 0,01$ ), un cisaillement très important ( $10^6 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) est nécessaire pour obtenir de petites gouttes ( $d < 1 \mu\text{m}$ ).

Pour des valeurs de  $R$  supérieures à 4, la déformation due au seul cisaillement n'est plus suffisante pour permettre la rupture des gouttes qui se comportent comme des sphères rigides, et ce quelle que soit la vitesse de cisaillement. Grace (1982) préconise alors un écoulement de type extensionnel ou élongationnel. La rupture de gouttes, même très visqueuses, soumises à de tels écoulements (pas de cisaillement, gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement), peut avoir lieu si le gradient de vitesse est maintenu suffisamment longtemps. Comme le montre la figure ci-dessous, les écoulements élongationnels permettent la rupture de gouttes à de plus faibles cisaillement que les écoulements rotationnels simples, et ce même pour des rapports de viscosités supérieurs à 4.

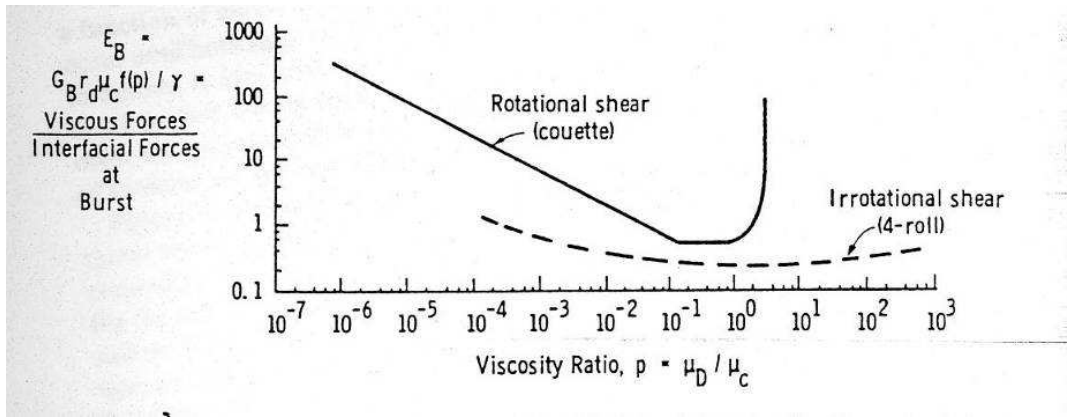


Figure I-10: Nombre de Weber en fonction du rapport des viscosités (d'après Grace, 1982)

### II.C.1.b Rupture en régime turbulent

En écoulement turbulent, la rupture de gouttes se produit sous l'action des fluctuations de pression à l'interface, qui résultent des fluctuations de vitesse. Ces fluctuations de vitesse possèdent des longueurs d'onde de l'ordre du diamètre de la goutte. Selon la théorie de Kolmogoroff et Hinze (1955, 1959) reprise par Davies (1985), l'énergie contenue dans les grandes structures de l'écoulement est transférée sans dissipation à des structures de plus petite échelle, appelée échelle de dissipation. A cette échelle, l'énergie cinétique est dissipée sous forme de chaleur. Cette échelle, encore appelée échelle de Kolmogorov  $\lambda$ , peut être calculée de la manière suivante :

$$\lambda = v_c^{3/4} \cdot \varepsilon^{-1/4} \quad \text{I-37}$$

Où  $v_c$  est la viscosité dynamique de la phase continue, et  $\varepsilon$  la puissance dissipée par unité de masse du fluide.

En régime inertiel, la fluctuation moyenne de vitesse  $u'$  pour les tourbillons de taille  $\lambda$  est reliée à la dissipation locale d'énergie par unité de masse de la manière suivante :

$$u' = (\varepsilon \cdot \lambda)^{1/3} \quad \text{I-38}$$

La taille des plus grosses gouttes stables de l'émulsion est déterminée par l'équilibre entre les fluctuations de pression turbulentes qui tendent à déformer et à fractionner la goutte, et la tension interfaciale qui s'oppose à cette déformation et maintient la cohésion de la goutte. Il est ainsi possible, tout comme pour le régime laminaire, de définir un nombre de Weber de goutte comme le rapport de ces deux contraintes :

$$We_g = \frac{\mu_c \cdot u'^2 \cdot d}{\sigma} \quad \text{I-39}$$

Dans le domaine inertiel pour le cas de la turbulence isotrope ( $u'$  est la même selon toutes les directions),  $u'$  est donnée par :

$$u' = K \varepsilon^{1/3} d^{1/3} \quad \text{I-40}$$

Où  $K$  est une constante, de l'ordre de 1 (Walstra, 1993).

Kolmogoroff (cf. Hinze, 1955, 1959) précise que dans le cadre de la turbulence homogène et isotrope, la dispersion des gouttelettes résulte des fluctuations turbulentes, ou des tourbillons, et que les fluctuations de vitesses sont déterminées par le taux de dissipation d'énergie. La pression résultant des fluctuations de vitesse s'oppose à la tension interfaciale qui stabilise la goutte. Ainsi le diamètre maximum de gouttes pouvant résister au cisaillement dû aux tourbillons est obtenu par :

$$d_{max} = K \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} \varepsilon^{-0,4} \quad \text{I-41}$$

L'équation I-41 n'est valable que pour le cas où la taille des gouttes n'est contrôlée que par le fractionnement, c'est-à-dire seulement pour les systèmes suffisamment dilués pour que le phénomène de coalescence puisse être négligé. Ce type de corrélation a été validé pour la prédiction du diamètre maximum de gouttes pour différents types d'émulseurs : cuve agitée, émulseurs ultrasonores et homogénéiseurs (Lemenand et al. 2003).

En partant de l'équation I-41  $d_{max} = K \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} \varepsilon^{-0,4}$  et en faisant une analyse dimensionnelle sur l'énergie dissipée par unité de masse de fluide, Shinnar (1961) propose la corrélation suivante :

$$\frac{d_{max}}{D} = K We^{-0,6} \quad \text{I-42}$$

Dans les relations précédentes dérivant de la théorie de Kolmogoroff, la viscosité de la phase dispersée n'est pas prise en compte. Selon Davies (1985) elle peut être négligée pour les liquides de faible viscosité, mais joue un rôle certain lors de la dispersion de fluides visqueux tels que le bitume. Il en tient compte en ajoutant un terme correspondant à la force visqueuse à la tension interfaciale et propose l'équation suivante:

$$d_{max} = K \rho_c^{-0,6} \left( \sigma + \frac{\mu_d u'}{4} \right)^{0,6} \varepsilon^{-0,4} \quad \text{I-43}$$

Cependant, les modèles employés dans la littérature pour prédire la taille des gouttes utilisent préférentiellement le diamètre de Sauter ou  $D_{32}$  plutôt que le diamètre maximum, dans la mesure où le  $D_{32}$  est plus aisé à déterminer expérimentalement. Sprow (1967) a le premier mis en évidence la relation de proportionnalité existant entre le  $D_{32}$  et le  $d_{max}$  d'une distribution granulométrique. Ce résultat permet d'appliquer au  $D_{32}$  les modèles établis pour le  $d_{max}$ .

### II.C.1.c Choix usuels du design de mélangeurs en fonction du régime d'écoulement

Les mélangeurs statiques proposés dans le commerce pour mettre en œuvre l'émulsification sont peu nombreux. En effet, les mélangeurs clairement préconisés pour mettre en œuvre l'émulsification en régime laminaire sont le mélangeur SMX de Sulzer, avec depuis peu son évolution le mélangeur SMX plus. Chemineer propose le design KMX (cf. tableau I-8). Ce mélangeur présente un design quasiment semblable au mélangeur Sulzer SMX, dans la mesure où il s'agit également de lamelles entrecroisées selon un motif en « X », d'où son nom. La seule différence qu'il présente par rapport au SMX est la forme incurvée des lamelles qui le constituent.

Pour l'émulsification en régime turbulent, Sulzer propose le design SMV, et Chemineer le modèle bien connu sous le nom de Kenics.

La littérature scientifique est riche sur l'emploi des mélangeurs statiques pour l'émulsification. La première publication traitant de l'émulsification en régime turbulent remonte à 1974 (Middleman), et évalue l'influence de différents paramètres sur la dispersion liquide-liquide en mélangeur Kenics. Ce mélangeur a par la suite été beaucoup étudié en régime turbulent (Chen et Libby, 1978 ; Haas, 1987 ; Berkman et Calabrese, 1988), et ses

performances ont été comparées à deux autres designs relativement anecdotiques par Yamamoto *et al.* (2007).

L'émulsification en mélangeur SMX a été étudiée par de nombreux auteurs, aussi bien en régime laminaire qu'en régime turbulent, malgré les préconisations du constructeur qui conseillent plutôt d'employer le SMV. Ainsi, si certains l'ont étudié en régime laminaire (Legrand *et al.*, 2001 ; Das *et al.*, 2005, Liu *et al.*, 2005, Rama Rao *et al.*, 2007, Fradette *et al.*, 2007 ; Gingras *et al.*, 2007), d'autres l'ont testé en régime turbulent (Streiff *et al.*, 1997).

Il existe également quelques données dans la littérature concernant l'émulsification en régime turbulent avec le mélangeur SMV (Streiff, 1977 ; Streiff *et al.*, 1997), le mélangeur Lignin Serie 50 (Al Taweel et Walker, 1983 ; El-Hamouz *et al.*, 1994), ou encore le mélangeur HEV (Lemenand *et al.*, 2001, 2003, 2005).

*S'il existe de nombreux mélangeurs commercialisés aux designs bien différents, en revanche il existe peu de données permettant de choisir un modèle en particulier en fonction du régime d'écoulement souhaité, et surtout en fonction de la gamme de tailles de gouttes ciblée. La littérature présente des cas d'étude précis, mais très peu de comparaisons directes de performances de différents designs pour une même formulation.*

## II.C.2) Etude des paramètres influant sur la taille des gouttes lors de l'émulsification

### II.C.2.a Classification des paramètres influant sur la taille des gouttes

*Concernant l'émulsification en mélangeur statique, plusieurs paramètres jouent un rôle sur la taille des gouttes. Ces paramètres peuvent être classifiés de la manière suivante :*

- ✓ Paramètres physico-chimiques :  $\rho_c$ ,  $\rho_d$ ,  $\mu_c$ ,  $\mu_d$ ,  $\sigma$ ,  $\Phi$ .
- ✓ Paramètres hydrodynamiques :  $V_0$ .
- ✓ Paramètres géométriques :  $D$ ,  $D_h$ ,  $n_e$ ,  $\varepsilon$ , rapport d'aspect :  $L_e/D$ , design du mélangeur.

### II.C.2.b Paramètres physico-chimiques

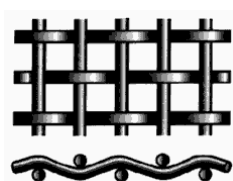
*Généralement, lors de la mise en œuvre de l'émulsification, que ce soit en mélangeurs statiques ou via une autre technique, les paramètres physico-chimiques que sont les masses volumiques et viscosités respectives des deux phases, ainsi que la tension interfaciale  $\sigma$  et la concentration sont fixés lors de l'étape de formulation. Il est donc important de pouvoir prédire leur influence sur les résultats de l'opération. La concentration en phase dispersée est généralement plus facilement modifiable, mais pour une question de rentabilité du procédé, on a intérêt à travailler avec une concentration relativement importante. Dans la mesure où une augmentation de la concentration en phase dispersée résulte généralement en une modification de la rhéologie du système, son influence doit également être analysée attentivement.*

### Concentration en phase dispersée

Dans la littérature, le paramètre physico-chimique le plus étudié est la concentration en phase dispersée  $\Phi$ . Cependant, hormis Yamamoto *et al.* (2007), la majeure partie des auteurs présentent des études réalisées en milieux relativement peu concentrés, voir dilués. Le présenté ci-dessous récapitule les gammes de concentrations et le design testé pour les différentes études concernant le régime turbulent.

Auteurs	Design	$\Phi$
Middleman (1974)	Kenics	0,005 – 0,01
Streiff (1977)	SMV	$\leq 0,25$
Al Taweel et Chen (1996)	Tissage ondulé (cf. figure I-11)	0,01 – 0,04
Streiff <i>et al.</i> (1997)	SMX, SMXL, SMV	$\approx 0,01$
Lemenand <i>et al.</i> (2001, 2003)	HEV	0,025 – 0,15
Yamamoto <i>et al.</i> (2007)	NJM, Kenics, RSM	0,02 – 0,74

**Tableau I-11: Gammes de concentrations en phase dispersée mises en œuvre par les différents auteurs**



**Figure I-11 : Exemple de mélangeur statique de type tissage ondulé (woven screen)**

Middleman (1974) relève une très légère augmentation du diamètre de Sauter avec  $\Phi$ , tout comme Al Taweel et Chen (1996). Cependant, aux faibles variations de concentration testées, cette tendance est peu prononcée. Lemenand *et al.* (2001, 2003) montrent qu'à nombre de Reynolds fixé, le diamètre de Sauter n'augmente pas de manière significative avec la concentration en phase dispersée, et ce pour des taux de rétention jusqu'à 15%.

Streiff (1977) ne trouve aucune influence de la concentration en phase dispersée sur le diamètre moyen de l'émulsion pour des valeurs de  $\Phi$  allant jusqu'à 0,25.

Streiff *et al.* (1997) soulignent que l'influence de la concentration en phase dispersée sur la taille des gouttes ne peut être prédite avec précision.

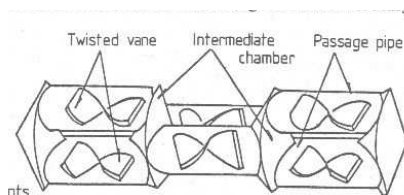
Enfin, Yamamoto *et al.* (2007) sont les seuls à présenter des résultats d'expériences réalisées en systèmes concentrés, mais ne relèvent aucune influence de la concentration en phase dispersée sur la taille des gouttes.

*Ainsi, si plusieurs auteurs se sont attachés à l'étude de l'influence de la concentration en phase dispersée sur la taille des gouttes, peu d'entre eux ont travaillé en milieu concentré. Aux concentrations testées, l'influence de ce paramètre n'apparaît pas clairement, mais il serait intéressant de pousser l'analyse à des concentrations supérieures.*

### Rapport des viscosités des deux phases

Certains auteurs ont également mis en œuvre l'émulsification en régime turbulent avec des rapports entre les viscosités respectives de la phase dispersée à la phase continue variables. Les gammes de  $\mu_d/\mu_c$  précisées dans la littérature par les différents auteurs sont reportées dans le tableau présenté ci-dessous.

Auteurs	Design	$\mu_d/\mu_c$
Middleman (1974)	Kenics	0,6 – 26
Chen et Libby (1978)	Kenics	2,2 – 120
Matsumura <i>et al.</i> (1981)	Hi-Mixer (cf. figure I-12)	0,01 – 7
Haas (1987)	Kenics	3 – 13,3

**Tableau I-12 : Gammes de rapports  $\mu_d/\mu_c$  testées par les différents auteurs****Figure I-12 : Hi-Mixer (d'après Matsumura *et al.*, 1981)**

Les résultats obtenus par Middleman (1974), Chen et Libby (1978), Matsumura *et al.* (1981), Haas (1988), et Berkman et Calabrese (1988) montrent que la taille des gouttes augmente lorsque le rapport  $\mu_d/\mu_c$  augmente. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'une forte viscosité de la phase dispersée résulte en un retard au fractionnement d'une goutte.

La tendance démontrée par tous ces auteurs a généralement mené à tenir compte du rapport  $\mu_d/\mu_c$  dans les corrélations développées pour prédire la taille des gouttes (cf. partie II.C.3.c).

*Parmi les paramètres relevant de la formulation, l'influence du rapport  $\mu_d/\mu_c$  sur le résultat de l'opération d'émulsification en régime turbulent en mélangeur statique a été démontrée par différents auteurs. Généralement, lors de l'étape de formulation, des agents stabilisants peuvent être utilisés pour abaisser la tension interfaciale entre les deux phases, et ainsi rendre l'émulsion plus stable, et la taille des gouttelettes plus faible. Dans la partie suivante est discutée l'influence de ce paramètre sur les performances de l'émulsification en mélangeurs statiques.*

### Tension interfaciale entre les deux phases $\sigma$

Il existe peu de résultats mettant en avant l'influence de ce paramètre sur les résultats de l'émulsification en mélangeurs statiques. Middleman (1974) ; Streiff (1977) ; ainsi que Chen et Libby (1978) ont fait varier ce paramètre, sans en montrer l'influence sur les tailles de gouttes obtenues. Seuls Berkman et Calabrese (1988) soulignent qu'une diminution de  $\sigma$  résulte en une diminution de la taille des gouttes.

*Malgré le manque de données dans la littérature concernant l'influence de  $\sigma$  sur la taille des gouttes, beaucoup d'auteurs en tiennent compte dans la prédiction des tailles de gouttes. En effet, beaucoup corrélerent leurs résultats à travers un modèle reprenant la théorie de la turbulence de Kolmogoroff qui fait intervenir la tension interfaciale. Ces modèles seront présentés par la suite (cf. partie II.C.3.c).*

### *II.C.2.c Paramètre hydrodynamique : débit total d'émulsion dans le mélangeur*

Le principal paramètre hydrodynamique entrant en jeu lors de l'émulsification en mélangeurs statiques est le débit total d'émulsion dans le mélangeur. Or à chaque débit correspond une perte de charge, qui dépend du mélangeur employé. Le couple débit / perte de charge permet de se ramener à une puissance dissipée moyenne par unité de masse de fluide (cf. équation II-40).

L'influence de la puissance dissipée moyenne sur la taille des gouttes peut être traitée pour le cas des mélangeurs statiques via la théorie de la turbulence de Kolmogoroff. Cette problématique est traitée par la suite.

*II.C.2.d Paramètres géométriques*

Les paramètres géométriques, encore peu étudiés dans la littérature, sont pourtant primordiaux pour le choix d'un mélangeur adapté pour réaliser l'émulsification en mélangeurs statiques. En effet, le design du mélangeur détermine généralement la gamme de taille qui sera atteinte. On peut ainsi aisément imaginer qu'un design ouvert à pales tel que le mélangeur HEV générera des dispersions plus grossières qu'un design ouvert à hélices comme le Kenics, ou encore qu'un design multicouche comme le SMX. Ces différences de gammes de tailles sont dues à des profils de turbulences complètement différents, rendant le mécanisme de rupture plus ou moins efficace.

Par ailleurs, pour chaque design de mélangeur, il est important de voir l'influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes. En effet, si la perte de charge est proportionnelle au nombre d'éléments, il faut vérifier que l'ajout d'éléments permet d'atteindre des tailles toujours plus petites, ou si un équilibre entre les phénomènes de rupture et de coalescence est atteint. Si un tel équilibre est atteint, il est alors important de déterminer le nombre de mélangeurs « efficaces » afin d'optimiser le coût énergétique de l'opération.

Nombre d'éléments constituant le mélangeur  $n_e$

L'effet du nombre de mélangeurs, pour un design fixé, est rarement étudié dans la littérature. Le tableau ci-dessous récapitule les auteurs qui se sont intéressés à l'influence du nombre de mélangeurs sur les performances de l'émulsification en régime turbulent, ainsi que les conditions expérimentales correspondantes.

Auteurs	Design	$\Phi$	$n_e$
Middleman (1974)	Kenics	0,005 – 0,01	0 ; 3 ; 6 ; 21
Al Taweel et Walker (1983)	Lightnin	0,01	4 ; 8 ; 12 ; 16 ; 20 ; 24 ; 28 ; 32 ; 36
El-Hamouz <i>et al.</i> (1994)	Lightnin	0,005	4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 16
Streiff <i>et al.</i> (1997)	SMV SMX SMXL	$\approx 0,01$	3 ; 6 5 ; 6 ; 8 ; 11 ; 12 ; 13 8 ; 13 ; 22

**Tableau I-13 : Nombres d'éléments testés pour différents design, d'après la littérature**

Pour le cas du mélangeur Kenics en milieu dilué ( $\Phi < 1\%$ ), Middleman (1974) montre qu'à nombre de Weber constant, le diamètre moyen des gouttes diminue lorsque la longueur du mélangeur augmente. Il interprète ce résultat en disant qu'un temps de séjour plus long a pour conséquence une exposition plus longue à l'action de mélange, ce qui a pour conséquence de réduire la taille des gouttes. Cependant, en traçant l'évolution du rapport  $D_{32}/D_{32}(n_e = 21)$ , en fonction du nombre d'éléments, il trouve une quasi-asymptote à partir d'environ  $n_e = 10$ . Il en conclut que dix éléments suffisent pour atteindre un certain équilibre en termes de distribution de taille.



Al Taweel et Walker (1983) analysent les résultats de l'émulsification en mélangeur Lightnin via l'énergie dissipée par unité de masse de fluide. A un débit donné  $Q_{tot}$ , le taux de dissipation d'énergie  $\epsilon_m$  par unité de masse de fluide peut être exprimée comme suit via la mesure de la perte de charge :

$$\epsilon_m = \frac{Q_{tot} \Delta P}{V_{mélangeur} \rho_c} = \frac{Q_{tot} \Delta P}{L \frac{\pi D^2}{4} \rho_c} \quad \text{I-44}$$

Ils relient le taux moyen de dissipation d'énergie à un niveau de turbulence en tout point du mélangeur. Selon eux, l'ajout d'éléments ne modifie pas ce niveau de turbulence ainsi définie, mais le maintient simplement durant un temps de séjour plus élevé. Après une rupture rapide des gouttelettes dans les premiers éléments, le phénomène de rupture continue aussi longtemps qu'est maintenue le niveau de turbulence. Une taille moyenne de gouttes « stable » est obtenue quand un équilibre dynamique entre la rupture et la coalescence est atteint.

Dans la mesure où des débits plus élevés résultent en des taux de dissipation d'énergie plus élevés, le phénomène de rupture est accéléré, des tailles de gouttes plus faibles sont obtenues à l'équilibre, et bien sûr des temps de séjours plus faibles sont nécessaires pour atteindre cet équilibre.

El-Hamouz *et al.* (1994) montrent également pour le mélangeur Lightnin que la taille des gouttes diminue lorsque  $n_e$  augmente à débit fixé, une taille moyenne « stable » étant éventuellement atteinte. Ils reprennent la même explication qu'Al Taweel et Walker en disant que cette taille stable résulte d'un équilibre entre les phénomènes de rupture et de coalescence. Leurs résultats montrent que cet équilibre est atteint entre 12 et 14 éléments pour le mélangeur Lightnin.

Streiff *et al.* (1997) ont également testé l'influence du nombre d'éléments mélangeurs ne sur la taille des gouttes, pour les mélangeurs Sulzer SMV, SMX et SMXL. Leurs but était de corréliser les résultats en terme de rapport  $L/D$  (où  $L = n_e \cdot L_e$ ). Ils montrent que la rupture des gouttes est très importante dans les 5 premiers éléments, puis diminue de manière moins significative. Par ailleurs ils précisent que l'ajout d'éléments résulte en une distribution de tailles plus étroites, sans apparemment atteindre une asymptote.

### Rapport $L_e/D$

Middleman (1974) s'est intéressé à l'influence du rapport  $L_e/D$  des éléments mélangeurs sur les performances de l'émulsification pour le cas du mélangeur Kenics en milieu dilué. Il a ainsi mis en œuvre l'émulsification avec un rapport  $L_e/D$  de 1 ; 1,5 et 2. Il a ainsi montré que la taille des gouttes augmente d'un facteur compris entre 1,5 et 2 quand  $L_e/D$  augmente d'un facteur 2.

### *II.C.2.e Remarques complémentaires*

Outre ces paramètres, il est intéressant de noter que le matériau dans lequel est fabriqué le mélangeur peut influencer sur la taille des gouttes. Cet aspect est mis en évidence par Sembira *et al.* (1984), qui ont mis en œuvre l'émulsification en régime turbulent du système kérosène dans eau en mélangeurs statiques de type SMV-4 constitués respectivement de 15 éléments en téflon et acier inoxydable. Ils montrent qu'aux plus faibles vitesses en régime turbulent ( $\approx 25 - 40$  cm/s), le matériau du mélangeur influe fortement sur les mécanismes de rupture et coalescence. Ainsi à ces débits, la taille moyenne des gouttes est plus faible lors des expériences effectuées avec le mélangeur en acier inoxydable. Ils attribuent cet effet à la mouillabilité relative des deux fluides vis-à-vis du matériau constituant le mélangeur.

Cette dernière hypothèse est reprise par Streiff *et al.* (1997) qui affirment que lors de la mise en œuvre de l'émulsification en mélangeur statique, la phase continue est celle qui présente la plus importante mouillabilité vis-à-vis du matériau constituant le mélangeur.

Les études concernant l'influence du matériau du mélangeur restent néanmoins anecdotiques, et pourraient être complétées par l'analyse de l'influence de la rugosité du matériau sur les performances de l'émulsification en régime turbulent.

### II.C.3) Modèles existant pour prédire la taille des gouttes lors de l'émulsification en régime turbulent

*Dans la littérature, on trouve plusieurs approches pour prédire la taille des gouttes. La première est basée sur la théorie de Kolmogorov, et consiste à exprimer le diamètre maximum en fonction de la puissance dissipée moyenne. Certains auteurs partent de la relation issue de la théorie de Kolmogorov et adimensionnalisent les termes de la corrélation. Enfin, une troisième approche, plus empirique, consiste à proposer des corrélations où des termes sont ajoutés aux nombres adimensionnels afin de rendre compte de l'influence de certains paramètres supplémentaires. Dans ce cas, le poids donné à chaque terme est déterminé expérimentalement et ne découle d'aucune théorie.*

*Afin de pouvoir travailler en termes de diamètre de Sauter, beaucoup plus simple à acquérir expérimentalement, et surtout généralement plus fiable que le diamètre maximum, il faut en toute rigueur vérifier le rapport de proportionnalité existant entre ces deux derniers diamètres démontré par Sprow (1967) pour le cas de la cuve agitée.*

#### II.C.3.a Validation de la loi de Sprow pour le cas des mélangeurs statiques

Certains auteurs vérifient la loi de Sprow (cf. équation I-45), établie en cuve agitée. Les valeurs des facteurs k de proportionnalité trouvés par les différents auteurs pour les mélangeurs statiques sont fournies dans le tableau ci-dessous.

$$d_{max} = k D_{32}$$

I-45

Auteur	Mélangeur	$\Phi$	k
Berkman et Calabrese (1988)	Kenics	< 0,1	1,5
Lemenand <i>et al.</i> (2001, 2003)	HEV	0,025 – 0,15	2,22
	NJM	0,26 – 0,74	2,3
Yamamoto <i>et al.</i> (2007)	Kenics	0,02-0,7	2,3
	RSM	0,1 – 0,5	1,9

**Tableau I-14 : Relation de proportionnalité entre le diamètre maximum et le diamètre de Sauter des gouttes**

L'on pourrait penser qu'un facteur k élevé serait signe d'un étalement plus important de la distribution granulométrique autour du diamètre moyen. Ceci semble en accord avec les valeurs obtenues respectivement par Berkman et Calabrese (1988) et Lemenand *et al.* (2001, 2003). Le mélangeur HEV est un design beaucoup plus « ouvert » que le mélangeur Kenics, avec taux de cisaillement sûrement moins important que dans le mélangeur Kenics. Par ailleurs, le mélangeur HEV favorise sûrement plus le phénomène de coalescence que le design Kenics. Si ceci explique peut-être en partie la valeur de k obtenue par Lemenand *et al.* (2001, 2003), la coalescence ne joue sûrement aucun rôle dans le cas de l'étude de Berkman et Calabrese (1988) qui travaillent en milieu très dilué.

En revanche, la valeur de  $k$  relevée par Yamamoto et al. (2007) est plus élevée que celle précisée par Berkman et Calabrese pour le même mélangeur, ce qui est parfaitement explicable par la gamme de taux de rétention testée par Yamamoto comprenant des systèmes dilués à très concentrés. Il faut également tenir compte du fait que ces deux études n'ont pas été réalisées avec la même formulation.

*Le facteur  $k$  peut ainsi, à formulation fixée, permettre de comparer l'étalement des distributions granulométriques de populations de gouttelettes générées par différents designs de mélangeurs. Il faudra quand même tenir compte de la fiabilité ou non de la détermination du diamètre maximum qui n'est pas toujours aisée.*

*Par ailleurs, cette partie montre que si quelques auteurs valident la loi de Sprow pour leurs résultats expérimentaux, la majorité d'entre eux l'admettent et corrèlent directement leur résultats en termes de diamètre de Sauter.*

### *II.C.3.b Validation de la théorie de la turbulence de Kolmogoroff pour les mélangeurs statiques*

*En 1974, Middleman utilise certains aspects de la théorie de la turbulence de Kolmogoroff (cf. Hinze, 1955, 1959) comme base pour corrélérer les résultats de dispersion liquide liquide en régime turbulent en mélangeur Kenics, pour des systèmes dilués.*

Cette théorie prédit la taille maximum des gouttes de la manière suivante :

$$d_{max} = K \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} \varepsilon_m^{-0,4}$$

I-46

La dépendance logarithmique du diamètre maximum ou du diamètre de Sauter (en admettant ou en vérifiant la loi de Sprow) vis à vis du taux d'énergie dissipé a été vérifiée par certains auteurs. Les relations retrouvées par les différents auteurs sont présentés dans le tableau ci-dessous.

<b>Auteurs</b>	<b>Design</b>	<b><math>\Phi</math></b>	<b>Relation obtenue</b>
Al Taweel et Walker (1983)	Lightnin	0,01	$D_{32} = K \varepsilon_m^{-0,6}$
El Hamouz <i>et al.</i> (1994)	Lightnin	0,005	$D_{32} = K \varepsilon_m^{-n}$ $n = 0,49 - 0,60$
Al Taweel et Chen (1996)	Tissage ondulé	0,001 – 0,004	$D_{32} = \varepsilon_m^{-n}$ $n = 0,61 - 0,79$
Streiff <i>et al.</i> (1997)	SMV, SMX, SMXL	$\approx 0,01$	$d_{max} = 0,94 \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} \varepsilon_m^{-0,4}$
Yamamoto <i>et al.</i> (2007)	Kenics, RSM	0,02 – 0,7 0,1 – 0,5	$D_{32} = K \varepsilon^{-0,4}$

**Tableau I-15 : Données de la littérature relatives à la validation de la théorie de Kolmogoroff**

La théorie de la turbulence de Kolmogoroff repose sur certaines hypothèses concernant les propriétés de l'écoulement. En effet, ce dernier doit être à la fois homogène et isotrope. L'homogénéité repose sur l'absence de variations spatiales des propriétés de l'écoulement. Or comme le précise Middleman (1974), tout écoulement cisailant avec des limites, comme les écoulements en mélangeurs statiques, est inhomogène. L'isotropie consiste en ce que les composantes fluctuantes de l'écoulement soient invariables selon les trois coordonnées spatiales. Dans un écoulement en conduite, l'écoulement est peu probablement isotrope, sauf dans les zones éloignées des surfaces solides.

Cependant, le tableau précédent montre que les exposants obtenus pour le taux d'énergie dissipée par les différents auteurs varient de -0,4 à -0,79, ce qui est relativement proche. Normalement, cette relation n'est valable que pour des systèmes dilués, or Yamamoto *et al.* (2007) ont montré que la théorie pouvait aussi s'appliquer à des systèmes dilués à très concentrés.

*A partir de la relation issue de la théorie de la turbulence de Kolmogoroff, Middleman (1974) a développé un modèle permettant de corrélérer de manière adimensionnelle les tailles de gouttes en fonctions de différents paramètres. Puis ce modèle a été repris et complexifié par d'autres auteurs afin de rendre compte de l'influence de paramètres supplémentaires. Le développement de ces modèles fait l'objet de la partie suivante.*

### II.C.3.c Modèles existant pour traiter le régime turbulent

En se basant sur l'équation I-46, Middleman (1974) propose l'équation suivante pour prédire le diamètre de Sauter en fonction du nombre de Weber et du facteur de friction :

$$\frac{D_{32}}{D} = K We^{-0,6} f^{-0,4} \quad \text{I-47}$$

Puis, il considère que le facteur de friction peut être relié au nombre de Reynolds via une équation de type Blasius valable pour le cas des écoulements monophasiques en conduite vide :

$$f = K Re^{-0,25} \quad \text{I-48}$$

Il obtient ainsi la relation suivante permettant de corrélérer le diamètre de Sauter aux nombres de Sauter et de Reynolds:

$$\frac{D_{32}}{D} = K We^{-0,6} Re^{0,1} \quad \text{I-49}$$

Ce type de corrélation a été repris par la suite par de nombreux auteurs. Le tableau I-16 présente les corrélations relevées dans la littérature pour corrélérer les tailles de gouttes en fonction de différents paramètres. Ainsi, Streiff (1977) a déterminé expérimentalement les valeurs des exposants attribués respectivement aux nombres de Weber et de Reynolds, et trouve des valeurs proches de celles prédites grâce à la théorie de Kolmogoroff par Middleman (1974). Par ailleurs, il travaille avec des nombres de Weber et de Reynolds définis comme suit en fonction de la vitesse interstitielle du fluide  $V_0/\varepsilon$ , et du diamètre hydraulique du mélangeur  $D_h$ .

$$Re_h = \frac{\rho_c V_0 D_h}{\mu_c \varepsilon} \quad \text{I-50}$$

$$We_h = \frac{\rho_c V_0^2 D_h}{\sigma \varepsilon^2} \quad \text{I-51}$$

Ces deux définitions présentent un intérêt tout particulier lorsqu'il s'agit de comparer les performances de différents designs de mélangeurs. En effet, elles permettent de s'affranchir de certaines caractéristiques inhérentes au design des mélangeurs.

Legrand *et al.* (2001) reprennent également une équation telle que celle proposée par Middleman (1974), en fonction de nombres de Reynolds et de Weber « de pores ». Ce modèle a été proposé par Moranzais *et al.* (1999) en assimilant le mélangeur SMX a un réseau de pores tortueux, caractérisés par un diamètre de pores  $d_p$ , et une tortuosité  $\tau$ . Le modèle de pore a été repris par la suite par Das *et al.* (2005).

Al Taweel et Walker (1983) ont employé l'équation II-47 pour prédire la taille des gouttes obtenues grâce au mélangeur Lightnin. Pour les mélangeurs Sulzer, Streiff *et al.* (1997) ont montré que l'équation II-416 pouvait être utilisée.

Chen et Libby (1978) ont introduit un nouveau terme prenant en compte le rapport des viscosités des deux phases. Ce terme a par la suite été réutilisé par Haas (1987) et Rama Rao *et al.* (2007). Berkman et Calabrese introduisent le groupe de viscosité  $V_i$  encore appelé nombre capillaire, représentant le rapport des forces visqueuses et de la tension interfaciale agissant dans la stabilisation des gouttes, comme suit :

$$V_i = \frac{\mu_d V_0}{\sigma} \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{0.5}$$

I-52

Enfin, Streiff *et al.* (1997) ont proposé une corrélation tenant compte la concentration en phase dispersée ainsi que le rapport des masses volumiques des deux phases. Ce type de corrélation est repris par Hirschberg *et al.* (2009) pour corrélérer les tailles de gouttes obtenues via l'emploi du mélangeur SMX plus.

Auteur	Design mélangeur	Diamètre caractéristique	Equation	Régime
Middleman (1974)	Kenics	D	$\frac{D_{32}}{D} = KWe^{-0.6} Re^{0.1}$	Turbulent
Streiff (1977)	SMV	$D_h$	$\frac{D_{32}}{D_h} = 0,21We_h^{-0.5} Re_h^{0.15}$	Transitoire, turbulent
Chen et Libby (1978)	Kenics	D	$\frac{D_{32}}{D} = 1,14We^{-0.75} \left( \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0.18}$	Turbulent
Matsumura et al. (1981)	Hi-mixer	D	$\frac{D_{32}}{D} = KWe_c^{-n} \quad n = 0,56 - 0,67$	Turbulent
Al Taweel et Walker (1983)	Lightnin	$D_h$	$\frac{D_{32}}{D_h} = KWe^{-0.6} f^{-0.4}$	Turbulent
Haas (1987)	Kenics	D	$\frac{D_{43}}{D} = 1,2We^{-0.65} Re^{-0.2} \left( \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0.5}$	Laminaire
Berkman et Calabrese (1988)	Kenics	D	$\frac{D_{32}}{D} = 0,49We^{-0.6} \left( 1 + 1,38Vi \left( \frac{D_{32}}{D} \right)^{0.33} \right)^{0.6}$	Turbulent
Al Taweel et Chen (1996)	Tissage ondulé		$D_{32} = 0,682 \left( We_{jet}^{-0.859} \phi^{0.875} \right) \left( \frac{b}{M} \right)^{0.833}$	Turbulent
Streiff <i>et al.</i> (1997)	SMV, SMX, SMXL		$d = C_n \left( 1 + K\phi \right) \left( \frac{(1 + BVi)We_c}{2} \right)^{0.6} \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0.6} \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{0.1} \varepsilon^{-0.4}$ $d_{max} = 0,94 \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0.6} \varepsilon^{-0.4}$	Turbulent
Legrand <i>et al.</i> (2001)	SMX	$d_p$	$\frac{D_{32}}{d_p} = 0,29We_p^{-0.2} Re_p^{-0.16}$	Laminaire, transitoire et turbulent
Lemenand <i>et al.</i> (2001, 2003, 2005)	HEV	D	$\frac{D_{32}}{D} = 0,57We^{-0.6}$	Turbulent
Das <i>et al.</i> (2005)	SMX	$d_p$	$\frac{d_{max}}{d_p} = CWe_p^{-0.33}$	Laminaire, transitoire
Rama Rao <i>et al.</i> (2007)	SMX	D	$\frac{D_{43}}{D} = K \left( 1,5\phi \left( 1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right) \right)^{0.5}$	Laminaire
Hirschberg <i>et al.</i> (2009)	SMX plus		$d = C_n \left( 1 + K\phi \right) \left( \frac{(1 + BVi)We_c}{2} \right)^{0.6} \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0.6} \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{0.1} \varepsilon^{-0.4}$	Turbulent

Tableau I-16 : Modèle employés dans la littérature pour corrélérer les diamètres de gouttes moyens en fonction de différents paramètres

Cette synthèse bibliographique nous a amenés à constater que si le procédé d'encapsulation par polycondensation interfaciale est très documenté à propos des propriétés des capsules ainsi que sur la modélisation de la cinétique de réaction, en revanche les lacunes concernant les aspects « procédés » de cette technique sont importantes. Même si les propriétés d'usage des capsules dépendent quasiment exclusivement de la formulation choisie, en revanche les procédés existant ne sont pas optimisés en termes de rendement et de coût de fonctionnement.

Nos recherches bibliographiques nous ont permis de mettre en évidence les problèmes posés par la mise en œuvre des réactions de polycondensation interfaciale en réacteurs batch, et notamment le problème d'agglomération des capsules au cours de la réaction. Dans la mesure où ce problème est lié à la nature de l'hydrodynamique des écoulements en batch, il nous est apparu intéressant de tenter d'y remédier à travers la mise en œuvre de conditions hydrodynamiques mieux adaptées en passant au continu.

Certains auteurs proposent de découpler le procédé en réalisant l'étape d'émulsification en mélangeurs statiques. Mais si un tel découplage est intéressant dans la mesure où il permet de mieux maîtriser la taille des gouttes à l'interface desquelles se déroule la réaction interfaciale, il ne garantit pas une production de capsules sans pertes de produit dues à l'agglomération dans le réacteur. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons souhaité pouvoir passer au continu la totalité du procédé d'encapsulation.

Concernant l'étape d'émulsification en mélangeurs statiques, la littérature est déjà bien documentée. Cependant, les paramètres étudiés sont généralement les paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques, dans la mesure où ils gouvernent la taille des gouttes obtenues. En revanche, l'influence des paramètres géométriques des mélangeurs est rarement évaluée. Or le coût de l'opération est directement lié aux pertes de charges générées par le mélangeur, qui dépendent des paramètres géométriques. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier en particulier ces paramètres, afin de minimiser au maximum le coût énergétique de l'opération.

Enfin, il est d'usage d'affirmer que les mélangeurs statiques sont moins coûteux énergétiquement, mais cela n'est jamais vérifié pour le cas particulier de l'opération d'émulsification. Nous nous sommes donc attachés tout particulièrement à cet aspect dans le cadre de nos travaux.

### III. Stratégie scientifique

L'objectif de ces travaux est de concevoir et de mettre en œuvre un procédé continu d'encapsulation par polycondensation interfaciale.

La particularité de l'encapsulation par polycondensation interfaciale est qu'elle est réalisée en deux étapes. Dans les réacteurs batch, les deux étapes sont réalisées dans la même cuve, la seule variable est alors la vitesse d'agitation. Le fait de travailler en continu permet d'adapter la technologie destinée à chaque étape aux problématiques propres à chacune d'elles, et d'apporter des améliorations par rapports aux procédés réalisés en cuve agitée. En particulier, nous nous sommes fixés pour objectif de proposer un procédé moins coûteux en énergie, et plus rentable en proposant une production plus concentrée en capsules.

#### III.A. Les contraintes à respecter

La particularité du mode d'encapsulation qu'est la polycondensation interfaciale est que la distribution granulométrique des capsules est fixée dès l'étape d'émulsification. Il faut cependant s'assurer que la granulométrie de l'émulsion ne soit pas modifiée lors de l'étape d'encapsulation par un phénomène de coalescence des gouttelettes juste avant l'ajout du second monomère, ou par l'agglomération des capsules durant la synthèse de la membrane.

Les paramètres clés relevant du procédé concernant l'étape d'encapsulation sont les conditions hydrodynamiques ainsi que la vitesse d'ajout des monomères (Puel *et al.*, 2006). Le monomère en phase continue doit être homogénéisé dans cette phase le plus rapidement possible, afin de s'assurer que la réaction se produit simultanément à l'interface de toutes les gouttelettes et dans les mêmes conditions, conduisant à une bonne homogénéité des propriétés des capsules. Les conditions hydrodynamiques doivent ainsi favoriser la diffusion du monomère en phase continue et assurer son renouvellement à l'interface des gouttelettes pour permettre la progression de la réaction.

#### III.B. Choix d'un système modèle

Ce travail constitue une première approche du passage au continu du procédé d'encapsulation par polycondensation interfaciale. Il s'agit dans un premier temps de concevoir un procédé permettant de réaliser la réaction en maîtrisant la taille des capsules produites, et de déterminer les améliorations pouvant être apportées par le procédé continu par rapport aux procédés batch.

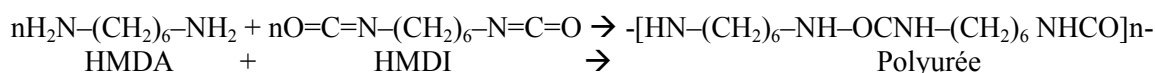
N'ayant donc pas de contraintes en termes de substance à encapsuler, nous avons choisi un système modèle parmi les systèmes les plus documentés dans la littérature, tant du point de vue de la cinétique de réaction que des propriétés de base de la membrane.

La cinétique de réaction doit être connue afin de dimensionner la longueur du réacteur. Afin de pouvoir effectuer des expériences à l'échelle laboratoire en continu, et de ne pas avoir à gérer des volumes de produits trop importants, nous nous sommes orienté vers un système possédant une cinétique de réaction rapide.

Les propriétés de base de la membrane seront comparées aux données de la littérature, afin de vérifier que le changement de procédé n'entraîne pas une perte de qualité du produit.

D'après les critères cités précédemment, et en se basant sur les travaux de Yadav *et al.* (1990, 1996 a, 1996 b, 1997), Dhumal *et al.* (2008) et Wagh *et al.* (2009), un système permettant de préparer une membrane de type polyurée a été retenu. La synthèse repose sur la réaction du monomère HMDA (hexaméthylène diamine) en phase aqueuse, et du HMDI (hexaméthylène diisocyanate) en phase organique. Le cyclohexane constitue la phase organique, et l'émulsion est stabilisée grâce à du Tween80.

La réaction de polycondensation mettant en jeu les monomères linéaires HMDA et HMDI à l'interface des deux liquides, et permettant d'obtenir la membrane polyurée est la suivante :



Les travaux de Yadav *et al.* (1990, 1996 b), Dhumal *et al.* (2008) et Wagh *et al.* (2009) portent sur l'étude de la cinétique de cette réaction (à la différence que la phase dispersée est du Butachlore pour le cas de Yadav *et al.*, 1990, et que le tensioactif est du lignosulfonate de sodium SLS pour le cas de Yadav *et al.*, 1990, et du Tween 85 dans les autres cas). Les travaux de ces auteurs précisent le protocole expérimental mis en œuvre pour l'acquisition des données cinétiques par pH-métrie.

Dans le tableau ci-dessous sont décrites les conditions expérimentales mises en œuvre par les différents auteurs cités précédemment, ainsi que certains résultats obtenus en termes de cinétique. Les valeurs des concentrations en HMDI et HMDA sont les concentrations initiales respectives des deux monomères en phase dispersée et en phase continue. Notons que Yadav *et al.* (1990) définissent un temps de réaction  $t_{95}$  comme le temps nécessaire pour convertir 95% du monomère HMDA en phase continue.

Auteurs	T (°C)	Phase aqueuse	Phase organique	$C_{\text{HMDA}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$C_{\text{HMDI}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{capsules}}$	$D_{32}$ (µm)	$t_{95}$ (s)
Yadav <i>et al.</i> (1990)	30	Eau + SLS	Butachlor	0,0298	0,2445	0,33	2,2 – 5,8	150 - 300
Yadav <i>et al.</i> (1996 b)	27 - 28	Eau + Tween 85	Cyclohexane	0,00009 – 0,027	0,0016 – 2,4	0,04	1,6	
Dhumal <i>et al.</i> (2008) et Wagh <i>et al.</i> (2009)	29 - 30	Eau + Tween 85 (ou SLS)	Cyclohexane p-Xylène CCl <sub>4</sub> Toluène	0,0054 – 1,25	0,12 – 5,00	0,04 – 0,20	1,6	

**Tableau I-17 : Conditions expérimentales mises en œuvre par les différents auteurs dans le cadre de la réaction du HMDI et du HMDA pour obtenir une membrane polyurée**

Les travaux de Yadav *et al.* (1990) valident la méthode de pH-métrie comme moyen d'acquisition de données sur la cinétique de la réaction, et renseignent sur les temps d'encapsulation obtenus dans la gamme de conditions opératoires testées. Comme il a été précisé précédemment (cf. partie I.D.3.d), ils démontrent également la nature du régime contrôlant la cinétique de réaction, ainsi que la dépendance de cette cinétique vis-à-vis de la taille moyenne des gouttes formées pendant l'étape d'émulsification.

Yadav *et al.* (1996 b) complètent cette étude via la modélisation de la cinétique de la réaction, et proposent un modèle simple qui permet de déterminer le régime contrôlant la cinétique de la réaction. Ils en déduisent des estimations de la constante de vitesse ( $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^4 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de la constante de diffusion du HMDA à travers la membrane ( $10^{-13} - 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ils démontrent enfin à travers une étude de l'influence de la vitesse de



réaction sur la cristallinité du polymère, que les membranes obtenues aux vitesses de réaction les plus rapides sont les plus amorphes.

Wagh *et al.* (2009) complètent les travaux de Yadav *et al.* (1990, 1996 b) et démontrent que la polarité du solvant organique a une influence sur la vitesse de réaction (cf. partie I.D.3.d). Leurs travaux sont repris par Dhumal *et al.* (2009) qui s'attachent à la modélisation de la cinétique de polycondensation. En se basant sur les données cinétiques expérimentales et la cristallinité du polymère obtenu, ils proposent un modèle permettant de prédire la cinétique de réaction, ainsi que l'influence des paramètres de préparation sur la cristallinité du polymère, et d'autres propriétés de ce dernier telles son poids moléculaire et sa polydispersité.

Outre les données sur la cinétique de réaction, Yadav *et al.* (1996 a) étudient les propriétés thermiques et la cristallinité du polymère, en partant de la même recette que Yadav *et al.* (1996 b). Yadav *et al.* (1997) s'attachent à l'étude de l'influence de la perméabilité de la membrane sur la vitesse de relargage de la substance encapsulée (dans ce cas : cyclohexane). Ils montrent également que le produit de la perméabilité de la membrane et de son épaisseur est directement relié à la cristallinité de cette dernière.

*Ainsi, ces données fournissent un certain nombre de renseignements sur la cinétique de la réaction entre le HMDI et le HMDA, ainsi que sur les propriétés du polymère obtenu. Les données relatives à la cinétique de réaction pourront servir de base pour le dimensionnement des appareillages employés pour mettre en œuvre l'encapsulation. La méthode expérimentale permettant d'acquérir des données sur la cinétique pourra être employée pour générer des données nouvelles correspondant à des conditions expérimentales différentes de celles traitées dans la littérature, et permettant en particulier de travailler avec des tailles de gouttes différentes.*

*Les données concernant les propriétés du polymère telles que ses caractéristiques thermiques pourront également servir de point de comparaison pour vérifier l'obtention du polymère attendu.*

### III.C. Méthodologie

La démarche que nous avons suivie pour réaliser le passage au continu de la réaction de polycondensation interfaciale retenue repose sur le découplage du procédé en deux étapes : émulsification et encapsulation. Dans un premier temps nous analysons les problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre de chaque étape en batch. Puis nous proposons une solution continue permettant de s'affranchir de ces problèmes.

Chaque étape sera alors étudiée séparément, pour pouvoir déterminer et lever les verrous inhérents à chacune d'entre elles, avant de tester le procédé continu dans son ensemble. Une attention particulière sera portée aux conditions hydrodynamiques dans chacune des étapes, qui doivent permettre d'atteindre la taille de capsules souhaitée, sans altérer les propriétés du produit.

Sur le schéma ci-dessous nous présentons le mode d'introduction des différentes phases constituant notre système modèle au cours du procédé d'encapsulation.

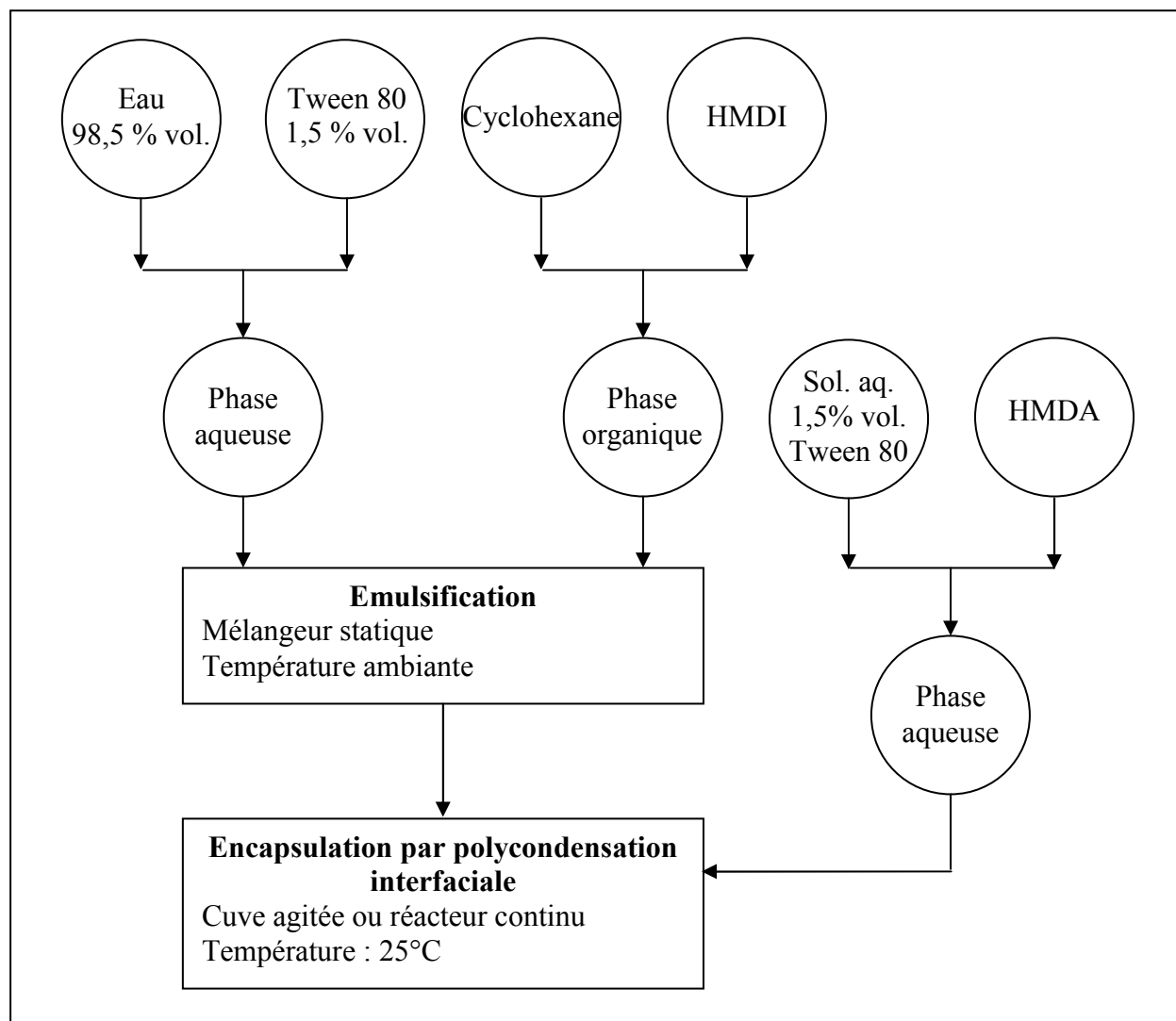


Figure I-13 : Schéma fonctionnel du procédé d'encapsulation pour le système modèle choisi

### Etape d'émulsification

Concernant l'étape d'émulsification, il s'agit de trouver un appareillage permettant de travailler en continu, et de bien contrôler la taille des gouttes. Dans la mesure où ces travaux ne sont pas orientés vers une application fixée, nous n'avons aucune contrainte concernant la gamme de tailles à atteindre.

La solution technologique retenue pour cette étape est le mélangeur statique, déjà relativement documenté à propos de l'émulsification. Afin de favoriser l'obtention de petits diamètres de gouttes, nous avons décidé de travailler en régime turbulent. Outre l'avantage de pouvoir fonctionner en continu, ce type d'appareil est généralement cité pour ses faibles coûts énergétiques par rapport à la cuve agitée.

La première partie de cette étude (cf. Chapitre III) est ainsi consacrée à l'étude des pertes de charges générées par un écoulement monophasique et par l'écoulement de notre système eau/huile/tensioactif en régime turbulent dans trois designs différents de mélangeurs statiques.

Puis l'émulsification en mélangeurs statiques en régime turbulents est étudiée (cf. Chapitre IV). Les performances des trois mélangeurs testés sont comparées vis-à-vis du système eau/huile/tensioactif choisi. L'influence de certains paramètres sur les performances de l'émulsification est évaluée, puis le coût énergétique de l'opération est comparé à celui de la cuve agitée.

Pour cette étude, le monomère normalement présent en phase dispersée lors de l'étape d'émulsification pour le procédé de polycondensation interfaciale n'est pas ajouté. En effet dans la mesure où sa concentration est faible, ce dernier n'influe pas sur les paramètres pris en compte pour l'étude de l'émulsification (en particulier la tension interfaciale entre les deux phases).

### Etape d'encapsulation

Dans la littérature, les deux étapes sont généralement effectuées en batch. Or les conditions hydrodynamiques nécessaires pour chaque étape sont différentes. En effet, si un cisaillement important est nécessaire pour l'étape d'émulsification, il en est tout autrement pour l'étape d'encapsulation. Pour cette étape, le milieu doit être maintenu en suspension afin de garantir une certaine homogénéité du produit (par exemple en termes d'épaisseur de membrane) Il faut éviter tout phénomène d'agglomération des capsules en formation, et le cisaillement doit être faible afin de ne pas « casser » les gouttelettes en cours d'encapsulation.

C'est pourquoi nous avons souhaité avoir un écoulement favorisant l'homogénéisation de la phase continue tout en limitant les gradients de vitesses favorables à la rencontre entre capsules et à leur rupture. De telles conditions sont très éloignées des conditions hydrodynamiques générées par un écoulement turbulent en mélangeur statique, dans la mesure où elles provoquent un fort cisaillement, par ailleurs nécessaire à l'émulsification.

Ainsi le découplage des deux étapes s'avère pertinent, et une seconde technologie est implantée en sortie de mélangeur statique pour mettre en œuvre la réaction de polycondensation interfaciale. Ce mode de découplage du procédé a déjà été proposé par certains auteurs qui réalisent l'émulsification en mélangeurs statiques, et la réaction de polycondensation en batch (Morançais, 1997 ; Maa et Hsu, 1997 ; Legrand *et al.*, 2001 ; Hirech *et al.*, 2003 ; Das *et al.*, 2005).

La solution d'un réacteur continu a été retenue pour cette étape. Cependant, le dimensionnement d'un tel réacteur nécessite de connaître le temps de séjour requis. Or la cinétique de la réaction de polycondensation dépend de certains paramètres tels que les concentrations initiales en monomères, la nature du solvant organique, la température, et la taille des gouttelettes (cf. partie I.D.3.d). Même si le système modèle est déjà documenté, certains paramètres sont inévitablement modifiés par rapport aux conditions expérimentales rapportées dans la littérature. Une étude de la cinétique de la réaction s'avère donc nécessaire.

Pour cela, une première étude de la réaction a été mise en œuvre en batch, l'étape d'émulsification étant réalisée en mélangeur statique (cf. Chapitre V). L'influence de différents paramètres sur la cinétique de réaction a été évaluée. Cette étude a également permis de nous familiariser avec le système modèle choisi, et d'apprendre à mieux maîtriser certaines méthodes de caractérisation des microcapsules. Enfin, elle permet de mettre en évidence les problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre de la réaction en cuve agitée.

Deux types de réacteurs continus sont ensuite testés. Un premier réacteur (réacteur-échangeur de chaleur Deanhex) permet d'étudier la mise en œuvre des premiers instants de la réaction, et de valider le passage au continu. L'utilisation de ce réacteur permet également de déterminer l'influence de la température sur la cinétique. Puis la réaction est mise en œuvre jusqu'à un taux de conversion en amine plus élevé (supérieur à 95%) dans un second réacteur continu (réacteur tubulaire en serpent).

Dans le cadre de la thématique de l'intensification des procédés, les potentialités de tels réacteurs continus sont exploitées pour rendre le procédé plus économique, en augmentant le pourcentage en phase dispersée et en testant les potentialités du procédé en absence de tensioactifs

# CHAPITRE II

## MATERIEL ET METHODE

Dans ce chapitre sont décrits les différents dispositifs utilisés au cours de l'étude:

- ✓ Cuve agitée pour l'émulsification en batch
- ✓ Dispositif d'émulsification en continu équipé de différents types de mélangeurs statiques
- ✓ Cuve agitée pour l'encapsulation en batch et méthode d'acquisition des données cinétiques sur la réaction de polycondensation interfaciale
- ✓ Deux réacteurs différents pour l'encapsulation en continu

Nous exposons également dans ce chapitre les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour l'étude hydrodynamique menée sur les mélangeurs statiques (perte de charge), pour la partie émulsification ainsi que pour le suivi cinétique de la réaction de polycondensation. Enfin, les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les populations de gouttelettes ainsi que les capsules obtenues sont présentées.

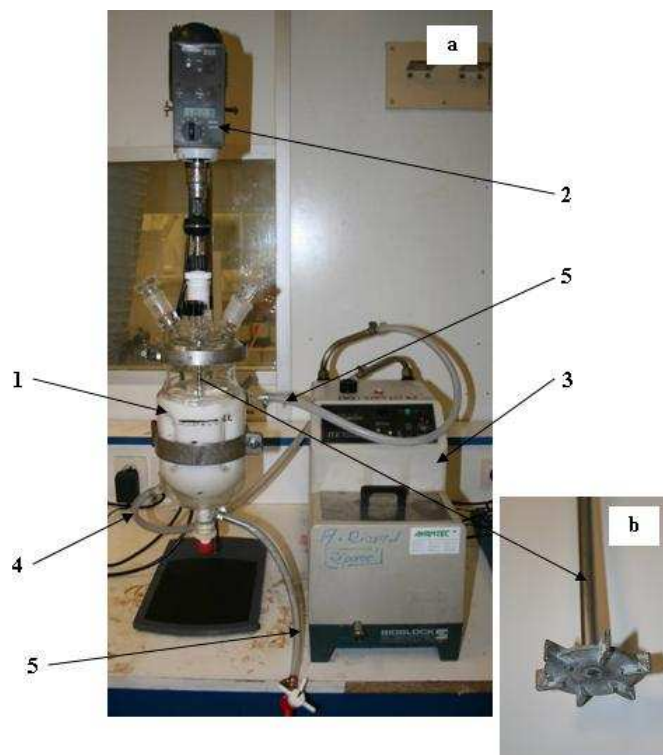
## I. Description des pilotes utilisés pour les différentes étapes de l'étude

### I.A. La Cuve agitée pour l'émulsification en batch

Une étude d'émulsification en batch avec le système eau/Tween80/cyclohexane a été effectuée en cuve agitée. Le pilote utilisé est présenté sur la figure II-1. Les détails techniques concernant ce pilote sont fournis dans le tableau II-1.

Le réacteur est muni d'une double-enveloppe dans laquelle circule de l'eau employée comme fluide caloporteur. Lors de chaque expérience la température de l'eau est fixée à 25°C. La cuve est munie de 4 contre-pales intégrées dans le verre de la paroi interne du réacteur. Le rapport entre les diamètres respectifs de la turbine de Rushton et de la cuve est d'environ  $\frac{1}{2}$ , ce qui correspond à une configuration standard. Par ailleurs, la turbine est placée au tiers de la hauteur de liquide, ce qui permet également d'être dans des conditions standards. Le moteur d'agitation est muni d'un afficheur et d'un régulateur de vitesse, permettant de sélectionner la vitesse d'agitation souhaitée.

Lors de chaque expérience, la phase aqueuse (eau + tensioactif) est d'abord introduite dans la cuve. Puis on met en marche l'agitateur. La phase dispersée (cyclohexane) est ajoutée rapidement par le ciel du réacteur lorsque la vitesse de rotation de l'agitateur est stabilisée.



**Figure I0-1 : (a) Pilote utilisé pour l'émulsification en batch : 1. Cuve, 2. Moteur d'agitation, 3. Bain thermostaté, 4. Entrée du fluide caloporteur dans la double-enveloppe, 5. Sortie du fluide caloporteur de la double enveloppe ; (b) Mobile d'agitation : turbine de Rushton**

Référence	Équipement	Détails techniques
(a).1	Cuve	Matériau : verre V = 1L D = 10 cm 4 contre-pales (configuration standard)
(a).2	Moteur d'agitation	V = 0 – 2000 rpm
(b)	Turbine de Rushton	Matériau : inox D = 5,2 cm 6 pales

**Tableau II-1 : Détails techniques concernant le pilote utilisé pour l'émulsification en batch**

## I.B. Les mélangeurs statiques

*Dans cette partie sont décrits les équipements utilisés pour étudier les pertes de charges ainsi que l'émulsification en mélangeurs statiques. L'installation a été conçue pour être facilement démontable, permettant de modifier aisément le type de mélangeurs et le nombre d'éléments constituant le mélangeur statique.*

### I.B.1) Présentation des trois mélangeurs statiques utilisés

Les trois designs de mélangeurs statiques étudiés sont présentés sur la figure II-2, et leurs caractéristiques géométriques sont précisées dans le tableau II-2. Ces trois types de mélangeurs sont commercialisés et nous ont été fournis par la société Sulzer. Un diamètre nominal de 10 mm a été choisi afin de travailler avec des éléments de taille suffisante pour ne

pas prendre en compte des effets de bords trop importants, tout en ayant une taille suffisamment petite pour pouvoir travailler en régime turbulent sans générer des volumes de produits, non recyclables, raisonnables au niveau du laboratoire.

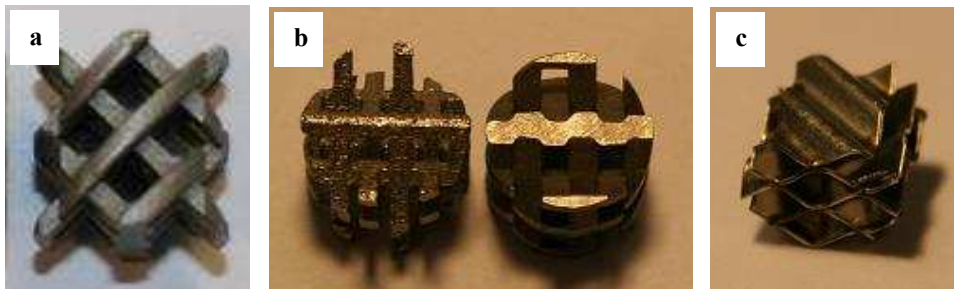


Figure 10-2 : Mélangeurs statiques étudiés : (a) SMX, (b) SMX+ vs. SMX, (c) SMV

Si le mélangeur SMX est disponible dans le catalogue Sulzer au diamètre de 10 mm, il n'en est pas de même pour les mélangeurs SMX+ et SMV. Ces derniers ont donc été fabriqués spécialement par la société Sulzer par prototypage rapide.

Mélangeur	(a) SMX	(b) SMX+	(c) SMV
Matériau	Stellite 6 (alliage à base cobalt)	Inox 1.4404	Inox 1.4404
Mode de fabrication	Moulé	Brasé	Embouti / Soudé
Diamètre D (mm)	10,15	10,30	9,45
Hauteur H (mm)	10,04	10,40	9,97
Aspect ratio H/D	$\approx 1$	$\approx 1$	$\approx 1$
Nombre de barres transversales (caractéristique propre au design SMX)	6	6	5
Epaisseur des barres ou plaques gauffrées (mm)	0,99	1,10	0,14
Diamètre hydraulique $D_h$ (mm)	2,45	2,1	3,5
Degré de vide $\varepsilon$	0,67	0,84	0,83

Tableau II-2 : Caractéristiques des mélangeurs statiques étudiés

Comme le mentionnent Hirschberg *et al.* (2009), la principale évolution du mélangeur SMX+ par rapport au SMX est l'existence d'un espace entre deux barres transversales (figure II-2-(b)). Précisons que dans notre cas les deux mélangeurs sont constitués du même nombre de barres (6).

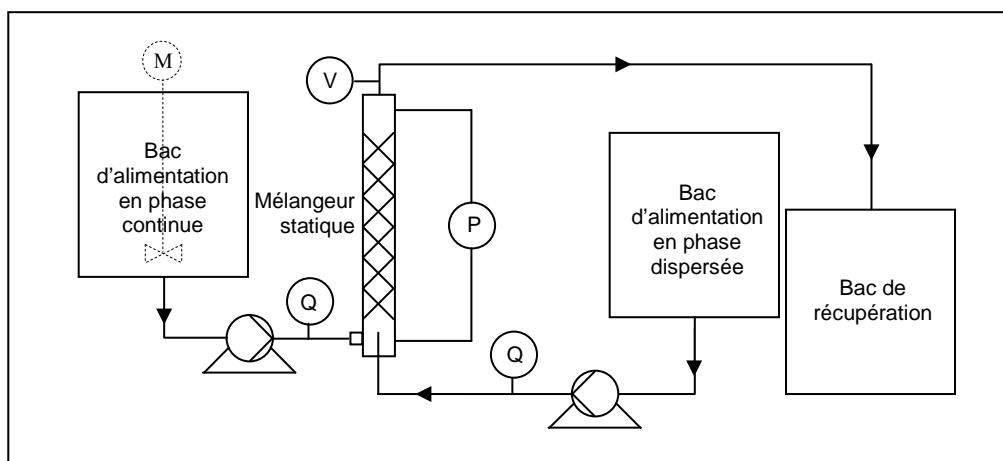
Les porosités des mélangeurs SMX et SMX+ étudiés sont différentes. Ceci ne résulte pas d'un choix de notre part, mais des différences géométriques et de la fabrication spécifique au diamètre demandé. Enfin ces deux modèles de mélangeurs présentent un rapport longueur/diamètre de 1 et un angle de 45° entre chaque barre transversale et l'axe du tube, caractéristiques du mélangeur SMX.

Le mélangeur SMV étudié présente un diamètre légèrement plus faible que ceux des SMX et SMX+. Sa section n'est pas exactement circulaire, mais il s'agit là encore d'une conséquence du faible diamètre du mélangeur, délicat à fabriquer à une si petite taille. Il est conçu avec le même rapport longueur/diamètre que les deux autres mélangeurs ( $L/D = 1$ ), et sa porosité est très proche de celle du mélangeur SMX+.

Le dispositif expérimental permet de faire varier le nombre d'éléments mélangeurs utilisés, de 2 à 20 éléments pour les SMX et SMV, de 2 à 15 éléments pour le SMX+.

### I.B.2) Présentation du dispositif expérimental

Le pilote expérimental utilisé pour la caractérisation hydrodynamique ainsi que l'émulsification réalisée en mélangeurs statiques est présenté sur la figure II-3.



**Figure I0-3 : Schéma du pilote utilisé pour les mesures de pertes de charges et l'émulsification en mélangeurs statiques : P. Capteur de pression différentiel ; Q. Débitmètre ; V. Vanne de prélèvement d'échantillons d'émulsion ; M. Moteur d'agitation**

Le pilote est constitué de deux bacs d'alimentation de 30 L. Chacun des bacs d'alimentation est relié à une pompe à engrenage dont les caractéristiques sont précisées dans le tableau I-3. Le débit de chaque pompe est fixé grâce à un variateur de fréquence. Les débits en sortie de chaque pompe sont mesurés par un rotamètre.

Suivant les besoins en débit, l'un ou l'autre des circuits d'alimentation est utilisé pour les études réalisées en milieu monophasique. Le bac d'alimentation en phase aqueuse est équipé de 4 chicanes et d'un système d'agitation (hélice à 3 pales) permettant d'y préparer directement le mélange eau-tensioactif.

Pompe	Caractéristiques techniques
Pompe phase aqueuse (bleue)	Pompe à engrenage Verder Gamme fonctionnement : 80 – 800 L/h
Pompe huile (verte)	Pompe à engrenage Verder Gamme de fonctionnement : 40 – 400 L/h

**Tableau I0-3 : Caractéristiques des pompes utilisées lors des expériences**



Les différents fluides circulent ensuite dans le mélangeur statique, positionné verticalement. La figure II-4 présente le dispositif d'alimentation des mélangeurs. Ils peuvent être alimentés soit par un injecteur central de diamètre intérieur égal à 4 mm, soit par la couronne annulaire qui entoure l'injecteur, soit par les deux alimentations. Le tube central peut coulisser à l'intérieur du tube principal afin d'adapter la longueur au nombre d'éléments constituant le mélangeur. Le diamètre du tube, précisé dans le tableau II-4, est adapté aux diamètres des différents designs de mélangeurs.

Lors des expériences réalisées en écoulement monophasique, c'est l'alimentation annulaire qui est utilisée. Pour les études d'émulsification, la phase dispersée est introduite par l'injecteur central, et la phase continue arrive par l'espace annulaire.

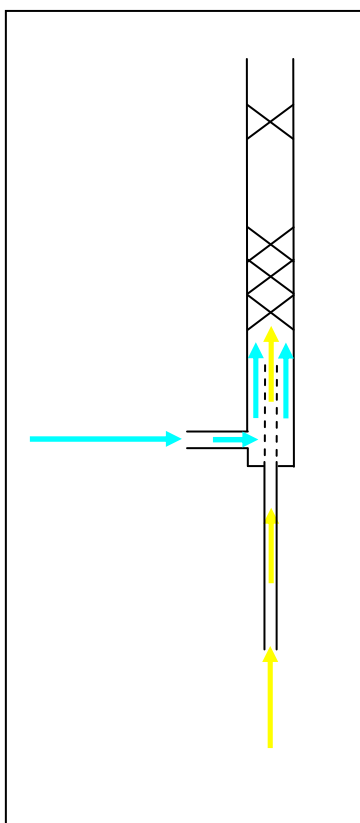


Figure I0-4 : Système d'injection des fluides dans le mélangeur statique

Equipement	Caractéristiques géométriques
Tube principal	Mélangeur SMX, SMX+ :
	$D_{int} = 10,65 \text{ mm}$
	$D_{ext} = 12 \text{ mm}$
	$L = 220 \text{ mm}$
Mélangeur SMV :	$D_{int} = 10 \text{ mm}$
	$D_{ext} = 12 \text{ mm}$
	$L = 220 \text{ mm}$
	Tube secondaire
	$D_{ext} = 6 \text{ mm}$

Tableau I0-4 : Caractéristiques géométriques des tubes d'alimentation

Le pilote présenté en figure II-3 est également équipé d'un capteur de pression différentiel (Rosemount, 0 – 10 bars). Ce capteur est raccordé en partie basse et en partie haute au tube contenant le mélangeur.

### I.B.3) Mesures des pertes de charge

#### I.B.3.a Fluides utilisés

Pour mettre en évidence le régime turbulent dans le cas des trois designs de mélangeurs statiques étudiés, il est nécessaire de couvrir une large gamme de nombre de Reynolds. Pour cela, quatre fluides différents ont été employés. Leur viscosité a été déterminée par rhéométrie, grâce au rhéomètre AR2000 (TA Instruments). Ces quatre fluides ainsi que leurs propriétés sont présentés dans le Tableau II-5 ci-dessous.

Fluide	Eau	Cyclohexane	Eau – glycérol (40% massique)	Eau – glycérol (60% massique)
Masse volumique $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	995	770	1090	1143
Viscosité $\mu$ (Pa.s)	0,0010	0,0009	0,0032	0,0083

**Tableau I0-5: Propriétés des fluides employés pour mesurer les pertes de charges en mélangeurs statiques**

#### I.B.3.b Protocole expérimental

Le débit est fixé à la valeur souhaitée qui est contrôlée grâce au rotamètre. La perte de charge est relevée une fois stabilisée (de quelques secondes à quelques dizaines de secondes suivant le débit). Quatre mesures sont effectuées pour chaque débit. La perte de charge est obtenue en faisant la moyenne des 4 mesures.

### I.B.4) Emulsification

Pour les expériences d'émulsification, le débit de phase aqueuse est tout d'abord fixé à la valeur souhaitée. Puis le débit de phase dispersée est également fixé. Une fois que les deux débits sont fixés, et que la perte de charge est stabilisée, un échantillon d'émulsion est prélevé en sortie de mélangeur et analysé en termes de distribution granulométrique (cf. partie II.A.1))

Les fluides employés pour l'émulsification sont le cyclohexane (phase dispersée), ainsi qu'une solution aqueuse à 1,5 % en volume de Tween 80 (phase continue). La tension interfaciale à l'équilibre entre ces deux fluides a été mesurée par la méthode de la goutte pendante. Nous avons utilisé le tensiomètre Balance 3S (GBX Instruments).

## I.C. Couplage mélangeur statique - cuve agitée pour l'étude cinétique de la réaction de polycondensation interfaciale

### I.C.1) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour acquérir des données cinétiques sur la réaction d'encapsulation par polycondensation interfaciale est présenté sur la figure I-6. Il s'agit du couplage entre le pilote d'émulsification en continu qui comprend les mélangeurs statiques (cf. figure II-3), et un réacteur d'1L identique à celui utilisé pour étudier

l'émulsification en batch (cf. figure II-1). Dans ce dispositif, l'émulsion est générée dans le mélangeur statique, et la réaction a lieu dans la cuve agitée.

La seule modification apportée au réacteur concerne le mobile d'agitation. La turbine de Rushton a été remplacée par une turbine à pales inclinées en téflon de 45 mm de diamètre.

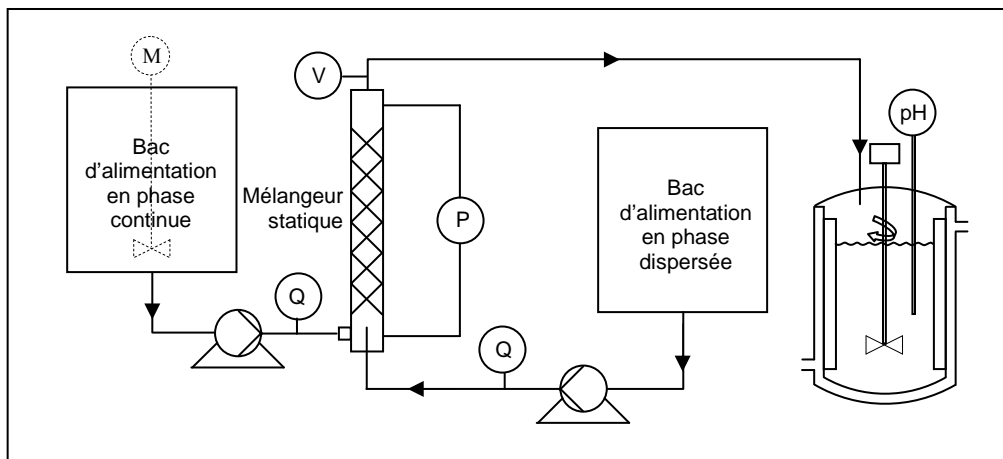


Figure I0-5 : (a) Pilote utilisé pour l'acquisition de données cinétiques : M. Moteur d'agitation ; Q. Débitmètre ; V. Vanne

Le réacteur est équipé d'une sonde de pH, qui va permettre d'assurer le suivi de la réaction. L'acquisition du pH de la phase aqueuse durant la réaction de polycondensation est effectuée en ligne. Le pH-mètre employé est le modèle Seven Easy de Mettler Toledo, possédant une résolution de 0,01 unité de pH, de 1 mV et de 0,1°C. Ce dernier est équipé d'une sonde en verre combinée Inlab 431 (Mettler Toledo) de 300 mm de longueur et de 12 mm de diamètre. Le logiciel d'acquisition mis en place possède une fréquence d'acquisition de 1 seconde.

## I.C.2) Méthode pH-métrique utilisée pour acquérir des données cinétiques sur la réaction de polycondensation

### I.C.2.a Description de la méthode

La méthode choisie pour acquérir des données sur la cinétique de la réaction de polycondensation choisie (réaction entre l'hexaméthylène diamine HMDA et l'hexaméthylène diisocyanate HMDI) est basée le suivi du pH de la phase aqueuse durant la réaction. Cette méthode expérimentale a été mise au point par Yadav *et al.* (1990, 1996) pour étudier et modéliser la cinétique de polycondensation entre ces deux même monomères, et a été reprise par la suite par d'autres auteurs (Kubo *et al.*, 2001, Dhumal *et al.*, 2008, Wagh *et al.*, 2009).

Les solutions aqueuses d'amines possédant un pH basiques, la mesure de la variation dans le temps du pH de telles solutions permet de remonter à l'évolution temporelle de la concentration en amine. Or dans le cas de la réaction concernée, la phase aqueuse contenant l'amine est la phase continue, il est donc possible de suivre grâce à une sonde pH l'évolution dans le temps de la concentration en amine.

### I.C.2.b Etalonnage

Le passage des valeurs de pH mesurées aux concentrations en HMDA est possible grâce à une étape d'étalonnage. Il s'agit ainsi au préalable de mesurer le pH de solutions aqueuses à différentes concentrations en HMDA. L'étalonnage doit être réalisé avec le tensioactif en phase aqueuse et des gouttelettes de phase dispersée, afin de reproduire au mieux les conditions réelles de mesure durant les expériences d'encapsulation. Bien entendu, le HMDI n'entre pas en jeu durant l'étalonnage.

Les points d'étalonnages sont réalisés dans un bécher muni d'une double enveloppe dans laquelle la température est fixée à 25°C pour se placer dans les mêmes conditions que pour les expériences de polycondensation. Les courbes d'étalonnages correspondant respectivement au pH de la phase aqueuse seule et de la phase aqueuse contenant des gouttelettes de cyclohexane en fonction de la concentration en HMDA en phase aqueuse obtenues sont présentées sur la figure ci-dessous.

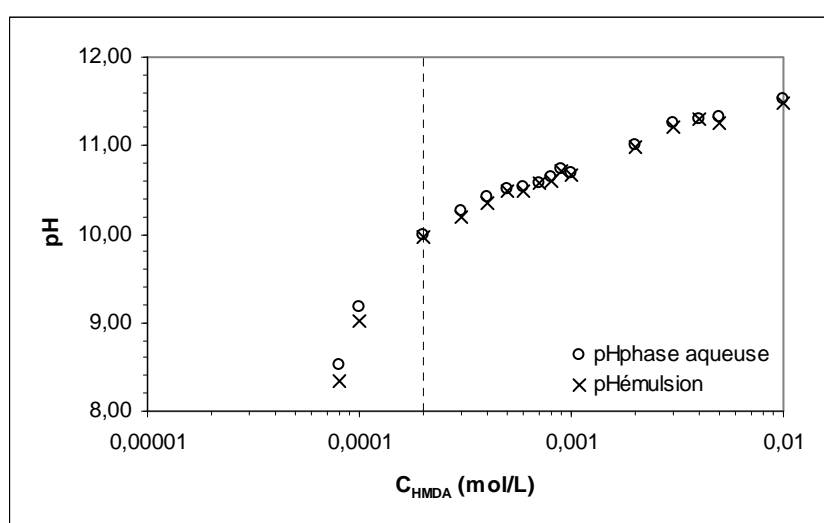


Figure I0-6 : Courbes d'étalonnage  $pH = f(C_{HMDA})$

Pour chaque point d'étalonnage, l'écart entre le pH de la phase aqueuse et celui de l'émulsion « grossière » est inférieur à 1%, et augmente légèrement (2%) pour les concentrations en HMDA les plus faibles ( $10^{-4}$  mol/L et  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/L).

La gamme de concentrations située entre  $10^{-2}$  mol/L et  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L présente un profil linéaire qui peut être modélisée par une équation du type (cf. Yadav *et al.*, 1996, Wagh *et al.*, 2009):

$$C_{HMDA} = A \cdot C_h^{-p} \quad \text{II-1}$$

Où  $C_h$  est la concentration en ions hydrogène, et A et p des constantes déterminées par les données expérimentales obtenues en émulsions.

L'équation obtenue lors de notre étude par régression linéaire des points d'étalonnage est la suivante:

$$C_{HMDA} = 1,7 \cdot 10^{-15} \cdot C_h^{-1,1} \quad \text{II-2}$$

La figure ci-dessous montre que le modèle obtenu décrit convenablement les 14 points d'étalonnage correspondant à des concentrations en HMDA comprises entre  $10^{-2}$  mol/L et  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L, correspondant à une gamme de pH comprise entre 11,47 et 9,96.

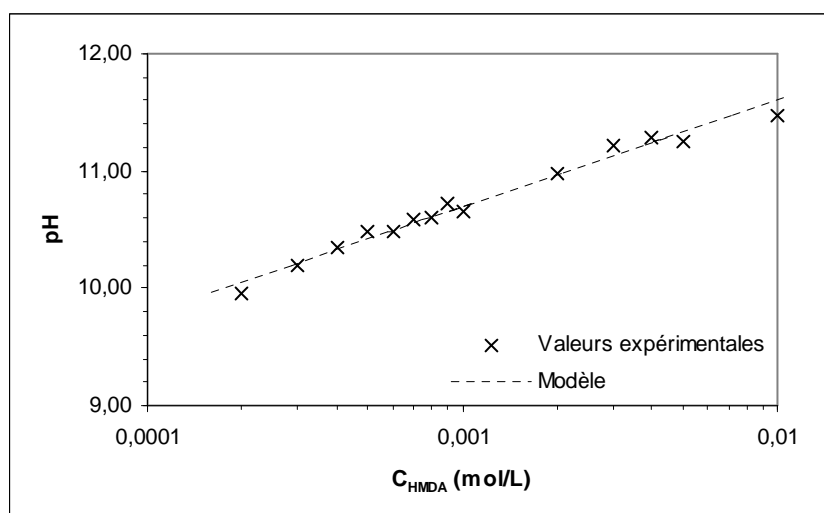


Figure I0-7 : Modélisation de la courbe d'étalonnage  $pH = f(C_{HMDA})$

## I.D. Couplage mélangeur statique – réacteur continu pour la mise en œuvre de l'encapsulation en continu

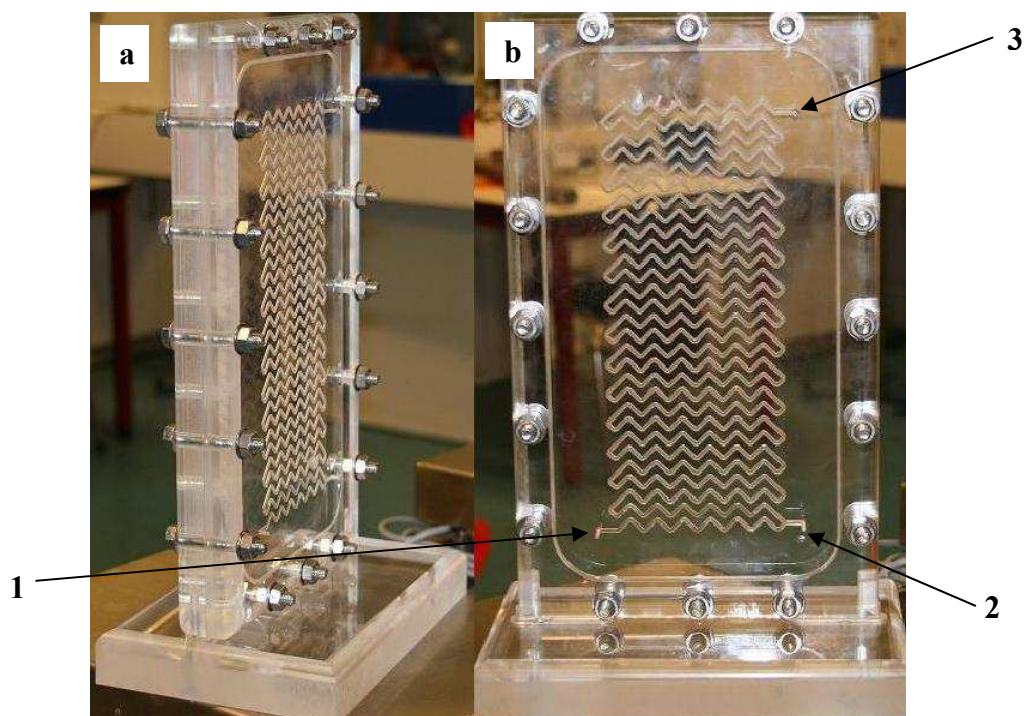
*L'encapsulation en continu a été mise en œuvre en deux étapes : l'émulsification en mélangeurs statiques SMX des 2 phases aqueuse et organique non miscibles, suivie de la réaction de polycondensation en réacteur continu. Pour mener à bien cette ultime étape, il s'agit d'une part de véhiculer l'émulsion sortant du mélangeur statique vers le réacteur sans en modifier la granulométrie, et d'apporter la seconde fraction de phase aqueuse contenant le second monomère.*

*Deux types de réacteurs continus ont été utilisés: le réacteur Deanhex étudié et développé par Anxionnaz et al. (2009), et un réacteur tubulaire enroulé classique. Ces deux réacteurs sont présentés ci-dessous, ainsi que le dispositif expérimental complet permettant de réaliser l'encapsulation en continu.*

### I.D.1) Les réacteurs continus utilisés pour l'étape d'encapsulation

#### I.D.1.a Le réacteur Deanhex

*Le premier réacteur testé pour l'encapsulation en continu est le milli-réacteur Deanhex (Dean Heat Exchanger Reactor). Ce réacteur est constitué de deux plaques de plexiglas serrées l'une contre l'autre, l'une d'entre-elle étant gravée selon une géométrie particulière dessinant un canal de section carrée. L'influence des caractéristiques géométriques de ce canal sur le transfert thermique, le mélange et la DTS font l'objet des travaux d'Anxionnaz et al. (2009). Ce réacteur est présenté sur la figure II-8.*



**Figure I0-8 : (a) Réacteur Deanhex vu de profil ; (b) Réacteur Deanhex vu de face : 1. Entrée principale du fluide, 2. Entrée secondaire, 3. Sortie**

Parmi tout le panel de maquettes Deanhex testées dans le cadre des travaux d'Anxionnaz *et al.* (2009), le design de canal retenu pour cette étude résulte d'un compromis entre DTS, perte de charge, temps de mélange, et transfert thermique. Pour l'application qui nous concerne, qui ne nécessite pas de transfert thermique, retenons que le réacteur est parfaitement piston au débit considéré, et que le mélange y est assuré sur un temps très court (entre trois et quatre coudes soit 0,5 secondes) et que l'indice de ségrégation vaut 0,3 (Anxionnaz *et al.*, 2009).

Comme indiqué sur la figure II-8, ce réacteur est équipé de deux entrées : une entrée principale notée (1) suivie d'une entrée secondaire (2) située au bout d'une première ligne de coudes, et d'une sortie (3). La section du canal est carrée. Deux largeurs de canal ont été testées dans le cadre de cette étude afin de réaliser une première étape de montée en échelle : 2 mm et 4 mm. Le canal possède une longueur de 3,67 mètres. La gamme fonctionnelle de débits se situe entre 1 et 15 L/h, ce qui correspond à des temps de séjour de 50 à 3 secondes.

Le pilote équipant le réacteur Deanhex est équipé de 2 pompes munies de débitmètres reliés à un système d'acquisition. Des sondes de température reliées au système d'acquisition permettent de mesurer la température en différents points du réacteur.

*Ce réacteur a été développé avant tout dans le but de mettre en œuvre de façon sûre des réactions fortement exothermiques. Même si la réaction d'encapsulation étudiée ne comporte aucune contrainte thermique, ce type de réacteur présente l'intérêt d'être parfaitement caractérisé du point de vue de l'hydrodynamique et du mélange. Ses capacités thermiques vont nous permettre de mettre en œuvre de manière simple la réaction à différentes températures. Il constitue donc un outil précieux pour tester la mise en œuvre en continu de la réaction étudiée.*

### I.D.1.b Le réacteur tubulaire enroulé ou « coiled tube reactor »

Un second type de réacteur continu a été testé : il s'agit d'un réacteur tubulaire enroulé encore appelé « coiled tube reactor ». Ce réacteur est présenté sur la figure II-9.



Figure I0-9 : Réacteur tubulaire enroulé employé pour la mise en œuvre de l'encapsulation en continu

Ce réacteur est constitué d'un tube en téflon de diamètre intérieur 4 mm, d'une longueur totale de 50 m. Au débit testé (10 L/h), le temps de séjour correspondant à cette longueur est de 4 minutes. Ce tube est enroulé sur un tube porteur d'un diamètre de 300 mm. Cinq points de prélèvements, équipés de vannes quart de tour, ont été disposés le long de ce tube. La distance de ces points de prélèvements par rapport à l'alimentation ainsi que les temps de séjours correspondants pour un débit total de fluide de 10 L/h sont précisés dans le tableau II-6 ci-dessous.

Point de prélèvement	1	2	3	4	5
Position (m)	4,64	15	25	37,6	44,2
Temps de séjour (s)	21	68	113	170	200

Figure I0-6 : Positions des points de prélèvements le long du réacteur enroulé

### I.D.2) Le couplage des dispositifs expérimentaux

Dans cette partie, sont décrits les aspects techniques spécifiques au couplage des deux technologies sélectionnées pour la mise en œuvre l'encapsulation en continu.

La figure suivante schématise le couplage du pilote « mélangeur statique » et du pilote « Deanhex ».

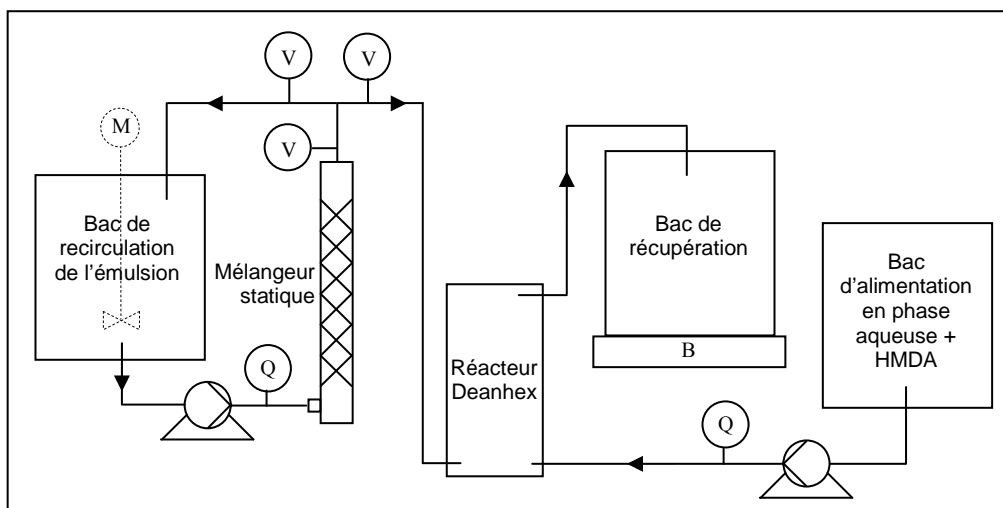


Figure I0-10 : Couplage du mélangeur statique et du réacteur Deanhex : M. Moteur d'agitation ; Q. Débitmètre ; V. Vanne ; B. Balance

Les débits mis en œuvre pour l'étape d'émulsification (entre 200 et 650 L/h) sont très supérieurs à ceux correspondant à la gamme d'utilisation du réacteur Deanhex (1 - 15 L/h). La conservation du débit total d'émulsion sortant du mélangeur statique pour l'étape d'encapsulation aurait conduit à l'utilisation de volumes de fluides très importantes. C'est pourquoi une recirculation de l'émulsion sortant du mélangeur dans le bac dédié à la phase continue a été mise en place. Seule une fraction du débit total d'émulsion sortant du mélangeur est alors envoyée vers le réacteur (Deanhex ou réacteur tubulaire enroulé) via un tube de diamètre intérieur 4 mm. Un mobile d'agitation classique (hélice à 3 pales) est placé dans le bac d'alimentation afin de maintenir l'homogénéité de l'émulsion durant l'expérience.

Pour ces expériences, le mélangeur est constitué de 10 éléments SMX, et le débit d'émulsification est fixé à 167 L/h.

Le débit total circulant dans le réacteur (Deanhex ou tubulaire enroulé) est mesuré par pesée en sortie de réacteur.

Dans le cadre des expériences réalisées avec le réacteur Deanhex, la phase aqueuse contenant l'amine est introduite dans le réacteur via l'entrée principale (cf. figure II-8 (b).1), et l'émulsion est introduite via l'entrée secondaire. Cette configuration est présentée sur la figure ci-dessous.



Figure I0-11 : Introduction des deux fluides dans le réacteur Deanhex pour l'encapsulation en continu : 1. Arrivée de la phase continue contenant le monomère HMDA ; 2. Arrivée de l'émulsion, 3. Zone de contact entre l'émulsion et la phase continue contenant le monomère HMDA



Pour le cas du réacteur tubulaire enroulé, la mise en présence des deux fluides est réalisée via un raccord en « T ». Le schéma d'introduction des phases est présenté sur la figure ci-dessous.

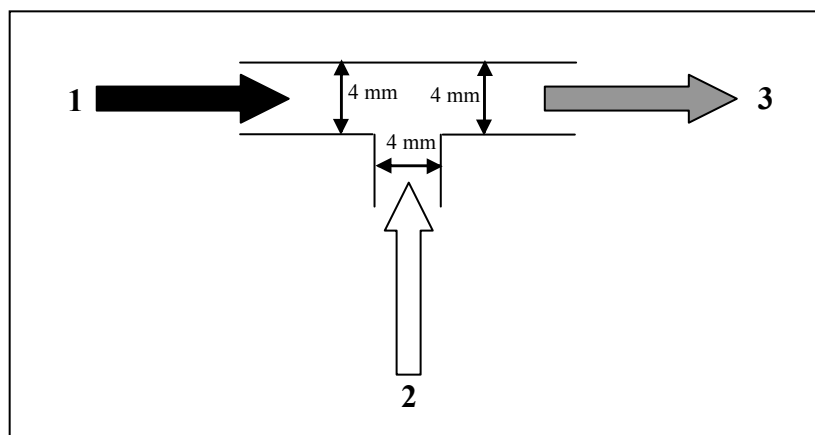


Figure I0-12 : Configuration de l'introduction des phases dans le réacteur tubulaire enroulé via le raccord en « T » : 1. Introduction de la phase aqueuse contenant l'amine, 2. Introduction de l'émulsion, 3. Vers le réacteur tubulaire enroulé

### Remarque

*La mesure du pH en sortie de réacteur est relativement délicate puisqu'elle est réalisée avec le même équipement qu'en batch. Or la sonde possède un diamètre d'1 cm, qui doit être entièrement plongée dans le milieu à analyser, celui-ci devant être maintenu sous agitation. Afin de respecter au mieux ces contraintes, la sonde est placée dans un réservoir ouvert au volume adapté, à travers lequel s'écoule la solution à analyser.*

## II. Les aspects analytiques

### II.A. Caractérisation des gouttelettes d'émulsions et des microcapsules

#### II.A.1) Granulométrie par diffraction laser

*La diffraction laser a été employée pour réaliser les analyses de distribution granulométrique des gouttelettes d'émulsions, ainsi que celles des microcapsules. Son principe est exposé ci-dessous.*

##### *II.A.1.a Le principe de la diffraction laser*

Le principe de la mesure de taille de gouttelettes par diffraction laser repose sur la mesure des angles de diffraction générés lorsqu'un faisceau laser rencontre l'échantillon. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure II-13.

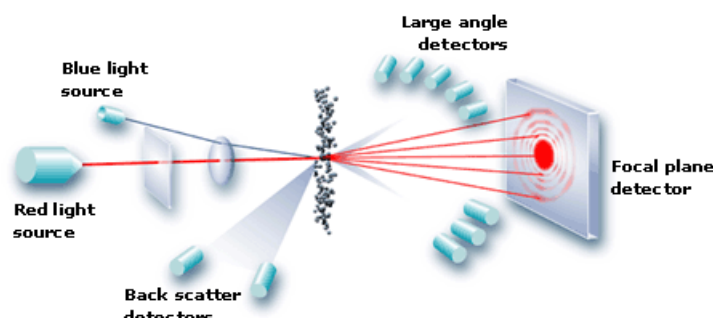


Figure 0-13 : Schéma de principe de la diffraction laser

Une fois ces données collectées, il s'agit de convertir le spectre d'angles de diffraction généré par la population analysée en distribution granulométrique. Cette dernière est calculée en comparant le spectre d'angles de diffraction à un modèle optique approprié via un procédé d'inversion mathématique. Traditionnellement, deux modèles différents sont utilisés : l'approximation de Fraunhofer et la théorie de Mie.

La théorie de Mie, fournit une solution rigoureuse pour le calcul de distributions granulométriques d'après les données d'angles de diffraction, en se basant sur les équations de champ électromagnétiques de Maxwell. Cette théorie prédit les intensités pour toutes les gouttes ou particules, petites ou grandes, transparentes ou opaques, suivant les hypothèses suivantes :

- ✓ Les gouttes ou particules mesurées sont sphériques.
- ✓ La suspension est diluée, de telle manière que la lumière diffractée par une goutte ou particule ne soit pas re-diffractée par une autre goutte ou particule.
- ✓ Les propriétés optiques des gouttes ou particules ainsi que celles de la phase continue sont connues.
- ✓ Les particules sont homogènes.

Dans la mesure où les propriétés optiques des phases sont connues dans notre cas, et que la taille des gouttes mesurées est de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns, nous utiliserons l'approximation de Mie.

#### *II.A.1.b Le dispositif expérimental*

L'appareil utilisé est le Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Il permet de mesurer la taille de gouttelettes ou particules situées entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$ .

Pour véhiculer l'échantillon jusqu'à la cellule de mesure, il existe différents appareils proposés par Malvern. Pour le cas des émulsions, dans la mesure où le système peut être relativement instable et sensible à tout cisaillement, un dispositif particulier a été mis en œuvre. Ce système est constitué d'un entonnoir directement relié à la cellule de mesure. Une pompe péristaltique située en sortie de cellule permet de pomper le milieu depuis la sortie de la cellule. La pompe, principale source de cisaillement, est située en aval de la cellule de mesure, et ne perturbe donc pas la granulométrie avant l'analyse.

### II.A.1.c Protocole expérimental

Avant chaque analyse, les paramètres suivants, nécessaires à l'application de la théorie de Mie sont fournis au logiciel:

- ✓ Nature de la phase continue et de la phase dispersée.
- ✓ Indices d'absorption et de réfraction de ces phases respectives.

Pour pouvoir effectuer l'analyse, le milieu doit être suffisamment transparent, pour respecter les hypothèses nécessaires à l'application de la théorie de Mie. Dans la mesure où une macro émulsion relativement concentrée ( $\Phi > 0,1$ ) est généralement blanche opaque, une étape de dilution de l'échantillon dans de la phase continue est nécessaire avant chaque analyse.

Généralement, un cycle de mesures est constitué de 3 mesures successives. Plusieurs cycles peuvent être effectués sur un même échantillon afin d'évaluer la répétabilité des résultats.

Lorsque l'analyse est terminée, il est possible de superposer toutes les distributions granulométriques correspondant à chaque mesure. Le logiciel fournit pour chaque distribution les diamètres caractéristiques.

### II.A.2) Analyse de la morphologie des capsules par microscopie électronique à balayage

La microscopie optique nous a permis dans un premier temps d'évaluer la taille des gouttes d'émulsion, ainsi que la taille et la forme des capsules. La microscopie électronique à balayage a été mise en œuvre afin d'observer l'état de surface des microcapsules obtenues. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est le microscope Leo 435 VP. Différentes techniques de préparation ont été testées afin de pouvoir observer les microcapsules au MEB. Pour le cas des capsules obtenues dans le cadre de cette étude, le seul mode de préparation d'échantillon ayant permis d'aboutir à un résultat a été de déposer une goutte de milieu obtenu en fin de procédé, autrement dit un échantillon de capsules baignant dans la phase aqueuse, sur un plot propre aux analyses MEB, puis de le placer à l'étuve à environ 30°C pendant au moins 24h. L'échantillon a ensuite été métallisé de façon classique avant de passer à l'analyse.

### II.A.3) Analyse des capsules par DSC (Differential Scanning Calorimetry)

*La DSC a été employée dans cette étude pour évaluer les propriétés thermiques de la membrane polyurée formée lors de la réaction de polycondensation. Cette partie présente rapidement le principe de ce type d'analyse, ainsi que l'appareil utilisé, et le protocole expérimental mis en œuvre.*

*Il est important de noter que la propriété qui nous intéresse ici est une propriété inhérente au matériau constituant les capsules. Le polymère doit donc d'abord être préparé pour être analysé sous forme de poudre « sèche ».*

L'appareil employé est le modèle Q2000 de TA Instruments. Le four est en argent pour une meilleure conductivité. Les creusets utilisés sont des creusets en aluminium. Les analyses sont effectuées sous balayage d'azote 6.0 (99,99990%) à environ 1 bar.

### II.A.3.a Préparation des échantillons

Afin d'obtenir le polymère sous forme de poudre « sèche », le protocole suivant a été observé pour préparer les échantillons :

- ✓ Séparation des capsules de la phase aqueuse par décantation pendant environ 24 heures.
- ✓ Centrifugation.
- ✓ Lavage dans une solution d'éthanol à 10%.
- ✓ Centrifugation.
- ✓ Séchage à l'étuve à environ 30°C pendant environ 24 heures.

### II.A.3.b Méthode expérimentale

Pour la majorité des analyses, la même méthode a été employée. Afin de déterminer les propriétés thermiques du polymère, la procédure appliquée est précisée dans le tableau II-1. Au préalable, les échantillons sont pesés, et on choisit de travailler avec des échantillons dont la masse est comprise entre 1 et 5 mg.

Type d'opération	Température	Précisions techniques
Palier	25°C	
Rampe de température	25 – 400°C	10°C / min

**Tableau 0-7 : Procédure classiquement appliquée lors des analyses thermiques des polymères par DSC**

### II.A.4) Analyse des capsules par FTIR (Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier)

*Ce type d'analyse a été mis en œuvre ponctuellement afin de mettre en évidence l'apparition des fonctions caractéristiques de la polyurée lors de l'encapsulation.*

*De même que pour la DSC, la propriété concernée ici est relative au matériau constituant les capsules. Le polymère doit donc d'abord être préparé pour être analysé sous forme de poudre « sèche », et a été préparé de la même manière que pour les analyses DSC.*

#### II.A.4.a L'appareil utilisé

L'appareil utilisé pour effectuer les analyses est le Nicolet 5700 (Thermo Fischer). Les sources lumineuses utilisées sont les suivantes :

- ✓ Source rouge : Hélium-Néon
- ✓ Source blanche : filament Nickel-Chrome Everglod

Le détecteur employé est un détecteur DTGS, et la séparatrice une XTKBr

#### II.A.4.b Protocole expérimental

L'échantillon de polymère sec est déposé sur le diamant. Puis l'analyse est effectuée en ATR (Attenuated Total Reflectance) à une seule pénétration dans l'échantillon. Le blanc est effectué en air sur air. Seize scans sont réalisés sur lesquels est effectuée une moyenne. Le traitement du signal obtenu est effectué sans correction de la ligne de base, et aucun traitement du résultat. La résolution est de 4 cm<sup>-1</sup>.



# CHAPITRE III

## ETUDE DES PERTES DE CHARGE EN MELANGEURS STATIQUES EN REGIME TURBULENT



Les mélangeurs statiques offrent de nombreux avantages par rapport à la cuve agitée pour réaliser bon nombres d'opérations relevant de la problématique du mélange. Les pertes de charge qu'ils génèrent sont cependant importantes, et déterminent pour une part importante le coût énergétique de l'opération. C'est pourquoi il est nécessaire, lors du choix d'un design pour une opération donnée, de trouver un compromis entre le but atteint en termes de performances de mélange (au sens large du terme), et les pertes de charge engendrées.

Il existe dans la littérature un grand nombre de corrélations permettant de prédire les pertes de charge produites par les designs de mélangeurs les plus classiques (Kenics, SMX, SMV). Cependant, ces corrélations sont très souvent fournies sans précisions concernant les caractéristiques géométriques des mélangeurs concernés, ce qui les rend difficilement applicables.

Nous avons donc choisi de caractériser les pertes de charge générées par un écoulement monophasique à travers trois designs, les mélangeurs SMX, SMX plus et SMV. Après avoir déterminé le nombre de Reynolds correspondant au passage du régime transitoire au régime turbulent, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la caractérisation du régime turbulent. La perte de charge est alors modélisée à travers des corrélations basées sur des nombres adimensionnels tenant compte de certains paramètres géométriques de nos mélangeurs.

Enfin, nous avons quantifié les pertes de charge générées par l'écoulement de l'émulsion cyclohexane dans eau (+ Tween 80) mise en jeu dans notre système modèle à travers ces trois mélangeurs. Cela nous a permis de corréler les résultats obtenus dans le cas d'un écoulement diphasique, ce qui est rarement effectué dans la littérature.

## I. Pertes de charge générées par un écoulement monophasique

*Cette partie concerne l'analyse des pertes de charge en régime turbulent pour les trois designs de mélangeurs testés. L'influence du nombre d'éléments est d'abord évaluée via l'évolution des pertes de charges linéaires le long du mélangeur. Puis la problématique du passage du régime transitoire au régime turbulent est examinée avec soin, afin d'une part de pouvoir comparer cette transition au cas du tube vide, et d'autre part de bien caractériser l'hydrodynamique des mélangeurs testés.*

*Enfin, les pertes de charges en écoulement monophasique pour le cas des fluides newtoniens sont comparées pour les trois designs, corrélées en couvrant une large gamme de nombres de Reynolds, et comparées aux données disponibles dans la littérature.*

### I.A. Evolution de la perte de charge linéaire en fonction du nombre d'éléments

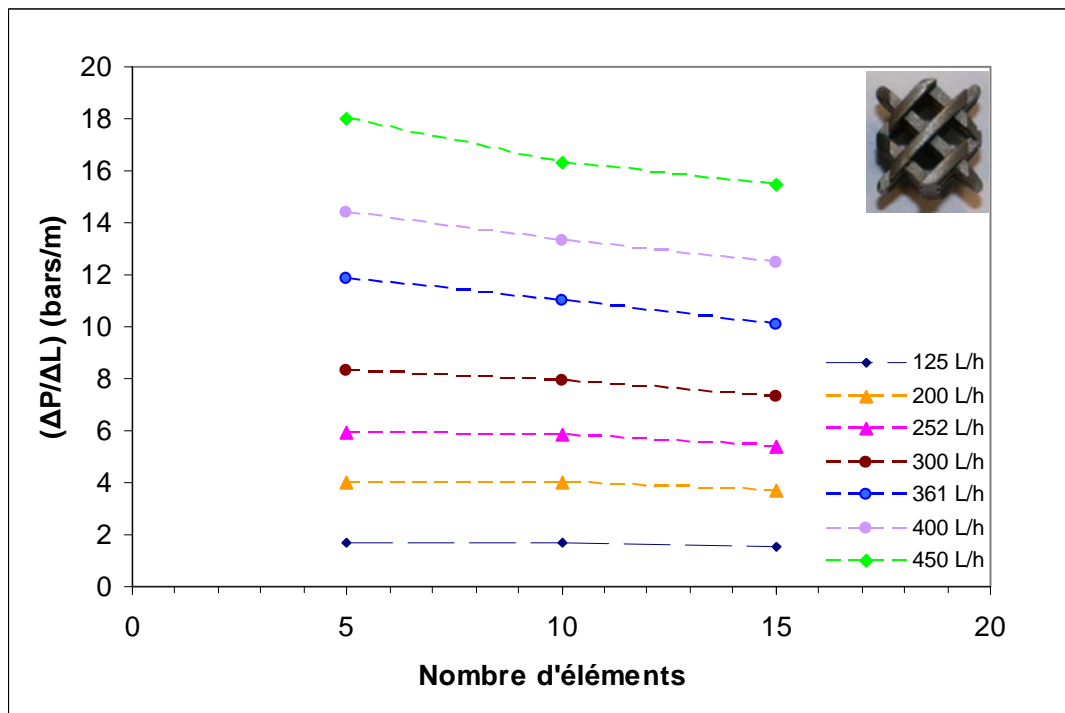
Pour les trois designs de mélangeurs, les pertes de charges ont été mesurées respectivement avec 5, 10 et 15 éléments. Les gammes de nombres de Reynolds (cf. chap. I,

définition Streiff *et al.* (1999)) couvertes sont présentées dans le tableau ci-dessous, ainsi que les gammes de nombres de Reynolds hydrauliques correspondantes :

Design	Re	Re <sub>n</sub>
SMX	274 – 14865	99 - 5355
SMX plus	71 – 15747	16 - 3589
SMV	66 - 14786	32 - 7027

**Tableau III-1 : Gammes de nombres de Reynolds couvertes pour chaque design dans le cadre des mesures de pertes de charges en monophasique**

Les figures III-1 à III-3 présentent l'évolution des pertes de charges linéaires (pertes de charges par unité de longueur) pour chaque design en fonction du nombre d'éléments constituant le mélangeur, pour les plus forts débits (à partir de 125 L/h).



**Figure III-1 : Pertes de charge linéaires générées par l'écoulement dans le mélangeur SMX**



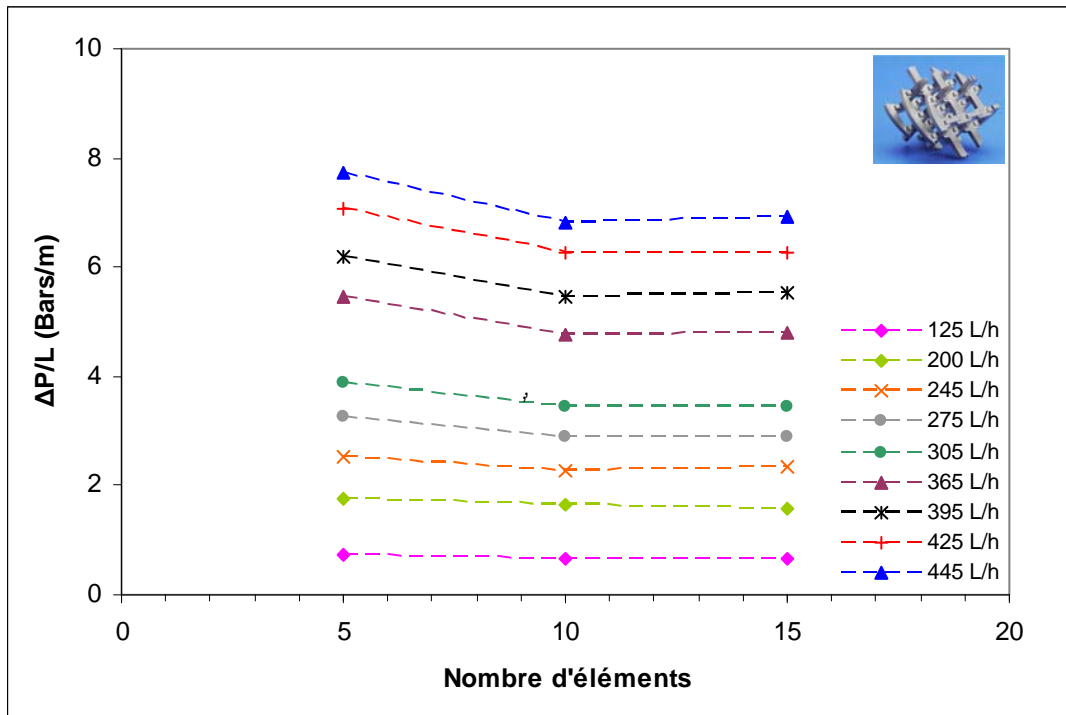


Figure III-2 : Pertes de charge linéaires générées par l'écoulement dans le mélangeur SMX plus

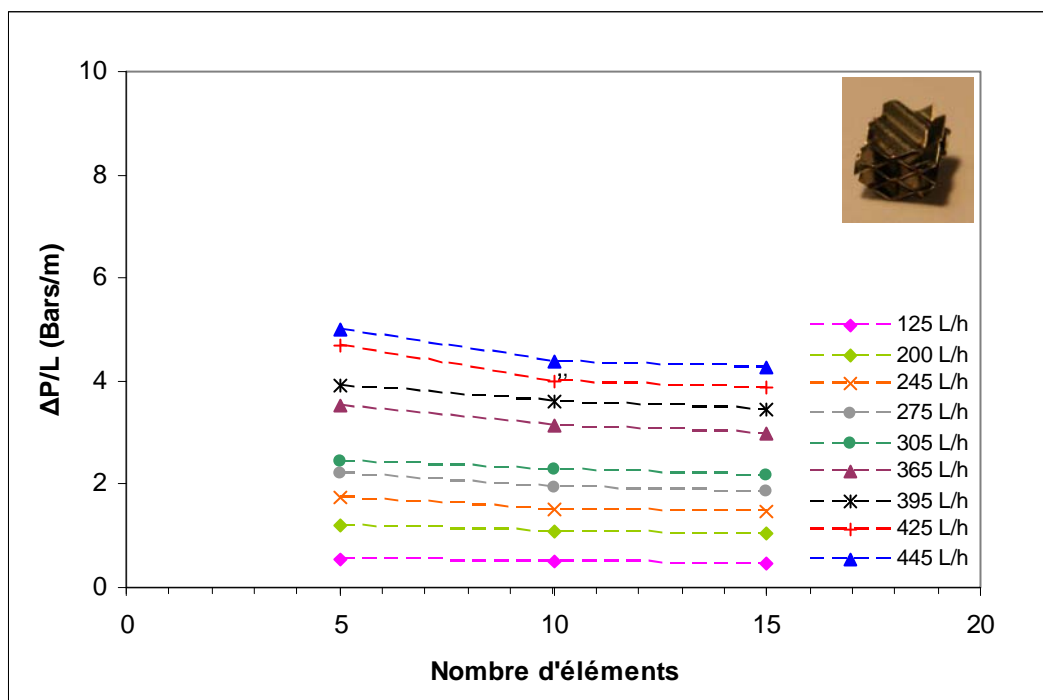


Figure III-3 : Pertes de charge linéaires générées par l'écoulement dans le mélangeur SMV

Pour les trois designs testés, on observe qu'à partir d'environ 200 L/h ( $Re \approx 7000$  pour un fluide tel que l'eau) les pertes de charges linéaires décroissent avec le nombre d'éléments. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le débit est élevé.

De plus, pour les mélangeurs SMX plus et SMV, cette diminution de la perte de charge linéaire n'apparaît qu'entre 5 et 10 éléments, la perte de charge est ensuite pratiquement constante entre 10 et 15 éléments.

Ce phénomène de diminution de la perte de charge linéaire avec le nombre d'éléments n'est jamais mentionné dans la littérature. En effet, il est généralement établi que les pertes de charges linéaires sont constantes le long du mélangeur. Karoui (1998) montre ainsi que les pertes de charges linéaires en mélangeur SMV de 50 mm de diamètre en régime turbulent sont constantes pour 1, 2 et 3 éléments. Elle souligne ainsi qu'il n'y a pas de création de perte de charge à l'interface entre deux éléments consécutifs. Une explication, dans notre cas, pourrait être un effet d'entrée dans le mélangeur, dû aux tourbillons générant une perte de charge singulière. Cet effet d'entrée est d'autant plus remarquable que le diamètre des mélangeurs est ici relativement faible. Plus le nombre d'éléments augmente, et plus la perte de charge singulière due à cet effet d'entrée devient négligeable devant la perte de charge engendrée par les mélangeurs.

### I.A.1) Mise en évidence de l'apparition du régime turbulent

*L'objectif de cette partie est de préciser certains aspects hydrodynamiques des écoulements de fluides monophasiques dans les mélangeurs testés. Le but étant de corrélérer les pertes de charges correspondant au régime turbulent, il s'agit dans un premier temps de mettre en évidence l'apparition de ce régime.*

Comme pour les écoulements en tube vide, l'apparition du régime turbulent en mélangeur statique peut être caractérisée via un nombre de Reynolds limite marquant le passage du régime de transition au régime turbulent (il en est d'ailleurs de même pour le passage du régime laminaire au régime de transition).

Classiquement, on représente les pertes de charges de manière adimensionnelle via un nombre de Newton ou un facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds. La limite du régime turbulent est alors mise en évidence par un changement d'allure de la courbe.

Afin de pouvoir comparer les pertes de charges générées par trois designs différents de mélangeurs statiques, la représentation de ces pertes de charges doit être réalisée de manière à s'affranchir de certaines caractéristiques géométriques spécifiques à chaque mélangeur

Pour cela, il semble intéressant de définir le nombre de Reynolds et le facteur de friction en termes de vitesse interstitielle  $V_i = V_0/\varepsilon$  qui prend en compte la porosité du mélangeur, et de diamètre hydraulique  $D_h$  qui permet de se ramener à un diamètre de conduite circulaire correspondant au mélangeur employé.

Ainsi, les pertes de charges mesurées dans le cadre de ces travaux sont représentées selon les formules proposées par Streiff *et al.* (1999) :

$$f_h = \frac{\Delta P \varepsilon^2 D_h}{2 \rho V_0^2 L} \quad \text{III-1}$$

$$Re_h = \frac{\rho V_0 D_h}{\varepsilon \mu} \quad \text{III-2}$$

Les résultats obtenus respectivement pour les mélangeurs SMV, SMX plus et SMX sont présentés en termes de  $f_h/2$  en fonction de  $Re_h$  sur les figures III-4 à III-6 ci-dessous.

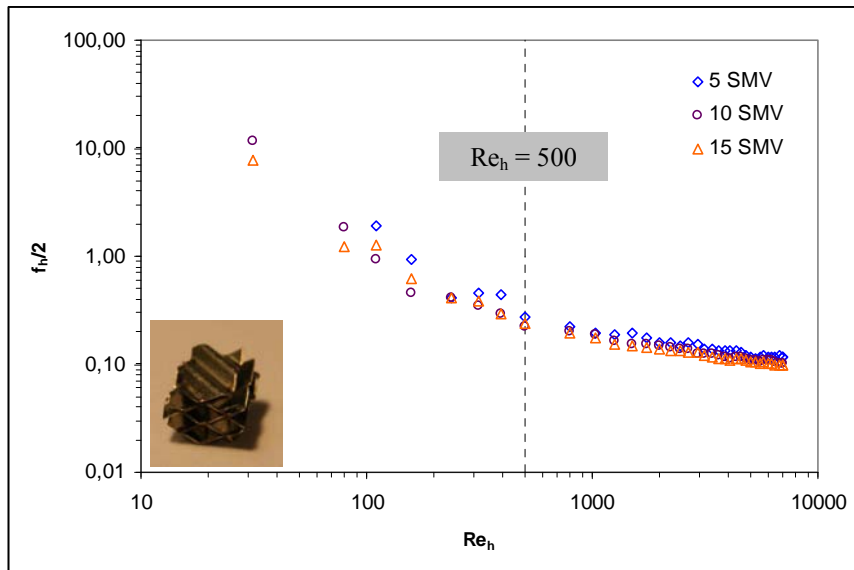


Figure III-4 : Résultats obtenus en termes de  $f_h/2 = f(Re_h)$  pour le mélangeur SMV

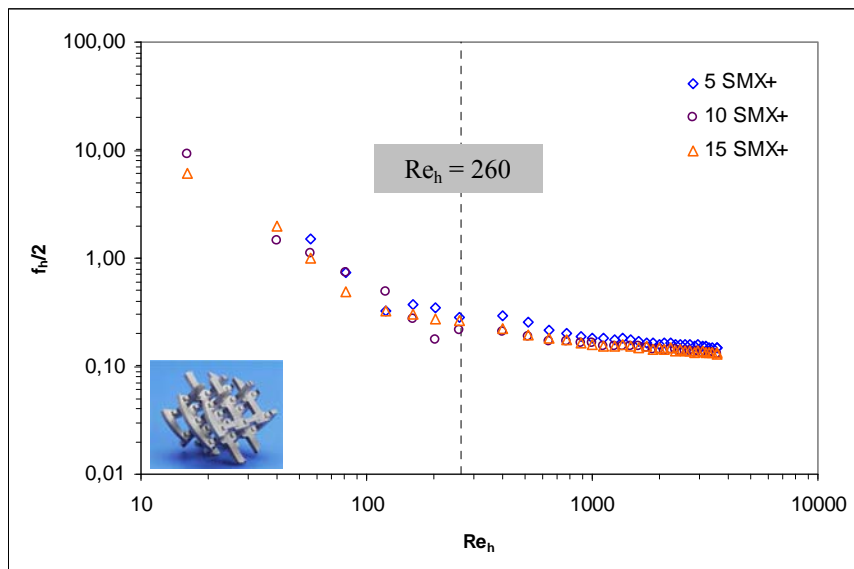


Figure III-5 : Résultats obtenus en termes de  $f_h/2 = f(Re_h)$  pour le mélangeur SMX+

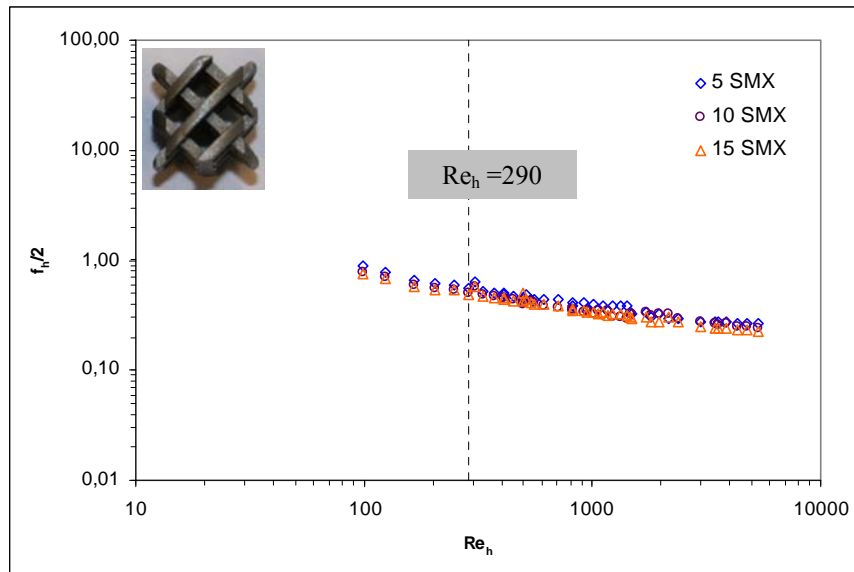


Figure III-6 : Résultats obtenus en termes de  $f_h/2 = f(Re_h)$  pour le mélangeur SMX

Pour les mélangeurs SMV et SMX plus, la gamme de Reynolds couverte expérimentalement permet de distinguer le changement d'allure de la courbe représentant  $f_h/2 = f(Re_h)$  correspondant au passage du régime transitoire au régime turbulent.

Pour le mélangeur SMV, le régime turbulent apparaît à partir de  $Re_h \approx 500$ , ce qui correspond à  $Re \approx 1130$ . Pour le mélangeur SMX plus, la limite se situe aux alentours de  $Re_h \approx 260$ , autrement dit vers  $Re \approx 1060$ .

Concernant le mélangeur SMX, la plage de Reynolds est plus réduite et les résultats expérimentaux obtenus ne font pas apparaître clairement de changement de régime. Mais comme il sera vu par la suite dans le cadre de la modélisation des résultats (cf. partie I.A.2)), le passage au régime turbulent se produit vers  $Re_h \approx 290$ , ce qui correspond à  $Re \approx 800$ .

Il est intéressant de noter que le régime turbulent est atteint pour de plus faibles nombres de Reynolds avec les mélangeurs SMX et SMX plus qu'avec le design SMV. Les résultats sont présentés ici en termes de Reynolds et facteur de friction « hydrauliques », donc en s'affranchissant des paramètres géométriques que sont la porosité et le diamètre hydraulique des mélangeurs. L'écart reporté ici peut alors être attribué à la différence de design entre les mélangeurs type SMX, et le modèle SMV plus « fermé ». Les mélangeurs SMX et SMX plus apparaissent donc comme des promoteurs de turbulence plus efficaces que le mélangeur SMV.

Même s'il est délicat de déterminer précisément le passage du régime transitoire au régime turbulent à partir de la représentation du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds, les valeurs annoncées plus haut sont en bon accord avec celles que l'on trouve dans la littérature.

En effet, pour le mélangeur SMV, la valeur du nombre de Reynolds marquant l'apparition du régime turbulent est très proche de celle précisée par Pahl et Muschelknautz (1980, 1982). Pour le mélangeur SMX, la valeur déterminée précédemment est en bon accord avec celle fournie par Pahl et Muschelknautz (1980, 1982) et Li *et al.* (1997).

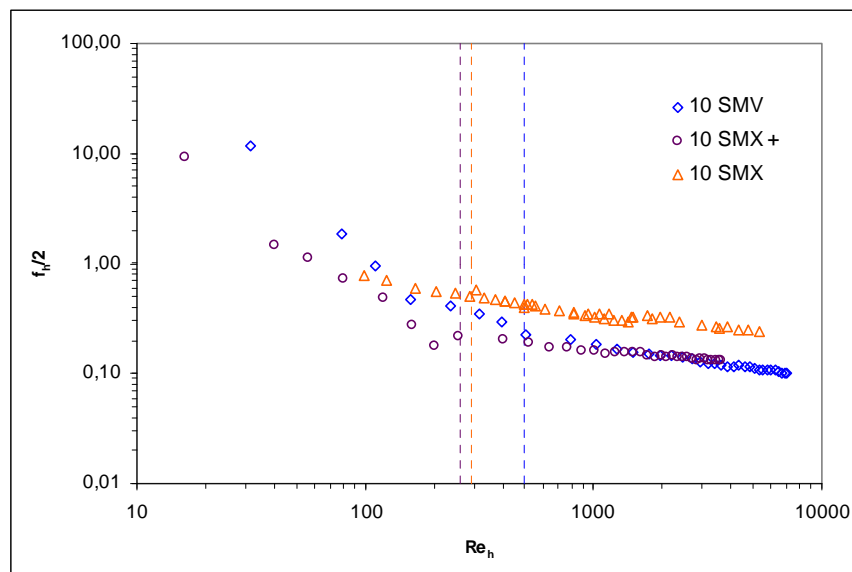
En revanche les valeurs obtenues ici sont très différentes des valeurs fournies par Streiff *et al.* (1999) qui fixent l'apparition du régime turbulent pour les mélangeurs SMV et SMX, à  $Re_h = 2300$ . Cette valeur est très élevée en regard des valeurs obtenues ici. Par

ailleurs, ils annoncent une allure asymptotique pour décrire la courbe caractéristique de l'évolution du facteur de friction en fonction du Reynolds en régime turbulent. Leurs résultats sont difficilement comparables aux nôtres dans la mesure où ils ne précisent pas la gamme de Reynolds couverte. Il est en effet possible que cette asymptote soit obtenue pour des Reynolds plus élevés que ceux testés dans le cadre de notre étude.

## I.A.2) Comparaison des différents designs de mélangeurs en régime turbulent

*Pour chaque application industrielle nécessitant l'emploi de mélangeur statique, il est important de bien sélectionner le design le mieux adapté. Un critère simple de choix est la perte de charge générée par le mélangeur. Dans cette partie sont comparées les pertes de charges obtenues respectivement pour les trois designs testés.*

Les pertes de charge obtenues pour les trois différents designs sont comparées pour un nombre d'éléments fixé à dix. En effet, c'est à partir de dix éléments que la perte de charge linéaire se stabilise quel que soit le débit (*cf. partie I.A*). De plus, cela représente une réalité industrielle, puisque les mélangeurs sont rarement utilisés à moins de dix éléments. Sur la figure ci-dessous sont donc comparées les pertes de charges générées respectivement par 10 mélangeurs SMV, SMX plus et SMX.



**Figure III-7 : Comparaison des pertes de charges générées respectivement par les mélangeurs SMV, SMX plus et SMX, constitués de 10 éléments**

La figure III-7 montre que les pertes de charges générées par le mélangeur SMX en régime turbulent sont très nettement supérieures à celles générées par les mélangeurs SMV et SMX plus. En ce qui concerne ces deux derniers mélangeurs, les pertes de charges obtenues en régime turbulent sont très proches.

Le fait que la perte de charge générée par le mélangeur SMX plus soit moins importante que celle générée par son modèle originel est en accord avec les performances annoncées par Hirschberg *et al.* (2009). En effet, ces derniers prédisent, d'après une étude par simulations numériques, une diminution des pertes de charge de plus de 50% entre le nouveau modèle (SMX plus) et le modèle originel (SMX). Ils attribuent majoritairement cette

diminution à l'espace entre les barres transversales ajouté au design SMX pour obtenir le mélangeur SMX plus.

Sur la figure III-7, on observe également que l'allure du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds en régime turbulent est la même pour les trois designs testés. Contrairement à ce qu'obtiennent certains auteurs (Pahl et Muschelknautz, 1980, 1982 et Streiff *et al.*, 1999), le facteur de friction n'est pas constant en régime turbulent. En effet, on obtient selon la représentation logarithmique des droites dont les pentes sont identiques pour les trois designs. Comme il a été précisé plus haut, il est possible que le facteur de friction se stabilise à partir de nombres de Reynolds plus élevés que la gamme testée dans le cadre de notre étude. Or Pahl et Muschelknautz (1980, 1982) ne précisent pas la plage de Reynolds sur laquelle s'appuie leur analyse.

*Dans la partie qui suit, une analyse quantitative des résultats décrits précédemment est proposée à travers leur modélisation.*

Pour les trois designs, les résultats obtenus en régime turbulent présentent un profil linéaire selon la représentation logarithmique. Ce type de résultats peut être modélisé via une corrélation de type Blasius (cf. Bird *et al.*, 1924), comme le proposent, dans le cas du mélangeur SMX, Bohnet *et al.* (1990) ainsi que Li *et al.* (1997):

$$f = \frac{K}{Re^{0,25}} \quad \text{III-3}$$

Où K est une constante à déterminer.

Afin de tenir compte des caractéristiques géométriques de chaque mélangeur étudié ici, les facteurs de friction et nombre de Reynolds sont corrélés sous leur forme « hydraulique » prenant en compte le diamètre hydraulique du mélangeur, ainsi que la vitesse interstitielle du fluide, sous la forme suivante :

$$f_h = \frac{K'}{Re_h^{0,25}} \quad \text{III-4}$$

Les corrélations obtenues sont présentées ci-dessous sur les figures III-8 à III-10.

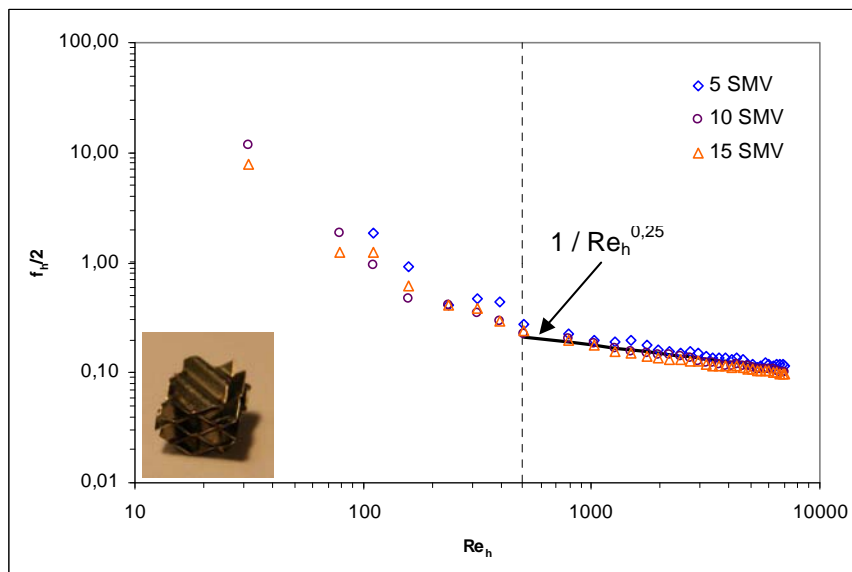


Figure III-8 : Corrélation des résultats de facteurs de frictions en régime turbulent pour le mélangeur SMV

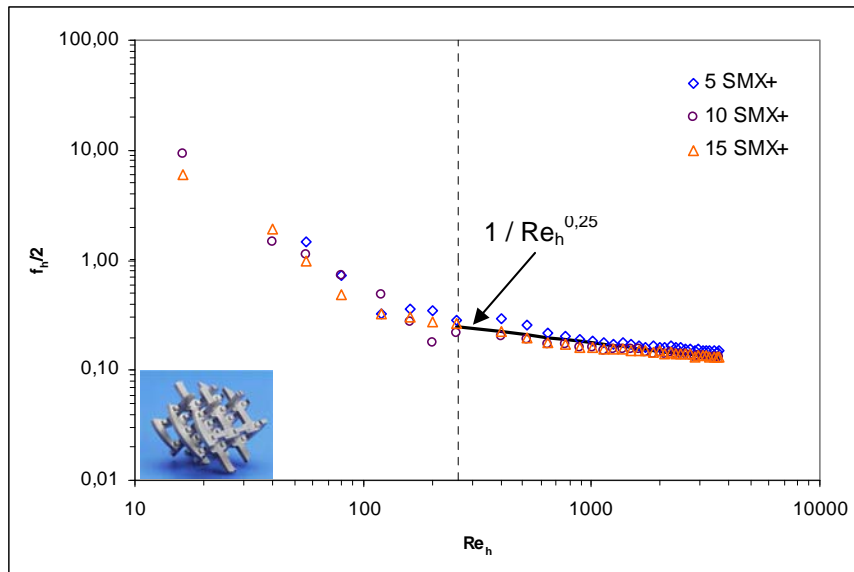


Figure III-9 : Corrélation des résultats de facteurs de frictions en régime turbulent pour le mélangeur SMX plus

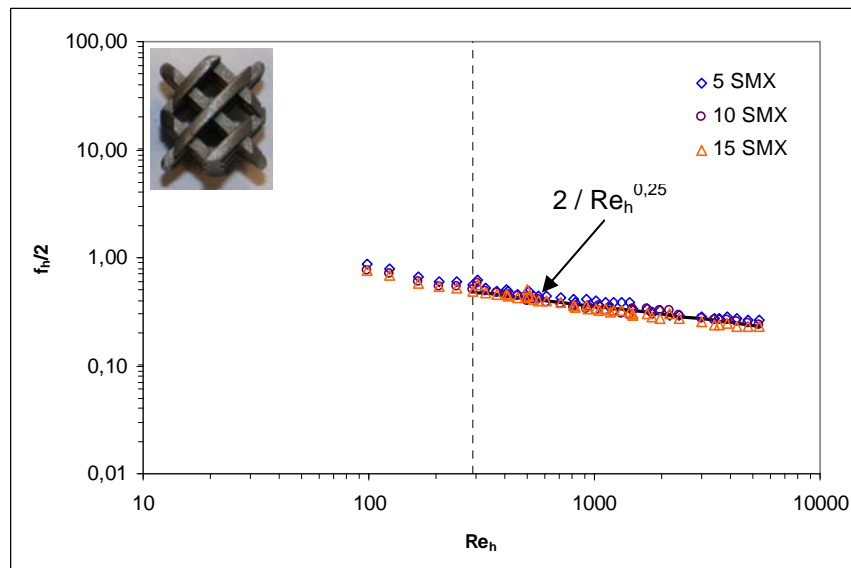


Figure III-10 : Corrélation des résultats de facteurs de frictions en régime turbulent pour le mélangeur SMX

Pour chaque design, une corrélation de type Blasius permet de bien rendre compte de l'évolution de la perte de charge en fonction du nombre de Reynolds : le facteur de friction est proportionnel à  $Re^{-0,25}$ .

Comme le montrent les valeurs des numérateurs dans les modèles obtenus respectivement pour les trois mélangeurs, les pertes de charges générées par le mélangeur SMX sont bien deux fois supérieures à celles générées par le design SMX plus. Ce résultat est en accord avec les simulations numériques effectuées par Hirschberg *et al.* (2009).

*Dans cette partie, les pertes de charges obtenues en régime turbulent pour les mélangeurs SMX, SMX plus et SMV ont été comparées. Le fait de représenter les résultats en termes des nombre de Reynolds et facteur de friction « hydraulique » permettent de s'affranchir de certains paramètres géométriques, et de mettre en avant les différences liées au design même du mélangeur.*

*Dans la partie suivante, les résultats expérimentaux obtenus dans la présente étude sont comparés aux données de la littérature.*

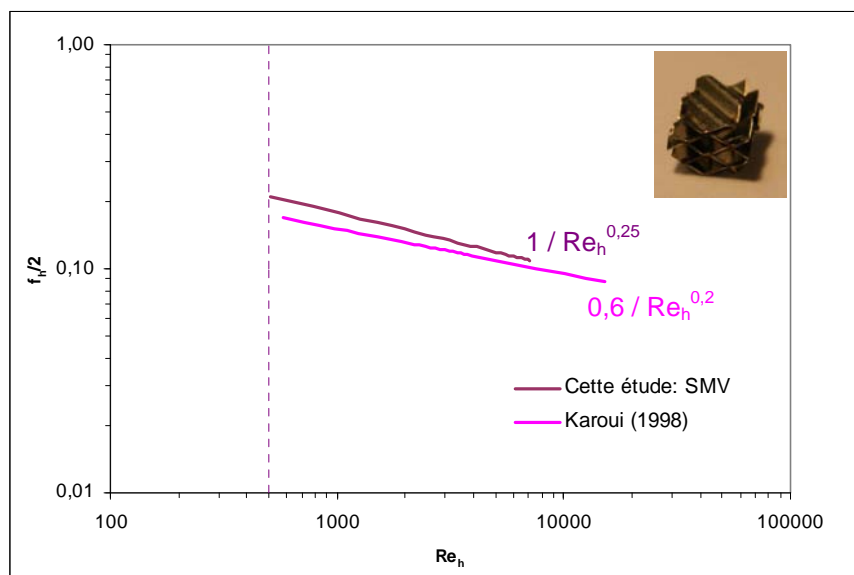
## I.B. Comparaison des résultats obtenus à ceux de la littérature

*Dans cette partie, les résultats obtenus respectivement pour les mélangeurs SMV et SMX sont comparés aux données disponibles dans la littérature. Le SMX plus est très récent et la littérature est peu documentée à son sujet. Il ne donnera donc pas lieu à comparaison. Les facteurs influant sur la perte de charge sont, comme il a été vu précédemment, les paramètres géométriques des mélangeurs, ainsi que leur design. Ainsi, afin de comparer correctement les résultats obtenus à ceux de la littérature pour un même design, il faut s'affranchir au maximum des paramètres géométriques en faisant intervenir le diamètre hydraulique du mélangeur, ainsi que sa porosité.*

*Soulignons que la rugosité du matériau n'a pas encore été citée mais entre certainement en compte. Cependant, si des modèles prenant en compte la rugosité sont rapportés dans la littérature pour caractériser les pertes de charge en tube vide (formules de Karman Prandtl, 1910, 1928 ; Nikuradse, 1932, 1933 ; d'après Midoux, 1993), elle n'intervient jamais dans les modèles développés pour les mélangeurs statiques.*

### I.B.1) Cas du mélangeur SMV

Sur la figure III-11 ci-dessous la corrélation établie à partir des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude est comparée à celle obtenue par Karoui (1998) pour le mélangeur SMV. La corrélation proposée par Karoui (1998) est exprimée en termes de  $Ne = f(Re)$ , et est présentée ici sous la forme  $f_h/2 = f(Re_h)$  grâce aux valeurs de  $D_h$  et  $\varepsilon$  précisées dans ses travaux.



**Figure III-11 : Comparaison des résultats obtenus dans le cadre de cette étude pour le mélangeur SMV aux données de la littérature**

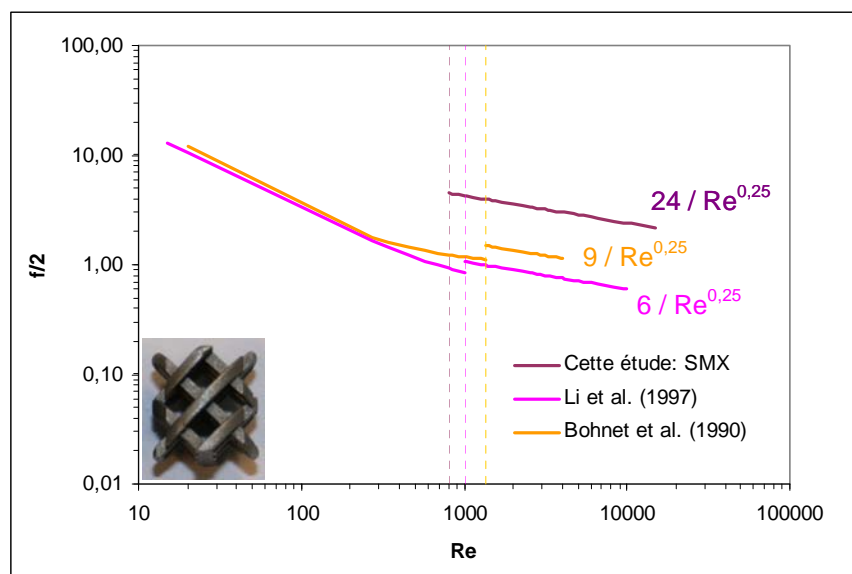


Les résultats obtenus dans le cadre de ces deux études en régime turbulent et dans une même plage de nombres de Reynolds sont relativement similaires. L'exposant attribué par Karoui (1998) au nombre de Reynolds n'obéit pas à une loi type Blasius, mais est tout de même proche de la valeur -0,25.

Les pertes de charges obtenues dans notre cas sont légèrement supérieures à celles mesurées par Karoui (1998). Or le mélangeur SMV employé pour ses travaux par Karoui possède un diamètre plus grand que celui du mélangeur SMV testé ici. Un effet de bord plus important pour le cas de notre mélangeur peut peut-être expliquer cette différence. Par ailleurs le mélangeur testé par Karoui est en plexiglas, tandis que le notre est en inox. La différence de rugosité entre ces deux matériaux est peut-être également responsable de cet écart.

## I.B.2) Cas du mélangeur SMX

Sur la figure III-12 ci-dessous, la corrélation des résultats obtenue dans ce travail est comparée à celles obtenues respectivement par Li *et al.* (1997), et Bohnet *et al.* (1990). Le manque de précision concernant les caractéristiques géométriques des mélangeurs utilisés par ces auteurs rend impossible une comparaison de corrélations basées sur un facteur de friction et un Reynolds hydraulique. Les résultats ne peuvent donc être comparés que sur la base de corrélations établies à partir de facteur de friction et nombre de Reynolds exprimés en termes de vitesse en fût vide  $V_0$  et de diamètre du tube contenant le mélangeur.



**Figure III-12 : Comparaison des résultats obtenus dans le cadre de cette étude pour le mélangeur SMX aux données de la littérature**

Une corrélation basée sur l'équation de Blasius s'avère pertinente pour chacune des trois études. Les relations obtenues montrent cependant que les valeurs numériques du numérateur sont différentes. Pour Li *et al.* (1997), cette valeur est de 6, contre environ 9 pour Bohnet *et al.* (1990), et 24 pour la présente étude.

Cette différence peut s'expliquer par une différence de porosité et de diamètre hydraulique entre les trois mélangeurs SMX. Pour le mélangeur utilisé par Li *et al.* (1997), la porosité est précisée, et est de 0,84. Ces auteurs ayant employé un mélangeur beaucoup plus poreux que celui utilisé dans le cadre de la présente étude, il est normal que les pertes de charges obtenues ici soient supérieures aux leurs. Bohnet *et al.* (1990) ne fournissent ni la

porosité ni diamètre hydraulique de leur mélangeur SMX. Il est donc difficile de justifier la différence obtenue.

Une comparaison plus précise peut être réalisée entre nos résultats et ceux de Li *et al.* (1997), en utilisant des facteurs de friction et nombre de Reynolds « interstitiels » utilisés par Shah et Kale (1991, 1992). Une telle représentation permet de s'affranchir du facteur géométrique  $\varepsilon$ , même si le diamètre hydraulique n'est pas pris en compte.

Les résultats de cette comparaison sont présentés sur la figure ci-dessous.

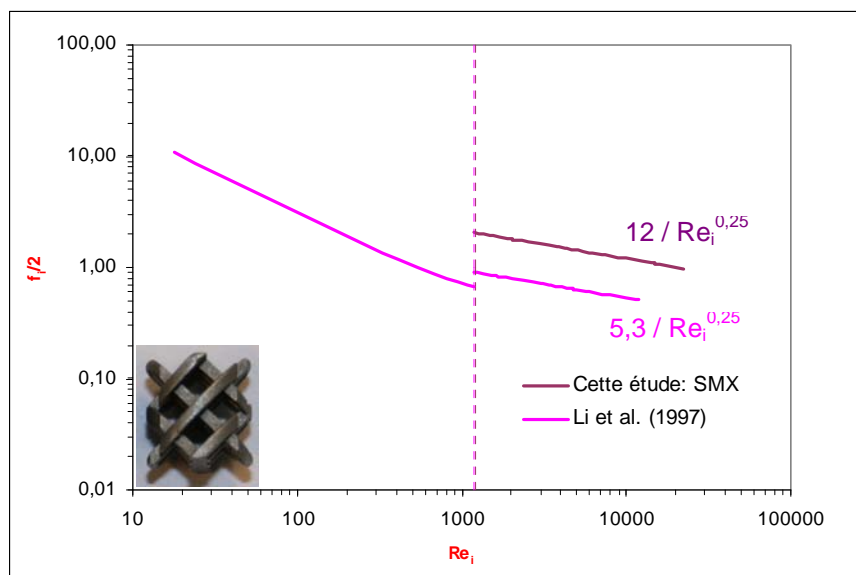


Figure III-13 : Comparaison des résultats obtenus dans le cadre de cette étude aux résultats obtenus par Li *et al.* (1997) en tenant compte de la vitesse interstitielle du fluide  $V_0/\varepsilon$

Si la porosité n'explique pas à elle seule la différence existant entre les pertes de charges mesurées pour ces deux types de mélangeurs SMX, elle apparaît ici comme un paramètre important. En effet, le rapport entre les numérateurs dans les corrélations était de 4 pour la représentation en termes de vitesse en fût vide, et n'est plus que d'environ 2 pour la représentation en termes de vitesse interstitielle. Rappelons que le diamètre hydraulique du mélangeur employé par ces auteurs n'est pas précisé. Or il est sans doute également un facteur clé pour les pertes de charges générées par un mélangeur de même design.

Par ailleurs, le mélangeur employé par Li *et al.* (1997) possède un diamètre de 15 mm et un « aspect ratio »  $L/D$  de 1,5 contre un diamètre de 10 mm et un « aspect ratio » de 1 pour la présente étude. Ces caractéristiques géométriques doivent également avoir une influence sur les pertes de charges. Un diamètre plus faible pourrait générer un effet de bord, d'où une perte de charges plus élevée, comme cela a déjà été remarqué entre un diamètre de 10 mm et de 50 mm pour le mélangeur SMV.

*Pour un même design, les pertes de charge dépendent des paramètres géométriques du mélangeur. Le nombre de ces paramètres diffère selon le design concerné, et est relativement élevé pour le cas du SMX.*

*Dans le cadre de notre étude, les pertes de charge sont diminuées de 50% avec le SMX plus par rapport au SMX, même en tenant compte de la porosité et du diamètre hydraulique. Entre ces deux mélangeurs, il existe encore d'autres « variables géométriques » : le nombre de lamelles qui constituent le mélangeur, ainsi que l'existence ou non d'un espacement entre les lamelles. Ces deux paramètres sont sans doute responsables de la différence des pertes de charges.*

## I.C. Influence de la présence des mélangeurs statiques dans un tube dans le cas d'écoulement turbulents monophasiques

Les corrélations de type Blasius obtenues précédemment pour les mélangeurs statiques permet d'évaluer l'augmentation des pertes de charges générées par la présence des mélangeurs dans un tube. Dans ce cas, la corrélation doit faire intervenir le facteur de friction et le nombre de Reynolds exprimés en termes de diamètre du mélangeur et vitesse en fût vide  $V_0$ .

Le quotient entre le numérateur obtenu dans la corrélation de Blasius pour chaque mélangeur et celui correspondant au tube vide représente le facteur Z :

$$Z = \frac{\Delta P_{MS}}{\Delta P_{TV}} \quad \text{III-5}$$

Les valeurs de facteur Z obtenues pour les trois mélangeurs testés dans le cadre de notre étude et par les auteurs cités dans le paragraphe précédent sont compilées dans le tableau ci-dessous.

Mélangeur concerné	SMV (cette étude)	SMX plus (cette étude)	SMX (cette étude)	SMX (Li <i>et al.</i> , 1997)	SMX (Bohnet <i>et al.</i> , 1990)
Facteur Z	126	228	606	126	228

**Tableau III-2 : Facteurs Z calculés pour chacun des mélangeurs testés dans le cadre de cette étude, ainsi que pour d'autres auteurs de la littérature**

*Les différentes valeurs de Z indiquées dans le tableau illustrent bien que la présence de mélangeurs statiques dans un tube provoque des modifications sensibles en termes de pertes de charges. Quel que soit le type de mélangeur et ses caractéristiques géométriques, ce dernier provoque toujours une importante augmentation de la perte de charge, dont il faudra tenir compte dans le dimensionnement du procédé mis en œuvre. La diversité des résultats montre également qu'il faut rester très vigilant dans l'application de corrélations obtenues avec des mélangeurs dont on ne connaît pas toujours les caractéristiques géométriques.*

## II. Pertes de charge générées par la dispersion liquide liquide

*Dans cette partie nous présentons les pertes de charge générées par l'écoulement dans les mélangeurs statiques SMX, SMX plus et SMV de l'émulsion cyclohexane dans eau (+Tween 80) mise en jeu dans le système modèle choisi pour l'étude du procédé d'encapsulation par polycondensation interfaciale.*

### II.A. Evolution de la perte de charge linéaire en fonction du nombre d'éléments

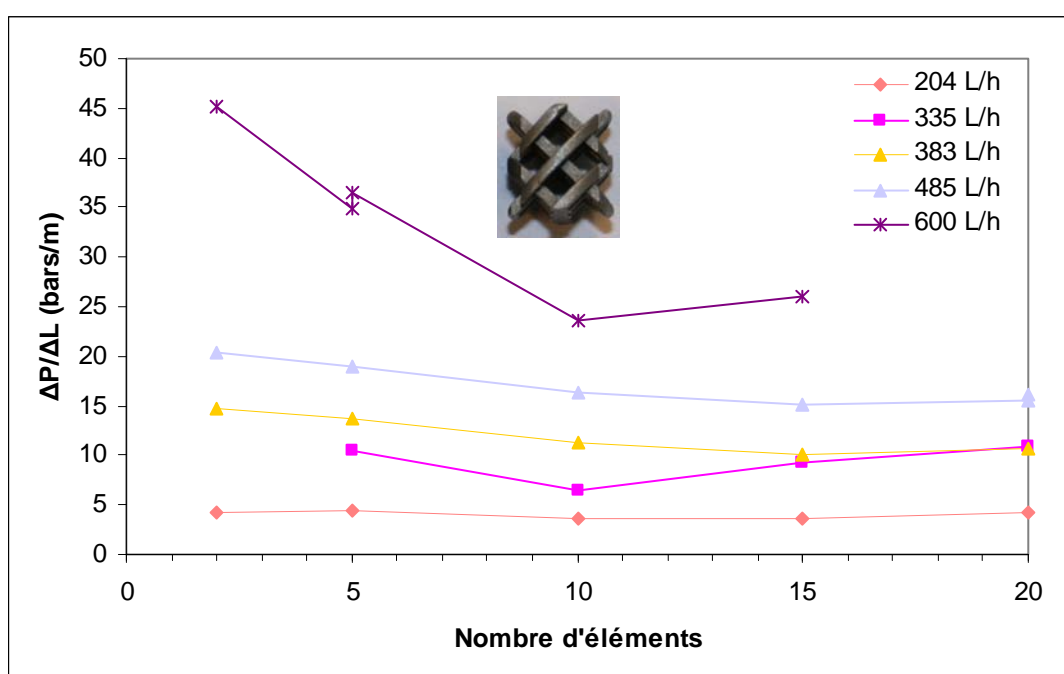
La concentration en phase dispersée est constante pour cette étude, et vaut 25% en volume.

Les plages de débits couvertes ainsi que les gammes de nombres de Reynolds hydrauliques correspondantes sont présentées dans le tableau ci-dessous. Précisons que ces nombres de Reynolds sont calculés en fonction des propriétés de la phase continue.

Design	$Q_{tot}$ (L/h)	$Re_h$
SMX	204 - 600	2547 - 7492
SMX plus	204 - 630	1691 - 5223
SMV	204 - 647	3389 - 10748

**Tableau III-3 : Plages de débits couvertes et nombres de Reynolds hydrauliques correspondant pour chaque design dans le cadre des mesures de pertes de charges en écoulement diphasique**

Pour le design SMX, les pertes de charges ont été mesurées respectivement pour 2, 5, 10, 15 et 20 éléments. Les pertes de charges linéaires sont présentées sur la figure ci-dessous.



**Figure III-14 : Pertes de charge linéaires générées par l'écoulement de l'émulsion cyclohexane dans eau (+Tween 80) à 25% volumique en phase dispersée dans le mélangeur SMX**

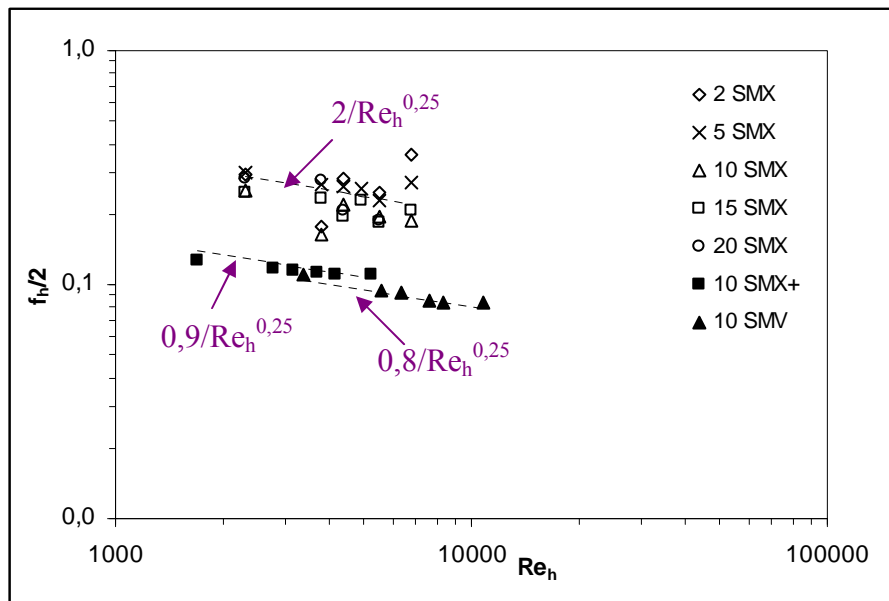
Pour les plus faibles débits, la perte de charge linéaire est constante quel que soit le nombre d'éléments. A partir d'un débit de 383 L/h, on observe que la perte de charge linéaire décroît fortement jusqu'au 10<sup>ème</sup> élément, puis se stabilise.

Pour les mélangeurs SMX plus et SMV, nous disposons de l'évolution de la perte de charge linéaire le long du mélangeur pour un seul débit ( $Q_{tot} = 335$  L/h). A ce débit, la perte de charge linéaire est stabilisée pour le mélangeur SMV au bout de 5 éléments, et de 10 éléments pour le mélangeur SMX plus.

Les pertes de charges générées par l'écoulement diphasique dans ces trois mélangeurs mettent donc en évidence l'effet d'entrée déjà observé dans le cas de l'écoulement monophasique.

## II.B. Modélisation des pertes de charge générées par l'écoulement diphasique

Nous avons souhaité vérifier si les pertes de charges générées par l'écoulement de l'émulsion en régime turbulent dans les trois mélangeurs pouvaient être modélisées à travers une corrélation de type Blasius, comme pour les écoulements monophasiques. Dans ce cas le facteur de friction hydraulique et le nombre de Reynolds hydraulique sont calculés en fonction des propriétés de la phase continue. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.



**Figure III-15 : Validation de la relation type Blasius pour les pertes de charges en écoulement liquide-liquide pour les trois mélangeurs**

Les pertes de charge générées par l'écoulement diphasique dans les mélangeurs SMX plus et SMV sont environ deux fois moins élevées que celles générées par le mélangeur SMX. Par ailleurs, la relation de type Blasius s'applique bien aux résultats obtenus avec les mélangeurs SMX plus et SMV, et légèrement moins bien aux résultats obtenus avec le mélangeur SMX. Cependant, les pertes de charges en écoulement diphasique sont délicates à obtenir, en particulier dans le cas des faibles nombres d'éléments pour lesquels la dispersion est encore grossière. En effet, il est possible que dans ce cas de grosses gouttes se bloquent à l'arrière de la structure du mélangeur et diminuent de manière transitoire la porosité du milieu. Ce phénomène est à l'origine de fluctuations importantes en termes de perte de charge, rendant sa mesure difficile.

Enfin, les valeurs du numérateur dans la relation de Blasius sont quasiment identiques à celles obtenues en écoulement monophasique pour les trois mélangeurs (2 pour le mélangeur SMX soit une valeur identique et 1 pour les mélangeurs SMX plus et SMV au lieu des 0,9 et 0,8 observés dans ce cas). On peut donc en déduire que la viscosité apparente des émulsions est proche de celle de la phase continue. Ceci ne paraît pas aberrant dans la mesure où les émulsions préparées ne sont pas très concentrées ( $\Phi = 0,25$ ) Il est en effet généralement admis qu'en dessous de 50% en phase dispersée, la viscosité ne varie que peu en fonction de la concentration en phase dispersée pour des systèmes constituées de phases peu visqueuses.

## Conclusion

A travers cette étude, nous avons pu caractériser le passage du régime transitoire au régime turbulent pour les mélangeurs SMX, SMX plus et SMV. Les résultats ont montré que cette transition avait lieu à des nombres de Reynolds beaucoup plus faibles que pour le cas du tube vide. Ceci indique que les mélangeurs statiques sont de bons promoteurs de turbulence.

Puis, nous avons corrélé les pertes de charges produites en régime turbulent par ces trois mélangeurs pour le cas d'écoulements monophasiques à travers une équation telle que celle proposée par Blasius pour quantifier les pertes de charges en conduites circulaires vides. En exprimant cette corrélation en termes de nombre de Reynolds et de facteur de friction exprimés en fonction du diamètre hydraulique et de la porosité des mélangeurs, nous avons démontré que les pertes de charges générées par le mélangeur SMX sont environ deux fois plus élevées que celles produites par les designs SMX plus et SMV.

A travers une comparaison de nos résultats à ceux de la littérature, nous avons mis en évidence l'importance des paramètres géométriques des mélangeurs sur la perte de charge. Ces paramètres doivent donc être intégrés dans les modèles de prédiction des pertes de charge.

Enfin, nous avons démontré que les pertes de charge générées par l'émulsion cyclohexane dans eau (+ Tween 80) à 25 % volumique en phase dispersée pouvaient être prédites avec succès grâce à une équation de type Blasius. Ce résultat sera utilisé par la suite (cf. Chapitre IV) pour modéliser la taille des gouttes en fonction des paramètres hydrodynamiques.



# CHAPITRE IV

## EMULSIFICATION EN MELANGEURS STATIQUES EN REGIME TURBULENT





Au cours du procédé d'encapsulation, il est généralement admis que la granulométrie des microcapsules est fixée par celle des gouttelettes de l'émulsion obtenue au cours d'une précédente étape. C'est pourquoi il est très important de bien maîtriser cette étape, et surtout de pouvoir prédire la taille des gouttes obtenues en fonction des paramètres opératoires mis en œuvre. Cette problématique fait l'objet de ce chapitre, dans lequel sont comparées les performances pour l'émulsification de trois designs de mélangeurs statiques : SMX, SMV, et SMX plus.

Si l'influence des paramètres physico-chimiques sur les performances de l'émulsification est relativement bien documentée dans la littérature, en revanche l'influence des paramètres géométriques des mélangeurs est peu abordée. Or l'un des objectifs de l'intensification des procédés est de diminuer au maximum les coûts inhérents à chaque opération. L'un des buts de cette étude a donc été de quantifier l'influence de certains paramètres géométriques des mélangeurs (nombre d'éléments constituant le mélangeur, design du mélangeur) sur le coût énergétique de l'opération. Cette étude a permis pour un même système eau/huile/tensioactif de comparer entre-elles les performances de trois designs de mélangeurs. Les performances des mélangeurs statiques sont également comparées à celles de la cuve agitée classique. Ceci nous a permis de quantifier l'économie énergétique réalisée en passant d'un procédé d'émulsification batch en cuve agitée à un procédé continu équipé de mélangeurs statiques.

Pour la prédiction de la taille des gouttes obtenues en fonction des paramètres opératoires, une équation du type de celle proposée par Middleman (1974) et issue de la théorie de la turbulence de Kolmogoroff, nous permet de bien corréliser nos résultats expérimentaux.

## I. Influence de différents paramètres

*Les différents paramètres testés au cours de notre étude sont présentés dans cette première partie. Avant d'exposer les résultats obtenus en termes de distribution granulométrique, nous nous sommes attachés à vérifier la fiabilité de la technique de caractérisation choisie.*

### I.A. Les paramètres étudiés

*Les documents de la littérature traitant de l'émulsification en mélangeurs statiques s'attachent pour la plupart à la seule étude de l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la tension interfaciale entre les deux phases ou le rapport des viscosités sur les performances de l'opération (Middleman, 1974 ; Streiff, 1977 ; Chen et Libby, 1978 ; Matsumura et al., 1981 ; Haas, 1987 ; Berkman et Calabrese, 1988). Or, dans le cadre de l'intensification des procédés, il nous a paru intéressant d'évaluer l'impact de la concentration en phase dispersée sur la taille des gouttes obtenues, ainsi que l'impact des paramètres géométriques des mélangeurs sur le coût énergétique du procédé.*

*Par ailleurs, ces études sont généralement réalisées chacune sur un seul design de mélangeur. Nous avons pour notre part souhaité présenter une comparaison des performances de deux mélangeurs classiques (les mélangeurs SMX et SMV) aux designs bien différents quoique relativement peu poreux (en opposition par exemple aux mélangeurs Kenics ou HEV). Le nouveau mélangeur SMX plus a également été étudié, afin d'évaluer*

*l'impact des modifications apportées au mélangeur SMX sur les performances pour l'émulsification.*

Au cours de nos travaux, les différents types de paramètres testés pour l'étape d'émulsification sont donc les suivants:

- ✓ Un paramètre physico-chimique : concentration en phase dispersée  $\Phi$ .
- ✓ Un paramètre hydrodynamique : débit total en émulsion  $Q_{tot}$ .
- ✓ Deux paramètres géométriques : design du mélangeur, nombre d'éléments  $n_e$  constituant le mélangeur.

Cinquante expériences ont été réalisées, pour lesquelles les conditions opératoires sont précisées dans le tableau ci-dessous.

Réf. exp.	Design	$\Phi$	Nombre d'éléments $n_e$	$Q_{tot}$ (L/h)
Em1	SMX	0,1	10	335
Em2+		0,25		
Em3		0,4		
Em4		0,6		
Em5		0,25	2	204
Em6			5	
Em7			10	
Em8			15	
Em9*+			20	
Em10			2	335
Em11			5	
Em12			15	
Em13			20	
Em14			SMX	0,25
Em15	2			
Em16	5			
Em17	10			
Em18	15			
Em19	20	435		
Em20	5			
Em21*	10			
Em22	15			
Em23		0,25		
Em24			5	
Em25			10	
Em26			15	
Em27+			20	
Em28			2	600
Em29+			5	
Em30			10	
Em31			15	
Em32			SMX+	
Em33	5			
Em34	10			
Em35			15	335
Em36			2	
Em37			5	
Em38+			10	
Em39	SMV		15	204
Em40			19	
Em41	SMX+		10	204
Em42				383
Em43				447
Em44				500
Em45				630
Em46	SMV		10	204
Em47				383
Em48				459
Em49				500
Em50				647

**Tableau 0V-1 : Récapitulatif des conditions expérimentales testées : \* Expériences pour lesquelles deux prélèvements ont été réalisés ; + Expériences répétées deux fois**

L'expérience Em14 a été réalisée en l'absence de mélangeur, afin de s'assurer qu'au débit pratiqué la seule turbulence générée par le débit en tube vide ne suffisait pas à obtenir une population de gouttelettes fines et monodisperse.

Lors de la mise en œuvre de l'étape d'émulsification au sein du procédé d'encapsulation, la phase dispersée contient un monomère, le HMDI. La concentration en HMDI est cependant suffisamment faible pour ne pas modifier la tension interfaciale entre les deux phases. L'émulsification est donc mise en œuvre ici en l'absence du monomère HMDI dans la phase dispersée.

## I.B. Fiabilité des analyses granulométriques

*La caractérisation de la distribution granulométrique des émulsions obtenues a été réalisée par diffraction laser. Si cette technique est la plus utilisée pour le cas des émulsions, elle présente certains inconvénients. En effet, cette technique permet d'effectuer des analyses off-line par rapport au procédé, sur des systèmes dilués. La nature et la composition de la dispersion ainsi que les conditions hydrodynamiques de la mesure sont donc différentes des conditions expérimentales. Outre la représentativité de l'analyse elle-même, ce type de métrologie pose alors le problème de l'échantillonnage, auquel il faut ajouter d'éventuelles évolutions de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse dans le cas de systèmes instables dans le temps.*

*La majorité des émulsions formulées dans le cadre de cette étude possèdent une concentration en phase dispersée de 25% volumique, ce qui correspond à un système concentré (cf. Chapitre I). La dilution est alors nécessaire pour atteindre un niveau d'opalescence acceptable pour la mesure, à partir d'un système généralement blanc opaque. Nous avons choisi de diluer l'émulsion dans la phase aqueuse contenant du tensioactif dans les mêmes proportions que celles correspondant à la fabrication des émulsions afin de rester le plus proche possible des conditions physicochimiques du système.*

*L'observation d'échantillons au microscope nous permettra de valider les résultats obtenus par diffraction laser.*

*Puis, un test de fiabilité de l'analyse est effectué à travers l'étude de la reproductibilité des différentes mesures constituant cette dernière.*

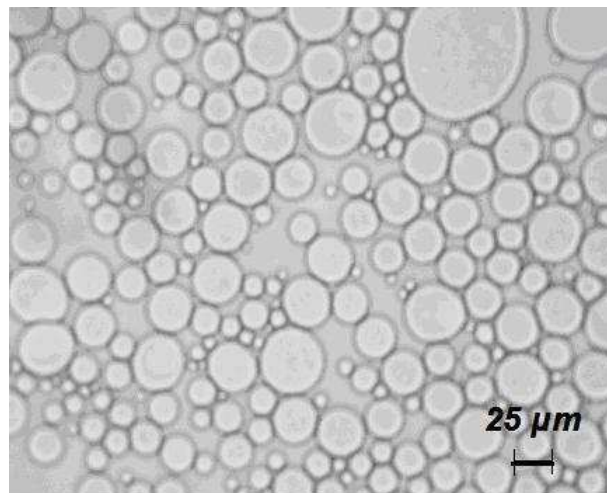
*Les émulsions préparées dans le cadre de cette étude ont montré un phénomène de crémage, observable à l'œil nu dans les 5 à 10 minutes suivant leur prélèvement. Ce phénomène s'explique facilement par la différence de densité entre les deux phases constituant les émulsions, la phase dispersée (cyclohexane) étant moins dense que la phase continue (eau + Tween80). Le crémage à lui seul est une évolution réversible des émulsions. S'il est facilement détectable à l'œil nu, en revanche les gouttelettes peuvent ensuite coalescer ou se comporter selon le mûrissement d'Ostwald, conduisant à une modification non réversible de la distribution granulométrique des gouttelettes (cf. Chapitre I). Ces deux phénomènes ne sont quant à eux pas discernables à l'œil nu. C'est pourquoi plusieurs analyses ont parfois été réalisées sur un même échantillon, afin d'évaluer l'impact du temps sur la granulométrie de ce dernier.*

*On vérifie ensuite que le système de dispersion permet d'obtenir une répartition granulométrique constante au cours du temps une fois le régime permanent établi, en effectuant plusieurs prélèvements.*

*Enfin, certaines expériences ont été effectuées plusieurs fois afin de tester la répétabilité du dispositif expérimental en termes de diamètre de gouttes obtenues.*

### I.B.1) Caractéristiques des distributions granulométriques obtenues

La figure ci-dessous est une image au microscope de l'émulsion obtenue lors de l'expérience Em21.



**Figure IV-1 : Image au microscope d'un échantillon d'émulsion obtenue lors de l'expérience Em21 :  
 $Q_{\text{tot}} = 435 \text{ L/h}$ ,  $n_c = 10$ ,  $\Phi = 0,25$**

On constate sur cette figure que les gouttelettes obtenues sont bien sphériques. Par ailleurs, on observe des gouttelettes dont la taille varie approximativement entre 10 et 70 microns.

La figure IV-2 montre une distribution granulométrique obtenue lors de l'analyse d'un échantillon de cette même émulsion, présentée sous la forme d'une distribution en volume.

Cette distribution présente une allure monodisperse, de type log normale. Elle est caractérisée par un diamètre de Sauter de  $25,2 \mu\text{m}$ , et un SPAN de 0,98.

Les émulsions obtenues grâce à l'emploi des trois designs de mélangeurs statiques testés sont toutes caractérisées par une distribution granulométrique monodisperse de type log-normale.

Pour le cas de la distribution en volume, 50 % en volume de la phase dispersée est constitué de gouttelettes de diamètre inférieur à  $d_{0,5}$ . Dans la mesure où les distributions obtenues présentent une allure gaussienne, le diamètre médian  $d_{0,5}$  est généralement très proche du diamètre de Sauter  $D_{32}$ .

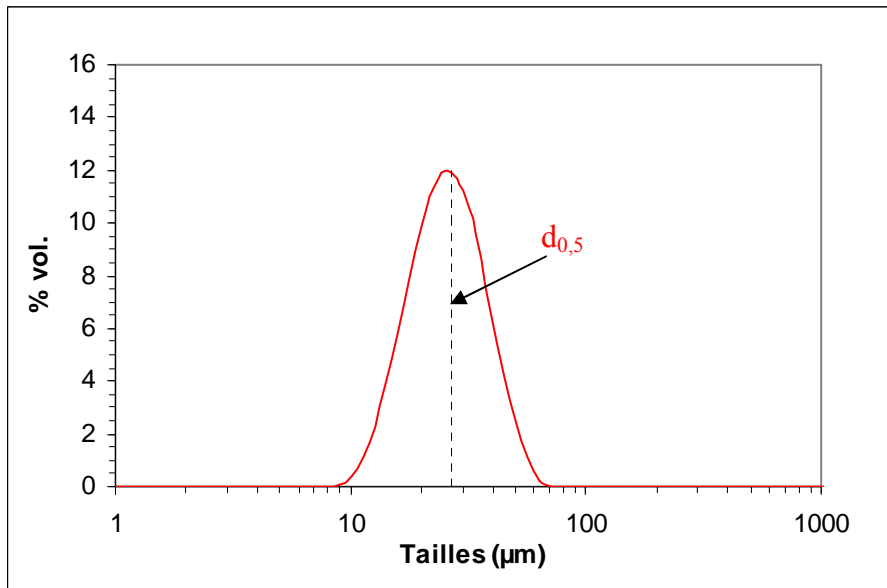


Figure IV-2 : Exemple de distribution granulométrique obtenue (expérience Em21 :  $Q_{tot} = 435 \text{ L/h}$ ,  $n_e = 10$ ,  $\Phi = 0,25$ )

### I.B.2) Reproductibilité des mesures

D'après le mode opératoire défini pour les analyses de granulométrie par diffraction laser (cf. Chapitre II), chaque résultat d'analyse est obtenu en faisant une moyenne des résultats des différentes mesures (de 3 à 6 selon le volume et le taux de dilution de l'échantillon) effectuées sur le même échantillon. La figure IV-3 montre les répartitions granulométriques obtenues sur un échantillon au cours d'une analyse de 4 mesures. Le tableau IV-2 précise les diamètres de Sauter  $D_{32}$  correspondant à chacune des mesures.

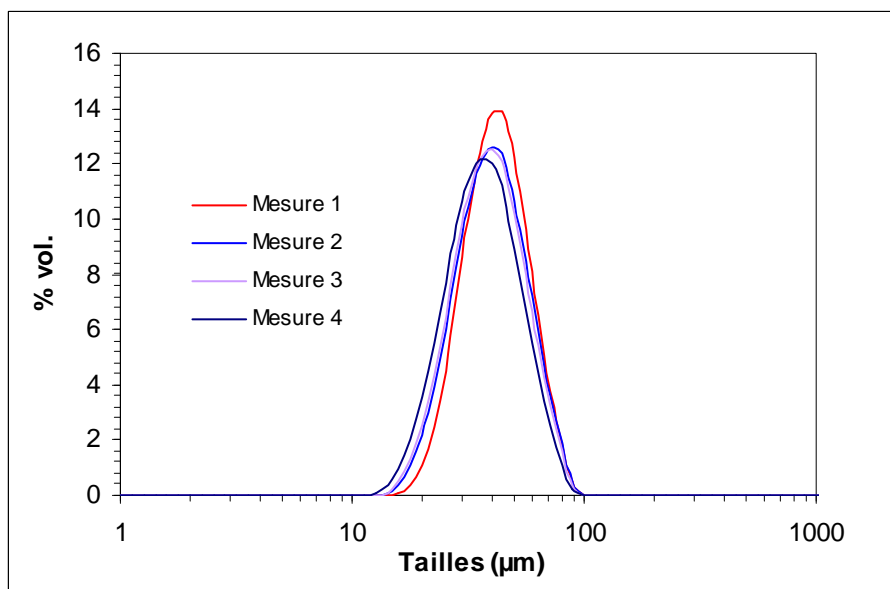


Figure IV-3 : Séquence de 4 mesures successives lors de l'analyse d'un échantillon prélevé au cours de l'expérience Em2 :  $Q_{tot} = 335 \text{ L/h}$ ,  $n_e = 10$ ,  $\Phi = 0,25$

Mesure	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4
D <sub>32</sub> (µm)	41,8	39,4	38,5	36,1

**Tableau 0V-2 : Diamètres de Sauter correspondant aux 4 mesures effectuées au cours de l'analyse granulométrique de l'échantillon Em2**

Si l'on excepte la première mesure, on note une bonne reproductibilité entre les différentes mesures, tant au niveau de la répartition granulométrique que du diamètre de Sauter. On observe cependant une légère diminution du diamètre entre la seconde et la quatrième mesure.

Rappelons que l'échantillon est introduit dans la cellule de mesure au moyen d'une pompe située en aval de cette dernière. La première mesure est effectuée pendant la mise en régime de la pompe, et la répartition granulométrique résultante n'est peut-être pas toujours représentative de l'échantillon. Elle n'est donc pas prise en compte dans le traitement des résultats dans la suite de l'étude.

De plus, l'échantillon est introduit progressivement dans le circuit d'analyse au moyen d'un entonnoir. La phase dispersée (cyclohexane) étant moins dense que la phase aqueuse, les plus petites gouttelettes doivent commencer à crémér dans l'entonnoir, et ne circuleront au niveau de la cellule de mesure qu'à la fin de la séquence. Elles ne sont alors prises en compte qu'au cours de la dernière mesure, ce qui explique que celle-ci conduise à une valeur de diamètre moyen un peu plus faible que les autres.

Dans la suite de l'étude, les diamètres de Sauter considérés résultent donc d'une moyenne effectuée sur les D<sub>32</sub> obtenus lors d'une analyse, à l'exception du diamètre résultant de la première mesure. Les barres d'erreurs sur les valeurs de D<sub>32</sub> sont déterminées en prenant respectivement pour valeur inférieure et supérieure les valeurs extrêmes des D<sub>32</sub> moyennés.

La même procédure est appliquée pour déterminer les valeurs moyennes et les barres d'erreur des diamètres maximum.

### I.B.3) Reproductibilité des analyses

Pour s'assurer de la reproductibilité de l'analyse d'un échantillon, deux analyses, espacées de quelques minutes, ont été réalisées sur certains échantillons. On peut ainsi déterminer si l'instabilité de l'échantillon (sa tendance au crémage) n'a pas d'influence sur le résultat de l'analyse. Pour le même échantillon que celui présenté précédemment, la figure IV-4 présente les distributions granulométriques obtenues lors des deux analyses.

On observe que la taille maximum des gouttes est bien conservée pour ces deux analyses, tandis que leur taille minimum diminue légèrement lors de la seconde analyse. Cependant la répétabilité de l'analyse est jugée satisfaisante. En effet, l'écart entre la valeur obtenue pour la première analyse (D<sub>32</sub> = 38,0 µm) et celle obtenue lors de la seconde analyse (D<sub>32</sub> = 35,5 µm) est d'environ 7%, soit un écart du même ordre de grandeur que celui observé entre deux mesures d'une même analyse.

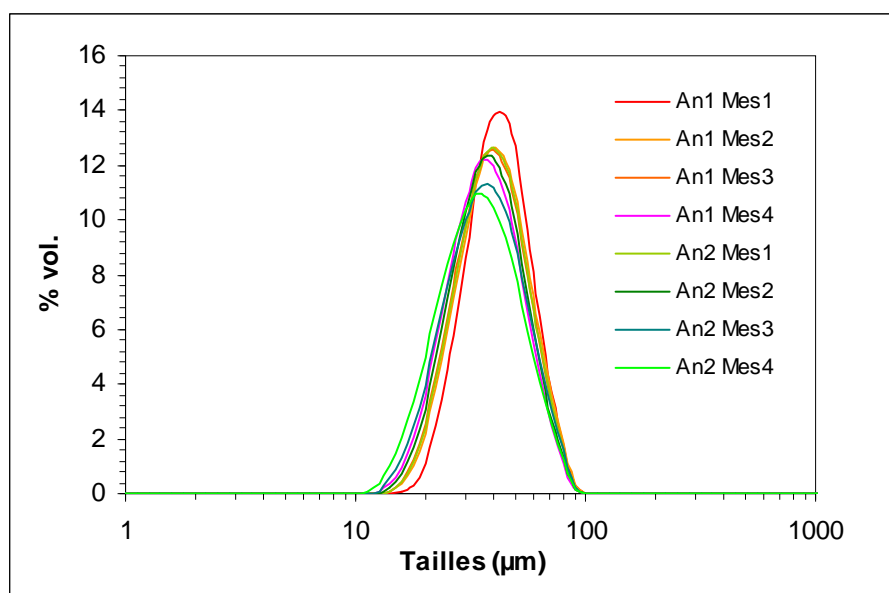


Figure IV-4: Résultats des deux analyses de granulométrie effectuées sur le même échantillon lors de l'expérience Em2 :  $Q_{\text{tot}} = 335 \text{ L/h}$ ,  $n_e = 10$ ,  $\Phi = 0,25$

#### I.B.4) Reproductibilité de l'échantillonnage

*Les analyses off-line posent le problème de la représentativité des échantillons. En effet, il est important d'être certain que l'échantillon prélevé représente bien le produit qui résulte du procédé. Les problèmes d'échantillonnages peuvent par exemple découler du lieu du prélèvement, ou des appareillages intervenant dans le mode de prélèvement. Au cours de cette étude, les échantillons sont prélevés en sortie de colonne, grâce à l'emploi d'une pipette. Le fait de comparer les résultats d'analyses granulométriques effectuées lors d'une même expérience sur différents échantillons permettra de s'affranchir d'éventuels problèmes de reproductibilité des résultats dus au prélèvement.*

Pour certaines expériences, plusieurs prélèvements ont donc été effectués successivement dans le temps, et analysés. Ces expériences sont signalées par le symbole \* dans le Tableau 0V-1. Le premier prélèvement n'est effectué qu'après que le régime permanent soit établi (pertes de charge stabilisées).

La figure IV-5 présente les distributions granulométriques obtenues pour les deux échantillons prélevés lors de l'expérience Em21.

Ces distributions montrent une bonne reproductibilité entre les deux échantillons, malgré un élargissement de la distribution vers les faibles tailles pour le premier échantillon. Ce dernier est caractérisé par un  $D_{32}$  de  $25,1 \mu\text{m}$ , contre  $26,2 \mu\text{m}$  pour le second, d'où un écart de 4%, ce qui est très faible, et inférieur à l'écart relevé dans le cadre de l'étude de répétabilité de l'analyse. La reproductibilité entre ces deux échantillons est donc correcte.

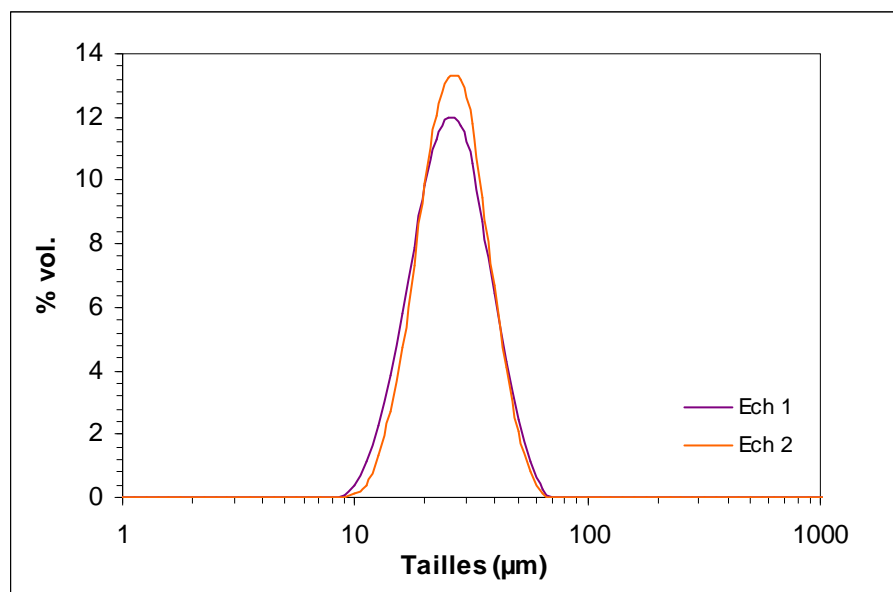


Figure IV-5: Distributions granulométriques obtenues lors des analyses respectives des deux échantillons prélevés lors de l'expérience Em21 :  $Q_{tot} = 435$  L/h,  $n_e = 10$ ,  $\Phi = 0,25$

### I.B.5) Répétabilité du procédé d'émulsification

Afin de s'assurer de la répétabilité de la granulométrie des émulsions obtenues via l'emploi des mélangeurs statiques, certaines expériences ont été répétées à deux reprises. Celles-ci sont repérées par le symbole + dans le tableau IV-1. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV-3.

Réf. exp.	Conditions expérimentales	$D_{32\_1}$ (µm)	$D_{32\_2}$ (µm)	Ecart (%)
Em2	SMX, $n_e = 10$ , $Q_{tot} = 335$ L/h, $\Phi = 0,25$	36,7	37,2	1
Em9	SMX, $n_e = 20$ , $Q_{tot} = 204$ L/h, $\Phi = 0,25$	54,2	45,9	15
Em27	SMX, $n_e = 20$ , $Q_{tot} = 485$ L/h, $\Phi = 0,25$	23,1	22,6	2
Em29	SMX, $n_e = 5$ , $Q_{tot} = 600$ L/h, $\Phi = 0,25$	18,9	19,2	2
Em38	SMV, $n_e = 10$ , $Q_{tot} = 335$ L/h, $\Phi = 0,25$	48,5	52,0	7

Tableau 0V-3 : Etude de la répétabilité des mesures pour certaines conditions expérimentales

On observe que les résultats obtenus sont similaires, à l'exception de l'expérience Em9 pour laquelle l'écart entre les deux diamètres de Sauter obtenus est d'environ 15%. Cet écart peut s'expliquer par la relative instabilité des émulsions obtenues au débit de 204 L/h. En effet, si les émulsions obtenues dans le cadre de cette étude présentent toutes un aspect blanc laiteux et une certaine stabilité dans les minutes suivant leur obtention, celles préparées à un débit de 204 L/h sont opalescentes et semblent moins stables. Notre méthode de caractérisation est alors moins fiable, et l'écart observé ici peut être autant dû à un problème de stabilité entre l'échantillonnage et la mesure qu'à un problème de reproductibilité de l'expérience.



## I.C. Influence de la concentration en phase dispersée

La plupart des modèles prédisant la taille des gouttes lors de l'émulsification en mélangeurs statiques sont valables uniquement pour des systèmes dilués (cf. Chapitre I), mais de tels systèmes ne représentent généralement pas les besoins industriels. De plus, la littérature est relativement pauvre concernant l'émulsification en mélangeurs statiques pour des systèmes concentrés. L'influence du taux de rétention sur les performances du procédé est donc peu prédictible.

Dans le cadre de cette étude, une gamme assez large de pourcentage en phase dispersée a été balayée, allant d'un système dilué ( $\Phi = 0,1$ ) à un système plutôt concentré ( $\Phi = 0,6$ ).

L'influence de la concentration en phase dispersée est étudiée dans le cas de la mise en œuvre de l'émulsification en mélangeurs SMX. L'unité d'émulsification est constituée de 10 mélangeurs, ce qui correspond à un nombre classiquement proposé par les fournisseurs, et le débit est fixé à 335 L/h.

Les expériences correspondantes sont récapitulées dans le tableau IV-1 de Em1 à Em4. Les distributions granulométriques obtenues sont présentées sur la figure IV-6.

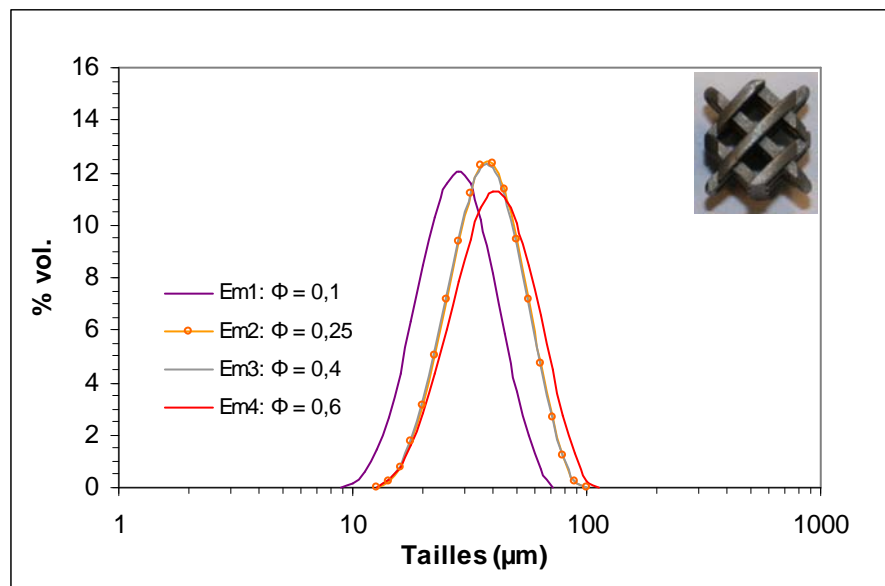


Figure IV-6: Influence de la concentration en phase dispersée (Design : SMX,  $n_e = 10$ ,  $Q_{tot} = 335$  L/h)

Les diamètres de Sauter et SPAN correspondant à chaque expérience sont précisés dans le tableau ci-dessous.

Expérience	Em1	Em2	Em3	Em4
$\Phi$	0,10	0,25	0,40	0,60
$D_{32}$ (µm)	27,4	37,2	36,7	40,2
SPAN	0,97	0,92	0,94	1,07

Tableau 0V-4 : Diamètres de Sauter et écarts types obtenus lors de chacune des expériences Em1 à Em4

La distribution granulométrique obtenue pour un système dilué ( $\Phi = 0,1$ ) est décalée par rapport aux distributions correspondant à des systèmes plus concentrés : le diamètre minimum, le diamètre maximum ainsi que le  $D_{32}$  sont inférieurs dans le cas du système dilué. Les répartitions granulométriques obtenues pour un pourcentage en phase dispersée de 25 et 40 % sont similaires, et conduisent à un même diamètre moyen ( $D_{32} \approx 37 \mu\text{m}$ ). Lorsque le pourcentage en phase dispersée augmente encore ( $\Phi = 0,6$ ), la répartition granulométrique s'élargit vers les plus forts diamètres, ce qui est confirmé par la valeur du SPAN, le diamètre minimum restant inchangé. Le diamètre de Sauter augmente alors légèrement ( $D_{32} = 40 \mu\text{m}$ ).

A 10% en volume en phase dispersée on peut supposer que le phénomène de coalescence est négligeable, et que la répartition granulométrique résulte principalement des phénomènes de rupture. Entre 10 et 25% volumique en phase dispersée, le système devient suffisamment concentré pour que les phénomènes de coalescence entrent en jeu. La répartition granulométrique qui en résulte est donc décalée vers de plus forts diamètres. Ce résultat est en accord avec ceux présentés par Lemenand *et al.* (2001, 2003), qui dans le cas de l'utilisation du mélangeur HEV montrent que jusqu'à  $\Phi \leq 0,15$ , la taille des gouttes n'est pas modifiée par la concentration en phase dispersée.

On aurait pu s'attendre à ce que la coalescence résulte en des tailles de plus en plus élevées à mesure qu'augmente la concentration en phase dispersée, mais ce n'est quasiment pas le cas. Ce phénomène n'est jamais observé dans la littérature, la majorité des études ayant été réalisées en systèmes dilués. L'on peut cependant supposer que la présence du tensioactif à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique a tendance à inhiber le phénomène de coalescence dans la gamme de taux de rétention testés.

*Dans la suite de cette étude, toutes les expériences ont été réalisées à une concentration en phase dispersée fixée à 25% en volume. Le choix de cette concentration a été guidé par la perspective du procédé global d'encapsulation en continu. En effet, lors de l'étape d'encapsulation l'émulsion est diluée au moment de l'ajout du second monomère en phase dispersée. Il faut alors trouver un compromis sur la concentration en gouttelettes lors de l'étape d'émulsification:*

- ✓ *L'émulsion ne doit pas être trop concentrée afin de s'affranchir d'un éventuel phénomène de collage des capsules durant l'encapsulation.*
- ✓ *Elle ne doit pas être trop diluée par souci de rentabilité pour l'étape d'encapsulation, et pour pouvoir faire varier la concentration en capsules lors de l'ajout du second monomère.*

## I.D. Influence des paramètres géométriques

*Si l'influence des paramètres physico chimiques (rapport des viscosités des deux phases, tension interfaciale) sur les performances de l'émulsification est déjà bien décrite dans la littérature, l'influence des paramètres géométriques tels que le nombre d'éléments constituant le mélangeur n'est pas quantifiée. Par ailleurs peu d'études permettent de comparer différents designs de mélangeurs. L'influence de ces paramètres fait donc l'objet de cette partie. Trois mélangeurs Sulzer sont comparés : le mélangeur SMX, le SMX plus, et le SMV. Ces trois designs de mélangeurs Sulzer ont été testés afin de pouvoir les comparer à même diamètre, même longueur de mélangeur, et surtout même formulation, ce qui est rarement proposé dans la littérature.*

*Le mélangeur SMV est préconisé par Sulzer pour l'émulsification en régime turbulent dans la mesure où il génère des pertes de charge moins importantes que le SMX dans ce régime. Mais la comparaison des tailles de gouttes obtenues à dépense énergétique identique pour les deux designs n'a jamais clairement été établie.*

*Quant au mélangeur SMX plus, il est relativement récent, et il existe très peu de données relatives à ses performances pour l'émulsification. Si les modifications apportées au design SMX permettent de diminuer de moitié les pertes de charge en écoulement monophasique et d'avoir des résultats similaires en termes de mélange (Hirschberg et al., 2009), il s'agit ici de le comparer à d'autres mélangeurs Sulzer pour l'émulsification.*

### I.D.1) Influence du nombre d'éléments constituant le mélangeur

*Dans un premier temps, les résultats de l'expérience en tube vide sont analysés. Puis l'évolution de la granulométrie des gouttelettes le long du mélangeur (en fonction de  $n_e$ ) est étudiée pour le mélangeur SMX à différents débits. Enfin, l'influence du nombre d'éléments sur les performances de l'émulsification en mélangeurs SMX plus et SMV pour un débit d'émulsion fixé est évaluée.*

#### *I.D.1.a Importance du mélangeur statique : expérience à $n_e = 0$*

Afin d'évaluer l'influence du dispositif expérimental sans mélangeurs statiques sur l'émulsification, une expérience a été réalisée en tube vide (expérience Em14). L'introduction des deux phases se fait via des pompes séparées, et la phase dispersée arrive dans un tube de plus faible diamètre que celui du tube contenant le mélangeur, selon la configuration généralement conseillée (position centrale, directement en entrée du mélangeur statique). Les deux phases sont introduites de la même manière que lorsque des mélangeurs sont utilisés (cf. Chapitre II). La dispersion obtenue résulte donc de la turbulence engendrée par l'écoulement dans le tube vide.

Les distributions granulométriques obtenues lors des deux analyses effectuées sur l'échantillon prélevé lors de cette expérience sont présentées sur la figure ci-dessous. Le débit testé correspond à un débit intermédiaire dans la gamme de débits mis en œuvre pour l'émulsification en mélangeurs statiques (cf. tableau IV-1), et à un nombre de Reynolds calculé en termes de propriétés de la phase continue  $Re_c$  de 12 075, soit un régime pleinement turbulent.

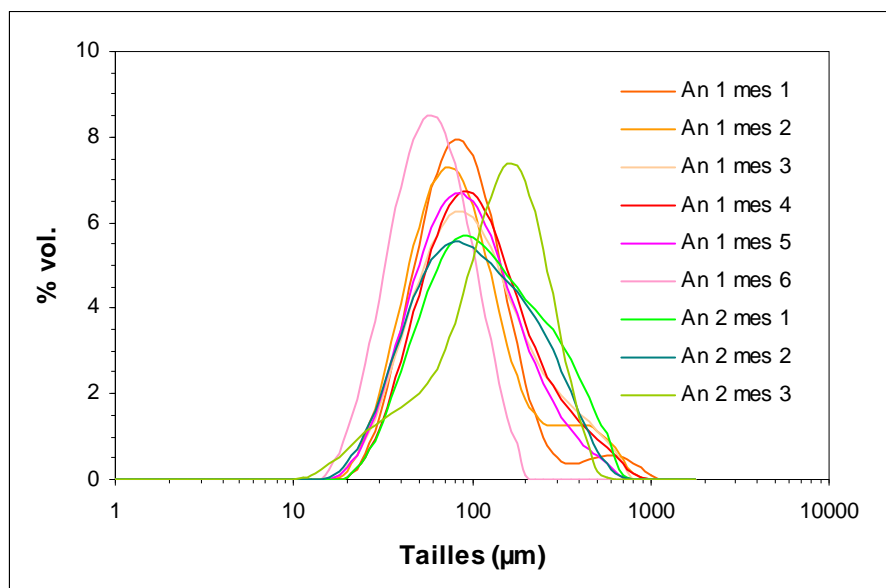


Figure IV-7 : Distributions granulométriques obtenues lors de l'expérience Em14, avec  $n_e = 0$ ,  $Q_{tot} = 383$  L/h et  $\Phi = 0,25$

La dispersion obtenue au cours de cette expérience présente un aspect opalescent, avec des gouttes discernables à l'œil nu. Il s'agit d'une « émulsion grossière ».

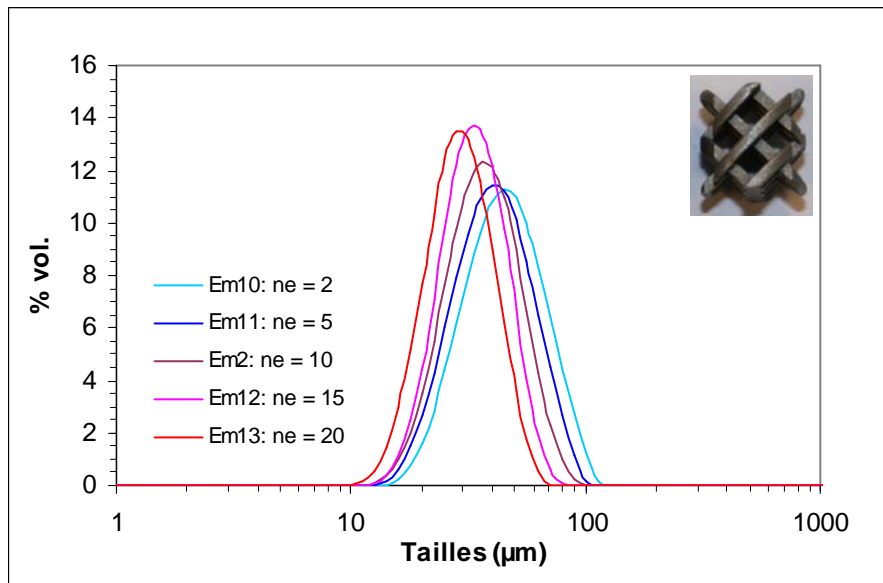
L'émulsion est très instable et les échantillons prélevés commencent à coalescer entre le prélèvement et la mesure (5 à 10 minutes environ). Les distributions granulométriques présentées sur la figure IV-7 ne représentent donc pas de manière fiable l'émulsion obtenue. Elles donnent cependant une idée de la gamme de tailles atteintes en l'absence de mélangeur.

L'instabilité de l'émulsion apparaît clairement en comparant l'allure des répartitions obtenues sur les différentes mesures. Les tailles mesurées vont d'environ 10 à 1000 microns, et sont monodisperses ou bidisperses selon la mesure réalisée, sans évolution cohérente en fonction du temps.

*Dans la gamme de débits étudiés, il est donc impossible de générer une dispersion fine et monodisperse en tube vide. Il est alors bien nécessaire de recourir à l'utilisation d'un dispositif de dispersion. Dans la suite de ces travaux, c'est l'ensemble du dispositif tube + mélangeurs qui sera caractérisé.*

#### I.D.1.b Design SMX

La figure IV-8 présente l'évolution de la distribution granulométrique le long du mélangeur SMX pour un débit total d'émulsion de 335 L/h. Les figures correspondant aux autres débits testés sont fournies en annexes 1 à 5. L'ensemble des résultats obtenus montre que quand le nombre d'éléments  $n_e$  augmente, la taille maximum des gouttelettes diminue. Par ailleurs, dans la majorité des cas, le diamètre minimum des gouttelettes semble atteint dès le cinquième voir le second élément. Le diamètre maximum diminue lorsque  $n_e$  augmente de 2 à 20 aux faibles débits, et semble se stabiliser à partir de  $n_e = 10$  aux plus forts débits. Notons qu'aux débits les plus faibles, la stabilisation n'est pas atteinte à 20 éléments.



**Figure IV-8: Influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX, avec  $Q_{tot} = 335$  L/h, et  $\Phi 0,25$**

La figure IV-9 permet d'observer l'évolution du  $D_{32}$  en fonction du nombre d'éléments aux différents débits testés. Quelque soit le débit, le profil du  $D_{32}$  en fonction du nombre d'éléments présente la même allure. On observe qu'à partir de 10 ou 15 éléments (suivant le débit) le diamètre moyen des gouttes ne diminue plus de manière significative, même s'il ne se stabilise pas totalement.

Dans les premiers mélangeurs (jusqu'à  $n_e = 5$  pour notre système) les grosses gouttes sont fractionnées de manière importante, c'est le phénomène de rupture qui prédomine. Puis rupture et coalescence se poursuivent dans les mélangeurs suivants. Au bout d'un certain nombre d'éléments, l'équilibre entre les deux phénomènes est pratiquement atteint, et le diamètre moyen se stabilise. Chaque débit correspond à un niveau de turbulence différent conduisant donc à une répartition granulométrique stabilisée différente.

Une expérience supplémentaire, réalisée avec un nombre d'éléments supérieur à 20 aurait permis de vérifier si une asymptote est réellement atteinte. Cependant, les résultats obtenus montrent que la diminution du diamètre des gouttes devient peu significative à partir de 10 à 15 éléments. Or à partir de  $n_e = 10$  la perte de charge reste proportionnelle au nombre d'éléments (cf. Chapitre 3). Le faible gain en termes de diamètre moyen des gouttes ne justifie donc pas, pour l'émulsification de ce système eau/huile/tensioactif, l'utilisation d'un nombre plus important de mélangeurs, qui s'accompagnerait d'une dépense énergétique importante.

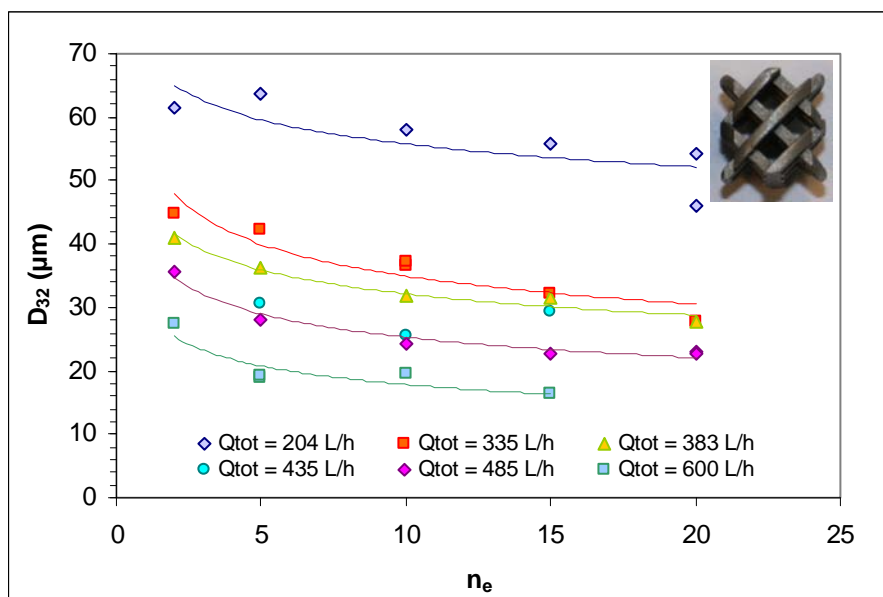


Figure IV-9: Evolution du diamètre de Sauter le long du mélangeur SMX pour la gamme de débits testée

#### I.D.1.c Design SMX plus

Nous avons vu précédemment que dans le cas du mélangeur SMX, l'évolution du  $D_{32}$  en fonction de  $n_e$  est similaire quel que soit le débit testé. C'est pourquoi l'influence du nombre d'éléments sur les performances de l'émulsification en mélangeur SMX plus n'a été étudiée qu'à un seul débit.

Les distributions granulométriques obtenues à chaque nombre d'éléments, pour un débit total d'émulsion  $Q_{tot}$  de 335 L/h sont présentées sur la figure IV-10 suivante.

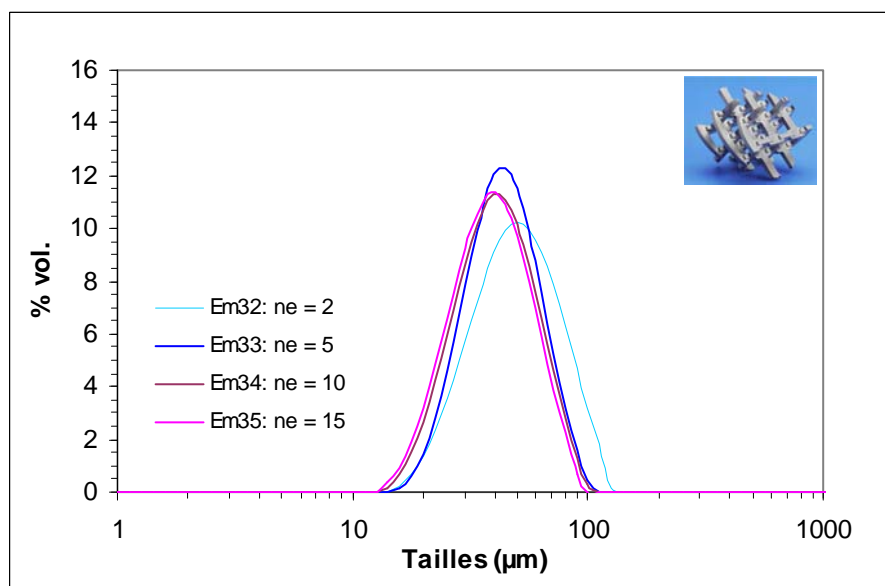


Figure IV-10: Influence du nombre d'éléments pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX plus, avec  $Q_{tot} = 335$  L/h, et  $\Phi = 0,25$

On observe un comportement similaire à celui mis en évidence dans le cas du mélangeur SMX. La rupture des grosses gouttes s'effectue principalement entre le second et

le cinquième élément, conduisant à une granulométrie plus resserrée à  $n_e = 5$ . Entre le cinquième et le dixième élément, le diamètre minimum des gouttes diminue légèrement. A partir du dixième élément, la distribution granulométrique semble stabilisée.

La figure IV-11 ci-dessous présente l'évolution du diamètre de Sauter le long du mélangeur. Cette évolution est similaire à celle obtenue avec les mélangeurs SMX. A ce débit le diamètre moyen est quasiment stabilisé au bout de 10 éléments.

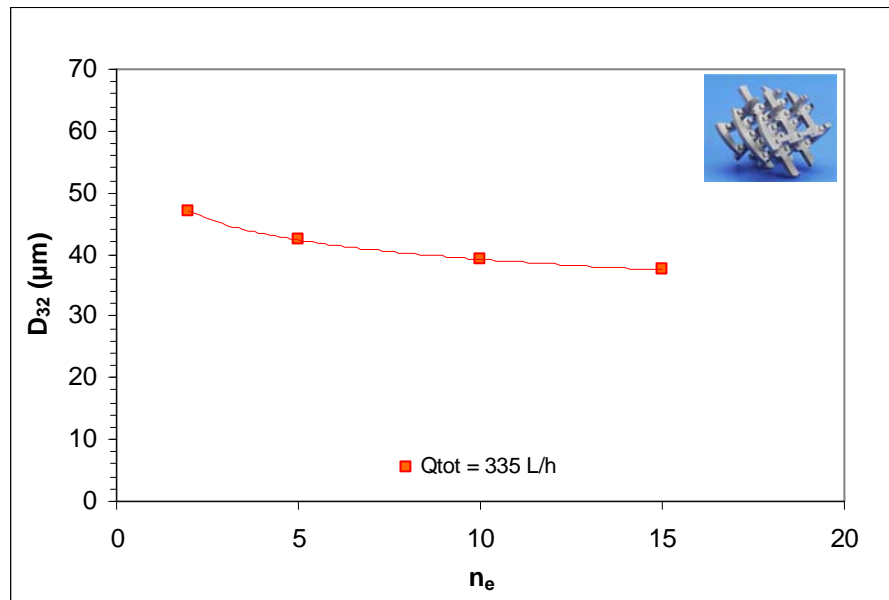


Figure IV-11 : Evolution du diamètre de Sauter le long du mélangeur SMX plus à  $Q_{\text{tot}} = 335$  L/h

#### I.D.1.d Design SMV

*Tout comme pour le mélangeur SMX plus, l'influence du nombre d'éléments sur la granulométrie des gouttelettes lors de l'émulsification en mélangeur SMV n'a été évaluée que pour une seule valeur de débit.*

La figure IV-12 présente l'évolution de la distribution granulométrique des gouttelettes en fonction du nombre d'éléments  $n_e$ , et la figure IV-13 l'évolution du diamètre de Sauter le long du mélangeur.

Sur ces deux figures, le résultat obtenu pour dix éléments semble incohérent par rapport au reste des résultats. En effet la distribution granulométrique de la population de gouttelettes obtenue pour dix éléments est décalée vers la droite par rapport à celle obtenue pour cinq éléments. Le diamètre de Sauter à dix éléments est supérieur à celui obtenu pour 5 éléments, et quasi identique à celui correspondant à deux éléments. Une seconde expérience réalisée dans les mêmes conditions vient confirmer cette tendance (cf. figure IV-13).

D'ordinaire, les mélangeurs SMV ne sont pas commercialisés dans un diamètre aussi petit que celui testé dans le cadre de cette étude (le diamètre minimum commercialisé est de 20 mm). En effet, leur design est très délicat à réaliser à une aussi petite échelle. Ainsi le prototype réalisé par Sulzer pour cette étude ne présente pas une section parfaitement circulaire. De plus, le positionnement des éléments dans le tube est réalisé manuellement. Il est donc possible que l'angle de  $90^\circ$  entre deux éléments n'ait pas été parfaitement respecté. La non circularité comme le non respect de l'angle de  $90^\circ$  entre deux éléments consécutifs peuvent favoriser des « passages préférentiels ». Or de tels passages peuvent perturber

l'établissement de l'équilibre entre les phénomènes de rupture et coalescence, en diminuant l'effet de rupture engendré normalement par la géométrie des mélangeurs, et en déplaçant la répartition granulométrique vers de plus gros diamètres.

Ainsi, en faisant abstraction du résultat obtenu pour 10 éléments, on observe une variation importante du diamètre des grosses gouttes jusqu'au quinzième élément. Le diamètre minimum semble stable dès le second élément. A partir de quinze éléments, les distributions granulométriques sont quasiment superposées, et l'on peut supposer que l'équilibre est atteint. On obtient donc un diamètre de Sauter identique à 15 et 20 mélangeurs (cf. figure IV-13).

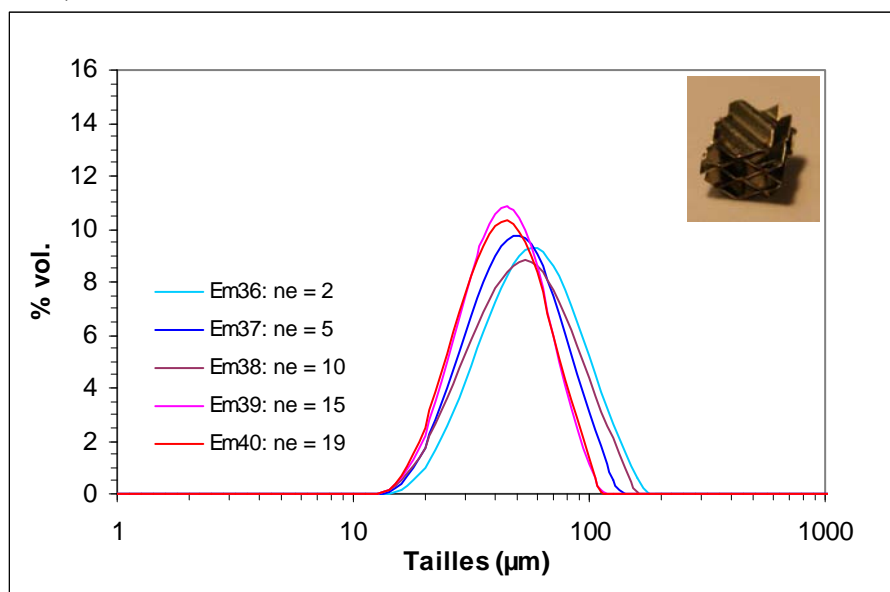


Figure IV-12: Influence du nombre d'éléments pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMV, avec  $Q_{tot} = 335$  L/h, et  $\Phi = 0,25$

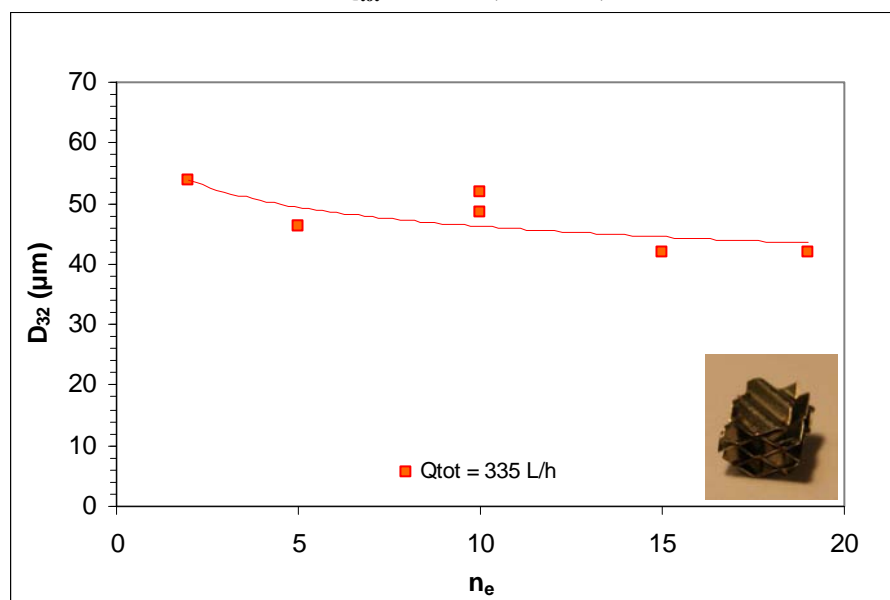


Figure IV-13 : Evolution du diamètre de Sauter le long du mélangeur SMV à  $Q_{tot} = 335$  L/h

*L'étude de l'émulsification en régime turbulent pour un système relativement concentré ( $\Phi = 0,25$ ), montre que l'évolution de la granulométrie en fonction du nombre de mélangeurs est globalement la même pour les trois designs testés. La taille moyenne des*



*gouttes diminue le long du mélangeur, de manière importante jusqu'au cinquième élément, puis de manière moins significative pour se stabiliser autour de 10 à 15 éléments. L'analyse des répartitions granulométriques montre que quelque soit le design du mélangeur, la rupture des grosses gouttes a lieu principalement dans les cinq premiers éléments, le phénomène de rupture étant alors prépondérant par rapport au phénomène de coalescence. On peut noter une petite différence de comportement des trois designs concernant l'évolution des plus fines goutte. En effet leur diamètre est stable dès les premiers mélangeurs pour le modèle SMV, à partir du cinquième élément pour le SMX plus et seulement à partir du dixième pour le SMX.*

*Ce résultat est en accord avec les observations de Streiff et al. (1997) pour les mélangeurs SMX et SMV, pour des expériences réalisées en milieu dilué ( $\Phi = 0,01$ ). Ceci montre que, quel que soit le type de mélangeur, et quelle que soit la concentration en phase dispersée, le mécanisme de rupture se traduit par une diminution rapide du diamètre moyen au travers des premiers éléments.*

*Entre 10 et 15 éléments, la diminution de la taille des gouttes devient peu significative, et ce pour les trois designs de mélangeurs testés. Ainsi, si l'on devait conseiller un nombre de mélangeurs optimal pour mettre en œuvre l'émulsification en régime turbulent avec un tel système eau/huile/tensioactif, un nombre de 10 éléments apparaîtrait un bon compromis entre le gain en termes de diamètre moyen de gouttes atteint et l'augmentation de la perte de charge générée.*

## I.D.2) Influence du design

*Dans cette partie, les performances de trois designs de mélangeurs Sulzer pour l'émulsification d'un même système eau/huile/tensioactif sont comparées. Les mélangeurs SMX et SMX plus peuvent être qualifiés de designs « multicouches », tandis que le mélangeur SMV appartient à la classe des mélangeurs à plaques ondulées.*

*Les performances de ces trois designs sont comparées selon différents critères. Dans un premier temps, les distributions granulométriques générées par les trois mélangeurs sont comparées à un débit donné. Puis, la puissance dissipée par unité de masse de fluide pour réaliser l'opération est quantifiée, permettant une nouvelle comparaison des performances des mélangeurs.*

### I.D.2.a Comparaison des résultats à même débit

La figure IV-14 ci-dessous présente les distributions granulométriques obtenues respectivement avec les mélangeurs SMX, SMX plus et SMV, pour un débit total d'émulsion  $Q_{\text{tot}} = 383$  L/h, un nombre d'éléments  $n_e = 10$ , et une concentration en phase dispersée  $\Phi = 0,25$ .

Cette figure montre que la population de gouttelettes la plus fine et la plus resserrée est obtenue grâce au mélangeur SMX. Le mélangeur SMV produit l'émulsion la plus grossière, et la population la plus étalée autour du diamètre moyen. Par ailleurs, la taille minimum des gouttes est quasiment semblable pour les trois mélangeurs. La différence entre les trois designs se situe donc au niveau de la taille des plus grosses gouttes.

Les valeurs des diamètres de Sauter et diamètres maximums correspondant à ces expériences sont précisées sur l'histogramme présenté sur la figure IV-15. On retrouve l'évolution des diamètres de Sauter et diamètres maximums observée sur la figure IV-14. Le diamètre moyen le plus petit est obtenu avec le mélangeur SMX, le plus gros avec le

mélangeur SMV (ces diamètres sont respectivement de 31,8 à 46,5  $\mu\text{m}$ ). L'évolution du  $D_{\text{max}}$  suit celle du  $D_{32}$  suivant le type de mélangeur testé, avec toutefois des différences plus marquées. En effet le  $D_{\text{max}}$  obtenu avec le mélangeur SMV est quasiment deux fois plus élevé que celui obtenu avec le mélangeur SMX (157,2  $\mu\text{m}$  contre 84,2  $\mu\text{m}$ ).

Pour un même débit, on observe donc que les trois designs conduisent à des  $D_{\text{min}}$  identiques, mais à des  $D_{32}$  et  $D_{\text{max}}$  différents. Le diamètre maximum des gouttes est relié à la taille des plus petits tourbillons générés par la structure des mélangeurs. Ceux-ci se trouvent à proximité des parois et des intersections entre parois des mélangeurs.

Si les mélangeurs SMX et SMX plus présentent des structures très voisines, les intersections entre parois sont différentes. Quant à la structure des SMV, elle repose sur un concept complètement différent des deux autres. On peut donc aisément supposer que la taille des plus petits tourbillons formés dans chacun des mélangeurs est différente. Une analyse locale des écoulements à l'intérieur des mélangeurs permettrait de valider cette hypothèse.

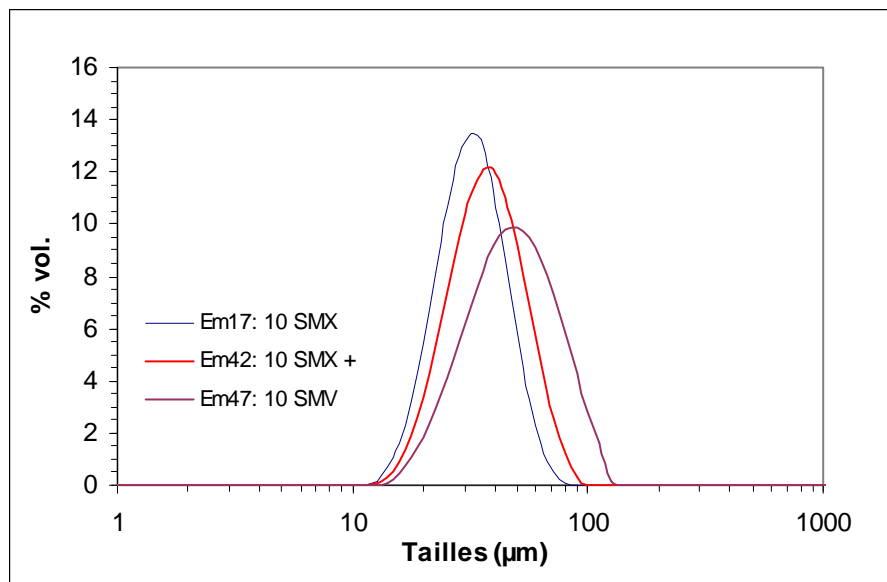
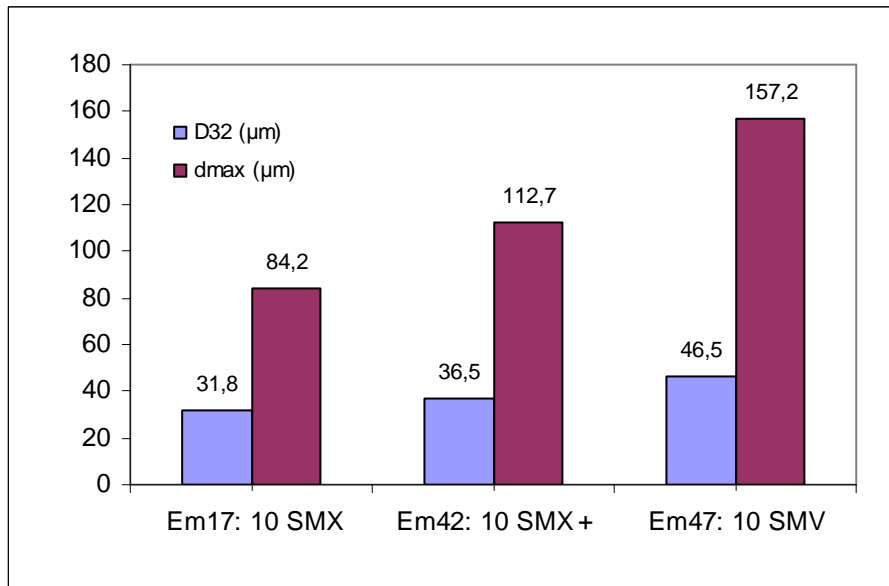


Figure IV-14 : Comparaison des distributions granulométriques obtenues pour chaque design dans les mêmes conditions expérimentales :  $n_e = 10$ ,  $Q_{\text{tot}} = 383 \text{ L/h}$ ,  $\Phi = 0,25$



**Figure IV-15 : Diamètres de Sauter et diamètres maximum obtenus pour les expériences réalisées avec les trois designs, dans les mêmes conditions expérimentales :  $n_c = 10$ ,  $Q_{tot} = 383$  L/h,  $\Phi = 0,25$**

*Dans cette partie, trois designs relativement « fermés » ont été comparés, et ont montré qu'à débit total fixé, le mélangeur SMX permet d'obtenir des populations de gouttelettes plus fines et plus resserrées autour du diamètre moyen, le design SMV donnant les émulsions les plus grossières.*

*Dans cette partie l'influence du design sur les performances de l'émulsification réalisée dans les mêmes conditions expérimentales (débit, nombre d'éléments, concentration en phase dispersée) a été démontrée. Le design des mélangeurs jouant un rôle déterminant sur les pertes de charges (cf. Chapitre III), il en résulte des puissances dissipées différentes dans chacun des cas. Or l'influence de la puissance dissipée sur la taille des gouttes obtenue est mise en évidence dans un grand nombre de publications (cf. Chapitre I). Dans le cas de trois designs concernés ici, il nous semble donc important de comparer la taille de gouttes obtenue avec chaque design à puissance dissipée identique.*

#### *I.D.2.b Comparaison des résultats en termes de puissance dissipée*

La puissance dissipée par unité de masse de fluide  $\epsilon_m$  définie par Al Taweel et Walker (1983) est exprimée en fonction du volume du mélangeur, sans faire intervenir la porosité qui permet de rendre compte du volume réellement offert à l'écoulement par le mélangeur. C'est pourquoi nous proposons la définition de  $\epsilon_m$  suivante qui tient compte de la porosité:

$$\epsilon_m = \frac{Q_{tot} \Delta P}{V_{offert \ à \ l'écoulement} \rho_c} = \frac{Q_{tot} \Delta P}{L \epsilon \frac{\pi D^2}{4} \rho_c} \quad \text{IV-1}$$

Connaissant les caractéristiques géométriques de chaque design, il est donc possible de calculer la valeur de  $\epsilon_m$  grâce aux pertes de charge mesurées pour chaque expérience. La figure IV-16 présente les tailles de gouttes obtenues en fonction de la puissance dissipée pour chaque design.

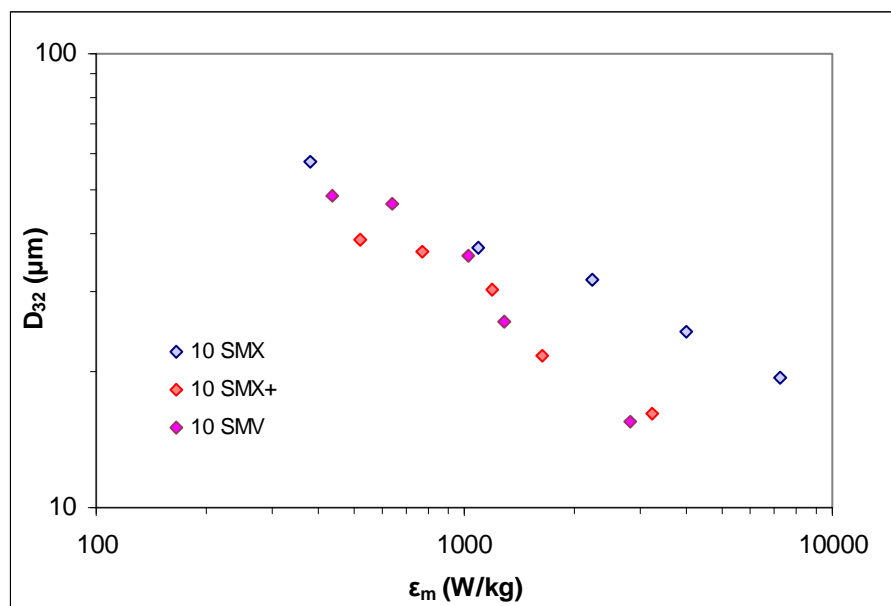


Figure IV-16 : Evolution du Diamètre de Sauter en fonction de la puissance dissipée pour les trois designs de mélangeur

On observe que les mélangeurs SMX plus et SMV produisent, à même puissance dissipée, des tailles de gouttes plus faibles que le mélangeur SMX, et ce d'autant plus que la puissance dissipée augmente. Il est délicat de distinguer un mélangeur plus intéressant à utiliser qu'un autre entre le SMX plus et le SMV, mais dans la mesure où les distributions les plus resserrées sont obtenues avec le mélangeur SMX plus, celui-ci semble préférable.

Les mélangeurs testés diffèrent par leur porosité (quasiment identique pour les SMV et SMX+ avec respectivement  $\epsilon = 0,83$  et  $0,84$  ; et plus faible pour le SMX avec  $\epsilon = 0,66$ ). Ce paramètre, dont dépend directement la perte de charge, est pris en compte dans la puissance dissipée. A puissance dissipée identique, on pourrait donc s'attendre à obtenir le même diamètre moyen avec les trois mélangeurs.

Par ailleurs, ces trois mélangeurs présentent également des géométries différentes. Mais alors que la géométrie du SMX plus est relativement similaire à celle du SMX, ses performances sont plus proches de celles obtenues avec le mélangeur SMV.

Le mélangeur SMX est constitué de lamelles plus épaisses que celles constituant le mélangeur SMX plus (cf. Chapitre II). Or, outre la différence de porosité qui en découle, il est possible que ce facteur joue un rôle dans le mécanisme de rupture des gouttes. Il aurait ainsi été intéressant de tester les performances pour l'émulsification de mélangeurs SMX et SMX plus possédant des lamelles de même épaisseur afin de valider notre hypothèse.

*Nous avons comparé la taille des gouttes obtenues avec les trois mélangeurs pour un débit fixé. La comparaison des trois mélangeurs au travers de la puissance dissipée pour générer l'émulsion est sans doute plus pertinente, puisqu'elle permet de rendre compte de la dépense énergétique induite par chaque mélangeur pour obtenir un diamètre de gouttes donné. Il est alors intéressant de modéliser la taille de gouttes obtenues. On s'attachera pour cela à vérifier si la théorie de la turbulence de Kolmogoroff (cf. Hinze, 1955, 1959) s'applique au cas du mélangeur statique. Puis nos résultats seront comparés à ceux issus de la littérature et de nouveaux modèles seront proposés.*

## II. Corrélation des résultats

### II.A. Validation de la loi de Sprow

*Afin d'exprimer nos résultats en terme de diamètre moyen de Sauter plutôt que de diamètre maximum comme l'exige la théorie (voir Chapitre I), nous avons souhaité vérifier si la relation de proportionnalité entre ces deux diamètres (loi de Sprow) s'applique bien dans le cas des mélangeurs statiques.*

La loi de Sprow est vérifiée tout d'abord pour le mélangeur SMX, et ce pour chaque nombre d'éléments  $n_e$  testé, puis pour le mélangeur SMX plus constitué de 10 éléments. Les résultats correspondant à  $n_e = 10$  pour le mélangeur SMX sont présentés sur la figure IV-17, et ceux correspondant aux autres valeurs de  $n_e$  sont présentés en annexes 6 à 9. Les résultats correspondant au mélangeur SMX plus sont présentés sur la figure IV-18.

La figure IV-19 montre que les diamètres maximum et les diamètres de Sauter obtenus pour le cas du mélangeur SMV peuvent être reliés via une relation de proportionnalité si l'on ne tient pas compte du point obtenu à 335 L/h, qui est, comme il a été vu précédemment (cf. partie I.D.1.d), peu fiable.

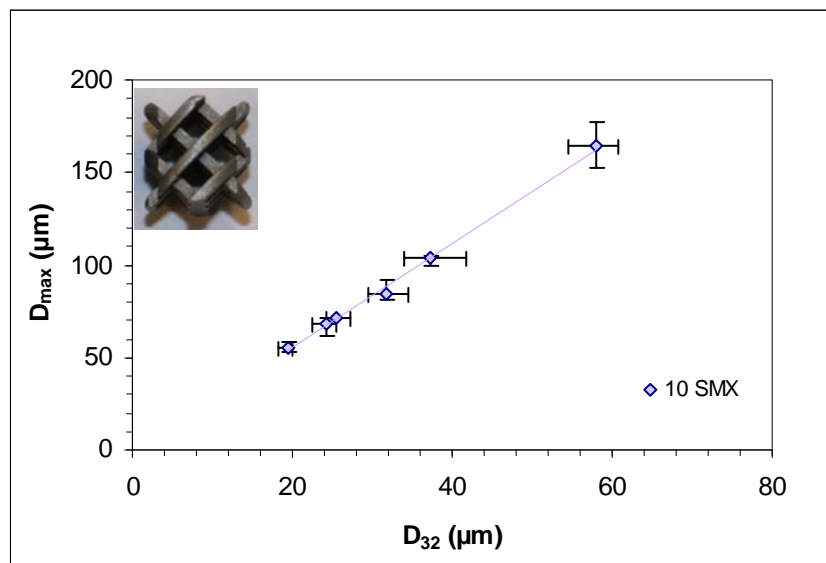


Figure IV-17 : Evolution du  $D_{\max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 10 éléments SMX, et  $\Phi = 0,25$

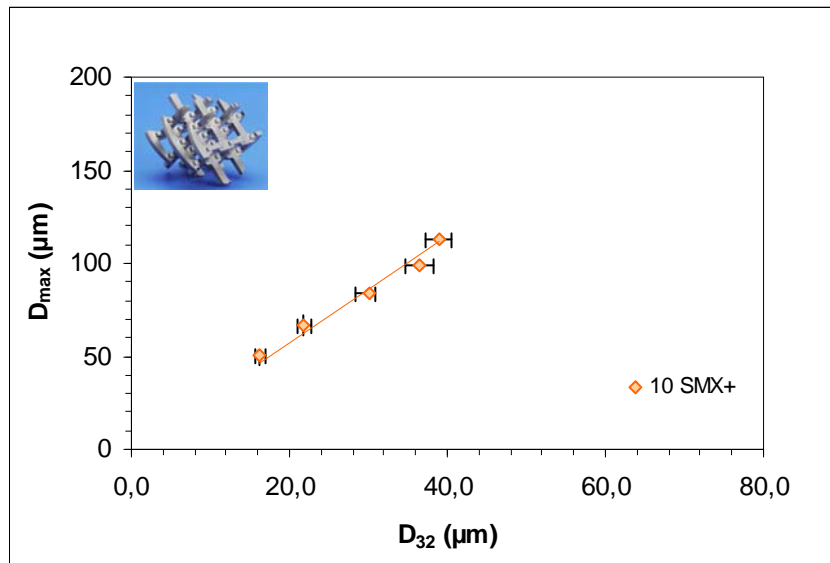


Figure IV-18: Evolution du  $D_{max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 10 éléments SMX plus, et  $\Phi = 0,25$

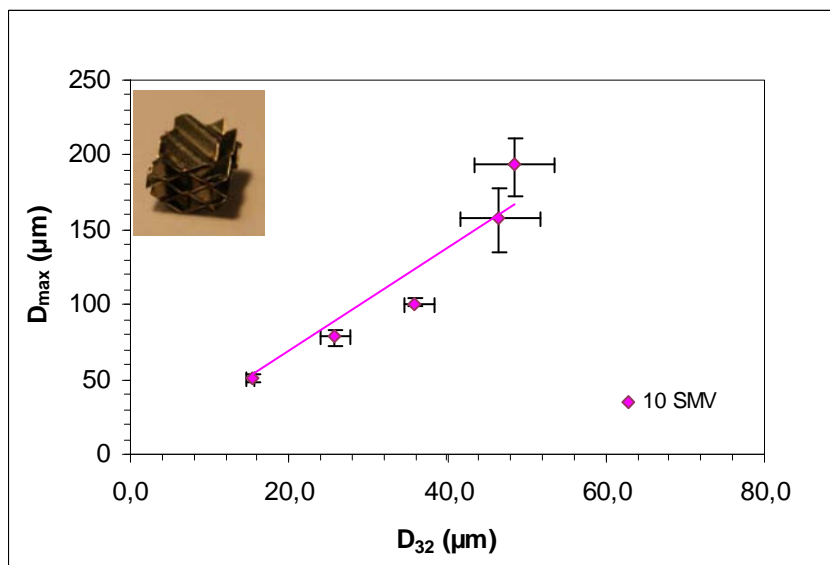


Figure IV-19: Evolution du  $D_{max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 10 éléments SMV, et  $\Phi = 0,25$

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs du facteur  $k = D_{max}/D_{32}$  pour le mélangeur SMX constitué de 2 à 20 éléments, ainsi que pour les mélangeurs SMX plus et SMV constitués de 10 éléments.

Les points expérimentaux correspondant au débit de 204 L/h pour le mélangeur SMX plus et le mélangeur SMV ainsi que celui correspondant au débit de 335 L/h pour le mélangeur SMV sont peu fiables et n'ont pas été pris en compte.

Design	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX plus	SMV
$n_e$	2	5	10	15	20	10	10
$k$	3,1	2,9	2,8	2,7	2,6	2,9	3,5

**Tableau IV-5 : Facteur de proportionnalité  $k$  entre les diamètres maximums et les diamètres de Sauter**

La valeur du rapport  $k = D_{\max}/D_{32}$  permet de quantifier la largeur de la distribution du coté des plus forts diamètres, dans la mesure où plus  $k$  est élevé, plus le  $D_{\max}$  est « éloigné » du  $D_{32}$ , et donc plus la distribution est large. Pour le mélangeur SMX, ces valeurs confortent les résultats décrits précédemment concernant l'influence du nombre d'éléments sur l'évolution de la distribution granulométrique (cf. partie I.D.1.b). En effet, la valeur de  $k$  décroît avec le nombre d'éléments entre  $n_e = 2$  et  $n_e = 10$ , puis devient quasiment constante. Ainsi, comme il a été dit plus haut, le fractionnement des grosses gouttes est plus important dans les 5 premiers éléments.

La valeur de  $k$  obtenue pour le mélangeur SMX plus est relativement proche de la valeur de  $k$  obtenue pour le mélangeur SMX constitué de 10 éléments. Même s'il a été montré plus haut (cf. partie I.D.2.a) qu'au débit de 383 L/h la distribution obtenue pour le mélangeur SMX plus est plus large que celle correspondant au mélangeur SMX, les écarts sont dans les deux cas très faibles et sûrement peu significatifs.

Enfin, la valeur de  $k$  obtenue pour le mélangeur SMV est plus élevée que celles obtenues pour les deux mélangeurs, ce qui confirme l'hypothèse que le phénomène de rupture  $y$  est sûrement moins efficace.

Globalement, ces valeurs sont plus élevées que celles présentées dans la littérature, souvent obtenues avec des mélangeurs plus « ouverts » que les mélangeurs Sulzer (cf. Chapitre I, partie II.C.3.a). Rappelons que Berkman et Calabrese (1988) et Lemenand *et al.* (2001, 2003) obtiennent (respectivement avec les mélangeurs Kenics et HEV), dans le cas de systèmes dilués, des valeurs de  $k$  respectivement de 1,5 et 2,22. Yamamoto *et al.* (2007), ont eux travaillé avec des mélangeurs NJM, RSM et Kenics, en milieux dilués à très concentrés. Ils trouvent des valeurs plus proches de celles que nous avons déterminées. Plus que le type de mélangeur, il semblerait que ce soit le taux de dilution de la phase dispersée qui influence le plus la largeur de la répartition granulométrique. Rappelons cependant que dans la gamme de concentration que nous avons étudiée (10 à 60 %) et pour un système stabilisé avec un tensioactif, ce paramètre influence peu la largeur de la répartition granulométrique. (cf. partie I.C).

*La loi de Sprow (1967) est donc bien applicable pour les trois designs de mélangeurs testés. Dans la suite, la validité de la théorie de Kolmogoroff (cf. Hinze, 1955, 1959) sera donc testée en termes de diamètre de Sauter, plutôt qu'en terme de  $D_{\max}$ .*

## II.B. Validation de la théorie de la turbulence de Kolmogoroff

La théorie de la turbulence de Kolmogoroff (cf. Hinze, 1955, 1959) ne s'applique qu'aux écoulements homogènes et isotropes. L'homogénéité repose sur l'absence de variations spatiales des propriétés de l'écoulement. Or comme le précise Middleman (1974), tout écoulement cisailant avec des limites tel que les écoulements en mélangeurs statiques, est inhomogène. Un écoulement est dit isotrope si les composantes fluctuantes de l'écoulement sont invariables selon les trois coordonnées spatiales. Dans un écoulement en

conduite, l'écoulement est peu probablement isotrope, sauf dans les zones éloignées des surfaces solides.

Bien qu'il soit donc probable que les écoulements en mélangeurs statiques ne soient ni homogènes ni isotropes, de nombreux auteurs font référence à la relation suivante, issue de la théorie de Kolmogoroff (cf. Hinze, 1955, 1959) :

$$d_{max} = K \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} \varepsilon_m^{-0,4} \quad \text{IV-2}$$

Dans le cas de notre étude, le rapport  $\sigma/\rho_c$  est constant. Par ailleurs il a été démontré précédemment que les diamètres maximum sont proportionnels aux diamètres de Sauter. L'équation II.1 peut donc s'écrire sous la forme :

$$D_{32} = K \varepsilon_m^a \quad \text{IV-3}$$

Les figures IV-20 à IV-22 présentées ci-dessous représentent l'évolution du diamètre de Sauter en fonction de la puissance moyenne dissipée par unité de masse de fluide, pour les trois designs de mélangeur.

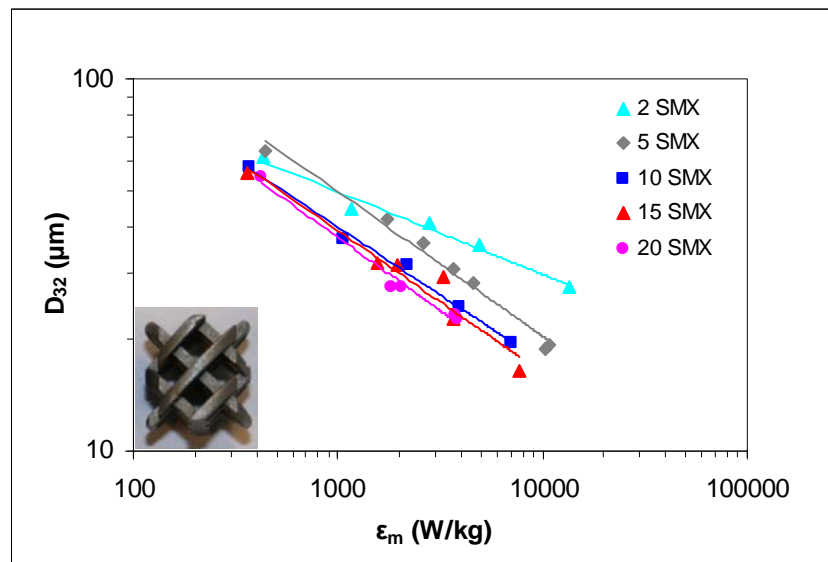


Figure IV-20: Influence du taux d'énergie dissipée sur le diamètre moyen de Sauter pour le mélangeur SMX constitué de 2 à 20 éléments



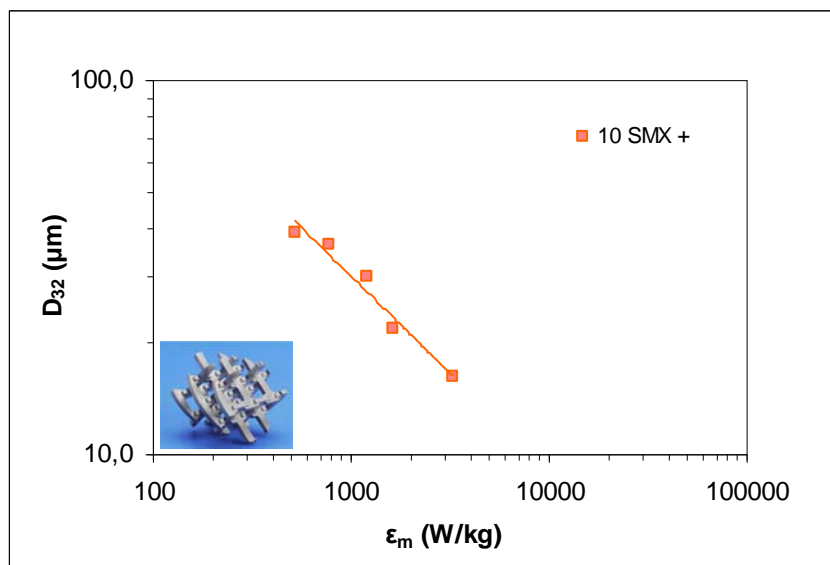


Figure IV-21: Influence du taux d'énergie dissipée sur le diamètre moyen de Sauter pour le mélangeur SMX plus

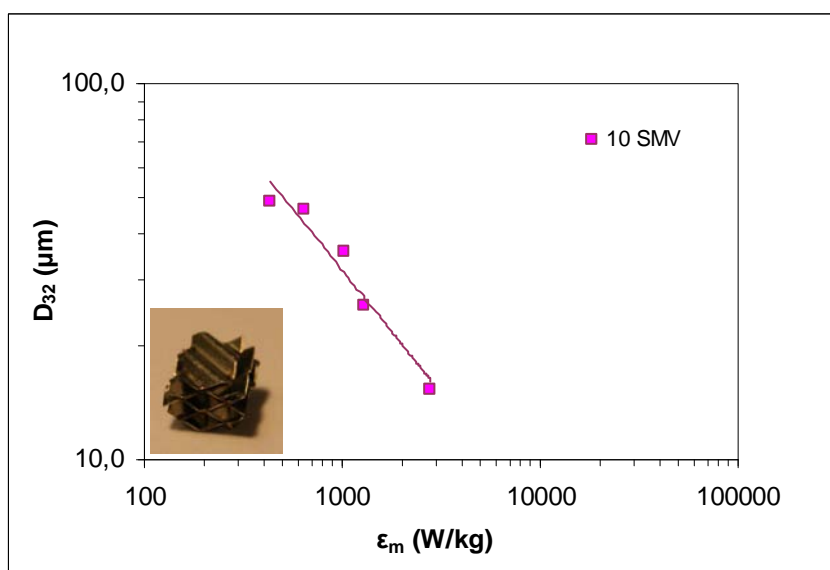


Figure IV-22: Influence du taux d'énergie dissipée sur le diamètre moyen de Sauter pour le mélangeur SMV

On observe sur ces figures que la dépendance logarithmique de  $D_{32}$  vis-à-vis du taux d'énergie dissipée par unité de masse de fluide  $\epsilon$  est vérifiée dans le cas de chacun des designs de mélangeurs.

L'exposant correspondant à  $\epsilon$  s'écarte plus ou moins de  $-0,4$  suivant le design du mélangeur. Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des constantes  $a$  correspondant à cet exposant obtenues pour les différentes configurations.

Design	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX plus	SMV
--------	-----	-----	-----	-----	-----	----------	-----

$n_e$	2	5	10	15	20	10	10
$a$	-0,22	-0,39	-0,37	-0,38	-0,39	-0,52	-0,65

Tableau IV-6 : Valeurs de la constante a pour les différentes séries d'expériences réalisées

Les valeurs de a obtenues pour le mélangeur SMX, sont très proches de la valeur de -0,4 prédite par Kolmogoroff, sauf pour le cas où le mélangeur est constitué de 2 éléments. Cet écart peut être attribué, comme il a déjà été souligné précédemment, au fait qu'à 2 éléments de grosses gouttes n'ont pas encore subi de fractionnement et que le système se trouve très éloigné de l'équilibre entre les phénomènes de rupture et de coalescence.

De 5 à 20 éléments, la valeur de a est pratiquement constante et très proche de -0,4. A partir de 10 éléments, les résultats sont pratiquement confondus, confirmant l'hypothèse que l'équilibre entre rupture et coalescence est quasiment atteint à 10 éléments.

Les valeurs de a obtenues respectivement pour les mélangeurs SMX plus (-0,52) et SMV (-0,65) sont supérieures à l'exposant issu de la théorie de Kolmogoroff. On peut imaginer, étant donné la structure de ces deux mélangeurs, que l'écoulement est moins homogène que dans le cas du design SMX, et que l'on s'écarte du domaine d'applicabilité de la théorie de Kolmogoroff.

## II.C. Comparaison des résultats à ceux de la littérature

*Dans la partie précédente, les diamètres de Sauter ont été reliés à la puissance dissipée par unité de masse de fluide via la théorie de la turbulence de Kolmogoroff. Dans la littérature, la comparaison entre les résultats obtenus par différents auteurs avec différents mélangeurs est généralement réalisée en termes d'aire interfaciale générée en fonction de l'énergie dissipée pour effectuer l'opération. Afin de comparer nos résultats avec ceux issus de la littérature, le diamètre de Sauter sera recalculé à partir de l'aire interfaciale annoncée par les différents auteurs. En effet, une représentation des diamètres de Sauter obtenus nous paraît plus appropriée pour bien rendre compte des tailles brutes atteintes, la valeur de  $\Phi$  renseignant sur l'appartenance à la classe des émulsions diluées ou concentrées, dont dépend l'existence ou non de phénomènes de coalescence.*

L'aire interfaciale A est calculée de la manière suivante en fonction du diamètre de Sauter de la distribution, et de la fraction volumique en phase dispersée  $\Phi$  :

$$A = \frac{6\phi}{D_{32}} \quad \text{IV-4}$$

De la formule précédente on peut donc retrouver le diamètre de Sauter pour une aire interfaciale donnée.

La figure IV-23 compare les données disponibles dans la littérature ainsi que les résultats issus de cette étude en termes de diamètre de Sauter en fonction de l'énergie dissipée par unité de masse de fluide. L'énergie est obtenue en multipliant la puissance dissipée moyenne  $\epsilon$  par le temps de séjour dans le mélangeur statique  $\tau$ .

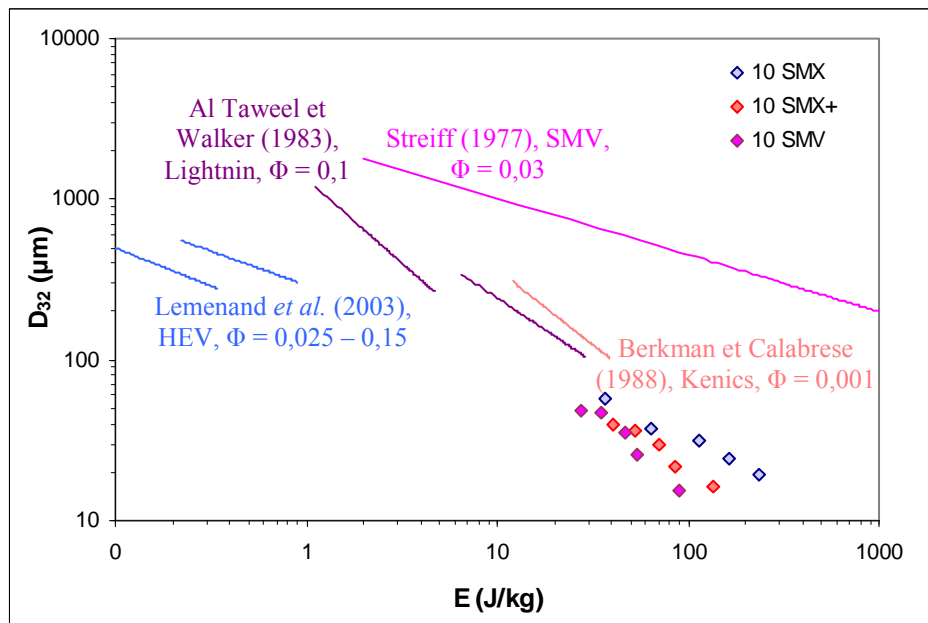


Figure IV-23: Comparaison des résultats obtenus en termes de diamètres de Sauter en fonction du taux d'énergie dissipée à ceux de la littérature (d'après Al Taweel et Chen, 1996, et Lemenand *et al.*, 2003)

Les mélangeurs Sulzer employés dans le cadre de la présente étude apparaissent relativement coûteux en énergie, mais permettent par ailleurs d'atteindre des tailles de gouttes plus faibles que les autres mélangeurs auxquels il est fait référence. Ceci s'explique par le fait que les mélangeurs Sulzer sont des designs plus complexes et plus « fermés » que le mélangeur HEV en particulier, et également que les mélangeurs Kenics et Lightnin. Les mélangeurs Sulzer génèrent donc des pertes de charges plus importantes, d'où une énergie dissipée plus élevée et des tailles de gouttes plus faibles.

Il est difficile à partir de la Figure IV-23 de pousser plus loin la comparaison entre les différents designs. En effet, une comparaison des seuls designs nécessiterait de travailler au moins à même formulation (phases continue et dispersée identiques, emploi d'un même tensioactif, d'où une même tension interfaciale, et même concentration en phase dispersée), et avec un maximum de paramètres géométriques identiques : diamètre, rapport L/D, diamètre hydraulique, et porosité des mélangeurs.

Une différence de tensions interfaciales peut expliquer en partie la différence entre les tailles obtenues avec le design SMV par Streiff (1977) et lors de la présente étude. En effet, lorsque la théorie de la turbulence de Kolmogoroff s'applique, la tension interfaciale influence sur la taille des gouttes à la puissance 0,6. Or dans le cas des expériences réalisées par Streiff (1977), la tension interfaciale entre les deux phases varie entre 25 et 46 mN/m, tandis qu'elle a été abaissée à 3 mN/m via l'emploi d'un tensioactif pour les résultats de notre étude. Cette différence engendre un rapport de 4 sur le diamètre moyen obtenu.

## II.D. Les corrélations employées pour prédire les tailles de gouttes

*La littérature propose souvent une approche adimensionnelle pour prédire le diamètre moyen caractéristique de l'émulsion. Ainsi de nombreux auteurs proposent une relation entre le diamètre de Sauter et les nombres de Weber et de Reynolds. Dans le cas où les pertes de charge générées par l'écoulement diphasique obéissent à une relation de type Blasius, ce qui*

dans notre cas a été vérifié (cf. Chapitre III), l'équation II.1 reliant le diamètre moyen à la puissance dissipée conduit à la relation suivante, proposée par Middleman (1974) :

$$\frac{D_{32}}{D} = KWe^{-0,6} Re^{0,1} \quad \text{IV-5}$$

D'autres auteurs proposent des corrélations où les exposants associés aux nombres adimensionnels sont déterminés de manière empirique.

Il nous a paru intéressant de vérifier si, dans notre cas, une relation du type de celle proposée par Middleman permettait de rendre compte de nos résultats. Ceux-ci seront ensuite comparés avec les autres corrélations proposées dans la littérature.

### II.D.1) Etablissement d'une corrélation du type « Middleman »

Dans la corrélation qu'il propose, Middleman (1974) prend en compte les propriétés de la phase continue en termes de masse volumique et de viscosité pour calculer les nombres de Weber et de Reynolds. Comme pour la comparaison des pertes de charges générées par les trois designs testés, nous avons choisi d'exprimer ces deux nombres en termes de diamètre hydraulique et de vitesse interstitielle. Le nombre de Weber s'écrit de la manière suivante :

$$We_h = \frac{\rho_c V_0^2 D_h}{\sigma \epsilon^2} \quad \text{IV-6}$$

Précisons que la valeur de la tension interfaciale intervenant dans le calcul du nombre de Weber devrait, en toute rigueur, être la tension interfaciale dynamique, afin de tenir compte des mécanismes de diffusion et d'adsorption des molécules de tensioactif au niveau de l'interface nouvellement créée. Or cette tension interfaciale dynamique n'a pas pu être mesurée, et a été substituée par la tension interfaciale statique. Mais dans la mesure où toutes les expériences sont effectuées avec le même tensioactif, et à concentrations respectives en tensioactif et en phase dispersée identiques, l'erreur commise sur la valeur de la tension interfaciale sera compensée par la constante figurant dans la corrélation.

Enfin dans la relation IV-2, le diamètre de Sauter est adimensionnalisé à l'aide du diamètre hydraulique et non du diamètre du tube. Cette relation est donc modifiée de la manière suivante :

$$\frac{D_{32}}{D_h} = K' We_h^{-0,6} Re_h^{0,1} \quad \text{IV-7}$$

Les résultats obtenus pour le cas du mélangeur SMX constitué de 2 à 20 éléments sont présentés sur la figure IV-24. La figure IV-25 illustre les résultats obtenus avec les mélangeurs SMX plus, SMV et SMX constitués de 10 éléments.

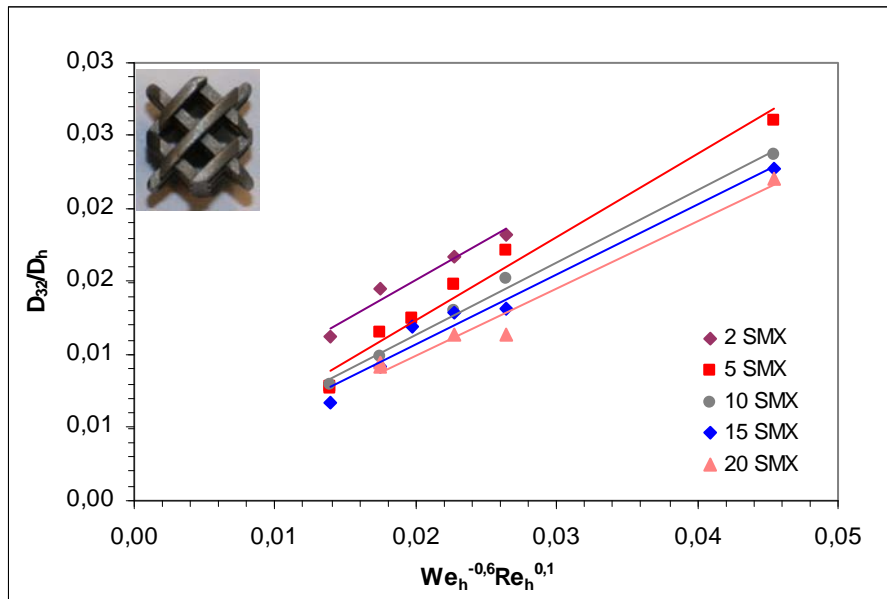


Figure IV-24: Corrélation des résultats obtenus avec le mélangeur SMX constitué de 2 à 20 éléments via la relation proposée par Middleman (1974)

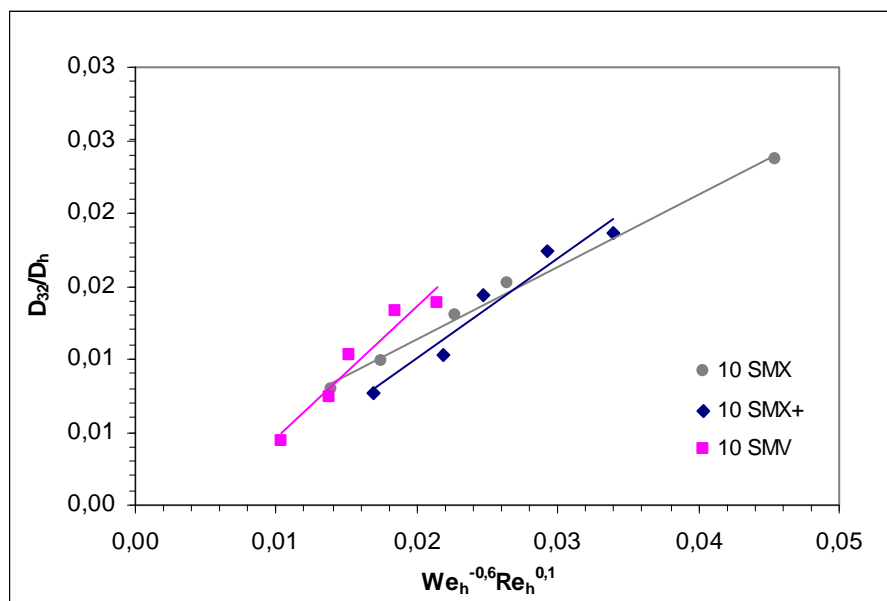


Figure IV-25: Corrélation des résultats obtenus 10 éléments SMX, SMX plus et SMV via la relation proposée par Middleman (1974)

La corrélation IV-7 est bien applicable au mélangeur SMX, même pour le cas d'un système relativement concentré, et ce quel que soit le nombre d'éléments constituant le mélangeur. Cette équation s'applique également bien aux mélangeurs SMX plus et SMV.

Les valeurs de la constante  $K'$  dans l'équation IV-7 pour les différentes séries de résultats sont précisées dans le tableau ci-dessous.

Design	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX	SMX plus	SMV
$n_e$	2	5	10	15	20	10	10
$K'$	0,54	0,57	0,50	0,48	0,46	0,69	0,91

Tableau IV-7 : Valeurs de la constante  $K'$  dans la relation IV-7 pour les différentes séries de résultats

Pour le mélangeur SMX, la valeur de  $K'$  est plus élevée pour 2 et 5 éléments, puis devient quasiment constante entre 10 et 20 éléments, lorsque l'équilibre entre rupture et coalescence s'établit. De plus, à nombre d'éléments fixé, la valeur la plus grande de  $K'$  est obtenue avec le mélangeur SMV, la plus petite avec le SMX.

*Dans cette partie, nous avons proposé une corrélation de type « Middleman » pour prédire le diamètre de Sauter. Dans la corrélation proposée, les nombres de Reynolds et de Weber choisis prennent en compte les caractéristiques géométriques de chaque mélangeur (diamètre hydraulique, porosité). Pour le cas du design SMX, il a également été démontré que la corrélation proposée s'applique quel que soit le nombre d'éléments constituant le mélangeur.*

*La relation proposée fait intervenir une constante  $K'$  qui dépend de paramètres physico chimiques (dont l'influence n'a pas été étudiée ici), ainsi que du nombre d'éléments constituant le mélangeur. La corrélation peut donc être améliorée en tenant compte du nombre d'éléments. C'est ce qui est proposé dans la suite de ce travail.*

## II.D.2) Prédiction des diamètres de Sauter en fonction des nombres de Weber et de Reynolds, et du nombre d'éléments mélangeurs

Afin de tenir compte du nombre d'éléments, un nouveau terme est ajouté à la corrélation IV-7. La figure ci-dessous montre une bonne adéquation entre nos résultats expérimentaux et la corrélation proposée, de la forme suivante:

$$\frac{D_{32}}{D_h} = 0,79 We_h^{-0,6} Re_h^{0,1} n_e^{-0,2}$$

IV-8

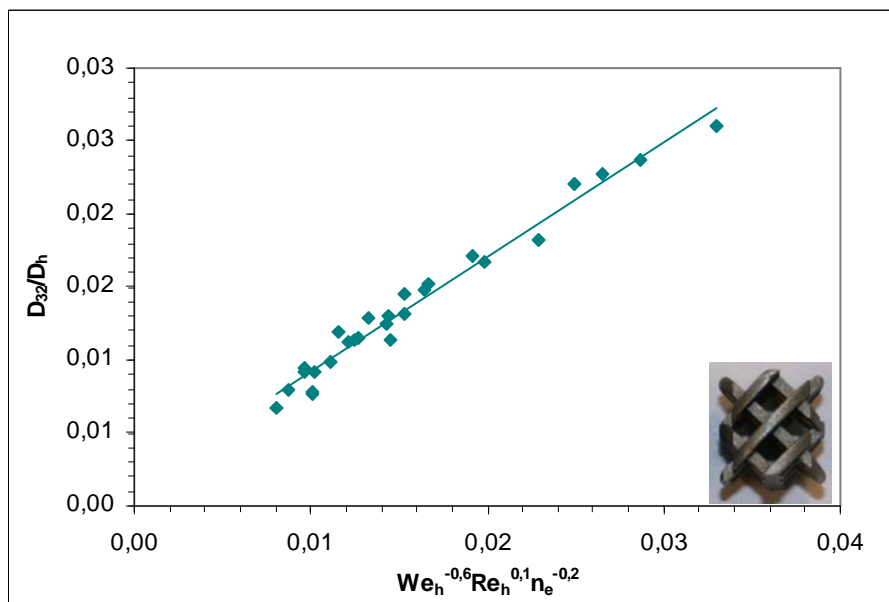


Figure IV-26: Corrélation des résultats obtenus pour le cas du mélangeur SMX à travers la corrélation proposée par Middleman (1974) additionnée d'un terme tenant compte du nombre d'éléments

*Les résultats obtenus lors des expériences d'émulsification en mélangeurs statiques SMX, SMX plus et SMV ont été corrélés à travers une relation adimensionnelle permettant de déterminer le  $D_{32}$  en fonction des nombre de Reynolds et de Weber. Cette relation a été*

ensuite modifiée en introduisant un terme supplémentaire pour prendre en compte le nombre d'éléments dans le cas du mélangeur SMX. Dans la partie suivante, les résultats expérimentaux sont comparés aux différentes corrélations disponibles dans la littérature.

### II.D.3) Comparaison des résultats obtenus avec ceux issus de la littérature

La plupart des auteurs s'accordent pour corréler les résultats sous la forme d'une équation du type de celle proposée par Middelman (1974):

$$\frac{D_{32}}{D_{\text{caractéristique}}} = K We^\alpha Re^\beta$$

IV-9

Les valeurs des exposants  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement attribuées aux nombres de Weber et de Reynolds diffèrent par contre suivant les sources.

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes valeurs de ces exposants.

Auteur	Design mélangeur	$\alpha$	$\beta$	Régime
Middleman (1974)	Kenics	-0,6	0,1	Turbulent
Streiff (1977)	SMV	-0,5	0,15	Transitoire, turbulent
Chen et Libby (1978)	Kenics	-0,75		Turbulent
Matsumura et al. (1981)	Hi-mixer	-0,56 _ -0,67		Turbulent
Al Taweel et Walker (1983)	Lightnin	-0,6		Turbulent
Haas (1987)	Kenics	-0,65	-0,2	Laminaire
Berkman et Calabrese (1988)	Kenics	-0,6		Turbulent
Al Taweel et Chen (1996)	Tissage ondulé	-0,859		Turbulent
Streiff <i>et al.</i> (1997)	SMV, SMX, SMXL	-0,6		Turbulent
Legrand <i>et al.</i> (2001)	SMX	-0,2	-0,16	Laminaire, transitoire et turbulent
Lemenand <i>et al.</i> (2001, 2003, 2005)	HEV	-0,6		Turbulent
Das <i>et al.</i> (2005)	SMX	-0,33		Laminaire, transitoire

**Tableau IV-8 : Valeurs des exposants  $\alpha$  et  $\beta$  attribuées respectivement aux nombres de Weber et de Reynolds dans les différents travaux de la littérature**

A partir des valeurs présentées dans le tableau IV-8, on peut conclure que lorsque l'on opère en régime turbulent, l'exposant  $\alpha$  du nombre de Weber est compris entre -0,5 et -0,859. La majorité des auteurs font toutefois état de valeurs proches de celle prédite par la théorie de la turbulence de Kolmogoroff ( $\alpha = -0,6$ ). Par ailleurs, peu d'auteurs évoquent une dépendance du diamètre moyen des gouttes vis-à-vis du nombre de Reynolds. Cependant, lorsque c'est le cas, il est intéressant de noter que l'exposant du nombre de Reynolds semble dépendre du régime d'écoulement, comme le précisent Legrand *et al.* (2001). En effet, cet exposant est positif pour le cas du régime turbulent, et négatif pour le cas du régime laminaire.

### III. Comparaison énergétique mélangeurs statiques - cuve agitée

*L'objectif de ces travaux est de proposer un procédé continu pour mettre en œuvre l'encapsulation par polycondensation interfaciale. Les mélangeurs statiques ont été sélectionnés pour réaliser l'étape d'émulsification d'une part pour leur bonne adaptabilité à un procédé continu, d'autre part car ils sont réputés pour représenter une économie énergétique non négligeable par rapport à la cuve agitée.*

*Nous nous proposons ici de comparer les performances énergétiques du mélangeur SMX et de la cuve agitée munie d'un agitateur standard, la turbine de Rushton. Il serait bien-sûr également pertinent de comparer les mélangeurs avec d'autres systèmes d'émulsification couramment rencontrés, tels que les rotors stators et les moulins colloïdaux, mais cela ne sera pas réalisé dans le cadre de ces travaux.*

Pour effectuer cette comparaison, nous avons retenu parmi les trois mélangeurs testés le modèle SMX, qui est le moins favorable d'un point de vue énergétique. La turbine de Rushton est un mobile classique pour ce type d'opération en cuve agitée en régime turbulent.

La comparaison énergétique entre la cuve et le mélangeur statique est effectuée à un même diamètre de Sauter à l'équilibre entre les phénomènes de rupture et de coalescence. Pour le mélangeur statique, cela correspond à un mélangeur constitué de 10 éléments.

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un tel équilibre dans le cas de la cuve, l'émulsification en cuve agitée est menée pendant environ 2 heures. La vitesse d'agitation est fixée à 1000 rpm, ce qui correspond à un régime turbulent.

Rappelons que dans le cas de la cuve agitée, le nombre de Reynolds est calculé comme suit en fonction des propriétés de la phase continue:

$$Re_{Cuve\ agitée} = \frac{\rho_c N D_t^2}{\mu_c} \quad \text{IV-9}$$

Où  $N$  est la vitesse de rotation en tr/s, et  $D_t$  le diamètre de la turbine. Dans notre cas le nombre de Reynolds est ainsi de 39000.

La phase continue ( $V_c = 750$  mL) est introduite dans le réacteur avant de démarrer l'agitation. Une fois la vitesse souhaitée atteinte et stabilisée, la phase dispersée ( $V_d = 250$  mL) est ajoutée par le ciel du réacteur. Des prélèvements sont effectués à l'aide d'une pipette dans la zone du réacteur située juste au dessus de l'agitateur, toutes les 2 minutes durant les 12 premières minutes, puis toutes les 5 minutes de 15 à 60 minutes après le début de l'expérience, et enfin toutes les 30 minutes.

L'évolution du diamètre de Sauter de l'émulsion produite en fonction du temps est présenté sur la figure IV-27 ci-dessous.



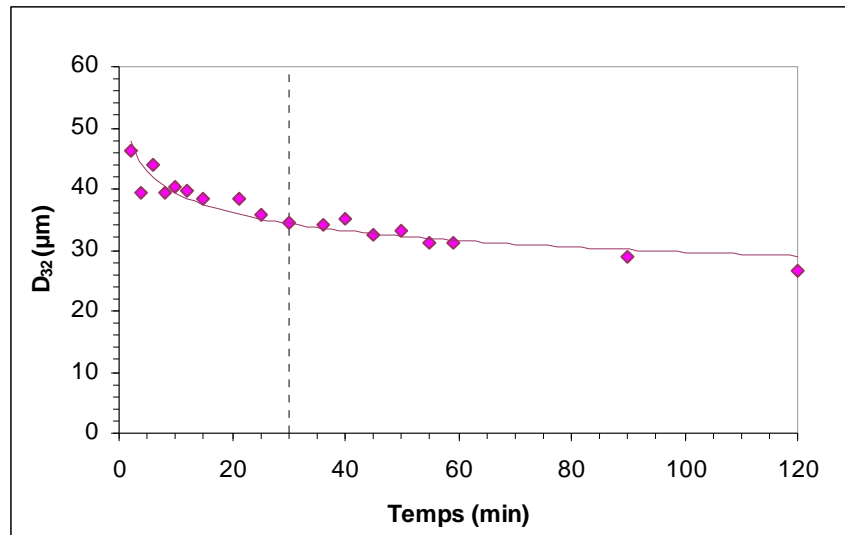


Figure IV-27 : Evolution du diamètre de Sauter au cours du temps lors de l'émulsification en cuve agitée

Le diamètre de Sauter diminue de manière importante durant les 10 premières minutes, puis atteint une valeur stabilisée autour de  $34,5 \mu\text{m}$  à partir de 30 minutes.

Le débit permettant d'obtenir le diamètre de Sauter le plus proche en mélangeur statique ( $36,8 \mu\text{m}$  soit 7% de différence correspondant à la marge d'incertitude sur les mesures de taille) est de  $335 \text{ L/h}$ .

Les deux distributions granulométriques obtenues respectivement grâce au mélangeur statique SMX et à la cuve agitée sont présentées sur la figure ci-dessous.

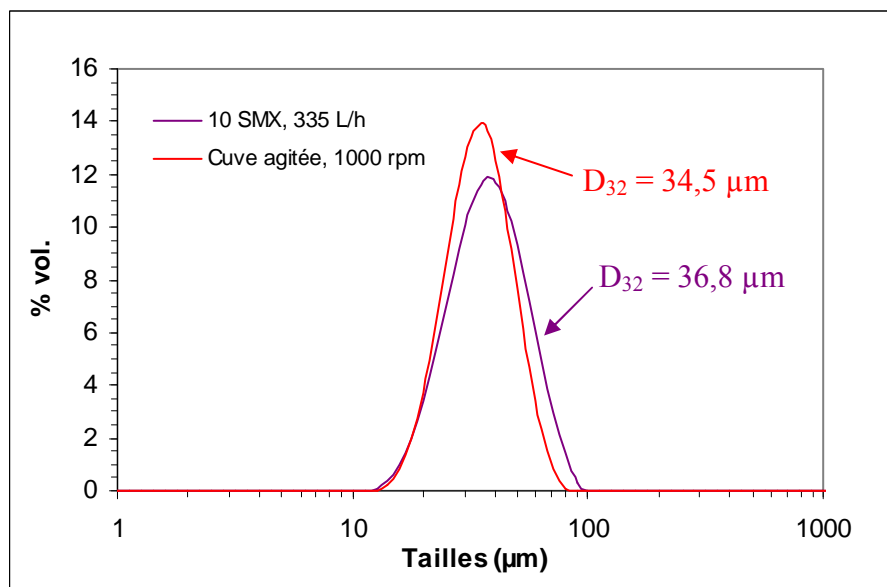


Figure IV-28 : Comparaison des distributions granulométriques obtenues respectivement pour l'expérience Em2 en mélangeur SMX ( $n_e = 10$ ,  $Q_{\text{tot}} = 335 \text{ L/h}$ ,  $\Phi = 0,25$ ), et l'expérience réalisée en cuve agitée ( $N = 1000 \text{ rpm}$ ,  $\Phi = 0,25$ )

Ces deux distributions sont quasiment similaires. La distribution obtenue en cuve agitée est légèrement plus resserrée par rapport à celle obtenue en mélangeur SMX, les diamètres minimum étant quasiment identiques mais le diamètre maximums étant plus

importants pour le cas du mélangeur statique. Dans le cas de la formulation choisie, l'utilisation des mélangeurs statique ne constitue donc pas un apport par rapport à la cuve agitée en ce qui concerne le resserrement de la granulométrie obtenue.

Pour une distribution granulométrique similaire, les deux techniques d'émulsification peuvent être comparées en termes de puissance dissipée et d'énergie dépensée par unité de masse de fluide.

Pour la cuve agitée, la puissance dissipée par unité de masse de fluide  $\epsilon_m$  peut être calculée d'après la puissance consommée par la turbine, donnée par :

$$P = N_p \rho_c N^3 D_t^5 \quad \text{IV-10}$$

Où  $N_p$  est le nombre de puissance, environ égal à 5,2 pour les turbines de Rushton en écoulement turbulent (Paul *et al.*, 2003).

L'énergie dépensée par unité de masse de fluide, est obtenue en multipliant la puissance dissipée par unité de masse de fluide par le temps caractéristique de l'opération, soit environ 30 minutes dans notre cas.

Pour le mélangeur statique, la puissance dissipée par unité de masse de fluide doit être multipliée par le temps de séjour, calculé par la relation suivante :

$$\tau = \frac{\epsilon V_{\text{mélangeur}}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{\epsilon AL}{Q_{\text{tot}}} \quad \text{IV-11}$$

Où A est la section du tube contenant le mélangeur.

Les différentes valeurs obtenues en termes de puissances dissipées et d'énergie dépensée sont présentées dans le tableau IV-9 ci-dessous.

Technique	Temps caractéristique (s)	P (W)	$\epsilon_m$ (W/kg)	E (J/kg)
Cuve agitée	1800	7,5	8,0	14325
Mélangeur SMX	0,06	9,0	1590	102

**Tableau IV-9 : Comparaison des performances énergétiques de la cuve agitée et du mélangeur SMX**

Les résultats montrent que la puissance dissipée par unité de masse de fluide est nettement plus importante pour le mélangeur statique. Mais la grandeur qui quantifie le coût énergétique de l'opération est l'énergie dissipée par unité de masse de fluide pour atteindre le résultat. Et de ce point de vue, le mélangeur statique est beaucoup plus intéressant que la cuve agitée.

Ce résultat s'explique par la répartition des zones de cisaillement dans les deux techniques comparées. En effet, le cisaillement est beaucoup mieux réparti dans le mélangeur statique par rapport à la cuve agitée où le cisaillement est localisé dans la zone située autour de l'agitateur. Dans le cas de la cuve agitée, le fluide passe donc une partie importante du temps dans des zones non cisailantes. L'équilibre entre rupture et coalescence nécessite dans plus de temps que dans le cas des mélangeurs statiques.

Ajoutons que même en considérant un temps caractéristique de quelques minutes pour la cuve agitée, le coût énergétique est toujours plus élevé par rapport au mélangeur statique. L'intérêt du mélangeur statique par rapport à la cuve agitée, du point de vue énergétique, réside donc dans l'homogénéité du cisaillement qu'ils offrent, et donc du temps très faible nécessaire à l'obtention d'un diamètre stable.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la première étape du procédé continu proposé pour l'encapsulation par polycondensation interfaciale. Les performances de l'émulsification en mélangeurs statiques ont été quantifiées en termes de tailles moyennes de gouttes obtenues, et de puissance moyenne dissipée. Les  $D_{32}$  obtenus sont compris entre 60  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ .

Dans l'optique du dimensionnement d'un équipement industriel, les paramètres physico-chimiques aussi bien que les paramètres hydrodynamiques et géométriques doivent être pris en compte afin de pouvoir prédire la taille des gouttes obtenues. Etant donné l'état de l'art concernant ce type d'opération, nous nous sommes concentrés sur l'influence des paramètres géométriques que sont le nombre d'éléments constituant le mélangeur ainsi que le design des mélangeurs. Il a ainsi été mis en évidence qu'un quasi équilibre entre les phénomènes de rupture et de coalescence était atteint au bout de dix éléments. Ce nombre d'élément a donc été retenu pour la mise en œuvre du procédé d'encapsulation. Par ailleurs, il a été démontré que les mélangeurs SMV et SMX plus permettaient d'atteindre des tailles de gouttes plus faibles que le mélangeur SMX pour un même coût énergétique.

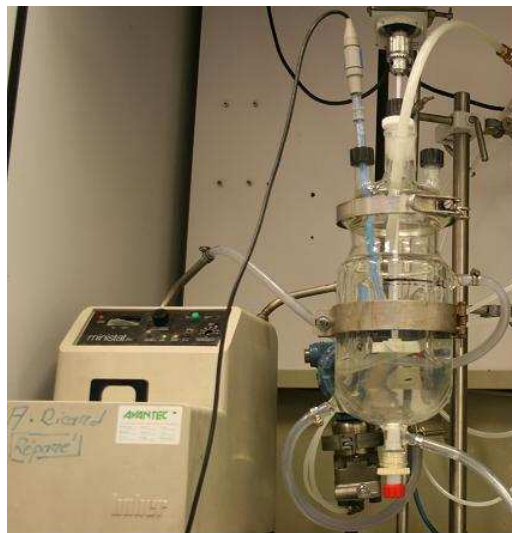
Cependant, les tailles de gouttes obtenues avec ces trois mélangeurs sont relativement proches en regard des tailles précisées dans la littérature pour d'autres mélangeurs. Même si les mélangeurs SMX et SMV sont bien différents, ils possèdent tous les deux des designs relativement fermés. Il aurait ainsi été intéressant de comparer les performances de ces mélangeurs à des designs plus ouverts tels que le modèle Kenics, le modèle Lightnin ou le modèle HEV. Dans la mesure où les tailles de gouttes recherchées varient selon l'application visée, cela aurait permis de présenter un plus large éventail de gammes de tailles de gouttes atteignables en fonction du design du mélangeur pour un même système eau/huile/tensioactif. Le mélangeur retenu pour la suite de cette étude est finalement le mélangeur SMX, qui est celui qui permet d'obtenir les répartitions granulométriques les plus resserrées, paramètre important pour la mise en œuvre de l'encapsulation.

Les résultats obtenus ont été corrélés avec succès à travers une corrélation du type de celle proposée par Middleman (1974) issue de la théorie de la turbulence de Kolmogoroff, en termes de nombres de Reynolds et de Weber. Une nouvelle corrélation a également été proposée en prenant en compte le nombre d'éléments constituant le mélangeur. Cette corrélation permet de compléter le nombre de paramètres généralement pris en compte lors de la modélisation de l'émulsification en mélangeurs statiques.

Enfin, si le choix des mélangeurs statiques est bien approprié dans le cadre d'un procédé continu, le gain énergétique représenté par cette technologie par rapport à la cuve agitée classique a également été mise en évidence à travers cette étude. En effet, le coût énergétique de l'opération est diminué d'un facteur de l'ordre de 100. Un autre avantage présenté par les mélangeurs statiques par rapport à la cuve agitée est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les phénomènes de rupture et coalescence qui correspond ici au temps de séjour dans le mélangeur constitué de 10 éléments. Dans la gamme de débits testés, ceci correspond à des temps caractéristiques compris entre 0,13 secondes et 0,03 secondes, ce qui est très faible par rapport aux temps d'émulsification généralement mis en œuvre en cuve agitée.

# CHAPITRE V

## MISE EN ŒUVRE DE L'ENCAPSULATION EN REACTEUR BATCH



Nous avons démontré dans le chapitre précédent que les mélangeurs statiques permettent de bien contrôler la taille des gouttes de l'émulsion. Avant de réaliser l'étape réactive du procédé en continu, il est nécessaire d'étudier la cinétique de la réaction, et de déterminer des temps caractéristiques de réaction, afin de pouvoir choisir et dimensionner le réacteur continu adéquat. Une telle étude ne peut être réalisée qu'en batch. L'étape d'émulsification est cependant mise en œuvre en mélangeur statique, le mélangeur alimentant le batch sur un temps très court. Ce procédé peut donc être qualifié de semi-continu.

Le fait de découpler le procédé pose néanmoins le problème du transport de l'émulsion du mélangeur vers le batch avant la réaction, qui ne doit en aucun cas perturber la distribution granulométrique des gouttelettes de l'émulsion. C'est pourquoi nous nous attachons à vérifier que cette distribution est conservée pendant la réaction, avant d'étudier la cinétique de la réaction.

Les réactions de polycondensation interfaciale sont des réactions relativement rapides, non exothermiques, et pouvant être mises en œuvre facilement à température ambiante. La nature hétérogène de ces réactions, ainsi que le nombre et la complexité des mécanismes mis en jeu, rendent la modélisation de ces réactions assez complexe. Cependant il est possible à partir des données expérimentales de déterminer la nature du mécanisme gouvernant la cinétique de réaction, et d'évaluer l'influence de différents paramètres sur cette dernière. Nous nous sommes intéressés à ces différents aspects ainsi qu'à la quantification de temps caractéristiques de la réaction.

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé treize expériences. Les conditions expérimentales correspondant à ces expériences sont récapitulées dans le tableau ci-dessous. Les  $D_{32}$  fournis correspondent aux diamètres moyens des gouttelettes d'émulsion sortant du mélangeur statique.

Pour toutes ces expériences la concentration en cyclohexane lors de l'étape d'émulsification est de 25% en volume. Pour l'étape d'encapsulation, la phase aqueuse est diluée dans le pied de cuve, c'est pourquoi nous précisons dans ce tableau les concentrations en capsules  $\Phi_{\text{capsules}}$  correspondant aux concentrations en phase dispersée lors de cette étape.

Les valeurs  $C_{\text{HMDI},0}$  et  $C_{\text{HMDA},0}$  sont les concentrations initiales en monomères dans leurs phases respectives, et le rapport  $R$  est le rapport molaire selon lequel sont introduits les deux monomères lors de l'étape d'encapsulation.

Enfin les grandeurs  $\delta$  et  $t_{95}$  correspondent respectivement aux valeurs d'épaisseurs de membrane estimées par un calcul (cf. partie I.A.3), et aux temps nécessaires pour convertir 95% de HMDA (cf. partie II. ).

Réf. exp.	$Q_{\text{émulsion}}$ (L/h)	Conditions d'agitation	$D_{32}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi_{\text{capsules}}$	$C_{\text{HMDI},0}$ (mol/L)	$C_{\text{HMDA},0}$ (mol/L)	$R = \frac{n_{\text{HMDI}}}{n_{\text{HMDA}}}$	$\delta$ (nm)	$t_{95}$ (s)
C1	485	Turbine 200 rpm	29	0,05	0,1480	0,0040	2	112	12
C2	600	Turbine 200 rpm	20	0,05	0,1800	0,0047	2	83	14
C3	600	Turbine 200 rpm	19	0,05	0,0888	0,0047	1	79	20
C4	600	Turbine 200 rpm	17	0,05	0,0560	0,0029	1	49	47
C5	485	Turbine 200 rpm	23	0,05	0,0760	0,0040	1	79	39
C6	485	Turbine 200 rpm	21	0,05	0,0760	0,0041	1	78	42
C7	485	Rushton 600 rpm	21	0,05	0,076	0,0041	1	78	-

C8	485	Turbine 200 rpm	21	0,10	0,0680	0,0077	1	69	41
C9	383	Turbine 200 rpm	30	0,05	0,0530	0,0028	1	81	73
C10	383	Turbine 200 rpm	32	0,05	0,0890	0,0048	1	141	58
C11 <sup>°,*</sup>	383	Turbine 200 rpm		0,05	0,0564	0,0188	1		
C12 <sup>°</sup>	383	Turbine 200 rpm		0,05	0,0564	0,0188	1		
C13 <sup>°,*</sup>	383	Turbine 200 rpm		0,05	0,0564	0,0188	1		

**Tableau V-1: Conditions expérimentales testées pour les expériences d'encapsulation en réacteur batch : ° deux monomères présents dès l'émulsification, \* échantillons de polymère analysés en DSC**

Nous avons mis en œuvre les réactions C5 et C6 dans les mêmes conditions expérimentales afin de vérifier la reproductibilité de la méthode pH-métrique pour acquérir les données sur la cinétique de la réaction de polycondensation.

Les expériences C1 et C5 ont été réalisées dans des conditions expérimentales identiques, sauf le rapport molaire R. Ces expériences nous permettront donc d'évaluer l'influence de la concentration initiale en monomère HMDI sur la cinétique. L'effet de la concentration initiale en monomère HMDA est étudiée à travers les expériences C3 et C4.

Nous évaluerons également l'influence de la taille des gouttes grâce aux données cinétiques issues des expériences C4 et C9.

Toutes les expériences ont été mises en œuvre avec une concentration en capsules de 5% en volume sauf l'expérience C8 à travers laquelle nous souhaitons étudier le comportement du système pour une concentration en capsules supérieure (10% volumique).

Enfin, nous avons testé au cours des expériences C11 à C13 la mise en présence des deux monomères dès l'étape d'émulsification.

## I. Caractérisation des microcapsules

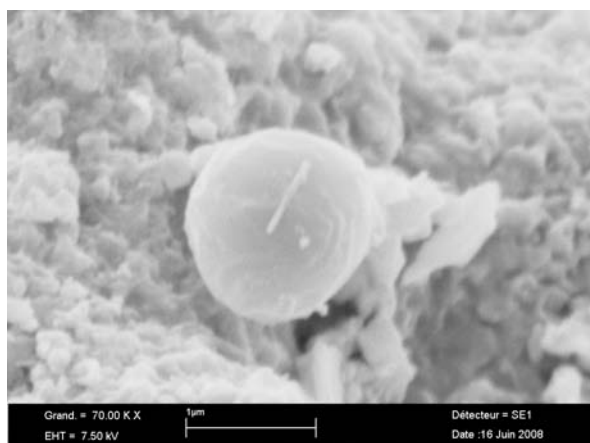
*Nous avons caractérisé certaines des propriétés des microcapsules obtenues dans le cadre de cette étude afin de vérifier les performances en termes de qualité de produit du procédé mis en œuvre ici en mode semi-continu. Dans un premier temps, nous avons analysé les propriétés granulométriques des microcapsules afin de vérifier que la distribution granulométrique des gouttes obtenues lors de l'étape d'émulsification est bien conservée pendant l'encapsulation. La morphologie des microcapsules est également observée grâce à des analyses MEB.*

*Enfin, nous avons quantifié certaines propriétés thermiques de la membrane obtenue grâce à des analyses DSC. Ces analyses permettent de nous assurer que la membrane des microcapsules obtenues par ce procédé possède bien les propriétés thermiques de la polyurée attendue.*

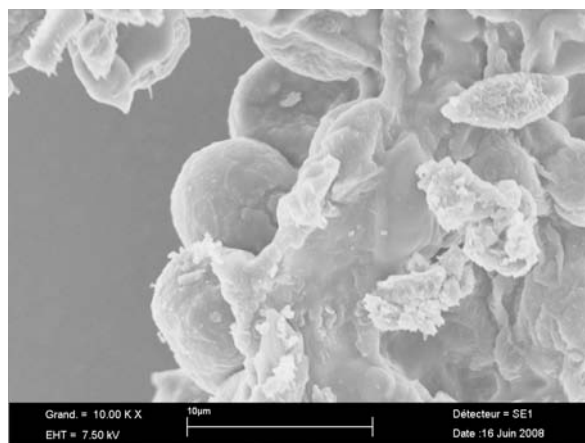
### I.A. Propriétés granulométriques des microcapsules

#### I.A.1) Morphologie des microcapsules

Suite à certaines expériences, des échantillons de microcapsules ont été analysés au MEB. Les deux figures ci-dessous présentent des exemples d'images que nous avons obtenues.



**Figure V-1 : Exemple d'image obtenue par analyse MEB des microcapsules**



**Figure V-2 : Exemple d'image obtenue par analyse MEB des microcapsules**

Sur la figure V-1 on peut observer une microcapsule dont le diamètre est de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ . Sur la figure V-2 on distingue une microcapsule dont le diamètre est d'environ 7  $\mu\text{m}$ . Ces deux microcapsules présentent une morphologie sphérique.

Si nous sommes parvenus à observer au MEB des microcapsules de faibles tailles, il n'a en revanche pas été possible d'observer des microcapsules de plus grandes tailles (de quelques dizaines de microns), de l'ordre de celles correspondant aux plus grandes tailles des distributions granulométriques que nous analyserons par la suite.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cet échec. Les microcapsules étant poreuses et le cyclohexane encapsulé étant volatile, il est possible que les plus grosses microcapsules se soient « vidées » de leur contenu durant la phase de séchage des échantillons, nécessaire avant chaque analyse au MEB classique. Les microcapsules « vides » se sont alors sans doute « dégonflées » et rassemblées, formant l'agglomérat que l'on observe sur la figure V-2.

Afin de remédier à ce problème de séchage des microcapsules, nous avons testé d'autres méthodes de préparation des échantillons. La première méthode consiste à inclure des microcapsules dans une résine, puis de les couper au microtome afin de pouvoir observer des « tranches » de microcapsules, et ainsi de déterminer leur diamètre et leur épaisseur. Cette méthode est pratiquée dans le domaine médical, et nécessite au préalable des passages par des bains d'alcool de degré de plus en plus élevé. Dans notre cas, les microcapsules n'ont pas résisté à un bain de 50° d'alcool.

Une seconde méthode consistait à observer les microcapsules en milieu aqueux, afin d'éviter l'évaporation du cyclohexane lors de la phase de séchage. Nous avons donc envisagé l'alternative du MEB environnemental, dans la mesure où le vide nécessaire pour les analyses est moins poussé que pour les analyses au MEB classique, permettant ainsi de conserver un certain taux d'humidité au niveau de l'échantillon. Lors de cette tentative, un phénomène de « dégazage » est survenu durant l'étape de pompage, entre 10 et 15 torrs. Tout l'échantillon a alors été détruit.

*Ces différents tests montrent que l'analyse au MEB de produits tels que les microcapsules n'est pas aisée, dans la mesure où il s'agit de structures inhomogènes en densité, la membrane solide renfermant un cœur liquide. Dans notre cas, la membrane est synthétisée à partir de monomères bifonctionnels. Il est donc probable que le polymère soit relativement poreux, et peu cristallin d'après la nature des monomères utilisés. Par ailleurs*

*la faible épaisseur de la membrane peut expliquer une certaine souplesse de cette dernière. L'emploi d'un monomère trifonctionnel, et/ou l'épaississement de la membrane via des quantités de monomères apportées plus importantes permettraient peut être de remédier à ces problèmes.*

## I.A.2) Distributions en tailles des microcapsules

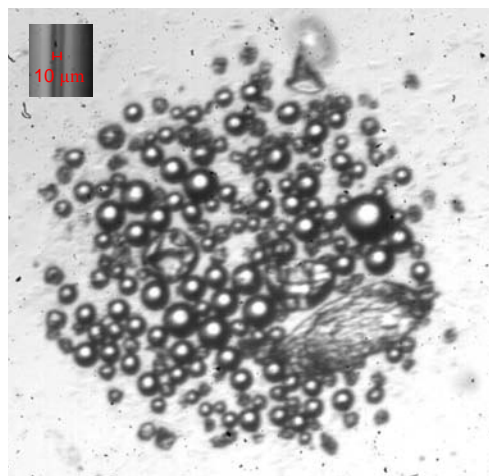
*Il est très important de vérifier que la distribution granulométrique des capsules obtenues en fin de procédé est la même que celle de l'émulsion dont elle est issue. Ceci permet de pouvoir écarter définitivement tout phénomène de coalescence des gouttes de l'émulsion lors du transport vers le batch, et d'agglomération ou de collage des capsules formées ou en formation dans le batch.*

### I.A.2.a Expériences à 5% volumique en microcapsules

*Morançais (1997), Legrand et al. (2001), et Das et al. (2005) ont étudié la dispersion liquide-liquide en mélangeur statiques SMX, et ont utilisé l'encapsulation pour déterminer la distribution granulométrique des gouttes instables obtenues en sortie de mélangeur. La polycondensation a lieu dès la sortie du mélangeur, et se poursuit dans un réacteur batch. Cette technique suppose que la distribution en taille des capsules soit identique à celle des gouttes de l'émulsion.*

C'est cette hypothèse que nous souhaitons vérifier en comparant pour chaque expérience la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion. De plus, nous analysons la distribution granulométrique des microcapsules à différents temps (durant la réaction, et en fin de réaction), afin de mettre en évidence un éventuel phénomène d'agglomération durant la réaction, dans la mesure où n'ou n'ajoutons aucun additif de type anticollant.

Sur la figure ci-dessous est présentée une image au microscope d'un échantillon de microcapsules obtenues lors de l'expérience C1.



**Figure V-3 : Image au microscope optique d'un échantillon de microcapsules obtenues lors de l'expérience C1 ( $D_{32} = 29 \mu\text{m}$  ;  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$ )**



Ces microcapsules présentent une forme sphérique, avec des tailles comprises entre 10 et 40 micromètres. La répartition en tailles de ces microcapsules est comparée ci-dessous à celle de l'émulsion dont elle est issue.

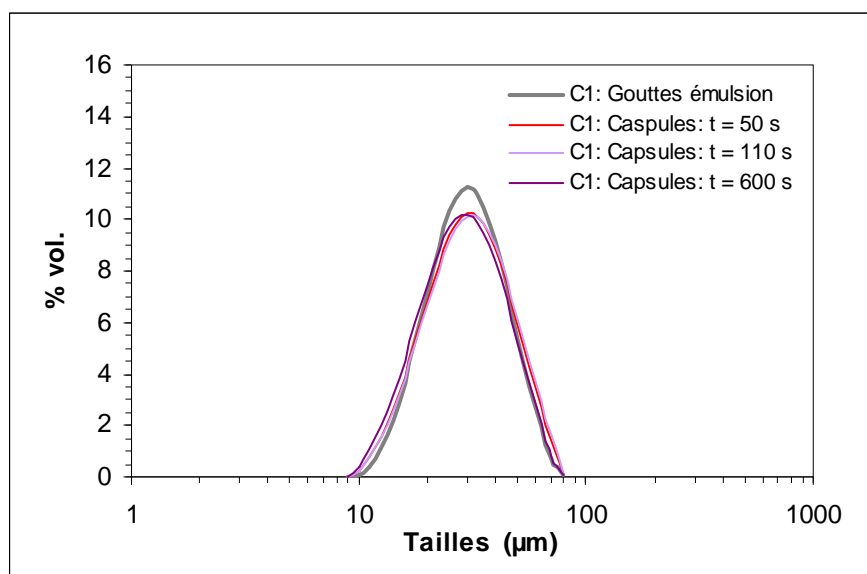


Figure V-4 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C1 ( $D_{32} = 29 \mu\text{m}$  ;  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$ )

Cette figure montre que la distribution en tailles des gouttelettes de l'émulsion, de type log-normale, est conservée lors de l'encapsulation, ainsi que l'étalement autour du diamètre moyen. Les tailles des microcapsules sont comprises entre 9 et 80 micromètres environ, ce qui est en accord avec celles observées au microscope optique. Nous récapitulons dans le tableau suivant les diamètres de Sauter caractéristiques des gouttelettes de l'émulsion ainsi que des microcapsules à différents temps de réaction.

Système caractérisé	Gouttes émulsion	Capsules, t = 50 s	Capsules, t = 110 s	Capsules, t = 600 s
$D_{32} (\mu\text{m})$	29,4	27,7	28,3	28,4

Tableau V-2 : Comparaison des diamètres de Sauter des différentes distributions granulométriques analysées pour l'expérience C1

La comparaison des diamètres de Sauter précisés dans le tableau ci-dessus confirment les observations faites d'après la Figure V-4. L'écart maximum entre le diamètre de Sauter caractérisant la population des gouttelettes de l'émulsion et celui caractérisant les capsules est d'environ 6%, ce qui est suffisamment faible pour considérer que le diamètre moyen est conservé.

Précisons qu'à  $t = 600 \text{ s}$ , l'on se situe dans le domaine où le pH de la phase continue ne diminue plus ( $\text{pH} = 7,22$ , cf. partie II.A). Ceci suggère que la conservation de la granulométrie de l'émulsion est assurée jusqu'à la fin de la réaction.

Nous vérifions également que la granulométrie de l'émulsion est conservée durant l'étape d'encapsulation pour toutes les autres expériences pour lesquelles la concentration en capsules est de 5% en volume (soient toutes les expériences, hormis l'expérience C8 et les expériences C11 à C13 qui seront traitées par la suite). Les résultats sont présentés en annexes 1 à 8. Pour les expériences C2, C4 et C9, des pics situés vers les grandes tailles apparaissent

sur certaines distributions, mais sont dus à des bulles de gaz qui sont parfois entraînées avec les gouttelettes ou microcapsules.

*Dans cette partie, nous avons démontré que la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion est conservée durant l'étape de polycondensation, dans les cas où la concentration en microcapsules est la plus faible ( $\Phi = 0,05$ ). Or d'un point de vue production, il est toujours intéressant de pouvoir travailler en milieu le plus concentré possible, sans modifier la qualité du produit. C'est pourquoi nous avons réalisé une expérience avec une concentration en microcapsules de 10% en volume (expérience C8). Nous décrivons les résultats obtenus en termes de distribution granulométrique dans la partie suivante.*

#### I.A.2.b Expériences à 10 % volumique en microcapsules

*Pour toutes les expériences réalisées à 5% volumique en capsules (expériences C1 à C7, C9 et C10), nous n'avons observé à l'œil nu aucun phénomène d'agrégation (dû à des forces de cohésions de nature physique ou physico-chimique) ou d'agglomération (dû à l'apparition de ponts cristallins ou polymérique) des capsules maintenues sous agitation. La conservation de la granulométrie de l'émulsion pendant l'encapsulation démontrée précédemment (cf. Partie I.A.2.a) confirme cette observation.*

En revanche, lors de l'expérience C8, à même vitesse et mobile d'agitation que lors des autres tests, on observe clairement à l'œil nu, au bout d'environ 9 minutes, la formation d'« agglomérats » de capsules. La figure ci-dessous illustre l'évolution de la distribution granulométrique des capsules au cours du temps, qui est comparée à la distribution granulométrique de l'émulsion.

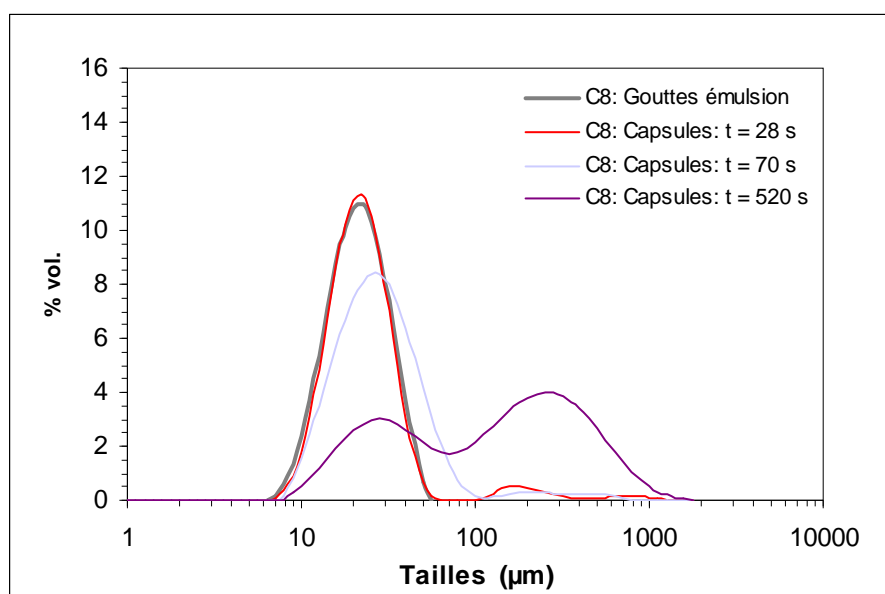


Figure V-5 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C8

Le prélèvement de capsules effectué à  $t = 28$  secondes ( $\text{pH} = 10,63$ ) correspond à une conversion en HMDA d'environ 90% (cf. partie II.A). On observe alors déjà l'apparition d'un second pic dans la distribution granulométrique des capsules par rapport à celle de l'émulsion. Ce second pic gagne en importance relative par la suite, comme on peut le constater au niveau

des prélèvements effectués respectivement à  $t = 70$  secondes ( $\text{pH} = 9,97$ ) et à  $t = 520$  secondes ( $\text{pH} = 9,47$ ). Précisons que ces deux derniers prélèvements correspondent à des conversions en HMDA supérieures à 95%.

L'évolution de la distribution granulométrique des capsules au cours du temps peut être expliquée par une agglomération (formation de ponts polymériques) irréversible des capsules en formation et / ou nouvellement formées. L'hypothèse d'une coalescence des gouttes de l'émulsion durant leur transport vers le réacteur peut être rejetée dans la mesure où le pic principal de la distribution granulométrique des capsules à  $t = 28$  secondes est quasiment superposé à celui représentant la distribution granulométrique de l'émulsion.

*Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'influence de la concentration en microcapsules sur l'apparition du phénomène d'agglomération de ces dernières. Dans la littérature (Choi et al., 1991 ; Siddhan et al., 2007), l'apparition de ce phénomène est également attribuée à l'hydrodynamique du réacteur de polycondensation. Une vitesse d'agitation trop élevée a en effet pour conséquence une augmentation de la probabilité de rencontre des capsules.*

*Lors de la mise en œuvre de la réaction en continu, il sera donc intéressant de voir si des conditions hydrodynamiques plus favorables peuvent permettre d'augmenter la concentration en microcapsules sans qu'elles ne s'agglomèrent.*

### I.A.3) Estimation de l'épaisseur de la membrane des microcapsules

Dans le cadre de la caractérisation des microcapsules, il est intéressant de pouvoir préciser l'épaisseur des microcapsules, notamment pour mieux prédire les vitesses de libération des principes actifs. Si nous ne sommes pas parvenus à évaluer cette dernière expérimentalement par analyse MEB (via la coupe de microcapsules au microtome), nous pouvons en revanche l'estimer par le calcul, à travers l'expression suivante, en faisant l'hypothèse que la totalité du HMDA est consommé, et en assimilant la taille de toutes les capsules au diamètre moyen  $D_{32}$  caractérisant leur distribution granulométrique :

$$\delta = \frac{V_{polym}}{nb_{gouttes} \cdot S_{goutte}} = \frac{(M_{HMDI} + M_{HMDA}) \cdot \alpha \cdot V_C \cdot C_{HMDA,0} \cdot D_{32}}{6 \cdot \rho_{polym} \cdot V_D} \quad \text{V-1}$$

Où  $\delta$  est l'épaisseur de la membrane,  $M_{HMDI}$  et  $M_{HMDA}$  les masses molaires respectives des deux monomères,  $\rho_{polym}$  la densité du polymère, et  $\alpha$  son taux de gonflement, défini comme le rapport du volume de polymère gonflé par la phase aqueuse au volume de polymère non gonflé.

Pour la densité du polymère, nous prenons la valeur de  $1000 \text{ kg.m}^{-3}$  proposée par Yadav *et al.* (1990) pour le cas du polymère polyurée synthétisé à partir du HMDI et du HMDA. Concernant le taux de gonflement, nous ne disposons pas de valeur numérique pour caractériser notre polymère. Pour exemple, Pearson et Williams précisent une valeur de  $\alpha$  de 1,6 pour un polymère obtenu à partir d'un isocyanate et d'un diol. Dans la mesure où nous ne disposons pas d'une valeur de  $\alpha$ , nous prendrons une valeur égale à 1, ce qui revient à ne pas prendre en compte le gonflement. Nous calculons alors des valeurs sous-estimées d'épaisseur de membranes, et obtenons des valeurs comprises entre 50 et 140 nm pour les conditions expérimentales testées.

## I.B. Propriétés thermiques des microcapsules

Suivant l'utilisation du polymère synthétisé, il est important de connaître ses propriétés thermiques telles que la température de transitions vitreuse, la température de fusion, etc.... Dans cette partie nous caractérisons certaines propriétés thermiques du polymère obtenu à travers des analyses DSC.

Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature (cf. Yadav *et al.*, 1996 a), la même méthode expérimentale a été choisie. Il s'agit d'une méthode classique consistant en une montée en température, à 10°C / min, ici de 25 à 400°C.

Le thermogramme obtenu lors de l'analyse DSC d'un échantillon de polymère issu de l'expérience C13 est présenté ci-dessous. Celui obtenu lors de la même analyse sur un échantillon issu de l'expérience C11 est présenté en annexe 9.

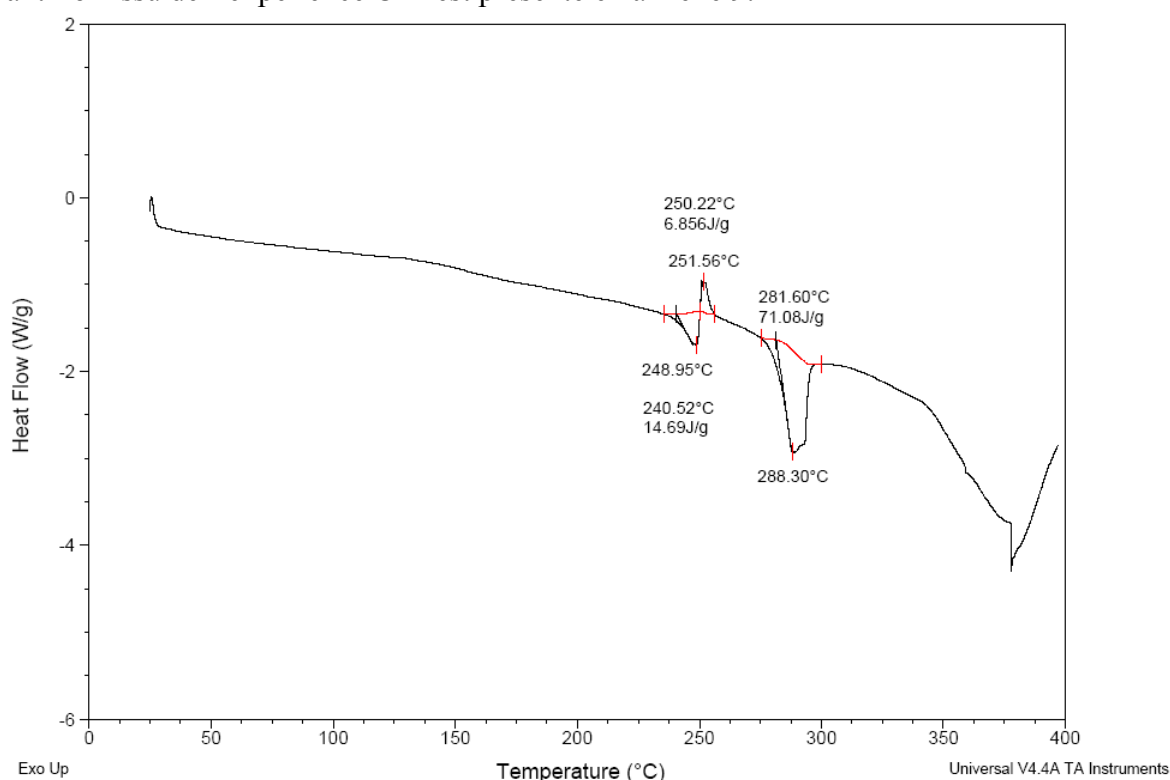
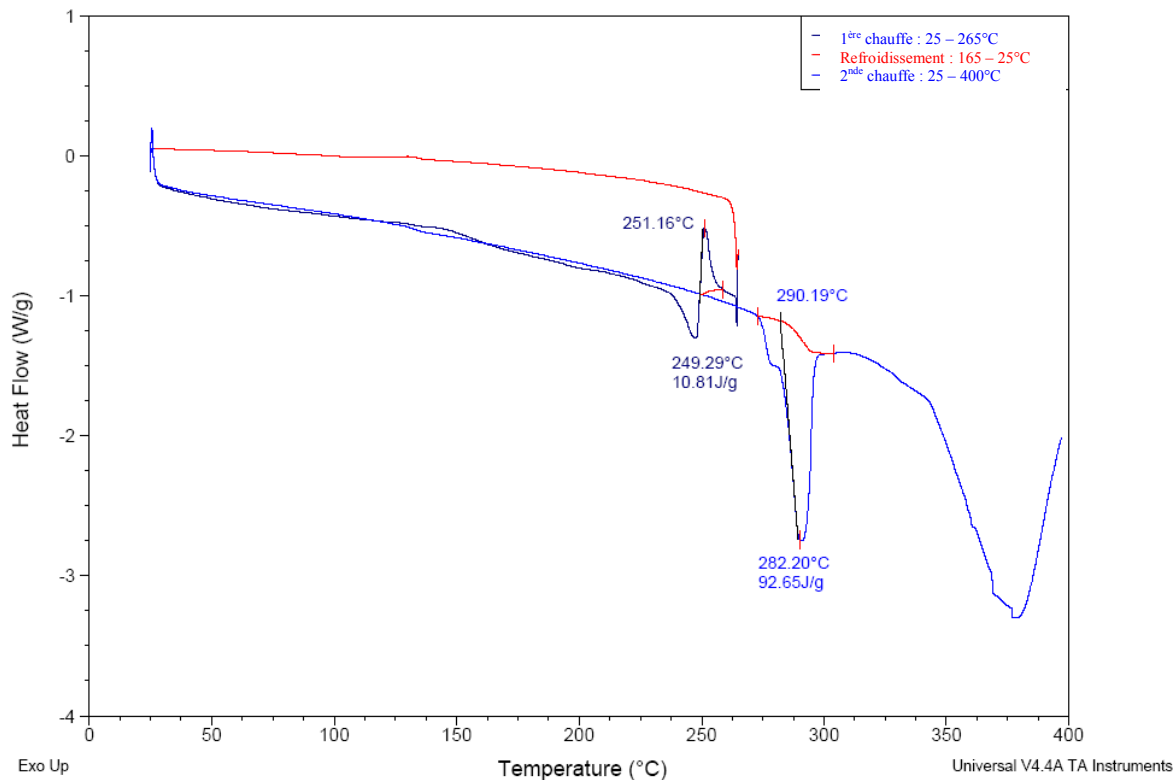


Figure V-6: Thermogramme d'un échantillon de polymère obtenu lors de l'expérience C13

Ce thermogramme présente un point de fusion à environ 288°C, avec une chaleur de fusion de 71 J/g. Il montre également un pic endothermique vers 249°C, et un pic exothermique vers 251°C. Ce thermogramme est en bon accord avec les résultats obtenus par Yadav *et al.* (1996 a) qui étudient les propriétés du polymère polyurée synthétisé à partir des mêmes monomères que ceux employés dans le cadre de notre étude.

Le premier pic endothermique situé vers 249°C correspond à la fusion des impuretés formées durant la polymérisation. Le pic exothermique vers 251°C est probablement une étape de cristallisation au cours de laquelle les chaînes du polymère se réarrangent sous la forme d'une structure la plus ordonnée possible.

Pour tester ces hypothèses, nous avons réalisé une analyse DSC supplémentaire consistant à chauffer l'échantillon jusqu'à 265°C afin de passer ces deux premiers pics, à le refroidir jusqu'à température ambiante, puis à le chauffer à nouveau jusqu'à 400°C selon la procédure habituelle. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure ci-dessous.



**Figure V-7 : Thermogramme issu de l'analyse DSC d'un échantillon de polymère issu de l'expérience C13 mettant en évidence la nature des pics endothermique et exothermique vers 249°C et 251°C**

Ce thermogramme montre que les deux pics endothermique (vers 249°C) et exothermique (vers 251°C) ont disparu lors de la seconde étape de chauffe. Ceci confirme l'hypothèse que le pic observé précédemment vers 251°C correspond à une étape de cristallisation.

*Dans cette partie nous avons quantifié certaines propriétés thermiques du polymère, démontrant comme le précisent Yadav et al. (1996 a) que le polymère obtenu est de type thermoplastique à haut point de fusion. Ces propriétés nous permettent de vérifier la qualité du produit obtenu lors de la mise en œuvre du procédé en batch.*

## II. Traitement des résultats cinétiques

*Le but de cette étude est de comprendre la cinétique de la réaction étudiée. L'acquisition de références de temps de réaction nous permettra par la suite de dimensionner le réacteur choisi pour mettre en œuvre le procédé en continu. Outre l'estimation de temps de réaction, nous déterminons dans cette partie l'influence de certains paramètres (concentrations initiales en monomères, taille des gouttelettes d'émulsion) sur la cinétique de réaction.*

*Avant d'évaluer l'influence de ces paramètres sur la cinétique de réaction, nous avons dans un premier temps vérifié la fiabilité de la technique expérimentale choisie pour acquérir les données sur la cinétique de réaction. Puis nous avons abordé la question du mécanisme contrôlant la cinétique de réaction. Cette question est primordiale dans le cadre de l'intensification des procédés dans la mesure où il est parfois possible d'accélérer les réactions en améliorant certains phénomènes de diffusion.*

## II.A. Fiabilité de la technique expérimentale de suivi de la cinétique de la réaction

Dans le but d'évaluer la reproductibilité de la méthode employée pour étudier la cinétique de réaction, nous avons réalisé deux expériences dans des conditions expérimentales identiques (expériences C5 et C6).

La figure ci-dessous illustre l'évolution temporelle du pH au cours de ces deux expériences. Dans les deux cas, l'évolution du pH est la même, même si l'on note un léger écart au niveau de la traînée, à partir d'environ 220 secondes après le début de la réaction (écart supérieur à 2% à partir de 220 secondes).

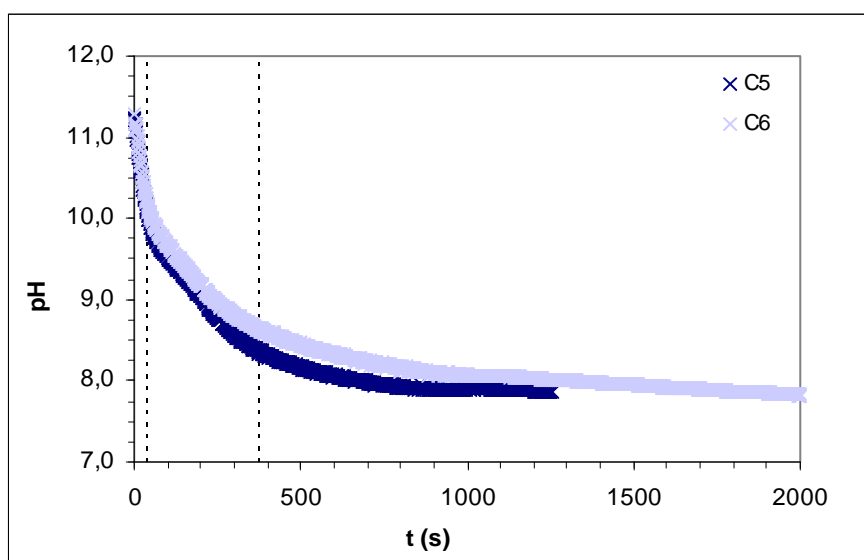


Figure V-8 : Evolution temporelle du pH lors des expériences C5 et C6

Sur cette figure, on observe que le pH chute d'abord rapidement (jusqu'à environ 50 secondes), puis le pH évolue plus lentement (jusqu'à 400 secondes), enfin un nouveau changement de pente est observé après 400 secondes. Les différentes portions de ces courbes seront explicitées par la suite (cf. partie II.B).

A partir des données expérimentales  $\text{pH} = f(t)$ , il est possible de remonter à des tracés représentant  $X_{\text{HMDA}} = f(t)$ , la conversion en amine étant liée à la diminution du pH depuis sa valeur initiale  $\text{pH}_0$  de la manière suivante :

$$C_{\text{HMDA}} = A \cdot C_h^{-p} \quad \text{V-2}$$

Où  $C_h$  est la concentration en ions hydrogène, et A et p des constantes déterminées lors de l'étape d'étalonnage (cf. Chapitre II).

D'où :

$$X_{\text{HMDA}} = \frac{C_{\text{HMDA},0} - C_{\text{HMDA}}}{C_{\text{HMDA},0}} = 1 - \left( \frac{h}{h_0} \right)^{-p} = 1 - 10^{(p\text{H}_0 - \text{pH})p} \quad \text{V-3}$$

Dans notre étude, la gamme de concentrations initiales en HMDA ( $0,0029 \text{ mol.L}^{-1}$  –  $0,0077 \text{ mol.L}^{-1}$ ) correspond à des  $\text{pH}_0$  compris entre 11,50 et 11,12. D'après la gamme de pH prise en compte lors de l'étalonnage (cf. chapitre II), il sera alors possible de quantifier le temps nécessaire pour atteindre des conversions en HMDA allant de 0,95 à 0,98. Dans la suite

de cette étude, nous précisons les valeurs de  $t_{95}$  correspondant au temps nécessaire pour atteindre une conversion en HMDA de 95%.

Sur la figure ci-dessous nous présentons l'évolution temporelle de  $X_{\text{HMDA}}$  pour les expériences C5 et C6, durant les 60 premières secondes de la réaction. Au delà de 60 secondes, le pH diminue pour atteindre des valeurs non incluses dans la droite d'étalonnage donnant le pH en fonction de  $C_{\text{HMDA}}$ . On observe sur cette figure une bonne reproductibilité entre les deux suivis cinétiques. Le  $t_{95}$ , est respectivement de 39 et 42 secondes pour les expériences C5 et C6, ce qui représente un écart relativement faible de 7%.

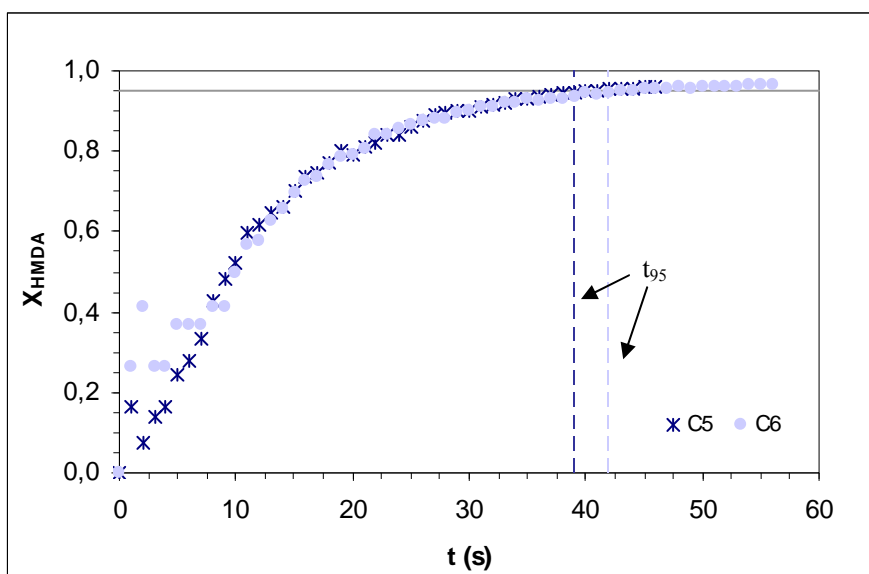


Figure V-9 : Evolution temporelle de  $X_{\text{HMDA}}$  lors des expériences C5 et C6

#### Remarque sur le temps de mélange de l'émulsion au pied de cuve

Sur la figure V-9, on observe des fluctuations de  $X_{\text{HMDA}}$  durant les 10 premières secondes, en particulier pour l'expérience C6. Ces fluctuations sont dues à l'homogénéisation de l'émulsion et du pied de cuve. En effet, nous avons estimé expérimentalement le temps nécessaire pour homogénéiser l'aspect blanc opaque caractérisant l'émulsion dans toute la cuve à environ 10 secondes.

Il est également possible d'estimer le temps de mélange  $t_m$  par la corrélation suivante proposée par Nienow (1997) :

$$N \cdot t_m = 5,3 \cdot N_p^{-1/3} \cdot \left(\frac{D}{T}\right)^{-2} \quad \text{V-4}$$

Où  $N$  est la vitesse de rotation du mobile,  $D$  le diamètre du mobile (égal ici à 0,045m) et  $T$  le diamètre de la cuve (égal ici à 0,10 m). Cette corrélation est valable en régime turbulent et fiable à plus ou moins 10%. Elle donne pour une vitesse d'agitation de 200 rpm avec un nombre de puissance égal à 1,5, un temps de mélange égal à 7 secondes. La valeur estimée expérimentalement est donc bien en accord avec cette valeur.

Pendant cette période, le signal mesuré par la sonde de pH est donc perturbé par la non-homogénéité du système.

Les expériences C5 et C6 ont donc permis de mettre en évidence la relativement bonne reproductibilité de la méthode de suivi cinétique par pH-métrie pour la détermination du  $t_{95}$ . Les valeurs de ces  $t_{95}$  sont précisées dans le tableau V-1.

## II.B. Régime de réaction

Les réactions de polycondensation interfaciale sont des réactions hétérogènes. Par ailleurs, plusieurs mécanismes sont susceptibles d'influer sur la cinétique de réaction, et en particulier la réaction chimique ainsi que la diffusion du monomère initialement en phase aqueuse à travers la membrane, en supposant que la réaction a bien lieu du côté organique de l'interface. La question des mécanismes régissant la cinétique apparente de la réaction est encore peu discutée.

L'objectif de cette partie est de déterminer les phénomènes contrôlant la cinétique apparente de la réaction à travers l'analyse de l'évolution temporelle du pH de la phase continue contenant le monomère HMDA.

Nous avons réalisé les expériences C5 et C1 dans des conditions expérimentales identiques ( $C_{\text{HMDA},0} = 0,0040 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$ ,  $D_{32} \approx 25 \text{ }\mu\text{m}$ ), hormis la concentration initiale en HMDI. En effet, le rapport molaire  $R = n_{\text{HMDI}} / n_{\text{HMDA}}$  est respectivement de 1 et de 2 pour les expériences C5 et C1. Les évolutions temporelles du pH durant ces deux expériences sont présentées sur la figure ci-dessous.

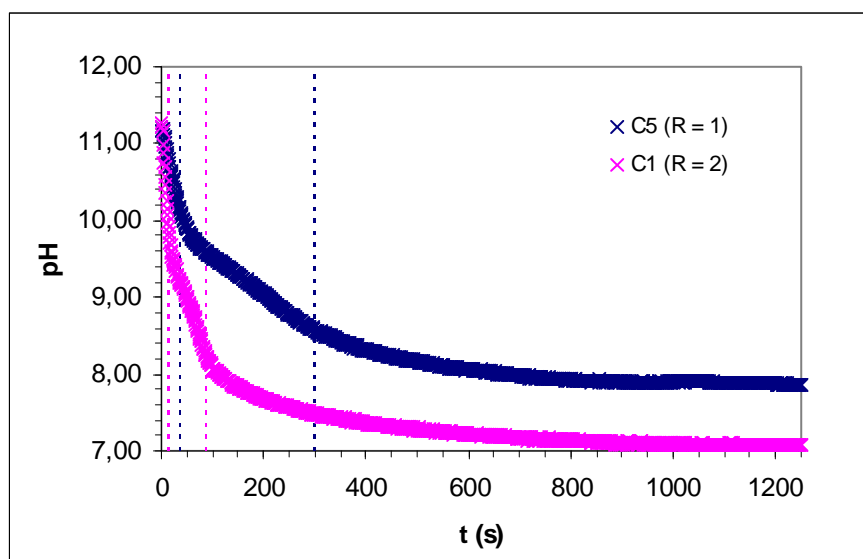


Figure V-10 : Influence du rapport molaire  $R = n_{\text{HMDI}} / n_{\text{HMDA}}$  sur la cinétique apparente de réaction concernant les expériences C5 et C1, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs :  $C_{\text{HMDA},0} = 0,0040 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$ ,  $D_{32} \approx 25 \text{ }\mu\text{m}$

Ces deux courbes présentent respectivement deux changements d'allure. Le premier changement correspond à un pH proche de 10 (10 pour  $R = 1$  à environ 40 secondes et 9,8 pour  $R = 2$  à environ 15 secondes) qui correspond à la valeur du  $\text{pKa}_2$  de l'hexaméthylène diamine, dibase possédant deux  $\text{pKa}$  ( $\text{pKa}_1 = 11,1$  et  $\text{pKa}_2 = 10,0$ ).

Puis un second changement d'allure de la courbe intervient, pour l'expérience C5 à  $R = 1$  aux alentours de 300 secondes et un pH de 8,57 et pour l'expérience C1 à  $R = 2$  aux alentours de 90 secondes et un pH de 8,21. Au-delà de ces valeurs de pH les deux courbes présentent des profils parallèles tendant vers des valeurs asymptotiques de pH. Si le premier



changement peut être attribué au  $pK_{a2}$  de l'hexaméthylène diamine, en revanche le second est certainement dû à un changement de régime de réaction.

Étant donné que la cinétique apparente de la réaction est plus rapide jusqu'au second changement du profil temporel de pH dans le cas où  $R = 2$ , autrement dit à plus forte concentration initiale en isocyanate, il est probable que le mécanisme gouvernant la cinétique apparente de la réaction soit dans cette zone la réaction chimique. Puis il est probable que la diffusion de l'amine à travers la membrane entre en jeu, la cinétique apparente étant alors soit contrôlée uniquement par ce phénomène ou bien par les deux à la fois (réaction chimique et diffusion de l'amine à travers la membrane). Il est important de souligner que les  $t_{95}$  pour ces deux expériences sont respectivement de 12 et 39 secondes pour les expériences C1 ( $R = 2$ ) et C5 ( $R = 1$ ). Ainsi la majeure partie de l'amine est convertie alors que la cinétique apparente de la réaction est contrôlée par la réaction chimique.

Une compréhension plus détaillée de la cinétique de réaction nécessiterait la modélisation de cette dernière en considérant au moins une réaction de polymérisation multi-étapes ainsi que la séparation des phases.

Enfin, la figure V-11 montre que le pH atteint au niveau de l'asymptote est d'environ 7,87 au bout d'environ 1200 secondes pour l'expérience C5, contre environ 7,10 au bout d'environ 880 secondes pour l'expérience C1. Sur la totalité des expériences que nous avons réalisées, il apparaît que lorsque le HMDA est le monomère limitant ( $R=2$ , expériences C1 et C2), ce dernier est complètement consommé (le pH se stabilisant à une valeur proche de 7 en fin de réaction), alors qu'il ne l'est pas quand  $R = 1$  (le pH se stabilisant à une valeur proche de 8 en fin de réaction).

Ce résultat est en accord avec les observations de Wagh *et al.* (2009). En effet, ces derniers expliquent que trois formes d'oligomères sont généralement formées durant ce type de réactions de polymérisations : des oligomères possédant deux terminaisons amines, des oligomères possédant deux terminaisons isocyanates, et des oligomères possédant une terminaison amine et une terminaison isocyanate. Or dans ce type de réactions de polymérisation, les comportements observés montrent une prédominance des oligomères possédant deux terminaisons isocyanates. Ceci traduit un excès de groupements isocyanate ayant réagi par rapport aux groupements amines, et explique l'épuisement du monomère isocyanate avant le monomère amine. Ce phénomène renforce l'hypothèse selon laquelle la réaction a lieu du côté organique de l'interface où se trouve initialement l'isocyanate.

*Les résultats décrits dans cette partie nous ont permis d'évaluer de manière qualitative le rôle des concentrations en monomères sur la cinétique apparente de réaction. La cinétique apparente est ainsi contrôlée par la réaction chimique sur la majeure partie de la plage de conversion en amine (jusqu'à des conversions en amine d'environ 95%). La cinétique apparente est ensuite contrôlée, au moins partiellement, par la diffusion de l'amine à travers la membrane.*

*Par ailleurs les résultats obtenus montrent que l'amine n'est pas totalement consommée lorsqu'elle n'est pas introduite initialement en défaut.*

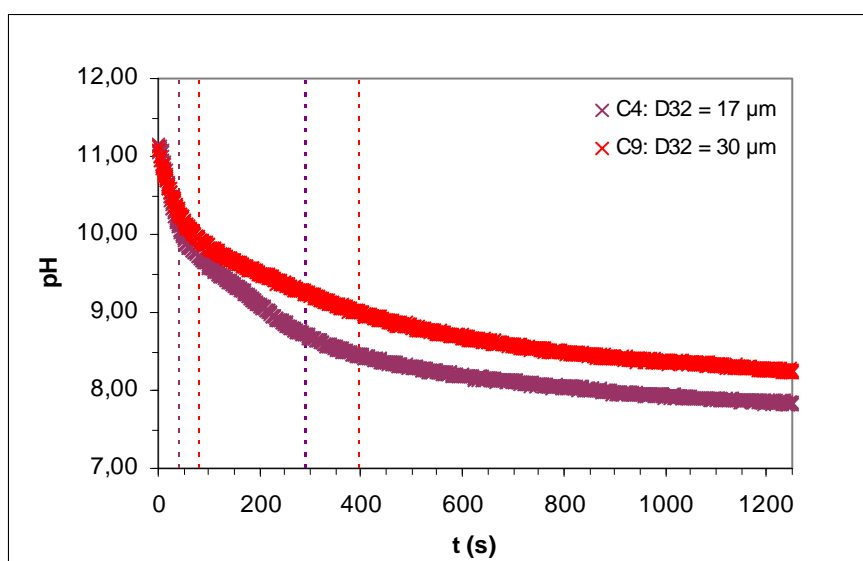
*Enfin, si les données cinétiques obtenues nous permettent de quantifier aisément le temps nécessaire pour convertir 95% d'amine, il est plus délicat de pouvoir préciser le temps exact pour terminer la réaction, dans la mesure où la fin de cette dernière est en partie contrôlée par le mécanisme lent de diffusion de l'amine à travers la membrane. Nous pouvons simplement estimer le temps nécessaire pour atteindre un pH stabilisé, qui d'après l'ensemble des résultats obtenus, est de l'ordre de 10 à 20 minutes.*

## II.C. Influence de différents paramètres sur la vitesse de réaction

### II.C.1) Influence de la taille des microcapsules

*Si l'on souhaite proposer un procédé permettant de produire des microcapsules en continu, en contrôlant leur taille via l'étape d'émulsification, il est important de vérifier la dépendance de la cinétique apparente d'encapsulation vis-à-vis de la taille de gouttes. En effet, cet aspect devra être pris en compte pour le dimensionnement de réacteurs continus d'encapsulation en fonction de la gamme de taille de microcapsules souhaitée.*

Nous avons mis en œuvre les expériences C4 et C9 dans les mêmes conditions expérimentales ( $R = 1$  ;  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$  ;  $C_{\text{HMDA},0} = 0,0028 \text{ mol.L}^{-1}$ ), à l'exception de la taille moyenne des gouttes d'émulsion. Les évolutions du pH pour ces expériences sont comparées sur la figure suivante.



**Figure V-12 : Influence de la concentration initiale en monomères sur la cinétique apparente de réaction concernant les expériences C4 et C9, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs :  $R = 1$  ;  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$  ;  $C_{\text{HMDA},0} = 0,0028 \text{ mol.L}^{-1}$**

Les  $D_{32}$  correspondant aux populations de gouttelettes obtenues lors des expériences C4 et C9 sont respectivement de 17 et 30  $\mu\text{m}$ . L'écart entre ces deux diamètres moyens est donc significatif. Les profils des vitesses de diminution du pH pour ces deux expériences sont quasiment superposés durant les premiers instants de l'expérience, jusqu'à environ 50 secondes et au premier changement de allure de la courbe dû au  $\text{pKa}_2$  de l'amine. Puis la cinétique apparente de la réaction est plus rapide dans le cas de l'expérience C4 pour laquelle la taille moyenne des capsules est la plus faible. Le  $t_{95}$  correspondant à cette expérience est d'environ 47 secondes, contre environ 73 secondes pour l'expérience C9.

La taille des gouttes étant plus petite pour le cas de l'expérience C4, il en résulte une aire interfaciale plus grande. Or dans les deux cas les quantités de monomères mises en jeu

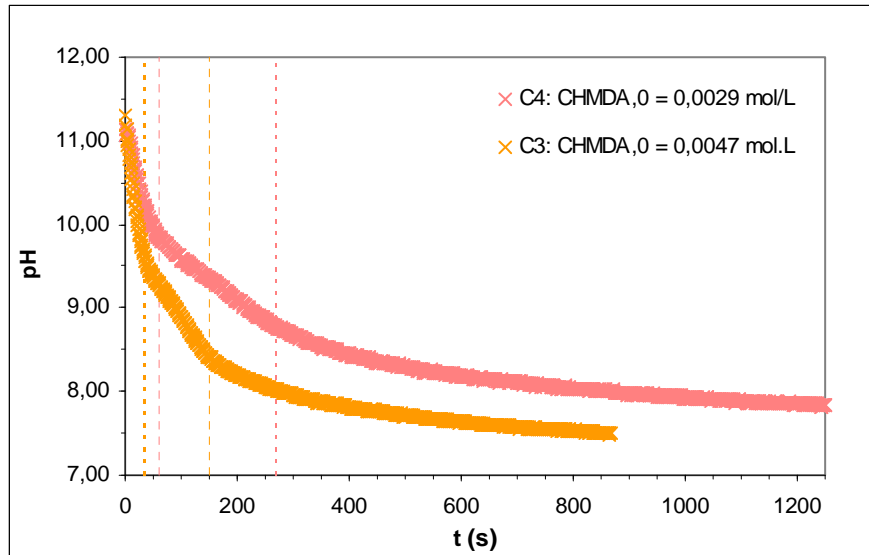
sont identiques, donc l'épaisseur finale de la membrane est plus fine pour le cas des plus petites gouttes : 49 nm contre 80 nm pour les plus grosses gouttes. La résistance à la diffusion de l'amine à travers la membrane est donc plus importante dans le cas des plus grosses gouttes, ce qui explique que la cinétique apparente correspondant à cette réaction soit plus lente en fin de réaction.

*En comparant les résultats obtenus pour des tailles moyennes de gouttes d'émulsion de 17  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ , nous avons démontré l'influence de la taille des gouttes sur la cinétique d'encapsulation. En effet, cette dernière est d'autant plus lente que le diamètre moyen des gouttes est élevé, à concentrations initiales en monomères égales.*

## II.C.2) Influence de la concentration initiale en monomères

*Lors de la réaction de polycondensation, la quantité de polymère formé dépend du nombre de moles de monomère limitant mises en jeu. Or de la quantité de polymère formé dépend en partie l'épaisseur de la membrane des microcapsules, cette dernière dépendant également de la nature des monomère choisis, de la densité de réticulation, ainsi que du taux de cristallinité du polymère. C'est pourquoi il nous est apparu important d'évaluer l'impact de la concentration en monomères sur la cinétique de réaction.*

Nous avons réalisé les expériences C3 et C4 dans les mêmes conditions expérimentales, à l'exception de la concentration initiale en HMDA. Sur la figure ci-dessous nous comparons les évolutions du pH pour ces deux expériences.



**Figure V-3 : Influence de la concentration initiale en monomères sur la cinétique apparente de réaction concernant les expériences C4 et C3, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs :  $R = 1$  ;  $\Phi_{\text{capsules}} = 0,05$  ;  $D_{32} \approx 20 \mu\text{m}$**

Les résultats de ces deux expériences montrent que la cinétique apparente de réaction est plus rapide lorsque les concentrations initiales en monomères sont plus élevées (expérience C3), et ce dès les premiers instants de la réaction. Or nous avons démontré précédemment (cf. partie II.B) que la vitesse de réaction est contrôlée par la réaction chimique jusqu'à des conversions en amine assez élevées. Nous avons également mis en évidence que la vitesse de polycondensation dépend de la concentration en isocyanate.

Les résultats présentés ici nous permettent de compléter cette analyse, en démontrant que la vitesse apparente de réaction est d'autant plus rapide que la concentration initiale en monomères est élevée. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Yadav *et al.* (1996 b), Dhupal *et al.* (2008) et Wagh *et al.* (2009).

### III. Emulsification et encapsulation simultanées

Dans les cas où les deux étapes de l'encapsulation par polycondensation interfaciale sont réalisées en batch, le temps caractéristique de l'étape d'émulsification est généralement de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes selon la technique employée, et la taille de gouttes souhaitée.

Dans notre cas, l'émulsification est mise en œuvre en mélangeur statique, et le temps caractéristique de l'opération correspond au temps de séjour du fluide dans le mélangeur. Dans le chapitre IV nous avons montré qu'en opérant en régime turbulent, une distribution granulométrique « stable » est obtenue au bout d'environ 10 éléments mélangeurs (SMX, SMX plus ou SMV). Dans la gamme de débit testés pour le mélangeur SMX (200 à 600 L/h), il en résulte des temps de séjour très courts : 0,11 à 0,04 secondes.

Ainsi dans le cas de la mise en œuvre de l'étape d'émulsification en mélangeur statique, les temps caractéristiques relatifs aux deux étapes sont très différents, le rapport entre les deux étant de l'ordre de quelques milliers à quelques dizaines de milliers. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de tester la mise en œuvre simultanée de ces deux opérations.

En pratique, les deux monomères sont mis en présence dès l'étape d'émulsification, et nous avons laissé la réaction se poursuivre dans le batch. L'émulsification a été mise en œuvre avec un débit total de 383 L/h, et une concentration en phase dispersée de 25% en volume. Afin d'éviter tout phénomène d'agglomération des capsules dans le réacteur, le système a été dilué dans de la phase aqueuse dans le batch, afin de diminuer la concentration en capsules à 5% en volume, comme lors des expériences précédentes. Le milieu dans le batch a été maintenu en suspension via le même dispositif d'agitation que pour les expériences précédentes. Enfin, l'émulsification a été mise en œuvre à température ambiante ( $\approx 21^\circ\text{C}$ ), et la réaction a été poursuivie dans le batch thermostaté à  $25^\circ\text{C}$  (expériences C11 à C13).

La figure ci-dessous illustre pour l'expérience C11 la comparaison de la distribution granulométrique du milieu en sortie de réacteur et des microcapsules dans le réacteur à différents instants.

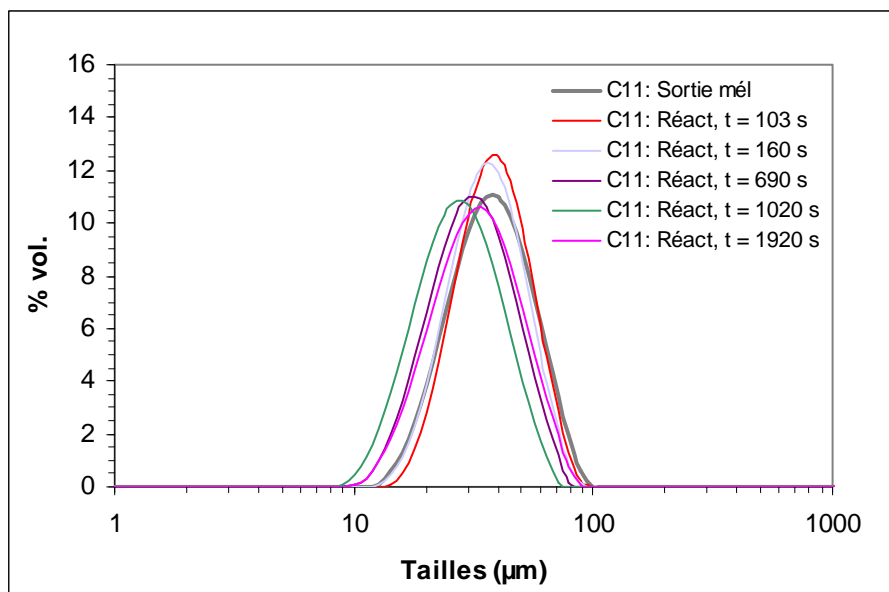


Figure V-14: Comparaison de la distribution granulométrique des capsules en sortie de mélangeur statique et dans le réacteur lors de l'expérience C11

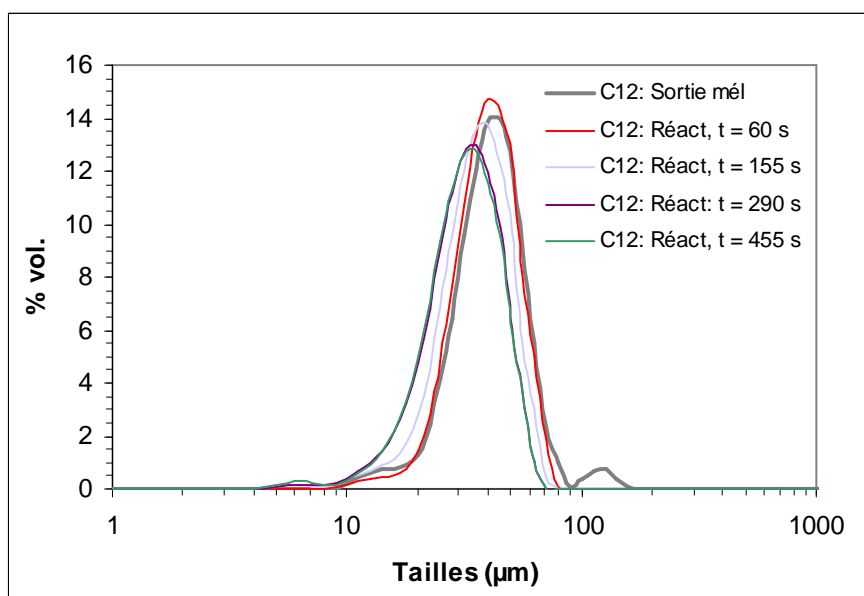
Les répartitions en tailles des capsules en sortie de mélangeur et dans le batch présentent toutes des distributions monomodales. Cependant il apparaît que la distribution en tailles des capsules s'élargit vers les plus petites tailles au cours du temps. Nous précisons les diamètres de Sauter correspondant à ces distributions dans le tableau suivant.

Temps (s)	Sortie mélangeur statique	103	160	690	1020	1920
<b>D<sub>32</sub> (µm)</b>	34,0	38,0	35,6	31,0	27,8	31,6

**Tableau V-3 : Evolution du diamètre de Sauter en fonction du temps lors de l'expérience C11**

L'écart maximum entre ces diamètres moyens est de 27%, ce qui n'est pas négligeable. De plus, l'évolution de la distribution granulométrique des capsules est délicate à interpréter dans la mesure où elle va dans le sens d'une diminution du diamètre moyen.

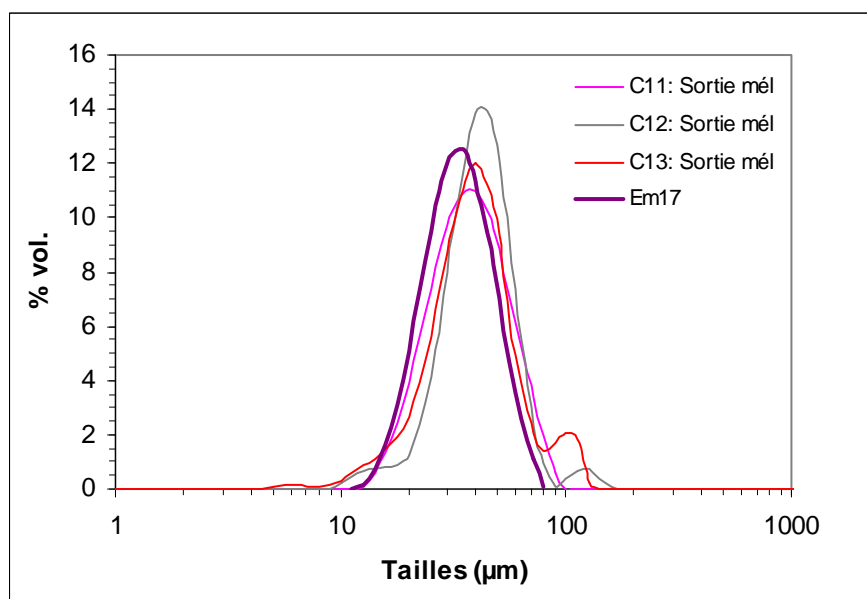
Cette expérience est néanmoins prometteuse puisqu'aucun agglomérat de capsules n'a été observé en sortie de mélangeur et dans le réacteur au cours de la réaction. Afin de tester la reproductibilité de cette expérience, nous l'avons par la suite répétée à deux reprises (expériences C12 et C13). Les résultats de l'expérience C12 en termes de granulométrie sont présentés ci-dessous, et ceux de l'expérience C13 en annexe 10.



**Figure V-5 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules en sortie de mélangeur statique et dans le réacteur lors de l'expérience C12**

Lors de l'expérience C12, nous avons observé des agglomérats de capsules en sortie de mélangeur statique. Ces agglomérats correspondent au pic correspondant aux grandes tailles (entre 90 et 150 µm) sur la figure V-5. Sur cette figure apparaît également un pic vers les petites tailles (entre 4 et 9 microns). Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que des gouttelettes ont été fragmentées lors du transport vers le réacteur, et que les petits fragments sont responsables de ce pic vers les petites tailles. Nous avons observés ces mêmes agglomérats et fragments en sortie de mélangeur statique au cours de l'expérience C13.

Sur la figure ci-dessous nous comparons les distributions en taille des capsules en cours de formation en sortie de mélangeur lors des expériences C11 à C13, à celle correspondant à l'émulsion obtenue lors de l'expérience Em17 (cf. Chapitre IV).



**Figure V-16 : Comparaison des distributions granulométriques des capsules en formation en sortie de mélangeur statique pour les expériences C11 à C13 à la distribution granulométrique des gouttelettes d'émulsions obtenues lors de l'expérience Em17**

Ces répartitions granulométriques présentent un pic principal quasiment identique dans les quatre cas. Le  $D_{32}$  caractérisant la distribution issue de l'expérience Em17 est de 31,8  $\mu\text{m}$ , contre 34,0  $\mu\text{m}$  pour la distribution des capsules en sortie de mélangeur issue de l'expérience C11. Ceci représente un écart de 6%, ce qui est satisfaisant. On peut donc supposer qu'un phénomène de fragmentation des gouttelettes en sortie de mélangeur s'est produit durant les expériences C12 et C13. Si ce dernier peut être dû au transfert du milieu depuis les mélangeurs statique vers le réacteur, il peut également être attribué au mode de prélèvement en sortie de mélangeur via une vanne quart de tour.

*Pour déterminer l'origine du phénomène de fragmentation des capsules, le dispositif de transfert du milieu depuis la sortie du mélangeur statique vers le réacteur pourrait être amélioré, par exemple en rapprochant le réacteur de la sortie du mélangeur statique.*

*Si le phénomène de fragmentation de capsules pouvait être évité, ces trois expériences seraient plutôt prometteuses en termes d'intensification du procédé. Le fait de pouvoir réaliser simultanément l'émulsification et la mise en présence des monomères permettrait de s'affranchir de l'utilisation d'une troisième pompe, et donc de réduire les coûts d'installation. Dans le cas où un dispositif continu permettrait d'assurer le temps de séjour nécessaire à la poursuite de la réaction jusqu'à son terme (cf. Chapitre VI), le passage au continu d'un tel procédé serait alors relativement aisé.*

## Conclusion

Cette étude du procédé semi-continu d'encapsulation par polycondensation interfaciale nous a permis dans un premier temps de vérifier que le transport de l'émulsion entre les deux unités (émulsification et encapsulation) n'engendre aucune modification de la granulométrie des gouttes de l'émulsion. Cette distribution en taille est ensuite conservée pendant l'encapsulation. Nous avons également mis en évidence l'apparition d'un phénomène non réversible d'agglomération des microcapsules lors de l'augmentation de la concentration de ces dernières. Les conditions hydrodynamiques dans la cuve agitée doivent être à l'origine de ce phénomène.

L'un des enjeux du passage au continu réside donc dans la mise en œuvre de conditions hydrodynamiques permettant de réduire la probabilité de rencontre entre les capsules, tout en augmentant leur concentration par souci de rentabilité du procédé.

L'étude du comportement cinétique de la réaction nous a permis de mettre en évidence le contrôle de la vitesse de réaction par la réaction chimique jusqu'à des taux de conversion en HMDA assez élevés (de l'ordre de 95%), puis par la diffusion du HMDA à travers la membrane.

D'autre part, nous avons montré que la cinétique de réaction est accélérée avec l'augmentation des concentrations initiales en monomères. La diminution de la taille des gouttes permet d'accélérer la vitesse apparente de réaction.

Enfin, la mise en œuvre de l'étape d'émulsification en mélangeur statique nous a permis d'ouvrir une première voie d'intensification du procédé grâce aux faibles temps caractéristiques de l'opération. Nous avons démontré, malgré une petite réserve, que le fait de mettre les deux monomères en présence dès le début du procédé n'était pas dommageable pour la distribution en taille des microcapsules.

Cette voie d'intensification n'a pu être testée dans le cadre du passage au continu (cf. Chapitre VI) pour des raisons techniques. Ces premiers résultats, prometteurs, devront être considérés sérieusement dans de futures études.





# CHAPITRE VI

## ETUDE DE L'ENCAPSULATION EN CONTINU : INTENSIFICATION DU PROCEDE



L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en œuvre la totalité du procédé d'encapsulation par polycondensation interfaciale en continu. Dans le chapitre IV, nous avons démontré que les mélangeurs statiques Sulzer étudiés permettent de bien maîtriser la taille des gouttes en opérant en régime turbulent. Dans ce dernier chapitre, nous nous focalisons sur l'étape réactionnelle. La réussite du couplage entre les deux unités employées dépend tout d'abord de la conservation de la distribution granulométrique des gouttelettes de l'émulsion au cours du transport entre les deux étapes et durant l'encapsulation.

Dans le chapitre V, nous avons démontré que la cinétique apparente de réaction est contrôlée par la réaction chimique jusqu'à des taux de conversions en HMDA relativement élevés (de l'ordre de 95%). Il est important de s'assurer lors du passage au continu que cette cinétique apparente est conservée.

Lors de l'étude du procédé semi-continu, nous avons mis en évidence un phénomène d'agglomération des capsules pour une concentration en capsules de 10% en volume. Nous évaluons donc dans le présent chapitre l'influence de l'hydrodynamique du réacteur de polycondensation sur l'apparition de ce phénomène.

Enfin, nous étudions la mise en œuvre de deux nouvelles voies d'intensification du procédé grâce au passage au continu. Dans la mesure où la réaction de polycondensation est très rapide, cette dernière permet de « solidifier » rapidement l'interface entre les deux phases. Nous exploitons cette propriété, ainsi que des conditions hydrodynamiques favorables liées au choix du réacteur continu pour mettre en œuvre le procédé sans tensioactif pour stabiliser les gouttes de l'émulsion. Nous étudions également la possibilité d'augmenter la concentration en capsules dans le réacteur jusqu'à 25% en volume.

Pour ces expériences, l'émulsification est réalisée dans le mélangeur statique SMX constitué de 10 éléments. Comme précisé dans le Chapitre II, les débits mis en œuvre dans le mélangeur statique (204 – 647 L/h) sont bien supérieurs à ceux admissibles dans le réacteur Deanhex (1 – 15 L/h). C'est pourquoi l'émulsion est mise en circulation via le bac de phase continue, et une fraction seulement du débit sortant du mélangeur est envoyée vers le réacteur.

Dans le tableau ci-dessous nous présentons les conditions expérimentales testées dans le cadre de cette étude. Le débit indiqué est la somme des débits d'émulsion et de phase aqueuse circulant dans le réacteur. Le débit d'émulsification dans le mélangeur statique est fixé à 167 L/h pour les essais réalisés avec le tensioactif, et à 353 L/h quand on n'utilise pas de stabilisant. Les temps de séjour dans le réacteur ainsi que le nombre de Reynolds hydraulique calculé en fonction des propriétés de la phase continue sont également précisés.

Dans le tableau VI-1 on distingue les concentrations en phase dispersée pour l'étape d'émulsification  $\Phi_{\text{émulsion}}$  et la concentration en capsules pour l'étape d'encapsulation  $\Phi_{\text{capsules}}$ .

La tension interfaciale  $\sigma$  entre les deux phases est égale à 3 mN/m lorsqu'on utilise le tensioactif Tween 80 pour stabiliser les gouttes, et vaut 47 mN/m lorsqu'on opère sans tensioactif.

Suivant les expériences, la température dans le réacteur varie de 21°C à 40°C. La concentration en HMDA est la concentration initiale en monomère dans la phase continue. Toutes les expériences ont été mises en œuvre avec un rapport molaire entre les deux monomères  $R = 1$ . Enfin, la valeur  $X_{\text{HMDA}}$  indiquée dans ce tableau correspond à la conversion en HMDA mesurée en sortie de réacteur.

Réf. Exp.	Réacteur	Q (L/h)	t <sub>s</sub> (s)	Re <sub>h</sub>	Φ <sub>émulsion</sub> (% vol.)	Φ <sub>microcapsules</sub> (% vol.)	σ (mN/m)	T (°C)	C <sub>HMDA,0</sub> (mol/L)	X <sub>HMDA</sub> (%)
E1*	Deanhex 2 mm	4,7	10,2	645	25	5	3	21	4,7.10 <sup>-3</sup>	91
E2* <sup>+</sup>	Deanhex 2 mm	5,0	9,6	686	25	4	3	25	4,1.10 <sup>-3</sup>	55
E3	Deanhex 2 mm	4,9	9,7	673	25	10	3	25	7,7.10 <sup>-3</sup>	64
E4	Deanhex 2 mm	5,2	9,4	714	25	11	3	32	7,7.10 <sup>-3</sup>	90
E5	Deanhex 4 mm	9,9	19,4	680	25	10	3	25	7,7.10 <sup>-3</sup>	78
E6	Deanhex 2 mm	5,0	9,6	686	25	5	47	25	4,7.10 <sup>-3</sup>	33
E7	Réacteur tubulaire	9,8	230	867	25	10	3	25	7,7.10 <sup>-3</sup>	93
E8	Réacteur tubulaire	10,0	226	884	25	6	47	25	4,7.10 <sup>-3</sup>	83
E9	Deanhex 2 mm	4,9	9,8	673	25	4	47	40	4,7.10 <sup>-3</sup>	72
E10	Deanhex 2 mm	5,0	9,6	686	60	24	3	25	23,5.10 <sup>-3</sup>	

Tableau VI-1 : Conditions expérimentales testées pour le passage au continu du procédé d'encapsulation : \* échantillons de polymère analysés en DSC, <sup>+</sup> échantillon de polymère analysé en FTIR

## I. Utilisation du réacteur Deanhex

*Afin de valider le passage en continu de l'étape d'encapsulation, nous avons mis en œuvre la réaction dans un milliréacteur développé et mis au point au laboratoire. Les dimensions du réacteur sont telles que l'on peut tester différents paramètres en utilisant des volumes de fluide raisonnables à l'échelle du laboratoire.*

Ce réacteur a fait l'objet d'une thèse visant à caractériser l'influence des paramètres géométriques du canal sur les performances hydrodynamiques et thermiques (Anxionnaz, 2009). D'après ces travaux, une géométrie de canal a été sélectionnée selon des critères de temps de mélange, et de DTS. Ceci permet de nous placer dans des conditions optimales de temps de mélange au moment de l'introduction du second monomère dans la phase continue. L'écoulement dans le réacteur est de type piston, permettant de bien contrôler les temps réactionnels.

Enfin, ce réacteur n'a jamais été étudié en système diphasique. Notre étude va donc permettre d'enrichir les connaissances sur le réacteur Deanhex, et élargir ses domaines d'applications.

### I.A. Passage du batch au continu

*Un des objectifs de cette étude est de proposer un procédé continu permettant de bien maîtriser la granulométrie des capsules produites. Comme pour l'étude du procédé découpé semi-continu mis en œuvre dans le Chapitre V, le fait d'utiliser deux unités distinctes pour réaliser les étapes d'émulsification et d'encapsulation engendre le risque de modifier la granulométrie des gouttes obtenue lors de la première étape au cours du transport de*

*l'émulsion. Il est donc primordial de vérifier que la granulométrie de l'émulsion est conservée durant l'étape d'encapsulation.*

*Nous avons démontré dans le chapitre précédent que la cinétique de réaction est contrôlée par la réaction chimique jusqu'à des taux de conversion en HMDA élevés (de l'ordre de 95%). Dans ce cas, l'hydrodynamique du réacteur ne devrait pas modifier la vitesse apparente de la réaction. Il nous paraît cependant nécessaire de vérifier si les taux de conversion obtenus en sortie de réacteur continu sont en accord avec les données acquises en batch (cf. Chapitre V).*

*Enfin, nous caractérisons respectivement par analyses FTIR et DSC les liaisons chimiques formées ainsi que les propriétés thermiques du polymère obtenu lors du passage au continu. Nous pouvons ainsi comparer ces données aux données de la littérature afin de vérifier l'obtention du polymère attendu.*

*Nous proposons donc de valider le procédé continu selon les critères susmentionnés à travers les résultats de l'expérience E2. Nous comparons le taux de conversion en sortie de réacteur lors de cette expérience aux résultats obtenus lors de l'expérience C5 en batch dans des conditions expérimentales similaires ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , concentration en capsules  $\Phi_{\text{capsules}} \approx 5\text{ \%}$  vol.,  $\Phi_{\text{émulsion}} \approx 25\text{ \%}$  vol.,  $C_{\text{HMDA},0} = 4,1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ ).*

### I.A.1) Comparaison de la distribution granulométrique des microcapsules à celle des gouttelettes de l'émulsion

*Dans cette partie on s'intéresse à l'évolution de la morphologie et de la répartition granulométrique de l'émulsion et des capsules, afin de déterminer l'influence du transport de l'émulsion et de la réaction sur la forme et la taille des microcapsules.*

#### I.A.1.a Morphologie des microcapsules

Nous avons observé au microscope un échantillon de gouttelettes après émulsification ainsi qu'un échantillon de microcapsules obtenues après la réaction. Les figures ci-dessous présentent des photographies de ces échantillons. On observe que comme les gouttelettes d'émulsion, les microcapsules obtenues sont bien sphériques.



**Figure VI-1 : Image au microscope optique de gouttelettes d'émulsion obtenues lors de l'expérience E2 (grossissement : x10)**



Figure VI-2 : Image au microscope optique de microcapsules obtenues lors de l'expérience E2 (grossissement x10)

### *I.A.1.b Analyse granulométrique*

Sur la figure VI-3 ci-dessous nous comparons les distributions granulométriques respectives des gouttes d'émulsion et des microcapsules obtenues lors de l'expérience E2. Les deux distributions sont quasiment superposées, et les diamètres de Sauter de ces deux distributions sont tous les deux égaux à 14  $\mu\text{m}$ . La granulométrie de l'émulsion n'est donc altérée ni par le transport entre le mélangeur statique et le réacteur, ni par la réaction. Remarquons cependant que l'essai décrit a été réalisé à concentration en capsules relativement faible (5 % volumique), et dans le cas où l'émulsion est stabilisée par le tensioactif (Tween 80).

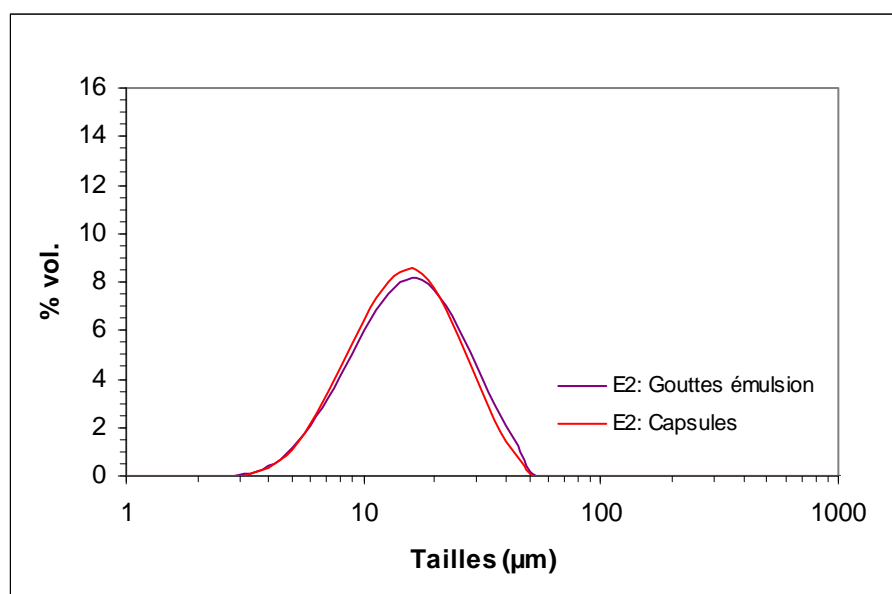


Figure VI-3: Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience E2

### Remarque

*Le diamètre moyen précisé précédemment est plus faible que celui obtenu pour des débits d'émulsification supérieurs lors de l'étude de l'émulsification exposée dans le chapitre IV (55 à 18  $\mu\text{m}$  pour des débits compris entre 204 et 600 L/h contre 14  $\mu\text{m}$  pour un débit de*

167 L/h ici). Cette différence peut être attribuée à l'influence de la recirculation de l'émulsion dans le mélangeur statique.

Les résultats présentés dans le chapitre IV concernant l'émulsification réalisée en un seul passage ont montré que le diamètre moyen des gouttes est pratiquement stabilisé à partir de 10 éléments. Dans le cas décrit ici, la recirculation dans le mélangeur statique pendant quelques minutes conduit à des diamètres plus petits que ceux obtenus en un seul passage. Précisons qu'une recirculation de 15 minutes dans le dispositif expérimental correspond pour le débit testé (167 L/h) au passage à travers environ 100 éléments SMX. Il existe donc dans le cas décrit ici une dérive du diamètre moyen des gouttes dû à la recirculation.

Cependant, dans la mesure où nous effectuons les prélèvements respectifs des gouttes d'émulsion et des microcapsules quasiment au même instant, la comparaison des deux distributions granulométriques reste pertinente.

## I.A.2) Comparaison des données cinétiques du procédé continu à celles obtenues en batch

Etant donné la longueur du canal dans lequel est mise en œuvre la réaction E2 (3,67 m), ainsi que le débit total dans le réacteur ( $Q_{\text{tot}} \approx 5$  L/h) le temps de séjour dans ce dernier est de 9,6 secondes. Ce temps est inférieur au  $t_{95}$  mis en évidence lors de l'expérience C5 (39 secondes), et a fortiori au temps nécessaire pour obtenir un taux de conversion proche de 100% (de l'ordre de 20 minutes).

L'emploi de ce réacteur permet cependant de comparer la conversion en HMDA en sortie de réacteur aux données batch dans les premières secondes de la réaction. Pour mener la réaction jusqu'à son terme en continu, il sera possible d'augmenter la longueur du réacteur, ou encore d'en associer plusieurs en série.

Sur la figure VI-4 nous comparons le taux de conversion en monomère HMDA en sortie de réacteur pour l'expérience E2 avec celui obtenu en batch dans les mêmes conditions de température, de concentration en capsules, et de concentrations initiales en monomères (expérience C5).

### Remarque

Le taux de conversion est déterminé à partir d'une mesure de pH effectuée en sortie de réacteur, après passage dans un tube de récupération. Le temps de séjour dans le réacteur est exactement de 9,6 secondes, mais la mesure du pH est effectuée au bout de 12,9 secondes. C'est à ce temps que sont comparés les taux de conversion.

La conversion en sortie de réacteur est de 55%, contre 65% au même temps pour l'expérience en batch. Ceci représente un écart de 15%, que l'on peut attribuer à l'incertitude sur la valeur du pH mesurée en sortie du réacteur

Ce résultat montre que la vitesse apparente de réaction dans le réacteur Deanhex est la même qu'en batch. Ceci confirme le fait que la cinétique de réaction est contrôlée par la réaction chimique au cours des premières secondes, et non par la diffusion du HMDA en phase aqueuse. En effet, dans le cas du réacteur Deanhex, le temps d'homogénéisation entre l'émulsion et la phase aqueuse contenant le monomère HMDA est plus rapide qu'en batch ( $\approx 0,5$  secondes contre environ 10 secondes en batch). Ainsi, si la cinétique avait été contrôlée par la diffusion du monomère HMDA en phase aqueuse, la vitesse de réaction aurait pu être accélérée via l'emploi du réacteur Deanhex.

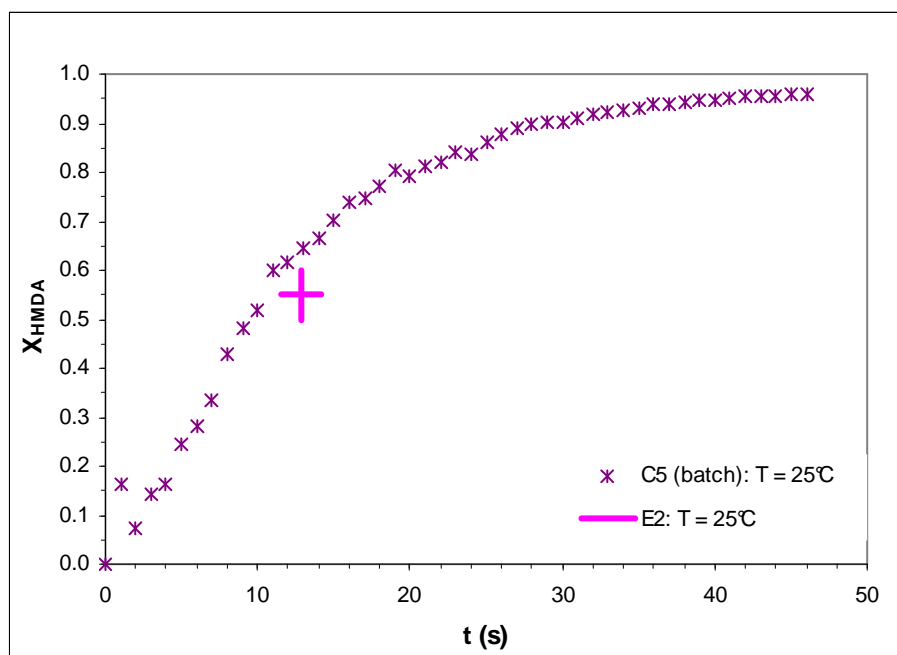


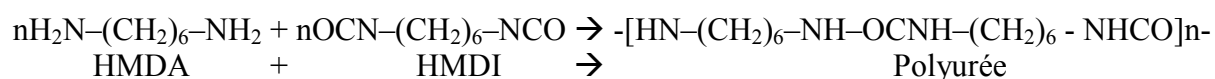
Figure VI-4 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience en batch C5, et l'expérience en réacteur Deanhex E2

### I.A.3) Caractérisation du polymère formé

Dans cette partie, nous analysons la nature des liaisons chimiques formées ainsi que les propriétés thermiques du polymère obtenu afin de vérifier l'obtention du polymère attendu.

#### I.A.3.a Nature des liaisons chimiques

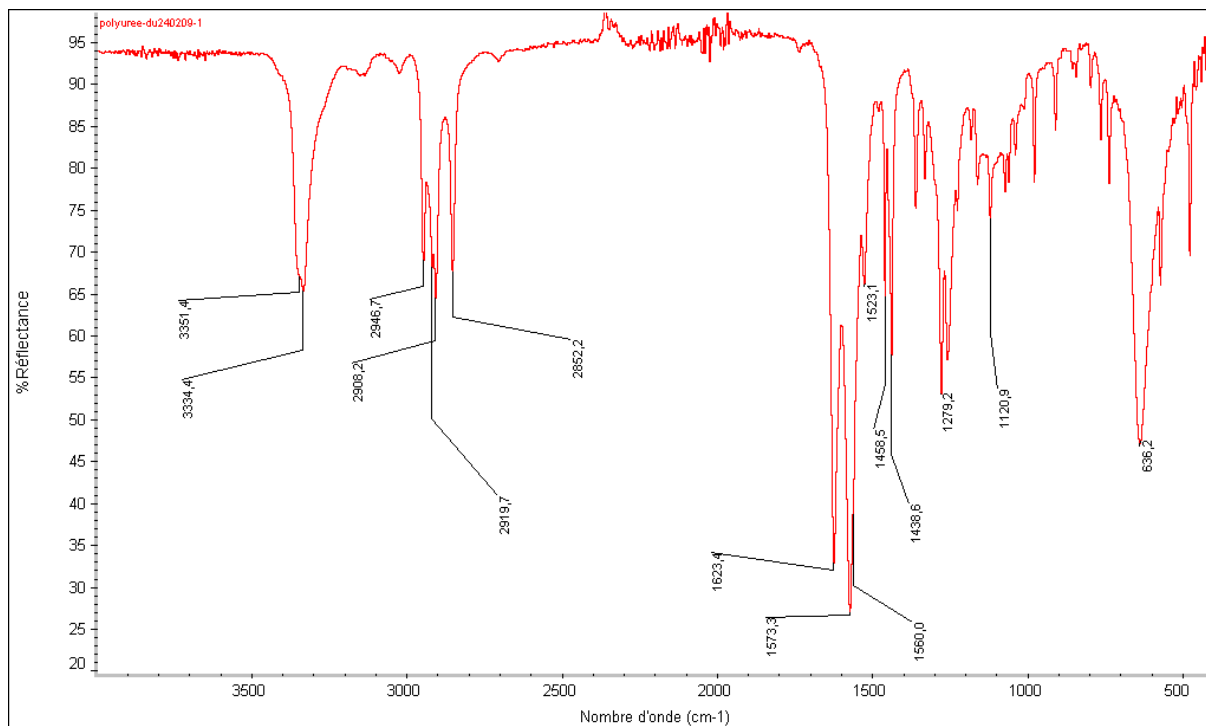
Lors de la polycondensation de l'hexaméthylènediamine (HMDA) et de l'hexaméthylènediisocyanate (HMDI), les groupements amines et isocyanates réagissent de la manière suivante :



Lors de la formation de la polyurée, le groupement fonctionnel isocyanate  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  présent au niveau de l'isocyanate disparaît. Ainsi, la consommation de l'isocyanate durant la réaction se traduit par la disparition du pic caractéristique de ce groupement sur le spectre FTIR.

Le résultat de l'analyse FTIR d'un échantillon de polymère séché obtenu lors de l'expérience E2 est présenté sur la figure ci-dessous. Ce dernier est comparé avec les données de la littérature concernant les spectres FTIR respectifs de l'HMDA et de l'HMDI fournis en annexes 1 et 2.





**Figure VI-5 : Résultat de l'analyse FTIR d'un échantillon de polymère séché obtenu suite à l'expérience E2**

Sur la figure VI-5, on observe un premier pic vers  $3334\text{ cm}^{-1}$ . Il peut être attribué à l'élongation des liaisons N-H liées ( $3300 - 3250\text{ cm}^{-1}$ ). Ce type de liaison est présent aussi bien dans l'amine que dans la polyurée.

Les pics à  $2919$ ,  $2908$  et  $2852\text{ cm}^{-1}$  sont certainement caractéristiques de la présence des groupements  $\text{CH}_2$  des amines aliphatiques.

Contrairement au spectre de l'HMDI, celui correspondant à notre échantillon ne présente pas de pic entre  $2275$  et  $2242\text{ cm}^{-1}$ . On en déduit que le polymère analysé ne possède plus de liaisons  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ . L'isocyanate a donc été consommé en totalité.

Le pic à  $1623\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation des amines primaires, et l'épaulement vers  $1573\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation des amines secondaires.

L'épaulement à  $1560\text{ cm}^{-1}$  témoigne de l'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ .

Les pics entre  $1220$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$  sont certainement dus à la vibration de la liaison C-N formée lors de la réaction.

*Les résultats de cette analyse FTIR montrent donc la consommation de l'isocyanate et la formation de la polyurée. En complément de cette étude, des analyses DSC ont été réalisées sur certains échantillons afin d'analyser les propriétés thermiques du polymère obtenu. Ces analyses font l'objet de la partie suivante.*

## I.A.3.b Propriétés thermiques

Nous avons déjà analysé les propriétés thermiques d'échantillons de polymère obtenus dans le cadre de l'étude du procédé semi-continu présenté dans le Chapitre V. La même démarche est adoptée ici, dans le cadre de la mise en œuvre du procédé d'encapsulation en continu.

Nous présentons le thermogramme d'un échantillon de polymère obtenu lors de l'expérience E2 sur la figure ci-dessous, et celui d'un échantillon de polymère obtenu lors de l'expérience E1 en annexe 3.

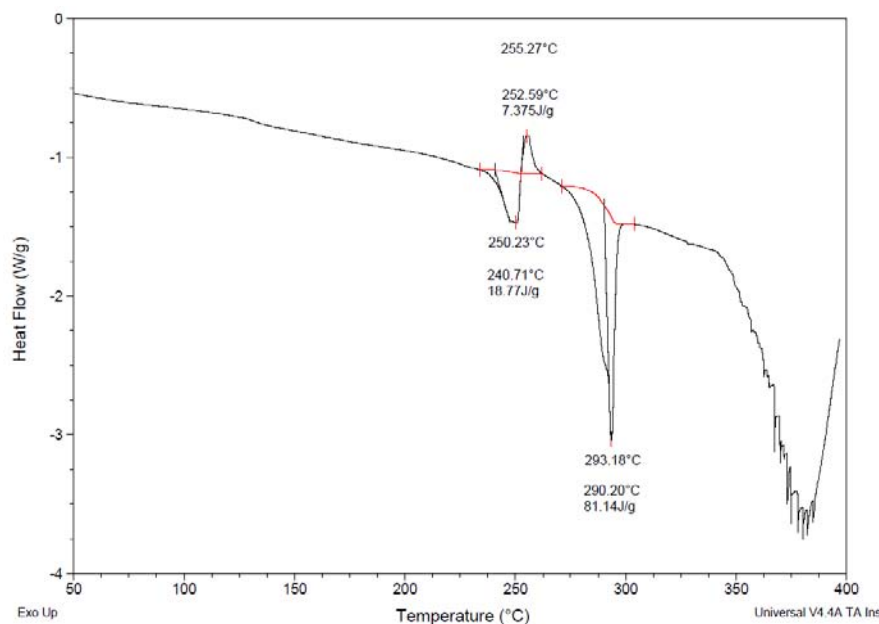


Figure VI-6 : Analyse DSC d'un échantillon de polymère issu de l'expérience E2

Ces deux thermogrammes présentent les mêmes pics caractéristiques que ceux obtenus précédemment (cf. Chapitre V). Nous récapitulons dans le tableau ci-dessous les températures et chaleurs caractéristiques des différents pics pour ces deux analyses.

Réf. Exp.	Pic endothermique		Pic exothermique		Fusion	
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{exo}$ (°C)	$\Delta H_{exo}$ (J/g)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)
E1	238	23	256	12	289	81
E2	241	19	253	7	290	100

Tableau VI-2 : Caractéristiques des différents pics obtenus sur les thermogrammes des échantillons issus des expériences E1 et E2

Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus dans le cas du procédé semi-continu (chapitre V), et en accord avec ceux détaillés dans la littérature (Yadav *et al.*, 1996 a). En effet on obtient bien un point de fusion vers 290°C, ainsi qu'un pic endothermique vers 240°C correspondant à la fusion des impuretés, et un pic vers 255°C traduisant une étape de cristallisation.

Le fait de mettre en œuvre la réaction en continu grâce au réacteur Deanhex permet donc de conserver les propriétés thermiques du polymère.

*La réaction d'encapsulation a été mise en œuvre avec succès dans le réacteur Deanhex de 2 mm de largeur de canal. La granulométrie des gouttes d'émulsions est conservée lors de l'étape d'encapsulation. La maîtrise de la taille de l'émulsion permet donc de contrôler la taille des capsules produites en fin de procédé.*

*Le taux de conversion en HMDA en sortie de réacteur continu est similaire à celui obtenu en batch. La cinétique apparente de réaction est donc identique dans les deux types de réacteurs, confirmant que la diffusion du monomère dans la phase aqueuse n'est pas un phénomène limitant pour la réaction.*

*Par ailleurs les caractéristiques du polymère obtenu en termes de nature des liaisons chimiques formées et propriétés thermiques sont en accord avec la littérature, indiquant que ce dernier est bien le polymère attendu.*

## I.B. Augmentation de la concentration en capsules

*Lors de l'expérience à 10% volumique en phase dispersée en cuve agitée (expérience C8, cf. Chapitre V), nous avons observé la formation d'agglomérats de microcapsules au bout de quelques secondes (environ 28 secondes).*

*L'utilisation d'un réacteur continu, dont les caractéristiques hydrodynamiques sont bien différentes de celles d'une cuve agitée, pourrait nous permettre d'éviter ce phénomène d'agglomération. En effet, l'écoulement piston dans le réacteur Deanhex devrait limiter la probabilité de rencontre des capsules en cours de formation.*

*La longueur du réacteur va nous permettre d'observer les conséquences macroscopiques dues aux phénomènes de surface (gouttes puis capsules) au bout des 10 premières secondes de la réaction. Afin d'évaluer les risques d'agglomération sur des temps plus longs, un échantillon sera prélevé en sortie de réacteur et maintenu sous agitation magnétique dans un bécher.*

Nous avons donc réalisé l'expérience E3 avec une concentration en phase dispersée de 10% dans le réacteur.

La conversion en HMDA mesurée en sortie de réacteur pour cette expérience est de 64 %. On peut comparer cette valeur à celle obtenue au même temps lors de l'expérience C8 réalisée en batch dans les mêmes conditions de température et de concentrations initiales en monomères (cf. figure VI-7). Au bout de 13 secondes, la conversion obtenue en batch est de 66 %, soit un écart très faible de 3 %.

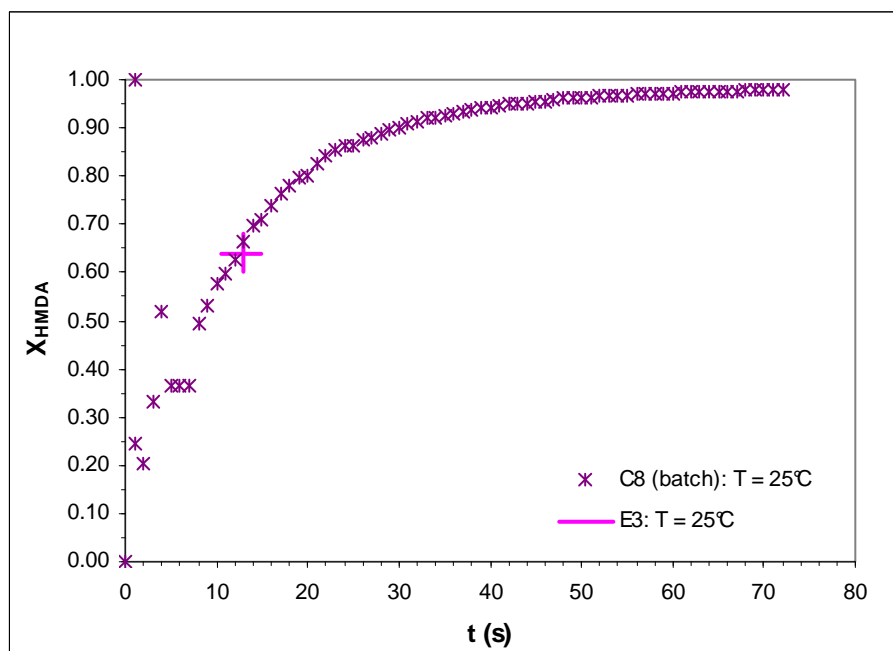


Figure VI-7 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience en batch C8, et l'expérience en réacteur Deanhex E3

L'échantillon de milieu réactionnel dans le bécher est placé sous agitation douce afin de maintenir les capsules en suspension et de minimiser les interactions entre elles. Ceci nous permet d'observer visuellement le comportement des capsules à des taux de conversion supérieurs à 64 %. Nous n'observons aucune évolution du milieu durant les deux premières minutes suivant le prélèvement, puis apparaît un phénomène d'« agglomération » des capsules. Une analyse granulométrique est alors effectuée sur un échantillon d'agglomérats de microcapsules.

Nous comparons sur la figure ci-dessous la distribution granulométrique de cet échantillon à celles de l'émulsion initiale et des capsules en sortie de réacteur ( $t_s = 13$  s).

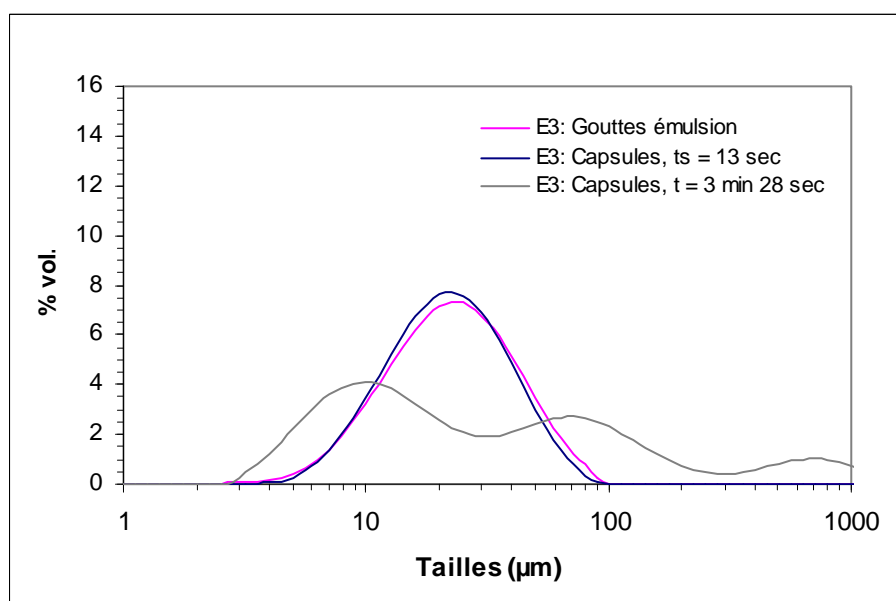


Figure VI-8 : Comparaison de la granulométrie des gouttes de l'émulsion aux capsules en sortie de réacteur, et au milieu dans le bécher au bout de 3 minutes 28 secondes après le début de la réaction pour l'expérience E3

On observe que la répartition granulométrique des capsules en sortie de réacteur est identique à celle des gouttes de l'émulsion. A cette concentration, le réacteur Deanhex permet donc de mener à bien la réaction d'encapsulation sans générer de problème de collage ou d'agglomération entre les capsules, et cela jusqu'à des taux de conversion de 64 %.

En revanche, l'échantillon prélevé dans le bécher en sortie de réacteur présente, après quelques minutes supplémentaires de réaction, une distribution granulométrique trimodale, avec l'apparition de pics correspondant à des tailles plus élevées. Or cet échantillon a été prélevé au bout d'environ 3 minutes 30 secondes après le début de la réaction. Or les données batch nous ont permis d'obtenir pour l'expérience C8 un  $t_{95}$  de 41 secondes. Le phénomène d'agglomération des capsules apparaît donc à une conversion en HMDA très élevée (supérieure à 0,95).

Dans le cas de l'expérience en continu E3, la membrane des capsules n'est pas encore entièrement formée en sortie de réacteur ( $X_{\text{HMDA}} = 0,64$ ). Des agrégats de capsules visibles à l'œil nu apparaissent dans le bécher pour une conversion en HMDA supérieure à 0,95.

Le fait de diluer et d'agiter magnétiquement le milieu pour l'analyse granulométrique ne permet pas de « casser » ces agrégats. Ceci nous permet de supposer la formation de liaisons chimiques entre capsules, véritables ponts polymériques. Plutôt que d'agrégats, il s'agit donc ici d'agglomérats.

*Ces résultats montrent donc que le phénomène d' « agglomération » des capsules déjà observé lors de l'expérience en batch pour une concentration en capsules de 10 % volumique, survient pour une conversion en HMDA supérieure à 95%.*

*Provoqué par la rencontre entre particules, ce phénomène d'agglomération est lié aux conditions hydrodynamiques dans lesquelles est réalisée la réaction. La mise en œuvre de la réaction jusqu'à son terme (ou au moins jusqu'à une conversion en HMDA supérieure à sa valeur critique située entre 0,95 et 1,00) dans des conditions d'écoulement limitant les interactions entre capsules pourrait limiter l'apparition de ce phénomène.*

## I.C. Influence de la température sur la cinétique de réaction

*L'expérience E4 a été réalisée à une température supérieure aux précédentes, afin d'évaluer l'influence de la température sur la cinétique de la réaction. Nous avons choisi de travailler à 32°C. Le taux de conversion en HMDA en sortie de réacteur sera comparé à celui obtenu à concentrations initiale en HMDA identique à 25 °C (expérience E3).*

La phase aqueuse contenant le HMDA est amenée à la température désirée. L'émulsion alimente le réacteur à température ambiante, ce qui diminue légèrement la température du milieu réactionnel. La température résultant du mélange des deux fluides est mesurée en sortie de canal.

Les taux de conversions obtenus en sortie de réacteur aux deux températures sont comparés sur la figure ci-dessous sur laquelle sont également présentées les données cinétiques obtenues en batch à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

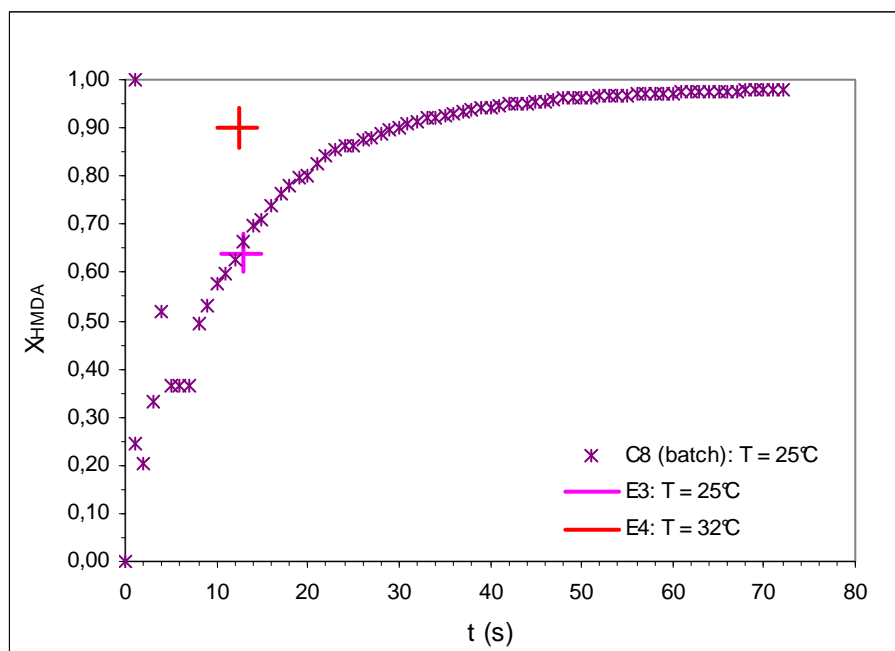


Figure VI-9: Influence de la température sur la cinétique de réaction: comparaison des conversions en HMDA en sortie de réacteur pour les expériences E3 et E4

La conversion en HMDA obtenue en sortie de réacteur pour l'expérience E4 à 32°C est de 90%. La réaction est donc bien accélérée lorsqu'on augmente la température.

Au cours de cette expérience à 32°C, nous n'avons observé aucun phénomène d'agglomération des capsules en sortie de canal. Les distributions granulométriques de l'émulsion et des capsules en sortie de réacteur sont comparées sur la figure ci-dessous. On n'observe aucune évolution significative de la granulométrie, ce qui confirme qu'à ce taux de conversion en amine (0,90), aucun phénomène de collage entre capsules ne se produit.

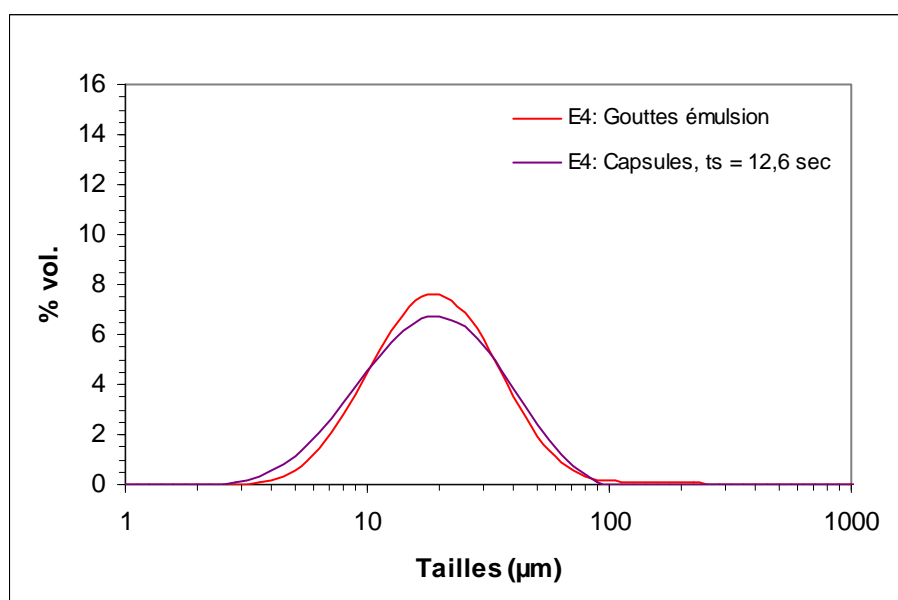
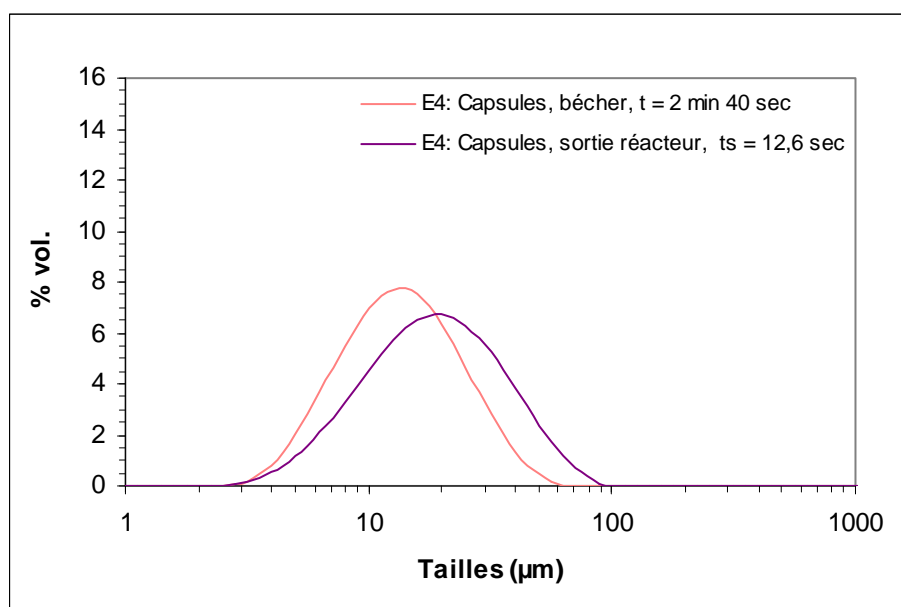


Figure VI-10 : Comparaison de la granulométrie des gouttes de l'émulsion aux capsules en sortie de réacteur pour l'expérience E4

Nous avons également effectué un prélèvement d'échantillon du milieu réactionnel en sortie du réacteur. Comme lors de l'expérience réalisée à 25°C, l'échantillon est maintenu

sous agitation magnétique à température ambiante. Au bout d'environ 2 minutes 30 secondes, on observe à nouveau un phénomène d'agglomération des capsules. Un échantillon est alors prélevé et analysé en termes de granulométrie. On obtient une distribution monomodale, et relativement similaire à celle des capsules en sortie de réacteur (cf. figure ci-dessous), caractérisée par un diamètre de Sauter d'environ 12  $\mu\text{m}$  contre environ 15  $\mu\text{m}$  pour la distribution des capsules sortant du réacteur. La différence entre ces deux diamètres moyens n'est pas significative dans la mesure où elle est inférieure à l'erreur liée à la mesure (cf. Chapitre IV).



**Figure VI-11 : Comparaison des distributions granulométriques des capsules en sortie de réacteur et dans le bécher au bon de 2 minutes 40 secondes pour l'expérience E4**

Dans ce cas l'agrégation des particules est encore réversible. En effet une simple dilution et agitation magnétique de l'échantillon suffit à séparer les agrégats, certainement en neutralisant les forces d'attraction des capsules entre elles.

Or ce prélèvement a été effectué toujours pour une conversion en HMDA supérieure à 0,95, mais certainement avant la conversion « critique » atteinte lors de l'expérience E3 décrite précédemment. Le phénomène d'agglomération (irréversible) des microcapsules est donc précédé d'un phénomène d'agrégation (réversible), et se produit pour une conversion en HMDA très élevée, comprise entre 95 % et 100%. Le taux de conversion « critique » est très difficile à déterminer dans la mesure où l'on se situe en fin de réaction, lorsque la cinétique devient plus lente et est gouvernée par la diffusion de l'amine à travers la membrane. De plus, au-delà de 95%, le suivi de pH ne permet plus de remonter aux taux de conversion en amine (cf. Chapitre II).

## I.D. La montée en échelle

*L'emploi du réacteur Deanhex de 2 mm de largeur pour la mise en œuvre de l'encapsulation par polycondensation interfaciale en continu a été validé précédemment. Il s'agit ici de réaliser une première étape de montée en échelle, et d'évaluer l'influence de la largeur du canal sur les performances de l'encapsulation en Deanhex. Pour cela, une maquette de 4 mm de largeur a été testée (expérience E5). Le fait de passer à un canal de*

largeur 2 fois plus grande que le premier et de même longueur permet de doubler le temps de séjour, et d'atteindre une conversion en HMDA en sortie de réacteur plus importante que lors des expériences avec le réacteur de 2 mm de largeur.

Dans le cadre de leurs travaux, Anxionnaz *et al.* (2009) se sont intéressés aux profils d'écoulement générés par la succession de coudes et de longueurs droites constituant les canaux du réacteur Deanhex. Ils ont mis en évidence à travers une étude CFD l'apparition de boucles de recirculation caractéristiques des écoulements de Dean. Tout en travaillant dans des gammes de nombres de Reynolds habituellement caractéristiques du régime laminaire, ces phénomènes de recirculation permettent d'homogénéiser rapidement les champs de température, de vitesse, et de quantité de mouvement.

D'après la littérature, l'apparition des vortex de Dean a lieu à partir d'un nombre de Dean critique de 150, ce nombre étant défini comme suit :

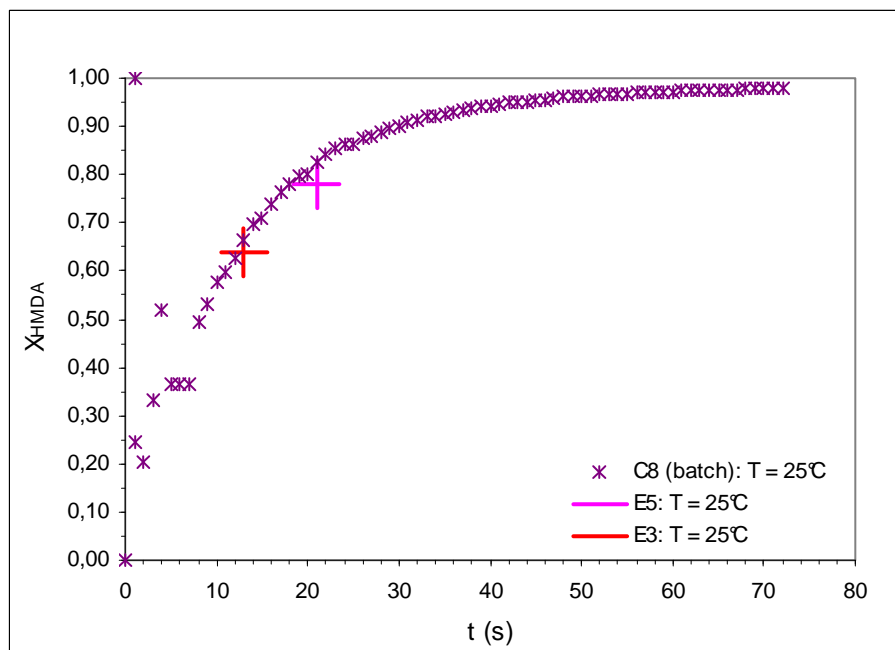
$$De = Re \sqrt{\frac{D_h}{R_c}} \quad \text{VI-1}$$

Où  $D_h$  est le diamètre hydraulique de la conduite, et  $R_c$  sont rayon de courbure.

Anxionnaz *et al.* (2009) ont alors démontré en passant d'un canal de section carrée de 2 mm à 4 mm de largeur, que le temps de mélange était conservé à nombre de Dean « interne » identique, le nombre de Dean « interne » étant dérivé du nombre de Dean en prenant le rayon de courbure interne caractéristique du canal à la place du rayon de courbure.

Dans le cadre de nos expériences en réacteur Deanhex, le nombre de Dean est d'environ 700 pour les expériences réalisées avec le réacteur de 2 mm de largeur à environ 5 L/h, et d'environ 700 pour l'expérience E5 réalisée dans le réacteur de 4 mm de largeur à environ 10 L/h. Ces deux valeurs de  $De$  sont bien supérieures à 150, ce qui garantit l'existence de vortex de Dean dans les deux cas testés.

Nous comparons sur la figure ci-dessous la conversion en HMDA en sortie de réacteur à la conversion au même temps lors de l'expérience C8 en batch. Sur cette figure est également rappelée la conversion en HMDA en sortie de réacteur Deanhex de 2 mm de largeur ( $t_s = 9,7$  secondes) obtenue lors de l'expérience E3.

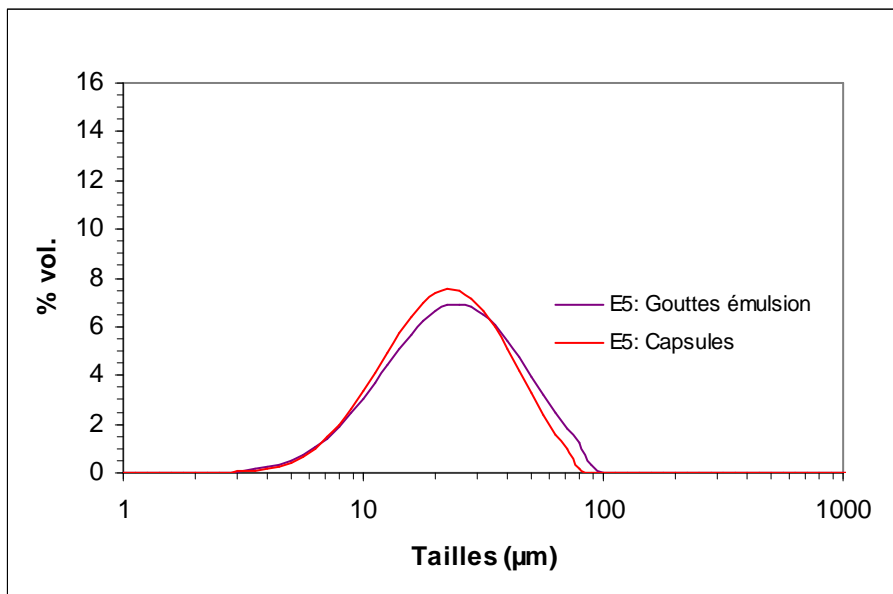




**Figure VI-12 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience E5 en réacteur Deanhex de 4 mm de largeur à 25°C à l'expérience C8 en batch à 25°C et à l'expérience E3 en réacteur Deanhex de 2 mm de largeur**

Cette figure montre que les résultats obtenus en réacteurs continus à différents temps de séjour sont en bon accord avec les données batch. En effet, lors de l'expérience E5, la conversion en HMDA en sortie de réacteur est d'environ 78 % pour un temps de séjour de 21 secondes, contre environ 83% pour l'expérience C8 en batch au même temps. Ceci représente un écart satisfaisant de 6%.

Sur la figure ci-dessous nous comparons la distribution en tailles des microcapsules en sortie de réacteur à celle des gouttes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience E5.



**Figure VI-13 : Validation de la conservation de la granulométrie des gouttes de l'émulsion pendant l'encapsulation pour l'expérience E5**

La distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion est conservée pendant l'étape d'encapsulation. Le diamètre de Sauter est d'environ 20  $\mu\text{m}$  pour les deux distributions.

*Cette étape de montée en échelle a permis de valider le passage au continu pour un réacteur Deanhex de largeur deux fois plus grande que le premier testé. La conversion en HMDA en sortie de réacteur est en accord avec les données cinétiques acquises en batch, et la distribution granulométrique de l'émulsion est conservée pendant l'encapsulation.*

*Les temps de séjour pratiqués dans les deux réacteurs Deanhex n'ont pas permis de mener la réaction à son terme. La comparaison des données cinétiques obtenues en batch et dans les réacteurs Deanhex a confirmé l'hypothèse faite dans la littérature que la diffusion du monomère HMDA en phase continue n'est pas un phénomène limitant.*

*Par ailleurs, la conversion en HMDA critique, supérieure à 95%, à laquelle le phénomène d'agglomération des capsules apparaît, n'a pas été dépassée. C'est pourquoi nous proposons dans la suite de cette étude de mettre en œuvre la réaction dans un réacteur*

*tubulaire enroulé permettant d'avoir des temps de séjour supérieurs à ceux permis par les réacteurs Deanhex.*

## II. Utilisation du réacteur tubulaire enroulé en serpent

*Nous avons choisi de nous placer dans des conditions proches de celles correspondant à la mise en œuvre du réacteur Deanhex de 4 mm de largeur. C'est pourquoi nous avons travaillé avec un réacteur tubulaire de 4 mm de diamètre.*

*Notre but n'étant pas de promouvoir le mélange, mais simplement de générer un écoulement limitant les interactions entre les capsules pendant la réaction, nous souhaitons conserver le même débit, soit 10L/h. Ceci résulte en un nombre de Reynolds relativement similaire à celui correspondant à l'expérience en réacteur Deanhex de 4 mm de largeur. La longueur du réacteur tubulaire enroulé est choisie afin d'avoir, à ce débit, un temps de séjour de 4 minutes. Ce temps de séjour permettra d'aller au-delà du temps (environ 3 minutes 30 secondes) auquel le phénomène d'agglomération des capsules a été observé précédemment.*

*L'hydrodynamique du réacteur tubulaire enroulé n'a pas été caractérisée, mais ce type de réacteur est bien connu, et permet, sur des longueurs suffisamment longues, d'obtenir un écoulement de type piston, donc des temps de séjour parfaitement contrôlés.*

*Comme pour l'emploi du Deanhex, la mise en œuvre de la réaction d'encapsulation en continu dans le réacteur tubulaire enroulé a été validée selon différents critères : la conservation de la granulométrie des gouttes de l'émulsion au cours de la réaction, ainsi que la cinétique de la réaction. Ces deux aspects font l'objet des deux parties ci-dessous.*

### II.A. Comparaison de la conversion en HMDA dans le réacteur aux données cinétiques batch

La caractérisation des temps de mélange dans le réacteur tubulaire et dans les conditions expérimentales de la réaction n'a pas été effectuée. Il est donc important de vérifier que le mélange s'effectue suffisamment rapidement pour ne pas perturber la cinétique de la réaction. On effectue pour cela un prélèvement à un point du réacteur situé à 4,64 m de l'entrée, ce qui correspond, au débit étudié, à un temps de séjour de 21 secondes. Le pH du milieu est aussitôt relevé, et nous donne accès au taux de conversion. Celui-ci est égal à 93%. Cette valeur est comparée sur la figure ci-dessous aux données cinétiques obtenues en batch lors de l'expérience C8.

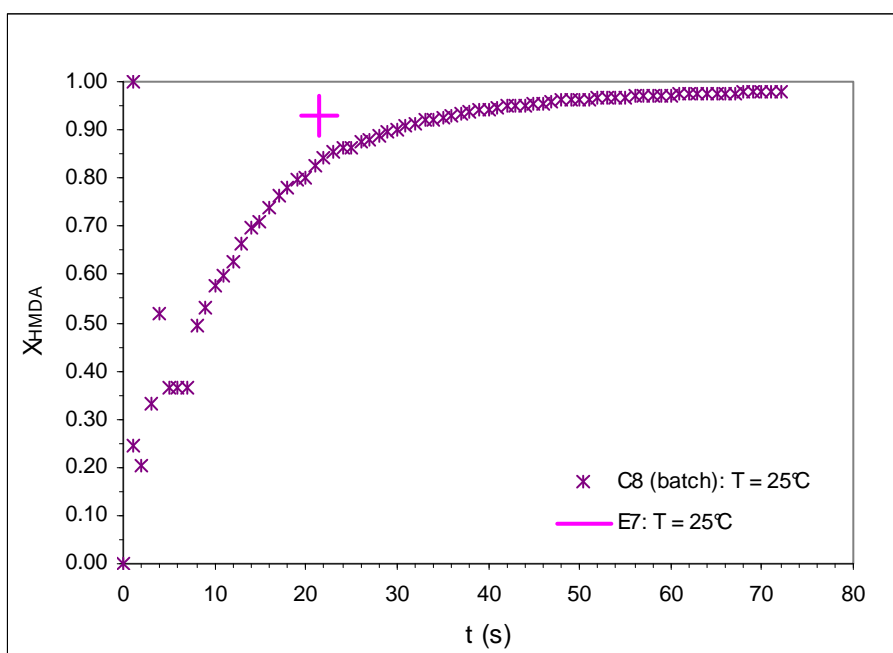


Figure VI-14 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience en batch C8, et l'expérience en réacteur Deanhex E7

La conversion obtenue en batch pour un temps de séjour de 21 secondes est de 83%, soit un écart de 10%. Cet écart est relativement élevé, mais comme il a été mentionné précédemment la mesure du pH lors des expériences en continu est assez délicate. En effet, le diamètre de la sonde de pH est de 10 mm, et doit normalement plonger complètement dans la solution dont le pH doit être mesuré. Or le débit sortant est ici assez faible et il est difficile de maintenir la sonde totalement immergée dans le liquide circulant dans notre réservoir de mesure. Par ailleurs, la réaction est encore relativement rapide autour de ces taux de conversion, et une faible variation sur le temps – ici temps nécessaire au passage du milieu du réacteur au réservoir de mesure - peut entraîner la surestimation de la conversion en HMDA.

Malgré l'incertitude sur la valeur mesurée, nos résultats montrent que la réaction n'est pas ralentie dans les premières secondes. Le dispositif de mélange peut donc être considéré comme suffisamment efficace au vue de la réaction à mettre en œuvre.

## II.B. Evolution de la distribution granulométrique des capsules pendant la réaction

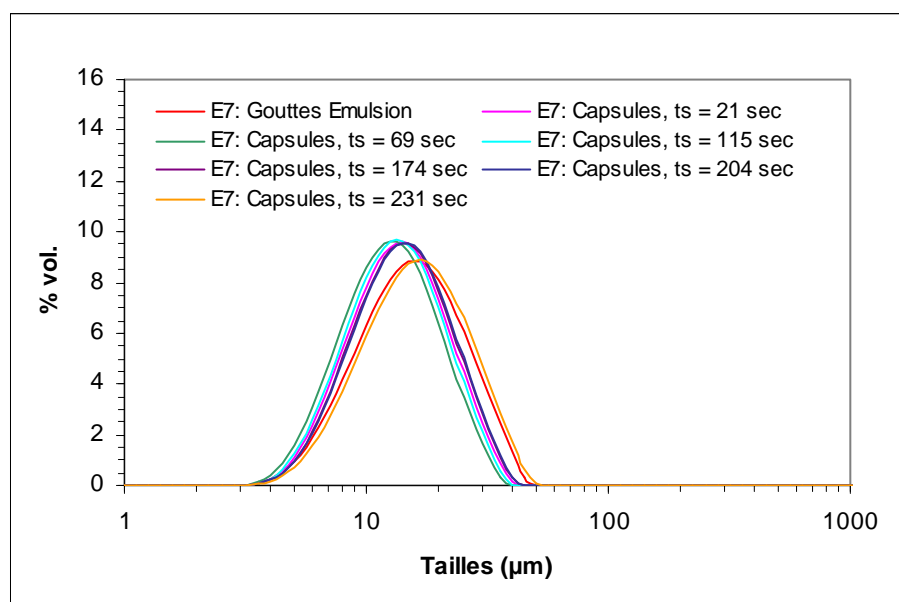
Durant l'expérience E7, des analyses granulométriques ont été effectuées sur un échantillon d'émulsion en sortie de mélangeur statique, puis à différents points le long des 50 mètres de tube constituant le réacteur tubulaire en serpentin. Les points de prélèvement ainsi que les temps de séjour correspondant au débit de 9,8 L/h pratiqué pendant l'expérience E7 sont rassemblés dans le tableau suivant.

Point de prélèvement	L (m)	t <sub>s</sub> (s)
1	4,64	21
2	15	69
3	25	115
4	37,6	174
5	44,2	204
Sortie réacteur	50	231

**Tableau VI-0-3 : Position de points de prélèvement et temps de séjour correspondant pour l'expérience E7 en réacteur tubulaire enroulé à  $Q_{tot} = 9,8$  L/h**

Notons qu'au cours de cette expérience, aucun phénomène d'agglomération des capsules n'a été observé au niveau des prélèvements effectués le long et en sortie du réacteur. De plus, un échantillon du milieu sortant du réacteur a été prélevé et maintenu sous agitation. L'échantillon n'a pas évolué au cours du temps, et aucun phénomène d'agglomération n'est apparu.

Les distributions granulométriques des capsules à chacun de ces points ainsi que de l'émulsion sortant du mélangeur statique sont présentées sur la figure ci-dessous.



**Figure VI-15 : Distributions granulométriques des gouttelettes de l'émulsion et des capsules le long du réacteur tubulaire enroulé lors de l'expérience E7**

Les distributions en tailles des capsules le long du réacteur sont monomodales, et relativement bien superposées. Ces distributions présentent des tailles maximums légèrement décalées vers les plus petites tailles par rapport aux distributions des gouttes d'émulsion et des capsules en sortie de réacteur. Cette différence peut provenir du mode de prélèvement des capsules le long du réacteur. En effet, les échantillons de capsules sont prélevés au travers de vannes quart de tour, qui peuvent « casser » ou plus probablement retenir les plus grosses capsules.

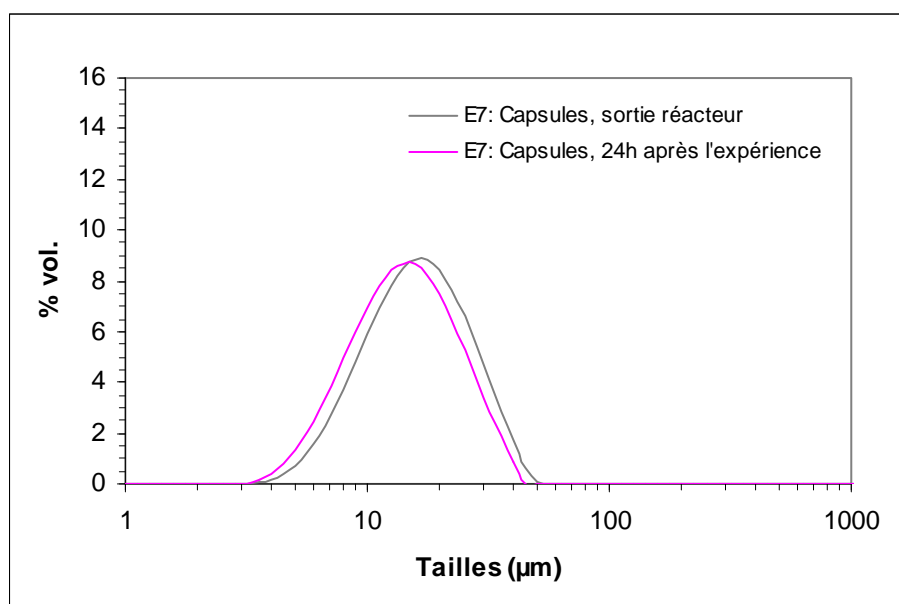
Les diamètres de Sauter des gouttes de l'émulsion et des capsules aux différents points sont précisés dans le tableau ci-dessous.

Milieu analysé	$t_s$ (s)	$D_{32}$ ( $\mu\text{m}$ )
Emulsion		14
1	21	13
2	69	12
3	115	13
4	174	13
5	204	13
Sortie réacteur	231	15

**Tableau VI-4 : Comparaison des diamètres de Sauter de l'émulsion et des capsules pour les différents prélèvements effectués durant l'expérience E7**

L'écart entre les diamètres de Sauter de l'émulsion et des microcapsules aux différents points de prélèvement est relativement faible. On peut donc considérer que la granulométrie est conservée au cours de l'encapsulation.

Afin de vérifier que les capsules ne se sont pas agglomérées après la sortie du réacteur, et de déterminer si elles sont stables dans le temps, un échantillon du milieu obtenu a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24 heures. Nous avons ensuite effectué une analyse granulométrique des capsules, dont le résultat est comparé à celle des capsules en sortie de réacteur sur la figure ci-dessous.



**Figure VI-16 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules en sortie de réacteur et 24 heures environ après la fin de l'expérience pour l'expérience E7**

Les deux distributions granulométriques sont quasiment superposées, et présentent un diamètre de Sauter d'environ 15  $\mu\text{m}$  pour les capsules en sortie de réacteur, et d'environ 13  $\mu\text{m}$  pour les capsules au bout de 24 heures. Le décalage vers la gauche de la distribution obtenue environ 24 heures après la fabrication des capsules n'est pas significatif, et relève certainement de l'incertitude liée à la mesure.

Au régime étudié, le réacteur enroulé en serpentín permet donc d'éviter le phénomène d'agglomération des capsules. La granulométrie de l'émulsion est conservée en cours de réaction, et n'est plus modifiée après la sortie du réacteur.

*Dans cette partie, nous avons validé l'emploi du réacteur tubulaire en serpentín pour le passage au continu en termes de granulométrie et de cinétique. Nous avons également démontré que des conditions hydrodynamiques favorables permettent, dans le cas d'une concentration en capsules de 10% volumique, de mener la réaction jusqu'à une conversion en HMDA très élevée (supérieure à 0,95) sans agglomération irréversible des capsules.*

### III. Les améliorations apportées par le passage au continu

*Les réacteurs Deanhex et tubulaire en serpentín ont permis de valider le passage au continu de la réaction d'encapsulation par polycondensation interfaciale. L'emploi du réacteur serpentín a permis de mettre en œuvre l'encapsulation avec une concentration en capsules de 10% volumique, sans observer le phénomène irréversible d'agglomération des capsules apparu en batch.*

*Ces résultats offrent des perspectives en termes d'intensification pour le procédé d'encapsulation étudié. En effet, si le fait de maintenir en circulation le milieu pendant la réaction permet de diminuer la probabilité de rencontre des capsules, et d'éviter ainsi qu'elles ne collent entre elles, d'autres voies peuvent être envisagées.*

*En effet, le tensioactif est utilisé principalement pour stabiliser les gouttes et diminuer leur taille pendant l'émulsification. Mais il peut être intéressant de voir si le fait de maintenir les gouttes en circulation depuis l'étape d'émulsification jusqu'à la fin de la réaction peut en lui-même assurer une homogénéisation du milieu permettant de s'affranchir du tensioactif. Il est évident que sans tensioactif la taille des capsules serait alors plus élevée, mais cela représenterait une économie très importante au vu du coût représenté par l'emploi des tensioactifs et du traitement ultérieur de la phase aqueuse.*

*Enfin, il peut être envisagé d'augmenter encore la concentration en phase dispersée dans le réacteur de polycondensation. Le succès d'une telle expérience représenterait un gain non négligeable en termes de rendement du procédé. Ces deux voies d'intensification du procédé font l'objet des parties suivantes.*

#### III.A. Expériences sans tensioactif

*Lors de l'étape d'émulsification, la tension interfaciale entre l'eau distillée et le cyclohexane est abaissée de 47 mN/m à 3 mN/m en ajoutant du Tween 80 à l'eau. Dans cette partie, l'émulsification est mise en œuvre sans tensioactif dans la phase continue.*

*Dans un premier temps, la réaction est mise en œuvre dans le réacteur Deanhex de 2 mm de largeur, afin d'évaluer la faisabilité de l'encapsulation sans utilisation de tensioactif. Afin d'atteindre des tailles de gouttes suffisamment petites pour être assez stables durant le transport de l'émulsion vers le réacteur, le débit de circulation dans le mélangeur statique est augmenté par rapport aux expériences effectuées avec le tensioactif (335 L/h au lieu de 167 L/h). Par ailleurs, la réaction est mise en œuvre avec une concentration en capsules de 5%*

volumique, afin de limiter la probabilité de rencontre entre particules et donc d'éviter le phénomène de collage.

### III.A.1) Réaction en réacteur Deanhex à $T = 25^{\circ}\text{C}$

Nous avons réalisé l'expérience E6 en l'absence de tensioactif dans la phase aqueuse, à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Sur la figure ci-dessous nous comparons la conversion en HMDA en sortie de réacteur pour cette expérience aux données batch obtenues avec une même concentration initiale en HMDA et à même température (expérience C3).

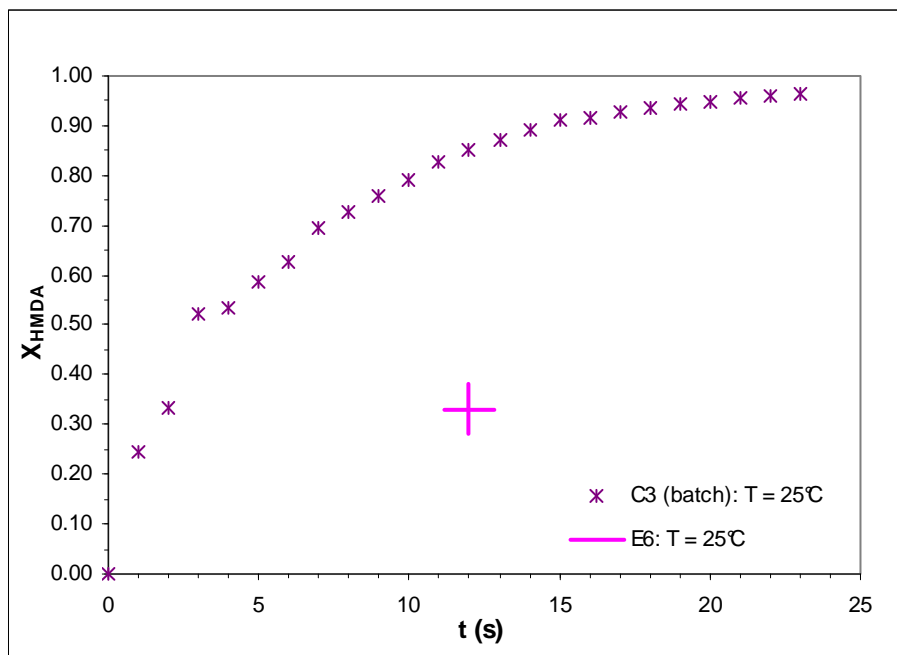


Figure VI-17 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience en réacteur Deanhex E6 à l'expérience C3 en batch

La valeur de  $X_{\text{HMDA}}$  en sortie de canal obtenue pour l'expérience E6 sans tensioactif est d'environ 33% pour un temps de séjour de 12 secondes, contre environ 85% au même temps pour l'expérience C3 en batch et avec tensioactif. Ceci représente un écart de 61%.

Un écart aussi important ne peut pas être dû à la seule imprécision de la mesure de pH lors des expériences en continu. Nous avons démontré dans le Chapitre V (cf. partie II.C.1)) qu'à concentrations initiales en monomères et concentration en phase dispersée égales, la cinétique apparente de la réaction dépend de la taille des gouttes. Les plus grosses gouttes développant une aire interfaciale plus faible, il en résulte une épaisseur de membrane en fin de réaction plus élevée, d'où une diffusion du HMDA à travers la membrane plus lente en fin de réaction. Durant l'expérience E6 en continu sans tensioactif, les capsules en sortie de canal sont discernables à l'œil nu, et donc relativement grossières. C'est la différence de taille des gouttes qui explique la différence de taux de conversion entre les deux expériences.

Par ailleurs, on observe en sortie de réacteur la formation de filaments de polymères, qui nous font penser que les gouttes formées lors de l'étape d'émulsification ont perdu, au moins en partie, leur intégrité et leur forme initiale en cours de réaction.

Sur la figure ci-dessous nous présentons la distribution granulométrique du système en sortie de réacteur.

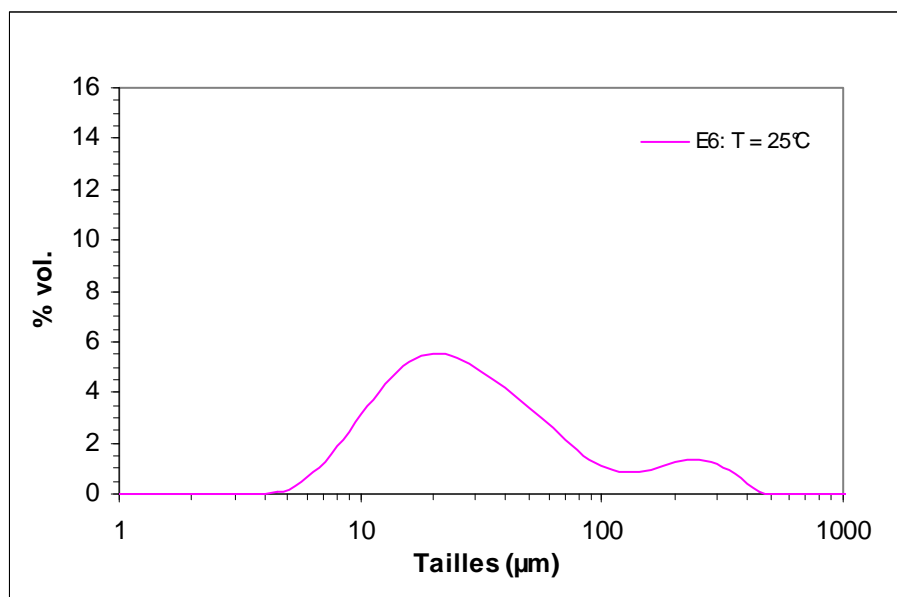


Figure VI-18 : Distribution granulométrique obtenue en sortie de réacteur pour l'expérience E6

Sur cette figure on observe une distribution granulométrique bimodale, avec un premier pic autour de 20 µm, et un second autour de 250 µm. Ce second pic peut être dû à des agglomérats de capsules.

Cependant, cette distribution granulométrique doit être considérée avec précautions, dans la mesure où le milieu a nettement évolué entre le prélèvement de l'échantillon et son analyse (environ 5 minutes d'écart). En effet, la formation de filaments évoquée précédemment se poursuit dans le flacon d'échantillon pendant ce temps de latence. La répartition granulométrique représentée sur la figure III-2 n'est alors plus tout à fait représentative de l'état du système en sortie de réacteur.

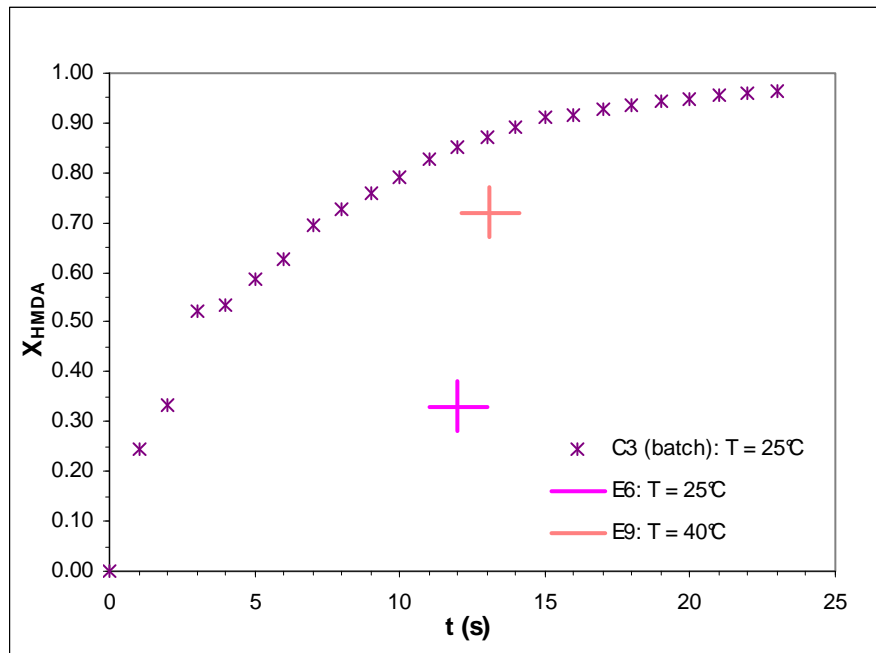
*Malgré la répartition bimodale des capsules obtenue au cours de cette expérience, nous avons montré que la réaction semble s'effectuer correctement, bien que plus lentement étant donné la taille des gouttes de l'émulsion. La réaction étant peu avancée en sortie de réacteur et la taille des capsules étant assez grossière, ces dernières, non stabilisées, ont tendance à s'agglomérer. Il pourrait être intéressant de mener la réaction jusqu'à des taux de conversion plus importants, de manière à obtenir des capsules plus stables et moins collantes. Nous avons donc choisi de mener le même type d'expérience à une température supérieure,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . Les résultats de cette expérience sont exposés dans la partie suivante.*

### III.A.2) Réaction en réacteur Deanhex à $T = 40^{\circ}\text{C}$

Nous avons réalisé l'expérience E9 en réacteur Deanhex à  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . Toutes les autres conditions expérimentales sont maintenues constantes par rapport à l'expérience E6 décrite précédemment. Cette température est assez éloignée de la température d'ébullition du cyclohexane ( $80^{\circ}\text{C}$ ), et ne devrait donc pas poser de problème. Sur la figure ci-dessous nous comparons la conversion en HMDA en sortie de réacteur aux données batch obtenues lors de



l'expérience C3 à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  avec les mêmes concentrations initiales en monomères, ainsi qu'à la conversion en sortie de réacteur lors de l'expérience E6.



**Figure VI-19 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience en réacteur Deanhex E9 à  $40^{\circ}\text{C}$ , et les expériences E1 en réacteur Deanhex à  $25^{\circ}\text{C}$ , et C3 en batch à  $25^{\circ}\text{C}$**

La conversion en HMDA en sortie de réacteur est d'environ 72% pour l'expérience E9 pour un temps de séjour de 13,1 secondes, contre environ 87% en batch au bout de 13 secondes. Ceci représente un écart de 17%. Cet écart est relativement élevé, mais beaucoup moins important que celui calculé d'après le résultat de l'expérience E6 à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Lors de cette expérience, le phénomène d'agglomération des capsules est observé lors de la prise d'échantillon en sortie de réacteur. La formation de filaments décrite dans la partie précédente a quant à elle disparu. Sur la figure VI-20 la distribution granulométrique des capsules en sortie de réacteur est comparée à celle obtenue lors de l'expérience E6.

La distribution granulométrique des capsules obtenues lors de l'expérience E9 est, comme pour l'expérience E6, bimodale. Cependant, le pic correspondant aux grandes tailles est moins important. Le phénomène d'agglomération des capsules est donc sûrement moins important pour cette expérience.

*Cette dernière expérience est prometteuse dans la mesure où le fait d'augmenter la conversion en HMDA en sortie de canal permet de diminuer le phénomène d'agglomération des capsules encore en formation. Il s'agit donc ensuite de pouvoir mener la réaction à son terme afin de voir si cela permet d'atteindre une distribution en capsules monomodale. C'est pourquoi nous avons mis la réaction en œuvre sans tensioactif en réacteur tubulaire en serpentin. Les résultats de cette expérience sont décrits dans la partie suivante.*

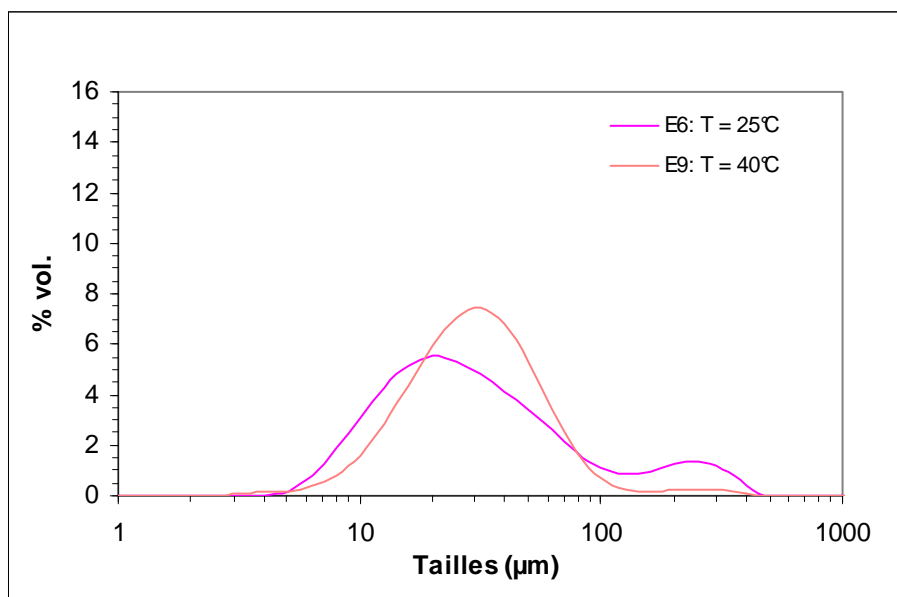


Figure VI-20 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules en sortie de réacteur pour les expériences E6 et E9

### III.A.3) Réaction en réacteur tubulaire enroulé

La réaction en absence de tensioactif est mise en œuvre dans le réacteur serpentin à 25°C. Le contrôle de la température est réalisé en faisant circuler la phase aqueuse contenant le HMDA à travers un bain thermostaté à 25°C avant son entrée dans le réacteur. L'émulsion est à température ambiante, mais comme cette dernière est proche de 25°C, et que le débit d'émulsion ne représente qu'1/5 du débit total, la température de réaction reste très proche de 25°C.

La conversion en HMDA au premier point de prélèvement, soit au bout de 20 secondes, est comparée sur la figure VI-21 aux données batch obtenues lors de l'expérience E8.

La conversion en HMDA au premier point de prélèvement du réacteur est d'environ 83%, contre environ 95% au même temps pour la réaction en batch. Ceci représente un écart de 13%. Comme il a été expliqué précédemment, cet écart est certainement dû à la diminution de la vitesse apparente de la réaction découlant de l'augmentation de la taille des capsules obtenues en l'absence de tensioactif.

La distribution granulométrique des capsules en sortie de réacteur tubulaire est comparée sur la figure VI-22 aux distributions granulométriques des capsules en sortie de réacteur Deanhex pour des températures respectives de 25 et 40°C, ainsi qu'à la distribution granulométrique des capsules en sortie de réacteur Deanhex lors de l'expérience E2 réalisée à même T = 25°C, et en présence de tensioactif.

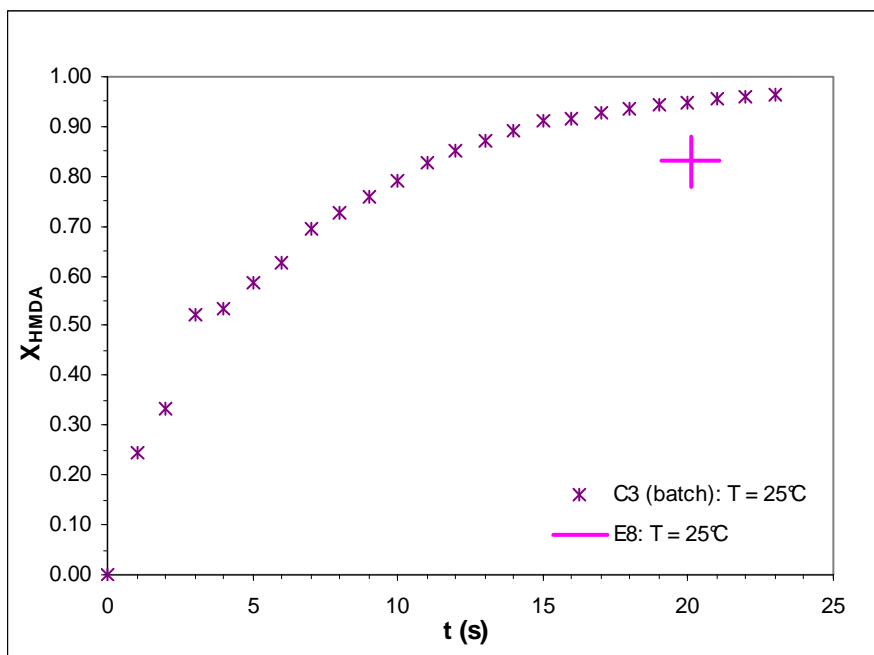


Figure VI-21 : Comparaison des données cinétiques entre l'expérience en réacteur Tubulaire enroulé E8 à 25°C à l'expérience C3 en batch à 25°C

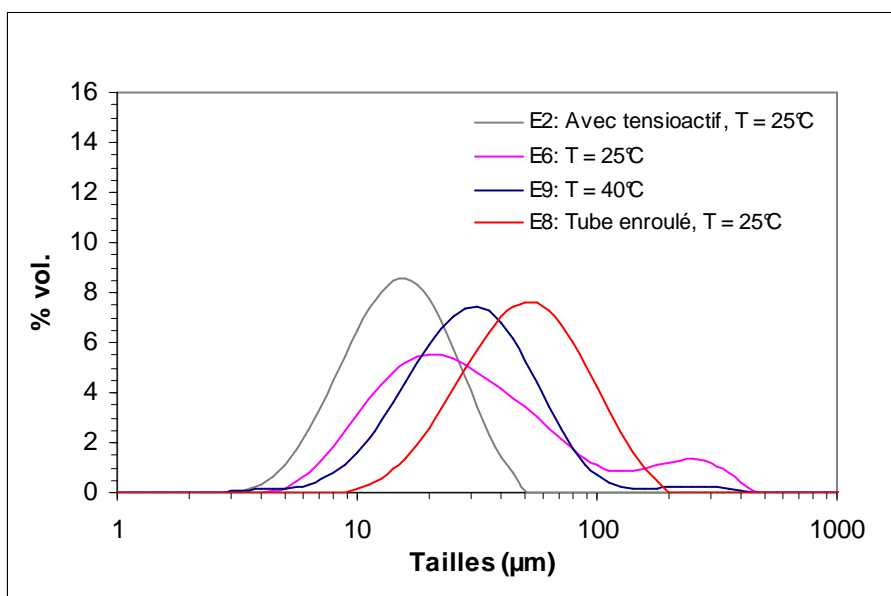


Figure VI-22 : Comparaison des distributions granulométriques des capsules obtenues lors des expériences sans tensioactif E6, E9 et E8, et en présence de tensioactif E2

La distribution en taille des capsules en sortie de réacteur tubulaire enroulé présente une distribution granulométrique monomodale, contrairement à celles obtenues en sortie de réacteur Deanhex lors des expériences E6 et E9. Par ailleurs le milieu obtenu en sortie de réacteur ne présente pas d'agglomérats de capsules. Le diamètre de Sauter correspondant à la distribution en taille de ces capsules est d'environ 45  $\mu\text{m}$ , et leur diamètre maximum est d'environ 110  $\mu\text{m}$ .

En l'absence de tensioactif, cette distribution est plus grossière et plus étalée que celle obtenue par exemple lors de l'expérience E2 (réalisée avec du tensioactif) pour laquelle le diamètre de Sauter était d'environ 14  $\mu\text{m}$ .

*Ces trois expériences réalisées à 5% volumique en capsules ont permis de montrer qu'il était possible de mettre en œuvre l'encapsulation en continu sans tensioactif, en effectuant la réaction dans un réacteur tubulaire en serpentin, qui limite les phénomènes d'agglomération entre capsules. En opérant sans tensioactif, on obtient des capsules plus grosses qu'en travaillant avec tensioactif. Le dispositif expérimental mis en œuvre ne nous a pas permis d'effectuer de prélèvement de l'émulsion, dont la taille n'a pas pu être caractérisée.*

*Le fait que le procédé puisse être mis en œuvre en continu en l'absence de tensioactif est très intéressant du point de vue économique. En effet, pour le cas d'applications nécessitant des capsules aux diamètres relativement grossier, cela permet de s'affranchir du coût représenté par le tensioactif, et limite les sous produits présents dans la phase aqueuse.*

### III.B. Augmentation de la concentration en capsules

*Les expériences à 10 % volumique en capsules ayant été réalisées avec succès en réacteur tubulaire en serpentin, sans phénomène d'agglomération des capsules, il a été envisagé de réaliser une dernière expérience avec une concentration en capsules supérieure. Cette dernière a été réalisée dans le réacteur Deanhex de 2 mm de largeur, afin de pouvoir observer le comportement du système durant les premiers instants de la réaction.*

La réaction a été réalisée avec une concentration de 24% en volume de capsules. Afin de conserver le même rapport de dilution au moment de l'ajout du second monomère par rapport aux expériences à 10 % en capsules, l'émulsification a été réalisée avec un taux de rétention fixé à 60 % en volume.

Par ailleurs, la concentration initiale en HMDA en phase continue a été fixée à cinq fois la concentration en HMDA lors des expériences à 5 % en volume de capsules.

Ne disposant d'aucunes données cinétique en batch pour une telle concentration en capsules (et une telle concentration initiale en HMDA), il n'est pas possible de valider l'expérience en termes de cinétique. Seuls les résultats obtenus en termes de granulométrie permettent donc d'évaluer les résultats de cette expérience. Sur la figure VI-23 nous comparons les distributions granulométriques respectives des gouttes de l'émulsion et des capsules obtenues lors de cette expérience.

Ces deux distributions montrent un décalage vers la droite de la courbe représentant la distribution granulométrique des capsules par rapport à celle représentant les gouttelettes de l'émulsion. Les diamètres de Sauter caractérisant respectivement ces deux distributions sont d'environ 18 et 34  $\mu\text{m}$ . soit une différence supérieure à l'incertitude sur la mesure du diamètre moyen (5  $\mu\text{m}$ ).

Le transport de l'émulsion depuis la sortie du mélangeur statique jusqu'à l'entrée du réacteur Deanhex est effectué au moyen d'un tube souple, de 4 mm de diamètre. Il est possible qu'à cette concentration en phase dispersée, un phénomène de coalescence des gouttes se produise dans le tube. Ce phénomène pourrait expliquer la différence de granulométrie observée entre l'émulsion et les capsules. On ne peut cependant pas écarter la possibilité que le phénomène ait lieu dans le réacteur Deanhex.

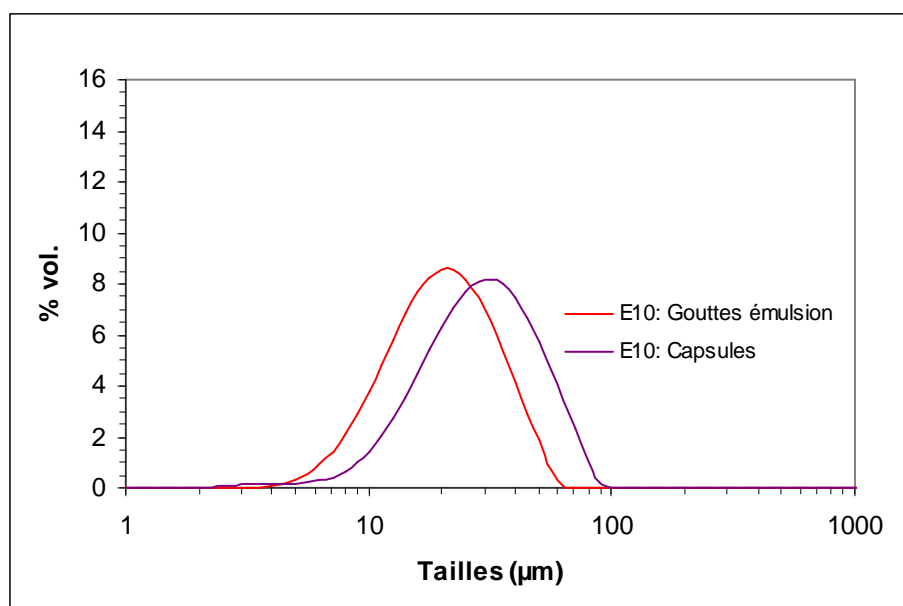


Figure VI-23 : Comparaison de la granulométrie des gouttes de l'émulsion à celle des capsules en sortie de réacteur pour l'expérience E10

## Conclusion

Les résultats présentés dans ce dernier chapitre ont permis de valider le passage au continu du procédé d'encapsulation étudié. En effet, nous avons démontré que la distribution en taille des gouttes de l'émulsion était conservée durant l'encapsulation, et que la cinétique apparente de la réaction était en accord avec les résultats obtenus en batch, aussi bien en utilisant un milliréacteur Deanhex que le réacteur tubulaire en serpent.

Le fait de travailler dans des conditions hydrodynamiques permettant de limiter la probabilité de rencontre entre les capsules durant la réaction a également permis de travailler avec une concentration en capsules de 10% en volume sans apparition du phénomène d'agglomération. Cette concentration a même été augmentée à 25% en volume, ne montrant qu'un phénomène d'agglomération limité des capsules.

Enfin, nous avons exploité les conditions hydrodynamiques favorables du procédé pour nous affranchir de l'utilisation du tensioactif lors de l'étape d'émulsification. Des capsules de tailles plus élevées que celles obtenues grâce au tensioactif sont produites, mais leur distribution en taille est bien monomodale. Ce résultat représente une nouvelle voie d'intensification du procédé grâce à la réduction des coûts de fonctionnement.

La caractérisation granulométrique des dispersions liquide-liquide est très délicate lorsque ces dernières ne sont pas stables. Le résultat reporté ici permet d'envisager un mode de caractérisation granulométrique de telles dispersions en mettant en œuvre en sortie d'émulseur une réaction de polycondensation à l'interface des gouttelettes dans un réacteur continu bien choisi.

Dans le cadre de ce travail, nous avons donc démontré que l'hydrodynamique du réacteur tubulaire en serpent était bien adaptée à la problématique posée par la mise en œuvre de la réaction de polycondensation. Les expériences réalisées avec le réacteur Deanhex

ont permis de mettre en évidence leur capacité à traiter un exemple de réaction en système liquide liquide. Ceci est prometteur en vue d'utiliser ces réacteurs dans le cas de réactions hétérogènes exothermiques.



## *CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES*

A travers cette étude nous avons proposé une méthodologie permettant de mener à bien le passage au continu d'un procédé souvent réalisé en batch. Dans le cas des microcapsules obtenues par polycondensation interfaciale, l'influence de la formulation sur les propriétés d'usage est largement commentée dans la littérature. Par contre, peu d'études portent sur l'influence du procédé. Si la majorité des propriétés d'usage des capsules semblent dépendre exclusivement de la formulation, en revanche la maîtrise de leur taille et du rendement de production peuvent être améliorées de manière significative en s'intéressant au procédé.

Le procédé continu proposé, découpé en deux étapes, permet de contrôler la taille des capsules obtenues, et de limiter les pertes de produit dues au phénomène d'agglomération de ces dernières. Ceci a nécessité de lever les verrous inhérents à chaque étape les uns après les autres.

Concernant l'étape d'émulsification, nous avons d'abord caractérisé les trois designs de mélangeurs statiques du point de vue de l'hydrodynamique globale, en déterminant les pertes de charge générées en régime turbulent. Un modèle a été proposé pour prédire les pertes de charge en milieu monophasique. Nous avons alors démontré qu'il s'appliquait également dans le cas de notre système diphasique.

Nous avons ensuite comparé les performances de ces trois modèles de mélangeurs pour l'émulsification en régime turbulent. Pour le système eau/huile/tensioactif étudié, dix éléments mélangeurs, soit un temps de séjour inférieur à la seconde, permettent d'obtenir une distribution granulométrique quasiment « stable ». Par ailleurs, nos résultats ont révélés que les mélangeurs SMV et SMX plus permettaient d'atteindre des tailles de gouttes plus faible que le modèle SMX à coût énergétique identique, les distributions granulométriques obtenues grâce à l'utilisation du design SMX plus étant plus resserrées que celles obtenues grâce au SMV.

Il était déjà certain que les coûts d'investissement liés à l'implantation de mélangeurs statiques sont plus faibles que ceux d'une cuve agitée. Nous avons démontré que la dépense énergétique représentée par l'emploi des mélangeurs statiques était diminuée d'un facteur de l'ordre de 100 par rapport à la cuve agitée.

L'étude du procédé semi-continu, mettant en jeu un mélangeur statique pour l'étape d'émulsification et un réacteur batch pour la partie réactionnelle s'est révélée intéressante. Elle nous a permis non seulement d'acquérir les données cinétiques nécessaires au passage au



continu, mais également de mettre en évidence le problème d'agglomération des capsules lors de l'augmentation de la concentration de ces dernières.

L'étape réactive a pu ensuite être réalisée avec succès en continu grâce aux réacteurs Deanhex et tubulaire en serpentin. Les réacteurs Deanhex ont permis de visualiser le comportement du système durant les premiers instants de la réaction, et d'avancer pas à pas vers la mise en œuvre de la réaction jusqu'à son terme. Finalement, la réaction a été mise en œuvre jusqu'à des taux de conversion élevés dans un réacteur tubulaire en serpentin.

Nous avons montré que la distribution en taille des gouttes de l'émulsion était conservée durant l'encapsulation, et que la cinétique apparente de la réaction était en accord avec les résultats obtenus en batch, aussi bien en utilisant un milliréacteur Deanhex que le réacteur tubulaire en serpentin.

Le procédé continu nous a permis de produire des capsules avec une concentration relativement élevée (25 % volumique). Nous avons également testé le procédé en l'absence de tensioactif lors de l'étape d'émulsification. Le succès de cette expérience représente une nouvelle voie d'intensification intéressante pour le cas d'applications admettant des tailles de capsules relativement « grossières ».

L'utilisation des mélangeurs statiques en régime turbulent permet de générer une émulsion selon des temps de séjours très faibles, et surtout très faibles en regard des temps de réaction de la polycondensation interfaciale. L'introduction des deux monomères dès l'étape d'émulsification est alors possible, comme le montrent les résultats que nous avons obtenus en semi-continu. Nous n'avons pas pu poursuivre la réaction dans un réacteur continu, mais ces résultats offrent des perspectives très intéressantes pour l'intensification du procédé.

Concernant l'étape d'émulsification en mélangeurs statiques les perspectives sont diverses. Si nous avons pu comparer les performances pour l'émulsification de trois designs de mélangeurs en termes de tailles de gouttes en fonction de l'énergie moyenne dissipée, il aurait également été intéressant de tester d'autres designs plus « ouverts » tels que les mélangeurs HEV et Kenics. Cela aurait sans doute permis d'élargir la gamme de tailles atteignables en régime turbulent à formulation fixée.

La caractérisation globale de l'hydrodynamique des mélangeurs ne permet pas d'expliquer les différences obtenues avec les trois designs en termes de taille de gouttes. Il serait intéressant d'avoir accès aux phénomènes locaux induits par chacune des géométries, et en particulier à la répartition locale de la puissance dissipée. Une première approche pourrait reposer sur la simulation numérique des écoulements en milieu monophasique.

Enfin, l'extrapolation de l'opération d'émulsification en mélangeur statique reste encore à étudier. Nous avons démontré à travers ce travail l'influence de la porosité, du diamètre hydraulique, du design (de manière générale) sur la puissance dissipée. La encore, une étape de simulation numérique, complétée par une validation expérimentale, pourrait permettre de dégager les paramètres d'extrapolation les plus pertinents.

Enfin, le dimensionnement de pilotes continus à l'échelle « laboratoire » est une contrainte supplémentaire par rapport aux équipements batch. Le diamètre des mélangeurs statiques a été choisi pour avoir des résultats suffisamment représentatifs, tout en traitant des quantités de produits admissibles. Dans la mesure où nous avons réalisé l'émulsification en régime turbulent, nous avons dû adapter le dispositif en mettant en place un recyclage de l'émulsion pour respecter les débits admissibles dans les réacteurs continus.

Par ailleurs, le passage au continu présente également certains obstacles concernant l'instrumentation. Dans notre cas, la mesure du pH a du être réalisée de manière ponctuelle, en adaptant le système utilisé en batch.

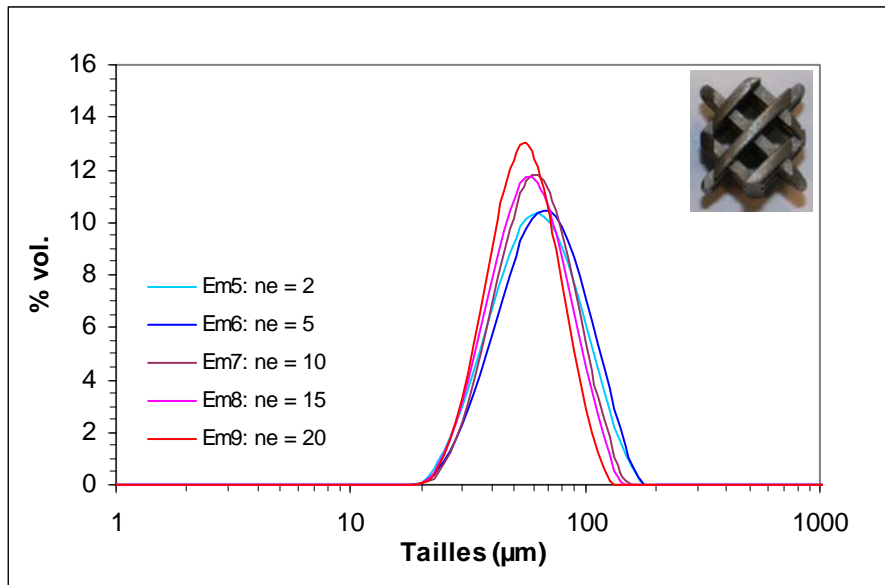
Concernant le contrôle de la granulométrie de l'émulsion sortant du mélangeur statique et des capsules dans le réacteur, il aurait été intéressant de pouvoir mettre en place un dispositif de granulométrie en ligne. De nouveaux appareils utilisant le principe de la diffraction laser sont actuellement développés ou commercialisés pour répondre à ce type de problématique, permettant d'analyser des systèmes relativement concentrés.



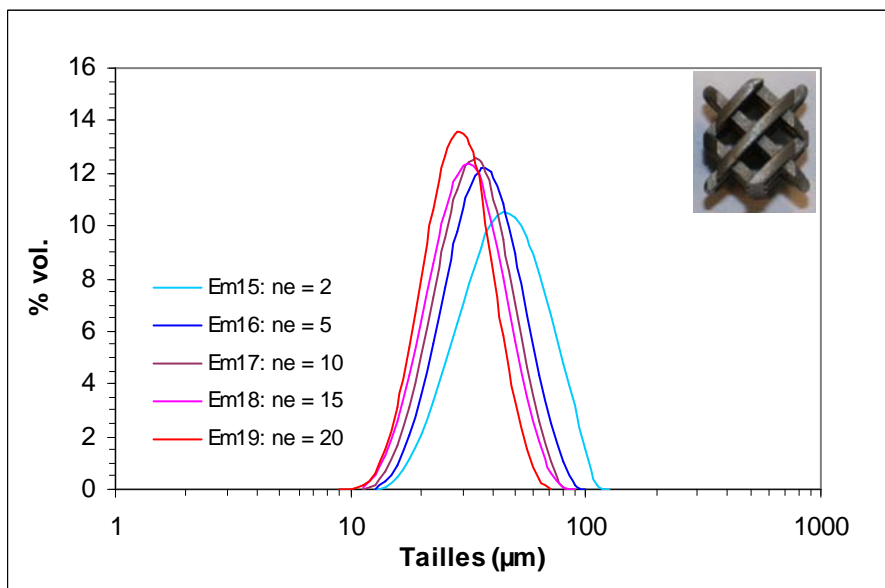
# *ANNEXES*



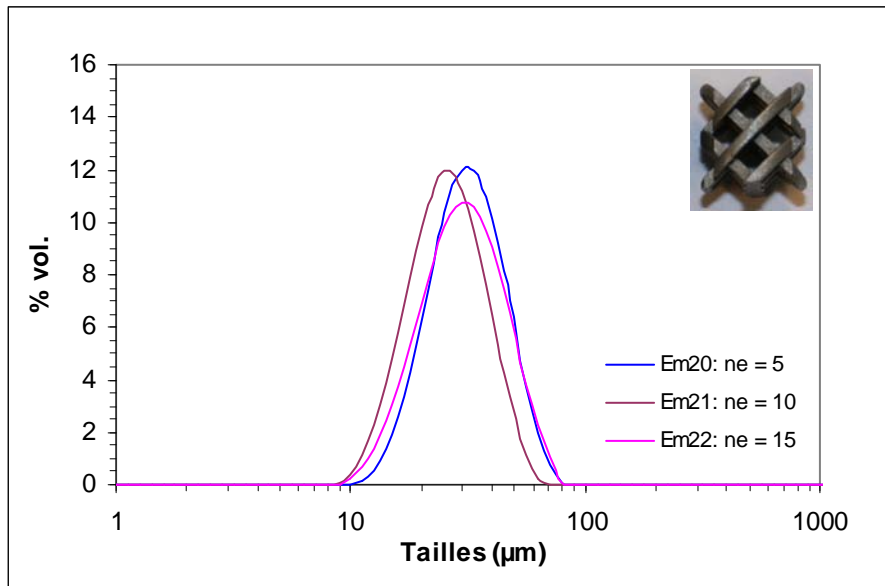
## Annexes Chapitre IV



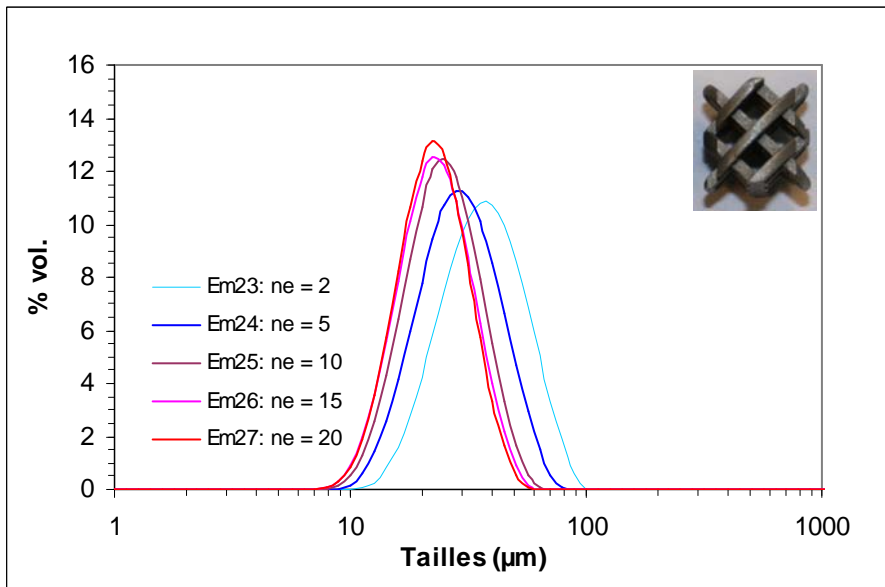
**Annexe 1 : Influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX, avec  $Q_{tot} = 204$  L/h, et  $\Phi = 0,25$**



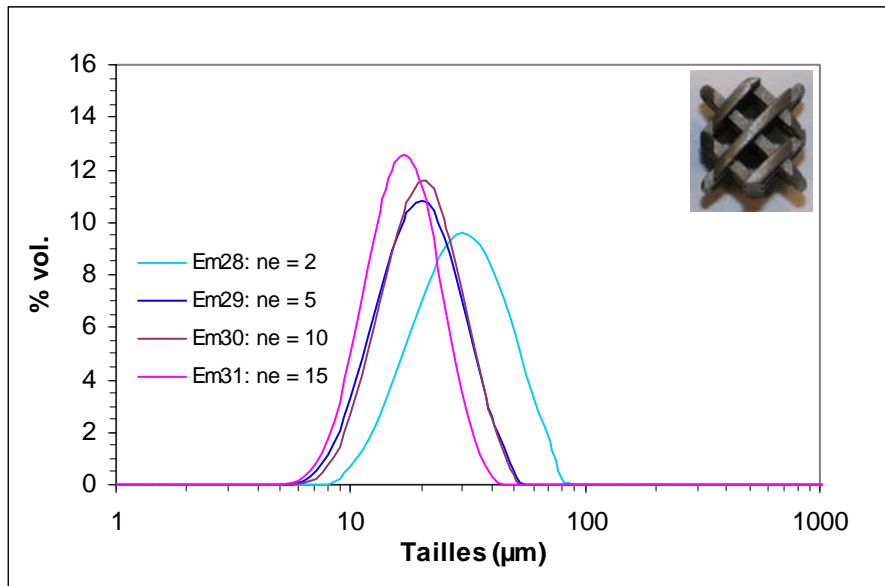
**Annexe 2 : Influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX, avec  $Q_{tot} = 383$  L/h, et  $\Phi = 0,25$**



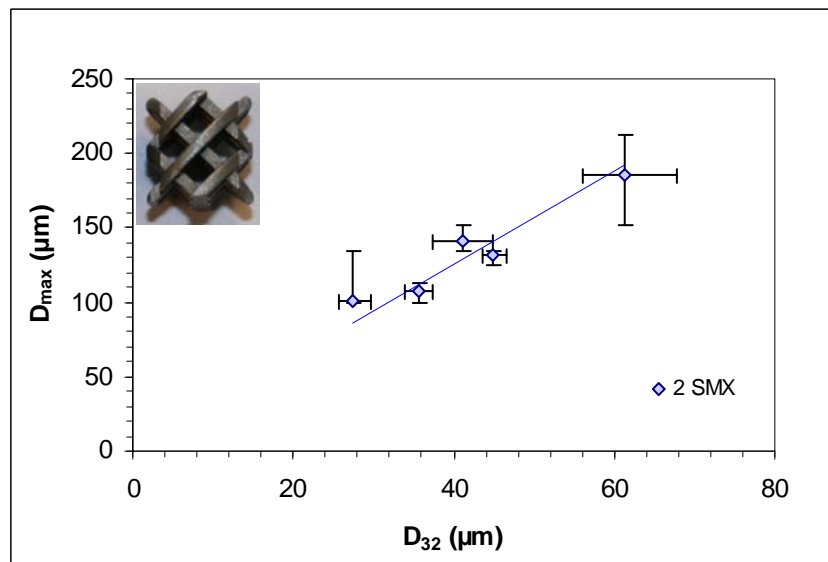
**Annexe 3 : Influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX, avec  $Q_{tot} = 435$  L/h, et  $\Phi = 0,25$**



**Annexe 4 : Influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX, avec  $Q_{tot} = 485$  L/h, et  $\Phi = 0,25$**

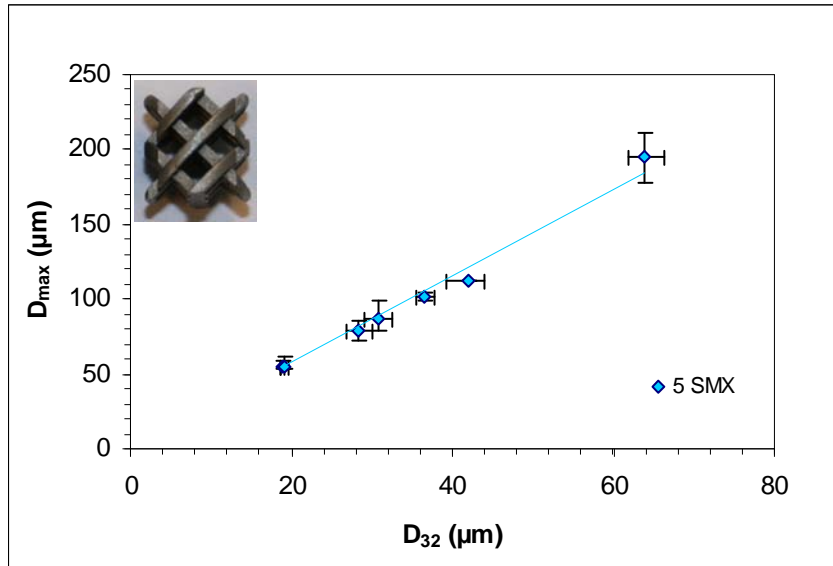


Annexe 5 : Influence du nombre d'éléments sur la distribution granulométrique des gouttes de l'émulsion pour les expériences réalisées avec le mélangeur SMX, avec  $Q_{tot} = 600$  L/h, et  $\Phi = 0,25$

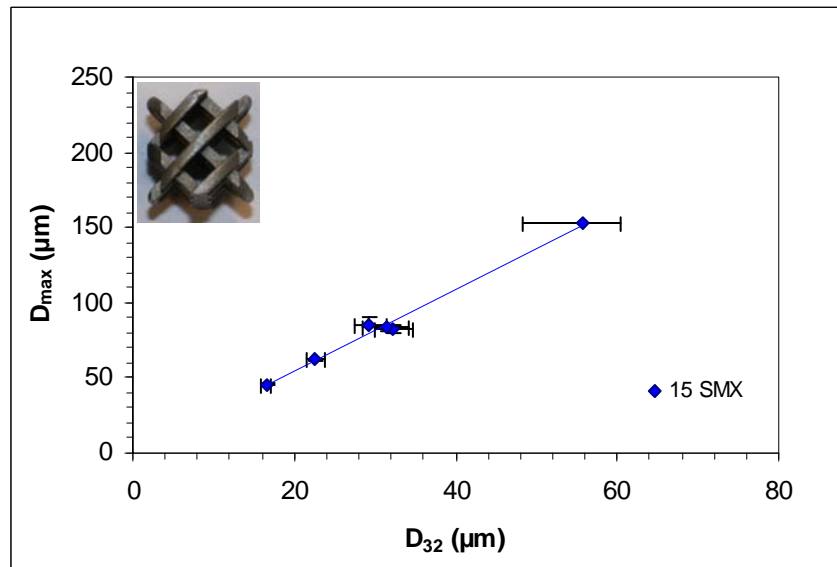


Annexe 6 : Evolution du  $D_{max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 2 éléments SMX, et  $\Phi = 0,25$

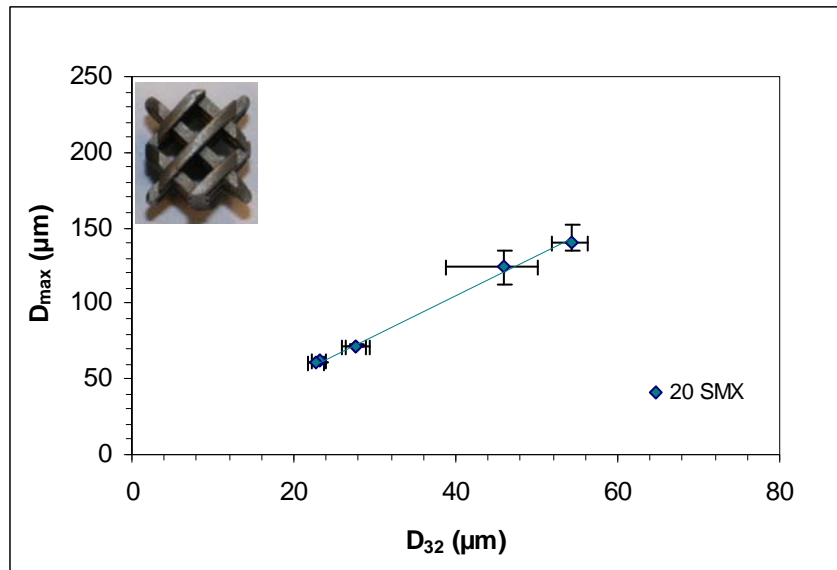




Annexe 7 : Evolution du  $D_{max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 5 éléments SMX, et  $\Phi = 0,25$

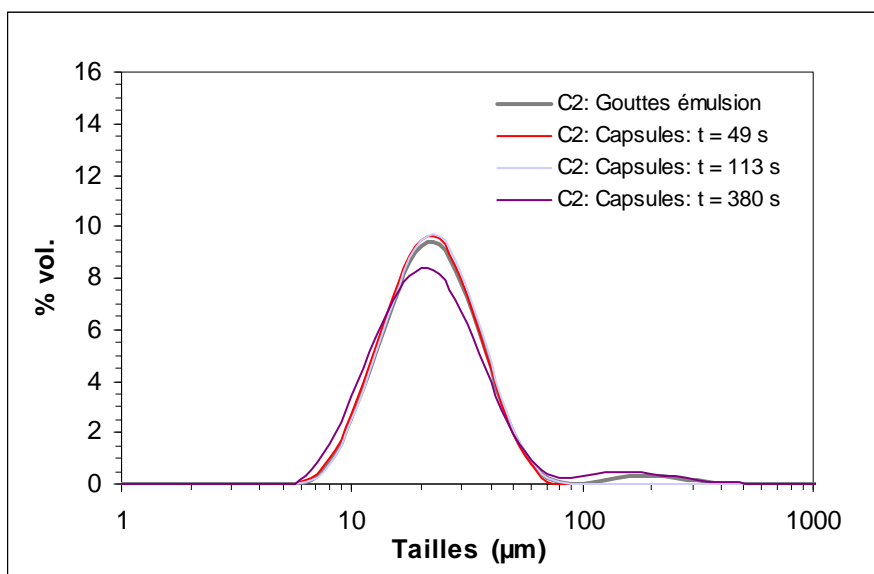


Annexe 8 : Evolution du  $D_{max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 15 éléments SMX, et  $\Phi = 0,25$

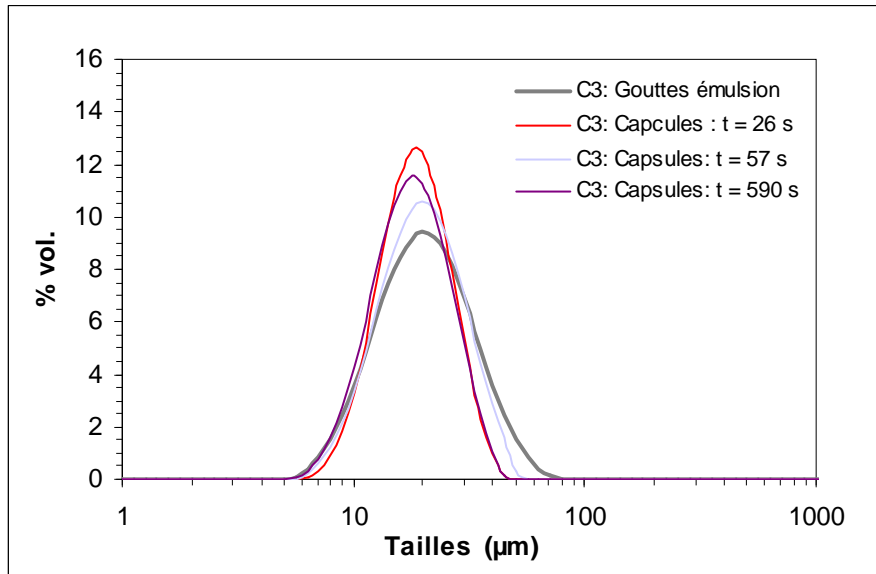


Annexe 9 : Evolution du  $D_{max}$  en fonction du  $D_{32}$  pour les résultats expérimentaux obtenus avec 20 éléments SMX, et  $\Phi = 0,25$

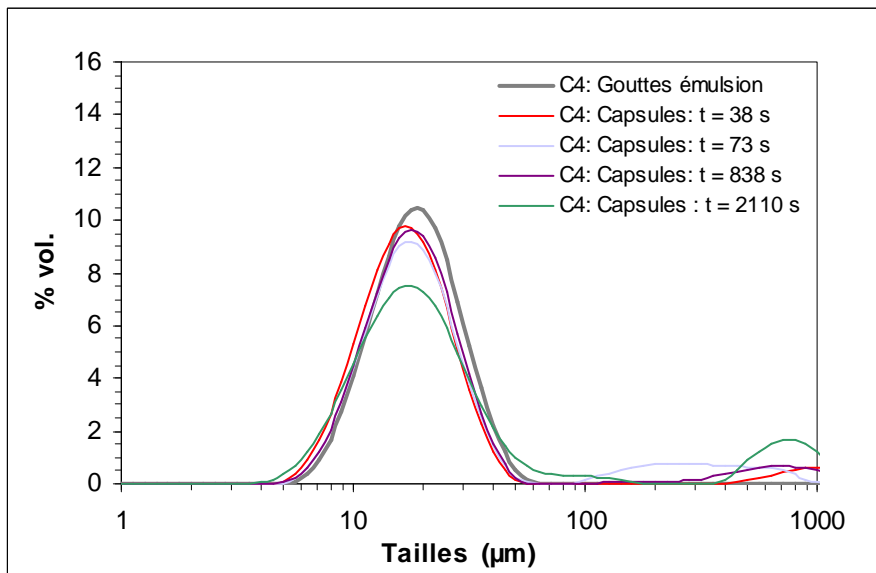
## Annexes Chapitre V



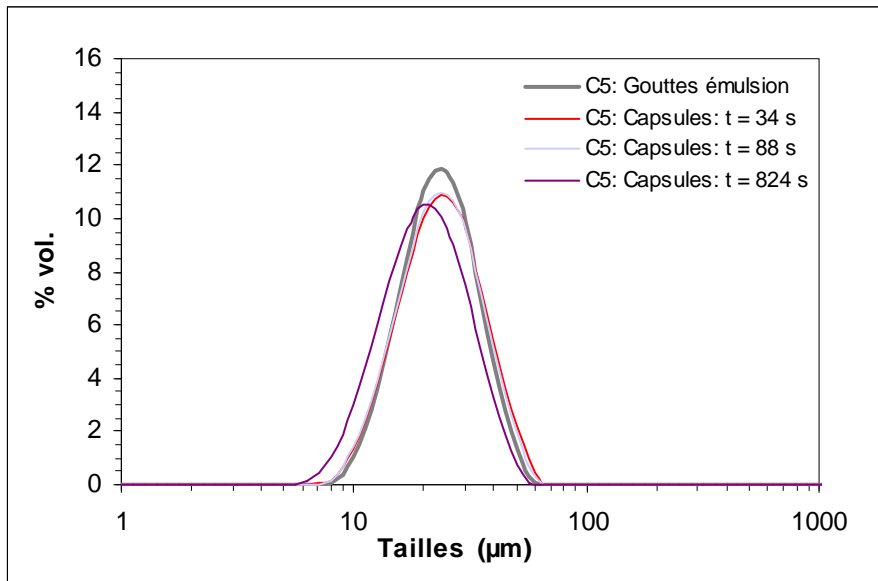
**Annexe 1 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C2**



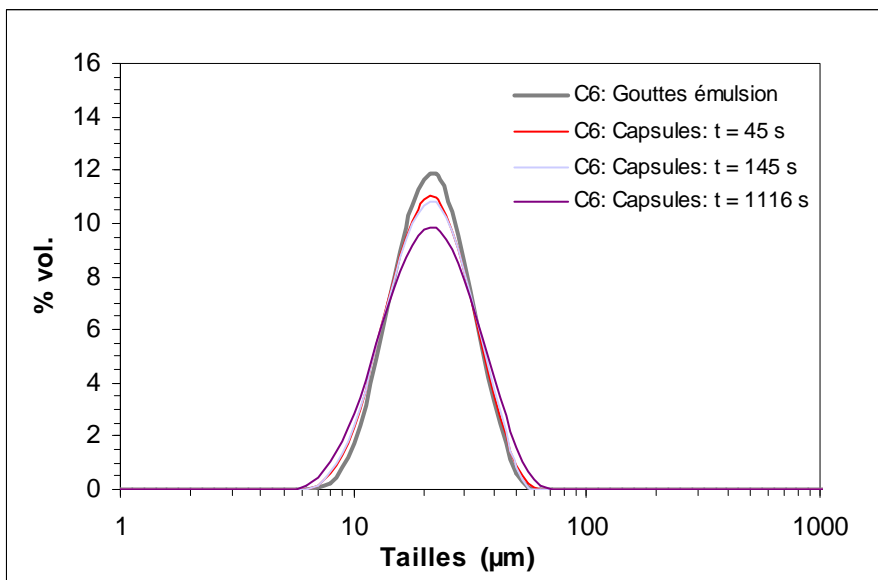
**Annexe 2 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C3**



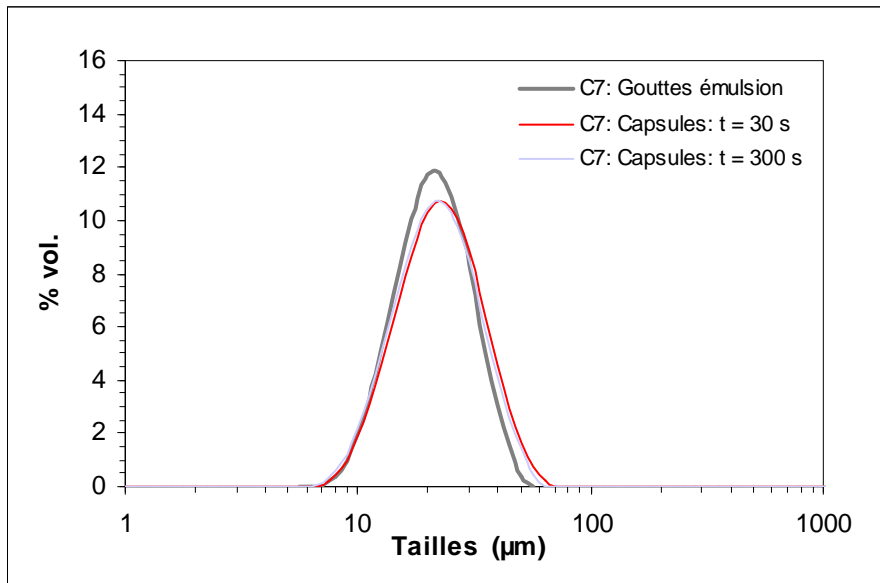
**Annexe 3 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C4**



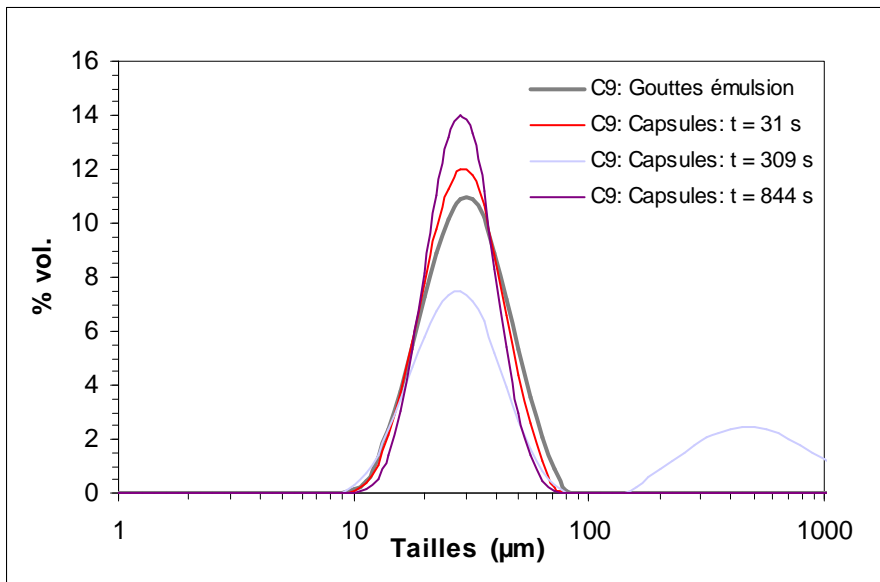
**Annexe 4 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C5**



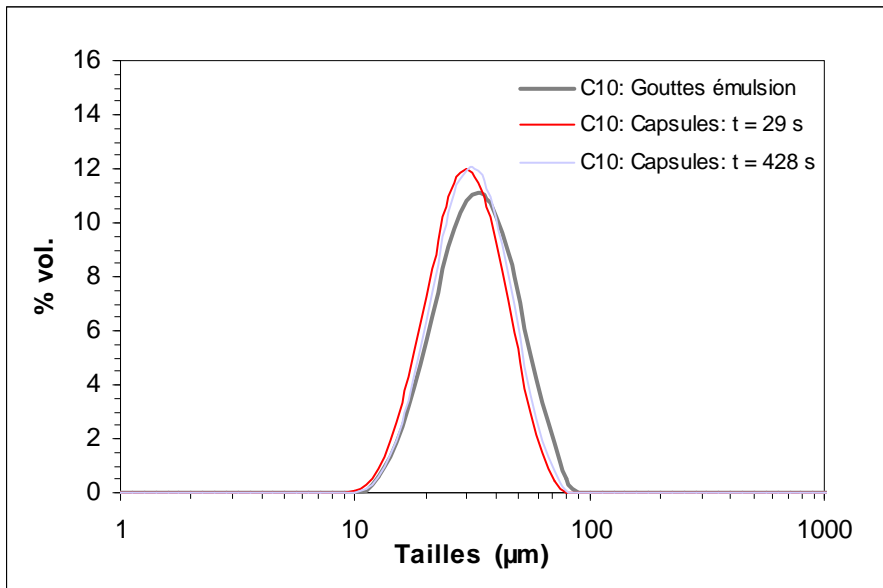
**Annexe 5 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C6**



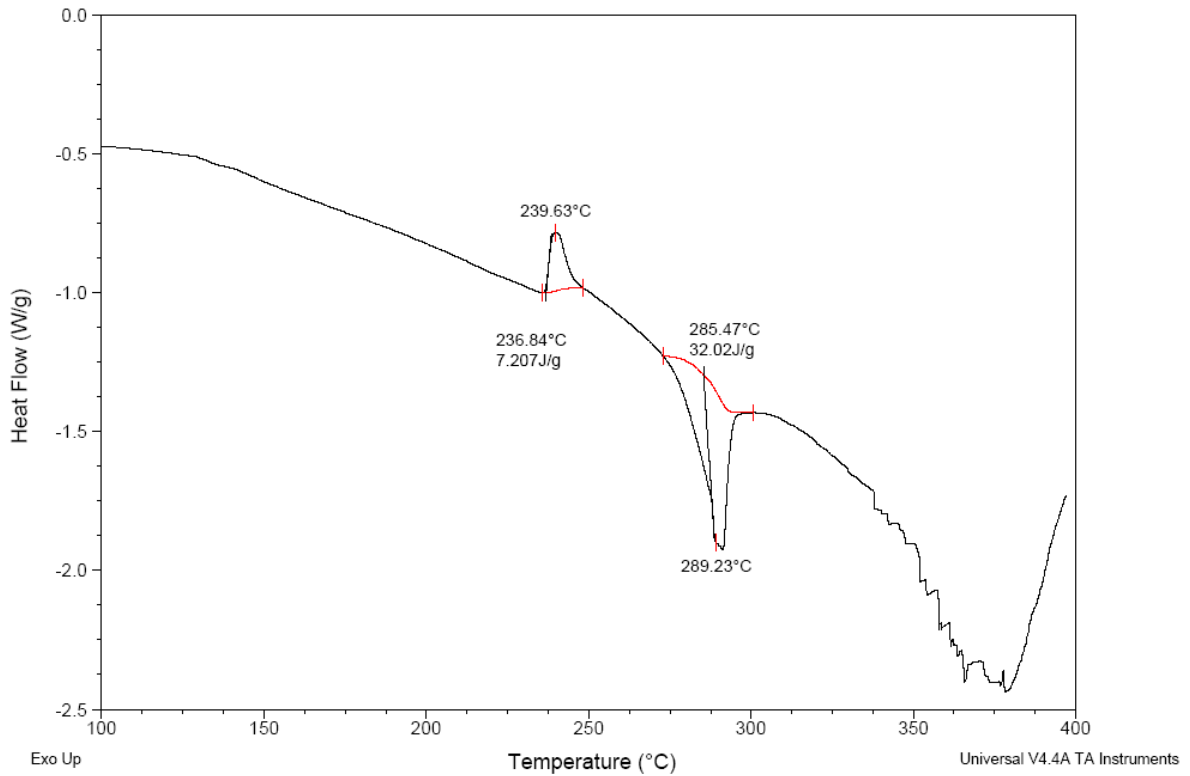
**Annexe 6 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C7**



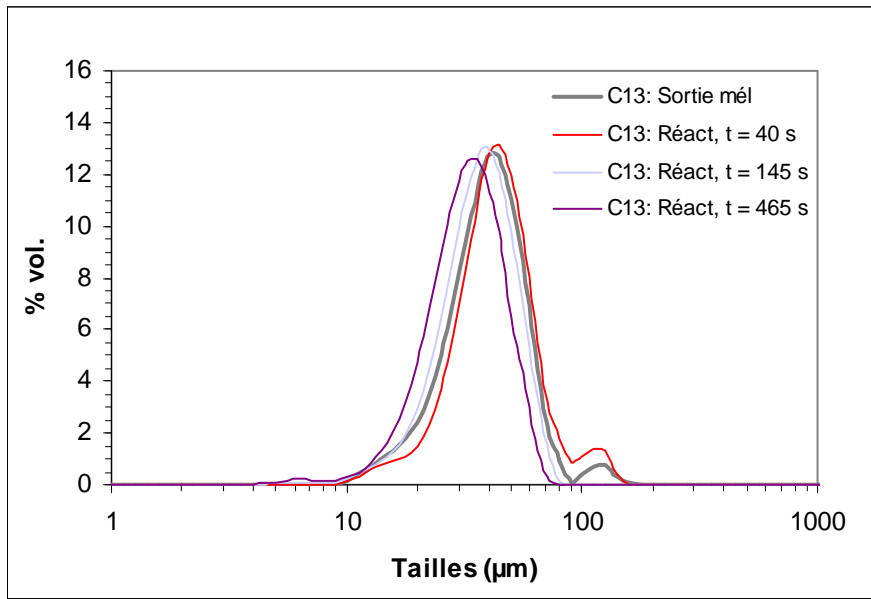
**Annexe 7 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C9**



**Annexe 8 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules à celle des gouttelettes de l'émulsion obtenues lors de l'expérience C10**



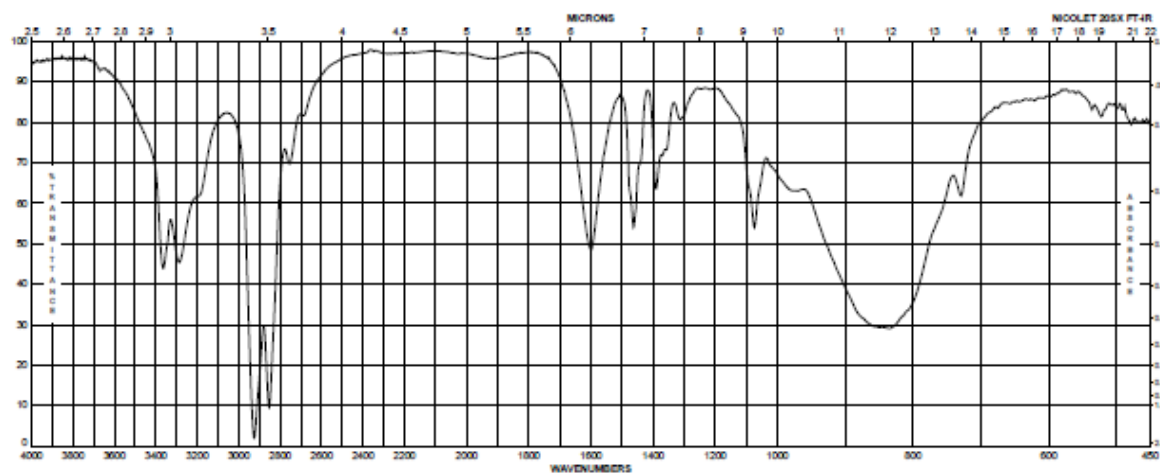
**Annexe 9 : Thermogramme d'un échantillon de polymère obtenu lors de l'expérience C11**



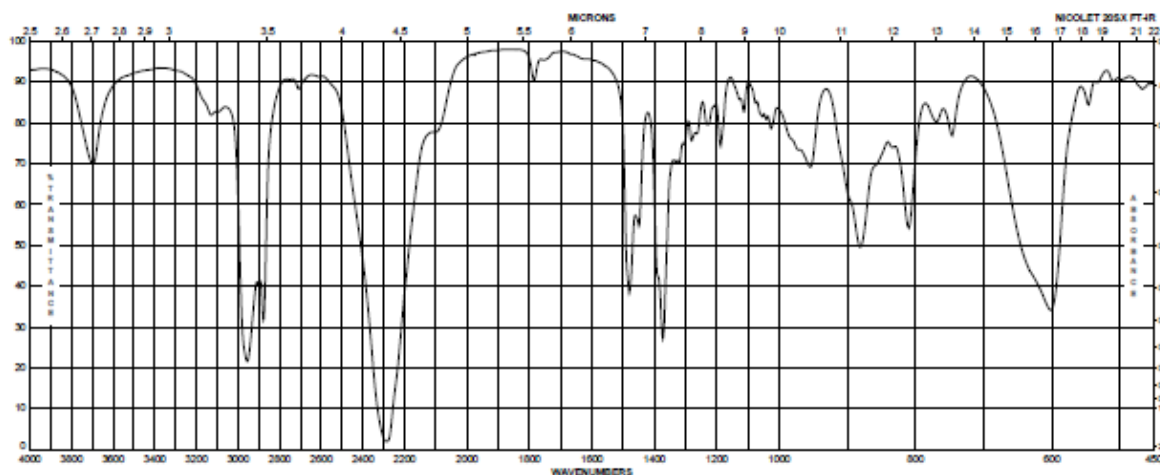
**Annexe 10 : Comparaison de la distribution granulométrique des capsules en sortie de mélangeur statique est dans le réacteur lors de l'expérience C13**



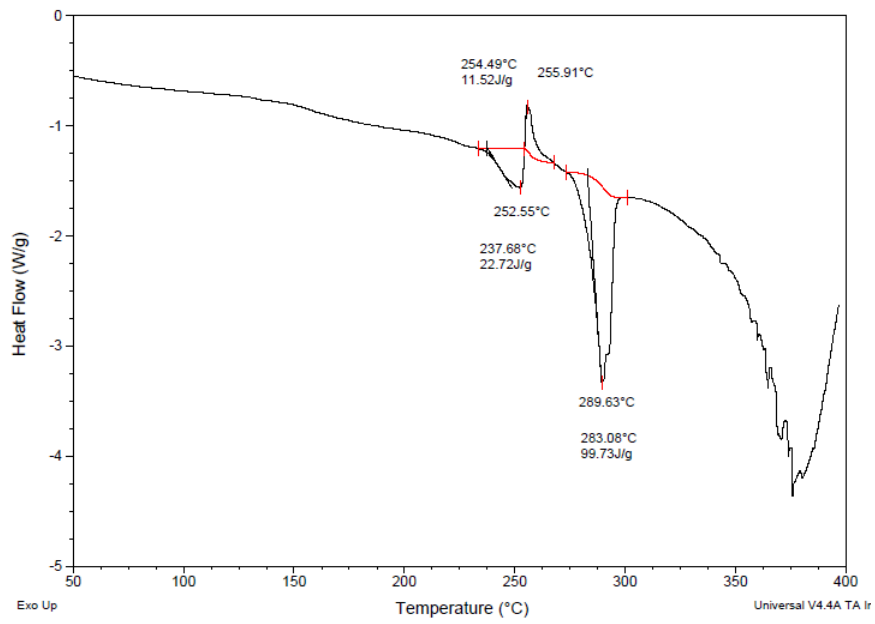
## Annexes Chapitre VI



**Annexe 1 : Spectre FTIR du HMDA (d'après Sigma Aldrich)**



**Annexe 2 : Spectre FTIR du HMDI (d'après Sigma Aldrich)**



**Annexe 3 : Analyse DSC d'un échantillon de polymère issu de l'expérience E1**



# *NOMENCLATURE*

A	Section du mélangeur	[m <sup>2</sup> ]
A	Aire interfaciale	[m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> ]
C <sub>HMDA</sub>	Concentration en HMDA	[mol.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>HMDA,0</sub>	Concentration initiale en HMDA	[mol.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>HMDI</sub>	Concentration en HMDI	[mol.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>HMDI,0</sub>	Concentration initiale en HMDI	[mol.m <sup>-3</sup> ]
D	Diamètre du tube	[m]
D	Diamètre du mobile d'agitation	[m]
D <sub>h</sub>	Diamètre hydraulique	[m]
D <sub>t</sub>	Diamètre de la turbine	[m]
D <sub>32</sub>	Diamètre de Sauter	[m]
d <sub>max</sub>	Diamètre maximum	[m]
d <sub>p</sub>	Diamètre de pore	[m]
E	Energie dissipée par unité de masse de fluide	[J.kg <sup>-1</sup> ]
f	Facteur de friction	[-]
f <sub>h</sub>	Facteur de friction hydraulique	[-]
f <sub>i</sub>	Facteur de friction interstitiel	[-]
h	Concentration en ions H <sup>+</sup>	[mol.m <sup>-3</sup> ]
h <sub>0</sub>	Concentration initiale en ions H <sup>+</sup>	[mol.m <sup>-3</sup> ]
K	Constante	[-]
K'	Constante	[-]
k	Rapport entre le d <sub>max</sub> et le D <sub>32</sub> de la population de gouttelettes	[-]
L	Longueur du mélangeur	[m]
L <sub>e</sub>	Longueur d'un élément mélangeur	[m]
M	Masse molaire	[kg.mol <sup>-1</sup> ]
N	Vitesse d'agitation	[s <sup>-1</sup> ]
Ne	Nombre de Newton	[-]
N <sub>p</sub>	Nombre de puissance	[-]
n <sub>e</sub>	Nombre d'éléments	[-]
P	Pression	[Pa]
Q	Débit	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Re	Nombre de Reynolds	[-]
R	Rayon des gouttelettes	[m]
Re <sub>cuve agitée</sub>	Nombre de Reynolds en cuve agitée	[-]

$Re_h$	Nombre de Reynolds hydraulique	[-]
$Re_i$	Nombre de Reynolds interstitiel	[-]
$Re_p$	Nombre de Reynolds de pore	[-]
T	Température	[K]
$t_{95}$	Temps d'encapsulation	[s]
V	Volume	[m <sup>3</sup> ]
$V_c$	Volume de phase continue	[m <sup>3</sup> ]
$V_d$	Volume de phase dispersée	[m <sup>3</sup> ]
$Vi$	Nombre de viscosité	[-]
$V_{mélangeur}$	Volume du mélangeur	[m <sup>3</sup> ]
$V_0$	Vitesse en fût vide	[m.s <sup>-1</sup> ]
We	Nombre de Weber	[-]
$We_c$	Nombre de Weber critique	[-]
$We_g$	Nombre de Weber de goutte	[-]
$We_h$	Nombre de Weber hydraulique	[-]
$We_p$	Nombre de Weber de pore	[-]
$X_{HMDA}$	Conversion en HMDA	[-]
Z	Rapport entre la perte de charge en mélangeur statique et la perte de charge en tube vide	[-]

### Lettres grecques

$\Delta P$	Perte de charge	[Pa]
$\Delta p$	Surpression de Laplace	[Pa]
$\alpha$	Taux de gonflement du polymère	[-]
$\varepsilon$	Porosité	[-]
$\varepsilon_m$	Puissance dissipée par unité de masse de fluide	[J.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\mu$	Viscosité	[Pa.s]
$\mu_c$	Viscosité de la phase dispersée	[Pa.s]
$\mu_d$	Viscosité de la phase continue	[Pa.s]
$\mu_e$	Viscosité de l'émulsion	[Pa.s]
$\Phi$	Concentration en phase dispersée ou taux de rétention	[-]
$\Phi_{capsules}$	Concentration en capsules	[-]
$\Phi_{émulsion}$	Concentration en émulsion	[-]
$\rho$	Masse volumique	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_c$	Masse volumique de la phase continue	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_d$	Masse volumique de la phase dispersée	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_e$	Masse volumique de l'émulsion	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{polym}$	Masse volumique du polymère	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\sigma$	Tension interfaciale	[N.m <sup>-1</sup> ]
$\tau$	Temps de séjour dans le mélangeur statique	[s]
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	[s <sup>-1</sup> ]
$\delta$	Epaisseur de la membrane	[m]

### Indices

c	Phase continue
D	Phase dispersée
HMDA	Hexaméthylène diamine
HMDI	Hexaméthylène diisocyanate

MS  
TV

Mélangeur statique  
Tube vide



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## A

**Alloca, P.T.**, 1982, Mixing efficiency of static mixing units in laminar flow, *Fiber Producer*, 12-19

**Al Taweel, A.M., Walker, L.D.**, 1983, Liquid dispersion in static in-line mixers, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 61, 527-533

**Al Taweel, A.M., Chen, C.**, 1996, A novel static mixer for the effective dispersion of immiscible liquids, *Trans IChemE*, Vol. 74, Part A, 445 - 450

**Anxionnaz, Z.**, 2009, Etude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances d'un échangeur/réacteur, *Thèse de doctorat*

**Arshady, R.**, 1989, Review, Preparation of microspheres and microcapsules by interfacial polycondensation techniques, *Journal of Microencapsulation*, Vol. 6, N°1, 13 – 28

**Arshady, R., George, M.H.**, 1993, Suspension, Dispersion, and interfacial polycondensation: A methodological survey, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 33, N°14, 865 - 876

**Atiemo-Obeng, V.A., Calabrese, R.**, 2004, Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, Edward L. Paul, Editeurs: Victor A. Atiemo-Obeng, et Suzanne Kresta, John Wiley and Sons, 479-505

## B

**Baker, J.R.**, 1991, Motionless mixers stir up new uses, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 87, 32-38

**Barnes, H.A.**, 1994, Rheology of emulsions – a review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 91, 89-95



**Beaman, R.G., Morgan, P.W., Koller, C.R., Wittbecker, L., Magat, E.E.,** 1959, Interfacial polycondensation, III Polyamides, *Journal of Polymer Science*, Vol. 40, 329-336

**Berkman, P.D., Calabrese, R.V.,** 1988, Dispersion of viscous liquids by turbulent flow in a static mixer, *AIChE Journal*, Vol. 34; N°4, 602 - 609

**Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N.,** 1924, Transport Phenomena, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York, Chapter 6, 177 – 184

**Boh, B., Sumiga, B.,** 2008, Microencapsulation technology and its applications in building construction materials, *RMZ Materials and Geoenvironment*, Vol. 55, N°3, 329-344

**Bohnet, M., Kalbitz, H., Németh, J., Pazmany, J.,** 1990, *Improvement of forced convection heat transfer by using static mixers*, *Proceeding Int. Act. Conference, INTC, Jerusalem*, 315-320

**Bouchemal, K., Couenne, F., Briançon, S., Fessi, H., Tayakout, M.,** 2006, Polyamides nanocapsules : Modeling and wall thickness estimation, *AIChE Journal*, Vol. 52, N°6, 2161 - 2170

**Brochette, P.,** 1999, Emulsification : Elaboration et étude des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2150

## C

**Chai, G.Y., Krantz, W.B.,** 1994, Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, Vol. 93, 175 - 192

**Chandra, K.G., Kale, D.D.,** 1995, Pressure drop for two-phase air-non-newtonian liquid flow in static mixers, *The Chemical Engineering Journal*, Vol. 59, 277-280

**Chemineer**, site web, <http://www.chemineer.com>

**Chen, S.J., Libby, D.R.,** 1978, Gas-liquid and liquid-liquid dispersions in a Kenics mixer, *71<sup>st</sup> Annual AIChE Meeting*

**Choi, K.Y., Min, K.S., Chang, T.,** 1991, Microencapsulation of pesticides by interfacial polymerization: 2. Polyamide microcapsules containing water soluble-drug, *Polymer (Korea)*, Vol. 15, N°5, 548-555

**Couvert, A., Péculier, M.F., Laplanche, A.,** 2002, Pressure drop and mass transfer study in static mixers with gas continuous phase, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 80, 727-733

**Cybulski, A., Werner, K.,** 1986, Static mixers – criteria for applications and selection, *International Chemical Engineering*, Vol. 26, N°1, 171-179

## D

**Danicher, L., Gramain, P., Frère, Y., Le Calvé, A.,** 1999, Model capsules, I. Synthesis, characteristics and properties of millimetric polyamide capsules, *Reactive and Functionnal Polymers*, Vol. 42, 111-125

**Danicher, L., Frère, Y., Le Calvé, A.,** 2000, Synthesis by interfacial polycondensation of polyamide capsules with various sizes. Characteristics and properties, *Macromolecules Symposium*, Vol. 151, 387 – 392

**Das, P.K., Legrand, J., Morançais, P., Carnelle, G.,** 2005, Drop breakage model in static mixers at low and intermediate Reynolds number, *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, 231 - 238

**Davies, J.T.,** 1985, Drop size of emulsions related to turbulent energy dissipation rates, *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, 839-842

**Deasy, P.B.,** 1984, Microencapsulation and related drug processes, *Marcel Dekker*

**Dhumal, S.S., Wagh, S.J., Suresh, A.K.,** 2008, Interfacial polycondensation – Modeling of kinetics and film properties, *Journal of Membrane Science*, Vol. 325, 758 - 771

## E

**El-Hamouz, A.M., Stewart, A.C., Davies, G.A.,** 1994, Kerosene/Water dispersions produced by a Lightnin “in-line” static mixer, *IChemE Symposium Series*, N°136, 457 - 464

## F

**Finch, C.A., Bodmeier, R.,** 2005, Microencapsulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a16\_575

**Fradette, L.,** 1999, Etude de l’Efficacité de Dispersion des mélangeurs statiques Sulzer SMX, Thèse

**Fradette, L., Tanguy, P., Li, H.Z., Choplin, L.,** 2007, Liquid liquid viscous dispersions with a SMX static mixer, *Trans IChemE*, Vol. 85 (A3), 395 - 405

**Freger, V., Srebnik, S.,** 2003, Mathematical model of charge and density distributions in interfacial polymerization of thin films, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 1162 - 1169

**Frère, Y., Danicher, L., Gramain, P.,** 1998, Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation, *European Polymer Journal*, Vol. 34, N°2, 193-199

## G

**Gingras, J.P., Fradette, L., Tanguy, P., Bousquet, J.,** 2007, Inline bitumen emulsification using static mixers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, 2618 – 2627

**Grace, C.D.,** 1971, 'Static Mixing' and heat transfer, *Chemical and Process Engineering*, July, 57-59

**Grace, H.P.,** 1982, Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion device in such systems, *Chemical Engineering Communication*, Vol. 14, 225-277

## H

**Haas, P.A.,** 1987, Turbulent dispersion of aqueous drops in organic liquids, *AIChE Journal*, Vol. 33, 987-995

**Hashemi, S.A., Zandi, M.,** 2001, Encapsulation process in synthesizing polyurea microcapsules containing pesticide, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 10, N°4, 265-270

**Heyouni, A., Roustan, M., Do-Quang, Z.,** 2002, Hydrodynamics and mass transfer in gas-liquid flow through static mixers, *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, 3325-3333

**Heywood, N.I., Viney, L.J., Stewart, I.W.,** 1984, Fluid Mixing II, *The Institution of Chemical Engineers, Symposium Series*, N°89, 147-176

**Hinze, J.O.,** 1955, Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of splitting in dispersion processes, *AIChE Journal*, Vol. 1, 289-295

**Hinze, J.O.,** 1959, Turbulence, *Mc Graw-Hill*, 183

**Hirech, K., Arhaliass, A., Legrand, J.,** 2003, Experimental investigation of flow regimes in an SMX Sulzer static mixer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, 1478-1484

**Hirschberg, S., Koubek, R., Moser, F., Schöck, J.,** 2009, An improvement of the Sulzer SMX static mixer significantly reducing the pressure drop, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 87, 524-532

**Hong, K., Park, S.,** 1999, Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 42, 193 – 200

**Hong, K., Park, S.,** 2000 a, Polyurea microcapsules with different structure: Preparation and properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 894 – 898

**Hong, K., Park, S.,** 2000 b, Preparation of polyurea microcapsules containing ovalbumin, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 64, 20 - 24

## J

**Jabbari, E., Khakpour, M.,** 2000, Morphology of and release behaviour from porous polyurethane microspheres, *Biomaterials*, Vol. 21, 2073 - 2078

**Jancic, S.J., Zuiderweg, F.J.,** 1983, Sulzer static mixers as a packing in liquid liquid extraction, *AIChE Symposium Series*, Vol. 80, 139-147

**Janssen, L.J.J.M., Te Nijenhuis, K.,** 1992 a, Encapsulation by interfacial polycondensation, I. The capsule production and a model for wall growth, *Journal of Membrane Science*, Vol. 65, 59 – 68

**Janssen, L.J.J.M., Te Nijenhuis, K.,** 1992 b, Encapsulation by interfacial polycondensation, II. The membrane wall structure and the rate of the wall growth, *Journal of Membrane Science*, Vol. 65, 69 – 75

**Janssen, L.J.J.M., Boersma, A., Te Nijenhuis, K.,** 1993, Encapsulation by interfacial polycondensation, III. Microencapsulation; the influence of process conditions on wall permeability, *Journal of Membrane Science*, Vol. 65, 69 – 75

**Ji, J., Childs, R.F., Mehta, M.,** 2001, Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, Vol. 192, 55 - 70

**Joshi, P., Nigam, K.D.P., Nauman, E.B.,** 1995, The Kenics static mixer: new data and proposed correlations, *The Chemical Engineering Journal*, Vol. 59, 265-271

## K

**Kalbitz, H., Bohnet, M.,** 1991, Wissenschaftliche Forschungsarbeit, *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 63, N°3, 270-271

**Karode, S.K., Kulkarni, S.S., Suresh, A.K., Mashelkar, R.A.,** 1997, Molecular weight distribution in interfacial polymerization – model development and verification, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, N°19, 3243 – 3255

**Karode, S.K., Kulkarni, S.S., Suresh, A.K., Mashelkar, R.A.,** 1998, New insights into kinetics and thermodynamics on interfacial polymerization, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, N°15, 2649 - 2663

**Karoui, A.,** 1998, Caractérisation de l'hydrodynamique et du mélange dans les mélangeurs statiques Sulzer, *Thèse de doctorat*

**Katz, M.,** 1959, Interfacial polycondensation. IV. Polyphthalamides, *Journal of Polymer Science*, Vol. 40, 337 - 342

**Kubo, M., Harada, Y., Kawakatsu, T., Yonemoto, T.,** 2001, Modeling on the formation kinetics of polyurea microcapsules with size distribution by interfacial polycondensation, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 34, N°12, 1506 – 1515

## L

**Legrand, J., Morançais, P., Carnelle, J.,** 2001, Liquid liquid dispersion in an SMX Sulzer static mixer, *Trans IChemE*, Vol. 79 A, 949-956

**Lemenand, T., Zellouf, Y., Della Valle, D., Peerhossaini, H.,** 2001, Formation de gouttelettes dans un mélange turbulent de deux fluides immiscibles, *15<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique*, Nancy, 3-7 septembre, 494-499

**Lemenand, T., Della Valle, D., Zellouf, Y., Peerhossaini, H.,** 2003, Droplets formation in turbulent mixing of two immiscible fluids in a new type of static mixer, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 29, 813-840

**Lemenand, T., Dupont, P., Della Valle, D., Peerhossaini, H.,** 2005, Turbulent mixing of two immiscible fluids, *Transaction of the ASME*, Vol. 127, 1132-1139

**Li, H.Z., Fasol, C., Choplin, L.,** 1996, Hydrodynamics and heat transfer of rheologically complex fluids in a Sulzer SMX static mixer, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, N°10, 1947-1955

**Li, H.Z., Fasol, C., Choplin, L.,** 1997, Pressure drop of Newtonian and non-Newtonian fluids across a Sulzer SMX static mixer, *Trans IChemE*, Vol. 75, Part A, 792 - 796

**Li, J., Hitchcock, A.P., Stöver, H.D.H., Shirley, I.,** 2009, A new approach to studying microcapsule wall growth mechanisms, *Macromolecules*, Vol. 42, 2428 – 2342

**Lightnin**, site web, <http://www.lightninmixers.com>

**Liu, S., Hrymak, A.N., Wood, P.E.,** 2005, Drop break up in an SMX static mixer in laminar flow, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 83, 793 - 807

**Lockhart, R.W., Martinelli, R.C.,** 1949, Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 45, N°1, 39 - 48

**Lukaszczyk, J., Urbas, P.,** 1997, Influence of the parameters of encapsulation process and the structure of diisocyanates on the release of codeine from resinate encapsulated in polyurea by interfacial water promoted polyreaction, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 33, 233 - 239

## M

**Maa, Y.F., Hsu, C.,** 1997, Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation, *Journal of Microencapsulation*, Vol. 13, N°4, 419 - 433

**Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desorby, S.,** 2006, Flavour encapsulation and controlled release – a review, *International Journal of Food Science and Technology*, Vol. 41, 1 - 21

**Matsumura, K., Morishima, Y., Masuda, K., Ikenaga, H.,** 1981, Some performance data of the Hi-mixer – An in-line mixer, *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 53, N°1, 51-52

**Merchuck, J.C., Wolf, D., Shal, R., White, D.H.,** 1980.a, Experimental study of dispersion and separation of phases in liquid-liquid extraction of copper by LIX 64N in various types of mixers, *Industrial Engineering Process Design Development*, Vol. 19, 522 - 526

**Merchuck, J.C., Shal, R., Wolf, D.,** 1980.b, Experimental study of copper extraction with LIX 64N by means of motionless mixers, *Industrial Engineering Process Design Development*, Vol. 19, 91 - 97

**Middleman, S.,** 1974, Drop size distributions produced by turbulent pipe flow of immiscible fluids through a static mixer, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 13, N°1, 78 - 83

**Midoux, N.,** 1993, Mécanique et rhéologie des fluides, *Tec et Doc – Lavoisier*, Paris

**Morançais, P.,** 1997, Etude de la formation des émulsions dans des mélangeurs statiques. Applications aux procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale, *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes

**Morançais, P., Hirech, K., Carnelle, G., Legrand, J.,** 1999, Friction factor in static mixer and determination of geometric parameters of SMX Sulzer mixers, *Chemical Engineering Communication*, Vol. 171, 77-93

**Morgan, P.W., Kwolek, S.L.,** 1959, Interfacial Polycondensation. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces, *Journal of Polymer Science*, Vol. 40, 299 - 327

**Mutsakis, M., Streiff, F.A., Schneider, G.,** 1986, Advances in Static Mixing Technology, *Chemical Engineering Progress*, July, 42-48

**Myers, K. J., Bakker, A., Ryan, D.,** 1997, Avoid Agitation by Selecting Static Mixers, *Chemical Engineering Progress*, June, 28 – 38

## N

**Nienow, A.W.,** 1997, On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime, *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, N°15, 2557 – 2565

## P

**Pahl, M.H., Muschelknautz, E.,** 1979, Einsatz und Auslegung statischer Mischer, *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 51, N°5, 347-364

**Pahl, M.H., Muschelknautz, E.,** 1980, Statische Mischer und ihre Anwendung, *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 52, N°4, 285-291

**Pahl, M.H., Muschelknautz, E.,** 1982, Static mixers and their applications, *International Chemical Engineering*, Vol. 22, N°2, 197-205

**Pal, R., Rhodes, E.,** 1989, Viscosity / Concentration Relationships for Emulsions, *Journal of Rheology*, Vol. 33, N°7, 1021 - 1045

**Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V., Kresta, S.,** 2003, Handbook of industrial mixing: Science and Practice, *Wiley*, New York, 1351

**Pearson, R.G., Williams, H.L.,** 1985, Interfacial polymerization of an isocyanate and a diol, *Journal of Polymer Science*, Vol. 23, 9 – 18

**Persico, P., Carfagna, C., Danicher, L., Frere, Y.,** 2005, Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by interfacial polymerisation, *Journal of Microencapsulation*, Vol. 22, N°5, 471 - 486

**Poncelet, D., Dreffier, C., Subra-Paternault, P., Vandamme, T. F.,** 2007, Introduction aux techniques de microencapsulation, *Microencapsulation: des Sciences aux Technologies*, Lavoisier, Editeurs : Vandamme, T., Poncelet, D., Subra-Paternault, P., 9 - 22

**Poux, M., Canselier, J.P.,** 2004, Procédés d'émulsification, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2153

**Poux, M.,** 2006, Dispersions liquide-liquide et émulsions, *Agitation et Mélange*, Xuereb, Poux, Bertrand, Dunod, Paris

**Puel, F., Briançon, S., Fessi, H.,** 2006, Industrial technologies and scale\_up, *Microencapsulation : Methods and Industrial applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, Taylor and Francis Group, Edité par S. Benita, 149 - 182

## R

**Rama Rao, N.V., Baird, M.H.I., Hrymak, A.N., Wood, P.E.,** 2007, Dispersion of high-viscosity liquid-liquid systems by flow through SMX static mixer elements, *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, 6885-6896

**Richard, J., Benoit, J.P.,** 2000, Microencapsulation, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2210, 1 – 20

**Rodrigues, S.N., Fernandes, I., Martins, I.M., Mata, V.G., Barreiro, F., Rodrigues, A.E.,** 2008, Microencapsulation of limonene for textile application, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, 4142-4147

**Ross,** site web, <http://www.staticmixers.com>

**Ruivo, R., Paiva, A., Simoes, P.C.,** 2006, Hydrodynamics and mass transfer of a static mixer at high pressure conditions, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 45, 224-231

## S

**Salager, J.L., Anton, R., Anderez, J.M., Aubry, J.M.,** 2001, Formulation des émulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2157

**Scarfato, P., Avallone, E., Iannelli, De Feo, V., Acierno, D.,** 2007, Synthesis and characterization of polyurea microcapsules containing essential oils with antigerminative activity, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 3568 - 3577

**Sembira, A.N., Merchuck, J.C., Wolf, D.,** 1984, Characteristics of a motionless mixer for dispersion of immiscible fluids – I. A modified electroresistivity probe technique, *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, N°3, 445-455

**Shah, N.F., Kale, D.D.,** 1991, Pressure drop for laminar flow of non-Newtonian fluids in static mixers, *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, N°8, 2159-2161

**Shah, N.F., Kale, D.D.,** 1992, Pressure drop for laminar flow of viscoelastic fluids in static mixers, *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, N°8, 2097-2100

**Shah, N.F., Kale, D.D.,** 1992, Two-phase, gas-liquid flows in static mixers, *AIChE Journal*, Vol. 38, N°2, 308-310

**Shinnar, R.,** 1961, On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 10, 259-275

**Shulkin, A., Stöver, H.D.H.,** 2002, Microcapsules from styrene-maleic anhydride copolymers: study of morphology and release behaviour, *Journal of Membrane Science*, Vol. 209, 433 – 444

**Siddhan, P., Jassal, M., Agrawal, A.K.,** 2007, Core content and stability of n-octadécane-containing polyurea microcapsules produced by interfacial polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 786-792

**Sir, J., Lecjaks, Z.,** 1982, Pressure drop and homogenization efficiency of a motionless mixer, *Chemical Engineering Communication*, Vol. 16, 325-334

**Siredesai, M., Khilar, K.C.,** 1988, A model for microencapsulation in polyurea shell by means of interfacial polycondensation, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 66, 509 - 513

**Sprow, F.B.,** 1967, Distribution of drop sizes produced in turbulent liquid-liquid dispersion, *Chemical Engineering Science*, Vol. 22, 435-442

**Stankiewicz, A.I., Moulijn, J.A.,** 2000, Process intensification: Transforming chemical engineering, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 96, N°1, 22 - 34

**Streiff, F.A.,** 1977, In-line dispersion and mass transfer using static mixing equipment, *Sulzer Technical Review*, 108-113



**Streiff, F.A., Jancic, S.J.**, 1984, Use of static mixer packing in a countercurrent extraction columns, *German Chemical Engineering*, Vol. 7, 178-183

**Streiff, F.A., Mathys, P., Fischer, T.U.**, 1997, New fundamentals for liquid-liquid dispersion using static mixers, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Vol. 11, N°51, 307 - 314

**Streiff, F.A., Jaffer, S., Schneider, G.**, 1999, The design and application of static mixer technology, *3<sup>rd</sup> International Symposium on Mixing in Industrial Processes, Osaka, Japan*, 107-114

**Su, F.F., Wang, L.X., Ren, L.**, 2007, Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 299, 268 – 275

**Sulzer**, SMX plus Static Mixer, Perfect homogenization of viscous liquids nearly without pressure drop, Sulzer Chemtech

**Sulzer**, site web, <http://www.sulzerchemtech.com>

## T

**Takahashi, T., Taguchi, Y., Tanaka, M.**, 2005, Preparation of polyurea microcapsules containing pyrethroid insecticide with hexamethylene diisocyanate uretidione and isocyanurate, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 38, N°11, 929 - 936

**Taylor, G.I.**, 1932, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proceedings of the Royal Society of London*, Vol. 138, 41-48

**Taylor, G.I.**, 1934, The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proceedings of the Royal Society of London*, Vol. 146, 501-523

**Thakur, R. K., Vial, Ch., Nigam, K.D.P., Nauman, E.B., Djelveh, G.**, 2003, Static Mixers in the Process Industries – A Review, *Trans IChemE*, Vol. 81, Part A, 787-826

**Tidhar, M., Merchuck, J.C., Sembira, A.N., Wolf, D.**, 1986, Characteristics of a motionless mixer for dispersion of immiscible fluids – II Phase inversion of liquid-liquid systems, *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, N°3, 457-462

**Turunen, I.**, 1994, Mass transfer in tubular reactors equipped with static mixers, *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, N°24B, 5257-5269

## V

**Vandamme, T., Poncelet, D., Subra-Paternault**, 2007, Microencapsulation : des sciences aux technologies, *Tech et Doc*, Paris

## W

**Wagh, S.J., Dhumal, S.S., Suresh, A.K.,** 2009, An experimental study of polyurea membrane formation by interfacial polycondensation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 328, 246-256

**Walstra, P.,** 1993, Principles of emulsion formation, *Chemical Engineering Science*, Vol. 48, N°2, 333-349

**Wilkinson, W.L., Cliff, M.J.,** 1977, An investigation into the performance of a static in-line mixer, *Proceedings of the Second European Conference on Mixing*, 30<sup>th</sup> March – 1<sup>st</sup> April, St John's College, Cambridge, England, 15-29

**Wittbecker, E.L., Katz, M.,** 1959, Interfacial polycondensation, VII Polyurethanes, *Journal of Polymer Science*, Vol. 40, 367-375

**Wittbecker, E.L., Morgan, P.W.,** 1959, Interfacial polycondensation, I, *Journal of Polymer Science*, Vol. 40, 289 - 297

## Y

**Yadav, S.K., Suresh, A.K., Khilar, K.C.,** 1990, Microencapsulation in polyurea shell by interfacial polycondensation, *AIChE Journal*, Vol. 36, N°3, 431 - 438

**Yadav, S.K., Ron, N., Chandrasekharam, D., Khilar, K.C., Suresh, A.K.,** 1996 a, Polyureas by interfacial polycondensation: preparation and properties, *Journal of Macromolecular Science – Physic*, B.35, Vol. 5, 807-827

**Yadav, S.K., Khilar, K.C., Suresh, A.K.,** 1996 b, Microencapsulation in polyurea shell: Kinetics and film structure, *AIChE Journal*, Vol. 42, N°9, 2616 – 2626

**Yadav, S.K., Khilar, K.C., Suresh, A.K.,** 1997, Release rates from semi-crystalline polymer microcapsules formed by interfacial polycondensation, *Journal of Membrane Science*, Vol., 125, 213 - 218

**Yamamoto, T., Kawasaki, H., Kumazawa, H.,** 2007, Relationship between the dispersed droplet diameter and the mean power input for emulsification in three different types of motionless mixers, *Journal of Chemical Engineering of Japan*; Vol. 40, 673-678

**Yang, H.C., Park, S.K.,** 2004, Pressure drop in Motionless Mixers, *KSME International Journal*, Vol. 18, N°3, 526-532