Du génie des procédés au génie des produits, application à la mise en forme des poudres

Véronique Falk

▶ **To cite this version:**

Véronique Falk. Du génie des procédés au génie des produits, application à la mise en forme des poudres. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), FRA., 2009. tel-03031629

HAL Id: tel-03031629
https://hal.science/tel-03031629

Submitted on 30 Nov 2020

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

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

Nancy-Université INPL

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Doctorale RP2E Spécialité : Génie des procédés et des produits

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

Habilitation à diriger des recherches

par

Véronique Tréguer - Falk

Maître de Conférences INPL-ENSIC

Du génie des procédés au génie des produits, application à la mise en forme des poudres

Soutenue le 25 Novembre 2009

Devant le jury composé de Messieurs :

Jean-Claude CHARPENTIER	DR CNRS, INPL-Nancy	Président
Pierre GUIGON	Professeur, UTC-Compiègne	Rapporteur
Olivier POULIQUEN	DR CNRD, Polytech Marseille	Rapporteur
Pierre TCHORELOFF	Professeur, Université Paris XI	Rapporteur
Eric FAVRE	Professeur, INPL-Nancy	Examinateur
Joël SCHER	Professeur, INPL-Nancy	Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail est pour moi l'occasion d'exprimer mes remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de toutes ces années passées au LSGC. Le laboratoire verra sa dernière page se tourner en cette fin d'année 2009 mais renaîtra au sein de LRGP dès janvier 2010 et nous permettra, au sein d'un nouvel axe, de mettre en pratique l'approche « produit » développée dans ce manuscrit.

Je commencerai en remerciant les personnes qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury et qui contribuent, chacune dans leur discipline, au développement des activités de recherche dans le domaine du génie des produits ou des poudres.

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à Jean-Claude Charpentier, Directeur de Recherches Emerite, d'avoir accepté de présider ce jury. L'approche multi-échelle dont il assure inlassablement la promotion doit continuer à nous inspirer et à guider nos travaux.

Je remercie Pierre Guigon, Professeur à l'Université Technologique de Compiègne, pour avoir pris sur son temps pour évaluer ce travail et pour ne pas être parti en retraite avant ce travail soit achevé ! Avec John Dodds, il a été un acteur essentiel de la promotion des solides divisés au sein de la communauté du Génie des Procédés. Nos rencontres et discussions au cours des congrès et des journées thématiques de la SFGP ont toujours été un plaisir.

Je remercie Olivier Pouliquen, Directeur de Recherches au CNRS, d'avoir examiné avec attention et bienveillance ce manuscrit. Sa passion pour la physique des granulaires et sa capacité à la communiquer sont une source d'inspiration.

Je remercie Pierre Tchoreloff, professeur à l'Université Paris XI à Chatenay-Malabry, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Sa connaissance étendue de la mise en forme des poudres et plus particulièrement des poudres pharmaceutiques, son ouverture aux communautés du génie des procédés et de la physique des granulaires, donnent de la richesse à toutes les discussions.

Je remercie Joël Scher, professeur à l'ENSAIA, qui a su très tôt fédérer de manière transversale les actions « solides divisés » au sein de l'INPL. Son approche physicochimique et multiéchelle du comportement des poudres alimentaires associée à son enthousiasme et à sa bonne humeur me font dire que nos rencontres sont trop rares !

J'exprime également toute ma reconnaissance à Eric Favre, Professeur à l'ENSIC, qui a su ouvrir la voie du génie des produits à l'ENSIC et qui n'a pas hésité à transmettre le flambeau. Sa clairvoyance sur les directions à prendre, sa capacité à transmettre et sa modestie naturelle me font souhaiter la poursuite de nos collaborations et discussions.

Mon parcours doit également beaucoup à certaines rencontres et collaborations.

Je tiens ainsi à remercier tout particulièrement et très chaleureusement Le Professeur André Laurent qui fut le premier à me soutenir dans mes travaux de recherche en me permettant de réaliser mon DEA sous sa direction. Il a ensuite été toujours attentif au déroulement de ma carrière, il m'a coachée dans mes débuts d'enseignante en travaux dirigés et m'a permis de faire

mon premier cours magistral. Sa rigueur et son humanisme sont encore aujourd'hui un modèle pour moi.

Je tiens également à évoquer la mémoire du Professeur Jacques Villermaux qui a su détecter très tôt ma vocation d'enseignant-chercheur et a su soutenir ce projet. Ses exceptionnelles qualités d'enseignant restent dans la mémoire de ses anciens élèves.

Les directeurs successifs du LSGC et de l'ENSIC m'ont également donné l'opportunité de concilier enseignement et recherche et m'ont notamment permis de créer des enseignements sur les poudres et leur mise en forme. Qu'ils en soient remerciés.

Un énorme merci aux doctorantes que j'ai pu co-encadrer ou que j'encadre encore actuellement : Aude Barois, Gwenaëlle FELIX, Anne-Laure CAMARA, Nadia SMIRANI, Amal TITA. Nos travaux conjoints ont toujours été une importante source d'apprentissages, théoriques et personnels. Ce travail est aussi le vôtre ! Je dois également y associer les très nombreux stagiaires et masters qui nous obligent par leurs questions à éclaircir nos objectifs et nos idées.

Je n'oublie pas tous mes collègues et amis du laboratoire et de l'ENSIC : Nathalie, Dominique, Jean-Christophe, Umberto, Laurent et Olivier, pour les pauses café et les déjeuners à la cantine qui nous permettent de refaire le monde plusieurs fois par semaine ; Eric, Christophe, Souhila, Guillain, Jean-François, pour les séances de TP de Génie Chimique qui passent bien vite avec votre bonne humeur ; tous les membres de l'atelier qui savent interpréter et réaliser avec une très grande qualité toutes nos idées les plus farfelues ; les personnels administratifs du laboratoire ; et tous les autres, présents au quotidien de cette belle aventure de l'enseignement et de la recherche.

Enfin, j'adresse mes plus tendres pensées à Laurent et à Anthonin et Coline qui n'imaginaient pas en construisant leurs châteaux de sable et en comparant les effets de l'eau ajoutée, à quel point nos préoccupations se rejoignaient.

SOMMAIRE

Remerciements 3

I. Introduction 7

II. Du génie chimique au génie des produits 11

II.1. Comment définir le « génie des produits » ? 12

II.1.1. Par l'évolution de l'industrie chimique 12

II.1.2. Par les niveaux et les domaines impliqués 13

II.1.3. Autour de la propriété d'usage 14

II.1.4. Quelle terminologie retenir ? 15

II.2. Quelles sont les méthodologies proposées ? 16

II.2.1. Cussler et Moggridge [2001] 17

II.2.2. Wibowo et Ng, [2001a, 2001b, 2002] 18

II.2.3. Ng, Gani et Dam-Johansen [2006] 18

II.2.4. Costa, Moggridge et Saraiva [2006]; avec Bernado [2007] 19

II.2.5. Wesseling, Kiil et Vigild [2007] 20

II.2.6. Wei [2008] 21

II.2.7. Hill [2009] 22

II.2.8. Comparaison des méthodologies 22

II.3. Quels sont les produits concernés ? 23

II.3.1. Organisation de la production industrielle 23

II.3.2. Types de produits 26

II.4. Que devient la notion d'opération unitaire ? 27

II.5. Et le développement durable ? 29

II.6. Place des solides divisés 30

II.7. Conclusion 31

III. Réacteurs chimiques 33

III.1. Réacteur d'oxydation pour la production d'eau oxygénée 33

III.1.1. Problématique 33

III.1.2. Résultats 34

III.1.3. Commentaires 35

III.2. Réacteurs à impact de jets pour le craquage catalytique 36

III.2.1. Problématique 36

III.2.2. Résultats 37

III.2.3. Commentaires 39

III.3. Production de gélatine à partir de poudres d'os 39

III.3.1. Problématique 39

III.3.2. Résultats 40

III.3.3. Commentaires 40

IV. Mise en forme des solides divisés 42

IV.1. Généralités 42

IV.2. Ecoulement et rhéologie 44
IV.2.1. Problématique 44
IV.2.2. Mesure des angles en tambour tournant 45
IV.2.3. Mise en place de mesures rhéologiques 47
IV.2.4. Utilisation des agents d'écoulement 48
IV.2.5. Commentaires 51
IV.3. Mélange 52
IV.3.1. Problématique 52
IV.3.2. Mélange et ségrégation en tambour tournant 53
IV.3.3. Étude du mélange de poudres dans un Turbula® 56
IV.3.4. Centrifugation de mortier 57
IV.3.5. Commentaires 58
IV.4. Granulation humide 59
IV.4.1. Problématique 59
IV.4.2. Extrapolation et changement d'échelle 60
IV.4.3. Décomposition du couple 62
IV.4.4. Distribution du liquide de mouillage 63
IV.4.5. Modification des propriétés du liant 65
IV.4.6. Modélisation par bilans de population 67
IV.4.7. Commentaires 68
IV.5. Compression 69
IV.5.1. Problématique 69
IV.5.2. Compression de poudres cosmétiques 70
IV.5.3. Compression en présence d'un liant 72
IV.5.4. Compression et analyse d'images 74
IV.5.5. Commentaires 75
V. CONCLUSIONS - Perspectives 77
VI. Bibliographie 81
VII. Bibliographie personnelle 87
VIII. Annexes 91
VIII.1. Annexe 1 : Organisation de la majeure produit à l'ENSIC 91
VIII.2. Annexe 2 : Détails du bilan de population 92

I. INTRODUCTION

Ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches présente une synthèse des activités de recherches menées au cours de ma formation et depuis ma nomination en tant que Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques en 1996. Mes premiers travaux de recherches m'ont permis d'approfondir la notion de réaction chimique en l'appliquant à des réacteurs gaz/liquide, liquide/solide et solide/gaz et en me confrontant à la problématique de la mise en œuvre expérimentale des réacteurs. Au cours de ces travaux, et notamment ceux de ma thèse menée avec Total, j'ai été confrontée à la difficulté de mettre en œuvre des poudres, de modéliser leur comportement et à la nécessité d'expérimenter pour valider les hypothèses. Cet obstacle a suscité mon intérêt et j'ai par la suite focalisé mes activités sur la mise en œuvre de ce matériau que l'on nomme, en fonction du secteur d'activité, poudre, grains, granules, agglomérats, particules ou solides divisés. Si l'on se réfère à l'AFNOR (2000) on a les définitions suivantes :

- Poudre : ensemble de particules dont les dimensions sont habituellement inférieures à 1 mm
- Particule : dans une poudre, fragment de matière solide, ou agrégat, ou agglomérat, pris en compte par une technique d'observation ou de mesure donnée
- Grain : terme souvent utilisé comme synonyme de particule
- Agrégat : ensemble de particules discrètes jointives par des surfaces. La cohésion de l'agrégat est de l'ordre physico-chimique et difficile à rompre par un moyen physique
- Agglomérat : ensemble de particules discrètes et/ou d'agrégats. La cohésion à l'intérieur de l'agglomérat est d'ordre physique ou mécanique ; elle est relativement facile à rompre par un moyen physique.

Hormis la définition d'une poudre qui donne une taille maximale millimétrique, les autres descriptions ne mentionnent pas de taille caractéristique. Nous considèrerons donc que les matériaux auquel nous nous intéressons sont des éléments solides finement divisés dont la taille va du micromètre au millimètre.

La nature dispersée de ces matériaux rend leur étude complexe. En effet on peut d'une part les considérer à l'état statique. Ils sont alors caractérisés par leur taille, leur forme, leur surface, leur porosité, leur dureté. D'autre part on peut s'intéresser aux particularités de comportement de ce « quatrième état de la matière » lorsqu'il est mis en mouvement, comme le font les physiciens en écoutant chanter les dunes [Douady et al, 2006] ou en comparant les différents modes d'écoulement [Pouliquen et Chevoir, 2002]. Lorsqu'on aborde les propriétés d'usage des difficultés s'ajoutent. Ainsi, le galéniste cherche quels sont

les composés à utiliser et les conditions opératoires à mettre en œuvre pour obtenir un comprimé ayant les propriétés de stabilité et dissolution recherchées. L'ingénieur procédé cherche quant à lui un catalyseur de grande surface spécifique, s'écoulant bien ou ne créant pas de perte de charge trop élevée. Le fabricant de peinture souhaite un pigment donnant une couleur intense et brillante. Sur la base de ces quelques exemples on peut constater que les secteurs utilisant des particules sont nombreux et variés : céramiques, détergents, pharmacie, agroalimentaire, génie civil, cosmétique… De plus, ces matériaux sont certes employés pour leur nature chimique, mais ils présentent également des fonctionnalités particulières que l'on regroupe sous le terme de propriétés d'usage. Ces propriétés d'usage sont en général conférées au produit par le procédé et il existe donc une interaction forte entre le produit fini et son procédé de fabrication. Comme beaucoup de produits alimentaires, la fabrication du chocolat illustre parfaitement ce propos car le beurre de cacao peut cristalliser sous 5 formes différentes [Cussler et Moggridge, 2001]. Par conséquent, à composition identique, sa finesse en bouche est fortement dépendante des étapes de mise en forme, et est notamment fonction du mode de mélange et du profil de refroidissement.

Chacune des étapes de fabrication d'un produit solide met en œuvre des procédés spécifiques qu'il convient donc de maîtriser pour obtenir le résultat souhaité. Le champ d'investigation est donc très vaste et les besoins nombreux car dans un grand nombre de cas la maîtrise du procédé relève plus d'un savoir-faire que d'une compréhension fine des phénomènes. Or on observe un développement croissant de produits commercialisés sous forme solide grâce à leur facilité de transport (absence d'eau et/ou d'air pour les produits comprimés), de dosage (tablettes de détergents ou pépites de café) ou d'emploi (poudres « instantanées »), à leur stabilité (médicaments) ou encore à la diminution de l'impact environnemental (peintures en poudre). Le gain de performance des entreprises vient alors de leur capacité à développer rapidement et de façon fiable ces nouveaux produits en adoptant des stratégies de conception de produit puis d'extrapolation à l'échelle de production. Chaque domaine scientifique (matériaux, physique, génie civil, galénique, agroalimentaire, …) apporte une vision particulière des milieux divisés et le génie des procédés peut apporter ici une méthodologie pour relier les propriétés des poudres et les conditions opératoires d'élaboration aux propriétés des produits finis en recherchant les conditions optimales de fonctionnement et en proposant des outils de dimensionnement. Toutefois la recherche de ces outils pour le domaine particulier des poudres reste une difficulté notamment dans la mise en place d'un formalisme général, indépendant du secteur d'activités. Les recherches que j'ai pu mener s'appuient donc sur cet objectif par l'étude des différentes opérations unitaires utilisées dans la mise en forme des poudres.

Ce mémoire comporte trois parties. La première partie est une réflexion personnelle sur le génie des produits menée suite à un séjour de 7 semaines en 2008 à l'Université du Minnesota pour suivre le cours de Ed Cussler sur le « product engineering ». Cette approche

que Cussler et Moggridge [2001] nomment le « chemical product design » et qu'il serait peut-être plus juste de nommer « génie des procédés pour l'élaboration des produits » est un des prolongements actuels du génie chimique que je m'attache à positionner dans un contexte global. Une description synthétique des méthodologies d'étude proposées dans la littérature est présentée et le cas particulier de la mise en forme des poudres est évoqué. La deuxième partie du manuscrit est consacrée aux études réalisées au cours de ma formation de recherche (DEA, Firtech et thèse) et qui ont été des applications concrètes des concepts du génie des procédés et plus particulièrement du génie de la réaction chimique mais dont un des éléments se présente sous forme solide et qui pour certains thèmes abordés pourraient être revisités sous l'angle du génie des produits. La dernière partie décrit mes recherches menées au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) sur le comportement et la mise en forme des poudres. Dans ce domaine, l'application des concepts classiques est souvent difficile et il est nécessaire de se pencher sur le lien très fort entre le produit et le procédé afin d'identifier la contribution de chaque étape à la propriété d'usage finale. De plus les natures de particules sont nombreuses et les propriétés d'usage recherchées très diverses. Il est donc indispensable de coupler ces études avec des techniques de caractérisation spécifiques. Pour une part ces travaux illustrent donc la démarche « génie des produits ».

Le tableau 1 présente une vision synthétique des travaux décrits dans ce document.

Tableau 1 Synthèse des études menées

	Opérations Unitaires	Mots-clés	Titre de l'étude	Contexte	Production scientifique
Réaction chimique	Colonne à garnissage gaz-liquide	Cinétique globale Modélisation	Modélisation du réacteur d'oxydation dans le procédé de fabrication du peroxyde d'hydrogène à l'anthraquinone	DEA	confidentiel
	Contacteur particules-gouttelettes	DTS Transfert de chaleur Réaction modèle	Recherche des conditions optimales de mise en contact de particules solides et de gouttelettes dans un réacteur à jets. Application au craquage catalytique	Thèse Cifre	4 communications
	Extraction liquide-solide	Cinétique Modélisation	Modélisation de l'extraction continue de gélatine en milieu acide à partir de matières premières finement divisées	Contrat de recherches FIRTECH	1 publication
Mise en forme des poudres	Ecoulement	Tambour tournant Particules modèles	Mesure des angles en tambour tournant	Thèse G. Felix (Parties I & II)	1 communication
			Rhéologie des poudres	Thèse A. Barois (Partie I & II) Master I. Souilem	1 publication 3 communications
	Mélange	Ségrégation Echantillonnage Empilement granulaire Modélisation	Mélange et ségrégation en tambour tournant	PIR-GP Thèse G. Felix (Parties III & IV) DEA P. Jacques	2 publications 3 communications
			Étude du mélange de poudres dans un Turbula	Thèse exercice AC Eumont	2 communications
			Centrifugation de mortier	Contrat industriel (K. Benkrid) DEA S. Normand	1 publication 2 communications
	Granulation humide	Extrapolation Nombres adimensionnels Mouillage Bilan de population	Extrapolation et changement d'échelle	Thèse AL Camara (Pfizer) DEA A. Pelissier (Servier)	
			Distribution du liquide de mouillage	Thèse N. Smirani (Parties I à III) Thèses d'exercice Y. Boudiaf	1 publication 4 communications
			Modélisation de la granulation par bilan de population	Thèse N. Smirani (Partie IV)	1 communication
	Compression	Déformation Cycle de compression Dureté Analyse d'images Liants	Compression de poudres cosmétiques	Thèse A. Barois (Partie III) Thèse exercice B. Khler DEA D. Gabaut, C. Nozet	4 communications
			Compression de poudres pharmaceutiques	Thèses d'exercice A. Barraud & A. Perrin	1 communication
			Compression et analyse d'images	DEA N. Siuda	3 communications 1 publi. soumise
			Mise en forme de catalyseurs Mise en forme de charbon	Master N. Tlili Contrat TEMOTEC	
			- Protocoles de mesures de charges électrostatiques - Mesures de déformation de résines dentaires	Collaboration L. Perrin Thèse C. Charton	2 publications

II. DU GENIE CHIMIQUE AU GENIE DES PRODUITS

Si l'on se réfère à d'autres branches de la science comme la médecine ou l'astronomie, le génie chimique est une discipline assez récente puisque les premières conférences furent données en 1887 par George E. Davis à la « Manchester Technical School » en Grande-Bretagne et le premier cours fut donné en 1888 au MIT par Lewis M. Norton, professeur de chimie. Il est par ailleurs intéressant de remarquer que la naissance d'une discipline est associée à son enseignement. Après un démarrage sous l'angle de la chimie industrielle où les procédés de fabrication de chaque spécialité étaient décrits dans le détail, deux grands paradigmes ont depuis contribué au succès de ce domaine en unifiant les approches et sont toujours enseignés à l'heure actuelle [Favre et al, 2008 ; Hill, 2009] :

- le premier est le concept d'opération unitaire proposé par A.D. Little en 1915 qui a permis de répondre aux besoins de production à grande échelle de produits de commodités et qui a entrainé le développement d'autres outils comme les bilans de matière et de chaleur ou encore la thermodynamique des systèmes multiconstituants,
- le second correspond à la prise en compte et à la description des phénomènes de transfert et transport apparue en 1960 dans l'ouvrage de Bird, Stewart et Lightfoot qui a permis d'établir des modèles quantitatifs.

Depuis les années 1990, la question de l'évolution du génie chimique et de ses frontières est régulièrement posée et l'un des nouveaux concepts émergents est celui de « product engineering » que certains auteurs qualifient de troisième paradigme [Hill, 2009 ; Costa et al, 2006].

L'apparition de ce concept se retrouve dans le rapport Amundson [1988] qui fait le constat d'une évolution rapide du nombre de produits mis sur le marché. Ces produits sont en général consommés non pour leur composition mais pour leur qualité et leur performance qui elles-mêmes dépendent de la composition et de la structure du produit. Il devient alors nécessaire de développer des outils conceptuels pour concevoir et fabriquer ces nouveaux produits.

Vingt ans après nous pouvons effectivement constater l'explosion du nombre de produits proposés au consommateur, très peu de ces produits étant « simples » ou « bruts », c'est-à-dire ici constitués d'une seule matière première et n'ayant subi aucune mise en forme. A titre d'exemple, faisons un petit inventaire totalement partiel et subjectif des produits de consommation courante que nous pouvons trouver dans nos maisons :

- dans la cuisine, nous avons les produits alimentaires qui sont souvent des mélanges, texturés, additivés : céréales de petit déjeuner, farine fluide ou farine pour préparation de pain, gâteaux prêts à cuire, assaisonnements aromatisés ou allégés,...

- dans la salle de bain, nous trouvons les produits d'hygiène et de beauté : dentifrice en gel ou à rayures, gel ou crème de douche, crèmes de soin pour le corps à texture légère ou riche, cosmétiques de couleurs variées, …
- dans la buanderie nous stockons des lessives liquides, concentrées, en poudre ou en tablettes, avec ou sans adoucissant intégré, des produits de nettoyage liquide, sous forme de crème ou de gel qui sont aussi détartrants et désinfectants ; la traditionnelle eau de javel est aromatisée,…
- dans l'armoire à pharmacie nous trouvons des comprimés à effet immédiat ou à effet retard, contenant plusieurs principes actifs,…
- dans l'abri de jardin nous rangeons des produits de traitements ou des engrais liquides, sous forme d'aérosol ou solides ; leur effet est immédiat ou longue durée,…

Si l'on y prête attention, ces produits si nombreux sont en réalité consommés pour leurs propriétés d'usage : leur facilité d'emploi, leur efficacité, l'aspect multifonctionnel ou encore les sensations procurées (la « douceur », la « fraîcheur », le « croquant »). Ces propriétés viennent, certes de leur composition chimique, mais aussi de leur structure et il faut donc s'interroger sur la méthodologie scientifique à mettre en place pour fabriquer ces propriétés d'usage, faire le choix des ingrédients et du (des) procédé(s) de fabrication et enfin caractériser ces propriétés.

II.1. Comment définir le « génie des produits » ?

II.1.1. Par l'évolution de l'industrie chimique

Pour définir les contours de ce que pourrait être le génie des produits, il est intéressant de partir de l'évolution de l'industrie chimique et de ses besoins, particulièrement dans les pays occidentaux. D'après Amundson [1988], Villadsen [1997] ou Wei [2008], on peut retenir les points suivants :

- Les produits fabriqués évoluent rapidement et sont remplacés par de nouveaux produits, plus performants.
- De produits homogènes à molécules simples on tend vers des produits composites et structurés fabriqués à partir de grosses molécules à structure complexe.
- L'industrie des commodités fait place à une industrie des produits de spécialité et à haute valeur ajoutée, l'industrie des produits matures et de commodités étant délocalisée vers des pays à moindres coûts.
- A l'expertise en conception de procédé doit s'ajouter celle en conception de produits.
- Des unités continues monoproduit à grande capacité laissent place à des ateliers polyvalents batch et traitant de faibles quantités.
- Les modèles deviennent plus complexes et doivent être résolus rigoureusement.
- Les besoins en techniques analytiques augmentent et se sophistiquent.
- La recherche évolue vers des équipes pluridisciplinaires et les études prennent en compte les échelles micro et méso et pas seulement les aspects macro.

Cussler et Moggridge [2001] font d'ailleurs le constat d'une évolution très importante des emplois dans l'industrie chimique qui, dans le domaine des commodités, est passé de 80% en 1975 à 25% en 2000 tandis que le domaine des produits est passé de 20 à 50 % dans la même période, le complément relevant du secteur du conseil. En ce sens, avec Hill [2009] ou Edwards [2006] qui notent aussi l'évolution de l'industrie des commodités vers les produits à haute valeur ajoutée, ils soulignent la nécessité de fournir les outils théoriques et conceptuels pour aborder ces nouveaux problèmes. Il ne s'agit plus uniquement de produire avec une certaine pureté, avec le rendement maximal, au moindre coût et dans le respect des normes de qualité et de sécurité mais il s'agit également de garantir une propriété d'usage.

II.1.2. Par les niveaux et les domaines impliqués

Historiquement le développement des nouveaux produits était plutôt le domaine réservé des chimistes et physicochimistes, des spécialistes des matériaux ou encore de l'agroalimentaire [Hill, 2004], le génie chimique s'occupant ensuite du dimensionnement et du développement du procédé. Or la conception des produits multifonctionnels et multistructurés nécessite une approche multiéchelle avec la prise en compte des interactions entre les différents niveaux [Kind, 1999], [Wintermantel, 1999], [Charpentier, 2000], [Costa et al, 2006]. La figure 1 résume l'ensemble de ces échelles en prenant comme point central dans l'évolution de la complexité l'unité élémentaire de production, c'est-à-dire l'appareillage. Nous pouvons ainsi faire remarquer que dans de nombreux domaines, l'évolution de la recherche tend à aller vers l'étude des microéchelles que ce soit par l'utilisation de plus en plus grande de la mécanique des fluides numérique et des techniques de visualisation associées que par le développement des microréacteurs qui visent à maîtriser les phénomènes de transfert et de transport à ces échelles.

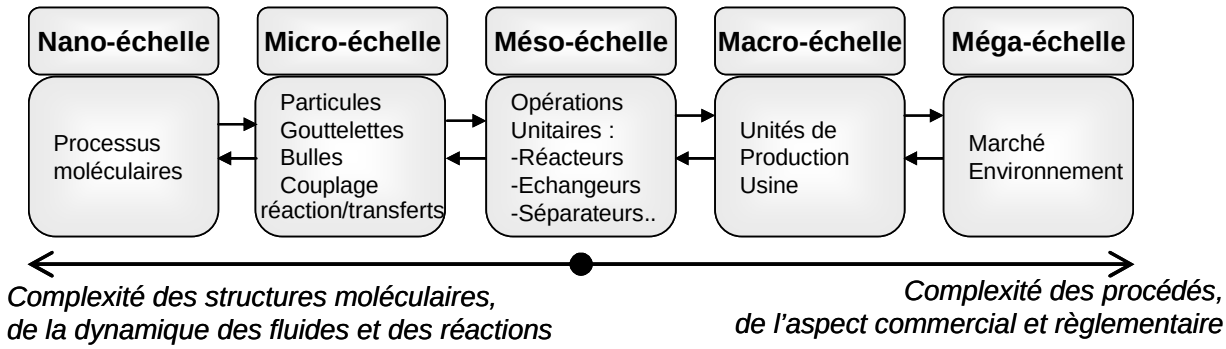


Figure 1 Représentation des échelles impliquées dans la conception d'un produit

La conception des produits n'échappe pas à cette approche puisque la fonctionnalité est liée à la nature des molécules, la structure à la forme des entités et aux interfaces créées à l'échelle micro mais que la fabrication nécessite la maîtrise de l'appareillage utilisé. Les deux autres niveaux d'échelles relèvent quant à eux plus de facteurs organisationnels et stratégiques que purement techniques.

Il s'agit donc de développer un génie chimique centré sur le produit au lieu d'un génie chimique centré sur le procédé. Un lien étroit avec la chimie et la physicochimie est donc essentiel et le développement des connaissances dans le domaine des surfaces et interfaces est nécessaire pour explorer les relations structure-propriétés [Amundson, 1988]. Cependant, les connaissances en procédé sont essentielles car même si l'objectif n'est pas ici l'optimisation du procédé lui-même, il faut être capable, ayant un objectif de fabrication de produit, de faire le choix du ou des procédés qui conduiront aux propriétés souhaitées de façon optimale. L'approche doit donc être transversale et multidisciplinaire [Hill, 2009] et par son histoire le génie chimique se situe déjà comme pluridisciplinaire car il intègre à la fois des connaissances au niveau moléculaire, physicochimique et interfacial, des connaissances plus globales de transfert et transport ainsi que de maîtrise et pilotage des procédés (figure 2). Le génie des produits apparaît donc comme un prolongement du génie chimique, et non une révolution [Cussler et Wei, 2003]. Toutefois son évolution ne pourra se faire qu'en lien avec d'autres disciplines comme la chimie organique ou minérale, les sciences des interfaces, la biologie ou encore la mécanique comme le pratiquent déjà les entreprises via la notion d'équipe de projet [Favre et al, 2002].

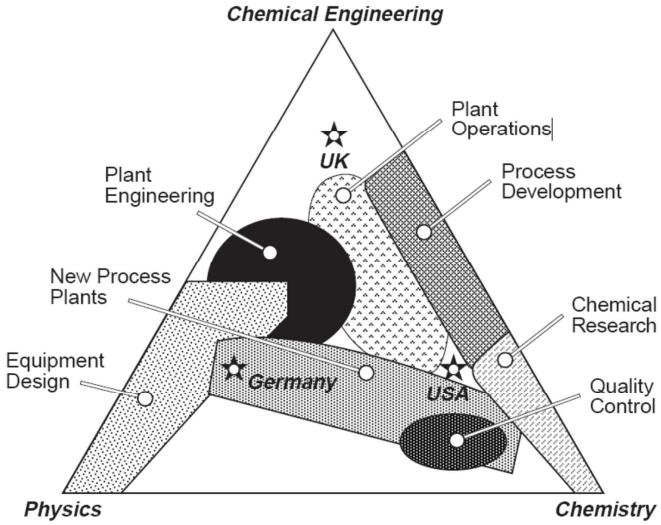


Figure 2 Domaines couverts par l'enseignement de génie chimique selon Cussler et Moggridge [2001] (Remarque : la France se situe dans une position proche de celle des USA)

II.1.3. Autour de la propriété d'usage

Dans la mesure où les produits sont définis non pas selon leur composition, leur degré de pureté, leur propriétés thermophysiques ou de transport mais selon leur performance, leur fonctionnalité, leur capacité à répondre à un besoin, leur caractéristique principale devient alors la propriété d'usage (figure 3, d'après [Favre et al, 2002], [Seider et al, 2009]).

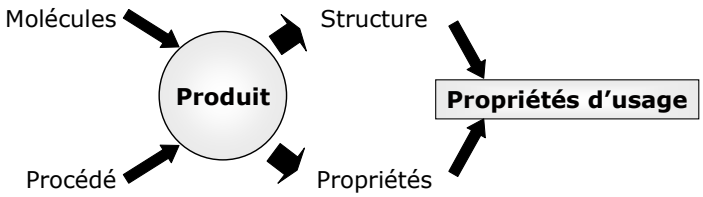


Figure 3 Propriétés d'usage comme résultat d'une formulation et de la mise en œuvre d'un procédé

Or pour atteindre la qualité souhaitée les formules peuvent contenir de 4 à plus de 50 composés différents, ceux-ci n'étant pas tous miscibles entre eux. Les interfaces jouent alors un rôle prédominant et donnent au produit sa structure. L'obtention de cette structure nécessite très souvent l'utilisation de plusieurs opérations successives spécifiques (émulsification, granulation, compression, enrobage…) à la place des opérations unitaires classiques comme la distillation ou l'extraction, ces opérations devant en général être conduites dans un ordre précis pour atteindre l'état final souhaité. Le schéma proposé par Hounslow et Reynolds [2006] montre que cette notion de propriété d'usage nous permet de mettre en évidence le raisonnement impliqué par la démarche « génie des produits » qui consiste à faire le choix du procédé et de la formule en fonction des propriétés souhaitées et non à considérer les propriétés d'usage comme la résultante du dimensionnement du procédé (figure 4).

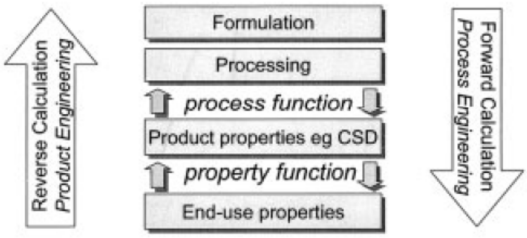


Figure 4 Différence conceptuelle entre le génie chimique et le génie des produits d'après Hounslow et Reynolds [2006]

II.1.4. Quelle terminologie retenir ?

La terminologie à utiliser pour définir cette approche n'est pas totalement fixée ni en anglais et encore moins en français. Amundson [1988] fait émerger le terme de « product design » en le couplant à la nécessité d'innover dans le domaine des procédés. Pour Villermaux [1995], il s'agit de « formulation engineering » avec un accent particulier mis sur le domaine de la technologie des solides. Kind [1999] utilise le terme « product engineering ». Cussler et Moggridge [2001] intitulent leur ouvrage « chemical product design ». Charpentier [2000, 2002] parle du triplé processus-produit-procédé ou encore du génie orienté produit. En 2002, Favre et al s'intéressent aux perspectives du « chemical product engineering ». En 2004, dans un numéro spécial de Chemical Engineering Research and Design, Broekhuis introduit le sujet par le titre « Product Design and Engineering ». En 2006, Costa et al proposent une définition du « Chemical product engineering » comme la science et l'art de la création des produits, incluant donc le « chemical product design » puisqu'il s'agit de concevoir des produits et leurs procédés de fabrication. Favre et al, en 2008, confrontent le « process engineering » et le « product engineering » comme les deux approfondissements possibles du « chemical engineering » le premier s'intéressant plutôt aux procédés continus mettant en jeu des phases bien identifiées et utilisant des outils de simulation et d'optimisation éprouvés tandis que le second est dédié aux systèmes complexes, fortement hétérogènes, mis en œuvre dans des procédés batch avec peu d'outils de simulation disponibles. Enfin, en 2009, Hill retient également la dénomination « product engineering » comme étant l'intégration des aspects

« product design » et « engineering », et il propose que le mode de pensée qui vise à résoudre la catégorie de problèmes dans lesquels produits et procédés sont impliqués simultanément soit identifié comme un nouveau paradigme.
La notion de « product engineering » semble donc dominer actuellement par l'aspect général de l' « engineering » et dédié du « product ». Il conviendrait toutefois d'y associer la spécification du domaine chimique car il ne s'agit pas ici d'aborder l'ensemble des domaines, notamment celui des matériaux et de la mécanique qui utilisent également beaucoup les termes « product design » [Ulrich et Eppinger, 2000].
La traduction de ce terme en français ne s'avère pas simple. En effet du génie chimique nous sommes passés depuis de nombreuses années déjà au génie des procédés avec l'ambition de généraliser l'approche développée pour l'industrie chimique à d'autres secteurs industriels comme celui de la biochimie ou de l'agroalimentaire. Cependant, cette distinction est spécifique au français et n'a pas été faite dans les autres langues. Les USA ont par exemple préféré redéfinir et élargir les contours du « chemical engineering » dans les années 80 [Bousquet, 2007]. Le génie des procédés ne s'entend alors pas comme un approfondissement des procédés eux-mêmes mais comme le génie chimique appliqué aux autres industries de procédés de transformation de la matière. La traduction du « product engineering » en génie des produits est alors difficile à faire comprendre intuitivement et a tendance à se confondre avec le génie de la formulation qui pourtant n'intègre pas d'aspect lié au procédé de fabrication. Le mot « génie » semble néanmoins plus adapté qu'une traduction d'allure plus technique utilisant le mot « ingénierie » mais qui en réalité serait alors lié à la stratégie industrielle et non à la notion de développement de connaissances. En effet si on reprend les définitions du petit Larousse [2008] on a :

- Génie : ensemble des connaissances et des techniques concernant la conception, la mise en œuvre et les applications de procédés, de dispositifs, de machines propres à un domaine déterminé.
- Ingénierie : étude d'un projet industriel sous tous ses aspects (techniques, économiques, financiers, monétaires et sociaux), qui nécessite un travail de synthèse coordonnant les travaux de plusieurs équipes de spécialistes

Dans sa traduction de l'ouvrage de Cussler et Moogridge, Baudez utilise le titre de « conception de produits chimiques » et la notion d'ingénierie des produits. Il serait probablement plus précis de parler de « génie des procédés pour les produits » mais cette terminologie est longue et ne favorise pas sa diffusion. On gardera donc le terme **génie des produits** dans la suite de ce manuscrit.

II.2. Quelles sont les méthodologies proposées ?

Le problème de la conception d'un produit étant posé, quels sont les outils à mettre en place pour atteindre l'objectif de façon rationnelle ? C'est tout l'objectif de la discipline qui vise à éviter la démarche essai-erreur et à fournir une méthodologie la plus générale possible car à l'heure actuelle le savoir-faire et les recettes associées font parti du secret industriel des entreprises, sont souvent spécifiques d'un type de produit et ne font pas l'objet de

communication. La mise au point de ces méthodes de conception, aussi imparfaites soient-elles, sont aussi l'occasion de mettre en évidence les processus chimiques et physiques non encore décrits ainsi que les besoins notamment dans le domaine de la mesure et du contrôle de la qualité des produits.

Plusieurs auteurs ont proposé de décomposer la démarche en plusieurs étapes (de 3 à 8). Pour chaque méthodologie un tableau présentant les différentes étapes et leurs objectifs avec les outils associés est donné ci-dessous (tableaux 2 à 7).

II.2.1. Cussler et Moggridge [2001]

Il s'agit du premier ouvrage publié sur le sujet qui propose une procédure en 4 étapes. Il est principalement utilisé dans le cadre des cursus de formation mais il reste une référence méthodologique dans le domaine et a largement inspiré quelques unes des autres démarches décrites plus loin. Cet ouvrage a aussi été traduit en français par P. Baudez en 2002 (Ed Dunod).

Tableau 2 : Etapes de la méthodologie « génie des produits » proposée par Cussler et Moggridge [2001]

Etape	Objectifs	Outils	Remarques
Besoins	Identifier les besoins des clients, notamment ceux non satisfaits	Interviews des clients Interprétation des besoins des clients en spécifications techniques Comparaison aux produits de référence	Difficulté dans la conversion des demandes en spécifications techniques ('doux', 'frais'..)
Idées	Générer une liste des produits pouvant répondre aux besoins énoncés	Génération d'idées (clients, équipe projet, consultants, concurrents) Techniques chimiques (screening, chimie combinatoire) Classement, ordonnancement et tri des idées	Nécessité de générer beaucoup d'idées sans autocensure
Sélection	Faire le choix de l'idée la plus prometteuse	Utilisation de la thermodynamique Utilisation de la cinétique (réactionnelle ou de transfert) Utilisation de matrice de critères Evaluation du risque (=niveau de probabilité X niveau de conséquence)	Introduction d'un certain niveau de subjectivité Manque de relations structures-propriétés quantitatives
Fabrication	Choisir le procédé de production et le dimensionner	Propriété intellectuelle Recherche des informations manquantes Elaboration des spécifications finales Choix des technologies Extrapolation Evaluation économique	Problème classique de dimensionnement bien que certaines technologies soient délicates à dimensionner

Les auteurs mentionnent trois grandes catégories de produits concernés : les produits de commodités, les produits moléculaires (dits aussi produits de spécialité) et les produits à microstructure (appelés également produits de performance). Ils y ajoutent les dispositifs exploitant une modification chimique. Une discussion sur les types de produits sera présentée au §II.3.

II.2.2. Wibowo et Ng, [2001a, 2001b, 2002]

En 2001 et 2002 Wibowo et Ng ont publié une série d'articles ayant trait à mise en œuvre de procédés orientés vers le produit mais en s'intéressant à chaque fois à un domaine particulier. L'un des articles est dédié aux crèmes et aux pâtes, un autre s'intéresse aux produits de consommation courante fabriqués par l'industrie chimique et le dernier développe les procédés mettant en œuvre des solides en s'appuyant plutôt sur une compréhension des phénomènes mis en jeu que sur une démarche réelle de génie des produits. Une démarche en 5 étapes est proposée (tableau 3). A défaut d'être très général, l'intérêt principal de ce travail réside dans la proposition de fonctions quantitatives de performance.

Tableau 3 : Etapes du développement d'un produit par Wibowo et Ng [2001]

Etape	Objectifs	Outils	Remarques
1	Conceptualisation du produit	Définition du produit Besoins et désirs du client Evaluation de l'absence de toxicité Contraintes légales et environnementales	
2	Identification des facteurs qualité du produit	Identification de la performance souhaitée Prise en compte des conditions d'utilisation (fonctionnement de l'appareil par ex.) Indices de performance (qualitatifs)	De nombreux exemples de qualités recherchées (sensorielles, mécanique, physicochimiques, rhéologiques)
3	Sélection des ingrédients et de la microstructure du produit	Choix des ingrédients Ecriture des fonctions de performance (quantitatives) Méthodes de mesure	Exemples de fonctions de performance établies à partir des propriétés des produits
4	Conception du procédé	Elaboration de la séquence de fabrication Choix des équipements Choix des conditions opératoires	Propositions de listes heuristiques
5	Evaluation du produit et du procédé	Fabrication et évaluation du produit Actions correctrices éventuelles Dimensionnement et extrapolation	

II.2.3. Ng, Gani et Dam-Johansen [2006]

Tout comme l'annonce son titre « Chemical product design: towards a perspective through case studies », l'ouvrage propose essentiellement des études de cas regroupées selon le type de produits concernés. Une première partie est dédiée aux molécules tandis que la deuxième concerne les produits structurés ou multicomposants. De part leur expérience les auteurs insistent notamment sur les méthodes de conception assistée par ordinateur (CAMD : Computer-aided molecular design) pour l'aide au choix des matières à utiliser dans la fabrication du produit (figure 5).

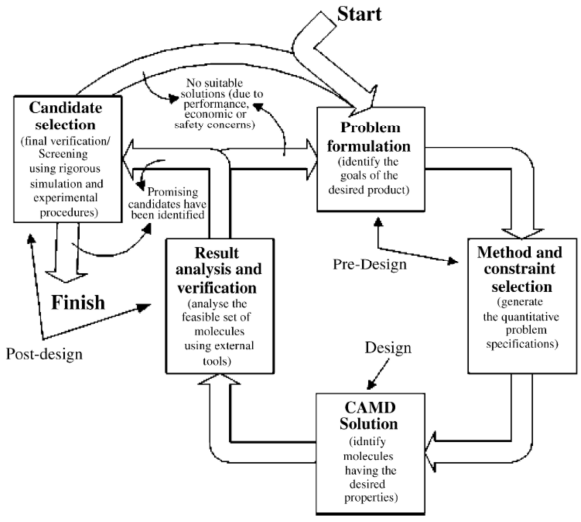


Figure 5 Cycle de conception de produit selon Gani [2004]

II.2.4. Costa, Moggridge et Saraiva [2006]; avec Bernado [2007]

Suite à l'écriture de son ouvrage avec Cussler, Moggridge a poursuivi le travail sur la méthodologie en collaboration avec Costa et Saraiva et propose depuis 2007 un module de formation en ligne (http://www.engsc.ac.uk/an/mini_projects/cpd/index.html). La démarche de base reste identique, certains aspects notamment ceux liés à la spécification des performances ont été isolés et donnent lieu à une étape particulière. Le tableau 4 donne la décomposition de la démarche en 7 étapes.

Tableau 4 : Etapes de la méthodologie proposée par Costa et al [2006]

Etape	Objectifs	Outils	Remarques
1	Identifier les besoins du client	Recueil d'informations auprès des clients Interprétation des souhaits en besoins Hiérarchisation des besoins	Reprend l'étape « besoins » du tableau 2
2	Etablir la performance ciblée	Traduction des besoins en indices de performance Collecte d'information (concurrents) Décision de la valeur à atteindre pour l'indice de performance	
3	Générer des idées	Recherche externe et interne Consultation d'experts Susciter la créativité	Reprend l'étape « idées » du tableau 2
4	Sélectionner les idées	Définition de critères d'évaluation Classer les concepts proposés Combiner et améliorer les concepts Sélectionner les concepts les plus prometteurs (matrice de choix)	Etape importante pour la prise de décision Suggère l'utilisation de CAMD (Computer-aided mixture/molecular design)
5	Tester les idées	Mise en œuvre pratique	
6	Etablir les spécifications finales du produit	Développement, amélioration ou révision de la fonction de performance Modèle de calcul de coût	
7	Développer le procédé		

Comme le travail de Wibowo et Ng, la démarche présentée ici tente d'apporter des améliorations à la démarche initiale de Cussler et Moggridge sur le plan quantitatif, en développant notamment la notion d'indices de performance par le biais de fonction de propriété, de fonction d'usage et de fonction de procédé (figure 6). Ces fonctions traduisent en réalité le fait que le produit fabriqué est la résultante de l'interaction entre les matières premières choisies, le procédé mis en œuvre et les conditions d'utilisation du produit. Bien que ce constat soit assez simple à énoncer et apparaissait dès la définition du génie des produits, il reste une des difficultés majeures de la discipline, surtout si l'on cherche à résoudre le problème inverse, c'est-à-dire à trouver les matières qui permettront d'atteindre les propriétés d'usage souhaitées.

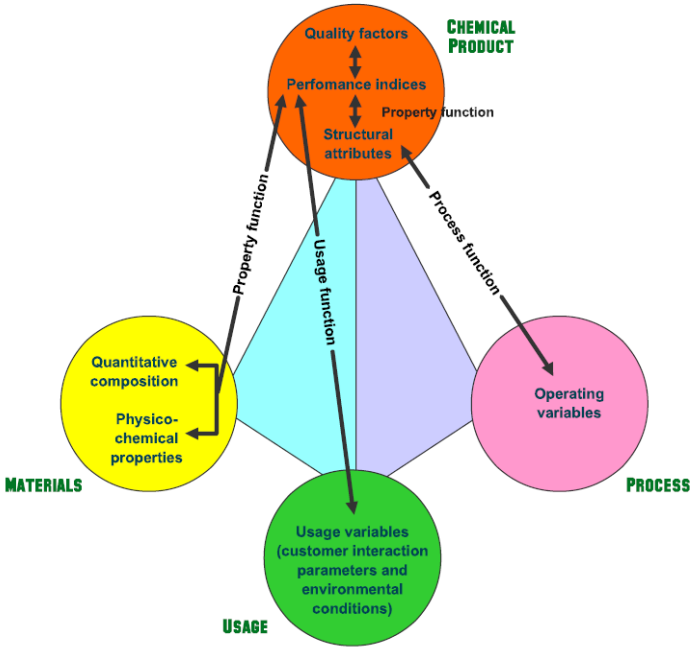


Figure 6 Pyramide du produit selon Bernado et al [2007]

II.2.5. Wesseling, Kiil et Vigild [2007]

Ces auteurs proposent un ouvrage dédié à l'enseignement, organisé en leçons et illustré de nombreux exemples destinés à la réalisation de projets de groupe. A cet effet le produit est présenté sous ses différents aspects, tant techniques qu'économiques, un accent particulier étant mis sur la commercialisation du produit.

Tableau 5 : Etapes de la méthodologie proposée par Wesselingh et al [2007]

Etape	Objectifs	Outils	Remarques
Démarrage	Mettre au point une méthode de travail	Observation des produits courants Fonctionnement des équipes projet Analyse des phases d'un projet Organisation de l'équipe et collecte des données	Travail préliminaire nécessaire dans le cadre d'un projet académique mais qui ne s'applique pas à un projet industriel
Conception	Choisir le concept à mettre en œuvre	Détermination des besoins Spécification du produit Propositions de concepts Sélection d'un concept Protection du concept	Regroupe les trois premières étapes proposées par Cussler et Moggridge
Développement	Formuler le produit et mettre au point le procédé de fabrication	Formulation du produit (identification des ingrédients) Elaboration des étapes du procédé Estimation des coûts Identification des équipements nécessaires Dimensionnement et extrapolation	Etape classique de dimensionnement Démarche itérative faisant le lien entre les molécules (ingrédients) et le procédé
Exploitation	Vendre le produit et le faire évoluer	Recherche et organisation du marché Prévisions de rentabilité Argumentaire de vente Evolutions potentielles du produit ou développement de nouveaux produits	Correspond à la vie économique de l'entreprise

II.2.6. Wei [2008]

Dans son ouvrage paru en 2008 et intitulé «Product engineering, Molecular structure and properties», Wei propose une démarche inductive, c'est-à-dire basée sur la description d'exemples permettant d'aborder les différents aspects du développement d'un produit. Il décompose son ouvrage en trois parties dont une est particulièrement centrée sur les relations propriétés-structure. Cependant l'ensemble de l'ouvrage reste centré sur les molécules.

Tableau 6 : Structure d'apprentissage proposée par Wei [2008]

Partie	Objectifs	Outils	Remarques
Innovation	Etude de quelques cas historiques	Recherche de technologie (market pull) Recherche de marché (technology push) Exemples de succès passés avec les problèmes rencontrés	Quelques exemples détaillés souvent anciens et dédiés à des molécules: CFC, Nylon, Pénicilline, Taxol
Relations propriétés-structure	Fournir des outils pour la recherche des matières ayant les propriétés recherchées	Prédictions théoriques et quantitatives (molécules simples, thermo. statistique) Corrélations (régression de données, contribution de groupe) Relations empiriques (relations de tendance) Recherche aléatoire (chimie combinatoire)	Cœur de l'ouvrage et mise en avant de l'enjeu de la résolution du problème inverse : partir de la propriété pour trouver la matière (molécule)
Conception de produit	Réalisation d'un projet	Exemples de projets traitant de différents types de produits (liquide, solide, composite) Prise en compte de l'aspect commercial Impacts en termes de sécurité, santé et environnement	

II.2.7. Hill [2009]

Il s'agit d'une démarche en 8 points qui s'inspire de la démarche de Cussler et Moggridge (§II.2.1) en détaillant certains points particuliers mais dont l'auteur restreint l'application aux produits homogènes pour lesquels les propriétés résultent de la composition et non de la structure, ce qui limite considérablement le champ d'application. Une grande importance est donc donnée à l'écriture des modèles permettant de relier la performance du produit à sa composition. De plus il considère l'application de la démarche dans le cadre d'une cible identifiée et s'abstient donc de questionner l'utilisateur sur ses besoins.

Tableau 7 : Etapes de la méthodologie proposée par Hill pour les produits homogènes [2009]

Etape	Objectifs	Outils	Remarques
1	Définition du produit	Analyse du besoin du client Spécification de la cible technique du produit Analyse des produits existants	Dans le cadre d'une formation académique, ces informations sont fournies
2	Exigences techniques du produit	Analyse du mécanisme de fonctionnement souhaité pour le produit Identification des propriétés et phénomènes relatifs au comportement du produit (thermo, cinétique, transfert…)	Permet d'identifier les produits ayant et propriétés requises et d'éliminer ceux n'ayant pas ces propriétés
3	Relations produit-performance	Ecriture d'équations prédictives des propriétés souhaitées en fonction de la composition Identification des données nécessaires (disponibles ou à estimer)	Ne pas trop simplifier les modèles Choix de techniques pour estimer les propriétés non disponibles parfois délicat
4	Génération des produits candidats	Identification des produits potentiels à partir des équations établies précédemment Réduction de la liste des produits	Recherche dans les bases de données ou utilisation de techniques informatiques
5	Sélection du produit candidat	Attribution d'un coefficient à chaque propriété identifiée Prise en compte des coûts de matière première Classement des propositions	Choix du produit le moins coûteux à performance égale
6	Conception du procédé	Pré-dimensionnement du procédé pour la composition choisie	Etape classique d'un pré-projet
7	Analyse de risques	Identification des principaux risques techniques	Basé sur les choix réalisés aux étapes précédentes
8	Analyse financière	Evaluation du prix de vente du produit Identification des parts de marché Calculs des coûts fixes et variables Décision finale de réalisation (ou non) du projet	Peut déboucher sur une optimisation mathématique et donner lieu à un processus itératif

II.2.8. Comparaison des méthodologies

La comparaison de l'ensemble des méthodologies décrites ici montre qu'elles sont toutes basées sur le même schéma. Il s'agit tout d'abord de définir le type de produit, cette étape correspond plutôt à des études de marché et les auteurs y accordent une importance plus ou

moins grande. Toutefois, c'est cette étape qui permet d'énoncer le type de propriété d'usage recherchée et qui conduit certains auteurs à chercher à détailler et à quantifier cette ou ces propriété(s). L'enjeu principal est donc de pouvoir traduire les propriétés d'usage ciblées, notamment les propriétés sensorielles, en des propriétés mesurables et quantifiables. Cet objectif nécessite une interaction importante entre les différentes disciplines (chimie, thermodynamique, physicochimie, analytique) de façon à prendre en compte l'ensemble des aspects et à pouvoir déterminer comment accéder à une mesure de ces propriétés. Il s'agit ensuite de déterminer les relations qui existent entre ces propriétés et les matières premières qui composeront le produit final. De plus, et tout particulièrement pour les produits structurés, la mise en œuvre du procédé aura également une influence sur l'état final du produit et modifiera les relations liant les propriétés à la composition. Cependant, lorsqu'elles peuvent être établies les relations liant les propriétés recherchées aux matières sont alors un outil précieux pour définir les nouveaux produits à élaborer. La suite de la démarche est plus habituelle dans le domaine du génie chimique puisqu'il s'agit de mettre en œuvre l'idée retenue, éventuellement d'y apporter des modifications et de prévoir la production à grande échelle, on retrouve alors les outils classiques de dimensionnement et d'extrapolation. Néanmoins les procédés utilisés dans le domaine de l'élaboration des produits sont très variés, souvent discontinus et les outils théoriques de dimensionnement et d'extrapolation ne sont pas toujours disponibles. L'aspect conception du procédé n'est pas aussi simple que cela semble apparaître dans les méthodologies proposées.

II.3. Quels sont les produits concernés ?

Une des questions posées est de savoir si le concept de génie des produits s'applique à une quantité restreinte de produits, souvent à haute valeur ajoutée ou au contraire à une très large gamme de produits qu'ils soient de consommation courante ou grands intermédiaires industriels. Le corollaire est d'évaluer si l'application du concept est marginale et ne concernerait que des marchés de niche ou si on peut l'envisager pour un très grand nombre de produits.

II.3.1. Organisation de la production industrielle

Dans un premier temps il est important de positionner la notion de produit dans le panorama de l'industrie chimique. La figure 7 présente l'arbre des produits chimiques, en distinguant les matières premières, les produits de bases, les grands intermédiaires et les produits finis. Cette représentation permet de visualiser le nombre très important de produits générés par l'industrie chimique mais ne rend pas compte des quantités fabriquées. De plus, faut-il considérer que chaque « branche » de l'arbre correspond à une spécialité et doit être considérée sous cet angle avec une approche spécifique mais qui nous ramènerait alors à une vision de type « chimie industrielle » ou faut-il chercher les points méthodologiques communs ?

Figure 7 : Arbre des produits chimiques selon Gani [2004]

Hegedus [2005] propose de classer les activités de l'industrie selon une matrice 2 x 2 (figure 8) où l'on trouve les notions de chimie de commodité, de performance, de spécialité et de chimie fine auxquelles sont couplées les notions de produits moléculaires et de produits formulés. Cette représentation synthétique a de plus l'avantage de faire apparaître les aspects économiques, organisationnels et techniques. On retrouve dans cette décomposition les propositions de Cussler et Wei [2003] qui considèrent d'une part les commodités et d'autre part les spécialités qui incluent les produits moléculaires et les produits microstructurés.

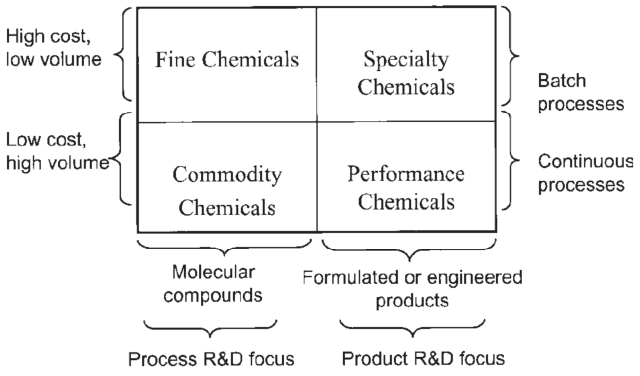


Figure 8 : Activités de l'industrie chimique selon Hegedus [2009]

La figure 9 permet de situer les volumes commerciaux générés par chaque grand secteur industriel, en y incluant les produits pharmaceutiques[1]. La place des produits ayant subi des transformations en vue de leur utilisation par le consommateur ou par un autre secteur industriel y est dominante, ce qui montre que la notion de propriété d'usage tient une place très importante dans le fonctionnement des industries chimiques. Il n'est donc pas réaliste de réduire ce secteur industriel aux grands intermédiaires et aux produits de commodités. Il convient de prendre en compte dans le développement, et donc dans les efforts de recherche à mener, l'ensemble des secteurs allant des produits chimiques de base aux produits finis. La démarche « génie des produits » va dans cette direction.

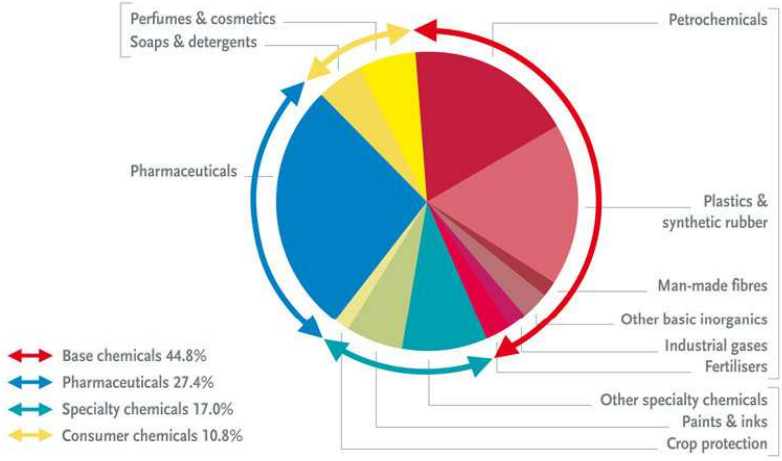


Figure 9 : Répartition sectorielle des ventes des industries chimiques en Europe en 2007 (source : CEFIC)

Toutefois, faut-il exclure de la démarche « génie des produits » les produits de commodités ? Il faut tout d'abord considérer que si environ 30% des produits issus des industries chimiques sont destinés à être directement utilisés par les consommateurs [CEFIC, 2009], 70 % des produits fabriqués sont destinés à d'autres secteurs industriels (figure 10) qui les transforment à leur tour. Il faut également ajouter que, même pour des utilisations industrielles, au-delà de la spécification technique qui doit être respectée, les aspects liés aux propriétés d'usage des produits ne sont pas à négliger. En effet un carbonate de calcium, outre son degré de pureté doit s'écouler rapidement et ne pas motter, car si l'utilisation du produit n'est pas simple, le client aura tendance à se tourner vers un autre fournisseur ou à chercher un produit de substitution. L'exemple de la soude est également proposé par Rähse et Hoffmann [2003] qui soulignent le nombre important de types de soude proposés (liquide, solide en grain, en pastilles, en perles, en paillettes…), chacune répondant à un besoin spécifique, en général lié à des conditions d'utilisation particulières où le produit doit être prêt à consommer que ce soit directement par le consommateur ou par d'autres industriels. Intégrer l'industrie des commodités dans cette approche « produit » comme le font Cussler et Moggridge [2001] peut être intéressant car il s'agit alors de revisiter les procédés classiques en y intégrant une autre vision, peut-être plus large, qui tiendrait compte de nouvelles contraintes comme celles liée à la

[1] En fonction des définitions choisies par les institutions, les industries chimiques incluent ou non les industries pharmaceutiques. Le raffinage est aussi quelquefois exclu. Selon les nomenclatures choisies (NAF pour la France, NACE pour l'Union Européenne) les périmètres concernés peuvent donc varier.

sécurité ou au développement durable. Ce nouvel angle peut également être une source d'innovation pour l'industrie des commodités qui se doit de trouver des solutions pour continuer à commercialiser ses produits.

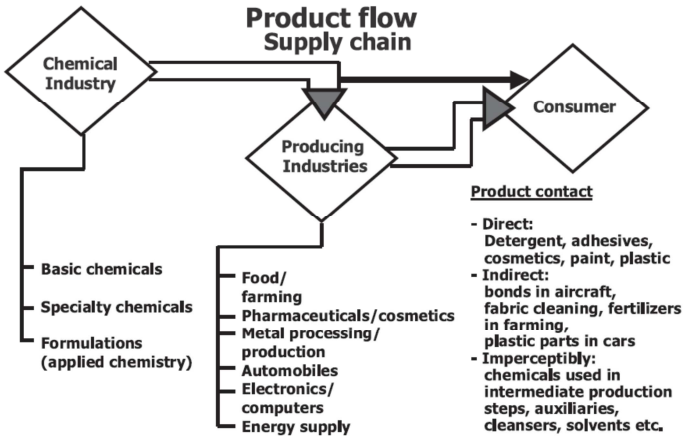


Figure 10 : Circulation des produits selon Rähse et Hoffmann [2003]

II.3.2. Types de produits

Une autre façon de considérer les produits est de les classer en fonction de leur nature physique. On retient en général trois états [Favre et al, 2002] : solide, liquide (avec phases dispersées en général) et matière molle (crème, gel, pâte). D'autres auteurs [Wibowo et Ng, 2002] y ajoutent la phase gazeuse, notamment pour y faire figurer les aérosols (figure 11).

L'intérêt de cette classification est alors de pouvoir considérer les produits selon le type de matière mise en jeu et non selon la famille chimique, ce qui permet une approche plus méthodologique avec des transferts de connaissance plus aisé d'un secteur à l'autre. Il y a en effet plus de points communs méthodologiques entre un fard à paupières et une tablette de lessive qu'entre ce même fard à paupières et une crème solaire.

Voncken et al [2004] proposent au contraire un classement des produits par thématique dominante en ne se restreignant pas à l'industrie chimique mais en généralisant l'approche à toute l'industrie des procédés : chimie/biochimie, alimentaire, pharmacie, physique, mécanique, biomédical, logiciel. Même si cela permet de prendre en compte des contraintes spécifiques comme les contraintes bactériologiques des produits alimentaires, ce classement ne favorise pas l'apparition de synergies entre les secteurs.

Physical Form		Product form/ Delivery system	Examples		
			Cosmetics and personal care	Health care and pharmaceuticals	Household and office supplies
SOLID	SHAPED	Composites	Bar soap, lipstick	Inhalant stick	Compact disk, glue stick
		Capsules	-	Whale oil capsule	Microencapsulated carbonless paper
		Tablets	-	Aspirin tablet	Moth balls
		Solid foams	-	-	Styrofoam
	BULK	Powders and Granules	Facial powder, baby powder, diaper absorbent	Powdered herbal medicine	Powdered detergent, dry toner
SEMI-SOLID		Pastes	Toothpaste	Pain relief ointment	Silicone sealant, metal adhesive
		Creams	Cleansing cream, hair cream	Pharmaceutical cream	Multipurpose adhesive
LIQUID		Liquid foams	Shaving foam	-	-
		Macromolecular solutions	Mouthwash, shampoo	-	Dishwashing liquid
		Microemulsions	Skin cleanser, hair conditioner	Hydrocortisone, cyclosporine	-
		Dilute emulsions and suspensions	Suntan lotion, nail polish	Penicillin	Correction fluid, writing ink
		Solutions	Perfume	Eye drop, ginseng extract	Drain cleaning solution
GAS		Aerosols	Hair spray	Sore throat spray	Aerosol paint, antifreeze spray

Figure 11 : Types de formes des produits formulés d'après Wibowo et Ng [2002]

Il faut donc regarder la notion de génie des produits comme autre manière de s'intéresser au procédé en mettant en avant l'objectif de la propriété d'usage finale du produit. Il s'agit alors de classer le produit selon sa nature liquide, gel ou solide, d'identifier les propriétés d'usage désirées, de les quantifier et de chercher à les atteindre soit au travers de modifications ou de création de formulation soit par des modifications de procédé, voire en jouant sur les deux aspects, et ce quel que soit le domaine concerné.

II.4. Que devient la notion d'opération unitaire ?

La notion d'opération unitaire est un des concepts structurants du génie des procédés. Elle permet de présenter l'ensemble des éléments nécessaires à la conception d'une unité de production. Elle est particulièrement bien adaptée au dimensionnement et à l'optimisation des installations continues car les différentes étapes du procédé peuvent alors être décomposées en une succession d'opérations unitaires avec des possibilités de recyclage entre les étapes. De nombreux ouvrages généraux du génie des procédés utilisent cette approche pour en développer le contenu.

Par exemple, si l'on s'intéresse au contenu d'un des ouvrages de référence dans le domaine du génie chimique [Perry et al, 1997], on peut remarquer que l'organisation de l'ouvrage comporte trois grandes parties (tableau 8). La première partie (chap 1 à 9) est dédiée à la présentation des données de base physique et chimique et aux connaissances de base sur la thermodynamique, les phénomènes de transfert de transport et sur la réaction chimique. Les 15 chapitres suivants décrivent les différentes opérations unitaires que l'on peut rencontrer sur

un site de production chimique essentiellement sous l'angle de la description des technologies employées et donc des appareillages associés et de leur dimensionnement qui se fait en général sur des critères de pureté et de rendement. Les six derniers chapitres concernent les aspects environnementaux, sécurité et énergie. La notion de propriété d'usage n'est pas abordée, la mise en forme des produits intervient peu, si ce n'est pour la mise en forme des solides par la granulation mais la polymérisation y est décrite comme un cas particulier de réaction chimique, l'émulsification y figure comme un contacteur liquide/liquide.

Tableau 8 : Résumé du contenu de l'ouvrage de Perry et al [1997]

Chapitres généraux sur les concepts ou l'exploitation du procédé		Chapitres dédiés aux opérations unitaires	
N° Chap	Intitulé du chapitre	N° Chap	Intitulé du chapitre
1	Conversion Factors and Mathematical Symbols	10	Transport and Storage of Fluids
2	Physical and Chemical Data	11	Heat-Transfer Equipment
3	Mathematics	12	Psychrometry, Evaporative Cooling, and Solids Drying
4	Thermodynamics	13	Distillation
5	Heat and Mass Transfer	14	Gas Absorption and Gas-Liquid System Design
6	Fluid and Particle Dynamics	15	Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment
7	Reaction Kinetics	16	Adsorption and Ion Exchange
8	Process Control	17	Gas-Solid Operations and Equipment
9	Process Economics	18	Liquid-Solid Operations and Equipment
25	Waste Management	19	Solid-Solid Operations and Equipment
26	Process Safety	20	Size Reduction and Size Enlargement
27	Energy Resources, Conversion, and Utilization	21	Handling of Bulk Solids and Packaging of Solids and Liquids
28	Materials of Construction	22	Alternative Separation Processes
29	Process Machinery	23	Chemical Reactors
30	Analysis of Plant Performance	24	Biochemical Engineering

Cette approche en opération unitaire tend alors à confondre l'opération elle-même avec l'appareil dans lequel elle est menée ce qui est assez bien adapté aux unités de production fonctionnant en continu où un appareil assure une fonction mais qui devient plus difficile en atelier discontinu où un seul appareil peut assurer plusieurs fonctions simultanément ou par plusieurs passages du produit au sein de l'appareil. Il convient donc de remplacer le terme d'opération unitaire par une terminologie proche mais qui fasse référence à l'objectif de l'étape de production et non à l'appareillage utilisé. Freund et Sundmacher [2008] font le même constat dans le domaine de l'intensification des procédés et proposent d'utiliser une décomposition du procédé en modules fonctionnels (figure 12). Il paraît en effet intéressant de bien identifier l'objectif d'une étape de procédé avec toutes les contraintes associées (rendement, pureté, changement d'état, modification des propriétés) pour ensuite faire le choix de la technologie à mettre en œuvre. Dans certains cas cela permettrait d'envisager de nouveaux modes de fonctionnement ou de nouveaux types de systèmes de production, dans

d'autres cas cela mettrait en évidence la possibilité de modifier des séquences de production afin de les optimiser. La notion de module ou d'étape fonctionnelle paraît donc intéressante à retenir car elle rend compte de la création de fonction par le procédé, ce qui correspond à l'objectif du génie des produits et elle s'adapte aussi bien aux procédés continus qu'au procédé discontinus.

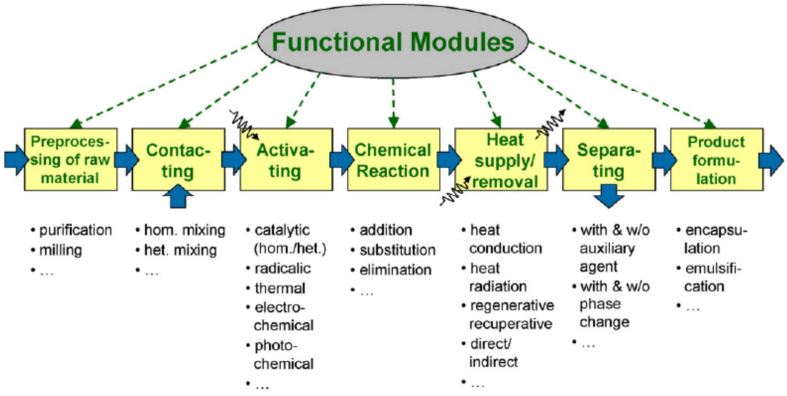


Figure 12 : Représentation d'un procédé chimique modules fonctionnels selon Freund et Sundmacher [2008]

II.5. Et le développement durable ?

L'intégration du développement durable est peu abordée par les différents auteurs, or il est indispensable de prendre cet aspect en compte dans le développement de nouveaux produits [Edwards, 2006], [Favre et al, 2008]. En effet la conception du produit doit intégrer également le mode de production, le transport des matières premières et des produits finis, le mode d'utilisation et la destruction du produit lors de l'utilisation ou après utilisation, éventuellement le recyclage partiel de certains composants. Un certain nombre de ces considérations relèvent de la logistique mais une approche génie des produits doit permettre d'en prendre une partie en compte. En se basant sur les 12 principes du « green engineering » [Anastas et Zimmerman, 2003], Edwards [2006] propose d'envisager les points suivants :

- Minimiser la quantité de matières premières utilisées dans les formules et préférer si possible les matières renouvelables.
- Pour les produits microstructurés, choisir les combinaisons formule/procédé qui minimisent les quantités d'ingrédients actifs et structurants.
- Réduire les énergies utilisées et minimiser les rejets (y compris ceux issus du nettoyage)
- Limiter les émissions liées au transport tout au long de la chaîne de fabrication (de l'achat des matières premières à la distribution).
- Minimiser l'utilisation des articles de conditionnement au cours de la fabrication.
- Réduire les conséquences environnementales liées à l'utilisation du produit et à sa destruction.

Dans cet état d'esprit, l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) fait la promotion de l'éco-conception de produit (www.ademe.fr/eco-conception) en proposant d'ajouter une partie environnementale aux critères usuels de la conception de produits (attentes des clients, faisabilité technique et maîtrise des coûts). Les outils proposés sont alors

l'Analyse de Cycle de Vie et l'analyse des impacts, notamment en termes de flux entrants et sortants. Cette approche multicritère s'intègre donc assez facilement dans une méthodologie génie des produits et il semble pertinent d'y faire référence dans un processus de conception de produit. La difficulté est de cibler le stade auquel il faut y faire appel car les données disponibles seront faibles si le stade est précoce, par contre si le stade de conception est trop avancé, la prise en compte des conclusions devient difficile. Il s'agit donc d'intégrer cet aspect dans l'étape de sélection définie par Cussler et Moggridge (Cf tableau 2).

II.6. Place des solides divisés

L'étude des produits particulaires, intégrée dans les années 1950 dans le domaine du génie chimique [Davies, 2001][2], semble se prêter assez facilement à une approche génie des produits et des exemples d'illustrations ont été assez souvent choisis dans ce domaine. Ceci est peut-être dû à Rumpf [cité par Peukert, 2003] qui dès ces années-là a utilisé l'expression de fonction de propriétés pour relier les propriétés d'un lit de particules aux caractéristiques individuelles des particules. D'autres raisons peuvent expliquer ce constat. Tout d'abord les solides constituent environ 70% des produits manipulés dans l'industrie [Villermaux, 1995] et concernent de très nombreux secteurs industriels. Les besoins d'études des phénomènes et des procédés sont donc larges afin de maîtriser les propriétés des produits.

De plus, de fait de leur nature dispersée, ils constituent des produits structurés présentant notamment des rapports surface sur volume importants qui les rendent intéressants pour la réaction chimique, la solubilité ou la dispersion [Davies, 2001]. Ainsi, la distribution de taille et la morphologie sont des paramètres généralement contrôlés car ils conditionnent des propriétés d'usage comme la vitesse de dissolution ou encore la coulabilité. Edwards et Instone [2001] montrent que de nombreux produits de grande consommation sont des solides dont l'intérêt réside dans leur stabilité et dans la possibilité d'utiliser des emballages simples mais ils doivent s'écouler et se doser facilement, ne pas casser ou motter dès l'ouverture de l'emballage et être facilement redissous ou remis en suspension. Ces propriétés d'usage sont basées sur la création d'une microstructure qui doit rester stable à travers toute la chaîne de production et de distribution mais pouvoir être détruite lors de l'usage.

Enfin, de nombreuses opérations sont impliquées dans la formation des particules (cristallisation, précipitation, broyage, lyophilisation…) et dans la mise en forme (agglomération, granulation, compression, …) mais le lien entre les propriétés finales du produit et les paramètres du procédé sont difficiles à établir et sont donc l'objet de recherches. Avec les émulsions, Schubert et al [2003] ou Charpentier [2005] identifient le domaine de la technologie des solides comme l'un des sujets d'étude à mener dans l'objectif de l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés d'usage contrôlées. En listant les opérations unitaires concernées par la technologie des solides, Davies [2001] aborde la notion de « particle design » comme

[2] Le lecteur intéressé par l'évolution de la recherche dans le domaine de la technologie des particules dans le monde trouvera des éléments historiques dans cette publication de Davies.

l'optimisation des propriétés physiques et chimiques des particules. Il considère principalement les opérations de cristallisation/précipitation et d'agglomération/granulation et dans une moindre mesure celle d'enrobage et de broyage notamment pour l'obtention des nanoparticules qu'il présente d'ailleurs comme un des sujets d'avenir. Ainsi Hounslow et Reynolds [2006] ont choisi de traiter, d'un point de vue théorique uniquement, le cas de la cristallisation en prenant la distribution de taille comme propriété d'intérêt, mais sans détailler les propriétés d'usage qui seraient liées à la taille, et en déterminant les conditions opératoires d'un cristalliseur discontinu nécessaires pour obtenir la propriété recherchée. Stepanek [2004] présente également un travail de modélisation de granulés et de leur vitesse de dissolution en tant que propriété d'usage en fonction des particules initiales (taille, forme) et du liant (type, quantité). Les résultats permettent d'envisager l'étude inverse de choix des matières à utiliser pour obtenir une vitesse de dissolution fixée. Ces travaux ouvrent donc des perspectives pour le génie des produits dans le domaine des solides divisés mais sans pour l'instant être allé jusqu'à la réalisation expérimentale.

Le développement de stratégies pour le changement d'échelle est également un enjeu car peu d'outils sont disponibles et il est donc souvent fait appel à des itérations expérimentales pour atteindre l'objectif. A titre d'exemple on peut citer le mélange des poudres cosmétiques dont la couleur, à composition constante, est plus intense à petite échelle qu'à grande échelle, et à défaut de pouvoir trouver les conditions opératoires qui permettent d'obtenir la couleur souhaitée lors de la production, il est nécessaire de réaliser des ajustements dans la formule. A propriété d'usage fixé, il est donc indispensable de pouvoir choisir la technologie à mettre en œuvre et de pouvoir prévoir les conditions de fonctionnement. Les travaux de Wibowo et Ng [2001b] vont dans cette direction en établissant des liens entre les procédés et les produits mais l'approche reste essentiellement centrée sur le procédé en proposant par exemple des pistes de diagnostics de mauvais fonctionnement des installations, des nombres adimensionnels caractéristiques. La démarche est plus précise pour le cas particulier des produits pharmaceutiques [Fung et Ng, 2003] mais le manque de modèles quantitatifs conduit à proposer des listes heuristiques.

L'intérêt d'une démarche génie des produits dans le domaine des produits pulvérulents semble indéniable mais le manque d'outils adaptés, de modèles de dimensionnement et la nécessité d'établir des fonctions de propriétés d'usage montrent que le champ d'études est encore largement ouvert.

II.7. Conclusion

Le génie des produits apparaît comme une des évolutions actuelles du génie des procédés. Le manque d'outils conceptuels disponibles ne permet pas vraiment de considérer qu'il s'agit d'un troisième paradigme néanmoins la description quantitative et la maîtrise des fonctions d'usage restent des défis à relever. Cet objectif nécessite de s'intéresser à tous les aspects d'un produit : composition chimique, propriétés thermodynamiques et physicochimiques,

interactions avec le procédé notamment dans la création de microstructures. Cependant la très grande variété de produits concernés implique de les séparer par famille. La notion d'état de la matière (liquide, pâtes ou gels et solide) proposée par Favre et al [2002] semble pertinente car elle n'introduit pas de granularité trop grande dans la définition des familles qui ne sont ainsi pas limitées à un secteur industriel et peuvent devenir le lieu de synergies liées à des problématiques similaires. C'est aussi la démarche suivie lors de la mise en place des enseignements « génie des produits » en troisième année du cursus ingénieur de l'ENSIC qui propose des chapitres thématiques (Annexe 1) qui permettent d'aborder l'ensemble des produits et de travailler sur la notion de propriétés d'usage. Les efforts de recherche à mener se situent désormais à deux niveaux :

- définir quantitativement les fonctions d'usage en tenant compte des aspects chimie et procédés,
- résoudre le problème inverse, c'est-à-dire identifier les ingrédients nécessaires et les procédés à mettre en œuvre pour fabriquer la propriété d'usage souhaitée.

III. REACTEURS CHIMIQUES

Ce chapitre est consacré à la présentation de mes premiers travaux de recherche, menés dans la continuité de ma formation ingénieur ENSIC, qui m'ont permis de mettre en pratique et de confronter à des cas concrets les concepts du génie des procédés et en particulier ceux du génie de la réaction chimique. Les domaines abordés relèvent du secteur des commodités avec la production d'eau oxygénée, du raffinage avec le craquage catalytique mais aussi du secteur de la chimie de spécialité avec la production de gélatine. Certains de ces travaux, traités à l'origine sous l'angle du réacteur chimique, pourraient se prêter aujourd'hui à une lecture génie des produits. De plus compte-tenu de l'évolution de certains marchés industriels, cette démarche produit serait un atout pour augmenter la flexibilité des installations et ajuster les conditions de fonctionnement des réacteurs afin de répondre rapidement aux nouvelles demandes de produits à propriétés spécifiques.

III.1. Réacteur d'oxydation pour la production d'eau oxygénée

III.1.1. Problématique

Ce travail intitulé « Modélisation du réacteur d'oxydation dans le procédé de fabrication du peroxyde d'hydrogène à l'anthraquinone » a été réalisé dans le cadre de mon stage ingénieur chez Oxysynthèse (Isère) et s'est poursuivi par un DEA en 1991. Le procédé de fabrication de l'eau oxygénée, malgré la simplicité de la formule chimique du produit (H_20_2), est complexe. En effet, compte tenu du caractère explosif du mélange $H_2 + 0_2$ et de la décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène pur, la synthèse directe est difficile à maîtriser. Le procédé qui s'est imposé au cours du temps consiste à utiliser une molécule support (généralement une anthraquinone) dans un solvant (de type coupe pétrolière), ce mélange est appelé solution de travail. Le procédé, continu et cyclique, comporte trois grande étapes se déroulant dans trois réacteurs différents : l'hydrogénation de la molécule, l'oxydation et enfin l'extraction à l'eau qui régénère ainsi l'anthraquinone qui peut alors retourner vers un nouveau cycle. La figure 13 représente les grandes étapes du procédé.

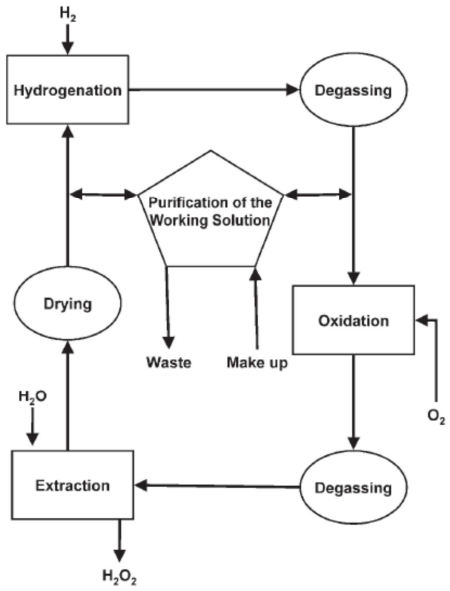


Figure 13 : Schéma bloc du procédé de fabrication du peroxyde d'hydrogène [Campos-Martin et al, 2006]

L'étude menée a été centrée sur le fonctionnement de la partie oxydation qui se déroule dans une colonne à garnissage opérant à contre courant de gaz et de liquide. Le cœur du sujet est consacré à une meilleure connaissance, via la modélisation, de la réaction chimique avec l'objectif ultérieur d'obtenir un outil permettant de mieux maîtriser les paramètres opératoires, de modifier ces derniers et de dimensionner de nouvelles installations.

III.1.2. Résultats

Dans une première phase les paramètres nécessaires à la modélisation ont été identifiés et un modèle cinétique global ne tenant pas compte des réactions élémentaires a été proposé. Les constantes cinétiques de réaction ont alors été évaluées à partir d'expériences en réacteur fermé réalisées au cours d'une étude précédente.

Dans une deuxième phase le réacteur d'oxydation a été modélisé à l'aide du logiciel de simulation ASPEN et en utilisant les paramètres cinétiques préalablement établis. Il a été également nécessaire de décrire les propriétés thermodynamiques de la solution de travail qui a été assimilée à un mélange simplifié de quelques constituants dont les propriétés ont été affectées par rapprochement avec d'autres constituants mais n'ont pas été validées expérimentalement. Différents types de modèles permettant de décrire les conditions de fonctionnement de la colonne ont été testés et comparés, l'un d'eux étant retenu pour la suite de l'étude. Les résultats théoriques issus du modèle ont alors pu être confrontés de façon satisfaisante aux résultats expérimentaux obtenus pour différentes conditions de fonctionnement du réacteur industriel, validant et rendant ainsi prédictif le modèle proposé.

Dans une dernière phase le modèle a donc été utilisé pour explorer d'autres modes de fonctionnement du réacteur : variation du nombre d'étages de la colonne, du temps de séjour, de la pression, de la teneur en oxygène du gaz ... L'influence relative de certains de ces paramètres sur le taux de conversion a ainsi pu être mise en évidence. Les limites du modèle, liées à l'établissement des constantes cinétiques à partir de données expérimentales plus anciennes ont pu être énoncées.

III.1.3. Commentaires

Cette étude a permis la mise au point d'un modèle qui a ensuite été utilisé par le partenaire industriel pour la simulation du fonctionnement des unités existantes et le dimensionnement des nouvelles unités.

Ce travail relève d'une application des concepts classiques du génie des procédés où les phénomènes de transfert de matière couplés à la réaction chimique ont été identifiés, pris en compte, modélisés à l'aide des outils modernes de conception de procédés et enfin utilisés pour optimiser le fonctionnement des réacteurs existants et dimensionner de nouvelles unités. Ce travail est resté global et les mécanismes élémentaires n'ont pas été intégrés dans le modèle. Cependant l'identification des limites du modèle a conduit l'entreprise à poursuivre par une nouvelle étude expérimentale de la cinétique de la réaction en prenant en compte le couplage de la réaction chimique avec le transfert de matière. Compte tenu de l'évolution des logiciels utilisés et des bases de données associées, des améliorations ont également pu être apportées au niveau de l'estimation des propriétés thermodynamiques des constituants.

Actuellement les procédés de production de peroxyde d'hydrogène suscitent un intérêt renouvelé car ce produit, qui ne génère que de l'eau et de l'oxygène lors de sa décomposition, est souvent considéré comme un produit « vert » pour nombre d'applications notamment pour le blanchiment du papier ou du textile en remplacement des produits chlorés, pour certaines réactions chimiques, ou sous la forme de perborates dans les détergents. Or le procédé de fabrication fait intervenir des quantités importantes de molécules organiques qui doivent être éliminées en fin de processus de production notamment lorsqu'une pureté importante est recherchée, ce qui implique la mise en œuvre d'étapes de purification. Il semble donc judicieux de s'intéresser aux autres voies de synthèse du peroxyde d'hydrogène. Cet inventaire de procédés alternatifs a été réalisé par Campos-Martin et al [2006] et Samanta [2008] qui montrent qu'il existe d'autres voies de synthèse : directes avec utilisation de catalyseurs, de solvants ou de membranes, photocatalytique, électrochimique par des piles à combustible ou encore par synthèse à partir du mélange gazeux $CO/0_2/H_20$. D'autres voies encore plus exploratoires sont aussi proposées (plasma, CO_2 supercritique).

Au travers de cet exemple on peut s'interroger si la recherche d'un nouveau mode de production du peroxyde d'hydrogène relève d'une démarche « génie des produits » appliquée à un produit de commodité. En effet il s'agit de produire du peroxyde d'hydrogène sans impuretés en cherchant la meilleure voie de synthèse. Même si l'exemple mérite d'être retenu car il allie chimie, procédé et développement durable et peut servir de support pédagogique de transition vers le génie des produits pour des élèves ayant de bons acquis dans le domaine du génie des procédés, il est difficile de considérer qu'il s'agit d'un produit à fonction d'usage élaborée. Le peroxyde est une molécule simple et la réflexion à mener dans ce domaine relève principalement d'une démarche d'intensification des procédés de façon à améliorer les conditions de production et non de création de fonction d'usage.

III.2. Réacteurs à impact de jets pour le craquage catalytique

Cet autre sujet de recherche, consacré à des réacteurs, a constitué le travail de mon doctorat réalisé au LSGC sur un support CIFRE avec la société TOTAL Raffinage Distribution et soutenu en 1995. Le sujet proposé « Recherche des conditions optimales de mise en contact de particules solides et de gouttelettes dans un réacteur à jets. Application au craquage catalytique » m'a permis de m'intéresser à des réacteurs multiphasiques pour un procédé relevant du secteur des produits de commodités, avec de très grands volumes traités et des valeurs ajoutées faibles. L'objectif principal est alors ici de rechercher les moyens d'améliorer, même faiblement, les rendements de production ce qui, compte-tenu des volumes produits, permet d'améliorer la rentabilité d'une installation. La maîtrise et le pilotage du type de molécules produites, notamment le ratio entre essence et gazole, sont également visés.

III.2.1. Problématique

Le craquage catalytique se situe au cœur des unités de raffinage de pétrole car il permet de valoriser les fractions lourdes du pétrole notamment en essence et en gazole.
Le procédé existant, souvent cité par l'acronyme FCC (Fluid Catalytic Cracking), est basé sur le principe d'un lit fluidisé circulant. Le réacteur de craquage, nommé riser, est un réacteur gaz-solide tubulaire à co-courant ascendant d'environ 30 m de hauteur et 1 m de diamètre. La charge pétrolière est pulvérisée à la base du réacteur. Le solide est constitué d'un catalyseur d'environ 70 µm de diamètre et circule à une vitesse de 5 à 10 $m.s^{-1}$ (figure 14). La réaction de craquage produit des fractions légères et du coke. Le catalyseur coké est ensuite régénéré en lit fluidisé, la combustion du coke contribuant à l'équilibre du bilan thermique du procédé.

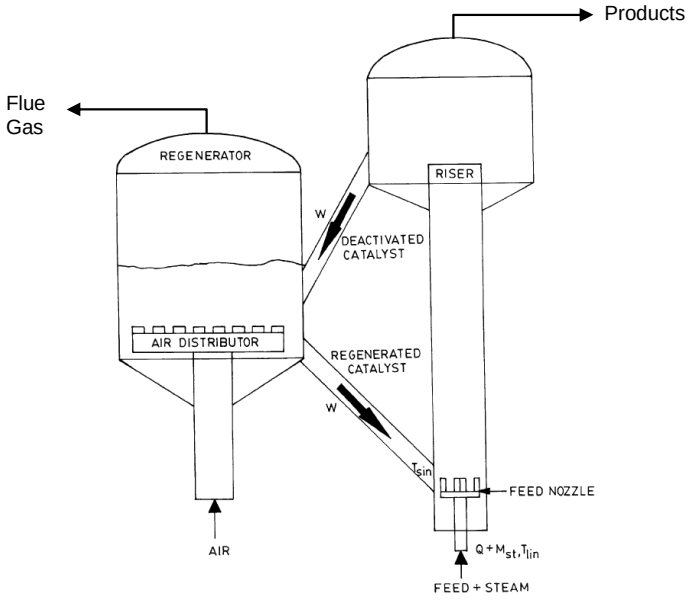


Figure 14 : Schéma de principe du procédé de craquage catalytique [Gupta et Rao, 2001]

Cependant cette configuration ne permet pas une répartition homogène du catalyseur dans le riser qui a tendance à redescendre et à s'accumuler près des parois (rétromélange). Cette hétérogénéité engendre une perte de sélectivité de la réaction de craquage avec un

« surcraquage » près des parois et une faible conversion de la charge pétrolière au centre. Afin de pallier ces inconvénients il est donc proposé de travailler sur un réacteur à écoulement descendant ou « downer » où l'écoulement des phases est de type piston [Deng et al, 2002]. Cependant, dans cette configuration, la mise en contact de la charge de pétrole avec le catalyseur est délicate car les débits de solides et de liquide sont très importants. Il a donc été proposé de placer une zone de mélange dite « mixor » en amont du downer et dont le rôle est d'assurer la mise en contact optimale des phases (figure 15) [Fersing et al, 1998]. Des outils classiques du génie des procédés ont été mis en œuvre pour caractériser le comportement, notamment hydrodynamique, de cette zone.

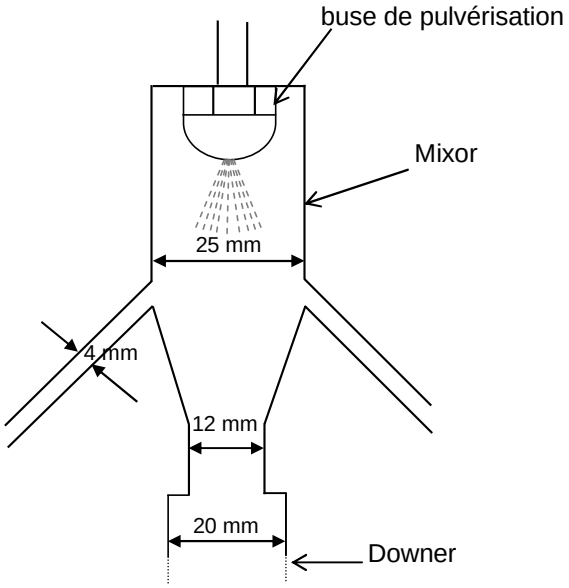


Figure 15 : Schéma du réacteur étudié (mixor) en configuration jets vers le haut

III.2.2. Résultats

Le travail a été mené essentiellement de façon expérimentale sur des maquettes froides dont les dimensions ont été déterminées pour être semblables à celles de l'installation de craquage pilote existant chez Total. Les phénomènes mis en jeu dans ce type de procédé sont complexes et fortement couplés. Chacun des aspects contribuant de façon importante au rendement final de la réaction a été abordé séparément :

- *Hydrodynamique de la phase continue : mesure des distributions de temps de séjour (DTS)*

Quatre configurations de réacteurs ont pu être examinées par des mesures de DTS réalisées d'une part en phase liquide, par une similitude de Reynolds, et d'autre part en phase gazeuse. La caractéristique principale du réacteur est d'être de petite taille et à entrées multiples, les temps de passage sont donc très courts (50 ms en phase gazeuse et 2 s en phase liquide). Une technique optique a donc été mise au point pour obtenir de très courts temps de réponse en phase liquide tandis qu'un FID classique a permis d'obtenir des résultats satisfaisants en phase gazeuse.

Il a été montré que le comportement global des réacteurs peut être représenté par un réacteur agité auquel s'ajoutent des zones piston ou des courts-circuits. De plus la présence d'un

écoulement de particules n'influence pas le comportement de la phase gazeuse. Cependant ces mesures de DTS sur des systèmes à entrées multiples ont aussi conduit à constater que les critères habituels pour le diagnostic du mauvais fonctionnement d'un réacteur ne s'appliquent pas et aucune indication sur le comportement local des jets d'impact n'est obtenue. En effet les mesures de DTS délivrent des informations globales et permettent uniquement d'évaluer la modification d'un signal entre l'entrée et la sortie du réacteur. Il est très difficile de localiser l'origine spatiale de la perturbation et ceci plus particulièrement sur les réacteurs de petite taille et à très court temps de séjour. A titre d'exemple une même courbe est obtenue pour une configuration « réacteur piston + réacteur parfaitement agité » ou « réacteur parfaitement agité + réacteur piston». Or, en matière de réaction chimique et de taux de conversion, ces deux configurations ne sont absolument pas comparables.

- *Approche du contact gaz-particule par des mesures de transfert de chaleur*

Des mesures de transfert de chaleur ont été réalisées via une cartographie des températures dans un réacteur conçu pour une étude globale du transfert mais aussi pour une recherche locale d'éventuelles zones privilégiées d'échange entre les jets entrants. Les conclusions sont uniquement qualitatives car ce type de mesures de transfert de chaleur entre un gaz et un solide est délicat à mettre en œuvre. Il semble néanmoins qu'il n'existe pas de zones d'impact ce qui est en accord avec le comportement hydrodynamique proche d'un réacteur parfaitement agité mais une fraction de solide ne participe pas à l'impact.

- *Impact de gouttelettes sur des particules de solide*

La dernière partie de ce travail qui est la plus innovante mais aussi la plus complexe, a permis l'étude du contact entre deux phases dispersées (particules et gouttelettes). Des observations visuelles et des mesures de taux d'humidité ont montré que toutes les gouttelettes subissent un impact avec des particules mais elles ne se répartissent pas de façon homogène sur les particules de catalyseur.

Pour quantifier ces observations une nouvelle réaction test permettant de déterminer la fraction de solides ayant été impactée par les gouttelettes de liquide a été mise au point. Elle utilise la réaction instantanée de l'eau sur le carbure de calcium pour produire l'acétylène. Cette réaction test a confirmé les hétérogénéités d'impact. En simplifiant le problème nous pouvons donc conclure à l'existence de deux catégories de particules : celles qui participent à l'impact (fraction α) et celles qui n'y participent pas. Le manque de connaissance sur le comportement hydrodynamique de la phase solide n'a pas permis de déterminer l'origine exacte de cette fraction de particules ne participant pas au contact. Les quelques configurations de réacteurs étudiées n'ont pas révélé d'influence notable des paramètres géométriques sur la valeur de α. Au cours de ce travail nous avons également élaboré des modèles, notamment un modèle de collisions, pour déterminer la fréquence des collisions entre les particules et les gouttelettes.

III.2.3. Commentaires

Ce travail mené dans un contexte industriel et sur un procédé phare de l'industrie du raffinage pétrolier m'a permis d'appliquer les concepts classiques du génie des procédés mais aussi d'en mesurer les limites notamment lorsque l'on travaille à petite échelle, que les temps sont très courts et les phases multiples. Une des principales difficultés réside dans la capacité à mettre en œuvre des techniques de mesure fiables et rapides pour des réacteurs multiphasiques. Des techniques de mesure thermique ou tribo-électrique ont par exemple été récemment développées pour caractériser le contact entre le liquide et le solide dans des configurations de réacteur similaires [McMillan et al, 2006]. Des travaux sur l'orientation des jets ont aussi permis de montrer que la configuration à jets vers le haut permettait d'améliorer le rendement en fraction légère [Pontier et al, 1996]. Bien que n'ayant pas remplacé le riser, le downer continue d'être étudié dans la littérature et son application est également envisagée pour la conversion de la biomasse [Cheng et al, 2008].

Par ailleurs, les bases de cette étude ayant été essentiellement expérimentales cela a renforcé mon goût pour l'approche concrète des phénomènes, les observations menées venant ensuite nourrir les modèles proposés. La mise en œuvre des installations a généré le constat de la difficulté expérimentale de la mise en œuvre des poudres et plus particulièrement de leur écoulement et de la pauvreté de la littérature dans ce domaine. Il n'existe par exemple pas de corrélation qui permet de prédire un débit de particules en fonction des caractéristiques de celles-ci et des conditions hydrodynamiques. Une expérimentation préalable est très souvent nécessaire à la détermination des paramètres de fonctionnement du procédé. Ce domaine m'a donc paru être un vaste champ d'investigation pour l'acquisition de connaissances pratiques et théoriques s'appliquant de plus à des domaines très variés.

III.3. Production de gélatine à partir de poudres d'os

Ce travail a été réalisé en 1992 dans le cadre de la préparation d'un diplôme FIRTECH (Formation des Ingénieurs par la Recherche et la Technologie) en collaboration avec la société Sanofi Bio Industries (Isle-sur-Sorgue, Vaucluse) et s'intitulait « Modélisation de l'extraction continue de gélatine en milieu acide à partir de matières premières finement divisées ». La partie théorique de cette étude a été effectuée au LSGC tandis que la partie expérimentale a été réalisée au sein de l'entreprise.

III.3.1. Problématique

La problématique posée consiste à valoriser une matière première jusqu'alors négligée, la poudre d'os, dans le domaine de la production de gélatine. A titre informatif on peut rappeler que la production de gélatine vient de l'hydrolyse partielle de collagène animal provenant soit d'os ou de peaux de bovins soit de peaux de porcs. La gélatine est composée d'une vingtaine d'acides aminés dont les proportions varient en fonction de la matière première utilisée [Gómez-Guillén et al, 2002]. Les grandes utilisations de ce produit concernent l'industrie de la

photographie argentique (en déclin depuis cette étude), l'industrie pharmaceutique pour la fabrication des gélules et l'industrie agroalimentaire notamment comme agent texturant des produits allégés ou des confiseries. Le procédé consiste en une première étape de préparation de la matière première par élimination des matières minérales et grasses, et dans le cas des os de bovins ce traitement dure plusieurs semaines. L'extraction est ensuite réalisée à chaud et à pH acide ou neutre. La solution obtenue est ensuite purifiée, concentrée, séchée et broyée. Le procédé est discontinu. La caractérisation du produit « gélatine » est complexe car il ne s'agit pas d'une seule nature chimique de molécule et il est donc usuel de mesurer la distribution des masses molaires. D'autres types de mesures, liées aux propriétés d'usage recherchées, sont mises en œuvre comme la force en gel (degré bloom) ou la viscosité mais il n'existe pas de fonction de propriété liant les propriétés d'usage recherchées aux propriétés mesurées.
Dans le cadre précis de cette étude, l'utilisation des poudres d'os dont le diamètre est inférieur à 2 mm permet d'obtenir des temps caractéristiques de procédé plus courts, de l'ordre de quelques heures, ce qui rend possible un fonctionnement en continu et donc l'obtention d'un bouillon de gélatine en environ 4h au lieu de plusieurs semaines [Moy et Takerkat, 1992].

III.3.2. Résultats

Dans une première phase de l'étude, des expériences en réacteur fermé utilisant une matière première de composition uniforme et de granulométrie connue ont permis de déterminer les mécanismes d'extraction et de dégradation de la gélatine. Afin de représenter au mieux les propriétés d'usage de la gélatine liées à la distribution des masses molaires, sans pour autant chercher à représenter l'ensemble de la distribution, il a été choisi de considérer 4 classes de taille et donc de modéliser la quantité de matière produite dans chaque classe. Un modèle d'extraction (cœur rétrécissant en régime chimique) et un schéma cinétique global tenant compte de l'extraction et de la dégradation ont ainsi pu être proposés.
Des expériences utilisant la matière première brute, de composition hétérogène, ont ensuite été menées, également en réacteur fermé. Des variations sur les conditions opératoires d'extraction (température et pH) ont été effectuées. A partir de l'ensemble des résultats, les constantes cinétiques et les énergies d'activation ont été optimisées. L'ensemble des expériences effectuées a ainsi pu être représenté par un nombre réduit de paramètres.
Dans une dernière phase un modèle simplifié décrivant le fonctionnement du réacteur pilote continu a été présenté.

III.3.3. Commentaires

Le modèle proposé a permis d'identifier et de quantifier l'importance de certains paramètres opératoires sur la qualité de la gélatine extraite. Il a notamment été montré que le pH n'a pas d'influence sur la dégradation de la gélatine mais uniquement sur l'extraction, ce qui a été confirmé par la suite lors d'essais industriels. Par contre l'augmentation de température améliore le rendement de l'opération mais accélère la dégradation des molécules. La démarche utilisée correspond à l'approche habituellement utilisée en génie de la réaction chimique où

l'on cherche à déterminer la cinétique globale de la réaction pour optimiser ou dimensionner les réacteurs. La modélisation du fonctionnement en réacteur continu a été complétée par la suite en intégrant la notion de bilan de population pour les particules d'os [Pierre, 1993].

Depuis la réalisation de ce travail, le paysage de la production de gélatine a évolué. La production annuelle mondiale connaît une croissance constante puisqu'elle est passée de 130 000 tonnes en 1974 à 226 000 tonnes en 1995 et a atteint 305 000 tonnes en 2005 [Schrieber et Gareis, 2007]. Cependant, l'apparition de l'encéphalopathie spongiforme bovine a conduit à rechercher d'autres matières premières. Une des pistes les plus explorées est celle de la gélatine de poisson [Karim et Bhat, 2009]. D'autres pistes concernent la substitution par d'autres produits comme les alginates, les carraghénanes, l'agar-agar, etc. [Karim et Bhat, 2008], ce qui ne s'avère pas aisé. En effet, le très large spectre d'utilisation de la gélatine nécessite l'identification des propriétés d'usage recherchées dans les différentes applications et l'exploration des liens avec les propriétés mécaniques du gel, sa rhéologie, ses propriétés émulsifiantes ou encore filmogènes. En effet il existe de nombreux types de gélatine ayant chacun un domaine d'application particulier et assurant une fonction particulière (gélifiant, émulsifiant, stabilisant…). La production de gélatine est donc un champ d'investigation intéressant pour une approche génie des produits car en fonction des propriétés d'usage recherchées il est nécessaire d'adapter ou de modifier la gélatine elle-même, son procédé de production ou encore de choisir la matière première dont elle est extraite.

Ainsi le travail mené dans cette étude pourrait aujourd'hui servir cette approche « produit » en effectuant le lien entre les propriétés d'usage recherchées (texturation d'un mélange, résistance mécanique et chimique d'une capsule ou vitesse de dissolution d'une gélule), les paramètres mesurés (force en gel, viscosité, distribution des masses molaires) et les conditions opératoires du procédé qui permettent d'obtenir ces propriétés. Le modèle d'extraction ne serait pas simplement un modèle de connaissance mais un outil permettant de déterminer les paramètres de procédé conduisant à l'obtention des propriétés recherchées. En effet le marché de la gélatine subit aussi l'évolution de la demande, avec par exemple une baisse des gélatines photographiques et une augmentation des capsules molles. Ces deux produits ayant des cahiers des charges différents, il est indispensable de faire évoluer le procédé pour répondre à la demande, le procédé ayant été plutôt optimisé pour maximiser la quantité de gélatine répondant au cahier des charges de la gélatine de type photographique. L'utilisation du modèle pourrait donc servir à piloter le procédé de production pour la fabrication de gélatine ayant les propriétés souhaitées.

IV. MISE EN FORME DES SOLIDES DIVISES

Ces différentes études expérimentales de réactions impliquant des phases dispersées et mon goût pour les travaux expérimentaux m'ont ensuite conduite à m'investir dans le domaine de la mise en œuvre et de la mise en forme des solides divisés, dès l'obtention de mon poste de maître de conférences en 1996. Le démarrage de ces travaux a également coïncidé avec la restructuration de l'activité « poudres » au LSGC consécutive au départ de John Dodds pour Albi et à l'arrivée d'Umberto D'Ortona (parti à Marseille en 2002). La mise en forme des poudres est un domaine pour lequel le procédé est vu comme l'outil permettant de conférer au produit les propriétés requises selon un protocole établi et développé généralement à l'échelle pilote. La notion de pilotage de procédé, c'est-à-dire d'adaptation des conditions de fonctionnement pour maîtriser les propriétés du produit est encore peu abordée. De même la définition des propriétés à mesurer sur les produits qui doivent être en lien avec les propriétés d'usage recherchées est un vaste champ d'investigation notamment dans la recherche d'outils métrologiques. Et c'est donc avec cette approche utilisant les concepts du génie des procédés appliqués aux produits que j'ai pu traiter un certain nombre de sujets.

IV.1. Généralités

Les formes solides (poudres et comprimés) représentent 80% environ des produits issus de la chimie fine et de spécialité (pharmacie, agroalimentaire, engrais, cosmétique, détergents…). Elles servent souvent de matières premières entrant dans la composition d'un produit fini mais elles peuvent aussi constituer un produit final aux fonctions d'usage assez évoluées comme par exemple les granulés d'insecticide enrobés pour contrôler la cinétique de dissolution de l'insecticide. La fabrication de ces entités fait appel notamment aux opérations de mélange, granulation et compression. Mes travaux de recherche sont centrés sur ces opérations de mise en forme que j'ai abordées selon la méthodologie propre au génie des procédés avec par exemple la recherche de critères adimensionnels pour relier des paramètres expérimentaux entre eux afin de conduire efficacement des opérations de changements d'échelle.

Néanmoins ce type d'approche apporte en général peu, ou pas, d'information sur l'interaction entre le produit et le procédé. C'est donc une démarche prenant en compte tant les aspects procédés que produits, caractéristique du génie des produits, que je mets en œuvre dans le domaine de la mise en forme des poudres. L'objectif est de développer des approches multi-échelles intégrant les aspects physiques et physico-chimiques aux aspects procédés. Mes travaux ne sont pas centrés sur un seul procédé mais sur l'ensemble des procédés ou opérations unitaires mis en œuvre pour l'obtention de propriétés d'usage. La figure 16

rassemble les procédés concernés qui ont tous la particularité d'être des opérations discontinues, athermiques et qui peuvent s'enchaîner de façon à obtenir les produits souhaités. On peut également faire le constat que la manipulation des poudres nécessite de se pencher sur leurs propriétés d'écoulement et que, de plus en plus, il sera nécessaire de compléter les outils de caractérisation existants qui, pour la plupart, ne sont pas utilisables en ligne, par des outils de mesure in-situ.

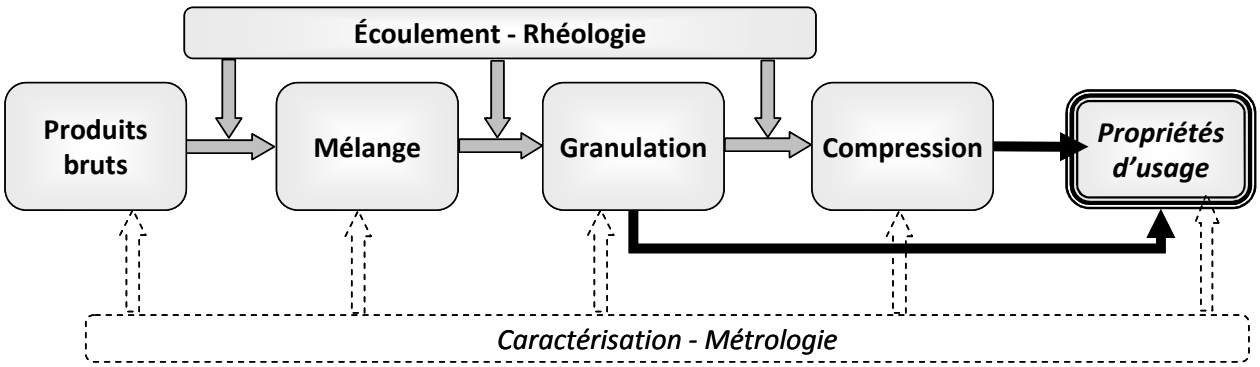


Figure 16 Ensemble des opérations unitaires mettant en œuvre des poudres et permettant d'obtenir des propriétés d'usage

L'approche mise en œuvre correspond à celle présentée par Hounslow [2009] qui montre que les méthodologies utilisées en recherche dans le domaine du génie des produits visent jusqu'à présent à acquérir de la connaissance via la variation des différents paramètres intervenant dans les processus de fabrication des propriétés d'usage (figure 17) , sachant que l'objectif serait de pouvoir tenir le raisonnement inverse, c'est-à-dire identifier les propriétés d'usage souhaitées et définir les conditions nécessaires pour les obtenir. Cependant la présentation en cascade suggère des raisonnements successifs, ce qui n'est en général pas le cas car il faut envisager que chaque aspect tant de la formulation que de la mise en œuvre du procédé possède une influence sur la propriété d'usage obtenue. A ce titre il est intéressant d'intégrer le schéma proposé par Favre et al [2002] (cf figure 3).

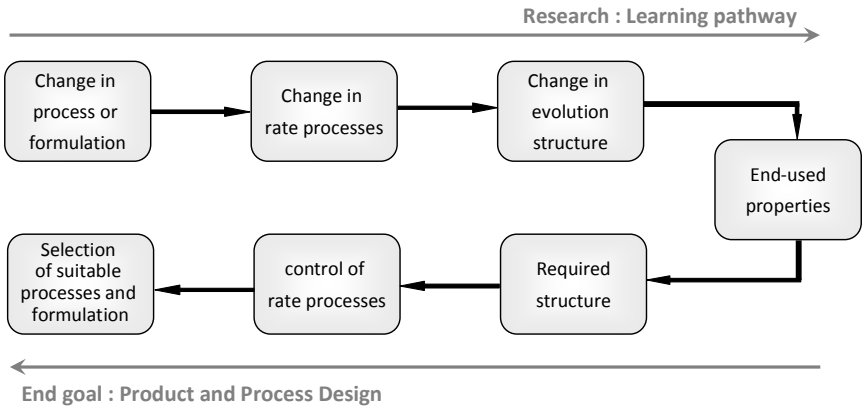


Figure 17 Méthodologies d'étude actuelles et prospectives en génie des produits selon Hounslow [2009]

La figure 18 présente la méthodologie générique de ce travail qui sera déclinée au cas par cas dans chacun des paragraphes suivants.

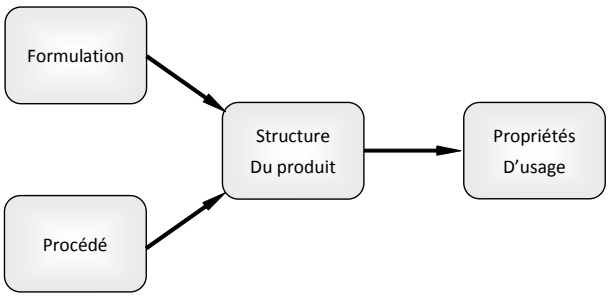


Figure 18 Méthodologie d'étude utilisée dans ce travail

IV.2. Ecoulement et rhéologie

IV.2.1. Problématique

L'ensemble des opérations et procédés mis en œuvre nécessite d'alimenter, de vidanger ou encore de faire circuler les matières utilisées. Si dans le cas des phases continues, la rhéologie s'est imposée pour caractériser la capacité des fluides à se mettre en mouvement sous l'effet d'une sollicitation, l'accès à cette propriété est beaucoup plus délicat dans le cas de matières dispersées et plus particulièrement dans le cas des solides finement divisés. Plusieurs stratégies sont envisagées pour évaluer cette propriété. La première, classique dans ce domaine, consiste à mesurer une propriété spécifique que l'on sait être corrélée à la propriété d'écoulement, notamment parce que la propriété mesurée est le reflet des interactions des grains entre eux. Les angles de tas, de spatules, d'écoulement, d'éboulement sont des exemples de ce type de mesure mais qui aboutissent souvent à une qualification simpliste comme « matériau cohésif » ou « matériau à écoulement libre » tout comme les mesures de densités tassées et non tassées [Scher, 2006]. Une seconde voie est de s'intéresser aux outils classiques de la rhéologie et de les adapter aux contraintes spécifiques de ces milieux.

De plus lorsque la capacité d'écoulement d'une poudre s'avère insuffisante pour sa processabilité, il peut être également envisagé le recours à des additifs mais dont il convient de maîtriser le rôle. C'est sur l'ensemble de ces axes que nous avons orienté nos actions.

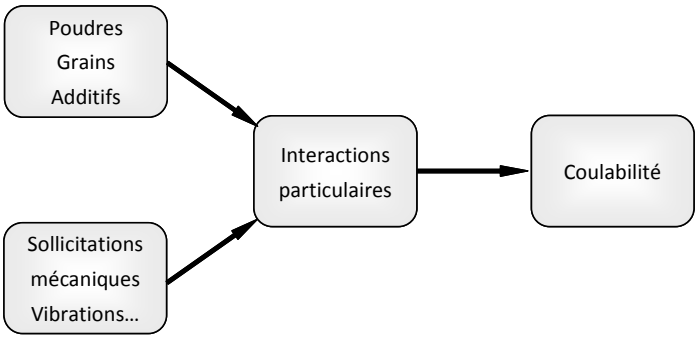
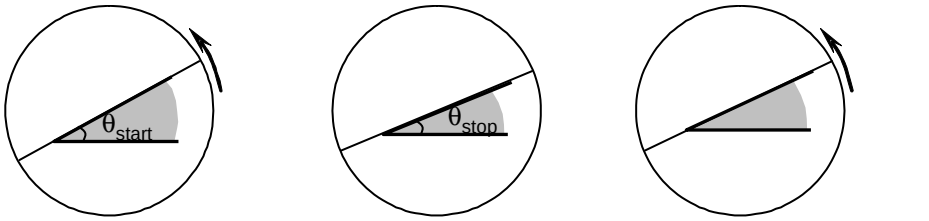


Figure 19 Paramètres étudiés pour la coulabilité des poudres

IV.2.2. Mesure des angles en tambour tournant

Le tambour tournant est un dispositif expérimental largement utilisé dans l'étude de l'écoulement des milieux granulaires. En effet, les expériences sont facilement reproductibles et relativement simples à mettre en œuvre car le système s'autoalimente en continu. Ainsi, les expériences peuvent être reproduites un grand nombre de fois en peu de temps. En fonction des vitesses de rotation choisies différents régimes d'écoulement, discontinus ou stationnaires, sont facilement obtenus. Nous avons donc retenu ce dispositif tout en étant conscients que l'écoulement se fait alors sur fond meuble et non sur fond fixe.
Ce travail a fait l'objet d'une partie de la thèse de Gwénaëlle Felix soutenue en 2002. Les différents angles mesurés lors de cette étude sont définis sur la figure 20.



Angle d'avalanche	***Angle de repos***	***Angle d'écoulement***
Angle maximum de repos	Angle de repos minimum	Angle cinétique
Angle de stabilité maximum	Angle statique	Angle dynamique de repos

Figure 20 Définition des différents angles mesurés en tambour tournant

Des mesures ont été réalisées sur des particules modèles constituées de billes de verre de diamètre moyen d compris entre 70 µm et 2 mm et dans des tambours de diamètre D compris entre 5.6 et 50 cm et de largeur l comprise entre 0.5 et 4 cm, le tambour étant toujours rempli à 50%(figure 21). Les rapports D/d utilisés vont de 47 à 7400.

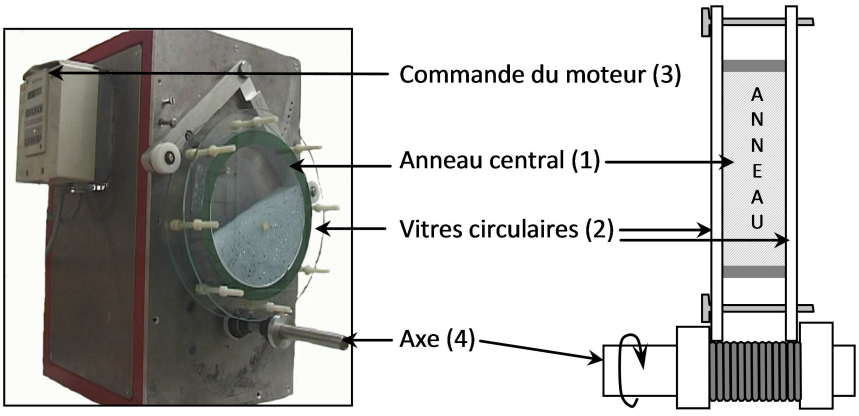


Figure 21 Dispositif expérimental de tambour tournant avec vue de profil à droite.

Nous avons ainsi pu faire les observations suivantes sur les angles d'avalanche et de repos:

- L'écartement minimal entre les parois à adopter pour éviter les effets de bord est de l'ordre de 20 diamètres de grains. En dessous de cette valeur, les angles sont sensiblement

augmentés (jusqu'à 28 %). Ceci est conforme aux résultats obtenus par Grasselli et Herrmann [1997] et Zhou et al [2002].

- Le rapport du diamètre du tambour au diamètre des particules influence la valeur des angles mesurés. En effet on observe, pour la gamme de rapports *D/d* étudiée, une diminution des angles de déclenchement d'avalanche quand la taille du tambour augmente. En revanche, les angles de repos sont à peu près constants. Cette série d'expériences montre que les effets de taille de tambour sont visibles jusqu'à des rapports *D/d* de l'ordre de 1000. En dessous de cette valeur, les angles d'avalanches sont augmentés de trois degrés environ. La différence entre angle d'avalanche et de repos est également augmentée et peut atteindre plus de 4°. Quand la taille du tambour devient suffisante, les angles d'avalanches sont de 28° et la différence entre angle d'avalanche et angle de repos retrouve une valeur habituelle de l'ordre de 2° (figure 22). Il convient donc d'être vigilant dans l'utilisation des tests classiques de mesure d'angle en tambour pour accéder aux propriétés d'écoulement des poudres, notamment lorsque le système de mesure est de petite taille. En effet un rapport D/d égal à 1000 correspond à des billes de 100 µm dans un tambour de 10 cm, valeur qui s'atteint assez facilement.

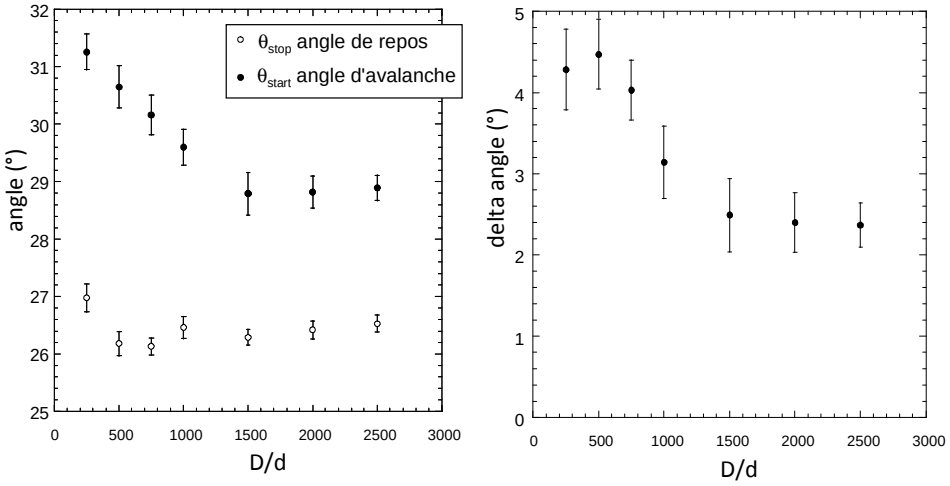


Figure 22 Evolution des angles d'avalanche et de repos en fonction du rapport D/d pour des particules de 100-200 µm

- Les angles d'avalanche et de repos sont très sensibles à la répartition granulométrique et à la morphologie des particules. En effet on a pu constater que, pour des billes, la réduction de la largeur de la distribution granulométrique abaisse les valeurs des angles d'avalanche et de repos d'environ 1.5°. De plus lorsque les particules non sphériques sont éliminées, ces angles sont encore abaissés de 0.5°. Par contre lorsque l'on compare des mesures d'angles réalisées avec des particules sphériques monodisperses dans des systèmes tels que le rapport D/d soit gardé constant, les angles obtenus sont tout à fait comparables.

Une mesure d'angle d'avalanche ou de repos dans un tambour est donc une mesure reflétant le matériau testé tant en taille et en distribution de taille qu'en forme, ce qui peut faire de ce type d'installation, simple à mettre en place, un outil intéressant pour l'évaluation de propriétés d'usage. Cependant, compte tenu de la dépendance de la mesure à la taille du système lui-même il convient d'être très prudent sur la comparaison des résultats obtenus dans un même

système pour différentes natures de grains ou encore la comparaison de résultats obtenus pour des grains identiques dans des systèmes différents. Le tambour tournant reste donc un outil de comparaison qualitative mais reste difficile à utiliser comme outil de quantification des propriétés.

IV.2.3. Mise en place de mesures rhéologiques

Afin d'améliorer la quantification des propriétés d'écoulement, le GEMICO, et plus particulièrement Philippe Marchal [2002], a mis au point un rhéomètre à poudre. Ce travail a démarré dans le cadre de la thèse de Aude Barois-Cazenave [1999] dans l'objectif de disposer d'un outil de mesure de l'écoulement des poudres auquel un modèle basé sur la physique des milieux granulaires pourrait être associé et aider ainsi à l'interprétation des mesures.
Cet outil est basé sur le fonctionnement d'un rhéomètre AR 2000 à contrainte imposée de la société TA Instruments pour lequel une cuve et un mobile ont été spécifiquement adaptés (figure 23). Le mobile est un scissomètre c'est-à-dire un ensemble de deux pales perpendiculaires centrées sur l'axe de rotation du mobile ainsi formé et permet de mettre en mouvement un cylindre de poudre dans la poudre et d'accéder ainsi aux frottements poudre-poudre [Marchal et al, 2005 ; Marchal et al, 2009].

Figure 23 Rhéomètre à poudre

De plus pour permettre la réorganisation des particules les unes par rapport aux autres et éviter la formation de cavités lors de la mise en mouvement du mobile, le support de la cuve a été modifié afin de pouvoir soumettre les particules à de vibrations. Ces vibrations, contrôlées en fréquence et amplitude, permettent d'obtenir une réorganisation aléatoire des particules et assurent ainsi une bonne reproductibilité des mesures. D'autre part, ces vibrations créent un pseudo mouvement brownien que l'on assimile généralement à une température granulaire. Le système peut fonctionner en régime permanent mais certaines poudres subissent une altération au cours des essais. Par exemple, pour le lactose, nous avons remarqué que pour un

même échantillon, le premier plateau newtonien varie d'un essai à l'autre. Dans ce cas il est également possible de travailler en régime oscillatoire et particulièrement avec un balayage en pulsation à contrainte constante. Des exemples de rhéogrammes sont présentés sur la figure 24. Nous pouvons remarquer que la technique est sensible aux conditions de mise en œuvre mais aussi à la qualité des mélanges testés.

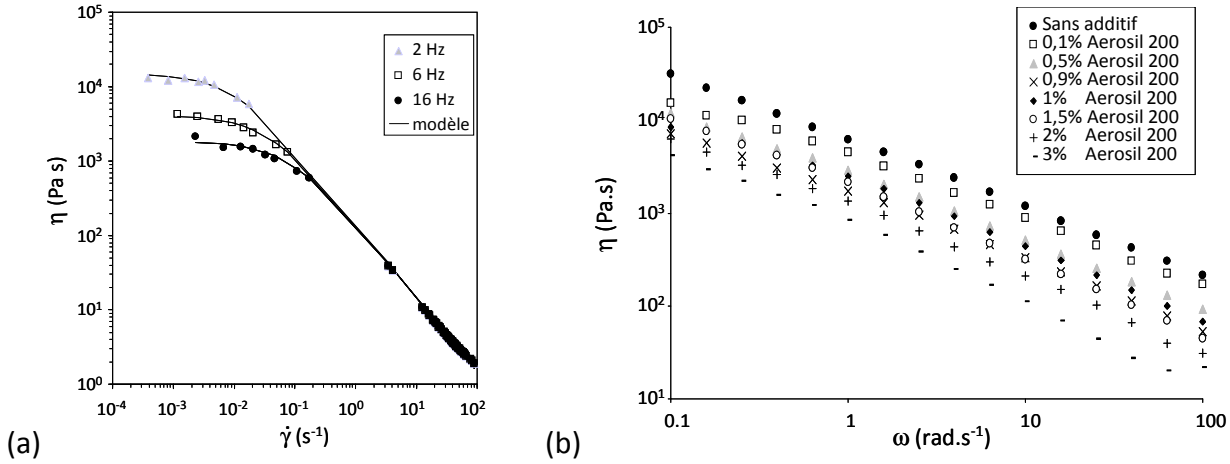


Figure 24 : Exemples de rhéogrammes
(a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement en régime permanent pour des billes de verre de 600 µm
(b) viscosité en fonction de la pulsation pour des mélanges de lactose et d'Aérosil®200

IV.2.4. Utilisation des agents d'écoulement

Il existe de nombreux cas où la poudre ou le mélange de poudre que l'on souhaite manipuler, transporter, doser, comprimer, présentent des qualités d'écoulement médiocres qu'il faut donc améliorer. L'un des moyens les plus fréquemment utilisés consiste à ajouter des particules de très faible taille qui en se plaçant entre les particules du milieu considéré limitent les possibilités de blocage des grains entre eux et favorisent le glissement. Les effets de type « roulement à billes » mais aussi la modification des forces d'adhésion [Jonat et al, 2004] sont évoqués pour expliquer le mécanisme d'action de ces très fines particules. Un point clé de l'utilisation de ce type d'additif concerne le choix du type d'additif (il existe plusieurs dizaines de grades différents) et la détermination de la quantité optimale à utiliser. En effet si certains secteurs industriels comme l'industrie pharmaceutique se préoccupent peu du coût de l'additif et l'utilisent à des taux quasiment constants de l'ordre de 1%, ce n'est pas le cas d'autres secteurs pour lesquels la valeur ajoutée des produits est faible. Il s'agit alors d'améliorer au moindre coût la coulabilité de la poudre, qui peut être considérée comme une propriété d'usage. Il faut donc être capable de mesurer cette propriété d'usage et de quantifier l'effet de l'additif. Peu d'études sont disponibles sur ce sujet et concernent majoritairement les poudres pharmaceutiques [Cooke et Freeman, 2006], [Abe et al, 2009] ou les milieux naturels de type sable [Chik et Vallejo, 2005]. Elles achoppent souvent sur l'aspect quantification. De plus la comparaison des différentes techniques de mesure disponibles (angles, densités tassées et non tassées, cellule de cisaillement) ne montre pas de corrélation claire entre les résultats [Guerin et al, 1999], [Gabaude et al, 2001], [Lavoie et al, 2002]. Afin de classer les poudres selon leur qualité de coulabilité, Chow et al [2002] ont d'ailleurs proposé de comparer les résultats

obtenus par différentes techniques pour différents lots de poudres en attribuant un score relatif par test et par lot et en effectuant une moyenne pondérée de ces scores par lot. Taylor et al [2000] proposent d'analyser les résultats en composante principale. Cependant cette stratégie ne permet qu'une comparaison de lots de poudres entre eux mais ne fournit pas de valeurs absolues qui pourraient être comparées à des références connues.

- *Mesure des angles d'avalanche et de repos*

Dans le cadre de la thèse de G. Felix, le dispositif du tambour tournant (figure 21) a été utilisé pour tenter de quantifier l'effet des ajouts d'agents d'écoulement constitués de particules fines de silice. Les particules utilisées dans l'étude sont des particules de Sunsil (particules de silice individualisées de 7 µm) et d'Aérosil® (silice colloïdale de type inconnu dans cette étude).

- Des fractions massiques variables de Sunsil ont été ajoutées à un milieu granulaire non cohésif (billes de verre de 150-250 µm et de 1-1.4 mm), et il a effectivement été observé que les angles d'avalanche et de repos sont abaissés en présence de Sunsil. L'ajout de cet agent d'écoulement a bien les effets souhaités. La présence des petites billes diminue la surface de contact entre les grosses particules et par conséquent le frottement inter-particules. On a un effet de roulement à billes qui favorise l'écoulement. Il existe une fraction optimale de Sunsil à ajouter pour obtenir un abaissement maximal des angles, au-delà de cette fraction optimale, on constate une légère augmentation des angles, mais aucune dégradation majeure n'est observée. Expérimentalement, la fraction optimale est de 0.4 % en masse de Sunsil pour les billes 150-250 µm (figure 25) et 0.05 % en masse pour les billes 1-1.4 mm.
- Les mêmes milieux granulaires ont été utilisés pour tester l'influence de l'ajout d'Aérosil®, silice colloïdale très fréquemment utilisée comme agent d'écoulement dans de très nombreux secteurs industriels. Les résultats des mesures réalisées avec les billes de verre montrent une augmentation des angles au lieu de l'abaissement escompté : les angles d'avalanche sont augmentés de 7 à 9° et les angles de repos de 2 à 4° avec l'ajout de seulement 0.1 à 0.2 % en masse d'Aérosil® (figure 25). L'ajout supplémentaire d'Aérosil ne modifie pas le régime d'avalanche dans le domaine étudié. Une fois que les grosses billes sont totalement recouvertes d'Aérosil, l'excédent de poudre ne va pas modifier les contacts bille/Aérosil, une particule étant alors une bille dont la totalité de la surface est recouverte de fines

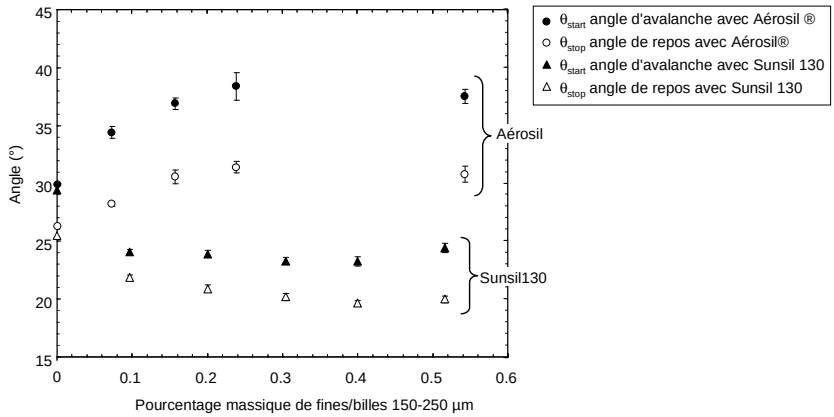


Figure 25 : Influence de l'ajout de fines à des billes de diamètre d_p=150-250µm dans un tambour de 5,6cm de diamètre, de 1,1cm de largeur

- L'Aérosil® a aussi été ajouté en petite quantité à des particules de polymère (Polymethyle Methacrylate Diakon de diamètre moyen de 180 µm) ayant la propriété d'être plus cohésives que les billes de verre de 150-250 µm, car ce matériau présente un angle d'avalanche initial d'environ 80°. Des quantités croissantes d'Aérosil® ont été ajoutées au Diakon et dans ce cas l'Aérosil® facilite l'écoulement avec un effet sur le régime d'avalanche des particules très spectaculaire : on passe d'un matériau qui ne s'écoule pas à un matériau qui s'écoule facilement, et ceci en ajoutant seulement 0.1 % en masse d'Aérosil (figure 26).

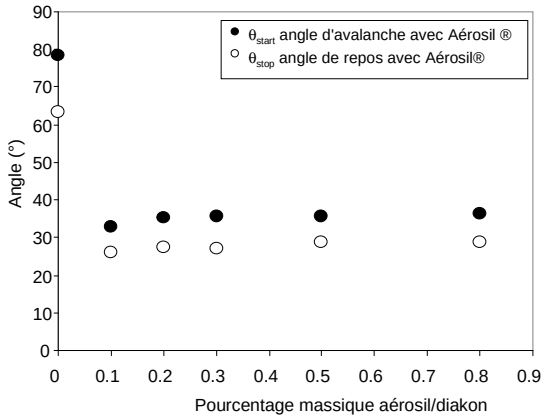


Figure 26 : Influence de l'ajout d'Aerosil® à des particules de Diakon (d_p<250µm) dans un tambour de 5,6cm

- *Mesures rhéologiques*

Ce sujet, traité dans le cadre du master d'Inès SOUILEM, a permis de tester le rhéomètre à poudre décrit précédemment sur des mélanges de poudre avec ou sans agent d'écoulement. Les poudres étudiées sont la cellulose microcristalline, le lactose monohydrate et la séricite. Ces poudres possèdent des propriétés d'écoulement différentes : la cellulose s'écoule mieux que le lactose qui à son tour s'écoule mieux que la séricite. L'additif testé en premier lieu est un additif « classique » ; il s'agit de l'Aerosil®. Différents types d'Aerosil® (Aerosil®90, Aerosil®200, Aerosil®380 et Aerosil®R972) ont été utilisés avec des proportions variant de 0 à 3 % en masse. En deuxième lieu, le stéarate de magnésium qui est un additif largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour ses propriétés lubrifiantes a été testé (avec le lactose et la séricite). Par ailleurs, d'autres techniques classiques de caractérisation des propriétés d'écoulement ont été mises en œuvre : mesures d'angles (angle de talus, de chute…) ou mesure de l'indice de Carr.

Les premiers résultats ont permis de constater que l'ajout d'Aerosil® n'agit pas de la même façon sur les trois poudres étudiées. En effet, l'ajout d'additif n'a pas d'effet sur la cellulose. Ceci n'est pas surprenant puisque la cellulose est une poudre qui s'écoule déjà bien. Par contre, pour le lactose et la séricite, cet effet est notable. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'amélioration de la coulabilité de ces poudres en présence des différents types d'Aerosil® testés. La figure 27 présente l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction massique d'Aérosil® ajoutée pour différentes pulsations. La coulabilité s'améliore pour des proportions d'additif allant jusqu'à 3 %, les observations ne dépendant pas de la pulsation. Par contre un décrochement est observé autour de 1% qui n'a pas été interprété pour l'instant car les mesures ont été réalisées en deux fois avec des conditions hygrométriques différentes qui

peuvent modifier l'état de surface de la poudre. Il conviendra de refaire ces mesures dans des conditions contrôlées. D'autre part, l'utilisation du stéarate de magnésium en tant qu'additif a montré qu'il améliore la coulabilité de la séricite. Par contre, il a un effet inverse sur la coulabilité du lactose c'est-à-dire plus la quantité de stéarate est importante, plus la coulabilité du lactose est mauvaise.

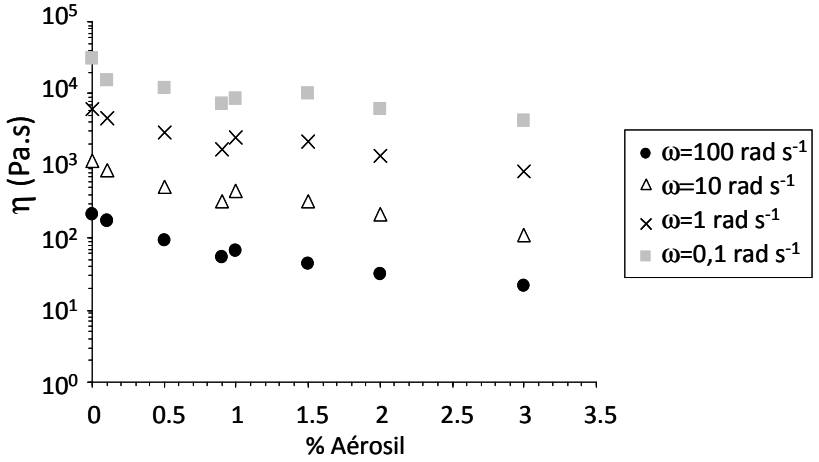


Figure 27 : Variation de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire pour l'échantillon Lactose + Aerosil®200

IV.2.5. Commentaires

La problématique de l'écoulement des poudres est récurrente dès que l'on s'intéresse à la mise en œuvre de ces milieux. Il est donc indispensable de disposer d'outils de mesure de façon d'une part à quantifier les caractéristiques propres de l'écoulement et d'autre part de façon à choisir au mieux les additifs utilisés pour améliorer les propriétés d'écoulement en quantifiant leur effet. Les techniques actuelles consistent à mesurer :

- les angles (de repos, d'avalanche, d'écoulement…). On considère alors que plus l'angle est important, plus l'écoulement est difficile. Cette mesure est facile à mettre en œuvre avec une bonne reproductibilité si les conditions de formation du tas sont bien maîtrisées mais elle ne permet pas une hiérarchisation fine de différents mélanges que l'on souhaiterait comparer [Wouters et Geldart, 1996].
- les propriétés de tassement, n'apportent souvent qu'un résultat binaire de type « s'écoule bien» ou « s'écoule mal », ce qui n'est généralement pas totalement satisfaisant et qui de plus peut dépendre fortement du système utilisé et notamment de la taille du système par rapport à la taille des particules examinées.
- l'écoulement de la poudre à travers un orifice dont on va chercher le plus petit diamètre permettant l'écoulement de la poudre.
- les cellules de cisaillement qui, mettant en mouvement le milieu granulaire, ont l'avantage de se rapprocher de la mise en œuvre finale. Cependant leur utilisation est délicate et nécessite des quantités assez importantes de poudre [Schwedes, 2003].

Les rhéomètres ont récemment fait leur apparition pour accéder aux propriétés d'écoulement [Navaneethan et al, 2005], [Cooke et Freeman, 2006], [Shah et al, 2008]. Ces dispositifs consistent à mesurer la force nécessaire à une pale d'agitation pour se déplacer dans le lit de poudre et le couple résultant sur l'arbre. Ces techniques permettent de différencier certains

mélanges, notamment des mélanges lubrifiés ou non, mais la mesure reflète autant les frottements instruments/poudre que poudre/poudre.
Le rhéomètre à poudre développé par le GEMICO associé à un modèle quantitatif ouvre donc des perspectives intéressantes pour l'étude de la coulabilité des poudres. Des résultats encourageants ont déjà été obtenus pour l'imprégnation de particules [Madariaga et al, 2009] et les études seront poursuivies notamment pour quantifier le rôle des agents d'écoulement de type Aérosil mais aussi des lubrifiants de type stéarate de magnésium. Bien évidemment les résultats obtenus seront comparés à ceux donnés par les tests classiques de façon à pouvoir estimer la pertinence de la technique.

IV.3. Mélange

IV.3.1. Problématique

Parmi les opérations réalisées sur les solides divisés, une place importante est occupée par les procédés de mélange des poudres qui sont suivis soit d'un conditionnement direct soit d'une opération de mise en forme par granulation et/ou compression. En effet, dans de très nombreux cas, la valeur ajoutée des produits commercialisés vient de leur caractère formulé, structuré et donc multiconstituant. Ainsi, de nombreux secteurs industriels utilisent une étape de mélange à sec des produits pulvérulents. Cette opération doit être menée avec précision car elle est ensuite responsable de l'exactitude de la formulation, notion essentielle dans de nombreux domaines (pharmacie, cosmétique, industrie agroalimentaire…) mais la variété des caractéristiques des particules mises en œuvre, notamment leur caractère cohésif ou non, rend la maîtrise de cette opération particulièrement complexe [Harnby, 2000]. Il faut également souligner qu'il n'existe pas de phénomène de diffusion spontanée et qu'il est donc indispensable de communiquer un mouvement aux particules pour assurer le mélange, ce qui est une spécificité du mélange de solides.
Dans ce cadre nous avons orienté nos recherches vers la caractérisation du procédé de mélange et de son partenaire indissociable lorsque l'on s'intéresse aux milieux granulaires, la ségrégation appelée aussi démélange (figure 28). Nous nous sommes intéressés au tambour tournant et au mélangeur Turbula® qui sont des mélangeurs diffusifs, appelés encore mélangeurs à cuve, c'est-à-dire mettant l'ensemble des particules en mouvement lors de leur rotation, provoquant alors le mélange par déplacement et réarrangement local des particules (d'où l'analogie à la diffusion). Par ailleurs, les connaissances acquises sur la ségrégation des milieux granulaires secs ont pu être étendues au cas de milieux granulaires humides dans le cadre d'une étude sur la ségrégation des mortiers dans un procédé de centrifugation pour lequel des propositions de modifications de formulation ont pu être faites.

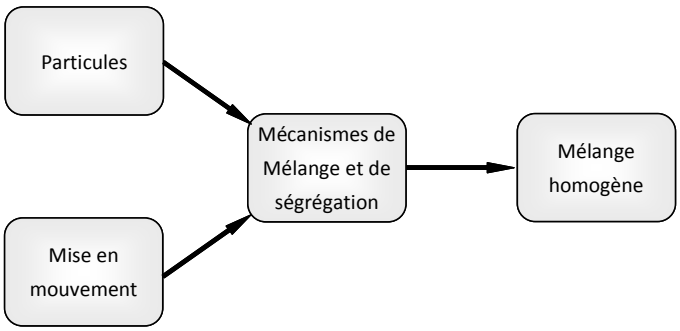


Figure 28 : Paramètres étudiés pour le mélange des poudres

IV.3.2. Mélange et ségrégation en tambour tournant

Ce travail initié à travers une collaboration avec le Groupe de Matière Condensée et Matériaux de Rennes (UMR 6626) puis soutenu par le Programme Interdisciplinaire Génie des Procédés (1997-1999), a aussi fait l'objet d'une partie de la thèse de Gwénaëlle FELIX. La problématique est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la ségrégation des solides divisés lors d'un écoulement, les moteurs de la ségrégation étant la différence de taille (granulométrie), de densité, de propriétés de surface (texture, rugosité). D'un point de vue expérimental, nous nous sommes dotés d'un outil de travail complet : un tambour tournant (mélangeur simple mais proche des appareils industriels), une caméra numérique, un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des images. Dans les tambours tournants, plusieurs régimes d'écoulement se succèdent : glissement, avalanches intermittentes (§ IV.2.2), écoulement continu stationnaire, cascade, cataracte et enfin centrifugation [Mellmann, 2001]. Dans le régime d'écoulement continu, on observe deux régions distinctes : une couche active où le matériau s'écoule au niveau de la surface libre et une zone passive où les particules suivent la rotation du tambour sans mouvement relatif les unes par rapport aux autres. Comme la ségrégation nécessite un mouvement relatif des particules, elle ne peut se produire que dans la zone d'écoulement. Une bonne compréhension des caractéristiques de cette zone d'écoulement (épaisseur, angle de la surface libre, géométrie) est donc fondamentale si l'on souhaite faire des prédictions quantitatives sur la ségrégation (cinétique, efficacité…). La caractérisation de la zone active et son évolution en fonction des paramètres géométriques du système ont donc été réalisées, l'ensemble des mesures ayant été effectuées à un taux de remplissage fixe du tambour égal à 50%. Il a ainsi été montré, sur une très large plage de mesures, que le rapport D/d (diamètre de tambour sur diamètre des particules) est le paramètre clé déterminant l'épaisseur en nombre de billes de la zone d'écoulement (figure 29 a). L'augmentation de l'épaisseur de la zone d'écoulement en fonction de la vitesse de rotation du tambour *w* est liée à l'augmentation du débit de particules alimentant la zone en écoulement. Ce débit par unité de largeur, Q, peut être estimé par $Q= \Omega D^2/8$, avec Ω vitesse angulaire de rotation du tambour. Dans le cadre des travaux du GDR Midi [2004], un débit reparamétré $Q^*= \frac{Q}{d\sqrt{g\ d}}$ a été proposé et permet effectivement de rendre compte de l'ensemble des mesures expérimentales (figure 29 b).

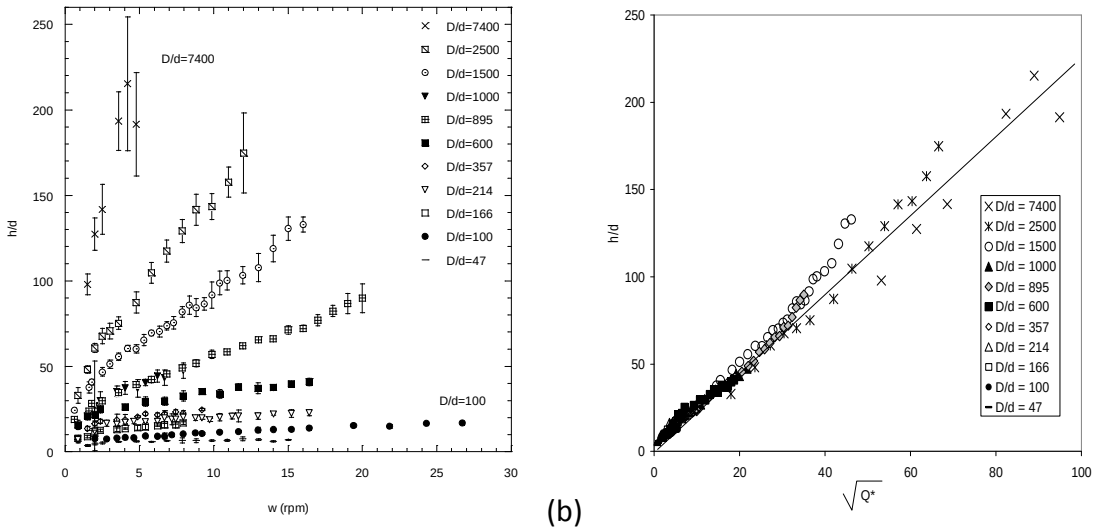


Figure 29 Evolution de h/d (épaisseur de la zone d'écoulement normalisée par le diamètre des particules) en fonction de la vitesse de rotation du tambour (a) ou en fonction du débit reparamétré (b). Les rapports D/d varient de 47 à 7400

Des études complémentaires sur les profils de vitesse au centre de la zone d'écoulement ont mis en évidence l'existence de deux transitions : l'épaisseur *h* de la zone d'écoulement ne peut pas dépasser 1/3 du rayon du tambour et sature donc à cette valeur. Une augmentation de la vitesse de rotation conduira alors à une augmentation du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Cette transition s'observe dans le cas des rapports D/d petits (figure 30a). Dans le cas des grands systèmes une autre transition est observée lorsque la vitesse des particules à la surface atteint $g \sin\theta$ (θ angle de la surface de l'écoulement avec l'horizontale). Dans ce cas une augmentation de la vitesse de rotation est accommodée par une augmentation de l'épaisseur de la zone d'écoulement (figure 30b).

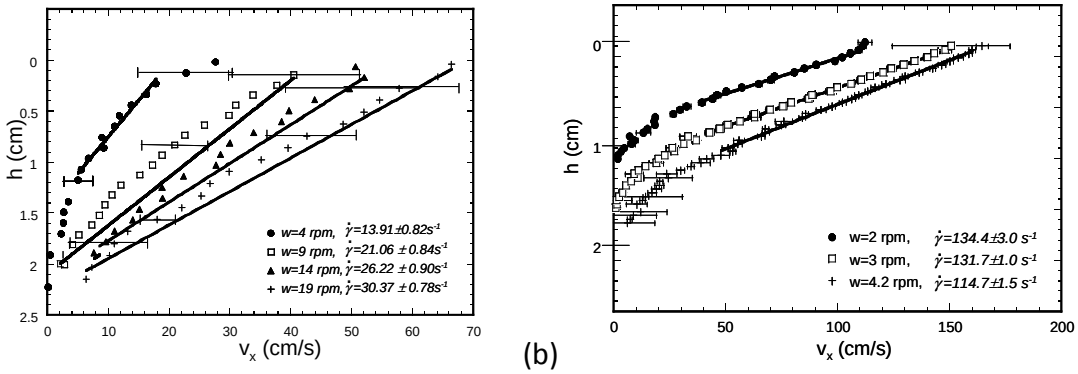


Figure 30 Profils de vitesse en fonction de la vitesse de rotation du tambour (a) billes de 2 mm dans un tambour de 20 cm (D/d=100) ; (b) billes de 315-355 µm dans un tambour de 50 cm (D/d=1500)

Avec l'ensemble de ces résultats nous avons pu montrer que la vitesse moyenne *v* dans la zone d'écoulement varie selon h^m, la valeur de l'exposant *m* étant une fonction décroissante du rapport D/d.

Une fois la zone d'écoulement et ses paramètres caractéristiques identifiés, le travail sur la ségrégation radiale a souligné la difficulté d'une étude paramétrique, de nombreux paramètres variant simultanément. Nous avons choisi d'étudier la ségrégation radiale de billes de verre de

différentes tailles et de densités identiques dans le régime d'écoulement continu. Des grosses particules colorées (marqueurs) de diamètre d_g, sont ajoutées en faible proportion (inférieure ou égale à 3 % en masse) à un milieu constitué de particules incolores plus petites de diamètre d_p. La totalité de la masse granulaire occupe 50 % du volume du tambour. Différents paramètres ont été modifiés : vitesse de rotation *w* du tambour, rapport de taille des particules (d_g/d_p), rapport de taille entre les particules les plus petites et le diamètre du tambour (D/d_p).
Plusieurs voies ont donc été explorées :

- D'une part, nous avons suivi l'évolution au cours du temps de la position radiale des grosses particules placées initialement sur un même rayon dans la phase statique. Expérimentalement, la vitesse de déplacement des particules est mesurée en cm/tour. La figure 31 montre un exemple de résultat sur lequel deux régimes de ségrégation peuvent être distingués. Quand les marqueurs sont près du centre du tambour, la vitesse de ségrégation est rapide et reste constante pour une gamme de positions radiales (Régime 1). A partir d'une position radiale donnée, les particules ségréguent de moins en moins rapidement au fur et à mesure qu'elles se rapprochent de la paroi du tambour (Régime 2).

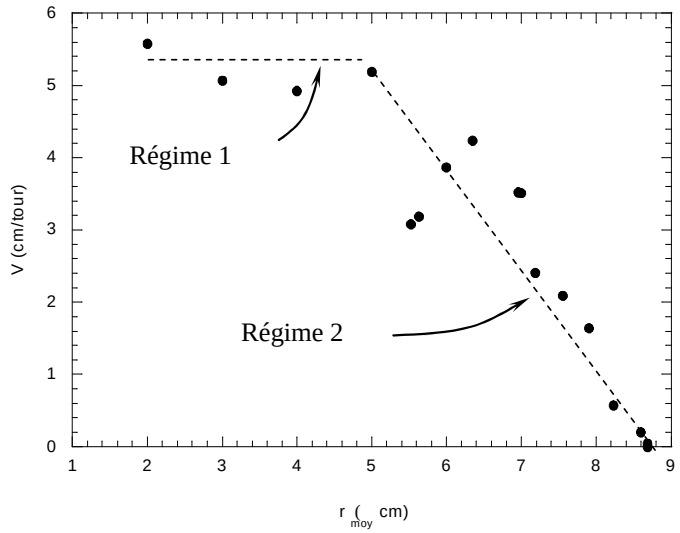


Figure 31 Evolution de la vitesse de ségrégation (cm/tour) en fonction de la position radiale initiale des particules. D=20 cm l=1 cm, w=9 rpm, billes de 2 mm avec 1.5 % en masse de billes de 4 mm.

Quelle que soit la vitesse de rotation du tambour l'allure présentée par la figure 31 est toujours observée mais avec des valeurs de plateau dans le régime 1 et de pente dans le régime 2 qui diminuent lorsque la vitesse augmente. La valeur finale du rayon moyen est toujours d'environ 9 cm et correspond à la bande de ségrégation finale.

- D'autre part nous avons suivi l'évolution de la position des grosses particules réparties initialement de façon homogène dans un tambour de 20 cm de diamètre rempli à 50%. Pour ce faire, on considère que la surface est divisée en anneaux concentriques espacés d'une distance égale à 1 cm. Les billes sont réparties dans chaque anneau proportionnellement à la surface de la zone dans laquelle elles se trouvent et les lignes concentriques de séparation des zones sont numérotées de i=0 à 10 en partant du centre du tambour.

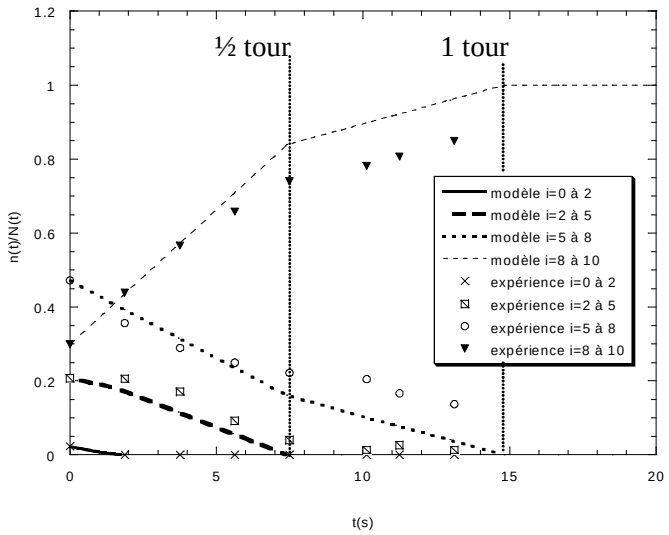


Figure 32 Mesures expérimentales et théoriques de l'évolution de la fraction de particules au cours du temps

On constate sur la figure 32 que la zone i=0 à 2 se vide lors du premier 8ème de tour de tambour dans la zone i=2 à 5. Par la suite, les zones i=2 à 5 et i=5 à 8 se vident progressivement alors que la zone i=8 à 10 s'enrichit en marqueurs au cours du temps. La ségrégation est complète au bout d'un tour complet de tambour. Le modèle proposé basé sur une cinétique d'ordre 0 et répond à l'équation suivante $\frac{n(t)}{N(t)} = \frac{n(0)}{N(0)} + k\,t$ où *n*(t) est le nombre de particules à l'instant *t* rapportée au nombre total de particules *N(t)* visibles au même instant *k* est la constante de temps caractéristique de la cinétique établie précédemment.

IV.3.3. Étude du mélange de poudres dans un Turbula®

Cette étude a été menée sur un mélange de poudres de type cohésif. Par contre, à la différence du mélange de liquides, il est particulièrement difficile de caractériser l'état de mélange de poudres. En effet cela nécessite en général deux étapes : une étape d'échantillonnage qui est susceptible de perturber le mélange et par conséquent la qualité de la mesure et une étape de mesure qui peut être assez complexe à mettre en œuvre notamment lorsque l'on cherche un composé présent en très faible quantité.

Dans le cadre de la thèse d'exercice de A.C. Eumont, nous avons proposé et validé une méthode d'échantillonnage d'un mélange de poudre basée sur le prélèvement in situ d'une « carotte », son découpage et son analyse par conductimétrie tranche par tranche. Cette méthode nous semble bien adaptée aux cas de poudres fines et cohésives, systèmes dans lesquels les sondes voleuses à prélèvement latéral sont peu efficaces [Alexander et al, 2004]. Nous avons montré que la sonde ne perturbe pas le système et reproduit correctement les stratifications que nous avions artificiellement introduites.

Nous utilisons ensuite cette méthode d'échantillonnage pour l'étude de mélanges farine/NaCl et Avicel/$CaCl_2$ dans un mélangeur de poudre Turbula®. La méthode d'échantillonnage proposée met bien en évidence l'homogénéisation du mélange (décroissance de la variance) au cours du temps (figure 33). A aucun moment nous n'avons observé de ségrégation ou

démélange, ceci indiquant bien que les poudres cohésives sont peu sensibles au phénomène de ségrégation.

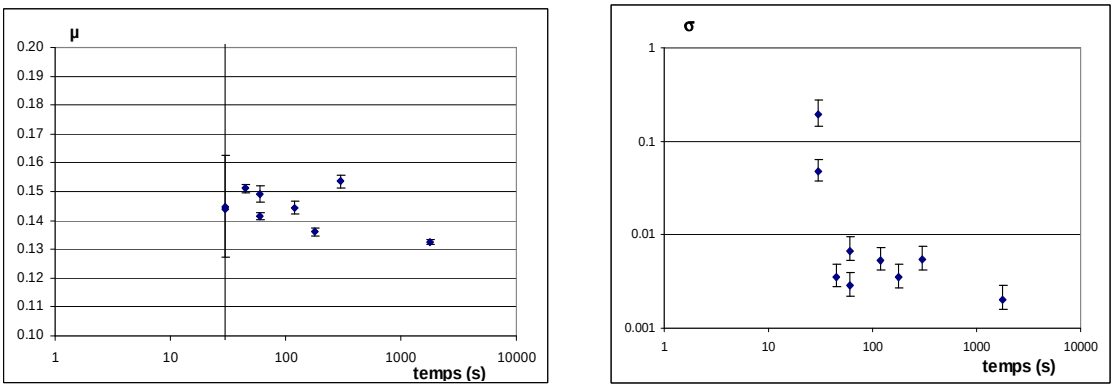


Figure 33 Evolution de la qualité du mélange $CaCl_2$(90-140 µm)-cellulose microcristalline en fonction du temps (moyenne et écart-type)

Les nombreux résultats issus de cette étude ont aussi permis de s'intéresser à la notion d'indice de mélange qui présente l'avantage de définir des variables adimensionnelles à partir de la variance mesurée et des variances théoriques minimales et maximales. Les valeurs d'indice de mélange permettent ensuite de comparer différentes formules et différents appareils entre eux. Cependant le nombre d'indices de mélange présentés dans la littérature est très élevé [Massol-Chaudeur, 2000]. Chacun d'eux semble avoir été développé pour un cas particulier (mélange fortement ou faiblement dosé par exemple) et présente une variation qui peut être croissante ou décroissante pour une qualité de mélange croissante. Nous avons pu effectivement faire ce constat sur nos propres valeurs et proposer de se focaliser sur la qualité de la mesure des variances ou des coefficients de variation, plutôt que sur les calculs d'indice de mélange. En effet il est très rare que l'on cherche à transposer des conditions de mélange d'une formule à l'autre ou d'un appareillage à l'autre tant les variables notamment celles liées aux propriétés des particules sont nombreuses à influencer le comportement de ces dernières.

IV.3.4. Centrifugation de mortier

Cette étude, apparemment un peu en marge des précédentes, a été réalisée en partenariat avec une société industrielle et nous a permis d'appliquer à un cas concret des modèles d'empilement granulaires. Le travail concerne l'étude du revêtement interne de canalisations par un procédé de centrifugation de mortier, le mortier étant composé de sable de granulométrie comprise entre 100 et 2000 µm, de ciment de granulométrie comprise entre 0.2 et 100 µm et d'eau. Ce procédé est très simple et permet des cadences élevées. Toutefois, elle présente l'inconvénient d'induire une ségrégation dans le mortier. Cette ségrégation se matérialise par l'apparition à la surface d'une laitance (couche fragile qui ne contient que du ciment et de l'eau) qui peut être très gênante si elle devient trop épaisse. Nous avons donc mis au point un modèle permettant de représenter le dépôt de mortier au cours de sa centrifugation en couplant un modèle de sédimentation [Stamatakis et Tien, 1988] et un modèle d'empilement [De Larrard, 2000]. En tenant compte de la granulométrie de chaque

constituant et de la formulation nous avons réussi à prédire la hauteur totale de sédiment, sa composition ainsi que la hauteur de laitance. Ces simulations ont été validées expérimentalement en centrifugeuse de laboratoire dans un premier temps, en tambour tournant et par la suite sur le banc de centrifugation industriel, moyennant l'introduction d'un facteur correctif. Nous avons utilisé le modèle pour vérifier l'effet de certains paramètres opératoires (rapports eau/ciment, sable/ciment) sur le comportement du mortier et notamment sur l'existence et l'importance de la laitance (figure 34). A cet effet un logiciel a été développé pour permettre aux utilisateurs de déterminer la hauteur et la composition du mortier à partir de la distribution granulométrique des particules utilisées, des fractions massiques de chacun des composants et des conditions de mise en œuvre, soit ici la vitesse de rotation.

Nous avons ainsi pu proposer des formulations ne produisant pas de laitance, notamment en ajoutant d'autres particules (appelées « filler ») utilisées ici comme agent de remplissage et dont la taille est intermédiaire entre celle du ciment et celle du sable. La présence de ces particules permet ainsi d'éviter les discontinuités dans la composition qui sont sources de fragilité.

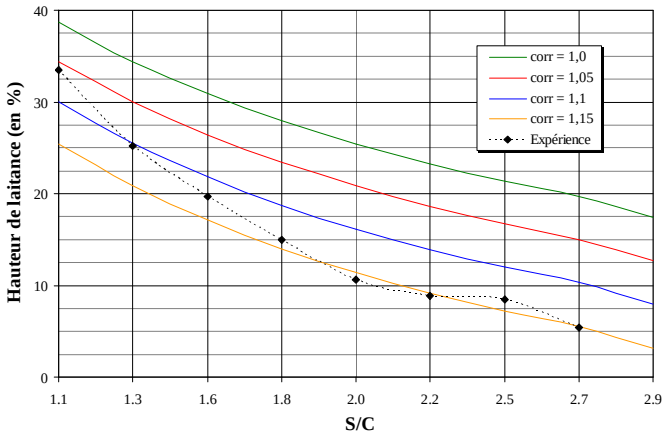


Figure 34 Exemple de variations de hauteur de laitance (en % de hauteur totale) en fonction du rapport sable/ciment et pour un rapport eau/ciment=0.5

IV.3.5. Commentaires

La problématique du mélange de poudre est complexe car la mise en mouvement des particules au sein du mélangeur peut conduire tant à un mélange stable qu'à un mélange instable voire une ségrégation des particules. C'est pourtant une étape indispensable des procédés de mise en forme des poudres mais elle est particulièrement difficile à maîtriser et encore plus difficile à piloter. En effet les moyens de caractérisation du mélange utilisent encore très souvent des étapes d'échantillonnage dont la fiabilité est faible. Les procédés de mélange sont donc mis au point et validés à partir d'essais puis mis en œuvre en suivant des procédures très précises avec l'idée sous-jacente que le strict respect du protocole établi conduise à la qualité de mélange requise. Les perspectives dans ce domaine sont de disposer d'outils de mesure de composition en ligne qui permettront de piloter les mélangeurs en fonction de l'objectif souhaité et ainsi d'adapter les vitesses ou les temps de mélange aux

produits utilisés. Les détecteurs de type proche infra-rouge semblent prometteurs [Arratia et al, 2006], [El-Hagrasy et Drennen, 2006] mais leur développement ne pourra se faire qu'en collaboration avec des spécialistes de métrologie et de traitement du signal, les équipes « procédés » ayant alors pour rôle de tester la capacité de ces systèmes de mesure à fournir une information utilisable pour le pilotage des installations.

IV.4. Granulation humide

IV.4.1. Problématique

Le procédé de granulation humide permet par mise en contact de poudres et de liquide de former de nouvelles entités particulaires [Ennis et Litster, 1997]. Présent dans de nombreux secteurs industriels (détergents, engrais, pharmacie, agroalimentaire..) il permet un accroissement de la taille des particules ce qui facilite leur manipulation et leur dosage. Cette opération de granulation, tout en stabilisant les formules et en évitant la ségrégation des composés les uns par rapport aux autres, confère également à ces nouvelles entités des caractéristiques spécifiques notamment de porosité et de déformabilité qui vont permettre d'atteindre par la suite les propriétés d'usage requises par exemple en termes de compressibilité ou de rapidité de dissolution (« instantanéisation »). L'augmentation de taille permet aussi d'obtenir une meilleure coulabilité qui est un point critique pour le remplissage des matrices dans le procédé de compression.

Cependant le développement et la maîtrise de ce procédé sont délicats car de nombreux paramètres interviennent. Les caractéristiques des poudres ou du liquide de mouillage, son mode d'addition, le mode de mise en mouvement des poudres sont autant d'aspects qu'il convient de comprendre pour les maîtriser sachant que l'objectif est d'obtenir des particules ayant les propriétés d'usage requises [Faure et al, 2001]. En ce sens l'opération de granulation humide, que nous avons menée en réacteur à haut cisaillement, illustre bien la démarche génie des produits. En effet la mise en œuvre de cette opération répond tout d'abord à un besoin en terme de propriétés d'usage comme une bonne coulabilité, une absence de poussière, une bonne compressibilité, une dissolution instantanée, une facilité de dosage, etc… Dans un premier temps il convient donc de convertir cette propriété d'usage en une propriété physique mesurable comme par exemple une taille et une distribution de taille, une composition, une résistance mécanique, une masse volumique apparente ou une porosité. Cette étape présente très souvent des difficultés d'identification des propriétés recherchées car le lien avec la propriété d'usage n'est pas toujours évident et relève parfois de la corrélation de propriétés (par exemple les propriétés d'écoulement avec les angles de tas), de plus les outils métrologiques disponibles ne donnent pas toujours satisfaction et pour la plupart ils ne sont pas utilisables pour du suivi en ligne. Dans un second temps la mise en œuvre du procédé nécessite de déterminer les conditions opératoires (vitesse d'agitation, débit liquide, mode de pulvérisation) qui permettent d'obtenir les propriétés recherchées. La mise au point de ces conditions se fait en général sur des installations de petite taille et doivent ensuite être

extrapolées à l'échelle de production, la difficulté de l'extrapolation étant alors liée à la nécessité de conserver les propriétés d'usage établie à petite échelle en adaptant les conditions de fonctionnement et non simplement en adaptant la taille de l'appareillage [Mort, 2005]. Il faut remarquer que la granulation humide est suivie d'une étape de séchage des grains qui peut également influencer les propriétés finales des grains mais que nous n'avons pas inclus dans nos études.

Les actions de recherche que nous avons menées sur ce thème tentent donc de mettre en œuvre cette approche génie des produits (figure 35). Elles sont centrées sur une meilleure connaissance des mécanismes de granulation de façon à améliorer la maîtrise du procédé et à s'éloigner du concept de « end-point » qui consiste à piloter l'installation uniquement avec la cible finale à atteindre [Leuenberger et al, 2009].

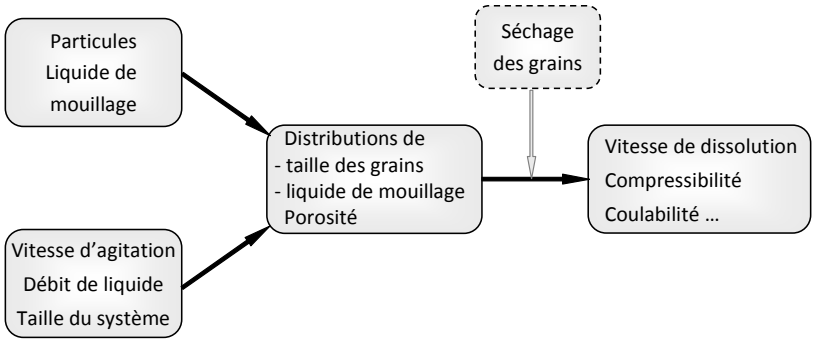


Figure 35 Paramètres étudiés pour la granulation humide

IV.4.2. Extrapolation et changement d'échelle

Ce travail a fait l'objet de la thèse d'A-L Bouillon-Camara préparée au sein des Laboratoires de Recherche et Développement Pfizer. La problématique posée est plus particulièrement liée au secteur pharmaceutique qui souhaite développer des procédés sur des quantités de matière de plus en plus faibles et donc sur des appareillages de plus en plus petits qu'il faut par la suite transposer à échelle industrielle le plus rapidement possible. La possibilité d'utilisation d'outils de très petite taille pour le développement de nouvelles formules pharmaceutiques a alors été testée sur trois tailles de granulateurs MiPro (Pro-C-EpT) : 250 mL, 1.9 L et 5 L (figure 36).

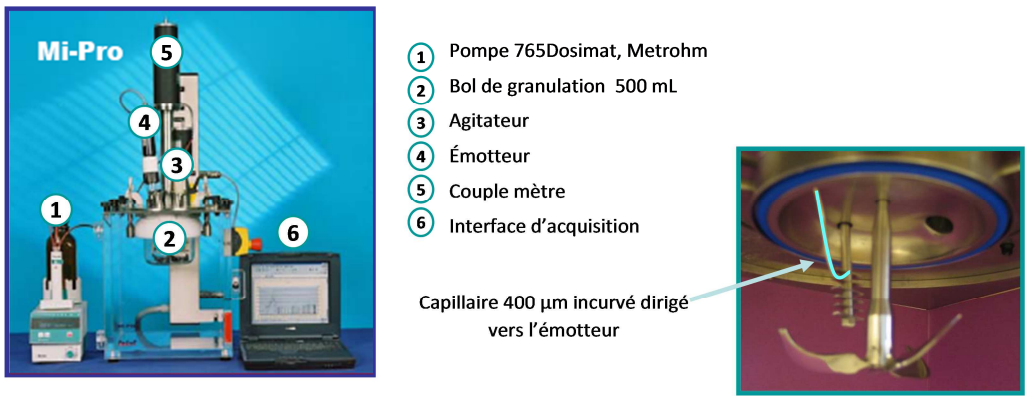


Figure 36 Dispositif de granulation humide à haute vitesse de cisaillement utilisé au LSGC

Cependant peu d'outils théoriques sont actuellement disponibles pour étudier les changements d'échelle (intra- et extrapolation) dans le procédé de granulation humide en mélangeur rapide. L'approche choisie consiste à s'appuyer sur le type de corrélations établies pour l'agitation des liquides qui relient pour un appareillage donné et selon une courbe maîtresse le nombre de Puissance au nombre de Reynolds [Landin et al, 1996]. Dans un premier temps, les similitudes géométriques, cinématiques et dynamiques ont été étudiées en voie liquide et la géométrie des systèmes a été légèrement modifiée pour satisfaire aux critères de similitude. Un nouveau système d'ajout du liquide de mouillage a également été développé. De plus pour permettre la détermination du nombre de Reynolds il a été nécessaire d'élaborer une méthode de mesure de la consistance de la poudre humide qui n'est pas une mesure rhéologique directe mais qui donne une signature du comportement de la poudre et peut être assimilée à une pseudo-viscosité. Le couple mesuré sur l'axe de rotation du système donne l'information requise pour le calcul du nombre de puissance. L'ensemble de ces mesures a donc permis d'établir un lien entre les trois tailles de granulateurs (figure 37).

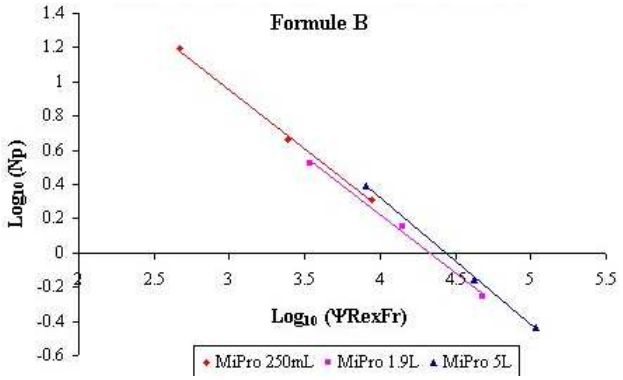


Figure 37 Corrélation obtenue pour 3 tailles de granulateurs pour une formule fixée

La démarche menée ayant montré qu'il est possible d'obtenir une corrélation prenant en compte des données macroscopiques, une nouvelle formule a été testée sur le granulateur de plus petite taille (250 mL). La corrélation établie sur cet appareil a ensuite été utilisée pour prédire un point de fonctionnement sur le granulateur de 5 L. Les résultats expérimentaux relatifs au calcul de la corrélation permettent effectivement d'obtenir un point appartenant à la droite prévue, cependant la comparaison des distributions granulométriques ne donne pas satisfaction (figure 38). L'établissement de corrélations pour le changement d'échelle à partir des données globales que sont les mesures de couple et les mesures de consistance, n'est donc pas suffisant pour prédire la qualité des grains obtenus. Il faut envisager d'autres voies qui peuvent être, dans un premier temps, une modification du système de mesure de la consistance en utilisant le rhéomètre à poudres développé au GEMICO. Dans une autre phase on peut envisager de compléter l'approche « nombres adimensionnels » par la définition de nombres adaptés aux milieux discontinus que sont les poudres ou encore utiliser d'autres techniques expérimentales de mesure dont la signature serait révélatrice de la modification de l'état du système.

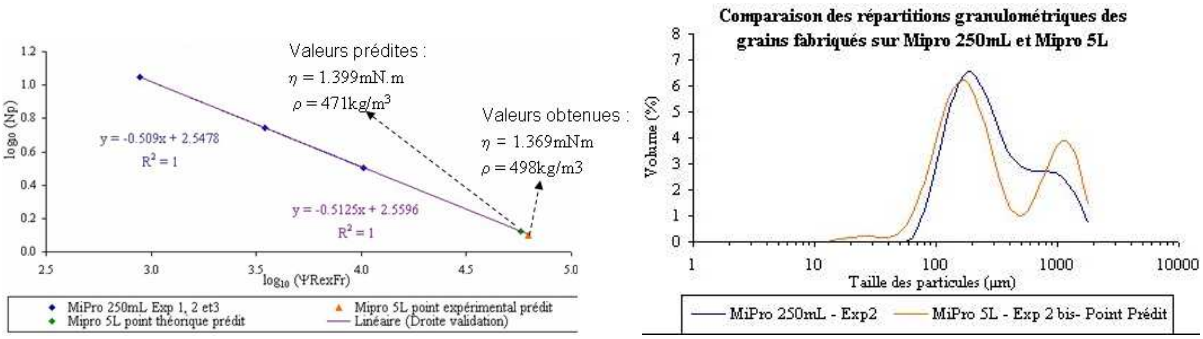


Figure 38 Transposition du granulateur Mi-Pro 250 mL au granulateur 5L. Etablissement d'une droite de corrélation et comparaison des distributions granulométriques

IV.4.3. Décomposition du couple

Depuis une trentaine d'années le suivi de la granulation se fait par la mesure du couple ou de la puissance sur l'arbre d'agitation [Leuenberger et al, 1979]. Un exemple de courbe typique est présenté sur la figure 39. Plusieurs phases peuvent être identifiées chacune étant caractéristique de l'évolution de l'état des grains. Toutefois si l'on s'accorde au fait que la quantité de liquide de mouillage optimale se situe sur le plateau de la phase IV, toutes les granulations ne présentent pas exactement ce profil, notamment pour certaines formulations l'évolution de la courbe de couple est continue et les ruptures S2 et S4 sont difficiles à détecter.

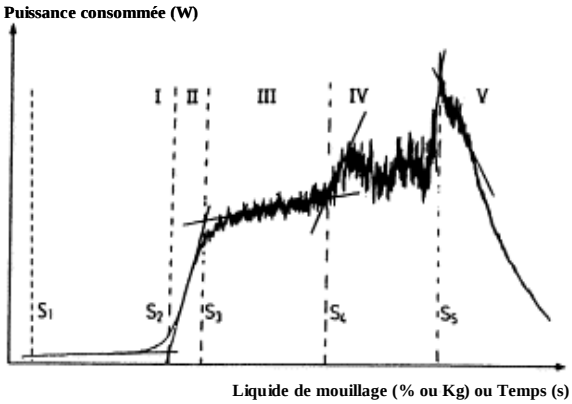


Figure 39 Courbe de la puissance électrique consommée en fonction de la quantité de liquide de mouillage ou du temps [Leuenberger et al, 1979]

Cependant, l'utilisation de la mesure de couple ou de puissance est essentiellement qualitative car liée à l'allure de la courbe, et non quantitative sur les valeurs mesurées. Or la granulation ayant lieu à vitesse constante, la variation du couple ne peut être imputée qu'à la variation de l'état de la matière. Nous avons donc proposé de décomposer le couple global C en trois termes liés aux forces mises en jeu :

- Les forces de frottement mécanique qui sont indépendantes de la vitesse de rotation N mais qui dépendent de l'échelle du système D: C_f (D)
- Les forces d'écoulement de la poudre en définissant un coefficient de frottement analogue à une viscosité : $C_\mu = \mu\, ND^3$
- Les forces de gravité : $C_g = \rho g D^4$

On suppose également que C_μ et C_g sont fonction du taux de remplissage R.

Le couple résultant est alors la somme de ces trois termes : $C = C_f(D) + (a_g \rho\, g\, D^4 + a_\mu\, \mu\, N D^3)R$
Une régression effectuée sur l'ensemble des résultats a permis d'obtenir les résultats suivants : $C_f = 12600\, D^{5/2}$; $a_g \rho\, g = 360000$; $a_\mu\, \mu_0 = 390$ pour la valeur du couple initial et de déterminer la contribution de chacune des trois éléments au couple total.
Par la suite, en tenant compte de la valeur initiale C_0, une réduction des valeurs des couples mesurés au cours de la granulation a pu être réalisée par la relation : $\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{C - C_0}{390 N\, D^3 R}$.
L'utilisation de cette relation a permis de mettre en évidence, pour une formule donnée, l'existence d'un taux de liquide de mouillage critique, identique pour toutes les tailles de granulateurs et pourrait être caractéristique du passage du régime de nucléation au régime de croissance.
Par ailleurs la mise en place d'un plan d'expériences a aussi souligné l'importance du taux de liquide de mouillage dans la variation de taille des particules, cependant aucune relation quantitative n'a pu être établie.

IV.4.4. Distribution du liquide de mouillage

Les résultats expérimentaux précédents ont montré l'importance de la quantité de liquide sur la croissance des grains mais également l'existence de transitions entre un régime de nucléation pendant lequel sont générées les particules primaires et un régime de croissance pendant lequel les particules verront leur taille croître. Les interactions liquide-poudre apparaissent donc comme une étape critique du procédé. Ainsi au cours de la thèse de N. Smirani nous nous sommes focalisés sur la dynamique de la granulation et sur l'influence des paramètres tant hydrodynamiques que physicochimiques. L'outil utilisé est un granulateur Mi-Pro 500 mL de chez Pro-C-epT. La poudre utilisée est un mélange de lactose monohydraté (97.5%) et de polyvinylpyrrolidone (2.5%) auquel une quantité maximale de 12% d'eau est ajoutée.
Une technique de suivi de l'évolution de la composition des grains basée sur l'ajout d'un traceur coloré (nigrosine) au liquide de mouillage a été mise au point. Nous avons ainsi pu mesurer en fonction du temps la composition de 14 classes de taille de grains. L'hétérogénéité de la distribution du liquide dans les premiers instants de la granulation a été clairement mise en évidence, les plus gros grains ayant une teneur en liquide supérieure à la moyenne tandis que les plus petits ont une teneur inférieure à la moyenne. Par la suite, les grains, quelle que soit leur taille, tendent à s'homogénéiser en terme de composition, hormis les grains de très petite taille qui correspondent en réalité aux particules initiales non granulées donc n'ayant pas été en contact ou du moins insuffisamment, avec le liquide de mouillage. Ces observations concordent avec celles de Reynolds et al [2004]. Les mêmes mesures de distribution de liquide de mouillage ont été réalisées pour plusieurs conditions expérimentales (variation de la vitesse d'agitation, du débit de liquide de mouillage) mais sans modifier la formule. Dans chaque cas nous avons pu mettre en évidence cette allure hétérogène des compositions initiales puis une homogénéisation des concentrations (figure 40).

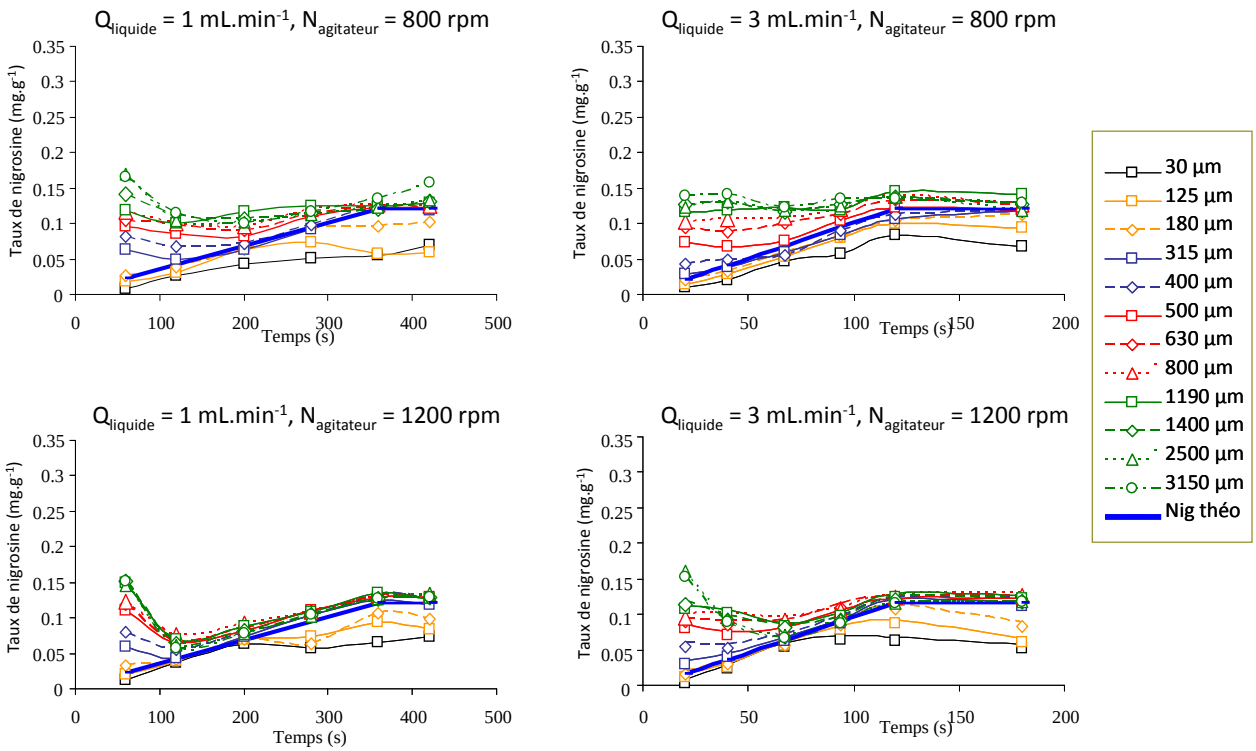


Figure 40 Distribution du liquide de mouillage en fonction du temps et des classes granulométriques en utilisant de l'eau comme liquide de mouillage

Les mesures de distribution de taille de particules ont été réalisées par tamisage. La figure 41 présente les diamètres moyens déterminés. Nous avons choisi d'extraire le diamètre médian (d_{50}) qui représente la tendance centrale de la distribution et le diamètre moyen en masse ($d_{4,3}$) qui rend compte de l'augmentation de masse des particules et est ainsi plus sensible à l'existence de gros grains que le d_{50}. Nous pouvons constater que ces deux diamètres augmentent en fonction de la quantité de liquide de mouillage ajoutée : le d_{50} croît de façon continue mais reste à des valeurs plus faibles que le $d_{4,3}$ qui augmente rapidement pour atteindre un plateau. L'observation d'un plateau pour le $d_{4,3}$ tandis que le d_{50} continue à progresser est lié à l'évolution de la distribution et particulièrement à l'effet conjugué de la disparition de petites particules par agglomération et à la fracture des plus grosses. Les conditions d'agitation rapide et de faible débit d'ajout du liquide de mouillage se combinent pour augmenter les vitesses de granulation. En effet, l'augmentation de la vitesse d'agitation génère des fréquences et des énergies de collisions favorables à la granulation [Ramaker et al, 1998], [Benali, 2006]. D'autre part, la diminution du débit du liquide de mouillage accroît le temps du procédé [Dévay et al, 2006] et favorise le processus de croissance.

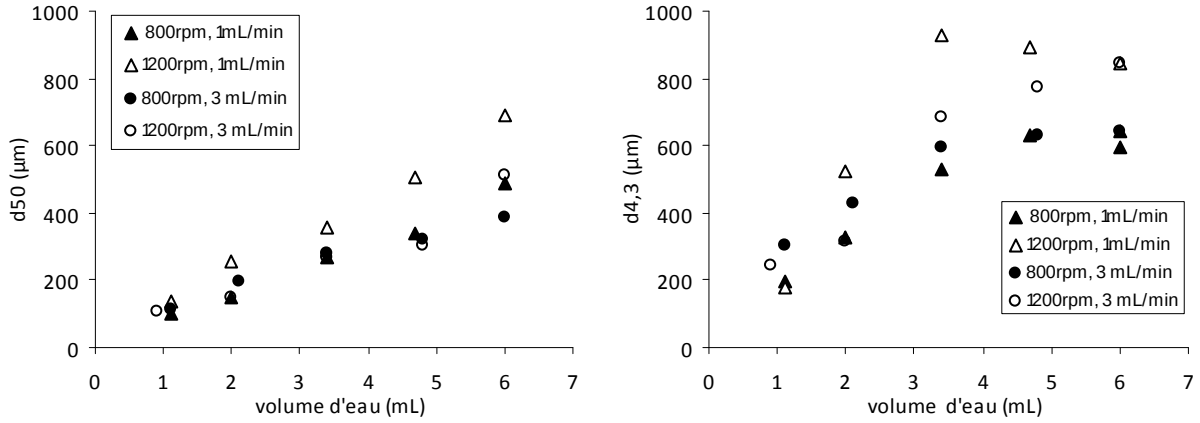


Figure 41 Evolution du diamètre médian et du diamètre moyen en masse en fonction de la quantité de liquide de mouillage en utilisant l'eau comme liquide de mouillage

Un certain nombre de propriétés d'usage comme la vitesse de dissolution ou la compressibilité sont liées à la texture des grains obtenus et notamment à leur porosité. Les mesures réalisées (figure 42) montrent que, sous l'effet des collisions, la porosité diminue au cours de la granulation [Chevalier et al, 2006]. De plus les gros grains présentent une porosité plus faible que les petits.

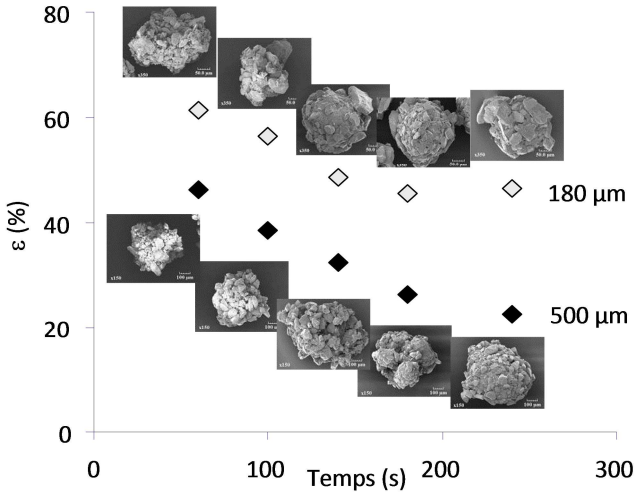


Figure 42 Evolution de la porosité des grains pour les classes granulométriques180 et 500 µm ($N_{agitateur}$ =1000 rpm, $Q_{liquide}$=2 mL.min^{-1}, Eau)

Nous constatons ainsi que les produits issus d'un procédé de granulation humide sont hétérogènes en taille, en composition et en structure. Afin d'estimer les propriétés d'usage il conviendra alors de tenir compte de la distribution de ces propriétés, notamment via l'utilisation de modèles.

IV.4.5. Modification des propriétés du liant

Nous avons également tenté d'identifier le rôle du liquide de mouillage dans le procédé de granulation humide en modifiant ses propriétés physicochimiques. Nous avons cherché dans un premier temps à abaisser la tension superficielle en ajoutant de l'isopropanol à l'eau, ce qui a eu pour conséquence une augmentation de la viscosité. Nous avons donc tenté de retrouver

cette viscosité en utilisant le glycérol tout en conservant la tension superficielle de l'eau (tableau 9).

Tableau 9 : Caractéristiques de viscosité et de tension superficielle pour les 3 cas étudiés

Liquide de mouillage	*Viscosité (Pa.s)*	*Tension superficielle ($mN.m^{-1}$)*
Cas A : Eau pure	$9\ 10^{-4}$	70
Cas B : Eau/isopropanol (60/40)	$2.66\ 10^{-3}$	31
Cas C : Glycérol/ eau (35/65)	$2.62\ 10^{-3}$	62.5

Sur la figure 43, les distributions granulométriques normées des grains formés ont été représentées en fonction du temps. Bien que les classes de tamis utilisées aillent jusqu'à 4000 µm, la représentation graphique est limitée à 1500 µm car les proportions relatives deviennent très faibles au-delà et ne sont donc pas visibles.

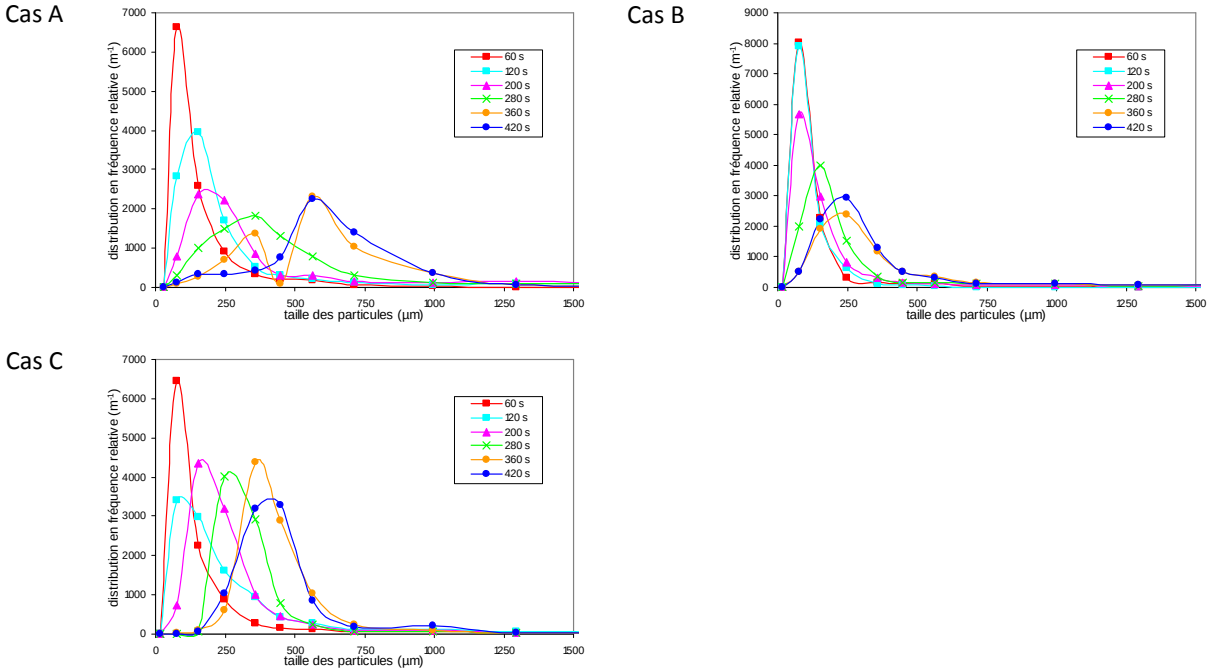


Figure 43 Courbes de distribution granulométrique en fonction du temps pour les trois essais ($N_{agitateur}$ =1200 rpm, $Q_{liquide}$=1 mL.min^{-1})

L'effet du changement de liquide de mouillage est notable. Les grains les plus gros en fin de granulation sont obtenus avec l'utilisation de l'eau mais la distribution granulométrique est large (cas A). La baisse de la tension superficielle dans le cas B accompagnée d'une augmentation de la viscosité, conduit à des distributions granulométriques bien centrées mais qui augmentent peu. Ce constat est néanmoins à pondérer car la quantité absolue d'eau utilisée en fin de granulation n'est que de 7.2 %, ce qui peut affecter la croissance des grains. Les conditions choisies pour le cas C (tension superficielle et viscosité élevées) semblent particulièrement favorable à la maîtrise de la croissance des grains. En effet des distributions granulométriques relativement bien centrées sont obtenues et le mode des distributions augmente régulièrement. De faibles variations des propriétés physicochimiques peuvent donc agir sur les processus de croissance de grain.

IV.4.6. Modélisation par bilans de population

Les bilans de population sont un des outils de modélisation utilisés pour décrire l'évolution d'individus possédant des propriétés variables. Dans le cadre de la granulation humide nous avons donc mis en place cet outil pour décrire l'évolution de la taille des grains formés avec l'objectif non pas seulement de décrire l'évolution temporelle du procédé mais d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de granulation.

Le bilan de population est écrit ici en faisant un certain nombre d'hypothèses, notamment en considérant que les phénomènes d'attrition et de brisure ont une cinétique plus lente que le phénomène de croissance, ce qui permet de les négliger. Le noyau d'agglomération β inclut alors implicitement ces phénomènes. Le bilan ne comporte finalement que deux termes, l'un d'apparition dans la classe et l'autre de disparition (équation [1]). Cette hypothèse est celle généralement utilisée dans la résolution des bilans de population pour la granulation [Biggs et al., 2003], [Darelius et al., 2006] (voir détail en annexe 2).

$$\frac{\partial n(v_i,t)}{\partial t} = \frac{1}{2}\int_0^{v_i} \beta\left(v_j, v_i - v_j\right) n\left(v_j,t\right) n(v_i - v_j,t)\, dv_j - \int_0^{\infty} \beta(v_j,v_i)\, n(v_j,t)\, n(v_i,t)\, dv_j \qquad [1]$$

La figure 44 montre sur un exemple que cette approche permet, moyennant le choix d'un noyau d'agglomération ne dépendant que de la taille des grains (ici il s'agit d'un noyau produit $\beta_0 \times \left(L_i \times L_j\right)$) et l'ajustement de la constante β_0, de représenter de façon satisfaisante les résultats expérimentaux, le modèle ne rendant toutefois pas compte de la présence de particules de taille supérieure à 1 mm.

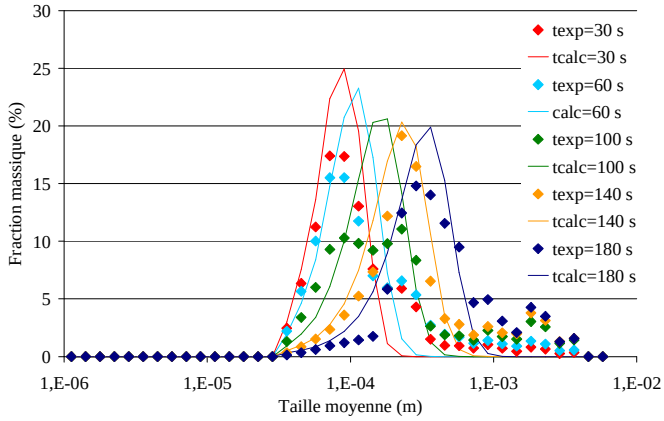


Figure 44 Comparaison des fractions massiques expérimentales et calculées pour différents temps de prélèvement ($N_{agitateur}$ =1000 rpm, $Q_{liquide}$=2 mL.min^{-}, Eau)

Cependant, l'ajustement du modèle a été obtenu en considérant que le liquide de mouillage se répartit uniformément sur toutes les classes granulométriques, hypothèse que l'on sait inexacte d'après les études présentées précédemment. Par ailleurs, le modèle ne permet pas de mettre en évidence les différentes phases de croissance car un noyau unique suffit à modéliser le système. Bien que donnant des résultats en apparence tout à fait corrects, cette approche ne donne pas satisfaction quant à la connaissance des mécanismes de granulation.

Pour améliorer la description de la granulation et rendre compte de l'hétérogénéité de la distribution du liquide de mouillage, nous avons donc complété ce modèle par un bilan de

matière sur le liquide dans les grains et en proposant d'écrire le noyau d'agglomération en fonction de la quantité de liquide contenue dans les grains et non en fonction de leur taille.

$$\frac{\partial M(v,t)}{\partial t} = \int_0^v \beta(v-u,u)\, n(t,u)\, M(t,v-u)\, du - \int_0^\infty \beta(v,u)\, M(v,t)\, n(u,t)\, du + q\, \frac{n(t,v)\, v}{\int_0^\infty n(t,v)\, v dv} \qquad [2]$$

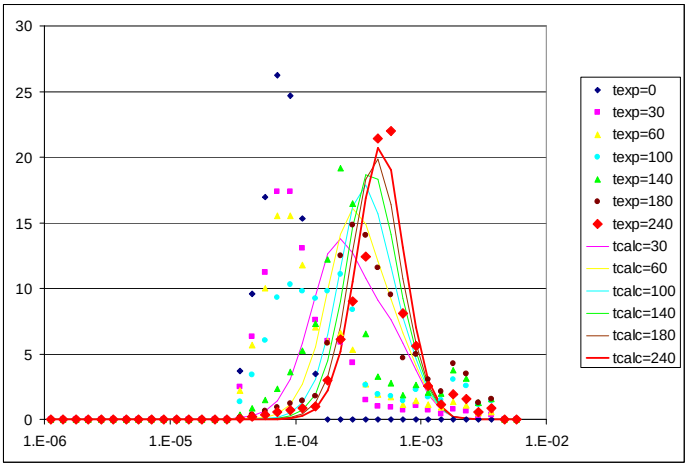


Figure 45 Comparaison des fractions massiques expérimentales et calculées pour différents temps de prélèvement ($N_{agitateur}$ =1000 rpm, $Q_{liquide}$=2 mL.min^{-}, Eau)

La figure 45 montre un exemple de résultat pour ce nouveau modèle et pour lequel nous avons construit spécifiquement un nouveau noyau d'agglomération dépendant de la masse du liquide rapportée à une masse moyenne théorique. Ce modèle a permis d'accéder à une représentation tout à fait satisfaisante des distributions granulométriques en fin de granulation. Cependant, l'évolution temporelle ne correspond pas aux mesures expérimentales car le modèle conduit à une croissance trop rapide des gros grains. On peut donc supposer que, dans notre étude, la structure des grains semble conditionnée avant tout par la taille des particules plutôt que par les effets physicochimiques. Un modèle de noyau couplant les deux effets mais affectant un poids plus important à la taille qu'à la quantité de liquide de mouillage est donc à envisager.

IV.4.7. Commentaires

Les études menées sur le procédé de granulation humide montrent que de très nombreux paramètres sont à prendre en compte pour envisager la maîtrise du procédé et par la suite celle des propriétés d'usage des produits. De plus il faut faire remarquer que les nombreuses études académiques publiées ces dernières années sur ce sujet concernent majoritairement des formulations simplifiées, sans principe actif par exemple lorsqu'il s'agit de formes pharmaceutiques. Par conséquent, le champ d'investigation est encore très large. Plusieurs axes peuvent être proposés :

- Améliorer la compréhension de la rhéologie grains humide en comparant l'évolution du couple mesuré sur l'arbre d'agitation aux mesures réalisées sur le rhéomètre à poudre

développé au Gemico. Ces résultats pourraient être comparés à ceux obtenus par Crean et al [2009] par des mesures par microscopie à force atomique.
- Mettre en place d'autres méthodes de suivi de la qualité des grains (NIR, acoustique).
- Etudier l'effet d'autres paramètres opératoires sur la croissance des grains en testant par exemple d'autres natures de particules, en modifiant les propriétés du liquide de mouillage dans une plus large gamme. Une quantification des énergies d'adhésion devra y être associée [Benali et al, 2009].
- Approfondir la caractérisation structurale des grains notamment en termes de porosité.
- Chercher de nouvelles stratégies de transpositions d'échelle.
- Utiliser d'autres outils de modélisation adaptés aux phases dispersées de composition variable comme les méthodes de Monte-Carlo.
- Mettre en place des relations structure- propriétés afin de pouvoir prévoir les propriétés d'usage.

IV.5. Compression

IV.5.1. Problématique

Une autre voie fréquemment choisie pour faciliter l'utilisation des produits solides pulvérulents est l'agglomération des poudres par compression. Ce procédé permet de conférer à la poudre :
- une forme facile à manipuler,
- une masse définie qui correspond très souvent à une unité d'utilisation et qui permet de fiabiliser le dosage en s'affranchissant des éventuelles variations de densité par tassement qu'aurait une poudre libre,
- une faible porosité, qui diminue les volumes de stockage,
- une absence de fines, qui limite l'émission de poussières.

De nombreux secteurs industriels sont concernés et on peut citer les produits suivants : *tablettes* de lessive, *pépites* de café, *comprimés* pharmaceutiques, *compacts* cosmétiques…, le vocabulaire employé étant souvent spécifique d'un domaine. Cette technique de mise en forme permet également de valoriser les fines particules, non commercialisables en l'état ou encore de mettre en forme des nanomatériaux pour les rendre manipulables à l'échelle de réacteurs industriels. Si le principe du procédé consistant à créer des liaisons non covalentes par application d'une force, peut paraître simple, sa maîtrise est souvent complexe. En effet peu de poudres sont directement compressibles et nécessitent donc l'utilisation d'additifs solide ou liquide dont le choix relève souvent d'un savoir-faire industriel et reste peu documenté. La granulation humide peut également être utilisée comme un outil préliminaire pour attribuer aux poudres des propriétés de compressibilité. Par ailleurs les propriétés d'usage recherchées sont très souvent antagonistes et conditionnent le choix des additifs. Par exemple une bonne tenue mécanique est souhaitée pour le conditionnement et le transport mais le compact doit pouvoir ensuite se redisperser facilement comme c'est le cas pour des comprimés pharmaceutiques ou la lessive. Au contraire, dans le cas des catalyseurs, on recherche une mise

en forme qui ne modifie pas la nanostructure des particules et qui permette au compact de conserver son intégrité lors de sa mise en œuvre.
Dans les sujets abordés, nous avons donc toujours cherché à relier les propriétés d'usage des compacts, et plus particulièrement leur résistance mécanique, aux propriétés des constituants et au protocole de compactage (géométrie, vitesse, force…) (figure 46).

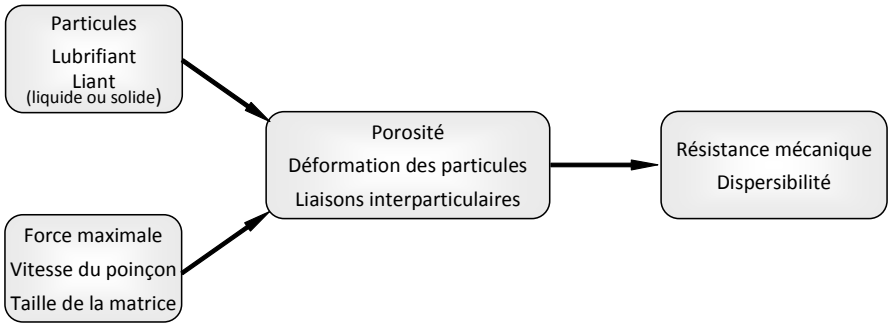


Figure 46 Paramètres étudiés pour la compression

IV.5.2. Compression de poudres cosmétiques

La compression des poudres cosmétiques est un thème rarement abordé en recherche académique et il n'existe pas de bibliographie sur ce sujet hormis des brevets ayant trait à de nouvelles formules. Les formules des compacts cosmétiques sont complexes et comportent de 10 à 20 ingrédients dont certains peuvent être sous forme de liquides [Arraudeau et al, 1987]. Il faut également remarquer que le compact cosmétique présente la particularité d'être fabriqué dans un godet métallique pour assurer sa tenue mécanique malgré un rapport surface sur épaisseur très élevé. Cette spécificité ne facilite pas ensuite la caractérisation des produits. Dans le cadre de la thèse de Aude Barois-Cazenave, menée en collaboration avec les Parfums Christian Dior, nous avons donc cherché à explorer ce domaine. Tout d'abord nous avons défini une formulation simplifiée avec 3 composants (charge blanche constituée de particules lamellaires d'environ 10µm, pigment et additif) en vue d'obtenir un mélange de poudres cosmétiques représentant de façon satisfaisante une formulation industrielle. Ceci a permis une étude de l'influence des paramètres opératoires de compression (vitesse de compression, force maximale appliquée, géométrie de la chambre de compression…) par l'intermédiaire d'une machine d'essais de matériaux de type INSTRON 50kN (figure 47).

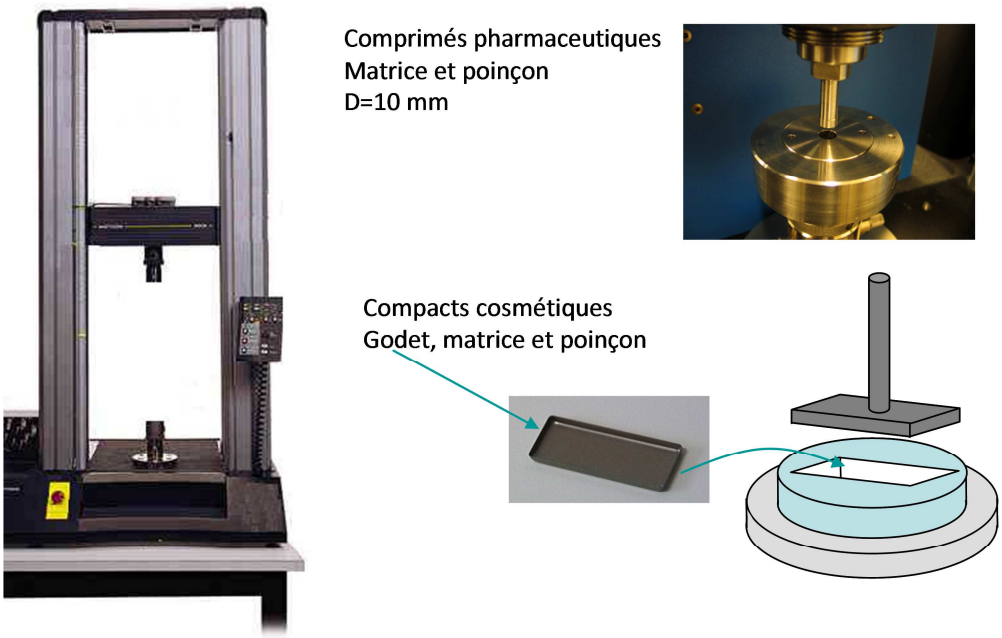


Figure 47 Dispositif expérimental utilisé pour la compression

Nous avons ainsi tenté de dégager l'importance de la formulation par l'étude de l'influence de la nature des mélanges. Ces études ont été réalisées en corrélant l'état de compression (porosité, taux de vide) des poudres d'une part et leur solidité d'autre part (mesurée par la force de rupture du compact par pénétration d'un poinçon, la présence du godet empêchant la réalisation des tests de rupture diamétrale). La figure 48 présente l'influence du type d'additif utilisé, en l'occurrence trois silices dont la taille des particules varie ($d_{silice\ A}$ = 6 µm, $d_{silice\ B}$ = 1.5 µm, $d_{silice\ C}$ = 0.5 µm) pour des conditions opératoires identiques (5.5 g de poudre, force maximale de 40 kN à une vitesse de 50 mm/min).

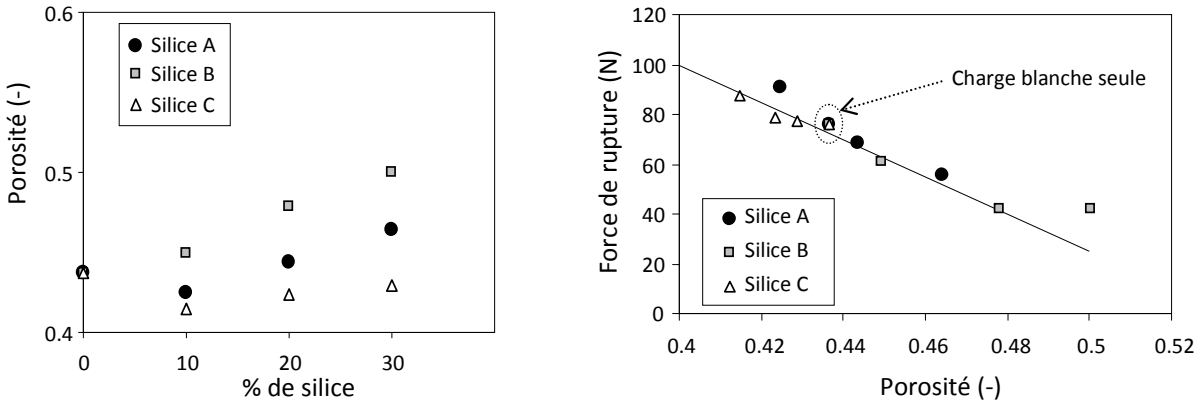


Figure 48 Evolution de la porosité et de la force de rupture en fonction de la nature de l'additif utilisé (silice)

Nous pouvons remarquer que le choix de l'additif conditionne la porosité finale du compact. De plus nous pouvons montrer qu'il existe une relation linéaire décroissante entre la force de rupture et la porosité. Ceci ne correspond pas tout à fait aux observations faites habituellement dans le domaine des poudres pharmaceutiques pour lesquelles la décroissance est de type exponentiel [Busignies et al, 2004] mais il faut noter que les pressions utilisées pour la fabrication des poudres cosmétiques sont plus faibles (28 MPa) que celles utilisées pour les

comprimés pharmaceutiques (> 100 MPa. Les porosités finales sont aussi plus élevées. En effet les propriétés d'usage recherchées ne sont pas les mêmes. Il s'agit ici d'obtenir une tenue mécanique suffisante du compact cosmétique pour ne pas qu'il se brise lors de la manipulation ou du transport mais il faut que la poudre se délite par le simple passage d'un pinceau ou d'un applicateur en mousse. La présence de silice permet alors de corriger les propriétés obtenues pour la charge blanche seule et il s'agira ensuite de trouver le meilleur compromis entre le type de silice et la quantité ajoutée. Cependant ces conclusions sont obtenues pour des mélanges binaires et nous avons pu établir par ailleurs que la très faible taille des particules de pigment contribue à accroître la résistance mécanique des compacts. Il faudrait donc compléter ce travail par des mesures sur des mélanges plus complexes en reliant les propriétés mesurées et les propriétés d'usage.

IV.5.3. Compression en présence d'un liant

La mise en œuvre du procédé de compression se fait le plus souvent sur des poudres sèches. Il existe peu d'études sur les poudres humides et elles sont généralement dédiées à l'étude de l'influence de l'humidité sur les propriétés des poudres et sur les conséquences pour la compression [Gupta et al, 2005]. Or, la formulation des compacts cosmétiques fait intervenir fréquemment des additifs sous forme liquide. Dans le cadre du DEA de C. Nozet, nous nous sommes donc intéressés aux effets de la présence d'une faible quantité de glycérol dans les poudres cosmétiques présentées précédemment. La figure 49 présente les forces de rupture mesurées en fonction de la porosité des compacts, les différentes porosités étant obtenues en faisant varier la force de compression. Nous avons pu remarquer par ailleurs que la présence d'un liquide en faible proportion (5%) modifie peu la porosité finale du compact. Par contre, son influence est notable sur la force de rupture mesurée. Les effets conjugués avec les autres additifs sont assez complexes, les écarts entre les différentes formules s'accentuant avec la diminution de la porosité. La compréhension des forces interfaciales à l'échelle des particules serait indispensable pour interpréter ces observations.

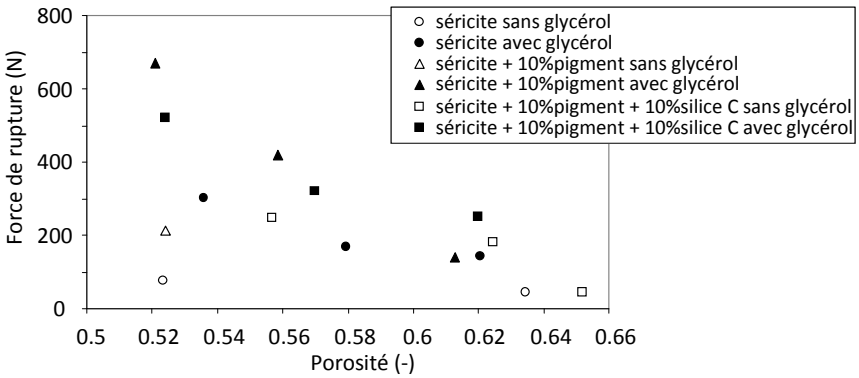


Figure 49 Evolution de la force de rupture en fonction de la porosité et pour différentes formulations avec ou sans addition de 5% de glycérol

Nous avons également été amenés à réaliser des compressions humides dans le cadre d'un projet de valorisation de fines particules de charbon de bois. Des quantités variables de CMC-Na (Carboxyméthylcellulose de sodium) ont été ajoutées aux particules de charbon sous forme solide avec addition d'eau ultérieure ou directement sous forme de solution. L'addition d'eau après mélange à sec du charbon et du liant solide est un atout dans la perspective d'une industrialisation du procédé, en effet il est plus simple de mélanger les solides puis d'additionner de l'eau que de préparer des solutions de liants qui peuvent être difficiles à préparer et qui, devenant très visqueuses, sont difficiles à doser et à manipuler.

La quantité de liquide ajoutée correspond à 50% de la masse initiale de charbon. Cependant il a été observé lors de la compression que du liquide se retrouvait au fond de la matrice et sur le poinçon. La quantité de liquide étant vraisemblablement supérieure à la porosité finale de la tablette, celui-ci se retrouve expulsé lors de la compression. Un essai complémentaire a alors été réalisé en diminuant la quantité d'eau ajoutée à 25%. Nous avons pu vérifier que la composition des mélanges mis en œuvre n'influe pas sur la porosité des tablettes fabriquées. Nous avons ensuite mesuré la contrainte de rupture des tablettes par un essai de rupture en mode diamétral. La figure 50 présente l'ensemble des résultats obtenus avec l'utilisation de la CMC-Na. Nous pouvons remarquer une augmentation de la résistance mécanique de la tablette avec l'augmentation de la teneur en liant. De plus la quantité de liquide ajoutée semble jouer un rôle important dans l'acquisition de cohésion par la tablette. En effet lorsque le liant est ajouté sous forme de solution la quantité totale de liquide est de 50%, ce qui représente une quantité de liquide identique à celle ajoutée lorsque le liant est ajouté sous forme de poudre. Par contre la diminution de la quantité de liquide (qui a pour conséquence l'absence de dégagement d'eau lors de la compression) semble engendrer une diminution de la cohésion. La maîtrise de la quantité de liant associée à une quantité définie d'eau devrait donc permettre de maîtriser la propriété de résistance mécanique des tablettes. La recherche d'autres liants, moins coûteux que la CMC-Na est en cours.

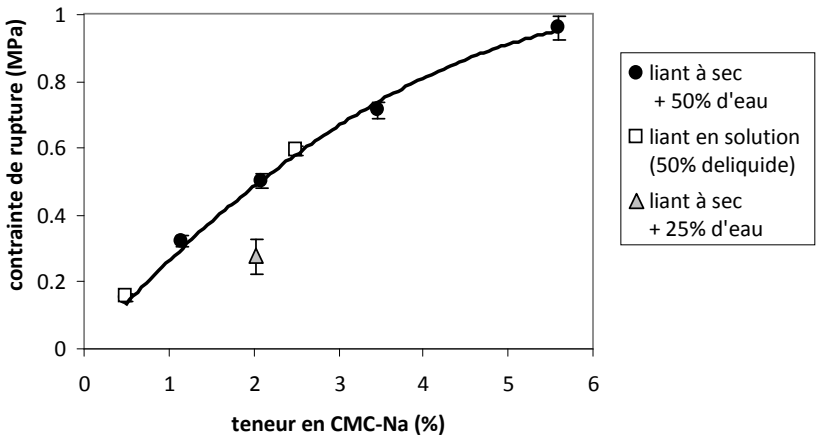


Figure 50 Contrainte de rupture des tablettes de charbon en fonction de la teneur en liant et du mode d'addition du liant

IV.5.4. Compression et analyse d'images

Un autre aspect du travail mené concerne des études de compression de poudres pharmaceutiques (principes actifs, excipients ou mélanges). Les comprimés sont caractérisés mécaniquement (rupture, friabilité) mais aussi visuellement en collaboration avec M.N. Pons du LSGC. En effet les outils d'analyse d'image permettent de déterminer des indices de texture que l'on tente ici de relier aux propriétés des matériaux initiaux et au processus de compression. Ces études ont notamment été réalisées avec du paracétamol disponible sous plusieurs formes (cristallisées ou granulées). Dans un premier temps, les cycles de compression, représentant la force exercée par le poinçon supérieur en fonction de son déplacement, ont été analysés d'un point de vue énergétique (figure 51) :

- E1 est l'énergie « perdue » par frottement (entre particules ou à la paroi de la matrice)
- E2 est l'énergie réellement utilisée pour former le comprimé, c'est-à-dire pour établir les liaisons interparticulaires
- E3 est l'énergie « perdue » lors du retour élastique.

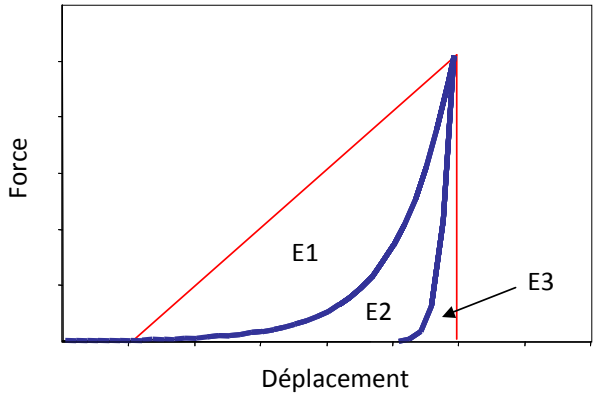


Figure 51 Analyse énergétique d'un cycle de compression

Dans un second temps, les comprimés sont observés au microscope électronique à balayage. Les images recueillies sont ensuite traitées par un programme utilisant la matrice de dépendance spatiale des niveaux de gris de l'image. On comprend aisément qu'une image où les niveaux de gris évoluent rapidement indique une surface plutôt hétérogène, et que l'inverse signifie qu'elle est homogène. A cet effet, la matrice de dépendance spatiale des niveaux de gris est définie par : $co(d, \alpha) = \{co_{i,j}\} = \{co(i, j, d, \alpha)\}$

Où $co(i, j, d, \alpha)$ représente la probabilité d'avoir deux niveaux de gris i et j, à une distance d et dans une direction α. Dans le cas présent, la matrice est définie pour quatre valeurs de α : 0°, 45°, 90° et 135°.

A partir de cette matrice, on peut déterminer un certain nombre de critères dont l'énergie $M_1^{\alpha} = \sum_{i=1}^{L} \sum_{j=1}^{L} co_{i,j}^{2}$ qui mesure de l'homogénéité de la texture.

Enfin les forces de rupture diamétrales sont également mesurées.

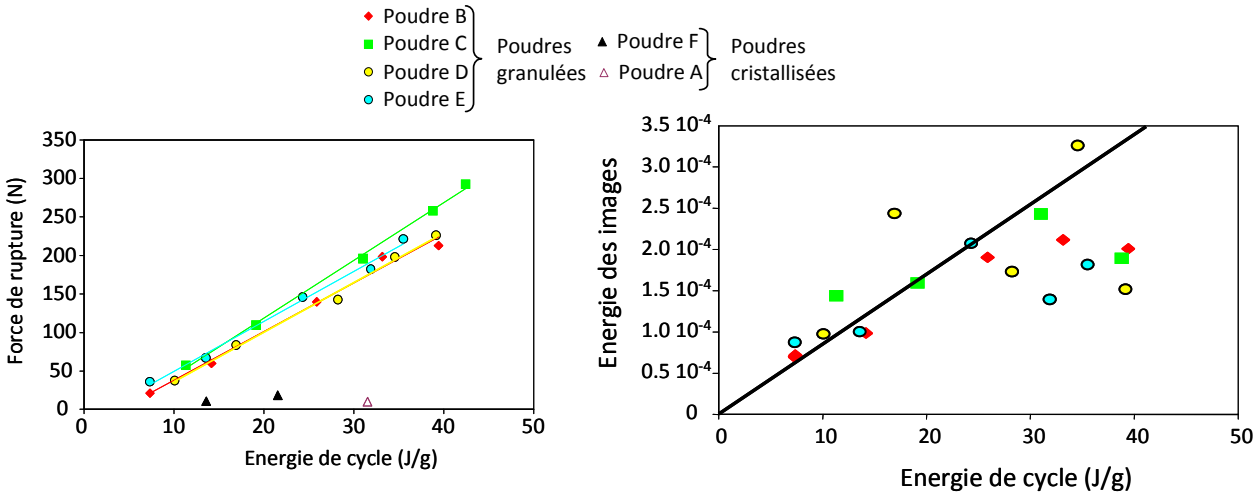


Figure 52 Force de rupture et énergie des images en fonction des énergies de cycle

Il existe une corrélation très forte entre la force de rupture et l'énergie du cycle de compression (figure 52) tandis que l'énergie calculée par les niveaux de gris de l'image ne présente une corrélation avec l'énergie de cycle pour des valeurs faibles (< 30 J/g). Ces premiers résultats utilisant une méthode originale d'analyse d'images devront être confirmés sur d'autres natures de poudres et on cherchera également à interpréter les variations des indices définis à partir des images en fonction des paramètres structuraux des particules.

- *Contributions à l'étude mécanique de procédés*

Ces travaux sur la compression ont également permis de proposer des protocoles rigoureux de préparation des poudres pour les mesures de charge électrostatiques des poudres en collaboration avec l'équipe « sécurité des poudres » du laboratoire.

Des travaux sur la mesure de déformation de résines dentaires et le lien avec les propriétés des monomères qui les composent ont également été menés.

IV.5.5. Commentaires

Les études conduites sur la mise en forme des poudres par compression ont montré qu'il est possible de relier un certain nombre de paramètres du procédé aux propriétés des comprimés obtenus. L'acquisition des cycles de compression semble également pourvoir donner des informations pertinentes sur le comportement des poudres au cours du processus de déformation. Nous avons pu aussi montrer l'importance du choix des composés et des additifs utilisés sur les propriétés mesurées. Cette voie semble donc à poursuivre en intégrant tout particulièrement des éléments liés aux propriétés de surface des poudres et des liants auxquelles on cherchera à accéder. La quantification de l'effet du stéarate de magnésium est aussi un sujet à développer et à lier aux études rhéologiques, car ce lubrifiant est utilisé très fréquemment dans les procédés de compression et on sait que sa présence peut dégrader la qualité de résistance mécanique du comprimé.

Un autre champ d'action, actuellement en cours, est la mise en forme des poudres nanostructurées pour permettre leur mise en œuvre industrielle. On peut citer par exemple les

nouveaux catalyseurs pulvérulents dont la taille des particules obtenues en fin de processus de fabrication n'est pas compatible avec les contraintes d'utilisation industrielle comme la perte de charge. Il est donc nécessaire de passer par une étape d'augmentation de taille mais sans ajout de liant ni destruction de la structure des particules. Des essais de compression ont montré la faisabilité de ce type de mise en forme qui fait l'objet d'une étude approfondie.

V. CONCLUSIONS - PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce mémoire permettent de situer le sujet de la mise en forme des poudres comme un domaine d'application de l'approche génie des produits. En effet nous avons pu voir que les opérations de mélange, de granulation humide ou de compression sont mises en œuvre pour conférer de nouvelles propriétés d'usage aux poudres et que le résultat dépend autant de la nature des poudres utilisées que du procédé choisi et des paramètres opératoires fixés. L'approche est cependant restée classique avec l'étude de la modification des propriétés d'usage par la modification des paramètres de formulation ou du procédé. Un des points communs à tous ces procédés est la notion de forces d'interfaces, qu'elles soient entre particules ou entre particules et liquide. Les problèmes à examiner sont donc multiéchelles et multiphysiques, c'est-à-dire faisant intervenir à l'échelle locale (micro) des processus chimiques, physicochimiques, mécaniques voire thermiques, ces processus étant mis en œuvre à l'échelle globale (macro) du procédé, c'est-à-dire dépendant de la distribution des temps de séjour, de la distribution spatiale des liants, des contraintes mécanique induites par le système d'agitation. Ce constat souligne la nécessité d'aborder l'étude de ces milieux par une approche transversale. Le champ d'études est encore vaste et, si le génie des produits est aujourd'hui intégré aux offres de formation des ingénieurs en France et à l'étranger, il apparaît indispensable de promouvoir cette discipline au niveau de la recherche en développant ces approches multi-échelles et multiphysiques. Mes perspectives peuvent alors se décliner sur deux plans, l'un à court terme par la poursuite et le développement de sujets sur la mise en forme des poudres et l'autre, à plus long terme, par une contribution à la mise en place de méthodologies spécifiques au génie des produits.

Le premier plan concerne donc la maîtrise des procédés et s'appuie sur les aspects expérimentaux développés jusqu'à présent. J'ai déjà pu développer un certain nombre de perspectives concrètes au cours du manuscrit que l'on peut décliner par thème.

- ***Ecoulement et rhéologie des poudres***

Les études d'écoulement des poudres via la rhéologie se poursuivent actuellement par le master de Likun Dai. Nous cherchons à confirmer la capacité de quantification des propriétés d'écoulement par le rhéomètre à poudres et nous comparerons les résultats aux techniques utilisées habituellement dans ce domaine (cellule de cisaillement notamment). Les expériences réalisées jusqu'à présent nous ont montré la sensibilité de la technique aux conditions ambiantes, nous chercherons donc aussi à tester la robustesse de la technique. Le modèle proposé par Marchal et al [2009] sera appliqué et les résultats obtenus seront évalués avec l'objectif de pouvoir identifier les domaines d'application pertinents de la technique.

- ***Granulation humide***

Le procédé de granulation humide est particulièrement complexe car il fait intervenir deux phases dispersées (particules de solide et gouttelettes de liquide) qui sont soumises à une agitation afin de favoriser les collisions. En se restreignant au cas du mélangeur haute vitesse dont nous sommes équipés, nous chercherons à poursuivre l'étude paramétrique entamée sur la dynamique de distribution du liquide de mouillage. Des modifications sur les propriétés du liquide de mouillage permettront d'examiner la compétition entre les forces capillaires et les forces visqueuses. L'introduction de temps de maturation laissant la possibilité au système d'atteindre un état d'équilibre est également envisagée. Le problème pourra aussi être revisité sous l'angle de texturation des milieux granulaires proposé par Rondet [2008]. Le développement de la modélisation du procédé par bilans de population ou par Monte-Carlo sera associé à ces études expérimentales.

- ***Compression de poudres***

La mise en forme des poudres par compression sera l'objet de la thèse d'Amal Tita qui sera plus particulièrement orientée sur l'identification du rôle des liants qu'ils soient liquides ou solide. En effet nous avons pu constater la capacité de certaines poudres à être mises en forme directement ou non par ce procédé. Dans certains cas l'ajout de liants est nécessaire pour atteindre l'objectif mais leur choix relève d'un savoir-faire acquis par l'expérience sans être étayé par des connaissances scientifiques relatives aux processus mis en œuvre. L'objectif est donc de développer une méthodologie d'étude et les outils de caractérisation associés selon l'approche génie des produits afin de construire les relations [propriétés-structure]. Les enjeux sont de pouvoir coupler différentes approches relevant tant de la physico-chimie, que de la physique des granulaires et du procédé pour proposer une vision globale du procédé et de l'ensemble des interactions entre le produit et le procédé.

Le deuxième plan concerne la méthodologie génie des produits pour laquelle il s'agit de mettre au point des stratégies d'obtention de propriétés d'usage. Trois points particuliers liés aux enjeux et difficultés de la démarche en termes d'identification des propriétés d'usage et de fabrication de ces propriétés peuvent être identifiés.

- ***Caractérisation des propriétés d'usage***

La notion de propriété d'usage nécessite un approfondissement. Si elle est parfois simple à énoncer, elle soulève néanmoins de nombreuses questions. En effet pour définir une propriété d'usage, il faut pouvoir traduire la fonctionnalité recherchée en une ou plusieurs propriétés physique, mécanique, chimique ou physicochimique quantifiable, puis identifier les paramètres correspondants, les caractériser et les mesurer. De plus deux sous-groupes de propriétés peuvent être identifiés : d'une part celles liées à l'utilisation du produit par le consommateur comme la facilité d'étalement d'une crème et la sensation de fraîcheur procurée, d'autre part les propriétés mesurables sur le procédé, comme la puissance fournie par un mobile

d'agitation. Une réflexion sur ce sujet a débuté en collaboration avec Ed Cussler lors de mon séjour à l'Université du Minnesota. Elle s'est focalisée sur les tests d'utilisation des produits pour lesquels on cherche à identifier les propriétés physiques, physicochimiques, thermodynamique, etc…, impliquées dans l'utilisation du produit. Ces propriétés peuvent ensuite être directement mesurables ou nécessiter la mise en place d'un appareillage spécifique mimant la mise en œuvre du produit. Dans certains cas, la complexité des phénomènes mis en jeu ne permet pas leur mesure et il faut avoir recours à des personnes expertes dans le domaine concerné. Un travail similaire est à conduire pour les propriétés mesurables sur le procédé au cours de la fabrication. Il convient donc de poursuivre cette démarche et d'y associer des relations quantitatives [Wibowo et Ng, 2001b ; 2002]. Cet aspect peut requérir également le développement de nouvelles méthodes de caractérisation, qui seront d'autant plus intéressantes qu'elles seront non destructives, pourront être installées en ligne et devenir des outils de pilotage des procédés.

- ***Choix des procédés***

Nous avons vu que la notion d'opération unitaire classique en génie des procédés pourrait être remplacée par la notion de module fonctionnel qui a l'avantage de ne pas générer l'association entre l'appareil et l'étape de transformation. L'identification des modules fonctionnels afin de choisir les étapes des procédés qui permettent d'obtenir les propriétés d'usage souhaitées est un autre point critique. Selon les procédés ces étapes doivent être consécutives ou conjointes : plusieurs étapes peuvent ou doivent être réalisées dans un même appareil et on ne dispose pas toujours d'un équipement dédié à chacune des étapes comme c'est habituellement le cas en génie des procédés (raffinage, pétrochimie…). Il faut donc être capable d'identifier et de décrire ces modules fonctionnels. Une démarche de ce type est proposée par Fito et al [2007] sous le nom de SAFES (Systematic Approach to Food Engineering Systems). Elle vise à décrire les produits agroalimentaires comme un système structuré composé de matière et d'énergie subissant des transformations par réactions chimiques ou biologiques et par transfert de matière ou d'énergie, l'ensemble des transformations étant décrit par des matrices. Cette voie permet de rationnaliser l'écriture des bilans de matière et d'énergie étape par étape et donc de suivre le processus de transformation du produit. Pour l'instant cette démarche est applicable à un procédé existant et se focalise sur la transformation du produit. Il faudrait la rendre plus flexible pour un faire un outil d'aide au choix du procédé.

- ***Modélisation - Extrapolation***

Enfin la mise en œuvre pratique des procédés de fabrication nécessite d'être capable d'extrapoler un procédé de la paillasse à l'unité industrielle puis de le piloter voire de le modéliser. Des outils spécifiques aux milieux pulvérulents sont donc à développer. Nous avons déjà mis en place la modélisation par les bilans de population dont il faudra poursuivre le développement notamment dans son approche multidimensionnelle. Je souhaite également m'intéresser aux approches de type Monte-Carlo qui permettent de résoudre plus facilement les bilans de population multidimensionnels et qui ont déjà été utilisées pour la simulation des

procédés d'agglomération [Madec et al, 2001]. Il s'agit d'une approche biographique, et non démographique, où l'on peut suivre l'évolution d'un ensemble d'individus en interaction avec son milieu environnant à des échelles variables. A l'aide des données calculées on peut ensuite reconstruire les distributions des propriétés concernées (taille, composition, température…). Par exemple, pour le procédé de granulation humide, cela nous permettrait de suivre non seulement la taille des agglomérats mais aussi la teneur en agent liant, les particules élémentaires qui composent le grain et de prendre en compte les processus physiques de recomposition du grain (tassement, etc). Un autre champ d'investigation concerne la recherche de nombres adimensionnels spécifiques au domaine des poudres. Cet outil, fréquemment utilisé dans le cas des changements d'échelle pour les milieux continus, nécessite d'identifier les grandeurs caractéristiques des phénomènes mis en œuvre. Cette démarche permet également de simplifier certains problèmes en mettant en évidence l'existence de phénomènes dominants et de phénomènes négligeables en fonction des conditions environnantes.
De plus, à terme il faut également envisager la possibilité de traiter le problème inverse, c'est-à-dire déterminer les matières premières et les procédés à utiliser pour obtenir une propriété d'usage ciblée. Il sera alors indispensable de disposer de modèles pour atteindre cet objectif.

Un programme ambitieux mais passionnant…

VI. BIBLIOGRAPHIE

Abe H., Yasui S., Kuwata A., Takeuchi H. (**2009**) Improving powder flow properties of a direct compression formulation using a two-step glidant mixing process, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, vol.57, n°7, pp.647-652

AFNOR (**2000**) Granulométrie

Alexander A., Arratia P., Goodridge C., Sudah O., Brone D., Muzzio F. (**2004**) Characterization of the Performance of Bin Blenders: Part 1 of 3: Methodology, Pharmaceutical Technology, vol.28, n°5, pp. 70-86

Amundson, N.R., (**1988**), Frontiers in chemical engineering. Research, needs and opportunities, National Academy Press, Washington DC

Anastas P.T., **Zimmerman** J.B. (**2003**) Design through the 12 principles of green engineering, Environmental Science and Technology, vol.37, n°5, pp. 94A-101A

Arratia P.E., Duong N.-H., Muzzio F.J., Godbole P., Lange A., Reynolds, S. (**2006**) Characterizing mixing and lubrication in the Bohle Bin blender, Powder Technology, vol.161, n°3, pp. 202-208

Arraudeau J.-P., Patraud J., Le Gall L. (**1987**) Cosmetic make-up composition, Brevet US 4 659 562

Benali M. (**2006**) Prédiction des interactions substrat/liant lors de la granulation: Étude expérimentale dans un mélangeur à fort taux de cisaillement - Approches thermodynamiques par simulation moléculaire, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse

Benali M., Gerbaud V., Hemati M. (**2009**) Effect of operating conditions and physico-chemical properties on the wet granulation kinetics in high shear mixer, Powder Technology, vol.190, n°1-2, pp. 160-169

Bernardo F.P., Costa R., Saraiva P.M., Moggridge G.D. (**2007**) Chemical product engineering and design: active learning through the use of case studies, International Conference on Engineering Education, 3 – 7 September, Coimbra, Portugal

Biggs C.A., Sanders C., Scott A.C., Willemse A.W., Hoffman A.C., Instone T., Salman A.D., Hounslow M.J. (**2003**) Coupling granule properties and granulation rates in high-shear granulation, Powder Technology, vol.130, pp.162-168

Bousquet J. (**2007**) Définition de la chimie industrielle, http://www.sfc.fr/DivChimIndus/ Texte-definition-chimie-industrielle_Bousquet.pdf (consulté le 4 août 2009)

Broekhuis T. (**2004**) Product design and engineering, Chemical Engineering Research and Design, vol.82, pp.1409–1410

Busignies V., Leclerc B., Porion P., Evesque P., Couarraze G., Tchoreloff P. (**2006**) Compaction behaviour and new predictive approach to the compressibility of binary mixtures of pharmaceutical excipients, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol.64, n°1, pp. 66-74

Busignies V., Tchoreloff P., Leclerc B., Hersen C., Keller G., Couarraze G. (**2004**) Compaction of crystallographic forms of pharmaceutical granular lactoses. II. Compacts mechanical properties, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol.58, n°3, pp.577-586

Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L.G. (**2006**) Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process, Angew. Chem. Int. Ed., vol.45, pp.6962-6984

CEFIC (**2009**) Facts and Figures: The European chemical industry in a worldwide perspective

Charpentier J.C. (**2000**) Did you say: chemical, process and product-oriented engineering?, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, vol. 55, n° 4, pp. 457-462

Charpentier JC. (**2002**) The triplet "molecular processes – product - process" engineering: the future of chemical engineering, Chemical Engineering Science, vol.57, pp.4667-4690

Charpentier JC. (**2005**) Four main objectives for the future of chemical and process engineering mainly concerned by the science and technologies of new materials production, Chemical Engineering Journal, vol.107, pp.3-17

Chen Y.-M. (**2006**) Recent advances in FCC technology, Powder Technology, vol.163, pp.2–8

Cheng Y., Wu C., Zhu J., Wei F., Jin Y. (**2008**) Downer reactor: from fundamental study to industrial application, Powder Technology, vol.183, pp.364–384

Chevalier E., Viana M., Pouget C., Chulia D. (**2007**) Influence of process parameters on pellets elaborated in a Mi-Pro high-shear granulator, Pharmaceutical Development and Technology, vol.12, n°2, pp. 133-144

Chik Z., **Vallejo** L.E. (**2005**) Characterization of the angle of repose of binary granular materials, Canadian Geotechnical Journal, vol.42, pp.683–692

Chow K.Y., Lockhart D. M., Tallevi A.G. (**2002**), Method for predicting flow properties of powders, brevet WO0201162 (A1)

Cooke J., **Freeman** R. (**2006**) The Flowability of Powders and the Effect of Flow Additives, Fifth World Congress of Particle Technology, Orlando, 23-27 April

Costa, R., Moggridge, G. D., Saraiva, P. M. (**2006**). Chemical product engineering: An emerging paradigm within chemical engineering. AIChE Journal, vol. 52, pp.1976-1986

Crean B., Chen X., Banks S.R., Cook W.G., Melia C.D., Roberts C.J. (**2009**) An investigation into the rheology of pharmaceutical inter-granular material bridges at high shear rates, Pharmaceutical Research, vol.26, n°5, pp. 1101-1111

Cussler E. L., **Moggridge** G.D. (**2001**), Chemical product design, Cambridge University Press

Cussler E. L., **Moggridge** G.D., traduit par Baudez P. (**2002**), Conception de produits chimiques, Ed Dunod, Paris

Cussler E. L., **Wei** J. (**2003**) Chemical product engineering, AIChE Journal, vol.49, pp.1072-1075

Darelius A., Brage H., Rasmuson A., Bjorn I.N, Folestad S. (**2006**) A volume-based multi-dimensional population balance approach for modelling high shear granulation, Chemical Engineering Science, vol.61, pp.2482-2493

Davies R. (**2001**) Particle science and technology: a view at the millennium, Powder Technology, vol.119, pp.45-57

De Larrard F. (**2000**), Structures granulaires et formulation de bétons, Edité par Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

Deng R., Wei F., Liu T., Jin Y. (**2002**), Radial behavior in riser and downer during the FCC process, Chemical Engineering and Processing, vol.41, pp.259–266

Dévay A., Mayer K., Pál S., Antal I. (**2006**) Investigation on drug dissolution and particle characteristics of pellets related to manufacturing process variables of high-shear granulation, Journal of Biochemical and biophysical methods, vol.69, pp.197-205

Douady, S., Manning, A., Hersen, P., Elbelrhiti, H., Protière, S, Daerr, A, Kabbachi, B. (**2006**), Song of the dunes as a self-synchronized instrument, Physical Review Letters, Vol. 97, 018002

Edwards M.F., **Instone** T. (**2001**) Particulate products: their manufacture and use, Powder Technology, vol.119, pp.9-13

Edwards, M.F. (**2006**) Product engineering: Some challenges for chemical engineers, Chemical Engineering Research and Design, vol.84 (A4), pp.255-260

El-Hagrasy A.S., **Drennen** J.K. (**2006**) A process analytical technology approach to near-infrared process control of pharmaceutical powder blending. Part III: Quantitative near-infrared calibration for prediction of blend homogeneity and characterization of powder mixing kinetics, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.95, n°2, pp. 422-434

Ennis B.J., **Litster** J.D. (**1997**) Particle size enlargement. In: R. Perry and D. Green, Editors, Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.), McGraw-Hill, New York, pp.20_56–20_89

Faure A., York P., Rowe R.C. (**2001**) Process control and scale-up of pharmaceutical wet granulation processes: A review, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol.52, n°3, pp. 269-277

Favre E, Marchal-Heussler L, Kind M. (**2002**) Chemical product engineering: research and educational challenges, Trans IchemE, vol. 80, Part A, pp.65-74

Favre E., Falk V., Roizard C., Schaer E. (**2008**) Trends in chemical engineering education : Process, product and sustainable engineering challenge, Education for chemical engineers, 3, pp.e22-e27

Fersing M., Del Pozo M., Gauthier T. (**1998**) Method and device for fluid catalytic cracking of hydrocarbon feedstock, Brevet WO 98/12279

Fito P., Le Maguer M., Betoret N., Fito P.J. (**2007**) Advanced food process engineering to model real foods and processes: The ''SAFES" methodology, Journal of Food Engineering, vol.83, pp.173–185

Freund H., **Sundmacher** K. (**2008**) Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient processes. Part 1. From unit operations to elementary process functions, Chemical Engineering and Processing, vol.47, pp.2051-2060

Fung K.Y., **Ng** K.M. (**2003**) Product-centered processing: pharmaceutical tablets and capsules, AIChE Journal, Vol. 49, n°5, pp.1193-1215

Gabaude C.M.D., Gautier J.C., Saudemon P., Chulia D. (**2001**) Validation of a new pertinent packing coefficient to estimate flow properties of pharmaceutical powders at a very early development stage, by comparison with mercury intrusion and classical flowability methods, Journal of Materials Science, vol. 36, n°7, pp.1763-1773

Gani R. (**2004**) Chemical product design: Challenges and opportunities, Computers and Chemical Engineering, vol.28, pp.2441-2457

GDR Midi (**2004**) On dense granular flows, European Physical Journal E, vol.14, n°4, pp. 341-365

Gómez-Guillén M.C, Turnay J., Fernández-Díaz M.D, Ulmo N., Lizarbe M.A, Montero, P. (**2002**) Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: A comparative study, Food Hydrocolloids, vol.16, n°1, pp.25-34

Grasselli Y., **Herrmann** H.J. (**1997**) On the angles of dry granular heaps, Physica A, vol.246, p.301-312

Guérin H. (**2008**), Les industries chimiques, Encyclopædia Universalis

Guerin, E., Tchoreloff, P., Leclerc, B., Tanguy, D., Deleuil, M., Couarraze, G. (**1999**) Rheological characterization of pharmaceutical powders using tap testing, shear cell and mercury porosimeter, International Journal of Pharmaceutics, vol.189, n°1, pp.91-103

Gupta A., Peck G.E., Miller R.W., Morris K.R. (**2005**) Effect of the variation in the ambient moisture on the compaction behavior of powder undergoing roller-compaction and on the characteristics of tablets produced from the post-milled granules, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.94, n°10, pp. 2314-2326

Gupta A., **Rao** D. S. (**2001**) Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization, Chemical Engineering Science, vol.56, pp.4489–4503

Harnby N. (**2000**) An engineering view of pharmaceutical powder mixing, Pharmaceutical Science and Technology Today, vol.3, n°9, pp.303-309

Hegedus L.L. (**2005**) Chemical engineering research of the future: an industrial perspective, AIChE Journal, vol.51, n°7, pp.1870–1871

Hill M. (**2004**) Product and process design for structured products, AIChE Journal, vol.50, pp.1656-1661.

Hill M. (**2009**), Chemical product engineering—The third paradigm, Computers and Chemical Engineering, vol.33, pp.947–953

Hounslow M. (**2009**) Importance of structure to granule properties and choice of process, 9th International Symposium on Agglomeration, 24-26 juin, Sheffield, UK

Hounslow M.J., **Reynolds** G.K. (**2006**) Product engineering for crystal size distribution, AIChE Journal, vol. 52, n° 7, pp.2507-2517

Jonat S., Hasenzahl S., Gray A., Schmidt P.C. (**2004**) Mechanism of glidants: Investigation of the effect of different colloidal silicon dioxide types on powder flow by atomic force and scanning electron microscopy, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.93, n°10, pp. 2635-2644

Karim A.A., **Bhat** R. (**2008**) Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects, Trends in Food Science and Technology, vol.19, n°12, pp.644-656

Karim A.A., **Bhat** R. (**2009**) Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins, Food Hydrocolloids, vol.23, n°3, pp. 563-576

Kind M. (**1999**) Product engineering, Chemical Engineering and Processing, vol. 38, pp.405–410

Krantz M., Zhang H., Zhu J. (**2009**) Characterization of powder flow: static and dynamic testing, Powder Technology, vol.194, n°3, pp.239-245

Landin M., York P., Cliff M.J., Rowe R.C., Wigmore A.J., (**1996**) Scale-up of a pharmaceutical granulation in fixed bowl mixer-granulators, International Journal of Pharmaceutics., vol.133, pp.127-131

Lavoie F., Cartilier L., Thibert R. (**2002**) New methods characterizing avalanche behavior to determine powder flow, Pharmaceutical Research, Vol. 19, n°6, pp.887-893

Leuenberger H., Bier H.P., Sucker H.B. (**1979**) Theory of the granulating-liquid requirement in the conventional granulation process, Pharmaceutical Technology International, vol.2, pp.35-42

Leuenberger H., Puchkov M., Krausbauer E., Betz G. (**2009**) Manufacturing pharmaceutical granules: Is the granulation end-point a myth? Powder Technology, vol. 189, n°2, pp. 141-148

Madariaga L.F., Marchal P., Castel C., Favre, E. Choplin L. (**2009**) Characterization of impregnated particles via powder rheology, Powder Technology, vol.196, pp.222-228

Madec L., Falk L., Plasari E. (**2001**) Simulation of agglomeration reactors via a coupled CFD/direct Monte-Carlo method, Chemical Engineering Science, vol.56, n°4, pp. 1731-1736

Marchal P. (**2002**) Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires : le modèle du château de sables mouvants, Thèse INPL-Nancy

Marchal P., Choplin L., Smirani N., (**2005**) System and method for rheological characterization of granular materials, United States Patents 6,971,262.

Marchal P., Smirani N., Choplin L. (**2009**) Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies, Journal of Rheology, vol.53, n°1, pp. 1-29

Massol-Chaudeur S. (**2000**) Caractérisation de l'État de Mélange de Poudres - Cas de Mélanges Faiblement Dosés. Thèse INPL Nancy

McMillan J., Zhou D., Saberian M., Briens C., Berruti F. (**2006**) Measurement techniques to characterize the contact between injected liquid and circulating solids in a downer mixing chamber, Powder Technology, vol.161, pp.175 – 184

Mellmann J. (**2001**) The transverse motion of solids in rotating cylinders-forms of motion and transition behavior, Powder Technology, vol.118, n°3, pp. 251-270

Mort P.R. (**2005**) Scale-up of binder agglomeration processes, Powder Technology, vol.150, pp. 86-103

Moy J., **Takerkart** G. (**1992**) Continuous process for obtaining gelatin from bone powder, and gelatin obtained, Brevet EP0323790

Navaneethan C.V., Missaghi S., Fassihi, R. (**2005**) Application of powder rheometer to determine powder flow properties and lubrication efficiency of pharmaceutical particulate systems, AAPS PharmSciTech, vol.6, n°3, art. no. 49, pp.E398-E404

Ng K.M., Gani R., Dam-Johansen K. (**2006**) Chemical product design: towards a perspective through case studies, Série Computer Aided Chemical Engineering, n°23, Elsevier

Perry R.H, Green D.W., Maloney J.O. (Ed) (**1997**) Chemical engineers' handbook, 7th edition, McGraw Hill, New York

Peukert W. (**2003**) Particle properties - promise and neglect, China Particuology, Vol. 1, n°1, pp.13-19

Pierre M.L. (**1993**) Modélisation de l'extraction continue de gélatine en milieu acide à partir de matières premières finement divisées, Rapport de fin de contrat

Pontier R., Bonifay R., Courteheuse G., Del Pozo M., Gauthier T. (**1996**) Method and device for descending catalytic cracking by injecting feedstock at an adequate angle on a conditioned catalyst, Brevet FR2753454

Pouliquen O., Chevoir F. (**2002**) Dense flows of dry granular material, C. R. Physique 3, pp.163–175

Rähse W., **Hoffmann** S. (**2003**) Product design – Interaction between chemistry, technology and marketing to meet customer needs, Chemical Engineering and Technology, vol.26, n°9, pp.931-940

Ramaker J.S., Albada Jelgersma M., Vonk P., Kossen N.W.F. (**1998**) Scale-down of a high-shear pelletisation process: Flow profile and growth kinetics, International Journal of Pharmaceutics, vol.166, pp.89-97

Reynolds G.K., Biggs C.A., Salman A.D., Hounslow M.J. (**2004**) Non-uniformity of binder distribution in high-shear granulation, Powder Technology, vol.140, n°3, pp. 203-208

Rollet L. (**2007**) L'ENSIC et ses partenaires industriels : le prisme de la Fondation scientifique des Industries chimiques (1920-1960). In Rollet Laurent / Choffel-Mailfert Marie-Jeanne (Eds), Aux origines d'un pôle scientifique : faculté des sciences et écoles d'ingénieurs à Nancy du Second Empire aux années 1960. Nancy, Presses Universitaires de Nancy, pp.165-232.

Rondet E. (**2008**) Texturation capillaire de milieux granulaires humides, these de l'Université de Montpellier II

Samanta C. (**2008**) Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process, Applied Catalysis A: General, vol.350, pp.133–149

Scher J. (**2006**) Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires, Techniques de l'Ingénieur, F3300

Schrieber R., **Gareis**, H. (**2007**) Gelatine handbook, Wiley-VCH, GmbH & Co

Schubert H., Ax K., Behrend O. (**2003**) Product engineering of dispersed systems, Trends in Food Science & Technology, vol. 14, pp.9–16

Schwedes J. (**2003**) Review on testers for measuring flow properties of bulk solids, Granular Matter, vol.5, pp.1–43

Seider W.D., Widagdo S., Seader J.D., Lewin D.R. (**2009**) Perspectives on chemical product and process design, Computers and Chemical Engineering, vol.33, pp.930–935

Shah R.B., Tawakkul M.A., Khan M.A. (**2008**) Comparative evaluation of flow for pharmaceutical powders and granules, AAPS PharmSciTech, vol. 9, n°1, pp. 250-258

Stamatakis K., **Tien** C. (**1988**) Dynamics of batch sedimentation of polydisperse suspension, Powder Technology, vol.56, pp. 105–117

Štěpánek F. (**2004**) Computer-aided product design: Granule dissolution, Chemical Engineering Research and Design, vol.82, pp.1458–1466

Taylor M.K., Ginsburg J., Hickey A., Gheyas F. (**2000**) Composite method to quantify powder flow as a screening method in early tablet or capsule formulation development, AAPS PharmSciTech, vol.1, n°3, art. no. 18

Ulrich, K. T., **Eppinger**, S. D. (**2000**) Product design and development, second edition, McGraw-Hill, New York, USA

Vachon M.G., **Chulia** D. (**1999**) The use of energy indices in estimating powder compaction functionality of mixtures in pharmaceutical tableting, International Journal of Pharmaceutics, vol.177, n°2, pp. 183-200

Villadsen J. (**1997**), Putting structure into chemical engineering, Chemical Engineering Science, Vol. 52, No. 17, pp.2857-2864

Villermaux J. (**1995**) Future challenges in chemical engineering research, Trans IchemE, vol.73, part A, pp. 105–109.

Voncken RM, Broekhuis AA, Heeres HJ, Jonker GH. (**2004**) The many facets of product technology. Chemical Engineering Research and Design, vol.82, pp.1411-1424

Wei J. (**2008**), Product engineering: Molecular structure and properties, Oxford University Press, Oxford, UK

Wesselingh J.A., Kiil S., Vigild M.E. (**2007**) Design and development of biological, food and pharmaceutical products, John Wiley & Sons, Chichester, England

Wibowo C., **Ng** K.M. (**1999**) Synthesis of bulk solids processing systems, AIChE Journal, vol.45, pp.1629-1648

Wibowo C., **Ng** K.M. (**2001a**) Product-oriented process synthesis and development: creams and pastes, AIChE Journal, vol.47, pp.2746-2767

Wibowo C., **Ng** K.M. (**2001b**) Operational issues in solids processing plants: systems view, AIChE J., vol.47, pp.107-125

Wibowo C., **Ng** K.M. (**2002**) Product-centered processing: Manufacture of chemical-based consumer products, AIChE Journal, vol.48, pp.1212-1230

Wintermantel K. (**1999**), Process and product engineering - achievements, present and future challenges, Chemical Engineering Science, vol.54, pp.1601-1620

Wouters I.M.F., **Geldart** D. (**1996**), Characterising semi-cohesive powders using angle of repose, Particle and Particle Systems Characterization, vol.13, n°4, pp. 254-259

Zhou Y.C., Xu B.H., Yu A.B., Zulli P. (**2002**) An experimental and numerical study of the angle of repose of coarse spheres, Powder Technology, vol.125, n°1, pp. 45-54.

VII. BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE

Articles dans des revues à comité de lecture

A1 "Experimental study and modelling of gelatin production from bone powder: elaboration of an overall kinetic scheme for the acid process"
M.O. Nicolas-Simonnot, V. Tréguer, J.P. Leclerc et M. Sardin
Chemical Engineering Journal, vol 67, 55-64, 1997

A2 "Experimental study of powder rheological behaviour"
Barois-Cazenave, P. Marchal, V. Falk, L. Choplin
Powder Technology, vol 103, 58-64, 1999

A3 " Segregation of dry granular material in rotating drum: experimental study of the flowing zone thickness "
G. Félix, V. Falk, U. D'Ortona
Powder Technology, vol 128, 314– 319, 2002

A4 " A polydisperse sedimentation and polydisperse packing model "
V. Falk, U. D'Ortona
Powder Technology, vol 128, 229– 235, 2002

A5 " Granular flows in a rotating drum: the scaling law between velocity and thickness of the flow"
Félix Gwenaëlle; Falk Véronique; D'Ortona Umberto
European Physical Journal E , vol 22, 25–31, 2007

A6 " Dust and electrostatic hazards, could we improve the current standards? "
L. Perrin, A. Laurent, V. Falk, O. Dufaud, M. Traore
Journal of Loss Prevention in the Process Industries vol 20, 207–217, 2007

A7 " Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins"
Christophe Charton, Véronique Falk, Philippe Marchal, Fernand Pla and Pierre Colon
Dental materials, vol 23, 1447–1459, 2007

A8 " Trends in chemical engineering education: Process, product and sustainable chemical engineering challenges"
Eric Favre,Véronique Falk, Christine Roizard and Eric Schaer
Education for Chemical Engineers, vol 3, e22-e27, 2008

A9 " A tool to the formulation of therapeutic aerosols"
Nathalie Bardin-Monnier, Veronique Falk, Laurent Marchal-Heussler
Computer Aided Chemical Engineering, Volume 25, 823-828, 2008

A10 " Visual texture characterisation of pharmaceutical tablets"
Véronique Falk, M.N. Pons,
European Journal of Pharmaceutics and Biopharamaceutics (Corrections en cours)

A11 " Binder liquid distribution during granulation process"
Nadia Smirani, Véronique Falk, Nathalie Bardin-Monnier, Laurent Marchal-Heussler
Powder Technology, vol.195, 105–112 , 2009

Communications orales avec actes

CO1 "Analysis of particle-particle interactions in fluidized catalytic cracking units : effects of collisions, agglomeration and vaporization"
F.E. Kruis, V. Tréguer et J. Lédé
5th International Congress of Chemical Engineering, San Diego, 14-18 juillet 1996
Second International Particle Technology Forum
Volume 5, 73-78

CO2 "Etude expérimentale du comportement rhéologique des poudres"
A. Barois, P. Marchal, V. Tréguer , L. Choplin
2ème colloque Science et technologie des poudres, Lyon, 3-5 mars 1998 (211-218)

CO3 "Rheology of free-flowing granular materials"
P. Marchal, A. Barois, V. Tréguer , D. Tondeur, L. Choplin
5th European Rheology Conference, Portoroz (Slovenia), Sept. 7-11, 1998

CO4 "Behavior of cosmetic powder mixtures under pressure"
A. Barois-Cazenave, V. Falk , D.M. Leclerc, D. Tondeur, J.F. Tranchant
Fine Powder Processing'99, 20-22 septembre 1999, PennState University, USA

CO5 "Mélange et ségrégation dans les solides divisés"
U. D'Ortona, V. Falk , D. Bideau, A. Valance
Colloque Programme de Recherches CNRS Génie des procédés Chimiques, Physiques et Biotechnologiques, Toulouse, 26 et 27 Novembre 1998

CO6 "Etude de la centrigugation de mortier"
V. Falk, U. D'Ortona
Colloque physique et mécanique des matériaux granulaires, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 5-7 Septembre 2000 (309-314)

CO7 "Etude du comportement des milieux granulaires soumis au cisaillement et à la compression. Application aux poudres cosmétiques"
A. Barois-Cazenave, V. Falk, D. Leclerc, D. Tondeur, J.F. Tranchant, B. Gonzalez
Colloque final PACTE (Technologies d'élaboration en Pharmacie, Agro-alimentaire, Cosmétique), INRA, Versailles, 19-21 mars 2001,

CO8 "Ségrégation de matériau granulaire sec en tambour tournant : étude expérimentale de l'épaisseur de la zone d'écoulement"
G. Félix, V. Falk, U. D'Ortona
3ème colloque Science et technologie des poudres, Nancy, 3-5 avril 2001
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol 15, n°77, 483-488, 2001

CO9 "Echantillonnage : aspects statistiques"
V. Falk, H. Berthiaux
Journées thématiques de la SFGP, Groupe de Travail « Solides Divisés » ECOLE DES MINES D'ALBI, 11 – 12 décembre 2003

CO10 "Le tambour tournant : un outil d'étude du mélange et/ou de la ségrégation ? "
V. Falk, G. Félix, U. D'Ortona
Journées thématiques de la SFGP, Groupe de Travail « Solides Divisés » ECOLE DES MINES D'ALBI, 11 – 12 décembre 2003

CO11 "Compression directe de poudres pharmaceutiques : analyse énergétique et analyse d'images"
N. Siuda ,V. Falk, M.N. Pons
Journées thématiques de la SFGP, Groupe de Travail « Solides Divisés » Toulouse, Mai 2006

C012 "Distribution du liquide de mouillage dans un procédé de granulation par voie humide"
N. Smirani, V. Falk, N. Monnier, L. Marchal-Heussler

Science et technologie des poudres et Matériaux Frittés, Albi 23-25 Mai 2007

CO13 "Effet des caractéristiques physicochimique du liquide de mouillage sur le procédé de granulation humide"
V. Falk, Y. Boudiaf, N. Smirani, N. Bardin -Monnier, L. Marchal-Heussler
Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés, Montpellier 27-29 Mai 2009

CO14 "Dynamic distribution of binder liquid in a high shear mixer granulation process"
V. Falk, N. Smirani-Khayati, N. Bardin-Monnier, L. Marchal-Heussler
9th International Symposium on Agglomeration and 4th International Granulation Workshop, Sheffield, 24-26 Juin 2009

CO15 "Influence of formulation and process parameters in direct compaction of pharmaceutical powders"
V. Falk, A. Perrin, N. Bardin-Monnier
8th World Congress of Chemical Engineering, Montréal, 23-27 Août 2009

Communications affichées avec actes

CA1 "Mesure de la distribution des temps de séjour de particules par une méthode optique. Application au réacteur cyclone"
V. Tréguer, J. Mercadier, A. Peres et J. Lédé
5ème Congrès Français de Génie des Procédés, Lyon, 19-21 Septembre 1995
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol 9, n°41, 113-118, 1995

CA2 "Problématique de la détermination expérimentale de l'hydrodynamique dans les micro-réacteurs : limites d'utilisation de la méthode DTS"
V. Tréguer, J.P. Leclerc et J. Lédé
Séminaire PROMEN, Nancy, 22-23 Mai 1995
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol 10, n°46, 45-50, 1996

CA3 "Instrumentation de maquettes transparentes en vue de la détermination des distributions de temps de séjour et de la visualisation d'écoulements par absorbance"
A. Chenu, C. Grandjean, M. Weber, J.P. Leclerc, S. Claudel, V. Falk, L. Falk
Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, 31 Janvier-1er Février 2001

CA4 "Un modèle de sédimentation polydisperse et d'empilement"
V. Falk, U. D'Ortona
3ème colloque Science et technologie des poudres, Nancy, 3-5 avril 2001
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol 15, n°77, 429-434, 2001

CA5 "Etude du mélange de poudres dans un mélangeur Turbula"
C. Chambon, V. Falk, U. D'Ortona
3ème colloque Science et technologie des poudres, Nancy, 3-5 avril 2001
Récents Progrès en Génie des Procédés, vol 15, n°77, 533-538, 2001

CA6 "Avalanches of dry granular material in rotating drums"
G. Félix, V. Falk, U. D'Ortona
Powders and Grains 2001, Sendai, Japon, 21-25 mai 2001
Ed. Y. Kishino, Balkema, Lisse, Netherlands

CA7 "Effets de la formulation et des paramètres de compression sur la qualité des compacts cosmétiques"
V. Falk, D. Gabaut, C. Nozet
Colloque SFGP 2001, Nancy, 19-21 octobre 2001

CA8 "Visual texture characterisation of pharmaceutical tablets"
V. Plagnieux, V. Falk, M.N. Pons, J.F. Remy
World Congress on Particle Technology 4, Sydney, Australia, July 21-25, 2002

CA9 "Caractérisation de la surface de comprimes pharmaceutiques par analyse visuelle texturale"
Véronique Falk, Marie-Noëlle Pons, Kevin Mozet et Jean-François Rémy
4ème colloque Science et technologie des poudres, Compiègne, 4-6 mai 2004

CA10 "Modelling particle size distribution and binder liquid distribution in wet granulation by population balance"
V. Falk, N. Smirani-Khayati, E. Schaer, N. Bardin-Monnier
9th International Symposium on Agglomeration and 4th International Granulation Workshop, Sheffield, 24-26 Juin, 2009

Communications affichées

P1 " Etude expérimentale du comportement rhéologique des poudres"
A. Barois, P. Marchal, V. Tréguer , L. Choplin
Séminaire PROMEMA, Nancy, 18-19 Mai 1998 (texte publié sur CD-Rom)

P2 "Wetting solution distribution kinetics and granule growth mechanisms"
N. Smirani, V. Falk, L. Marchal-Heussler
Third international granulation workshop, Sheffield, 27-29 June 2007

P3 "Effets de la formulation et des paramètres de compression sur la qualité des compacts cosmétiques"
V. Falk, D. Gabaut, C. Nozet
13èmes Journées de Formulation de la Société Française de Chimie Procédés et Formulation au service de la Santé, Nancy, 4 & 5 décembre 2008

Rapports

- Rapport d'activité relatif au contrat Sanofi : avril 1992
- Rapports d'activité relatifs à l'avancement des travaux de thèse : février 1993, juin 1993, octobre 1993, février 1994, mai 1994, décembre 1994, avril 1995 et juillet 1995
- "Valorisation non-alimentaire de produits agricoles", juillet 1992, rapport établi à la demande personnelle du Pr. J. Villermaux
- Rapport fin de contrat Progepi CT96-08 Prog 222, N (Total) Etude d'un réacteur à impact de jets. Utilisation de la récation test CaC2.
- Rapport de fin contrat « centrifugation de mortier », juillet 2000 (confidentiel)
- Rapports Sanofi-Aventis (granulation humide-confidentiel) septembre 2007-Juin 2008
- Rapports IFP (compression de catalyseurs-confidentiel) Octobre 2007, Février 2009
- Rapport de fin de contrat « Mise en forme de charbon par compression », Temotec, Juillet 2009

VIII. ANNEXES

VIII.1. Annexe 1 : Organisation de la majeure produit à l'ENSIC

Extrait du syllabus

La notion de produit et de propriétés d'usage (recherchées par le consommateur ou le client) est au cœur des préoccupations d'un très grand nombre de secteurs industriels relevant de la chimie au sens large (peintures, cosmétique, industrie pharmaceutique, matières plastiques, adhésifs, encres, produits domestiques…). D'une manière générale, les formes finales commercialisées par ces différents secteurs d'activités sont soit solides (poudres, comprimés, granules), soit fluides (émulsions, mousses, gels, pâtes…) et présentent une grande complexité, tant du point de vue de leur composition (notion de produit formulé) que de leur structure. La résolution rigoureuse des nombreux problèmes liés à la conception et à la production d'un produit à propriétés d'usage (par exemple comprimé pharmaceutique, émulsion cosmétique, peinture, gel…) passe nécessairement par l'utilisation de concepts et outils s'appuyant à la fois sur la physico-chimie et le génie des procédés. Cet état de fait a conduit à bâtir un enseignement centré *sur l'objet* (c'est à dire sur le type même de produit visé, du point de vue état de la matière : solide, fluide dispersé ou gel) tout en s'appuyant un socle commun de connaissances fondamentales.

Les objectifs pédagogiques visés par la majeure « Génie des Produits » sont les suivants :

- Donner aux élèves-ingénieurs les bases théoriques fondamentales permettant d'aborder les nombreuses facettes relatives à la conception d'un produit formulé donné, sur le plan physico-chimie des colloïdes et interfaces, d'une part, et de génie des procédés appliqué aux milieux complexes d'autre part.
- Développer les connaissances relatives aux différents états de la matière mis en jeu en génie des produits (systèmes solides massifs ou dispersés, systèmes dispersés fluides, polymères et gels), ainsi que les bases de compréhension des principales méthodes de caractérisation et des phénomènes susceptibles de se dérouler lors de la fabrication ou de l'utilisation du produit.
- Apporter une vision actualisée en termes de technologie et de conception des principales opérations de mise en forme utilisées dans l'industrie des produits (extrusion, granulation, compaction, émulsification,…).
- Sensibiliser les étudiants aux types de problèmes et questions relatifs à un projet "produit" en industrie : choix ou élaboration des ingrédients, structure et stabilité des systèmes, incidence du type d'appareillage ou des variables opératoires sur les propriétés…
- Illustrer, au travers d'exposés réalisés par des intervenants extérieurs (industriels), des exemples de conception et de production de quelques produits.

Les enseignements se répartissent en 5 chapitres principaux, pour lesquels des chapitres spécifiques à un état de la matière (solides divisés, systèmes fluides, polymères), alternent avec des présentations à caractère générique. Par ailleurs, une séquence de présentation des

concepts de la molécule au produit final, en passant par les procédés de mise en œuvre, a été retenue.

Répartition horaire par chapitres

Enseignements Majeure génie des produits		Heures	ECTS
Chap. 1	**Chimie et Physicochimie des produits formulés**	66,5	5
	Spectroscopie de fluorescence : bases et applications	3	/
	Physico-Chimie Interfaciale	9	/
	Systèmes moléculaires organisés	12	/
	Polymères en solution	10,5	/
	Polymères aux interfaces	9	/
	Synthèse rationnelle de pseudopeptides	12	/
	Introduction à la modélisation moléculaire	11	/
Chap. 2	**Polymères**	55,5	5
	Copolymères	9	/
	Biopolymères et polymères dégradables	9	/
	Dégradation et stabilisation des polymères	6	/
	Propriétés thermophysiques des polymères	6	/
	Transport dans les polymères	10,5	/
	Formulation et mise en forme des matières plastiques	15	/
Chap. 3	**Systèmes Dispersés Fluides**	48	5
	Polymères en émulsion	10,5	/
	Procédés pour les systèmes dispersés	22,5	/
	Rhéologie	15	/
Chap. 4	**Solides massifs et poudres**	39	5
	Procédés matières premières	9	/
	Procédés solides inorganiques	15	/
	Procédés solides organiques	15	/
Chap. 5	**Conception de produits, exemples et projet**	36	4
	Projet	18	/
	Conférences - Etudes de cas	18	/
Langues	Anglais	28	2

Semaine intensive d'anglais	30	2
Semaine de cours d'ouverture INPL	40	2
Stage ingénieur		20
Projet de fin d'étude		10
		60

VIII.2. Annexe 2 : Détails du bilan de population

Extrait de la communication CA10

Modelling particle size distribution by population balance

The population balance equation is often used to describe particle size distribution evolution during the granulation process. The eq(1) gives the population balance written for binary aggregation. Breakage is supposed to be slower than aggregation and thus can be neglected. The kernel is then a net agglomeration kernel, where breakage is implicitly included. Two terms are taken into account in the balance, one for birth and the other for death for each size class. This hypothesis is frequently used to model wet granulation in high shear mixers.

$$\frac{\partial n(v_i,t)}{\partial t} = \frac{1}{2}\int_0^{v_i} \beta\left(v_j, v_i - v_j\right) n\left(v_j,t\right)\, n(v_i - v_j,t)\, dv_j - \int_0^{\infty} \beta(v_j,v_i)\, n(v_j,t)\, n(v_i,t)\, dv_j \qquad \text{Eq (1)}$$

The eq(1) was discretised and solved using the Kumar and Ramkrishna method [1996] :

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{\overline{x_{i-1}} \le \left(x_j + x_k\right) \le \overline{x_{i+1}}}^{j \ge k} \left(1 - \frac{1}{2}\delta(j,k)\right) \eta\, \beta(j,k) N_j\, N_k - N_i \sum_{k=1}^{M} \beta(i,k) N_k \qquad \text{Eq (2)}$$

N_i is the number of particles formed by the agglomeration of N_j particles of mean volume x_j and N_k particles of mean volume x_k, the sum of mean volumes x_j and x_k are between x_{i-1} et x_{i+1}.
$\beta(j,k)$ is the agglomeration kernel representing the agglomeration probability between particles of volumes x_j and x_k.
δ is the Dirac delta function.
η accounts for the preservation of numbers and mass and is defined by eq(3) :

$$\eta = \begin{cases} \dfrac{x_{i+1} - v}{x_{i+1} - x_i} & x_i \le v \le x_{i+1} \\ \dfrac{v - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} & x_{i-1} \le v \le x_i \end{cases} \qquad \text{Eq (3)}$$

In order to fit the model to the experimental particle size distributions, the aggregation kernel is composed of a constant β_o and a size dependent term $\beta\left(L_i, L_j\right)$:

$$\beta(i,j) = \beta_o \times \beta\left(L_i, L_j\right) \qquad \text{Eq (4)}$$

Frequently used kernels have been tested: constant, sum, product, Equi-partition of Kinetic Energy (EKE), Equi-partition of Translational Momentum (ETM) and Smoluchowski's as described in table 1. The aggregation rate constant, β_0, is found by minimising the mean square difference between the experimentally measured and calculated granules size distribution.

Table 1 ***Kernels tested in modelling of population balance***

n°	$\beta\left(L_i, L_j\right)$	Name	References
1	β_0	Constant	Kapur et al. [1969] Hounslow et al. [2001]
2	$\beta_0 \times \left(L_i + L_j\right)$	Sum	Golovin [1963]
3	$\beta_0 \times \left(L_i \times L_j\right)$	Product	Iveson [2002]
4	$\beta_0 \times \left(L_i + L_j\right)^2 \times \left(\frac{1}{L_i^3} + \frac{1}{L_j^3}\right)^{1/2}$	EKE	Kapur [1972] Hounslow et al. [2001] Gantt et al. [2006]
5	$\beta_0 \times \left(L_i + L_j\right)^2 \times \left(\frac{1}{L_i^6} + \frac{1}{L_j^6}\right)^{1/2}$	ETM	Sastry [1975] Hounslow [1998] Gantt et al. [2006]
6	$\beta_0 \times \frac{\left(L_i + L_j\right)}{L_i \times L_j}$	Smoluchowski	Smoluchowski [14]

Modelling binder liquid distribution

The population balance modelling proposed in the previous section describes the evolution of the particle size distribution with the implicit hypothesis of a homogeneous distribution of the binder liquid, whatever the granule size. However it can be shown that this hypothesis is only valid after a certain variable time, depending on experimental conditions. As it is supposed that the binder liquid content of granules has a great influence on agglomeration kinetics, a modelling of granulation taking into account the composition of granules in binder liquid is developed.

A probability density function f(*t, v, c*) with two parameters where *v* is the granule volume and *c* the mass binder content of the granule has first to be defined. *f(t, v, c)dvdc* represents the number of particles which volume is between *v* and *v+dv* and which the binder quantity is between *c* and *c+dc*.
Integration of the probability density function with the respect to binder mass, between 0 and the maximum mass of binder C_{max}, which is equal to the mass of the granule, gives:
- the binder mass density function, which relates the mass of binder contained in the particles of volume between *v* and *v+dv*, with the hypothesis that the binder content is the same for all the granules in a given size class:

$$M(v,t) = \int_0^{c_{\max}} c\ f(t,v,c)\,dc \qquad \text{Eq (5)}$$

- the number of granules of volume between *v* and *v+dv*:

$$n(v,t) = \int_0^{c_{\max}} f(t,v,c)\,dc \qquad \text{Eq (6)}$$

After reorganization the binder mass balance can be written as followed:

$$\frac{\partial M(v,t)}{\partial t} = B - D + Q_s \qquad \text{Eq (7)}$$

Where B accounts for the birth of particles of volume *v*:

$$B = \int_0^{v} \beta(v-u,u)\, n(t,u)\, M(t,v-u)\, du \qquad \text{Eq (8)}$$

D is the death of particles of volume *v*:

$$D = \int_0^{\infty} \beta(v,u)\, M(v,t)\, n(u,t)\, du \qquad \text{Eq (9)}$$

Q_s is a source term which correspond to the addition of a mass binder flowrate *q*:

$$Q_s = q\,\frac{n(t,v)\,v}{\int_0^{\infty} n(t,v)\,v\,dv} \qquad \text{Eq (10)}$$

The mass balance equation eq(7) is discretized and solved according to an original method, close to that proposed by Kumar and Ramkrishna:

$$\frac{dM_i}{dt} = \sum_{\overline{x_{i-1}} \le \left(\overline{x_j + x_k}\right) \le \overline{x_{i+1}}}^{j,k\ j \ge k} \eta\,\beta(j,k) N_j\, M_k - M_i \sum_{k=1}^{M} \beta(i,k) N_k + \mathrm{q}\,\frac{N_i\ x_i}{\sum_{i=1}^{M} N_i\ x_i} \qquad \text{Eq (11)}$$

Then, the coupled equations, eq(2) and eq(11), allow the calculation of the particle size evolution versus granulation time and the simulation of the binder liquid composition in granule which varies versus time and particle size.

The bidimensional kernel is still noted *β(i,j)* but only two studies dealing with this type of kernel are available in literature. In both cases, the proposed kernels reflect the probability of coalescence due to the presence of liquid and depend only on the quantity of binder liquid and not on the particles sizes. Biggs et al [2003] propose a kernel with a 48 power function which physical meaning is not significant. The other kernel proposed by Darelius et al [2006] assumes that the granules are saturated in liquid binder with a liquid film at the granule surface. In our case we have shown that granules are not saturated. Original kernels have then been proposed and tested and the kernel given by eq(12) gives the best results.

$$\beta(i,j) = \beta'_o \times \left[\frac{M(i)}{M_{av}} \times \frac{M(j)}{M_{av}}\right]^{-1,5} \qquad \text{Eq (12)}$$

Where *M(i)* and *M(j)* are respectively the mass of binder in class size *i* and *j*. M_{av} is the theoretical mass of binder if the total mass of binder is equally distributed on all granules. β'_0 is a constant term that has to be optimized.

References :

Kumar, S. et Ramkrishna D. (1996). On the solution of population balance equations by discretization-I. A fixed pivot technique, Chemical Engineering Science 51, 1311-1332.

Kapur P.C., Fuerstenau D.W. (1969) Coalescence model for granulation, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 8, 56-62.

Hounslow M.J., Pearson J.M.K., Instone T. (2001) Tracer studies of high-Shear Granulation: II Population Balance Modelling, AIChE Journal, 47, 1984-1999.

Golovin A.M. (1963) The solution of the coagulation equation for raindrops, taking condensation into account, Soviet Physics – Doklady, 8, 191-193.

Iveson S.M. (2002) Limitations of one-dimensional population balance models of wet granulation processes, Powder Technology, 124, 219-229.

Kapur P.C. (1972) Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism, Chemical Engineering Science, 27, 1863-1869.

Gantt J.A., Cameron I.T., Litster J.D., Gatzke E.P. (2006) Determination of coalescence kernels for high-shear granulation using DEM simulations, Powder Technology 170, 53-63.

Sastry K.V.S. (1975) Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization, Int. J. Miner Process, 2, 187-203.

Hounslow M.J. (1998) The population balance as a toll for understanding particle rate process, Kona, 179-193.

Smoluchowski M.V. (1917) Mathematical theory of the Kinetics of the Coagulation of Colloidal Solutions, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 92 129-168.

Biggs C.A., Sanders C., Scott A.C., Willemse A.W., Hoffman A.C., Instone T., Salman A.D., Hounslow M.J. (2003) Coupling granule properties and granulation rates in high-shear granulation, Powder Technology, 130, 162-168.

Darelius A., Brage H., Rasmuson A., Bjorn I.N, Folestad S. (2006) A volume-based multi-dimensional population balance approach for modelling high shear granulation, Chemical Engineering Science, 61, 2482-2493.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DU DIPLOME D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Pierre GUIGON, Professeur, UTC, Compiègne

Monsieur Pierre TCHORELOFF, Professeur, Faculté de Pharmacie, Université de Paris Sud, Châtenay-Malabry

Monsieur Olivier POULIQUEN, Directeur de Recherche, IUSTI, Marseille

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame TRÉGUER Véronique épouse FALK

à soutenir devant **l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,**

le : DIPLOME D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : **"Génie des Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le 12 novembre 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55