
Caractérisation du mélange Beurre de cacao — Dioxyde de carbone

Introduction

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

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

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

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

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

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

3.1 Produits

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

Tableau 3.2. Caractéristiques des produits utilisés

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

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

Tableau 3.3. Composition en triglycérides du beurre de cacao utilisé

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

Mesures de la masse volumique et de la solubilité du CO₂

3.2.1 Description du dispositif et procédure expérimentale

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

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

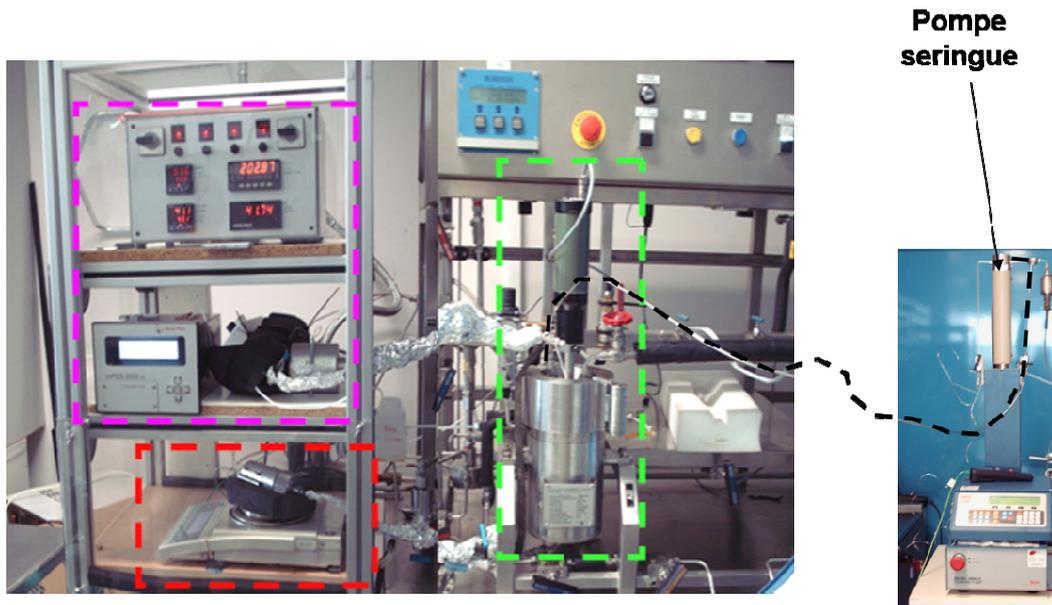


Figure 3.1. Vue d'ensemble du dispositif expérimental de mesure de solubilité et de masse volumique

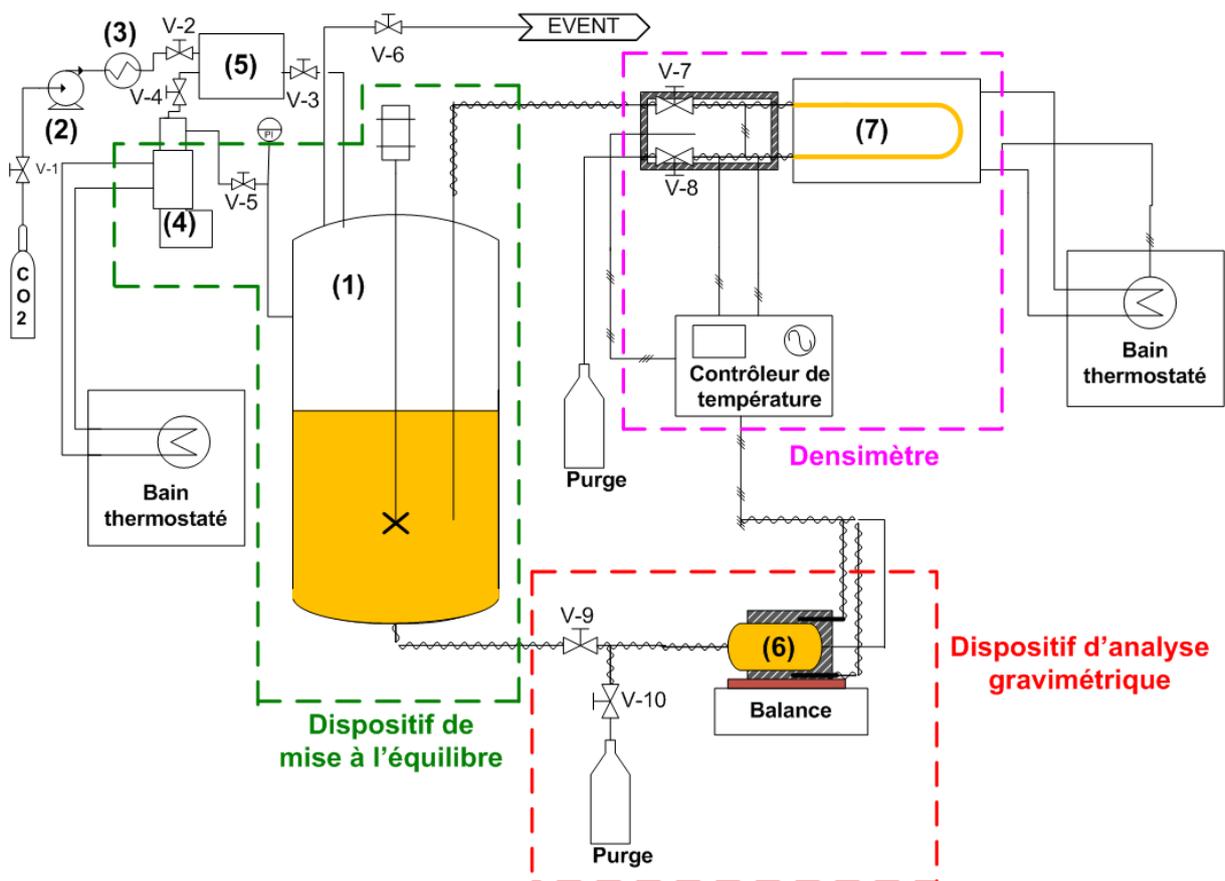


Figure 3.2. Schéma général du dispositif expérimental de mesure de solubilité et de masse volumique

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

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

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

3.2.2 Résultats et discussions

3.2.2.1 Solubilité du CO₂

3.2.2.1.1 Résultats expérimentaux

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

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

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

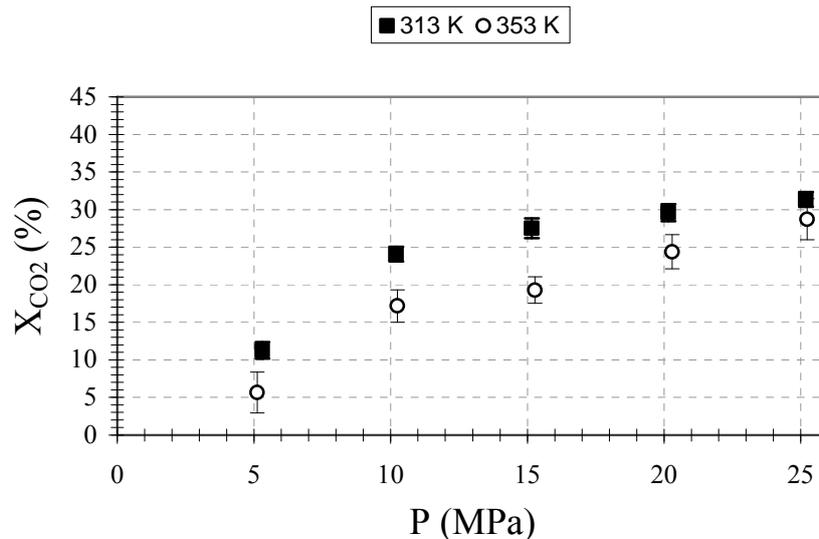


Figure 3.3. Evolution de la solubilité du CO₂ dans le BC en fonction de la pression à 313 et 353 K

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

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

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

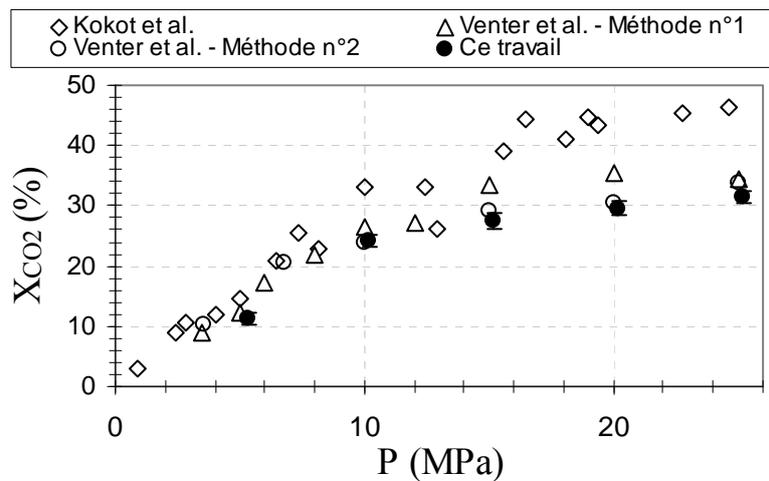


Figure 3.4. Comparaisons des mesures de solubilité du CO₂ dans le BC avec celles de la littérature à 313 K

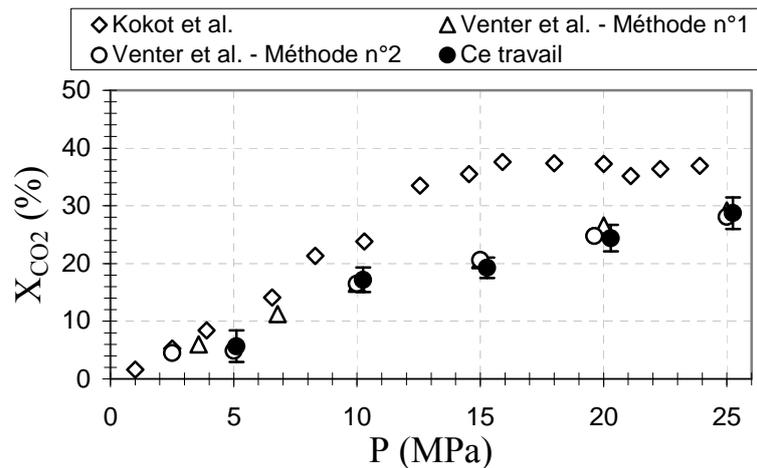


Figure 3.5. Comparaisons des mesures de solubilité du CO₂ dans le BC avec celles de la littérature à 353 K

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

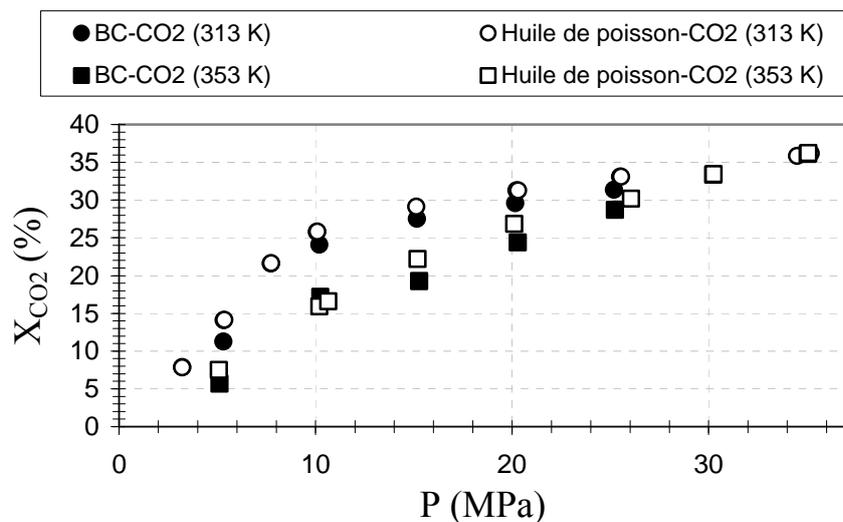


Figure 3.6. Comparaisons de l'évolution de la solubilité du CO₂ dans le BC et l'huile de poisson (Borch-Jensen et Mollerup, 1997) en fonction de la pression à 313 et 353 K

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

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

3.2.2.1.2 Modélisation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

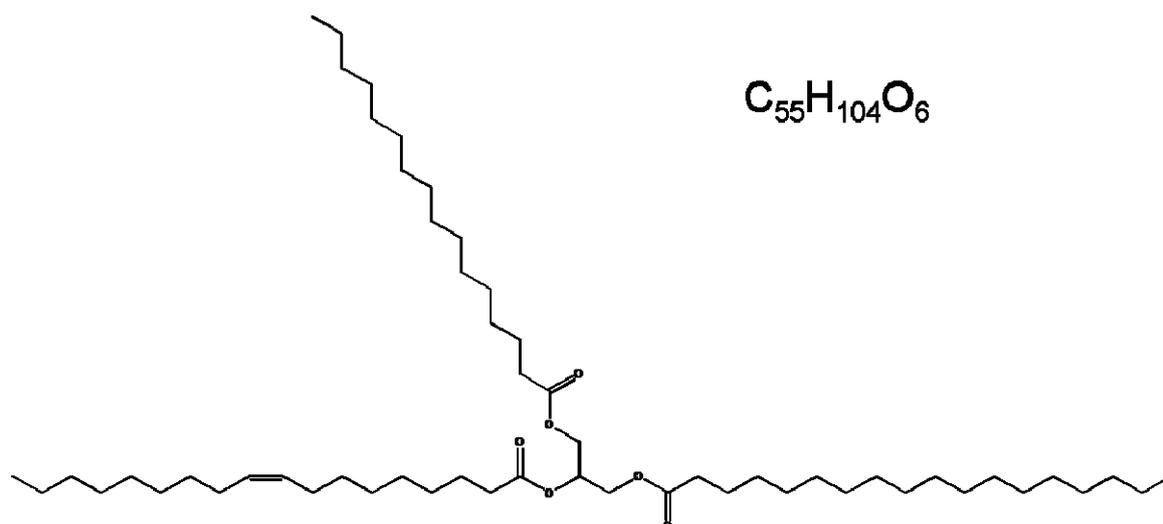


Figure 3.7. Représentation de la molécule du 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol (POS)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

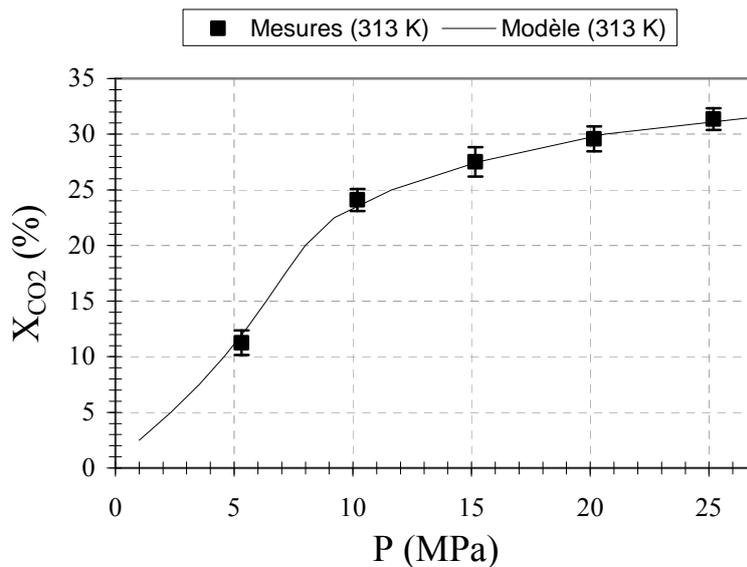


Figure 3.8. Représentation par le modèle RKA obtenue avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales à 313 K

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

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

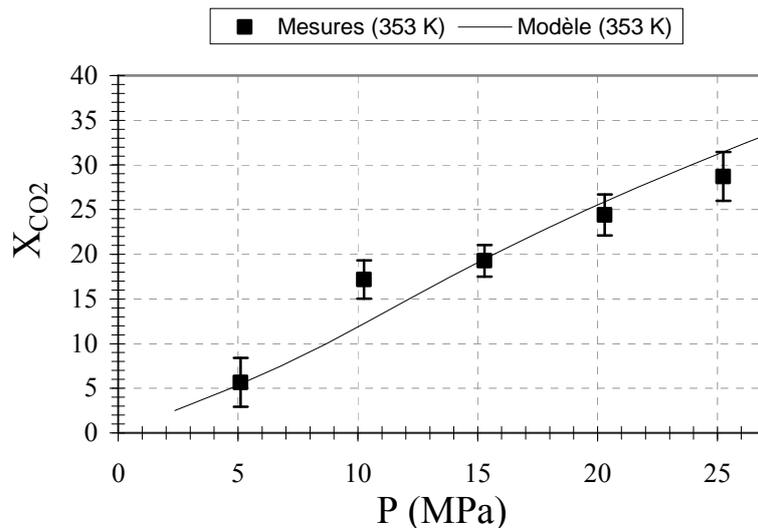


Figure 3.9. Représentation par le modèle RKA obtenue avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales à 353 K

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

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

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

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

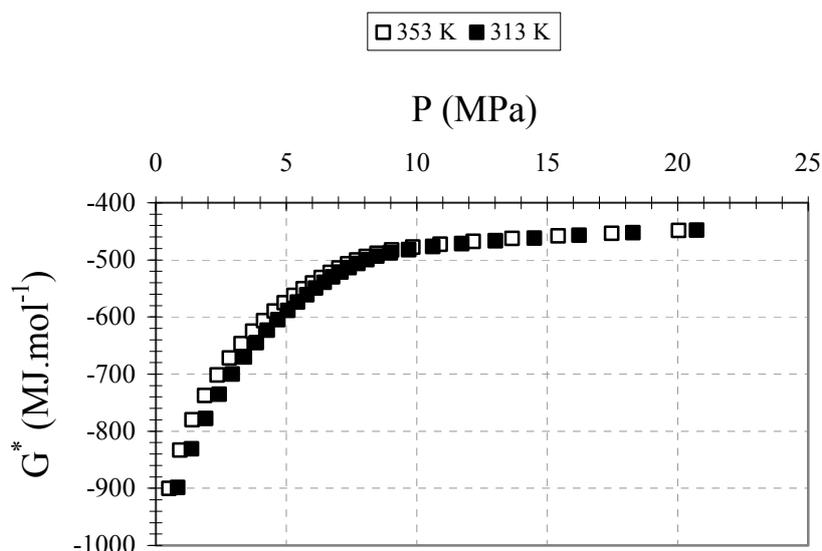


Figure 3.10. Evolution de l'enthalpie molaire de la phase riche en BC saturée en CO₂ avec la pression à 313 et 353 K

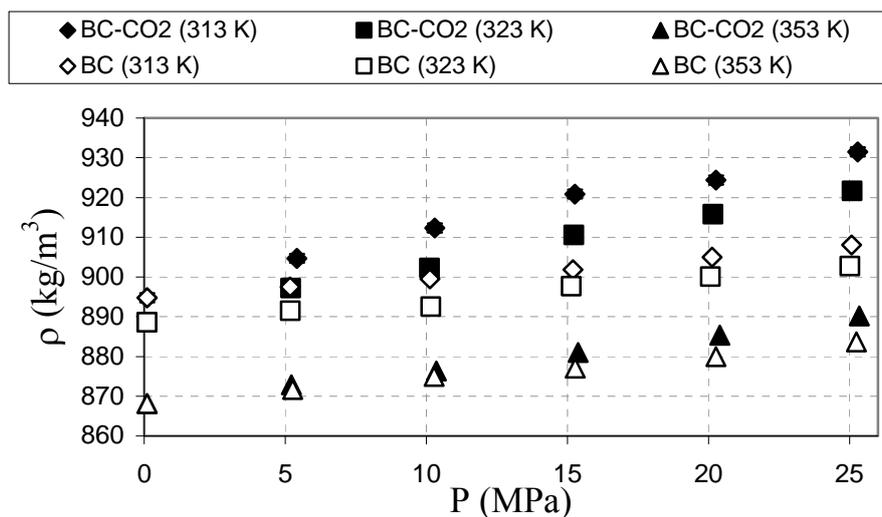
3.2.2.2 Masse volumique

3.2.2.2.1 Résultats expérimentaux

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

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

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


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

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

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

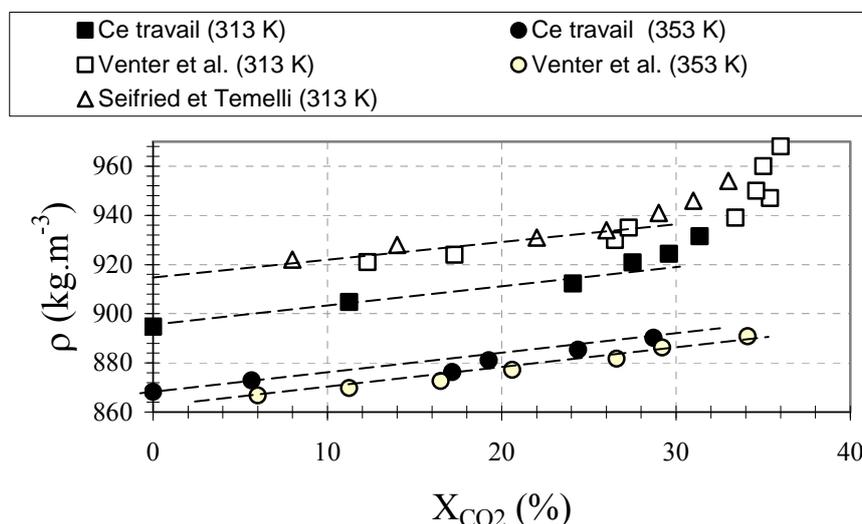


Figure 3.12. Comparaisons de l'évolution de la masse volumique de corps gras saturés en CO₂ en fonction de la solubilité du CO₂ à 313 et 353 K

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

3.2.2.2 Modélisation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

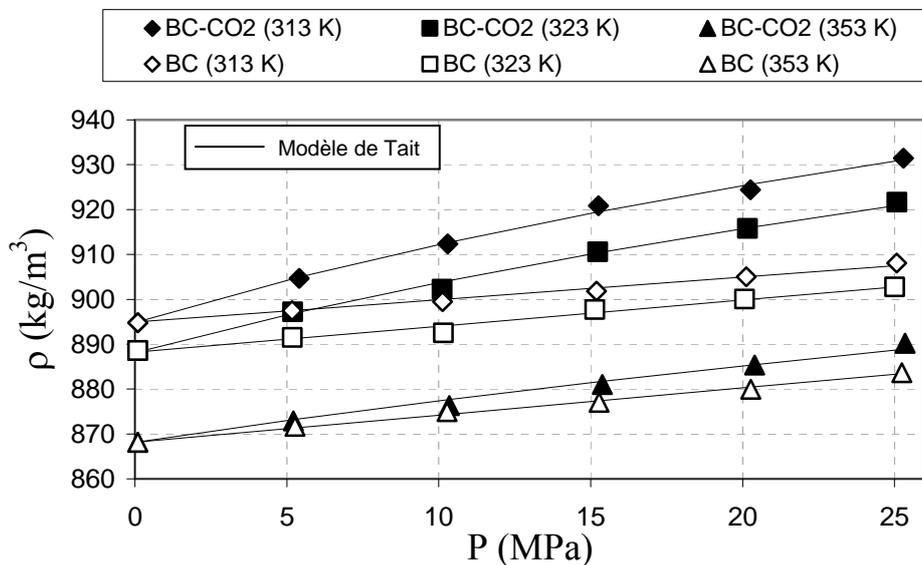


Figure 3.13. Représentation de la masse volumique du BC saturé en CO₂ à 313 et 353 K par le modèle de Tait

3.3 Mesure de l'expansion volumique

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

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

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

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

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

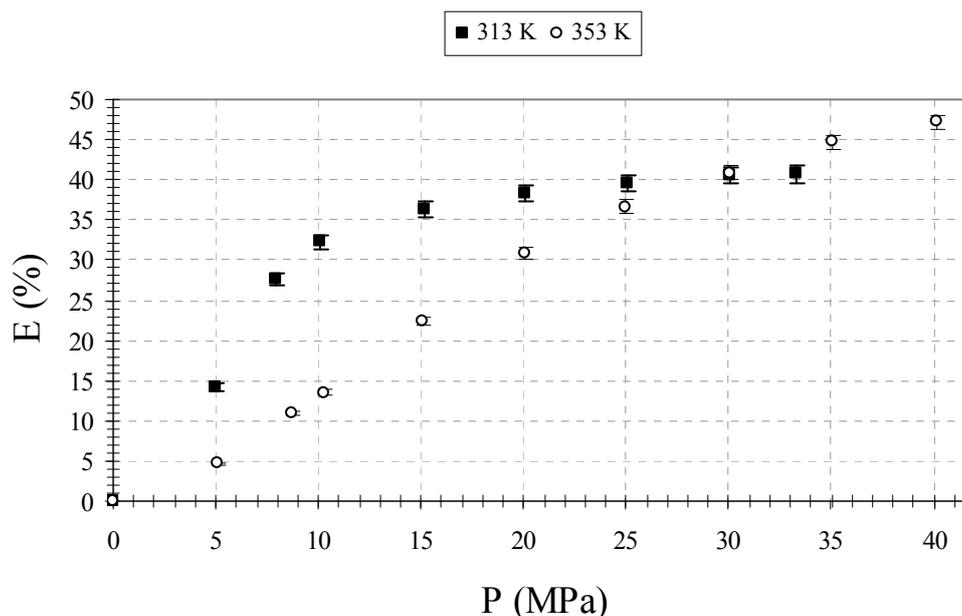


Figure 3.14. Evolution de la masse volumique du BC saturé en CO₂ en fonction de la pression à 313 et 353 K

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

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

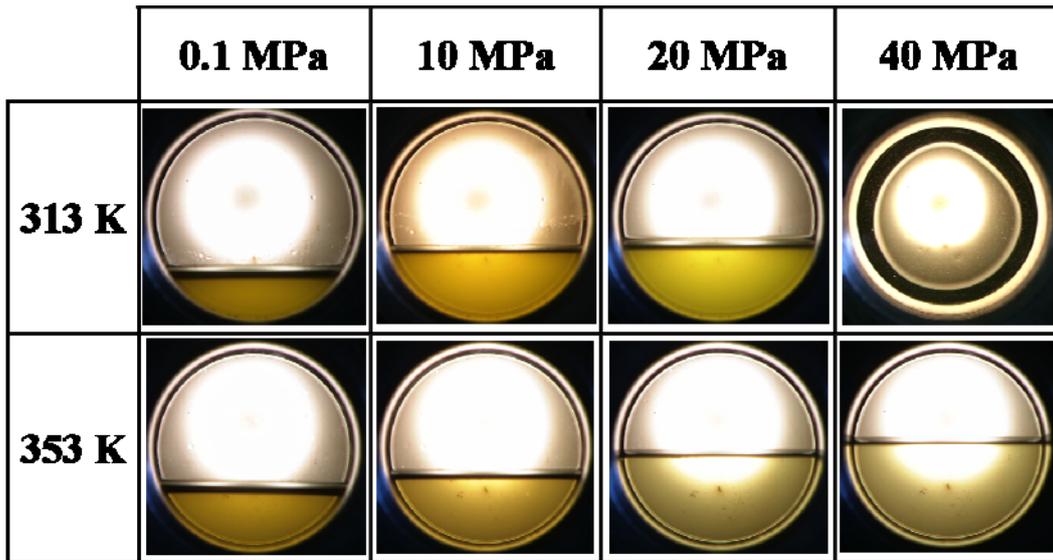


Figure 3.15. Photographies du comportement des équilibres de phases en fonction de la pression à 313 et 353 K

Assurément, l'évolution de l'expansion volumique du beurre de cacao saturé en CO₂ dépend de la solubilité du CO₂ et de la masse volumique de la phase liquide comme nous l'avons montré au chapitre précédant. En effet, les trois propriétés sont reliées par :

$$E(\%) = \left(\frac{\rho_{CB(T,P)}}{\rho_{CB-CO_2(T,P)}} \left(\frac{1}{1 - X_{CO_2}} \right) - 1 \right) \cdot 100 \quad (3.22)$$

Puisque nous avons mesuré la solubilité du CO₂ indépendamment de la masse volumique du mélange, il est donc intéressant de calculer l'expansion volumique et de la comparer à celle mesurée. La masse volumique du beurre de cacao seul ($\rho_{CB(T,P)}$) est calculée par le modèle de Tait ajusté sur les données expérimentales, dans les conditions opératoires des mesures de solubilité à P et T données. Comme le montre la Figure 3.16., les valeurs calculées

d'expansion volumique sont en bon accord avec les mesures réalisées, excepté le point à 10,25 MPa et à 353 K, pour lequel il semble que la mesure de solubilité soit surestimée ($X_{CO_2} = 17,2\%$). Cependant, en utilisant la valeur de la solubilité calculée par le modèle RKA à 10,25 MPa, soit 12,5 %, il semble que l'accord entre la valeur calculée et mesurée de l'expansion volumique soit meilleur. Par ailleurs, à 313 et 353 K, la déviation moyenne entre l'ensemble des valeurs calculées et mesurées est similaire (DM=1,7 %). Cela démontre ainsi la cohérence entre les différentes mesures des propriétés du mélange, et par conséquent renforce la justification de fiabilité de nos techniques de caractérisation.

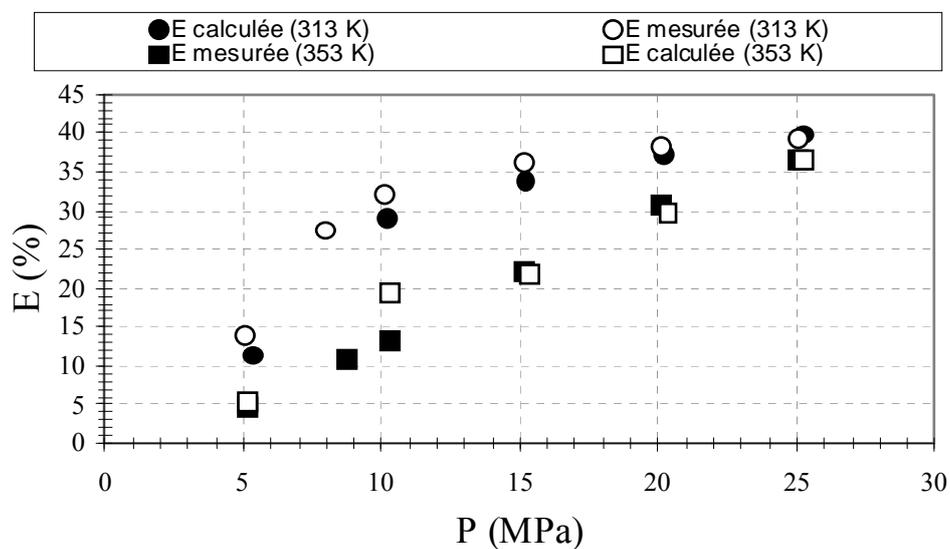


Figure 3.16. Comparaisons des valeurs calculées et mesurées de l'expansion volumique du BC saturé en CO₂ à 313 et 353 K

3.4 Mesure de la viscosité

3.4.1 Résultats expérimentaux

La première partie de ce travail a été consacrée aux mesures de viscosité du beurre de cacao seul, réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 353 K. Ces mesures ont été comparées aux mesures effectuées au rhéomètre rotationnel et celles de Venter *et al.* au moyen d'un viscosimètre à quartz vibrant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.11. et sur le graphe de Figure 3.17.

Les résultats obtenus au VCB s'avèrent être en bon accord avec ceux obtenus au rhéomètre rotationnel (DM=1,10 mPa.s) et par Venter *et al.* (DM=2,06 mPa.s). Cela confirme ainsi la

fiabilité de la technique à pression atmosphérique dans une gamme de température plus élargie. Notons que le beurre de cacao est un fluide newtonien et que sa viscosité diminue exponentiellement en fonction de la température.

Tableau 3.11. Comparaisons des mesures de viscosité du BC à 313 et 353 K à pression atmosphérique

T (K)	μ (mPa.s)		
	Ce travail (FBV)	Ce travail (Rhéomètre)	Venter <i>et al.</i> , (2007)
313	45,38 ± 0,84	43,99	42,05
323	32,29 ± 0,88	30,14	29,21
333	22,91 ± 0,83	22,17	20,93
343	17,54 ± 1,06	16,56	15,59
353	12,45 ± 0,35	13,02	12,14

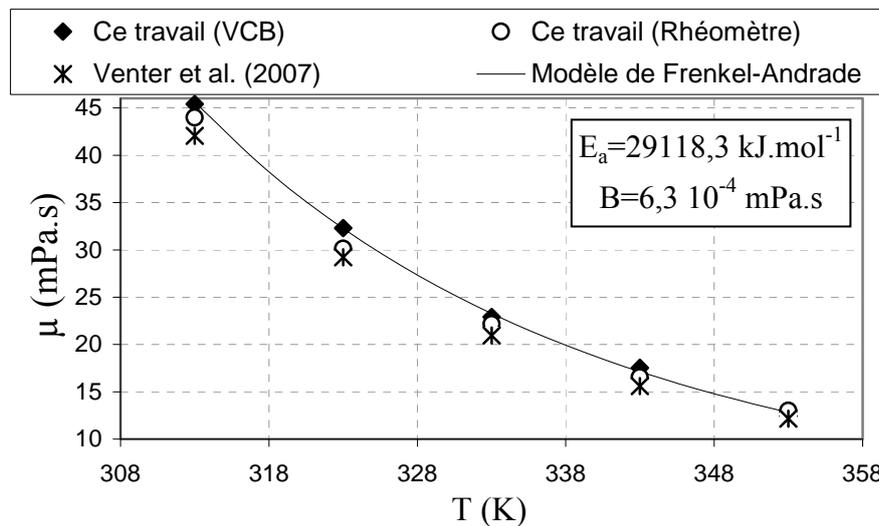


Figure 3.17. Représentation par le modèle de Frenkel-Andrade de la viscosité du BC à pression atmosphérique en fonction de la température et comparaisons des mesures au VCB avec celles obtenues au rhéomètre et par Venter *et al.* (2007)

Ce comportement rhéologique du beurre de cacao à pression atmosphérique peut être représenté par le modèle de Frenkel-Andrade (Frenkel, 1959) représentant l'évolution de la viscosité comme un processus thermiquement activé tel que :

$$\mu_{CB}(T, P_0) = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.23)$$

E_a représente une énergie d'activation et B est une constante, déterminées par la méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt, précédemment utilisée (cf. paragraphe 3.2.2.2.). Ces paramètres ont été ajustés par rapport aux données expérimentales obtenues au VCB (cf. valeurs sur la Figure 3.17.)

La deuxième partie de ce travail a été consacré aux mesures de viscosité du beurre de cacao saturé en CO₂ jusqu'à 25 MPa à 313 et 353 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.12. Pour chaque mesure à P et T données, au minimum trois essais ont été réalisés. La précision obtenue sur nos mesures de viscosité est de 2,9 % avec un degré de confiance de 95 %.

Tableau 3.12. Mesures de viscosité du BC saturé en CO₂ à différentes pressions

T (K)	P (MPa)	$v_{\text{mesurée}} \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$\rho_f \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	$\mu_f \text{ (mPa.s)}$	Re
313	0.10	0.39 ± 0.01	894.97	45.38 ± 0.84	0.03
	4.23	0.97 ± 0.02	902.88	18.12 ± 0.75	0.19
	8.45	2.04 ± 0.03	909.89	8.62 ± 0.25	0.86
	10.60	4.15 ± 0.02	911.25	4.20 ± 0.11	3.61
	15.90	4.87 ± 0.15	920.10	3.58 ± 0.19	5.01
	19.93	5.42 ± 0.21	925.12	3.21 ± 0.22	6.25
	25.22	5.54 ± 0.06	930.93	3.14 ± 0.06	6.57
353	0.10	1.44 ± 0.01	868.18	12.45 ± 0.35	0.40
	5.26	2.76 ± 0.04	873.05	6.51 ± 0.16	1.48
	10.09	4.71 ± 0.11	876.89	3.80 ± 0.15	4.35
	15.82	7.45 ± 0.05	883.15	2.40 ± 0.03	10.98
	19.94	8.70 ± 0.05	884.14	2.05 ± 0.02	15.03
	24.10	9.27 ± 0.09	887.72	1.92 ± 0.03	17.14

Comme le montre les graphes des Figures 3.18. et 3.19., les résultats obtenus s'avèrent être en bon accord avec ceux obtenus par Venter *et al.*: les écarts moyens à 313 et 353 K étant respectivement de 1,55 et 0,63 mPa.s. Bien que la technique du quartz vibrant permette une mesure directe de la viscosité du fluide comparativement au VCB, elle nécessite cependant un étalonnage sur un fluide de référence. Par ailleurs, les auteurs n'ont pas spécifié la précision sur les mesures réalisées. Concernant la validation de leur technique, Venter *et al.* ont effectué des mesures sur la phase liquide du mélange *n*-hexadécane-CO₂ qu'ils ont confronté aux données comparatives de la littérature et dont l'accord est satisfaisant.

Sur les graphes ci-après, on observe une diminution exponentielle de la viscosité du beurre de cacao saturé en CO₂ en fonction de la pression, respectivement de 93 et 85 % à 313 K et 353 K par rapport à la viscosité du beurre de cacao à pression atmosphérique. Cette diminution est

quasi maximale à partir de 15 MPa pour les deux isothermes et engendrée par la dissolution du CO₂ dans le beurre de cacao. Au-delà de 15 MPa, la viscosité du milieu diminue faiblement en raison de la faible évolution de la solubilité du CO₂ avec la pression.

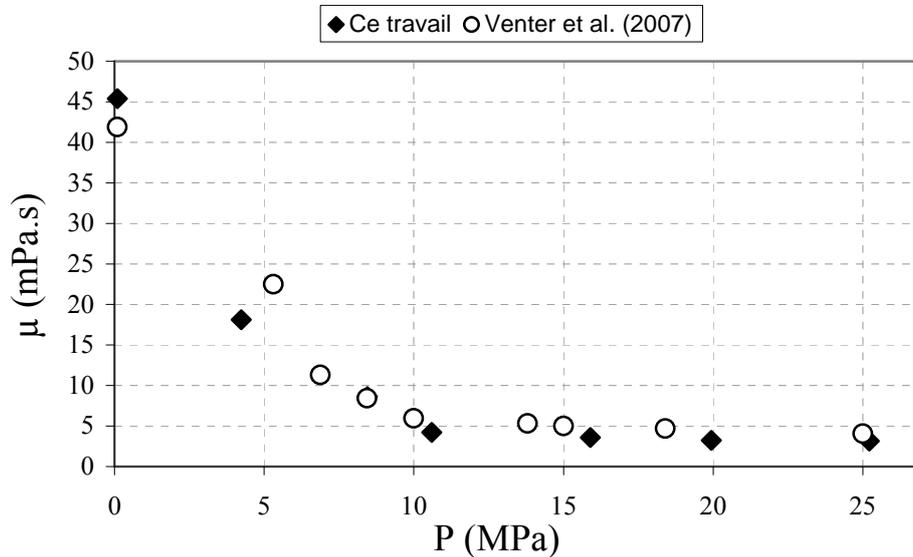


Figure 3.18. Evolution de la viscosité du BC saturé en CO₂ en fonction de la pression à 313 K et comparaison avec la littérature (Venter *et al.*, 2007)

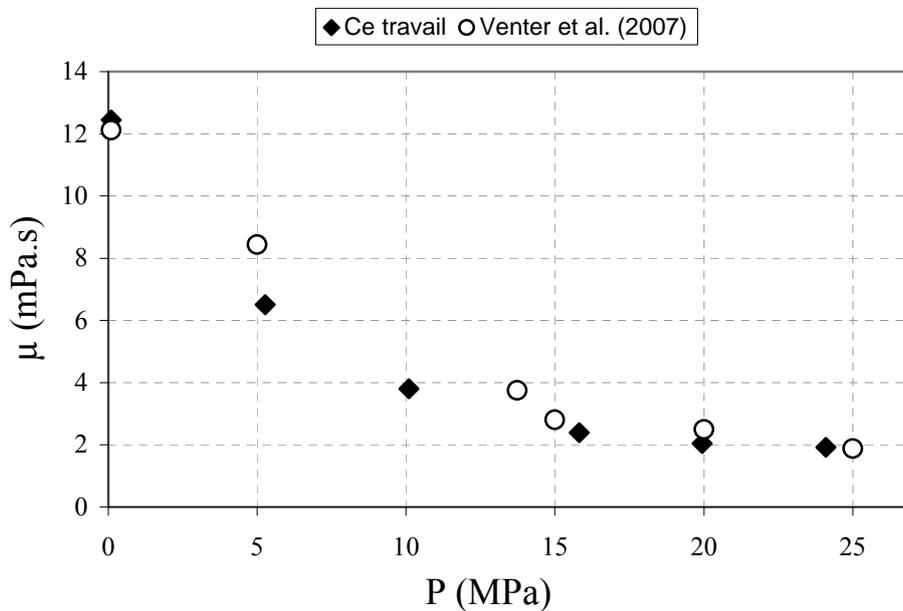


Figure 3.19. Evolution de la viscosité du BC saturé en CO₂ en fonction de la pression à 353 K et comparaison avec la littérature (Venter *et al.*, 2007)

3.4.2 Modélisation

Nous avons pu observer précédemment que sur toute la gamme de pression et de température étudiée, l'évolution de la viscosité est régie par la dissolution du CO₂. L'objectif de ce travail est de corréliser ces deux propriétés par l'utilisation du modèle de Grunberg et Nissan, reliant la viscosité du mélange à sa composition et à la viscosité de chaque constituant tel que :

$$\ln \mu(T, P) = x_1 \ln \mu_1(T, P) + x_2 \ln \mu_2(T, P) + x_1 x_2 G_{12}(T) \quad (3.24)$$

$$\text{Avec } G_{12}(T) = G_0 + G_1 \cdot T \quad (3.25)$$

μ est la viscosité du fluide à P et T données et les indices 1 et 2 sont relatifs aux constituants du mélange, respectivement le CO₂ et le beurre de cacao. μ_1 et μ_2 sont les viscosités des constituants à P et T données. En l'occurrence, celles du CO₂ sont tirées de la littérature (Fenghour *et al.*, 1998). G_{12} est un paramètre d'interaction binaire dépendant du système et pouvant dépendre de la température (Mehrotra *et al.*, 1996). Ce terme correctif permet de prendre en compte la déviation par rapport au comportement idéal de la viscosité du mélange (Irving, 1977). x_1 et x_2 sont les fractions massiques des constituants de la phase riche en beurre de cacao à P et T données ($x_2=1-x_1$).

Dans ce qui suit, nous allons aborder une approche simplifiée de l'utilisation de ce modèle. L'équation 3.24 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln \mu(T, P) = \ln \mu_2 + x_1 [\ln \mu_1 - \ln \mu_2 + (1 - x_1) A_{12}(T)] \quad (3.26)$$

$$\text{avec } A_{12}(T) = A_0 + A_1 \cdot T \quad (3.27)$$

Dans le cadre de cette approche simplifiée, nous considérons que la viscosité du CO₂ est suffisamment faible pour être négligée devant celle du beurre de cacao seul. D'autre part, nous supposons que la variation de la viscosité du beurre de cacao est négligeable en fonction de l'augmentation de la pression. Enfin, nous estimons que la fraction massique de CO₂ est négligeable devant 1. Ainsi, l'équation 3.29 devient :

$$\ln \mu(T, P) = \ln \mu_{CB}(T, P_0) + x_{CO_2}(T, P) \cdot A_{12}(T) \quad (3.28)$$

$\mu_{CB}(T, P_0)$ est déterminée par l'équation 3.23 et A_{12} est le paramètre d'interaction binaire de ce modèle simplifié de Grunberg et Nissan. Par ailleurs, les paramètres de $G_{12}(T)$ et $A_{12}(T)$ sont déterminés par la méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt. Les expressions des caractéristiques de performances telles que la déviation moyenne (DM), la déviation moyenne relative (DMR), la déviation maximale (Dmax) et le Biais deviennent :

$$DMR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| 100 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{modèle}}}{\mu_{\text{exp}}} \right) \right| \quad (3.29)$$

$$D \text{ max} = \text{Max} \left(\left| 100 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{modèle}}}{\mu_{\text{exp}}} \right) \right| \right) \quad (3.30)$$

$$\text{Biais} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} 100 \cdot \left(\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{modèle}}}{\mu_{\text{exp}}} \right) \quad (3.31)$$

Les paramètres et les performances des deux modèles sont présentés dans le Tableau 3.13. Le graphe de la Figure 3.20. montre la représentation par les deux modèles en comparaison avec les données expérimentales, de la viscosité en fonction de la solubilité du CO₂.

Tableau 3.13. Paramètres d'ajustement et performances du modèle de Grunberg et Nissan et du modèle simplifié

Modèle	Paramètres	DMR (%)	Dmax (%)	Biais (%)
Grunberg & Nissan	$G_0 = -5,39$ $G_1 = 8,00 \times 10^{-3}$ $G_{12} = -2,88$ (313 K) $G_{12} = -2,56$ (353 K)	14,9	35,6	5,9
Our Model	$A_0 = -18,86$ $A_1 = 3,11 \times 10^{-2}$ $A_{12} = -9,12$ (313 K) $A_{12} = -7,87$ (353 K)	11,4	24,7	2,4

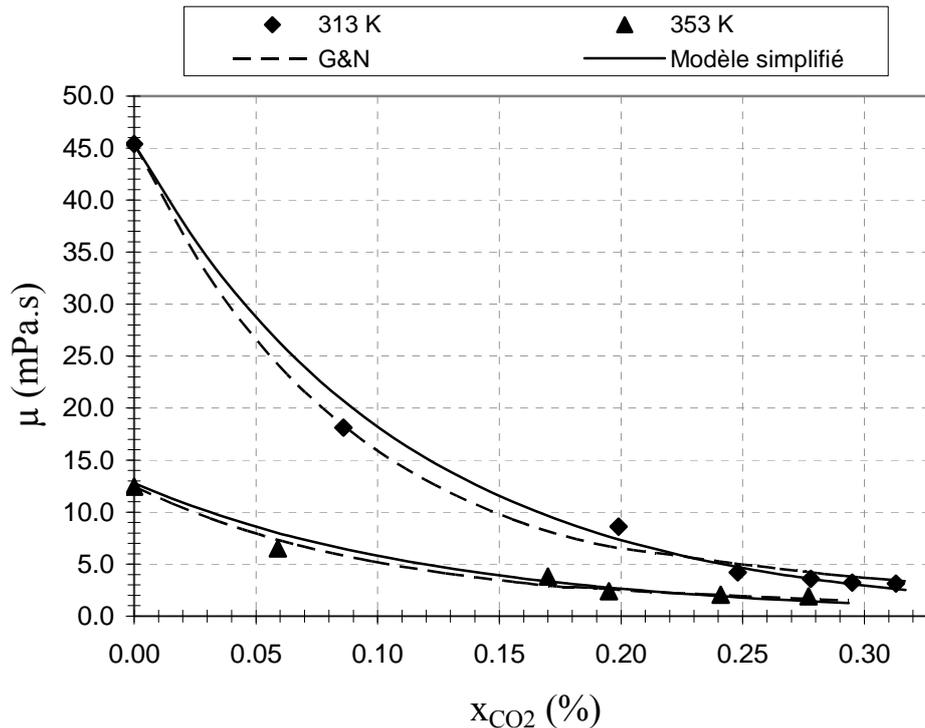


Figure 3.20. Représentation de la viscosité du BC saturé en CO₂ à 313 et 353 K par le modèle simplifié et le modèle de Grunberg et Nissan

Au regard des résultats, la viscosité du mélange est bien représentée par les deux modèles possédant seulement deux paramètres d'ajustement. Ce nombre limité de paramètres optimisés confirme ainsi la robustesse de ces modèles, et cela sans affecter leurs précisions d'ajustement par rapport aux données expérimentales. On observe contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre en raison des hypothèses de départ, que la représentation de la viscosité du mélange aux fortes concentrations en CO₂ par le modèle simplifié est meilleure que celle du modèle de Grunberg et Nissan. L'intérêt d'utilisation du modèle simplifié est d'une part qu'il ne nécessite pas d'utiliser la viscosité du CO₂ à P et T données, et d'autre part qu'il ne requiert pas de connaître la viscosité du BC à P donnée mais seulement à pression atmosphérique et à T donnée. Par ailleurs, on observe que la distribution des points expérimentaux est relativement satisfaisante autour de la courbe du modèle simplifié (Biais=2,4 %).

Afin de tester la validité et l'applicabilité de ce modèle simplifié, nous avons également utilisé ce modèle pour la représentation de la viscosité du DMSO saturé en CO₂ à 298, 308 et 318 K (cf. paragraphe 2.2.4.7.) tel que :

$$\ln \mu(T, P) = \ln \mu_{DMSO}(T, P_0) + x_{CO_2}(T, P) \cdot A_{12}(T) \quad (3.32)$$

$$\text{avec } \mu_{DMSO}(T, P_0) = B \cdot \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad (3.33)$$

Les performances et la représentation du modèle simplifié sont présentées respectivement dans le Tableau 3.14. et sur la Figure 3.21. Ce graphe montre la qualité de la distribution des points expérimentaux autour des courbes du modèle (Biais=0,6 %). Cependant, comme dans le cas du mélange BC-CO₂, nous constatons que les écarts les plus importants entre les valeurs calculées et mesurées, sont observés pour les fortes concentrations en CO₂ (DM=14,6 %). Ceci est dû au fait que l'on suppose que la fraction massique de CO₂ est négligeable devant 1.

Tableau 3.14. Paramètres d'ajustement et caractéristiques du modèle de représentation de la viscosité du mélange DMSO-CO₂

Paramètres	DMR (%)	D _{max} (%)	Biais (%)
$E_a=13755,2 \text{ J}, \text{mol}^{-1}$	5,6	14,6	0,6
$B=0,0081 \text{ mPa}, \text{s}$			
$A_0=-19,0250$			
$A_1=0,0502$			
$A_{12}=-4,07 \text{ (298 K)}$			
$A_{12}=-3,56 \text{ (308 K)}$			
$A_{12}=-3,06 \text{ (318 K)}$			

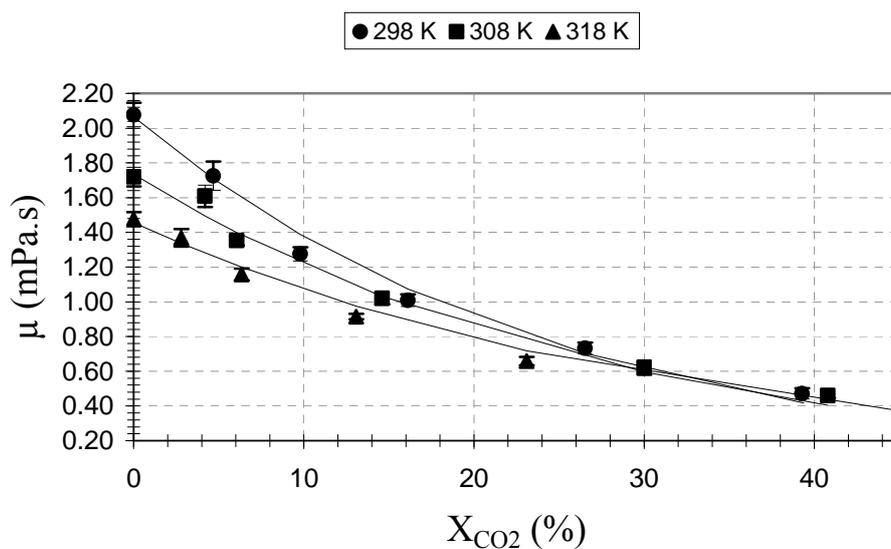


Figure 3.21. Représentation de la viscosité du DMSO saturé en CO₂ à 298, 308 et 308 K par le modèle simplifié

Conclusion

Dans ce travail, les propriétés du beurre de cacao saturé en CO₂ ont été mesurées et confrontées aux résultats de la littérature. Les mesures réalisées s'avèrent être en bon accord avec celles de Venter *et al.* (2007), effectuées avec le même beurre de cacao et dans des conditions de pression et de température similaires. Ainsi, nous avons pu montrer la fiabilité et la précision des techniques de caractérisation dans une gamme élargie de pression et de température, atteignant jusqu'à 40 MPa et 353 K.

Ce travail apporte de nouvelles données expérimentales sur le comportement des équilibres de phases du beurre de cacao en contact avec le CO₂, telles que l'expansion volumique et les conditions d'inversion de phase. L'augmentation de la solubilité et de la masse volumique du CO₂ s'avère être impliquées dans ce phénomène d'inversion de phase observé à 313 K. Quant à l'expansion volumique, celle-ci est proportionnelle à la quantité de CO₂ dissous et peut atteindre jusqu'à 47 %.

Les mesures de la masse volumique du beurre de cacao seul et saturé en CO₂ ont été modélisées par l'équation de Tait en fonction de la pression et de la température. De par la satisfaction des résultats obtenus par ce modèle, celui-ci a été utilisé pour la détermination de la viscosité. Les mesures de viscosité réalisées ont permis de valider le viscosimètre à chute de bille dans une gamme de pression et de température jusque là inexplorée. D'autre part à partir des résultats obtenus, nous avons proposé un modèle basé sur une approche simplifiée du modèle de Grunberg et Nissan et permettant de corréliser à T donnée la viscosité du beurre de cacao saturé en CO₂ en fonction de la solubilité du CO₂ et de la viscosité du beurre de cacao à pression atmosphérique. Nous avons également montré l'applicabilité de ce modèle sur le mélange DMSO-CO₂.

On a pu constater que dans une certaine gamme de pression, la solubilité du CO₂ gouverne l'évolution de toutes les autres propriétés mesurées. De plus, à partir des mesures de solubilité, nous avons entrepris un travail de modélisation par l'équation d'état de RKA par une approche simplifiée en considérant le 1-palmitoyl-2-oléoyl-3stéaroylglycérol (POS) comme molécule modèle représentative du comportement du beurre de cacao. D'autre part, la stratégie de calcul consistant à réduire le nombre de paramètres d'interaction permet d'obtenir une bonne représentation de la solubilité du CO₂.

Ainsi, nous disposons de modèles relativement robustes pour estimer des valeurs de solubilité du CO₂, de viscosité, et de masse volumique entre 313 et 353 K. La connaissance de ces propriétés s'avère être essentielle dans un procédé, dans lequel la phase lourde du mélange

BC-CO₂ circulerait. D'autre part, le calcul de l'expansion volumique de cette phase à partir des prédictions de la solubilité et de la masse volumique du BC seul et saturé en CO₂ permettrait de dimensionner un autoclave.

REFERENCES

- Ambrose D., Correlation and Estimation of vapour-liquid critical properties, Part 1 & 2, National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 92 &98, 1979
- Aspen Technology Inc., Aspen Plus[®] Version 2006.5, Manuel d'utilisation, Cambridge, 2006
- Bhaskar A.R., Rizvi S.S.H., Bertoli C., Cocoa butter fractionation with supercritical carbon dioxide, Proceedings of the third International Symposium on High Pressure Chemical Engineering, p. 297-301, 1996
- Borch-Jensen C., Mollerup J., Phase equilibria of fish oil in sub- and supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria, 138(1-2), p. 179-211, 1997
- Chaiseri, S., Dimick, P.S., Lipids and hardness characteristics of cocoa butters from different geographic regions, Journal of the American Oil Chemists Society, 66(11), p. 1771, 1989
- Constatinou L. Gani R., New group contribution method for estimating properties of pure compounds, AIChE journal, 40(10), 1994
- Dymond J. H., Malhotra R., The Tait equation : 100 Years on, International journal of thermophysics, 9(6), 1988
- Fang T., Goto M., Yun Z., Ding X.-L., Hirose T., Phase equilibria for binary of methyl oleate-supercritical CO₂ and α -tocopherol- supercritical CO₂, Journal of Supercritical Fluids, 30, p. 1-16, 2004
- Fedors R.F.A., Relationship between chemical structure and critical temperatures, Chem. Eng. Comm., 16, p. 149, 1982
- Fenghour, A., Wakeham, W.A., Vesovic, V., The Viscosity of Carbon Dioxide, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 27, p. 31-44, 1998
- Foubert A., Vanrellegem P.A., Thas O., Dewettinck K., Influence of chemical compositions on the isothermal cocoa butter crystallization, Journal of Food Science, 69(9), 2004

- Frenkel Ya. I., Kinetics theory of liquids, Izv. AN SSSR, Moscow-Leningrad, 1959
- Irving J.B., Viscosities of binary liquid mixtures: the effectiveness of mixture equation, 4^{ème} édition, National Engineering Lab., East Kilbride, Glasgow, 1977
- Kokot K., Knez Z., Bauman D., S-L-G (Solid-Liquid-Gas) phase transition of cocoa butter in supercritical CO₂, *Acta Alimentaria*, 28(2), p. 197-208, 1999
- Letourneau J.-J., Vigneau S., Gonus P., Fages J., Micronized cocoa butter particles produced by a supercritical process, *Chemical engineering and processing*, 44(2), p. 201-207, 2005
- Lim C.S., Manan Z.A., Sarmidi M.R., Simulation modelling of the phase behaviour of palm oil-supercritical carbon dioxide, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80(11), p. 1147-1155, 2003
- Lydersen A.L., Generalized thermodynamic properties of pure fluids, Eng. Experiment, University of Wisconsin, 1955
- Mathias P.M., A versatile phase equilibrium equation of state, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22, p. 385-391, 1983
- Mehrotra A. K., Monnery W. D., Svrcek W. Y., A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 117(1-2), p. 344-355, 1996
- Perry E.S., Weber W.H., Daubert B.F., Vapor pressures of phlegmatic liquid, *Journal of American Chemical Society*, 71, p. 3720-3726, 1949
- Pevra-Uzunalic A., Skerget M., Knez Z., Supercritical fluids for producing cocoa powder, *Proceedings of the 2008 Joint Central European Congress*, p. 211-217, 2008
- Sampaio de Sousa A.R., Calderone M., Rodier E., Fages J., Duarte C.M.M., Solubility of carbon dioxide in three lipid-based biocarriers, *Journal of Supercritical Fluids*, 39(1), p. 13-19, 2006
- Seifried B., Temelli F., Density of marine lipids in equilibrium with carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 50, 2, 97-104, 2009
- Tait P. G., *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger*, Vol. 2, Part 4., HMSO, London, 1888
- Tegetmeier A., Dittmar D., Fredenhagen A., R. Eggers, Density and volume of water and triglyceride mixtures in contact with carbon dioxide, *Chemical Engineering and Processing*, 39, p. 399-405, 2000
- Traitler H., Dieffenbacher A., Ducret P., Brevet Suisse n° 666 160, 1988

- Venter M.J., Willems P., Kareth S., Weidner E., Kuipers N.J.M. , De Haan A.B., Phase equilibria and physical properties of CO₂ saturated cocoa butter mixtures at elevated pressures, *Journal of Supercritical Fluids*, 41, 2, p. 195-203, 2007
- Weber W., Petkov S., Brunner G., Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen equation of state for tristearin, tripalmitin and triolein in CO₂ and propane, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, p. 695-706, 1999

Chapitre 4

CARACTÉRISATION DU MÉLANGE POLYETHYLENE 400-DIOXYDE DE CARBONE

