

5/01

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
DIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

**ETUDE DES SYSTEMES DISPERSES:
DIFFERENTES METHODES DE STABILISATION**

Proposé par :

Mr Ahmed Zaid

Etudié par :

Mr M.Meddah

Dirigé par :

Mr Ahmed Zaid
Mr Khodja

Promotion
Juin 2001

ENP. 10Avenue Hassen Badi- El Harrach-Alger

Dedicaces

Je dédie ce travail aux deux êtres à qui je dois un grand respect et plein d'amour :

A Mon père Abdelkrim qui n'a lésiné sur aucun effort pour me soutenir tout au long de mes études

A ma mère Ouarda la plus belle des fleurs ,

Par ses conseils son amour et surtout ses encouragements , je lui serais redevable toute ma vie

Je dédie ce travail aussi à :

Mes deux frères Larbi et Salim

Ma sœur leila

A mes deux amis les plus intimes Salah eddine et Nedjemdine

A mes amis de la promotion 2001

A mes amis du centre culturel universitaire et a leur tête le directeur Mr Jean Desigaux

A Hyam , Paul , Ali , Omar , Souad , Fatima , Anemie , Eliane , Mhand , Fouzia ,

A tous ceux qui me sont chers en signe de reconnaissance et profonde affection

Remerciements :

Cette humble et précieux travail a été réalisé en collaboration avec le centre de recherche et de développement (CRD) de Sonatrach à Boumerdes et corrigé par messieurs **Ahmed-zaid** et **M Khodja**.

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide, la compréhension et les conseils utiles qu'ils m'ont prodigués pendant toute la durée consentie à sa réalisation.

Aussi et avec un sens de dextérité que mes remerciements vont aux personnes qui m'ont orienté et apporté la contribution suffisante et l'encadrement pratique nécessaire afin d'asseoir l'objectif de cette étude et sont :

Mr Chara de la direction du laboratoire de géologie

Mr Bellel du service de traitement des eaux

Je réserve exclusivement mes profonds respects au bureau du jury qui a accepté la tâche d'apprécier, d'évaluer et enfin de juger avec fiabilité et partialité le sujet traité . sa composante apprécié est :

Monsieur A Selatnia : président de jury

Monsieur H Khodja : membre

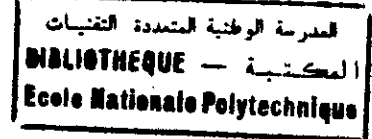
Madame S Haddoum : membre

Monsieur T Ahmed Zaid : membre

Ma fidele pensée et sincere s'adresse à tous les professeurs du departement Genie Chimique de l'ecole nationale polytechnique d'El Harrach.

Enfin je remercie avec vivacité mes amis intimes qui m'ont soutenu le long de mon cursus universitaire.

Membres du jury :



President :

Mr A. Selatnia
Maitre assistant

Examineurs :

Mme S. Haddoum
Chargé de cours
Mr H. Khodja
(CRD)

Rapporteur :

Mr T. Ahmed zaid
Maitre de conference

Résumé :

Le travail porte sur l'étude de la stabilité des systèmes dispersés.

Dans une première partie, nous avons passé en revue les différentes méthodes de stabilisations.

Dans la deuxième partie, nous avons suivi l'évolution d'une émulsion inverse E/H stabilisé par des TA.

Les paramètres analysés sont la turbidité et la granulométrie.

Abstract:

This work carry on study of the stability of the disperse systems.

In the first part, we have seen the different methods of stability.

In the second part, we follow the evolution of inverse emulsion W/O stabilized by surfactant molecule.

The parameters which are analysed, are turbidity and granulometry.

ملخص:

يتناول هذا العمل دراسة توازن الأنظمة المبعثرة.

تناولنا في الجزء الأول مختلف الطرق المساهمة في التوازن.

في الجزء الثاني تابعنا تطورات مستحلب عكسي (ماء في الزيت) موازن من طرف مفاعلات نشطة.

المؤشر المدروس هو الانكسار الضوئي و حبيب الليزر.

Les mots clés :

- Emulsion
- suspension
- mousse
- émulsifiant
- turbidité
- granulométrie
- tensioactif
- stabilité
- viscosifiant

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Plan :

1-Introduction.....

Chapitre 1 : Définition des systèmes dispersés :

1- Introduction.....	2
2- Dispersion liquide liquide ou émulsion.....	3
2-1-Definition.....	3
2-2- classification des émulsions.....	3
3- Dispersion solide liquide ou suspension.....	4
3-1-Definition.....	4
3-2- Classification des suspensions.....	5
4- dispersions gaz liquide ou mousse.....	5
4-1-Definition.....	5
4-2- classification des mousses.....	5

Chapitre 2 : La stabilité des émulsions :

1- introduction.....	7
2- Théorie de la stabilité des émulsions.....	7
2-1 les interactions particulières.....	7
2-1-a- Double couche électrique des particules.....	8
2-1-b- Barrière électrique (théorie DLVO).....	9
2-2- Configuration du film interfaciale.....	12
2-2-1- Stabilisation par les surfactifs non ioniques.....	12
2-2-2- Stabilisation par les macromolécules.....	14
2-2-3- Stabilisation par les solides finement divisés.....	14
3- les formes d'instabilité présentées par les émulsions.....	17
3-1- Le mûrissement d'Ostwald.....	17
3-2- la floculation.....	17
3-3- Sédimentation et crémage.....	18
3-4- Coalescence.....	20

Chapitre 3 : La stabilité des suspensions

1- Introduction.....	22
2- Mouillabilité.....	22
3- Sédimentation.....	24
4- Suspensions defloculées et suspensions floculées.....	26
5- Volume de sédimentation.....	26
6- Croissance des cristaux : polymorphisme.....	27
Techniques de stabilisation des suspensions.....	28
7-1- Stabilité par floculation ou coagulation des particules.....	28
7-1-1- floculation ou coagulation par les électrolytes.....	28
7-1-2-floculation par des agents tensioactifs.....	29
7-1-3- floculation par les liquides.....	29
7-1-4- floculation par les polymères.....	30
7-2- Stabilisation basée sur l'augmentation de.....	31
la viscosité du véhicule dispersant	

Chapitre 4 : Critère de choix d'un stabilisant

1-les agents tensioactifs.....	33
1- 1- Structure moléculaire et classification.....	33
1- 2- Critère de choix : notion HLB.....	33
1- 3- Propriété interfaciale.....	36
2- les electrolytes inorganiques.....	36
3- les solides finement divisés.....	37
4- les macromolécules.....	38
5- les agents viscosifiants.....	38

Chapitre 5 : application de la stabilité

1- Introduction.....	39
2- la turbidité.....	39
3- la granulométrie laser.....	48
Conclusion.....	53

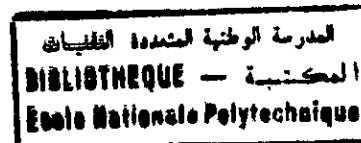
Listes des tableaux :

1- caractérisation des dimensions colloïdales.....	2
2- les différents types de dispersions.....	3
3- quelques exemples de dispersions solide liquide.....	5
4- type d'émulsions en fonction de HLB.....	34
le tableau du guide schématiques des techniques d'amélioration de la stabilité d'une émulsion.....	15

Listes des figures :

1-les différents types d'émulsions.....	3
2-la représentation des différent types de dispersionsolide liquide.....	5
3- mousses sphériques et polyédriques.....	6
4-Charge électrique de la particule.....	9
5-Potentiel électrique de particules colloïdales.....	10
6-Energie d'interactions entre deux particules colloïdales lipophiles.....	10
7-Chaine oxyde d'éthylène.....	13
8-Influence de θ sur l'émulsion.....	15
9-Coalescence d'une émulsion Huile dans l'eau.....	20
10-Phenomene de flottaison.....	22
11-Systeme gaz solide liquide.....	23
12-Representation schématique d'une molécule de tensioactif.....	33
13Stabilité d'une émulsion H/E en fonction de HLB.....	35
14-Comportement du tensioactif entre l'interface et la solution.....	36

INTRODUCTION :



La dispersion est un phénomène très courant dans l'application de la chimie des surfaces au même titre que les phénomènes de tensio activité et les films sur l'eau.

Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases non miscibles, qu'elles soient liquides, solides ou gazeuses. [1]

Les peintures à l'eau, les boues de forages, les encres ordinaires, les suspensions de savons calcaires dans le bain de traitement des textiles etc., sont des exemples typiques de dispersions aqueuses.

La stabilité est un paramètre très important de caractérisation des systèmes dispersés, généralement l'étude de stabilité s'effectue en suivant des modes opératoires particuliers selon l'application, habituellement imposés par les cahiers de charges des fabricants pour des raisons commerciales. Pour être utilisés en tant que tels, les systèmes dispersés doivent répondre à certains critères de stabilité.

Le but de ce travail est l'étude des différentes méthodes de stabilisation des systèmes dispersés, nous avons axé notre recherche bibliographique sur la stabilité des émulsions et des suspensions. Nous aborderons les différents critères de choix des stabilisants que ce soit les émulsifiants ou les viscosifiants.

Dans une partie expérimentale très succincte, nous avons tenté une approche pour caractériser la stabilité d'une émulsion inverse stabilisée par l'ajout d'un mélange de tensioactifs.

L'influence de la concentration en tensioactifs sur deux paramètres caractérisant la stabilité de l'émulsion, à savoir la granulométrie et la turbidité a été recherchée.

Définition des systèmes dispersés:

1- Introduction :

Les systèmes dispersés comprennent différentes catégories de préparations connues sous les noms de dispersions colloïdales , émulsions suspensions , mousses .

Les émulsions et les suspensions se distinguent des dispersions colloïdales par la taille plus importante de leurs particules dispersées.

Généralement , on considère que la dimension particulaire de 0,1 micron constitue la limite entre la dispersion colloïdale et les deux autres types de dispersions .

Cette distinction est uniquement conventionnelle étant donné que la stabilité physique de tous ces systèmes dépend , dans une large mesure , des mêmes facteurs.

Pour une masse donnée d'une phase , les effets de surface se feront , évidemment d'autant mieux sentir que la surface sera plus grande ; or on sait que lorsqu'on divise une masse donnée de substance , la surface totale des particules croît énormément avec l'état de division . Ainsi partageons un cube de 1 cm de côté , en un certain nombre de cubes, on obtient les résultats suivants : [2]

Nombre de cubes	Longueur de l'arête en (μm)	Surface totale (cm^2)	Ordre de grandeurs des dimensions colloïdales
1	10^7 (1 cm)	6	
10^6	10^5	600	
10^{12}	1000	$6 \cdot 10^4$	
10^{18}	10	$600 \cdot 10^4$	
10^{21}	1	$6000 \cdot 10$	

Tableau 1 : Caractéristique des dimensions colloïdales

Une phase se trouvera donc soumise au maximum à de tels effets lorsqu'elle se trouvera dispersée dans le sein de l'autre phase (dispersante).

Voici quelques types de dispersions résumés dans le tableau 2 [3]

phase dispersée dispersante	gaz	Liquide	Solide
Gaz		Brouillard	Fumée
liquide	Mousse	Emulsion	Suspension

Tableau 2 : les différents types de dispersions

Il est évident que nous sommes en présence de deux phases quelque soit le degré de dispersion de chacune d'entre elle .

2- dispersion liquide-liquide ou (émulsion):

2-1- définition :

Le terme émulsion vient probablement du latin (emulgere) qui signifie traire [4]. Ce terme désigne aujourd'hui un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable [1]. L'émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide, la phase dispersée ou en suspension est l'état de particules dont les dimensions peuvent varier entre des limites très larges [3].

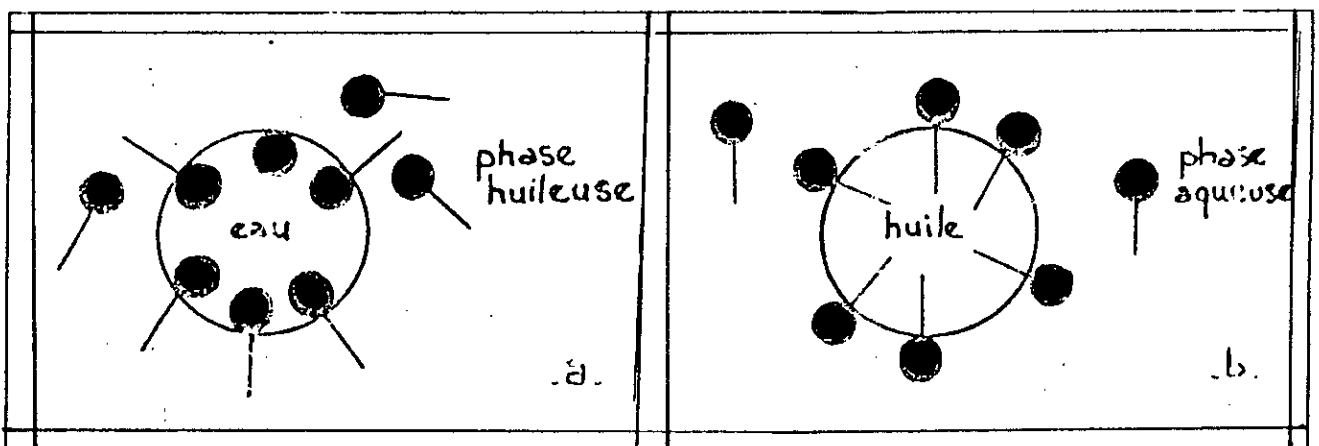
En pratique, dans la plupart des émulsions , l'une des phases liquides est aqueuse et la seconde n'a évidemment qu'une solubilité limitée dans l'eau [4].

2-2 - Classification des émulsions: [1]

Suivant la nature de la phase dispersée (eau ou huile), on distingue deux formes:

- a-Emulsion huileuse où la phase dispersée est l'eau
- b-emulsion aqueuse ou la phase dispersée est l'huile

figure 1 : les différents types d'émulsions



3-Dispersions solide - liquide ou suspensions:

3-1-Définition :

Tout comme les émulsions, les suspensions sont des systèmes hétérogènes comprenant deux phases.(1)

Ces deux types de systèmes dispersés se différencient l'un de l'autre par les points principaux suivant:

- La phase interne d'une suspension est toujours constituée par une substance solide, plus ou moins finement divisée, dispersée dans une phase externe aqueuse ou huileuse.
- Dans la majorité des cas , l'état de division de la phase interne est acquis avant que ne débute la préparation d'une suspension.

A cet égard, le formulateur est tributaire de la granulométrie des poudres qu'il achète ou qui lui sont fournies, il n'est donc pas assuré a priori d'obtenir un produit possédant les même caractéristiques granulométriques d'un lot à l'autre .

- Bien que l'on observe parfois des phénomènes de croissance des particules au cours de la conservation, on peut dire que la taille des particules ne change pas au cours du temps car il ne peut y avoir de coalescence.

Les dispersions de matières solides en milieu liquide peuvent varier de la taille de grosses particules en suspensions, à la taille des molécules entrant en solution.[5]

On peut rencontrer des dispersions de grosses particules, (macro-molécules), aussi bien que des dispersions de fines particules (micro-cristallines).

L'état colloïdal est défini selon l'union internationale de la chimie pure et appliquée (I.U.P.A.C) comme suit :

le terme colloïdal se rapporte à un état de divisions de la matière, tel que les molécules ou les particules polymoléculaires, dispersées dans un milieu continu, aient au moins dans une direction une dimension comprise entre 1nm et 1µm environ, ou tel que dans un système on trouve des discontinuités, de cet ordre . Il n'est pas nécessaire que les trois dimensions appartiennent à la gamme indiquée : les fibres, dont deux dimensions appartiennent a cette gamme , et les films minces, dont une seule dimension appartient à cette gamme, peuvent aussi être rangés parmi les colloïdes .(1)

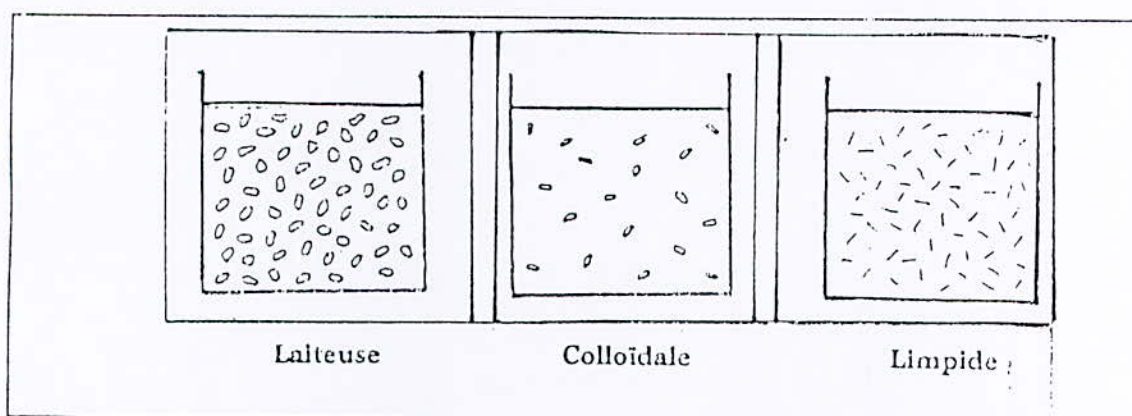
3-2-classification des suspensions:

Dispersion	Grosseur des particules		Aspect
Laiteuse	0.1 à 10	micron	Opaque
Colloïde	0.001 à 0.1	micron	Translucide
Limpide	inférieure à 0.001	micron	

Tableau3 : Quelques exemples de dispersions solide liquide [6]

Dans la figure 2 : La représentation des différentes dispersions solide liquide

Figure 2



4-Dispersion gaz liquide(mousse)

4-1-Definition :

La mousse est une dispersion air-liquide constituée par un ensemble de bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formées par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide.[4]

4-2-Classification des mousses

- Les mousses occluses ou sphériques [1]

Dans ce cas, il n'y a qu'une seule surface tendue et l'on peut comparer la bulle unitaire à une goutte, comme par exemple, la présence d'une goutte d'huile dans l'eau dispersée au sein d'une émulsion. Les pressions internes et externes étant identiques, si on ne considère pas la pression hydrostatique, le système sera alors en équilibre.

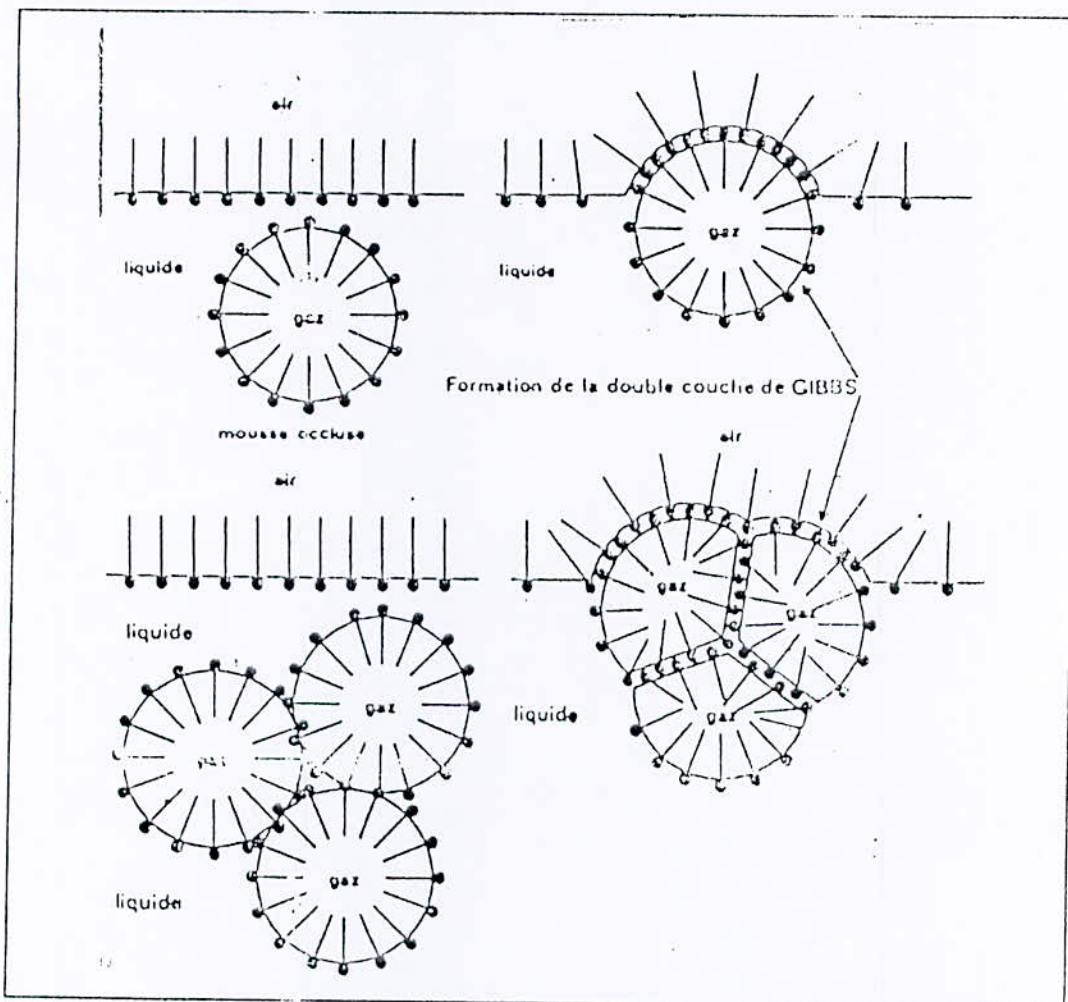
- Les mousses superficielles ou polyédriques [1]

Elles peuvent être considérées comme le résultat de l'écoulement d'un liquide à travers une mousse sphérique. La mousse polyédrique est formée de cellules de gaz séparées, les unes des autres par de fines lamelles liquides. En examinant la structure propre des deux types de mousses et en représentant les interfaces gaz-liquide

(Figure 3) on remarque la formation de la double couche de Gibbs dans la mousse polyédrique.

Cette double couche est toujours présente dans les lamelles séparant les cellules gazeuses à l'intérieur de la mousse, et sa constitution influe d'une façon importante sur la stabilité de la dispersion. L'épaisseur de la lamelle varie entre 100 et 1000 Å. En effet tant que le film liquide présent entre les deux bulles de gaz ne peut être détruit, on ne constatera pas d'augmentation de volume des bulles unitaires par agglomération.

Figure 3 : Mousses sphériques et polyédriques



2- la stabilité des émulsions :

2-1 –Introduction :

La stabilité d'une émulsion est l'une des propriétés fondamentales et le système ne sera classé parmi les émulsions que s'il présente un certain minimum de stabilité.

Une émulsion est un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique (équilibre thermodynamique = égalité des potentiels chimiques de chaque espèce chimique dans toutes les phases) [5]. La stabilité des émulsions n'existe que parce que le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles [7].

2-2-Théorie de la stabilité des émulsions :

L'abaissement de la tension interfaciale obtenue en utilisant des émulsifs n'est pas le seul facteur qui détermine la stabilité d'une émulsion [8]. On a en effet remarqué que des émulsions caractérisées par des valeurs de tension interfaciale peu élevées et égales ne présentent pas la même stabilité.

Les autres facteurs principaux à prendre en considération sont les énergies d'interaction existant entre les particules dispersées, la configuration du film interfacial et la viscosité de la phase dispersante.

2-2-1-Les interactions particulières (8)

On distingue généralement deux grands types d'interaction particulière : le premier concerne les forces qui agissent à quelques dizaines voire centaines d'angströms de la surface des particules. Parmi ces forces, on distingue principalement :

- a) les forces d'attraction de London-Van der Waals qui dépendent étroitement de la structure atomique des constituants des particules.
- b) les forces de répulsions électrostatiques existant entre les doubles couches électriques des particules.

Le second type d'interaction concerne les forces agissant à plus faible distance de la surface des particules; parmi celles-ci, on distingue :

- a) les liaisons chimiques ioniques, covalentes ou hydrogène unissant les molécules aux groupements de surface de particules ;
- b) les liaisons physiques par interaction dipôle
- c) les liens hydrophobe unissant deux espèces non hydratées se trouvant dans un milieu aqueux.

2-2-1-a-Double couche électrique des particules [8]

Les particules liquides ou solides d'un système dispersé sont généralement porteuse d'une charge électrique en surface.

Cette charge électrique peut avoir des origines diverses :

- une ionisation en surface de la substance dispersée lorsque celle-ci se trouve dans un milieu aqueux.
- Une adsorption préférentielle à la surface des particules d'ions provenant du milieu dispersant (ex. l'adsorption de molécules de tensioactifs ioniques sur des gouttelettes d'huile va conférer une charge négative ou positive à ces particules dispersées en phase aqueuse)
- Les frictions existant entre particules et phase dispersante sont généralement à l'origine de l'apparition d'une charge électrique. Dans ce cas, la règle de Coehn s'applique : des particules caractérisées par une constante diélectrique faible dispersées dans un milieu de constante diélectrique élevée sont porteuses d'une charge négative (cas de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau : émulsion H/E) et inversement des particules de constante diélectrique élevée dispersées dans un liquide à constante diélectrique faible sont chargées positivement (cas des émulsions E/H)

Quelle que soit l'origine de charge électrique l'environnement de la particule peut être schématisé de la manière suivante **figure4** en prenant l'exemple d'une particule chargée négativement placée dans un milieu aqueux : la couche **a-a'** représente la couche des ions déterminant responsables de la charge de la particule. (9)

A cause de l'existence du mouvement brownien, une partie seulement de la charge de la particule est directement neutralisée par adsorptions d'ions de signe contraire appelés contre ions. La ligne **b-b'** est appelée le plan de mouvement de la particule car elle limite la couche ionique des contre ions.

Cette couche liée à la particule s'appelle la couche de STERN

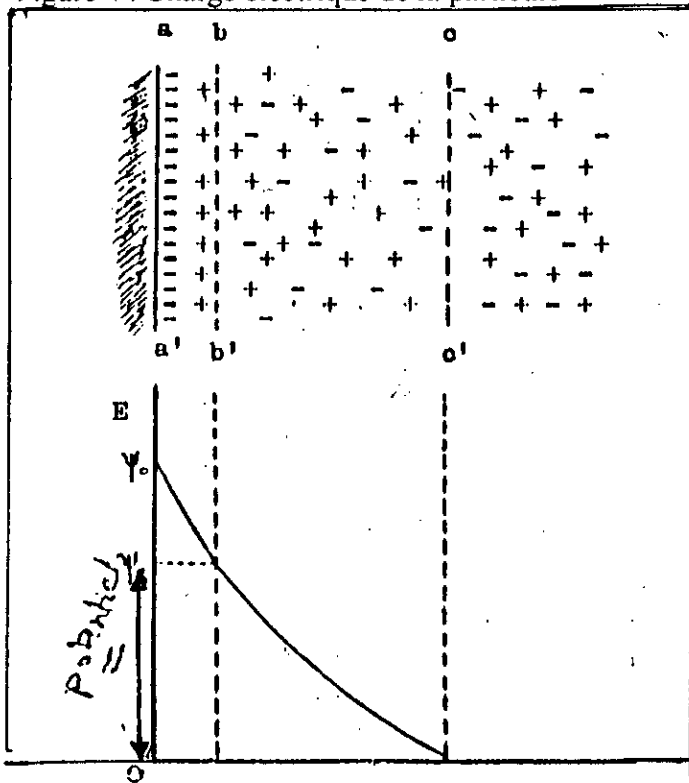
Dans la région délimitée par les droites **bb'** et **cc'** on trouve une couche appelée couche diffuse de la particule.

La couche de STERN et la couche diffuse forment un ensemble appelé double couche diffuse.

Ψ_0 représente le potentiel de NERNST il représente la charge totale de la particule

La chute du potentiel dans la couche de Stern due à la neutralisation partielle de la charge par les contre ions

Figure 4 : Charge électrique de la particule



2-2-1-b-Barrière électrique(théorie DLVO) (9)

L'énergie d'interaction entre deux particules colloïdales lipophiles a été quantifiée par Derjaguin et Landau(1941) et par Verwey et Overbeek(1948).

Selon la théorie DLVO l'énergie totale d'interaction V_t entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive(V_r) due au potentiel électrique **Figure 5** et de l'énergie attractive V_a due aux forces de Van der Waals qui sont fonction de la distance entre les deux particules **figure 6 (11)**.

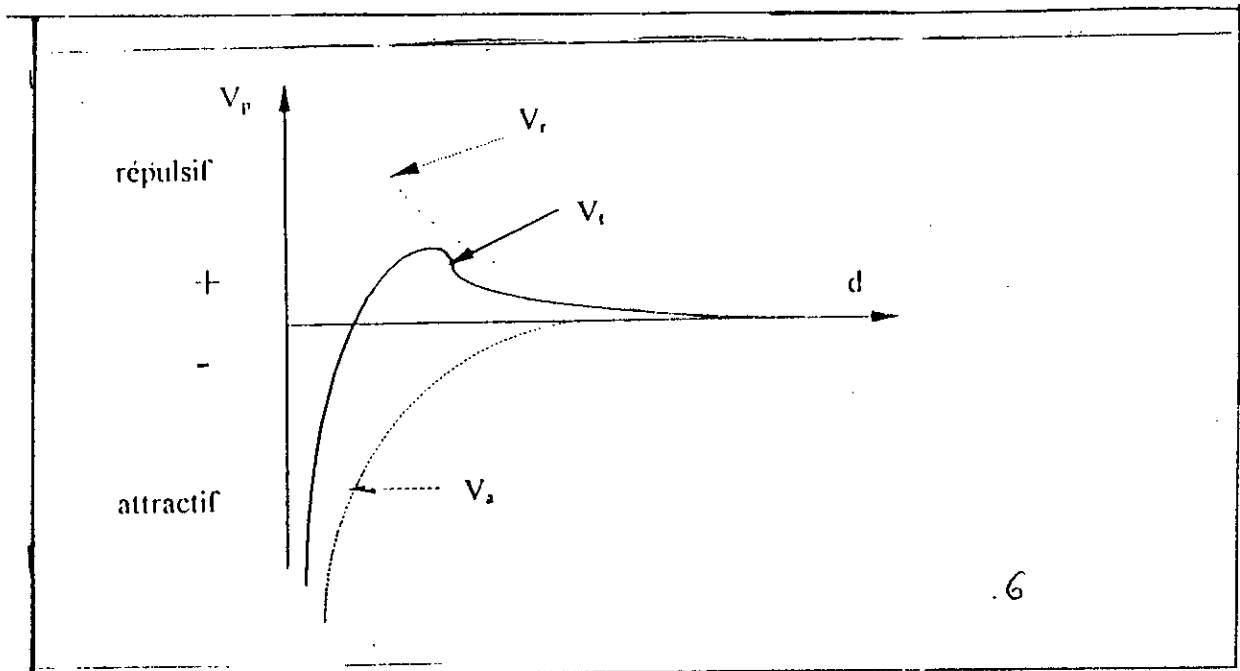
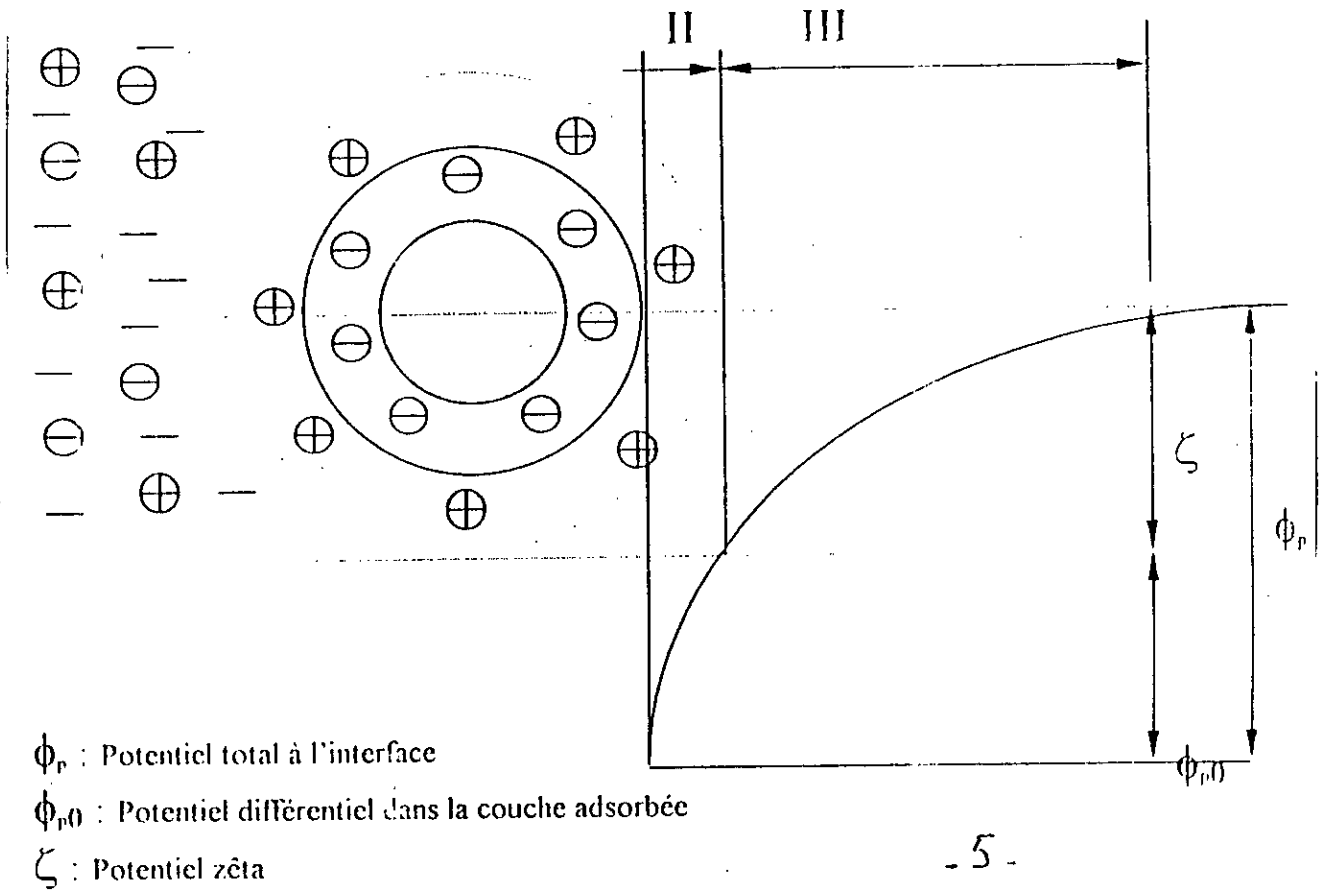
$$V_t = V_r + V_a$$

Les émulsions sont d'autant plus stables que le maximum relatif à l'énergie d'interaction totale sera élevé. Les forces de Van der Waals, étant liées à la nature même des gouttes ne peuvent être modifiées. C'est le potentiel ζ (potentiel au niveau de la surface de cisaillement) qui conditionne l'énergie totale de l'interaction et par conséquent la stabilité de l'émulsion. Dans les émulsions directes stabilisées par des tensioactifs ioniques, le signe de la charge des gouttelettes est celui de l'ion tensioactif (13).

Quant aux émulsions stabilisées par des tensioactifs non ioniques, ce sont des molécules de tensioactif qui fixent les molécules d'eau par liaison hydrogène au niveau de l'interface des gouttelettes d'huile dispersées.

Figure 5 : potentiel électrique de particules colloïdales

Figure 6 : énergie d'interaction entre deux particules colloïdales lipophiles



En dépit du rôle important de cette barrière électrique, la stabilité de l'émulsion ne peut pas être expliquée seulement par un effet de charge. Puisque la barrière énergétique existant entre les particules est le facteur qui détermine l'interaction particulaire, il est habituel d'évaluer celle-ci en terme d'énergie plutôt qu'en terme de forces en présence. L'énergie potentielle de répulsion V_r existant entre deux particules sphériques de même dimension, peut être calculée par l'équation suivante en fonction de la distance de séparation :

$$V_r = \frac{1}{2} \cdot a \cdot \epsilon \cdot \psi_0^2 \cdot \ln(1 + e^{-kh})$$

ψ_0 potentiel de Nernst des particules

ζ constante diélectrique du milieu

a rayon des particules

h distance entre les particules

$1/k$ épaisseur de couche diffuse de la double couche électrique; cette dernière valeur est calculé au moyen de l'équation de **Debye-huckel**

$1/k = (\epsilon \cdot K \cdot T / 4 \pi e^2 \sum n_i z_i^2)^{0.5}$ pour laquelle

ϵ constante diélectrique du milieu

k constante de boltzman

T température absolu

e charge électronique

n_i concentration de l'espèce ionique i dans la phase externe

z_i valence de l'ion i

L'examen de cette équation indique que plus la concentration en ions de la phase externe et la valence de ces derniers sont élevés, plus l'épaisseur de la couche diffuse est faible.

En pratique donc tout accroissement de la concentration en électrolytes dans la phase dispersante (substance active à caractère électrolyte, tampon ...) diminue l'épaisseur de la couche diffuse. Il en résulte une baisse de l'effet de répulsion interparticulaire et, par le fait même, une diminution de l'action protectrice contre l'agression et la coalescence des particules dispersées [14].

Etant donné l'influence prépondérante de la valence des ions il est clair que les effets se sont sentir pour des concentrations en électrolytes d'autant plus faibles que la valence des espèces ioniques concernées est élevée.

L'estimation de l'énergie de répulsion selon l'équation 1 s'effectue en tenant compte de la valeur du potentiel zêta ψ_z , qui peut être déterminé en mesurant la mobilité électrophorétique des particules dispersées et non de la valeur ψ_0 que l'on peut mesurer pratiquement.

L'énergie potentielle d'attraction, V_a existant entre deux sphères identiques peut être estimée par l'équation suivante :

$$V_a = - Aa / 12H \quad [9]$$

A constante d'Hamaker généralement comprise entre 10^{-13} et 10^{-12} ergs

a rayon des particules

H distance intermoléculaire

Si l'influence de la charge électrique des particules sur la stabilité physique des systèmes dispersés à la phase continue aqueuse est aisément admise, il n'en va pas de même pour les systèmes à phase dispersante huileuse (émulsion E/H)

On a cependant démontré l'existence d'une charge électrique à la surface des gouttelettes aqueuses dispersées dans ces systèmes.

Etant donné la valeur extrêmement faible du terme $\sum n_i (z_i)^2$ dans l'équation de DEBYE-HUCKEL, l'épaisseur de la couche diffuse $1/K$ est énorme dans le cas des émulsions E/H et dépasse de très loin la valeur de la distance séparant les particules les unes des autres. Il en résulte que la couche diffuse propre à chaque particule s'entremêle et que les effets de répulsion ne s'exercent plus comme dans le cas des émulsions H/E [11].

2-2-2 Configuration du film interfacial - Protection stérique :

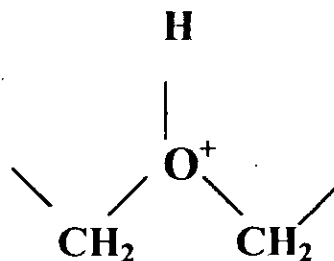
2-2-2-1- Stabilisation par les surfactifs non ioniques [13]

Les systèmes stabilisés par les surfactifs non ioniques sont généralement floculés lorsque la concentration en phase interne est suffisante pour créer un rapprochement des particules. Malgré cet état de rapprochement des gouttelettes, on n'observe pas de coalescence au cours du stockage lorsque les surfactifs utilisés sont bien choisis. La stabilité de telles émulsions est difficilement explicable par la théorie DLVO.

On a en effet remarqué que l'augmentation de la concentration en tensioactifs de même que l'accroissement de la longueur de la chaîne polyéthoxylée de leur molécules provoquent une

diminution du potentiel zêta électronégatif des gouttelettes des émulsions H/F due vraisemblablement à la formation d'ions oxonium le long de la chaîne oxyde d'éthylène figure 7 tout en améliorant la stabilité des systèmes étudiés (ELWORTHY et FLORENCE 1969).

Figure 7



Il faut donc conclure que, sans ces cas, la charge électrique des particules n'est qu'un facteur de stabilisation secondaire alors que la stabilisation stérique devient le facteur de stabilisation primordial (BECHER et COLL 1976).

Cet effet de stabilisation stérique n'entre en jeu que si les particules sont très proches les unes des autres lorsque les couches adsorbées de tensioactifs sont pratiquement en contact.

Cet état de rapprochement extrême produit notamment une répulsion due à l'effet du volume restrictif résultant du simple fait que deux chaînes polyéthoxylées ne peuvent occuper le même volume dans le même temps.

De plus, au fur et à mesure que les particules se rapprochent et que les couches adsorbées s'interpénètrent, la concentration locale en chaîne polyéthoxylée augmente en entraînant un accroissement de la pression locale et qui donne une répulsion.

On comprend dès lors aisément que la conformation des chaînes polyéthoxylées (degré de polymérisation, état de solvation et d'extension) de même que les facteurs qui peuvent l'influencer (concentration en électrolytes, nature de celui-ci, qualité du solvant, température) déterminent directement la stabilité des émulsions formulées avec des surfactifs non ioniques. La propriété qu'on ces émulsifs de former une structure cohésive autour des gouttelettes dispersées est en grande partie responsable de leur pouvoir stabilisant. [14]

Cette propriété dépend étroitement de leur nature chimique et est exaltée si un mélange d'émulsifs est utilisé de préférence à un seul émulsif.

2-2-2-2- Stabilisation par les macromolécules [11]

De très nombreux travaux ont montré qu'une véritable enveloppe rigide se forme autour des gouttelettes huileuses lorsque le liquide dispersant aqueux renferme en solution des macromolécules comme des gommes ou des protéines.

SHOTTON et COLL ont démontré l'existence d'un film multicouches rigide à propriété viscoélastique à l'interface huile-eau, lorsque des hydrocolloïdes tels que la gomme arabique, la gélatine sont utilisés comme stabilisateurs d'émulsion.

Les auteurs précités ont montré que la première couche de gomme arabique qui se dépose à l'interface est adsorbée de manière irréversible, alors que les couches ultérieures peuvent être enlevées par lavages successifs. L'épaisseur du film formé par cet hydrocolloïde à l'interface paraffine liquide-eau a été estimée à $0.15\mu\text{m}$ [8]

De l'ensemble des travaux entrepris dans le domaine, on peut conclure que la stabilité des émulsions dépend principalement de la cohérence, de la rigidité et de l'élasticité du film interfacial.

Il faut également signaler que les hydrocolloïdes contribuent à la stabilisation des émulsions par d'autres mécanismes que ceux liés à la formation du film interfacial, ces mécanismes sont l'augmentation de la viscosité du milieu dispersant et la formation d'agrégats par adsorption d'une même macromolécule à la surface de particules voisines qui sont ainsi reliées entre elles par des ponts hydrocarbonés.

2-2-2-3-Stabilisation par des solides finement divisés [19]

Une stabilisation efficace à l'encontre du phénomène de coalescence peut être obtenue par l'emploi de solides finement divisés comme agents émulsifs. Pour pouvoir agir comme émulsif, les solides doivent être caractérisés par une taille particulière nettement inférieure à la taille des gouttelettes et posséder des propriétés de mouillage telles que leurs particules se rassemblent préférentiellement à l'interface entre les deux liquides.

Dans un système ternaire huile-eau-solide, la distribution des particules solides à l'interface huile- eau dépend de la relation qui existe entre les trois tensions interfaciales en présence :

- tension interfaciale entre le solide et l'eau γ_{se}
- tension interfaciale entre le solide et l'huile γ_{sh}
- tension interfaciale entre l'eau et l'huile γ_{eh}

Trois situations peuvent se présenter

Si $\gamma_{sh} > \gamma_{eh} + \gamma_{se}$ le solide est entièrement suspendu dans la phase aqueuse

Si $\gamma_{se} > \gamma_{eh} + \gamma_{sh}$ le solide est entièrement suspendu dans la phase huileuse

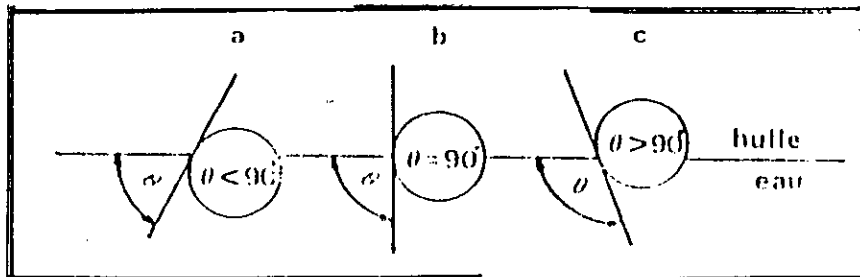
Si $\gamma_{ch} > \gamma_{sc} + \gamma_{sh}$ ou si aucune des trois tensions interfaciales n'est plus grande que la somme des deux autres, le solide se concentre à l'interface huile-eau.

Dans ce cas, une modification de l'équation de Young peut être appliquée pour déterminer la matière dont les particules solides sont mouillées par les liquides :

$$\gamma_{sh} - \gamma_{sc} = \gamma_{ch} \cos \theta$$

θ : angle de contact

si $\gamma_{sc} < \gamma_{sh} \cos \theta$ est positif et $\theta < 90^\circ$, la particule solide est suspendue en majeure partie du côté aqueux et l'émulsion produite est généralement de type H/E cas de la figure 8



si $\gamma_{sh} < \gamma_{sc} \cos \theta$ est négatif et $\theta > 90^\circ$ la particule solide est suspendue en majeure partie dans l'huile et l'émulsion produite est généralement de type E/H (fig. 8).

Une troisième possibilité existe théoriquement : $\gamma_{sc} = \gamma_{sh} \cos \theta = 0$ et $\theta = 90^\circ$ la particule solide est généralement mouillée par l'huile et par l'eau. [16].

Plus les particules solides sont finement divisées (taille colloïdale), plus leurs propriétés émulsives augmentent. Ceci explique pourquoi des oxydes ou des hydroxydes fraîchement précipités et hydratés donnent de meilleurs résultats que les mêmes produits à l'état sec.

Le tableau suivant peut être utilisé comme guide schématique des techniques d'amélioration de la stabilité d'une émulsion. On y établit une progression dans la complexité directement liée aux phénomènes physiques mis en jeu [20].

Recours technique	Applicable à	Phase continue	Méthode
Stabilisation par répulsion stérique	Problème de floculation	Huile ou eau	Doter les gouttelettes d'une couronne : - de polymères amphiphiles partiellement adsorbés, il y a un avantage certain à recourir à un hétéropolymère statistique dont l'un des motifs se trouve en bon solvant dans la phase continue. Cet état solvato est le meilleur garant d'une protection efficace contre la floculation (répulsion de solvation). - de cristaux liquides

			<p>- de particules solides : talc, nacre Micronésie</p> <p>A noter : il faut faire attention à l'effet de déplétion qui peut aggraver la floculation alors même que l'on cherche à l'éviter. Ne pas utiliser de polymères ne s'adsorbant pas et restant sous forme de pelote dans la phase continue.</p> <p>La même remarque vaut pour la concentration en tensioactifs dans la phase continue, qui ne doit pas aboutir à la formation d'agrégats micellaires (les micelles peuvent induire une floculation par déplétion).</p>
Stabilisation rhéologique	Problème de floculation et /ou de sédimentation	Huile ou eau	Augmenter la viscosité de la phase continue (polymères viscosifiants, tensioactifs)
Stabilisation par répulsion électro-cinétique	Problème de floculation	Eau ou solvant de constante diélectrique élevée uniquement	<p>Doter les gouttelettes d'une double couche ionique (théorie DLVO)</p> <ul style="list-style-type: none"> - en utilisant des tensioactifs ioniques ou ionisables (charge dépendante du pH) - en adsorbant des polymères comportant des sites ionisables. <p>Dans chacun de ces cas ; il est utile de réaliser des mesures du potentiel zêta (charge de gouttelettes mesurée au plan de cisaillement hydrodynamique) par électrophorèse pour optimiser la charge de surface. On obtient une valeur du potentiel zeta de l'ordre de 60mV (en valeur absolue) garantissant totalement contre la floculation.</p> <p>Il faut faire attention cependant à la salinité de la phase continue, la répulsion de la double couche très rapidement réduite si la force ionique est augmentée.</p>
Stabilisation par contrôle de l'élasticité	Problème de coalescence	Huile ou eau	<p>Ne pas pénaliser l'élasticité des films minces séparant les gouttelettes en cas de floculation ou de crémage/sédimentation, ou lors des chocs induits par agitation brownienne :</p> <ul style="list-style-type: none"> - éviter l'utilisation de tensioactifs montrant une cinétique d'échange rapide entre zone interfaciale et phase polaire ou phase grasse. l'idéal est de pouvoir compter sur des tensioactifs s'adsorbant et se désorbant très lentement, tel que des protéines ou certains tensioactifs glycérolés. <p>La cinétique d'échange peut être évaluée en réalisant des mesures par tensiométrie dynamique avec un appareil à profit de goutte</p> <ul style="list-style-type: none"> - minimiser la concentration des tensioactifs

			dans la phase dispersée.
Stabilisation par contrôle de la courbure et de la rigidité	Problème de coalescence	Huile ou eau	Rechercher la valeur HLB optimale pour différents types chimiques par la technique classique qui consiste à réaliser plusieurs émulsions et à mesurer leur cinétique de démixtion. Il n'existe malheureusement pas de règles claires pour s'orienter dans le choix des types chimiques. C'est une affaire d'expérience.

2-3 Les formes d'instabilité présentées par les émulsions : [8]

2-3-1 Le mûrissement d'Ostwald :

Le mûrissement d'Ostwald dépend d'une part de la granulométrie et d'autre part de la surpression de Laplace. A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille on observe généralement une granulométrie se rapprochant d'une distribution log-normal. Dans chaque classe de taille existe donc une surpression de Laplace différentes, plus grande pour les faibles tailles. L'existence de cette surpression implique que le potentiel chimique dans les petites gouttes est plus élevé que dans les grosses gouttes; le retour vers l'équilibre thermodynamique s'accompagne donc d'un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue [14]. Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène constitue le mûrissement d'Ostwald.

Le mûrissement d'Ostwald est en pratique peu gênant dans la plupart des émulsions fabriquées. Lorsque cette modification de granulométrie est un handicap, il est nécessaire de minimiser la solubilité dans la phase continue des molécules qui constituent la phase dispersée (inhibition du transport de matière) ou de diminuer l'énergie interfaciale (diminution de la surpression de Laplace).

Il faut noter que des phénomènes identiques peuvent se produire lorsque des gouttes de compositions différentes sont en présence, par exemple suite au mélange de deux émulsions: on parle alors de mûrissement compositionnel. Le résultat étant une identité de composition de toutes les gouttes de l'émulsion finale [7].

2-3-2- La floculation [11]

Quelquefois les gouttelettes formées ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper pour former des grappes. Ce phénomène, appelé floculation est

souvent précurseur de la sédimentation des grappes ainsi formées. La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, dont l'origine est une compétition entre agitation thermique et force de Van der Waals. Les gouttelettes d'une émulsion sont en effet animées d'un mouvement brownien, qui induit des chocs entre gouttelettes. Si une interaction attractive suffisante existe entre les gouttes ainsi mises en contact, elles restent associées. La réunion des gouttelettes en floccule ou agrégats constitue l'étape ultime de l'instabilité pour les dispersions colloïdales.

Un cas particulier d'agrégation des gouttelettes a été mis en évidence par Shotton et Davis (1968) dans les émulsions d'huile de paraffine dans l'eau stabilisées par les savons. Dans ce cas, il fut démontré que l'agrégation produite ne peut pas être expliquée par la théorie DLVO mais bien par la formation de liens hydrophobes entre les particules.

Selon la théorie de COCKBAIN (1952), il peut se former une couche bi-moléculaire d'émulsif à l'interface huile eau pour des concentrations en savon supérieures à la cmc (concentration micellaire critique) [9].

La surface des particules devient hydrophobe et l'agrégation a lieu par formation de liens hydrophobes entre les particules.

Lorsque la concentration en émulsif est augmentée dans le milieu, les molécules de savons s'organisent en micelles, qui provoquent la disparition des liens hydrophobes et la désagrégation des gouttelettes dont la surface redevient hydrophile.

Ce type d'agrégation dépend donc essentiellement de la concentration en émulsif dans le milieu et atteint un stade maximum pour une concentration particulière en savon.

2-3-3- Sédimentation et crémage : [11]

Sédimentation et crémage sont le résultat du même phénomène dont le moteur est la pesanteur parce que le système est nécessairement en équilibre cinétique, une goutte de phase dispersée est animée d'un mouvement brownien induit par les molécules de solvant, la quantité de mouvement étant conservée lors des chocs solvant-particule. La même goutte est soumise au champ de pesanteur terrestre, qui tend à imposer un mouvement vers le bas si la goutte est plus dense que la phase continue ou vers le haut dans le cas contraire cette compétition entre agitation brownienne et pesanteur aboutit à une hétérogénéité de l'émulsion laissée sans agitation : si l'on place à une hauteur h par rapport au bas de la cuve, le nombre de gouttes par unité de volume $C(h)$ est donné par la traditionnelle distribution de BOLTZMANN :

$$C(h) = C(0) \exp[-\Delta\rho V g h / KT] \quad [8]$$

Avec :

$C(h)$ nombre de particules par unité de volume à la hauteur h (cm^{-3})

$C(0)$ nombre de particules par unité de volume à la hauteur $h=0$ (fond de cuve) (cm^{-3})

$\Delta\rho$ différence de masse volumique entre phase dispersée et phase continue (mg/cm^3)

V volume des particules (m^3)

g accélération due à la pesanteur terrestre $g = 9,80 \text{ m/s}^2$

h hauteur dans la cuve de stockage (m)

K constante de Boltzmann (J/K) $K = 1,38066 \cdot 10^{-23}$

T température absolue (K)

Considérons le cas d'une émulsion eau dans l'huile E/H laissée au repos, la concentration en goutte risque de diminuer avec la hauteur à la manière d'une exponentielle décroissante. Si le volume V des gouttes est très important, la majorité des gouttelettes sera rassemblées au bas de la cuve de stockage, et l'on pourra alors observer un culot de sédimentation. Si l'on avait considéré une émulsion huile dans l'eau H/E, la loi de distribution serait identique, mais l'on observerait une accumulation de gouttelettes dans la partie supérieure de la cuve de stockage : on parle alors de crémage. C'est exactement ce phénomène qui intervient dans le lait frais et qui laisse apparaître une épaisse couche de crème [10]. L'homogénéisation du lait consiste à réduire le volume des gouttes de lipides stabilisées par des protéines, de manière à favoriser l'agitation brownienne au détriment de la pesanteur.

Considérons maintenant la vitesse de sédimentation v d'une particule de rayon r , de masse m plongée dans une phase continue de viscosité η , cette particule étant soumise à une force due au champ de pesanteur :

$$F = m \cdot g$$

Sa vitesse de déplacement va augmenter du fait des frottements de la particule sur le fluide constituant la phase continue. Une résistance visqueuse se développe, proportionnelle à la vitesse de la particule :

$$r = 6\pi\eta r v \text{ (loi de Stokes)}$$

Lorsque les deux forces se compensent, la particule atteint sa vitesse limite qui est la vitesse de sédimentation :

$$V = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta} \quad [11]$$

V vitesse de sédimentation (m/s)

M masse apparente des particules (kg)

η viscosité de la phase continue (poise)

$\Delta\rho$ différence de masse volumique entre particule et phase continue (mg/cm^3)

r rayon des particules(m)

2-3-4 coalescence (cassure).

Floculation , sédimentation et crémage sont des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la redispersion). Ce n'est pas le cas de la coalescence , qui est le phénomène de dégradation ultime des émulsions. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion : deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, la phase dispersée démixte, et l'on revient au système diphasique de départ (fig. 9).

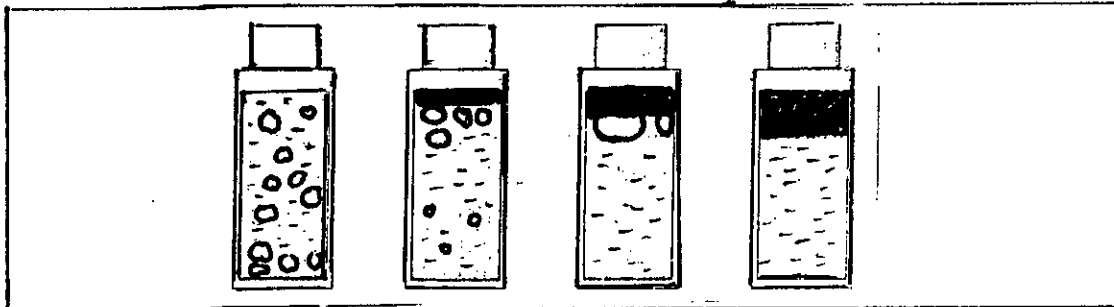


Figure 9 : coalescence d'une émulsion huile dans l'eau

Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des gouttes placent le système dans une situation a priori favorable à la coalescence. Les mécanismes intimes de la coalescence sont encore mal connus, mais la physique des films minces (séparant deux gouttes en contact) est un domaine actif de la recherche contemporaine.

La cinétique de la coalescence lente traduit les détériorations ultérieures de l'émulsion. elle est généralement de premier ordre et varie fortement suivant le degré de finesse qui caractérise l'émulsion au moment où l'équilibre à l'interface est atteint. Plus les particules sont fines à ce stade, plus l'émulsion est stable à la conservation (ROWE 1965).

La diffusion moléculaire .. été évoquée pour la première fois par HIGUCHI et MISRA (1962) en tant que processus possible de dégradation des émulsions.

Cette théorie est basée sur le fait que les très petites particules présentent des propriétés physiques différentes des particules plus grosses et notamment une solubilité plus importante.

Pour le cas d'une gouttelette d'huile dispersée dans l'eau, on peut écrire : [13]

$$C_r = C_{00} \exp. (2\gamma M / r RT \rho)$$

C_r solubilité d'une particule de rayon r

C_{00} solubilité d'une particule de rayon infini

γ tension interfaciale

M poids moléculaire de l'huile

ρ densité de l'huile

si l'on assume que γ et ρ sont constants même pour de très petites particules, l'équation devient :

$$C_t = C_{t0} \exp. K/r$$

A cause de leur plus grande solubilité, les très petites particules (0,05- 0,5 μ m) deviennent thermodynamiquement instables comparativement aux particules plus grosses. Elles tendent donc à se dissoudre dans le milieu dispersant tandis que les plus grosses grandissent à leur dépend [11].

Le processus de diffusion moléculaire ne requiert donc pas un contact rapproché entre les particules contrairement au phénomène de coalescence.

3-Stabilité des suspensions:

3-1 Introduction:

Les facteurs qui régissent la stabilité physique des suspensions sont essentiellement les mêmes que ceux qui ont été envisagés pour expliciter la stabilité physique des émulsions. Les méthodes mises en œuvre pour stabiliser les suspensions ne sont cependant pas toujours identiques à celles que l'on utilise pour la préparation des émulsions.

3-2 Mouillabilité [8]

Un premier signe d'hétérogénéité peut apparaître dès l'introduction de la phase solide dans la phase liquide par suite d'un mauvais mouillage des particules par le véhicule dispersant. Ce mouillage défectueux peut aller jusqu'à provoquer la flottaison des particules solides à la surface du liquide lorsque la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} , est supérieure à la tension interfaciale solide air γ_{sa} .

Dans ce cas, l'air qui adhère à la surface des particules ne peut être expulsé par le liquide et confère au solide une densité apparente inférieure à la densité du liquide. Ce phénomène se produit notamment lors de l'incorporation de substances hydrophobes à un milieu aqueux (exemples : sulfamide, soufre) ou lors de l'introduction de substances hydrophiles dans un milieu huileux (exemple: oxyde de zinc). Il n'a pas lieu lors de la préparation de suspensions aqueuses de produits hydrophiles (sous-nitrate de bismuth) ou inversement de suspension huileuse de produit hydrophobes.

Le phénomène de flottaison peut être visualisé de la manière suivante:

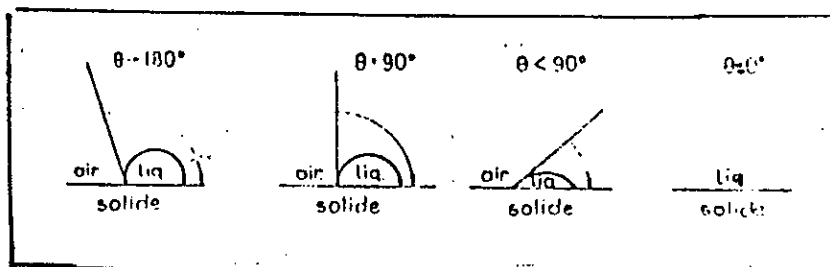
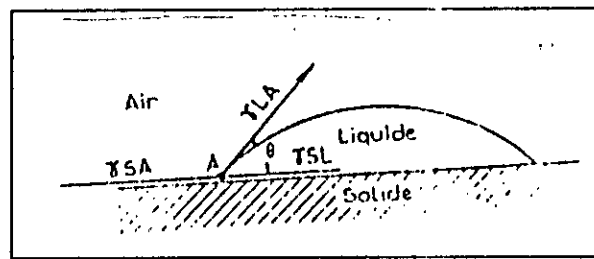


Figure 10 : phénomène de flottaison

Cette figure indique que le mouillage des particules solides par le liquide dispersant est d'autant plus mauvais que l'angle de contact θ formé entre la surface du solide et la tangente de la gouttelette liquide est grand.

Dans un système ternaire (gaz- solide- liquide) tel que celui ci, le point A (Figure 11) est soumis à l'action de trois tensions interfaciales: liquide-air, solide-liquide et solide-air.

Figure 11 :



A l'équilibre, le point A est immobile, c'est à dire que:

$$\gamma_{sa} = \gamma_{sl} + \gamma_{la} \cdot \cos \theta \quad (1) \text{ ou}$$

γ_{sa} = tension interfaciale solide-air

γ_{sl} = tension interfaciale solide-liquide

γ_{la} = tension interfaciale liquide air

θ = angle de contact

d'après la loi de DUPRE

$$W_{sl} = \gamma_{sa} + \gamma_{la} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

ou W_{sl} est le travail d'adhésion entre le solide et le liquide, c'est-à-dire le travail requis pour séparer 1cm^2 d'interface solide-liquide et former deux interfaces solide-air et liquide-air. En remplaçant, dans l'équation (2), γ_{sa} par sa valeur dans l'équation (1), on obtient :

$$W_{sl} = \gamma_{la} - \gamma_{sl} + \gamma_{la} \cos \theta \quad (3)$$

$W_{sl} = \gamma_{la}(1 + \cos \theta)$ équation de YOUNG

Si $W_{sl} = \gamma_{la} \cdot \cos \theta = 0$, $\theta = 90^\circ$

Si $W_{sl} < \gamma_{la}$, $\theta > 90^\circ$

Si $W_{sl} \geq 2 \gamma_{la}$, $\cos \theta \geq 1$ et $\theta = 0^\circ$ ou négatif

De cette équation, on peut déduire que tout additif qui provoque une diminution de la tension superficielle du liquide diminue la valeur de l'angle de contact et facilite le mouillage du solide.

Le mouillage complet des particules n'est réalisé que lorsque la tension interfaciale solide-liquide devient inférieure à la tension interfaciale solide-air sur toute l'étendue de l'interface solide-liquide.

La quantité de surfactif nécessaire pour atteindre ce but dépend donc de la valeur de la surface spécifique du produit à disperser [9]. Plus celle-ci est élevée, plus la quantité d'agent tensioactif à ajouter est importante. Cependant la quantité de surfactif à utiliser est critique et influence fortement la stabilité physique des préparations.

3.3 Sédimentation [10]

Si le phénomène de flottation ne se produit pas dans tous les cas, le processus de sédimentation, par contre, peut être considéré comme général.

C'est en effet une tendance naturelle pour des particules dispersées, dont la densité est généralement supérieure à la densité du milieu dispersant, de sédimenter sous l'action de la pesanteur [8].

HIGUCHI (1958) a appliqué l'équation de **Kozeny** aux suspensions concentrées en considérant que le phénomène de sédimentation peut être interprété comme étant de la phase externe liquide à travers un lit poreux constitué par la phase interne solide.

L'équation de **KOZENY** adapté à la sédimentation devient:

$$V = \Delta\rho \cdot g \cdot \varepsilon^3 / K\eta s_v^2 (1-\varepsilon) \quad (5)$$

dans laquelle:

- V vitesse de sédimentation
- $\Delta\rho$ différence entre les densités des deux phases
- g constante de gravité
- K constante de **KOZENY** = 5
- η viscosité du liquide dispersant
- S_v surface spécifique (cm^2/cm^3)
- ε facteur de porosité de la couche solide.

$1-\varepsilon$ volume de la phase interne

Pour des suspensions où les particules seraient toutes sphériques et identiques, l'équation devient:

$$V = \Delta\rho g r^2 \varepsilon^3 / 9 K\eta (1-\varepsilon)$$

dans laquelle r est le rayon des particules.

Si les équations de Stokes et de Kozeny sont fondamentalement différentes quant à l'interprétation physique et à la prévision du phénomène de sédimentation, elles présentent cependant des points de similitude sur lesquelles le formulateur peut exercer son action, à savoir la différence entre les densités des deux phases, la dimension des particules et la viscosité du milieu dispersant [11].

L'adaptation du premier de ces paramètres, qui est la base de certaines réalisations industrielles ne semble pas présenter de difficulté lorsque le principe actif à disperser possède une densité peu élevée. Puisque la taille des particules influence fortement la vitesse de sédimentation, il paraît logique de la réduire autant que possible par broyage du principe actif avant ou lors de la mise en suspension [19].

L'augmentation de la surface spécifique qui en résulte est responsable de l'accroissement des réactions physico-chimiques entre les particules et le milieu dispersant ainsi que de l'augmentation de la résorption.

3-4 Suspensions défloculées et suspensions floculées : [8]

La flottation des particules est l'expression visible et exaltée des interactions particulières qui se produisent en milieu liquide. Lorsque les particules de principes actifs hydrophobes sont introduites dans un milieu aqueux ou lorsque des particules de principes actifs hydrophiles sont placées dans un milieu non polaire, ces particules sont fortement floculées.

En raisonnant à partir de l'équation générale : $E = \gamma_{sl} \Delta s$ pour laquelle γ_{sl} représente la tension interfaciale solide-liquide, on s'aperçoit que, comme pour les émulsions, l'énergie libre de surface d'une suspension est d'autant plus élevée que γ_{sl} est grand.

Puisque les particules hydrophobes (hydrophiles) sont caractérisées par une valeur élevée de γ_{sl} lorsqu'elles sont introduites dans un milieu aqueux (non polaire), le système qui résulte de cette introduction est thermodynamiquement instable parce que hautement énergétique. Il tend vers la stabilité en abaissant son énergie libre de surface par diminution de la surface de contact entre les deux phases [9].

Dans le cas des suspensions, il ne peut y avoir de coalescence des particules, aussi la réduction de la surface de contact consiste-t-elle en la formation d'agrégats compacts qui donnent un aspect granuleux aux sédiments (floculation trop poussée) [14].

Au fur et à mesure que l'on abaisse la valeur de γ_{sl} par exemple par l'addition d'un tensioactif approprié, l'énergie libre de surface diminue et le système a de moins en moins tendance à réduire la surface interfaciale par agrégation particulière. Lorsque la totalité de la surface des particules est recouverte par les molécules de surfactif, les particules sont complètement individualisées et tous les agrégats ont disparu. On obtient ce que l'on appelle une suspension défloculée qui, physiquement, correspond à un état colloïdal stable.

Dans les suspensions défloculées, les particules solides sont dispersées individuellement, leur sédimentation dépend des paramètres de formulation repris dans l'équation de STOKES.

Les plus grosses particules sédimentent plus rapidement que les moyennes qui elle-même sédimentent plus rapidement que les petites [12].

Ces dernières restent donc plus longtemps dans la partie supérieure de la préparation et parfois indéfiniment si elles sont de très petites tailles et soumises au mouvement Brownien en créant une zone opalescente au dessus du sédiment. Lorsque la sédimentation est pratiquement terminée, on obtient des sédiments de faible volume, très difficiles à redisperser même par agitation énergétique.

Ce phénomène, dénommé caking, provient de l'accomplissement de la sédimentation particule par particule avec empilement et expulsion, sous l'action de la pesanteur, du liquide dispersant.

Le contact étroit ainsi créé entre les particules favorise l'établissement de liens physiques ou chimiques qui conduisent à la formation de sédiments durs.

Notons que l'état défloculé peut également être obtenu grâce à la présence d'une charge électrique à la surface des particules.

Dans les suspensions floculées, les particules sont liées entre elle pour former des flocules ou agrégats qui sedimentent à une vitesse déterminée par leur taille et leur porosité [17].

Les plus petites particules faisant partie des agrégats au même titre que les plus grosses, il n'existe plus de zone opalescente au dessus de la surface du sédiment mais un liquide clair. Ces flocules contiennent le plus souvent du liquide dispersant et occupent un volume important. Cette particularité conduit à la formation de sédiments poreux, volumineux, facilement redispersables, au sein desquels il n'y a pas d'empilement générateur de caking. Physiquement, l'état floculé correspond à un état colloïdal instable.

3-5 Volume de sédimentation [17]

Lors de la sédimentation des particules dans les suspensions défloculées, on observe la formation progressive du sédiment sur le fond du récipient.

Au contraire, dans les suspensions floculées, on obtient la séparation progressive et nette qui s'effectue entre le liquide surnageant clair et la couche supérieure de la phase solide.

On appelle subsidence cette forme de sédimentation particulière qui caractérise les suspensions floculées.

La détermination du volume des sédiments obtenus lors du stockage continu a un aspect important de l'évaluation des suspensions floculées car elle permet de connaître le degré de floculation.

On exprime généralement le phénomène de sédimentation en utilisant la valeur du rapport :

Hauteur ultime du sédiment / hauteur originale de la préparation , à un temps donné soit :

$$f = H_u / H_0$$

DINTERFASS (1959) utilise le même rapport mais exprimé en volume soit $f = V_u / V_0$ grâce auquel il peut déterminer le degré de floculation β [6].

Pour cette détermination , on mesure d'abord le rapport $f = V_u / V_0$ de la suspension floculée puis le rapport $f_{00} = V_{00} / V_0$ de la même préparation complètement défloculée où V_{00} représente le volume ultime occupé par le sédiment de la préparation défloculée lorsque la sédimentation est terminée. De ces mesures , on déduit le degré de floculation :

$$\beta = f / f_{00}$$

DINTERFASS distingue trois types de sédiments floculés :

$$f = 1 \quad (V_u = V_0)$$

$$f < 1 \quad (\text{valeur usuelle})$$

$f > 1$ dans le cas où, par dilution à l'aide de véhicule dispersant, le sédiment formé occupe un volume supérieur au volume original de la préparation avant dilution.

Lorsqu'une interaction particulaire est suffisante pour maintenir deux particules unies pendant un certain temps, on dit qu'il s'est créé un lien entre ces deux particules. On appelle nombre de coordination d'une particule le nombre de particules avec laquelle elle a formé des liens.

Qualitativement, une valeur faible de β traduit un nombre de coordination élevé tandis qu'une valeur intermédiaire de β indique une distribution large des nombres de coordination et qu'une valeur élevée de β s'obtient dans le cas d'un petit nombre de coordination.

C'est cette dernière situation qui doit être recherchée autant que possible lors des essais de formulation.

3-6 Croissance des cristaux : polymorphisme [9]

L'efficacité de la presque totalité des principes actifs délivrés en suspensions dépend de la taille de leurs particules. Il convient dès lors ,de choisir les paramètres de fabrication qui permettent d'obtenir la préparation la plus présentable.

La croissance d'un cristal n'est possible que si la concentration de la substance dans la solution qui se trouve directement à son contact est supérieur à sa solubilité. La croissance des cristaux, qui conduit à une modification de la distribution granulométrique des particules, peut aussi changer les propriétés thérapeutiques d'un médicament.

De plus , elle peut altérer profondément les propriétés physiques des suspensions, notamment en modifiant les propriétés d'écoulement en diminuant la facilité des préparations parentérales et favorisant la formation de sédiment dur [22].

Pour favoriser la stabilité de la suspension et diminuer ainsi la croissance des particules, on a recours à l'incorporation d'agents tensioactifs ou de macromolécules. Ces additifs sont adsorbés préférentiellement à la surface des particules et empêchent le dépôt progressif de substance sur les cristaux lorsque la solution environnante devient sursaturée.

L'augmentation de la viscosité du milieu produite par l'addition de macromolécules contribue également à diminuer la vitesse de croissance des cristaux.

3-7 Techniques de stabilisation des suspensions

3-7-1 Stabilité par floculation ou coagulation des particules

3-7-1-1 Floculation ou coagulation par les électrolytes [14]

L'addition d'électrolytes de signe contraire à la charge électrique des particules provoque une diminution du potentiel zêta de ces dernières et abaisse l'énergie de répulsion interparticulaire.

Afin d'obtenir des agrégats lacunaires, le formulateur s'efforce d'obtenir la floculation des particules au minimum secondaire par addition contrôlée d'électrolytes.

A cet effet la détermination du zêta potentiel des particules et de ses variations en fonction de l'addition de concentrations croissantes d'électrolytes constituent une excellente méthode de recherche de l'état floculé optimum lorsqu'elle est couplée à une étude de sédimentation.

Le potentiel zêta d'une particule est calculé à partir de la mesure de la vitesse de migration de cette particule dans un dispositif d'électrophorèse, grâce à l'équation de **HELMOLTZ SMOLUCHOWSKI**

$$Z = 4\pi\eta V \cdot 9 \cdot 10^3 / \epsilon E$$

Pour laquelle :

Z	potentiel zêta (millivolts)
ϵ	constante diélectrique du milieu
η	viscosité du milieu (p)
v	vitesse de migration de la particule ($\mu\text{m}/\text{sec}$)
e	gradient de potentiel entre deux électrodes (volts/cm)

Divers appareillages ont été commercialisés en vue d'effectuer ce type de mesure.

Un inconvénient de la méthode de floculation par les électrolytes est la formation d'agrégats compacts contenant un grand nombre de particules [8].

Afin de produire et de maintenir la formation d'agrégats à un nombre de coordination faible, il est nécessaire que le nombre des interactions soit limité et que tout réaménagement de la structure particulaire après la floculation soit aussi limité que possible.

Afin de ne pas obtenir une floculation brutale, avec production d'agrégats à nombre de coordination des particules élevé, il est avantageux de permettre l'adsorption de macromolécules hydrophiles à la surface des particules avant de procéder à l'addition de l'électrolyte floculant.

3-7-1-2 Floculation par les agents tensioactifs [10]

Les agents tensioactifs ioniques peuvent agir comme les électrolytes pour modifier le potentiel zêta des particules. Dans un premier stade d'addition, l'adsorption spécifique de surfactifs ioniques de signe contraire à la charge des particules réduit le potentiel zêta et permet la coagulation. L'addition de concentrations supplémentaires et croissante annule le potentiel zêta puis finalement provoque l'apparition d'une charge de signe opposé à la charge primitive des particules. Cette charge, si elle est suffisamment importante, conduit à la défloculation. Les surfactifs peuvent également conduire à la stabilisation stérique des systèmes en reliant des particules par un mécanisme similaire à celui des polymères macromoléculaires (la floculation contrôlée peut également être effectuée en ajoutant d'emblée une quantité suffisante d'agent tensioactif pour que la préparation obtenue soit parfaitement dispersée et floculée, puis en annulant partiellement l'action du surfactif en faisant entrer celui-ci dans un complexe insoluble).

3-7-1-3 Floculation par les liquides [21]

L'eau est utilisée depuis longtemps pour empêcher la formation de sédiments durs dans les peintures à liquide dispersant lipophile. Ce type d'action floculante sur des particules hydrophiles dispersées dans un milieu polaire s'explique par le fait que les faibles quantités d'eau ajoutées sont collectées par les particules. De cette manière, lorsque deux ou plusieurs particules se touchent, le film aqueux se place entre elles pour former un pont liquide qui augmente la surface de liaison interparticulaire.

La floculation qui s'ensuit provoque une augmentation importante de la viscosité de structure des préparations.

D'après des études d'HIESTAND (1964), des particules hydrophobes, dispersées en milieu aqueux, pourraient être floculées selon un mécanisme similaire par addition de faibles quantités d'un liquide hydrophobe aux préparations [23]. Il a été démontré que le taux d'humidité des principes actifs destinés à être dispersés dans un véhicule huileux doit être

sévèrement contrôlé afin de garantir la constance des caractéristiques des suspensions d'un lot de fabrication à l'autre.

Cette recommandation est également à prendre en considération lors de la fabrication de suppositoires à base d'excipients gras, des difficultés de coulée peuvent en effet résulter d'une floculation trop importante des principes actifs en suspension.

3-7-1-4 Floculation par des polymères [24]

La floculation des particules par addition contrôlée de surfactifs peut être avantageusement complétée, dans le cas des suspensions aqueuses par l'association de polymères hydrophiles utilisés pour leur propriétés viscosifiantes.

Ces polymères possèdent une structure moléculaire caractérisée par la présence périodique de groupements fonctionnels ayant une activité différente de celle du reste de la molécule. Ces polymères possèdent une structure moléculaire caractérisée par la présence périodique de groupements fonctionnels ayant une activité différente de celle du reste de la molécule.

Ces groupements peuvent s'adsorber sur une particule solide pour former des points d'ancrage multiples dont la probabilité de suppression simultanée par le mouvement thermique est faible même si l'énergie d'interaction entre des groupements et la surface de l'adsorbant est peu élevée. La configuration « train boucle » de ces molécules flexibles permet l'adsorption d'une même molécule à la surface de particules voisines qui sont ainsi reliées entre elles par des ponts hydrocarbonés.

L'adsorption de ces polymères est également à l'origine de la protection contre une floculation trop poussée, caractérisée par des nombres de coordination élevés des particules, grâce à l'encombrement stérique créé autour des particules solides par des macromolécules solvatées.

Les parties de particule couvertes par les macromolécules adsorbées sont en effet protégées contre toute possibilité de liaison avec des portions de surface couvertes de particules voisines.

Ces deux modes d'action antagoniste des polymères hydrophiles s'exercent simultanément et sont propres à l'obtention d'un état de floculation idéal puisqu'ils contrôlent tous deux le nombre de coordination moyen des particules et par le fait même, la structure des flocules.

La nature du solvant joue un rôle important dans ce type de floculation car elle détermine l'extension des molécules de polymère et influence leur adsorption sur les surfaces solides. De ce qui précède, on peut déduire qu'une grande partie du pouvoir stabilisant des polymères

hydrophiles est due à leur action floculante et pas seulement à l'augmentation de la viscosité du véhicule dispersant qu'ils occasionnent.

Le degré de floculation des particules dépend étroitement de l'importance du phénomène d'adsorption des molécules du polymère [20].

Lorsqu'un agent mouillant est utilisé dans la formulation, l'adsorption du polymère dépend du degré de couverture des particules par les molécules de surfactif au moment de son addition. Le degré de floculation dépend dès lors de l'ajustement des concentrations de ces deux types d'additifs et de leur ordre d'addition lors de la préparation des suspensions.

3-7-2 Stabilisation basée sur l'augmentation de la viscosité du véhicule dispersant [8]

Lorsque les particules de principe actif ont une dimension de l'ordre de 15 à 50 microns, les sédiments qui se forment, même si les conditions pour une bonne floculation sont respectées, ont un faible volume par suite de la prédominance de l'action de la pesanteur qui empêche l'arrangement des particules en flocons lacunaires. Dans ce cas, la solution la meilleure à envisager consiste à augmenter fortement la viscosité du véhicule dispersant afin d'inhiber totalement la sédimentation des particules.

Lorsqu'on veut augmenter la viscosité du milieu dispersant, on ne peut dépasser certaines limites sous peine de rendre impossible tout prélèvement à partir de la préparation.

L'obtention des conditions de viscosité idéales nécessite l'emploi d'un véhicule caractérisé par une haute viscosité au repos, c'est-à-dire pendant les périodes de non utilisation des préparations, une viscosité plus faible lors de l'utilisation permettant le prélèvement aisé. Cette définition correspond au comportement des fluides thixotropes qui seront utilisés dans la mesure du possible comme véhicules dispersants.

Afin de pouvoir conférer un maximum de stabilité aux préparations, le formulateur doit bien connaître les propriétés des adjuvants qui permettent de gélifier les différents milieux qu'il est amené à rencontrer.

Tous les adjuvants donnent naissance à des solutions colloïdales lorsqu'ils sont dispersés dans les liquides à gélifier.

On distingue trois types de colloïdes :

- 1- les colloïdes lyophobes dont les particules n'ont pas, ou n'ont que peu d'affinité pour le solvant dans lequel elles sont dispersées. Leur stabilité dépend essentiellement de la charge électrique des particules (potentiel zêta) et par conséquent, est compromise par de faibles quantités d'électrolytes dans le milieu.

2- Les colloïdes lyophiles dont les particules ont une grande affinité pour le solvant dans lequel elles sont dispersées (elles sont donc hydrophiles si le milieu dispersant est de type aqueux et lyophiles s'il est de type huileux).

Grâce à cette affinité, les particules colloïdales fixent des molécules de solvant à leur surface par liens hydrogène. Ces molécules de solvant, qui ne sont plus libres, constituent la couche de solvation des particules colloïdales.

La stabilité des colloïdes lyophiles dépend essentiellement de l'épaisseur de la couche de solvation des particules colloïdales. Tout facteur susceptible d'entamer l'intégrité de cette couche (électrolyte , solvant miscible au liquide dispersant, élévation de la température) diminue la stabilité du colloïde.

3- les colloïdes par association sont principalement représentés par les dispersions micellaires de agents tensioactifs.

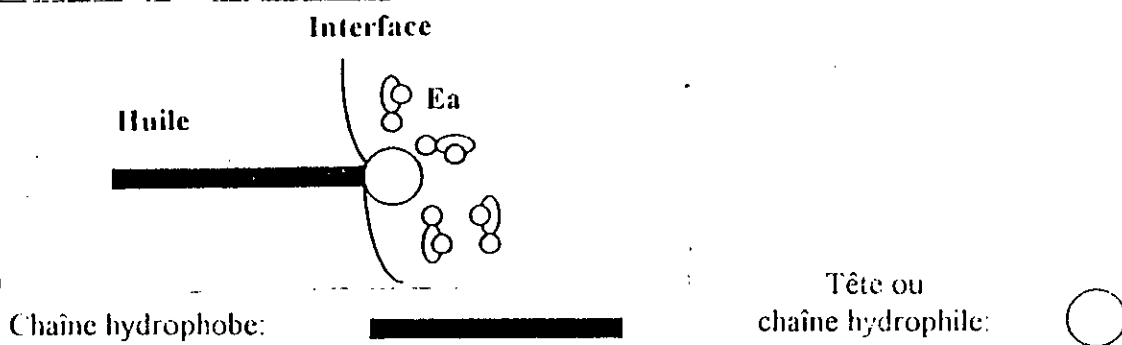
4-Critères de choix d'un stabilisant

4-1-les agents tensioactifs [14]

4-1-1- structure moléculaire et classification

les agents émulseurs (ou émulsifiants) du type tensioactifs ou cotensioactifs, qui sont naturellement présents ou ajoutés en faible quantité dans les émulsions, jouent un rôle très important dans leur stabilité. Ces tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire comportant une partie hydrophobe (compatible avec les huiles) et une partie hydrophile (ayant une affinité pour l'eau) Fig. 12.

figure 12: représentation schématique d'une molécule de tensioactif [28]



Anionique (+) ————— ⊖

Cationique (+) ————— ⊕

Amphotère (-,+) ————— ⊖ ⊕

Non ionique () ————— □

4-1-2 - critères de choix : notion de HLB [16]

Qualitativement, la loi de BANCROFT (1913) permet de prévoir le type d'émulsion stable formée (E/H ou H/E) en fonction de la solubilité du tensioactif. Elle peut s'énoncer ainsi : *pour obtenir le type d'émulsion désiré, on doit choisir un tensioactif soluble dans la phase continue.*

D'après GRIFFIN (1949), un tensioactif peut être caractérisé par ses affinités pour les phases aqueuse et organique. Ce caractère se mesure le long de l'échelle HLB (hydrophile lipophile balance), dont l'équivalent français pourrait être "compromis hydrophile lipophile".

Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, l'échelle HLB s'étend de 0 à 20, plus la valeur de la HLB est élevée, plus le tensioactif est soluble dans l'eau [7].

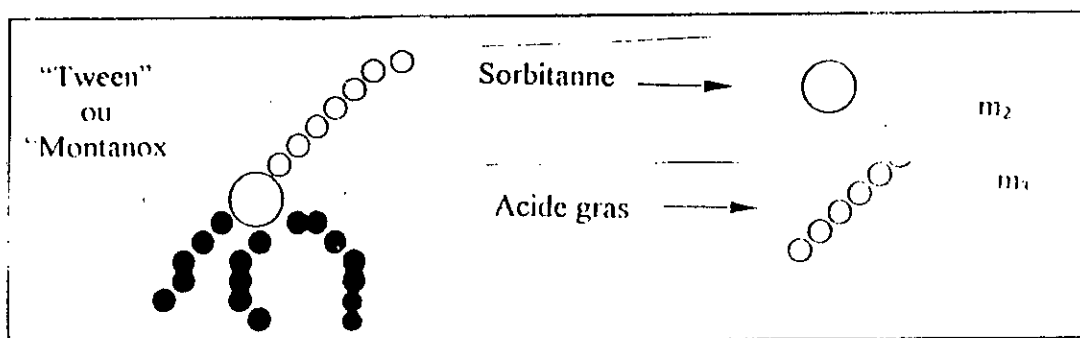
L'emploi d'un tensioactif comme émulsifiant est fonction de son HLB (tableau 4). Le concept de HLB est à la base d'une prévision semi quantitative du type d'émulsion (H/E ou E/H) et de sa stabilité.

Produit anti-mousse	1,5 < HLB < 3
Emulsion E/H	3 < HLB < 6
Emulsion H/E	8 < HLB < 13
Détergent	13 < HLB < 15

Tableau 4 : type d'émulsion en fonction de la HLB

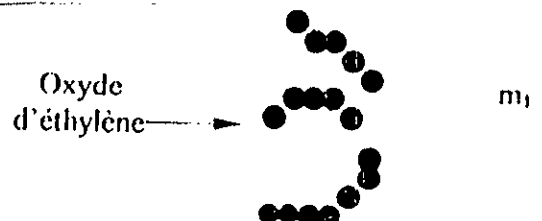
La HLB de nombreux tensioactifs se trouve dans des tables de GRIFFIN (1979) ; à défaut, elle peut être calculée aisément à partir de la structure chimique à l'aide de formules simples ou par une méthode de contribution de groupe ou encore déterminée expérimentalement par comparaison avec une émulsion étalon (BECHER 1981) mais la détermination expérimentale de la HLB est assez imprécise et fastidieuse.

Exemple de calcul de la HLB selon GRIFFIN [12]



La portion hydrophile (ici groupes oxydes d'éthylène + sorbitane) représente p% de la masse molaire :

$$P = 100(m_1 + m_2) / (m_1 + m_2 + m_3)$$



$$HLB = p/5 = 20 (m_1+m_2)/(m_1+m_2+m_3)$$

La méthode de contribution de groupe consiste à additionner les contributions des groupements hydrophiles C_{hydro} et à soustraire celles des groupements lipophiles C_{lipo} :

$$HLB = 7 + \Sigma C_{hydro} - \Sigma C_{lipo}$$

Généralement ces relations donnent de bons résultats à l'intérieur d'une même famille de tensioactifs. En effet, le choix du HLB est lié à la nature de la matière grasse à émulsifier. Pour cela il a été défini une HLB requise, qui correspond au maximum de stabilité d'une émulsion. Cet optimum peut être déterminé expérimentalement à l'aide de la relation suivante, appliquée au point de stabilité maximale l'émulsion :

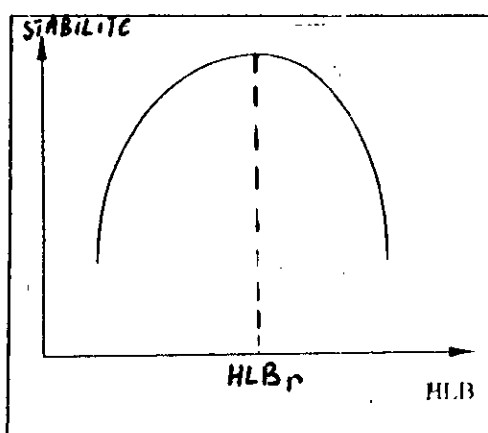
$$HLB_R = x_A HLB_A + x_B HLB_B$$

$$x_A = m_A / m_A + m_B, \quad x_B = m_B / m_A + m_B$$

Où m_A , m_B , x_A , x_B sont les masses et fractions massiques des tensioactifs A et B.

Les exemples les plus classiques consistent en des mélanges d'ester de sorbitane (span) et d'ester de sorbitane polyéthoxylé (tween), la figure 8 illustre la détermination de la HLB requise d'une huile de paraffine par cette technique. Il a été démontré que le choix d'un mélange de tensioactifs de HLB assez éloignées aboutissait à une efficacité supérieure à celle d'un seul composé possédant la HLB requise de l'huile (PORE 1992).

Figure 13 : stabilité d'une émulsion H/E en fonction de la HLB



4-1-3-Propriété interfaciale : isotherme de Gibbs [11]

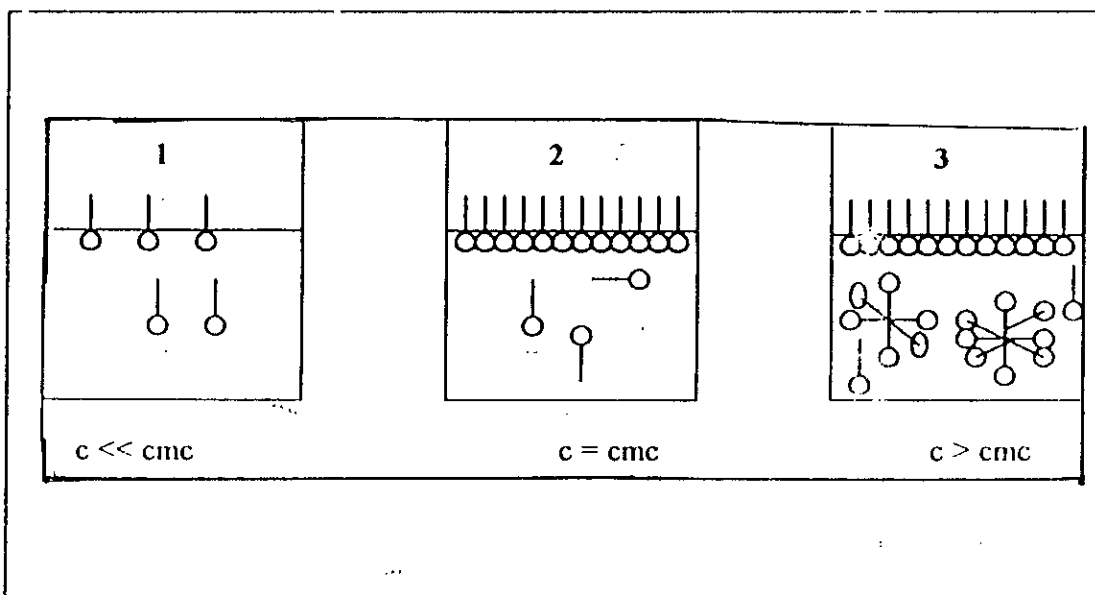
Les propriétés fondamentales des tensioactifs sont l'adsorption aux interfaces avec orientation et la capacité à former des agrégats (colloïde d'association). L'adsorption abaisse la tension interfaciale en compensant partiellement le manque à gagner en interactions ressenti par les molécules situées à la surface d'un liquide. Elle agit également sur d'autres propriétés physico-chimiques telles que la viscosité et le potentiel zêta des gouttelettes d'émulsions.

Aux faibles concentrations, les tensioactifs se comportent comme des solutés ordinaires, formant dans l'eau des solutions moléculaires ou ioniques.

Au fur et à mesure que la concentration du tensioactif augmente, l'interface se sature progressivement et la tension superficielle (interfaciale) diminue jusqu'à une valeur limite palier.

La concentration en tensioactif au début du palier est la concentration micellaire critique (cmc), c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle il se forme des micelles (Figure 14).

Figure 14 : comportement du tensioactif entre l'interface et la solution [19].



Les micelles sont les plus petits agrégats de molécules de tensioactifs, elles sont isotropes et thermodynamiquement stable.

La mesure de la tension interfaciale en fonction de la concentration est la première tâche à accomplir pour caractériser un tensioactif. La relation qui existe entre la tension superficielle et la concentration définit l'isotherme de Gibbs :

$$\Delta\gamma = - R T \Gamma_0 \Delta \log C$$

γ Tension interfaciale mN/ m

R constante des gaz parfaits

T température en K

C concentration en tensioactif

Γ_0 Concentration superficielle d'excès (nombre de moles / cm²).

A partir d'une mesure de pente sur la partie linéaire de la courbe $\delta = f(\log c)$ et par application de l'équation de Gibbs , on peut déterminer la surface par tête polaire du tensioactif :

$$A^0 = 1,66 \cdot 10^4 / \Gamma_0$$

Utilisée à des concentrations relativement faibles (monomère micelle), le tensioactif joue deux rôles principaux et importants dans la stabilisation des émulsions :

- il abaisse la tension interfaciale et facilite ainsi la rupture des gouttes ;
- il empêche la recoalescence.

Dans des conditions où la tension interfaciale est extrêmement faible, une émulsification spontanée peut se produire.

4-3- les électrolytes inorganiques [17]

Des électrolytes inorganiques, par exemple le thiocyanate de potassium, sont capable de stabiliser temporairement des émulsions H/E diluées. Ils agissent vraisemblablement par adsorption à l'interface en créant une double couche électrique responsable d'interactions répulsives à longue distance (HUNTER 1989).

4-3-les solides finement divisés [25]

L'adhésion de particules solides à l'interface est gouvernée par les propriétés superficielles des particules.

La mouillabilité et l'adhésion de particules à des gouttelettes d'huile peuvent être discutées à l'aide du concept de tension superficielle critique de (ZISMAN 1966) Les particules empêchent la coalescence lorsqu'une réduction de l'aire interfaciale exigerait leur retrait partiel de la couverture des gouttelettes.

L'efficacité d'une telle barrière à la coalescence dans le cas H/E s'exprime quantitativement en fonction de la tension interfaciale et de l'angle de contact entre la particule de l'eau (fig10).

Une des applications de tel processus est la séparation de particules minérales (flottaison) mais on trouve aussi des exemples d'émulsions stabilisées par des solides divisés (talc, nacre Micronésie) en cosmétique.

4-4- Les macromolécules [13]

Des macromolécules naturelles (ex. protéine) contribuent à former des émulsions très stables grâce à leur forte tendance à s'adsorber aux interfaces sous forme de boucles de queue ou de chaîne à plat et à leur difficulté à se désorber.

Par un effet d'encombrement stérique, ces macromolécules empêchent le rapprochement des gouttelettes. Les espèces amphiphiles telles que les copolymères séquencés, sont recommandées. Mais les polymères hydrophiles inhibent fortement la coalescence des émulsions H/E concentrées, les chaînes ou les pelotes restant prisonnières dans les films minces subsistant entre les gouttes très proches et déformées. Au contraire un polymère trop long risque de favoriser la floculation par pontage entre plusieurs gouttes.

Le fait que les polymères soient moins utilisés que les tensioactifs tient sans doute à la gamme relativement étroite d'énergie d'adsorption à l'intérieur de laquelle se forment les boucles et les queues nécessaires à une stabilisation efficace.

4-5- Les agents viscosifiants (ex : agents thixotropes)

Parmi les argiles thixotropes présentant un intérêt, la bentonite qui est un silicate d'Al naturel, est certainement le dérivé le plus connu [9]. Cette substance est cependant moins utilisée à cause des fortes concentrations qu'il faut mettre en œuvre (5 à 10%) pour obtenir une stabilisation valable des préparations.

5 Application de la stabilité :

5-1-Introduction

Cette partie sera consacrée à l'étude de la stabilité d'une émulsion inverse E/H en utilisant deux caractéristiques de celle-ci : turbidité et granulométrie laser. Ce système, qui revêt un intérêt particulier dans le domaine des fluides de forage, a été proposé par le Centre de Recherche et Développement de Sonatrach.

La stabilité sera appréciée par différentes mesures de ces deux paramètres au cours du temps.

Principe de mesure

5-2-La turbidité : L'émulsion est éclairée par un faisceau lumineux monochrome et l'on mesure l'intensité transmise, la turbidité est définie à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$I_T = I_0 - I_D = I_0 \exp(-X \delta)$$

δ turbidité (cm^{-1})

X longueur du trajet optique (épaisseur de l'émulsion en cm)

I_0 intensité lumineuse incidente

I_T intensité lumineuse transmise

I_D intensité lumineuse diffusée dans tout l'espace

Caractéristiques du turbidimètre :

Nous avons utilisé un turbidimètre de marque HACH modèle 2100 laboratory turbidimeter figure ci dessous capable de mesurer des turbidité comprises entre 0 et 4000 NTU (Nephelometric Turbidity Units)

Préparation des émulsions :

Nous avons préparé différentes émulsions qui se distinguent par des pourcentages de volumes de phase dispersée (eau) différents : 5%, 10%, 20%, 40% et 50%. A ces mélanges, nous avons incorporé différentes concentrations en tensioactif (émulsifiant) : 0,02 à 2% en poids.

Ainsi les facteurs qui seront étudiés sont les suivants (tableau ci-dessous) :

		niveau inf	niveau sup
Facteurs indépendants :	A : vol. phase dispersée	5%	50%
	B:concentration tensioactif	0,2 g/L	20 g/L

Tandis que les variables dépendantes sont :

Variables dépendantes :	Turbidité
	Granulométrie laser

La température est maintenue constante durant tous les essais : 20°C

La vitesse d'agitation : 4 graduation

Protocole opératoire pour la mesure de la turbidité:

On choisit le volume de la phase dispersée, exemple E/H : 5% / 95% . Le tensioactif est ajouté à l'hydrocarbure, dans cet exemple : 2g dans 100 cc. La dissolution est obtenue en agitant pendant 5 minutes au moyen d'un agitateur magnétique. L'eau est ensuite ajoutée toujours sous agitation magnétique pendant 5 minutes. On transvase dans un tube à essai qui est agité vigoureusement pendant 1 minute, à la main. Le tube à essai est ensuite introduit dans le turbidimètre pour effectuer la mesure.

Les résultats des mesures de turbidité sont présentés dans les tableaux suivants :

1 expérience :

E/H 5%/95%

Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
[TA] g/l	4	5,82	7,5	10,05	12,75	13,97	15,32	17,75
Turbidité (NTU)	2495	4395	3832	4025	4220	4359	4401	4459

2 expérience :

E/H 10%/90%

Tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[TA] g/l	2	2,63	3,56	4,93	7	10	11,6	13,26	15,06	16,7	18,36	20,1
Tur NTU	2100	2280	2753	2934	3459	3365	3400	3620	3780	3780	3804	3941

3 expérience :

E/H 20%/40%

Tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[TA] g/l	2,2	3	3,9	5,1	6,1	6,9	8	9,2	10,5	13	17,1	20,1
Tur NTU	3691	4037	3896	4100	3209	4220	4000	4000	3856	4100	4280	4300

4 expérience :

E/H 40%/ 60%

Tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[TA] g/l	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16,2	18	20
Tur NTU	3700	3400	3470	3630	3731	3800	3924	3940	4000	4100	4130	4300

5 expérience:

E/H 50%/50%

Tube	1	2	3	4	5	6	7	8
[TA]g/l	2	5,6	7,6	10	14	16	18	20
Tur(NTU)	1750	1273	1630	1704	1804	1810	1920	2100

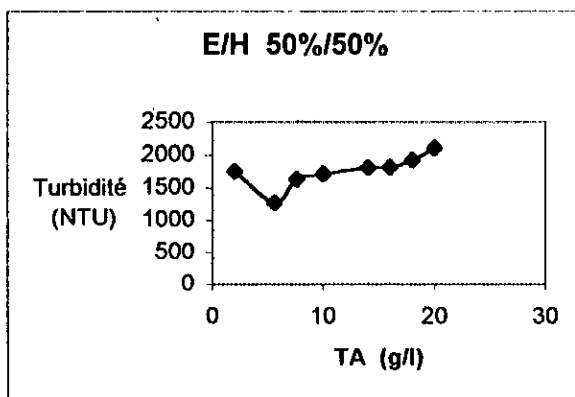
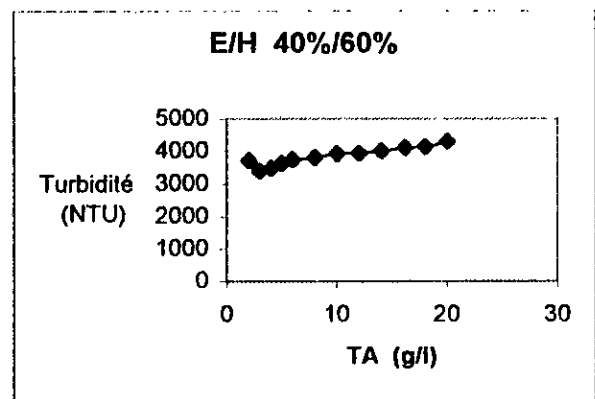
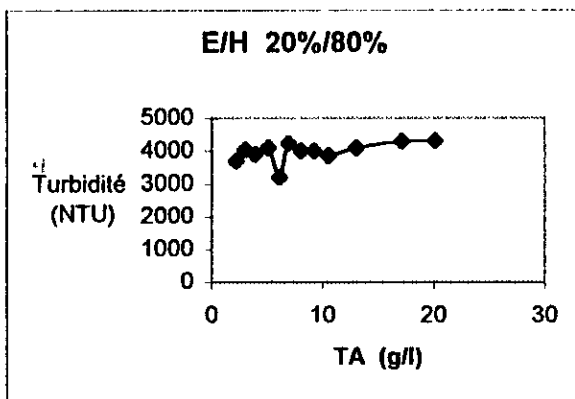
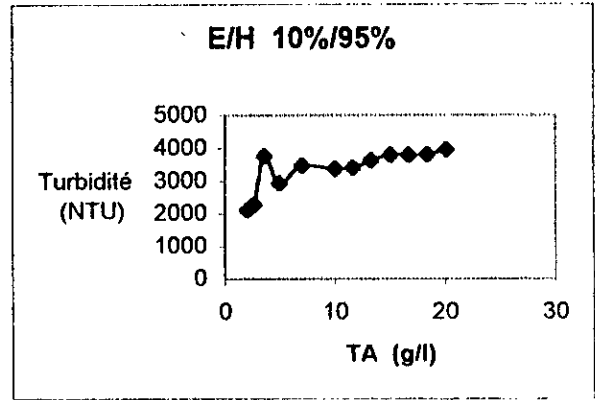
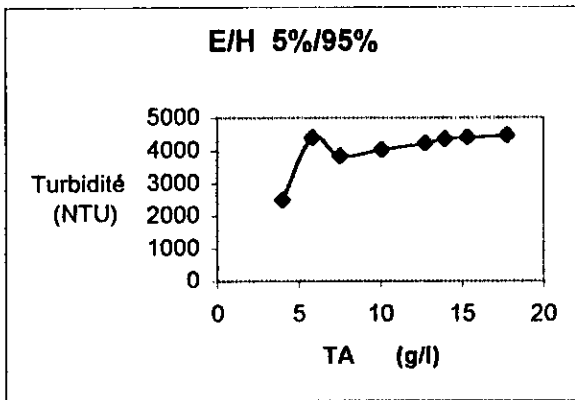
Les graphes de la turbidité en fonction de la concentration sont dans la page :

Critères de choix du mélange de tensioactifs :

Le choix du mélange de tensioactif ionique et non ionique est imposé par les conditions d'utilisation des fluides de forages émulsionnés.

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par un point de trouble, donc il sont instables au-delà d'une température critique.

Influence de la turbidité en fonction de la concentration du tensio-actif



Commentaire sur les graphes :

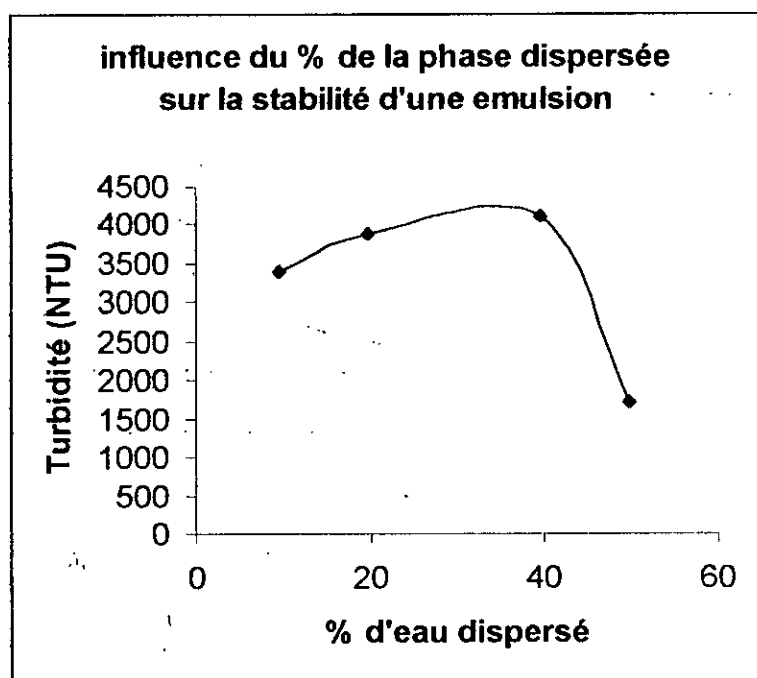
La turbidité a tendance à augmenter avec la concentration en tensioactif. Au fur et à mesure que la concentration de tensioactif augmente, l'interface eau-huile se sature progressivement et la tension superficielle (interfaciale) diminue jusqu'à une valeur limite, au delà de laquelle on a formation de micelle.

Influence du pourcentage de la phase dispersée sur la stabilité

On fixe la concentration du tensioactif: 10g/l

% d'eau	10	20	40	50
Turbidité(NTU)	3365	3856	4100	1704

Graphe de la turbidité en fonction de la phase dispersée



Lorsque on augmente les % d'eau dans l'émulsion inverse, on fait augmenter le nombre de particules d'eau dispersée, celles-ci seront par conséquent entourées par les molécules de tensioactifs, cela implique une grande répartition du tensioactif dans la solution et donc on a une réduction de l'énergie interfaciale.

Plus on augmente le % d'eau et plus la répartition est de plus en plus importante, on a alors une augmentation de la viscosité de l'émulsion (contrôle visuel) et on tend donc vers la stabilité.

Remarque

D'après le tableau ci dessus on remarque que plus on augmente le % de la phase dispersée, plus la turbidité augmente sauf pour la valeur de 50% eau. On peut l'expliquer par le fait qu'un phénomène d'inversion de phase s'est produit et donc la valeur de la mesure de la turbidité ne suit pas l'évolution de l'augmentation.

Suivi de la stabilité par mesure de la turbidité a intervalles de temps régulier

Emulsion inverse 50% eau, 50% gasoil

Pour chaque concentration on mesure la turbidité à raison de 5minutes d'intervalle

Dans les systèmes de fluide de forage on se contente de travailler avec une émulsion inverse 50%/50% .

cette dernière présente par rapport à l'émulsion 25/75 les avantages suivant :

- elle est plus économique (moins de gasoil)
- elle est plus biodégradable
- elle est plus visqueuse.

Au delà de 50% d'eau de phase dispersée l'émulsion devient très visqueuse, elle est difficilement pompable (rendement faible des pompes)

les résultats obtenus sont les suivants : phase dispersée 50%

1 essai :

[TA]= 2g/l

Temps (min.)	0	5	10	15	20	25	30	35 → 50
Turbidité (NTU)	1750	1630	936	910	807	704	703	700

2 essai :

[TA]=5,6g/l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
Turbidité (NTU)	1273	100	938	940	925	928	830	820

Chapitre 5

3 essai :

[TA]=7,6g/l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
Turbidité (NTU)	1630	1520	940	940	938	720	710	630

4 essai:

[TA]=10g/l

Temps (min)	0	5	10	15	20	25
Turbidité (NTU)	1704	<u>1020</u>	<u>994</u>	<u>970</u>	<u>980</u>	<u>704</u>

5 essai:

[TA]=14g/l

Temps (min)	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>	<u>25</u>	<u>30</u>
Turbidité (NTU)	<u>1804</u>	<u>1733</u>	<u>1600</u>	<u>908</u>	<u>805</u>	<u>700</u>	<u>630</u>

6 essai

[TA]=16g/l

Temps (min)	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>	<u>25</u>	<u>30</u>
Turbidité (NTU)	<u>1810</u>	<u>1700</u>	<u>1500</u>	<u>1400</u>	<u>805</u>	<u>720</u>	<u>630</u>

Chapitre 5

7 essai

[TA]=18g/l

<u>Temps</u> <u>(min)</u>	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>	<u>25</u>	<u>30</u>
<u>Turbidité</u> <u>(NTU)</u>	<u>1920</u>	<u>1850</u>	<u>1704</u>	<u>950</u>	<u>830</u>	<u>671</u>	<u>620</u>

8 essai :

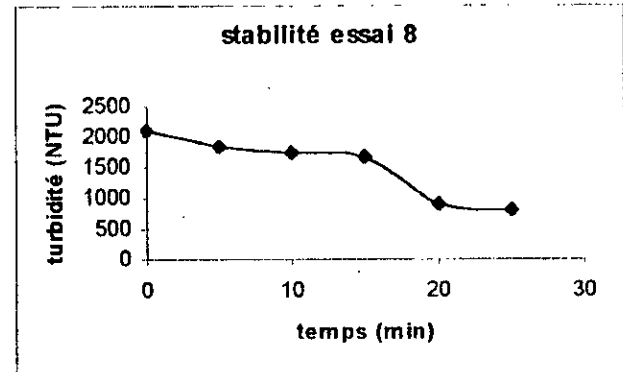
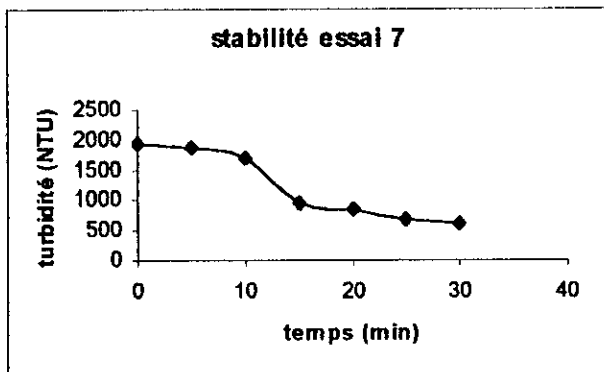
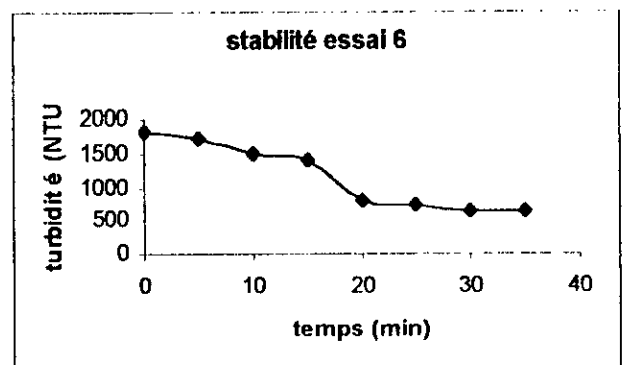
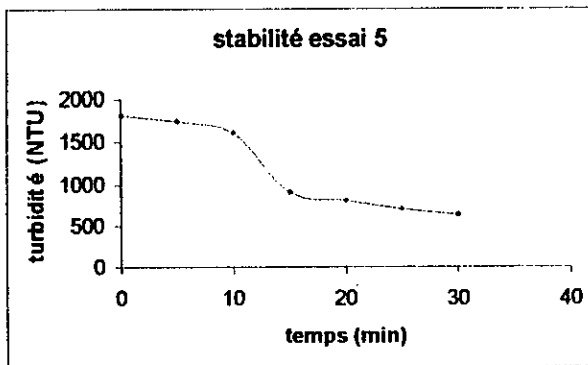
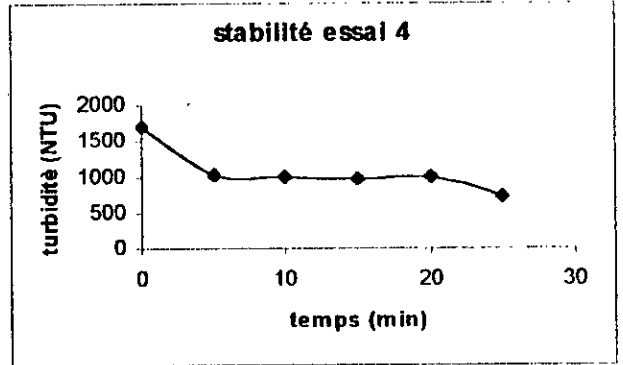
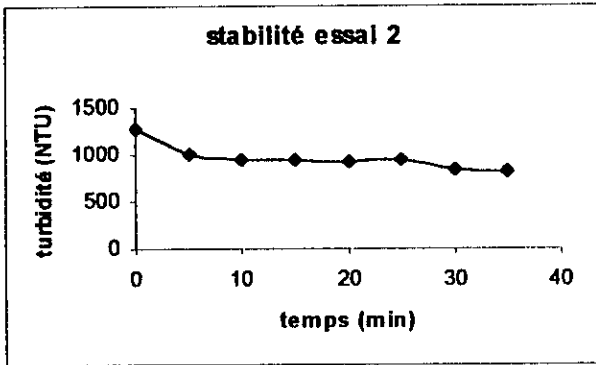
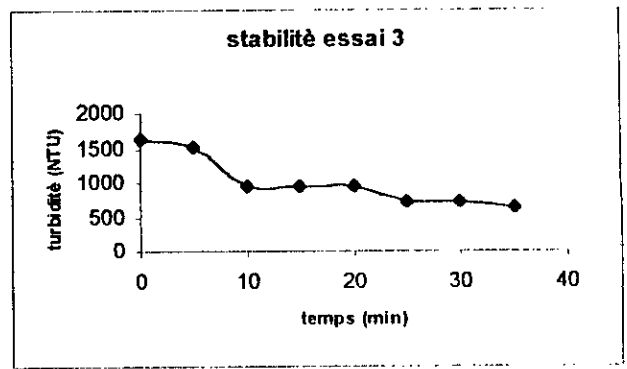
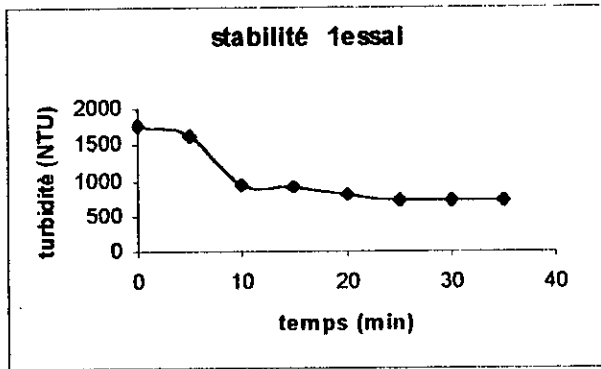
[TA]=20g/l

<u>Temps</u> <u>(min)</u>	<u>0</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>	<u>25</u>
<u>Turbidité</u> <u>(NTU)</u>	<u>2100</u>	<u>1844</u>	<u>1733</u>	<u>1661</u>	<u>904</u>	<u>802</u>

Interprétation des graphes :

Les paliers droit (turbidité constante) nous renseignent que notre émulsion est stable pendant un certain temps, cette stabilité est fonction de la concentration des tensioactifs. Après une demi heure (moyenne) on n'a plus de valeur de turbidité car le turbidimètre affiche E05, ce qui indique une séparation des phases.

Suivi de la stabilité par mesure de turbidité a intervalles de temps régulier
Emulsion inverse E /H 50%/50%



5-3-Mesures de granulométrie :

De nombreux appareils permettent de déterminer la granulométrie des dispersions . ils sont basés sur l'interaction des phénomènes vibratoires, matière - onde de type lumière (optique) ou son (acoustique). Le principe de ces mesures repose sur les observations et théories fondamentales connues depuis le début du siècle.[22]

En revanche les fabricants de ces appareils ont apporté des améliorations au niveau de la source d'excitation, de la détection des signaux , et du développement des outils mathématiques pour l'interprétation. Nos mesures ont été réalisées avec un granulomètre laser de marque MALVERN Mastersizer.

Les différents composants du granulomètre sont les suivants :

- le banc optique
- l'émetteur
- la zone d'échantillonnage
- le récepteur
- le logiciel Malvern

la figure ci dessous représente le granulometre laser

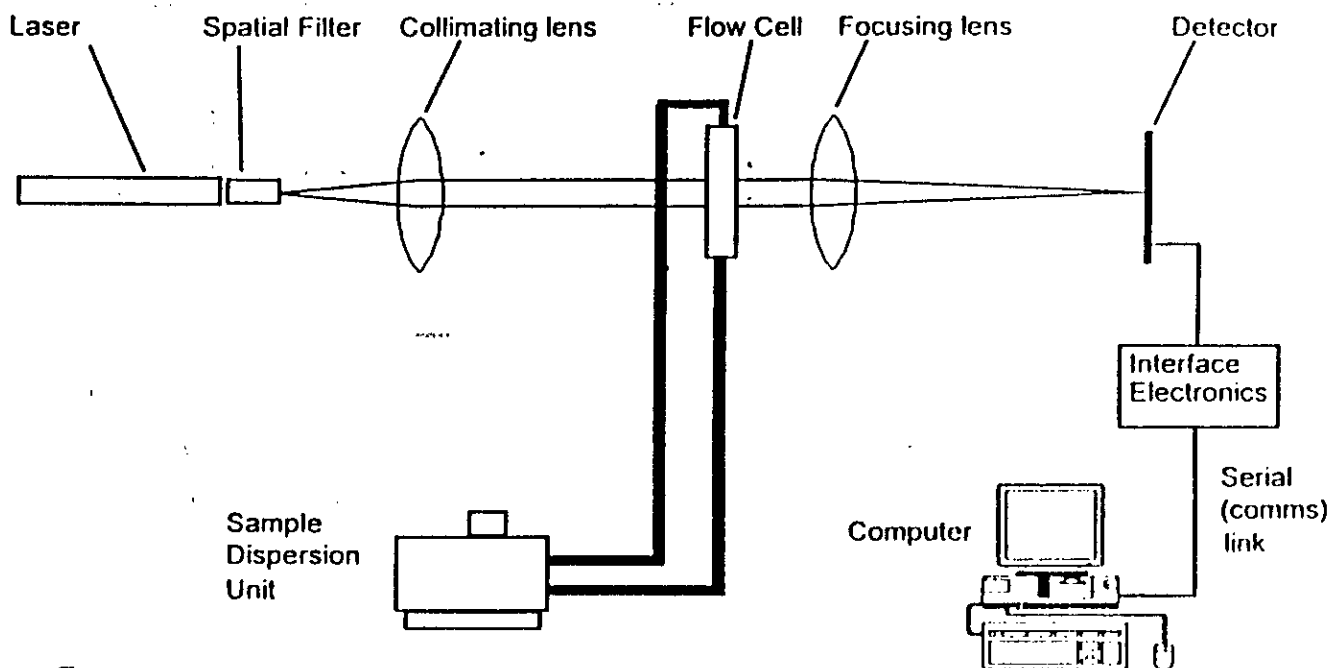


Fig: 15

Particle Sizer System

Mode opératoire :

De la même manière que dans le cas de la turbidité on prépare une émulsion inverse 40%eau et 60% gasoil ayant une concentration de 20 g/L.

Interprétation des courbes

graphe1

series1 correspond aux fines particules

série 2 correspond aux moyennes particules

série 3 correspond aux grosses particules

Evolution du diamètre des particules en fonction du temps : Nous notons une tendance des trois familles de particules (fines moyennes grosses) vers des dimensions de plus en plus fines au cours des mesures. L'influence de l'agitation (de la cellule de mesure) agit sur la granulométrie des particules ainsi que sur la stabilité de l'émulsion. on remarque que les fines particules se stabilisent plus rapidement que les grosses, ce qui est un résultat prévisible.

Avec des conditions opératoires bien définies (vitesse d'agitation , durée d'agitation , type d'agitation) et pour une émulsion donnée (rapport eau-huile, type et concentration du tensioactif, nature des phases...) on peut interpréter les points de rupture des différentes familles de courbe par le fait qu'après une certaine agitation la granulométrie de l'émulsion ne peut plus tendre vers une finesse meilleure : c'est la limite de la stabilité (point critique). Le palier de la courbe nous donne le diamètre limite minimum atteint.

Graphe 2 :

L'allure de la courbe indique que plus le pourcentage de particule est grand et plus leurs diamètre Est important

Pour avoir une émulsion stable il faut que les grosses particules diminuent ce qui inclue d'empêcher le phénomène du mûrissement d'OSTWALD

Cette diminution est possible grasse a l'agitation et que nous ,pouvons interpréter dans le graphe Par un palier qui tend vers les gros diamètres et un pourcentage presque nulle des particules.

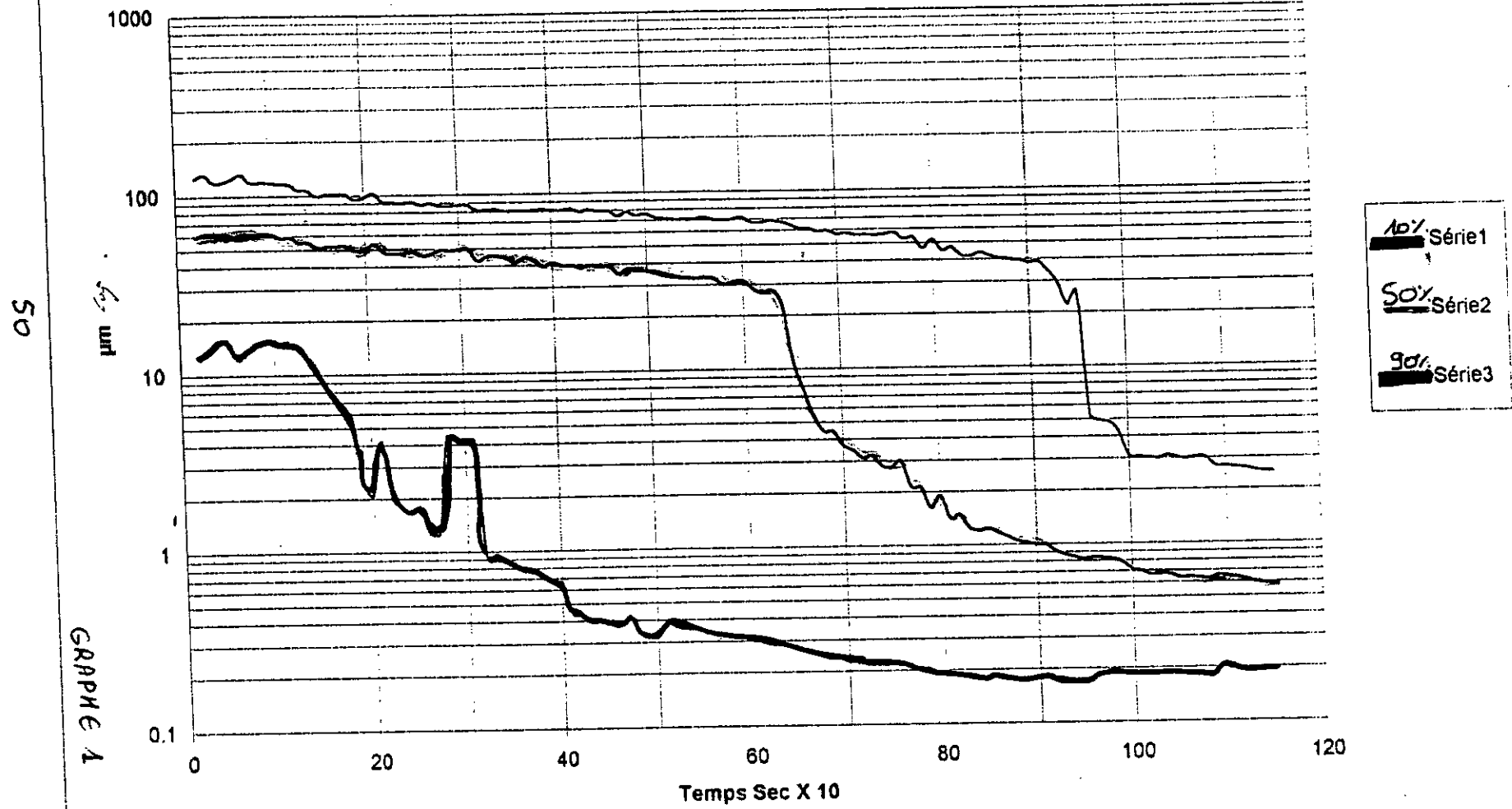
Pour le graphe 3

Emulsion 2 prise instantanément

Emulsion 54 prise après 500 secondes

Emulsion 111 prise a 1000 secondes Plus on agite pendant le temps et plus les pics des pourcentages de particules-tend vers des diamètres fines

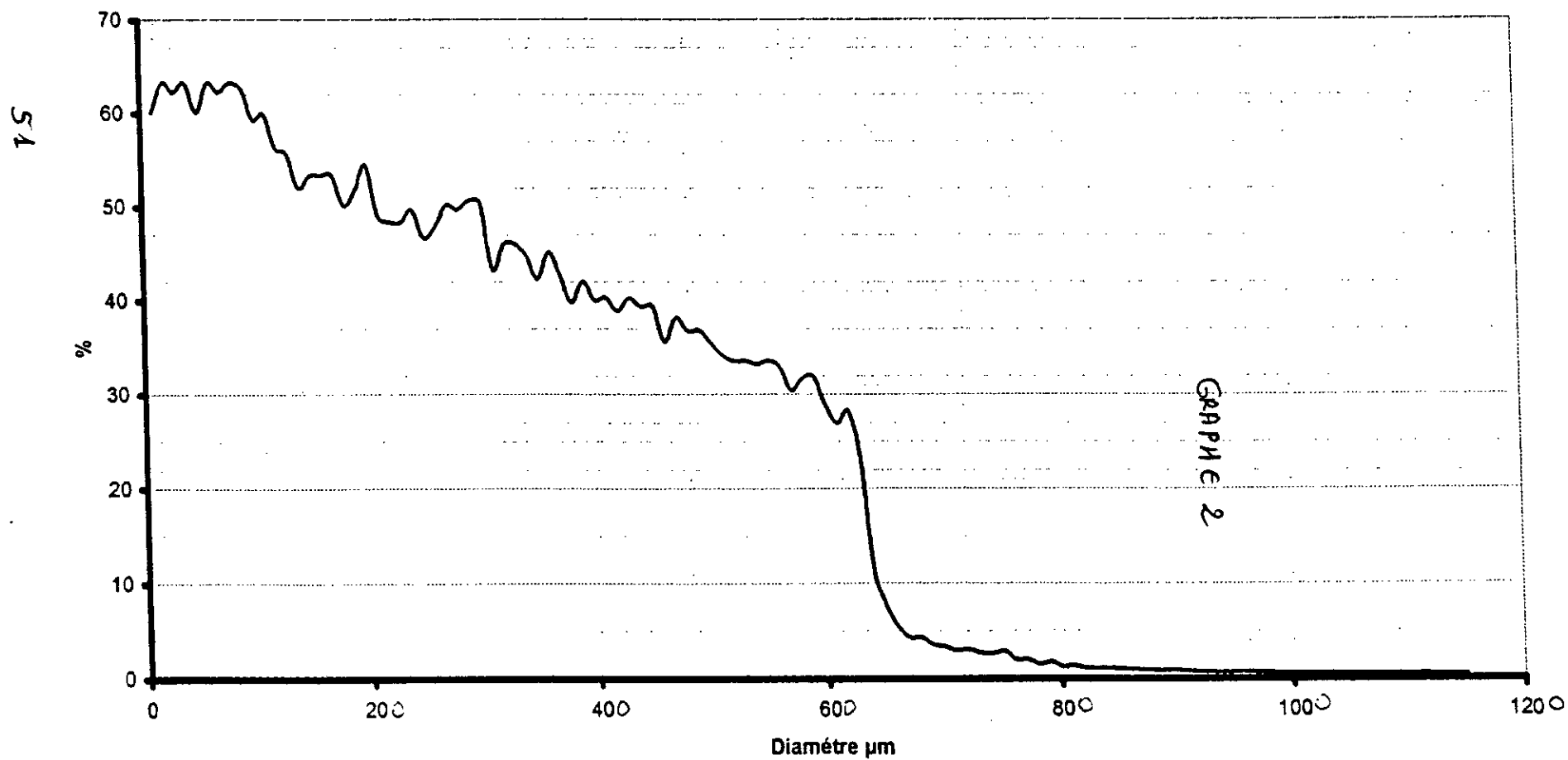
Emulsion

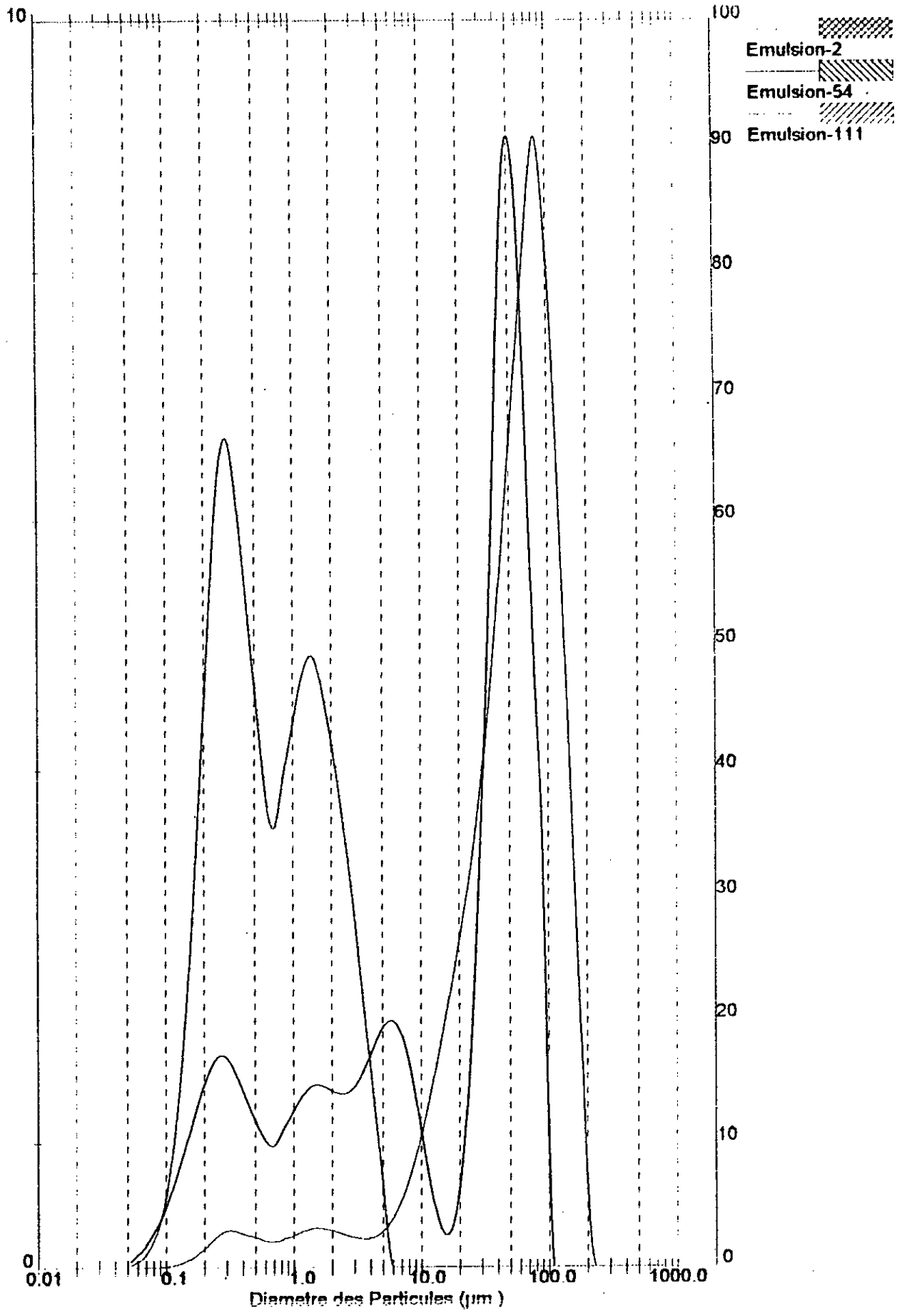


50

GRAPHE A

Comportement Granulométrique de l'emulsion
O/ 6cc, W/ 4cc, T.actif/ 0.2g/l





Conclusion :

La stabilité des émulsions ou suspensions est favorisée par une combinaison des facteurs suivants, incluant des propriétés des stabilisants et les performances du procédé :

- une faible différence de masse volumique entre phases.
- une viscosité élevée de la phase continu.
- Un film interfacial résistant et élastique.
- Des interactions coulombiennes répulsives (potentiel ϵ élevé).
- Une stabilité préférentielle de l'émulsifiant dans la phase continue.

L'analyse de la stabilité de l'émulsion en utilisant la turbidité et la granulométrie laser nous a montré le temps de cassure d'une émulsion ^{aussi} que le comportement granulométrique des particules.

Il apparaît que les particules les plus fines ont une meilleure tendance, d'où l'intérêt de préparer des émulsions les plus fines possibles, en mettant en œuvre un procédé d'agitation (homogénéisation) efficace.

à se stabiliser

ANNEXES

MASTERSIZER

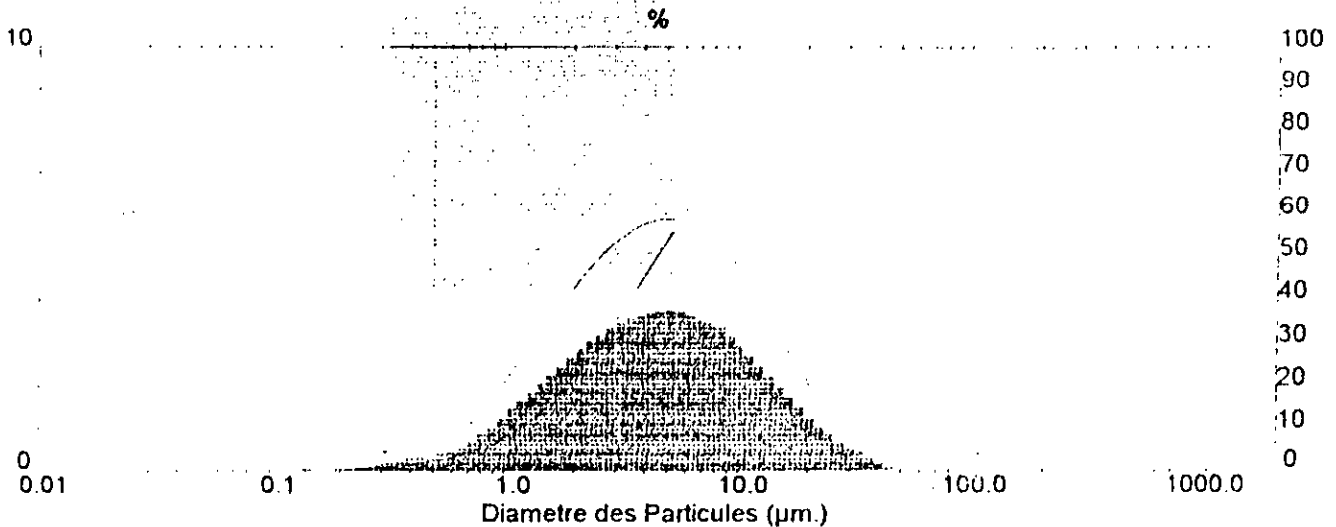
Result: Histogram Report

Sample Details		
Sample ID: ECH. N°8	Run Number: 8	Measured: Lun 21 Sep 1998 09:23
Sample File: CHARA 2	Record Number: 7	Analytical: Lun 21 Sep 1998 09:23
Sample Path: C:\SIZERS-1\DATA\		Result Source: Analyzed
Sample Notes: Analyse par voie humide.		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 20.2 %
Presentation: CRHA	(Particle R.I. = [1.4500, 0.1000])	Dispersant R.I. = 1.0000	Residual: 0.487 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0069 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific SA = 2.4030 sq m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 1.17 um	D (v, 0.5) = 4.52 um	D (v, 0.9) = 15.28 um
D [4, 3] = 6.75 um	D [3, 2] = 2.50 um	Span = 3.124E+00	Uniformity = 9.854E-01

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.055	0.00	0.635	3.51	7.31	68.23	84.15	100.00
0.061	0.00	0.700	4.14	8.06	71.76	92.79	100.00
0.067	0.00	0.772	4.87	8.89	75.16	102.3	100.00
0.074	0.00	0.851	5.78	9.80	78.37	112.8	100.00
0.082	0.00	0.938	6.87	10.81	81.36	124.4	100.00
0.090	0.01	1.03	8.14	11.91	84.11	137.2	100.00
0.099	0.01	1.14	9.63	13.14	86.62	151.3	100.00
0.109	0.02	1.26	11.32	14.49	89.87	166.8	100.00
0.121	0.03	1.39	13.20	15.97	90.87	183.9	100.00
0.133	0.05	1.53	15.27	17.62	92.63	202.8	100.00
0.147	0.08	1.69	17.55	19.42	94.15	223.6	100.00
0.162	0.12	1.86	20.03	21.42	95.45	246.6	100.00
0.178	0.16	2.05	22.72	23.62	96.54	271.9	100.00
0.196	0.22	2.26	25.60	26.04	97.45	299.8	100.00
0.217	0.30	2.49	28.65	28.72	98.19	330.6	100.00
0.239	0.40	2.75	31.87	31.66	98.80	364.6	100.00
0.263	0.53	3.03	35.23	34.92	99.28	402.0	100.00
0.290	0.70	3.34	38.71	38.50	99.66	443.3	100.00
0.320	0.90	3.69	42.30	42.45	99.87	488.8	100.00
0.353	1.16	4.07	45.97	46.81	99.99	539.0	100.00
0.389	1.46	4.48	49.70	51.62	100.00	594.3	100.00
0.429	1.80	4.94	53.46	56.92	100.00	655.4	100.00
0.473	2.16	5.45	57.22	62.76	100.00	722.7	100.00
0.522	2.54	6.01	60.96	69.21	100.00	796.9	100.00
0.576	2.97	6.63	64.84	76.32	100.00	878.7	100.00



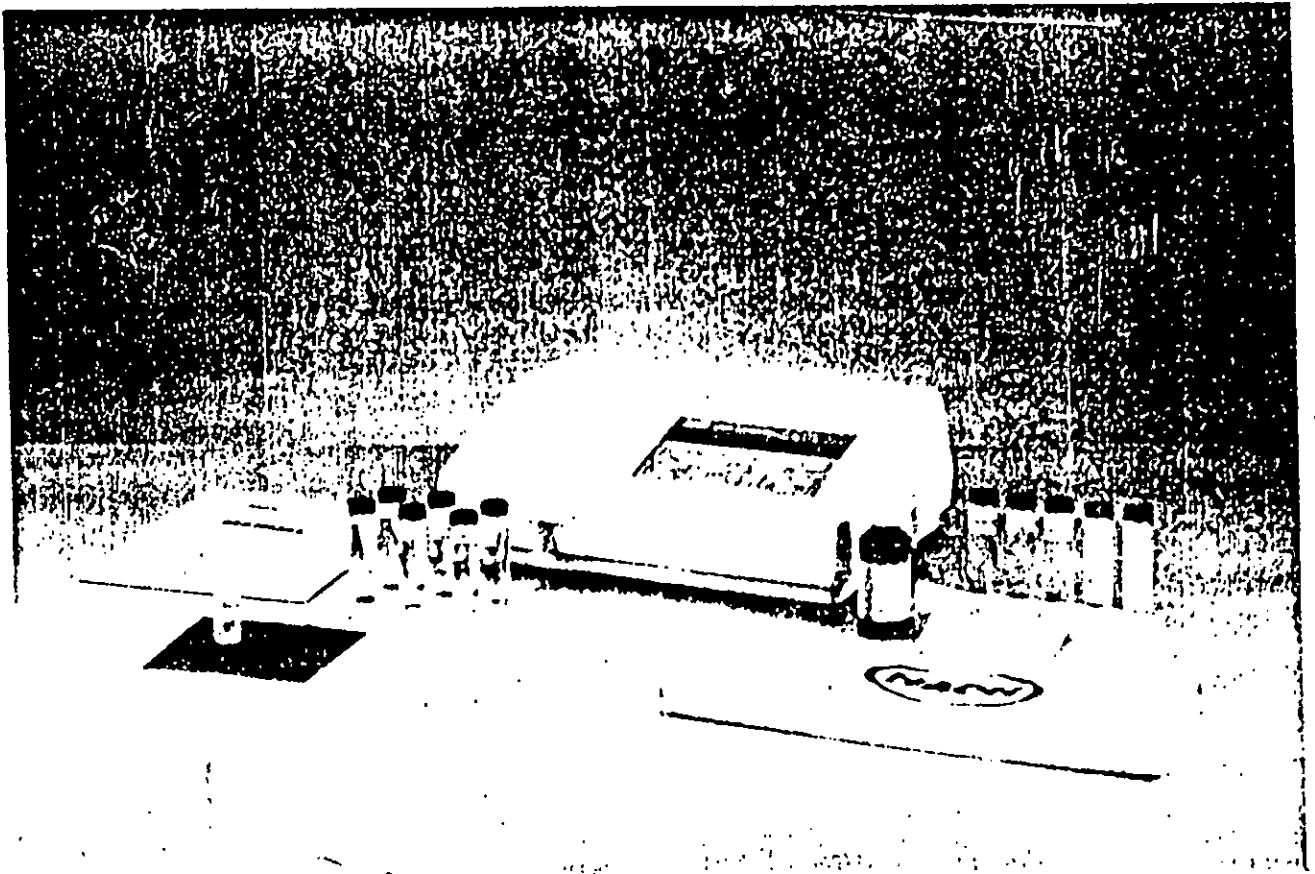


FIGURE 1

MODEL 2100N LABORATORY TURBIDIMETER

Bibliographie

1-C.E.Chitour

Physico-chimie des surfaces :volume 1
les interfaces liquide-liquide et gaz-liquide
Ed :OPU 1992 Alger P 155-192

2- j. Bibette

Emulsions : concept de base et application
Technique de l'ingenieur 1996

3- Fennel .E and H. Wennerstrom

The colloidal domain :
Where physics chemistry, biology and technology meet
Ed Wiley-VCH 1999

4- F. Puisieux , M. Seiller

Galenica 5 : les systemes dispersés
Technique et documentation lavoisier 1997

5-V.M Vinogradov

Chimie colloidal :travaux pratiques
Institut national des hydrocarbure et de la chimie 1981

6- A. Lieberman et M. Rieger et S. Banker

Pharmaceutical dosage forms :
disperse system :volume 1
Ed Marcel Dekker 1996

7-I . Hunter

Introduction to modern colloid science
Oxford science Publication 1993

8- A. Denoel , F. Jaminet , A. Moes

pharmacie Galenique : tome 2
les presses universitaires de liege 1981

9-P. Souchay

chimie generale
Ed : Masson 1964

10-V.Kireev

Cours de chimie physique
Ed Mir 1975

11-F. Morpeth

Preservation of surfactant formulations
Ed Blakie academic 1995

12-J.Pore

Emulsion, microemulsions, emulsion multiple
Ed Gallimard 1990

13-Zerkaoui, Zaarir

cassage des emulsions Huile/eau par electroflottation
PFE promotion 99

14-A. Aouabed

coagulation et floculation des émulsions
PFE promotion 87

15-A. Chakat

détermination des coefficients de transfert de
matière entre un ensemble de sphère solide et liquide
PFE promotion 87

16-C.E Chitour

Physico chimie de surface : Tome2
Ed OPU 1992

17- J.C Godfrey

drop sizes and drop size distribution for liquid-liquid dispersion

18- CD ENCARTA 2000

19- CD UNIVERSALIS

20- P Brochette

Emulsification : élaboration et étude des émulsions
Technique de l'ingénieur Decembre 1999

21-M .B . Abismail

Comparaison de procédés d'émulsification par agitation
Mécanique et par ultra son de puissance : granulométrie et stabilité
Thèse de doctorat 1999

22-STPE

Guide pratique de la granulometrie laser
Division scientifique 1998

23 Vermeulen T et Langlois

Interfacial area in liquid-liquid and gas-liquid agitation

Ed sorca 1991

24- T F Tadros

considération sur les aspects actuels des émulsions et dispersions information

Avril 1988 pp 159-165

25-Knowlton

the handbook of cosmetic science

Ed costwold publication 1996 pp81-90

26-Efthimiadu et moore

chemie engineering science

Ed IPT 1991 pp 213-222

27- T Guilinger

American chemical society

Ed Oxas 1992 pp 35-42

28-Roger

Effect of fluid motion on interfacial area of dispersion

Ed progress 1988 pp 102-109

29-Salager

Granulometria teoria

Article revue Recherche n^o 2130 2000 pp 34-40

30-sites internet :

WWW.Emulsion.com

[Http//cotpubco.Demon.co.uk](http://cotpubco.Demon.co.uk) (Listes de valeurs HLB)