

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Etude physicochimique d'une suspension de
ZnO en présence de carboxyméthylcellulose**

Meriem Imane SAHLI

Ibtissem SAIDANI

Sous la direction de Mr. Toudert AHMED ZAÏD, Professeur ENP

Présentée et soutenue publiquement le (14/06/2017)

Composition du Jury :

Présidente : Mme. Saliha HADDOUM, MCB, ENP

Rapporteur/ Promoteur : Mr. Toudert, AHMED ZAÏD, Pr ENP

Examinatrices : Mme Y. TCHOULAK, MAA, (ENP)

Mme. Farida MEZIANI, MAA, (ENP)

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Etude physicochimique d'une suspension de
ZnO en présence de carboxyméthylcellulose**

Meriem Imane SAHLI

Ibtissem SAIDANI

Sous la direction de Mr. Toudert AHMED ZAÏD, Professeur ENP

Présentée et soutenue publiquement le (14/06/2017)

Composition du Jury :

Présidente : Mme. Saliha HADDOUM, MCB, ENP

Rapporteur/ Promoteur : Mr. Toudert, AHMED ZAÏD, Pr ENP

Examinatrices : Mme Y. TCHOULAK, MAA, (ENP)

Mme. Farida MEZIANI, MAA, (ENP)

ENP 2017

Dédicace

Au meilleur des pères

A ma très chère maman

Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté

A qui je dois tout

A ma sœur Amira à qui je souhaite plein de réussite

*A mes très chers frères Billel et Djamel que dieu vous
garde pour moi*

*A ma mama Fouzia pour son encouragement et son
soutien*

A ma mima que dieu lui garde sa santé

A mon grand-père dieu lui rend la santé

A tous mes tantes et oncles

A mes chers cousins

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Meriem

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie mon travail à mes très chers, respectueux et magnifiques parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie

A mes sœurs et mon frère, les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à ses égards

A mon oncle que j'aime tant

A mes grands-parents que dieu les protège et les gardent pour nous

A toute la famille et à tous ce que j'aime

A mes adorables amies, pour leur fidélité

A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de

joie et de bonheur

Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Ibtissem

Remerciements

Nous remercions tout d'abord DIEU de nous avoir prêté santé et volonté pour mener à terme ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur T. AHMED ZAÏD, Professeur à l'ENP à qui nous tenons à exprimer toute nos gratitude d'avoir assuré l'encadrement scientifique de ce travail.

Nous le remercions sincèrement pour sa patience et sa confiance et nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance pour ses encouragements et précieux conseils.

Nos remerciements s'adressent aussi à Madame la présidente de jury ainsi que les membres de jury de nous avoir honorées d'examiner le présent travail.

ملخص

نقترح من خلال هذه الأطروحة تركيب 12 تعليقا لأكسيد الزنك في محلول مائي لكربوكسيميثيل الصوديوم.

جرت دراسة الثبات الفيزيائية للعينات المركبة بدلالة عنصرين مستقلين مدة تسعة أسابيع من خلال تقييم تطور عدة مميزات كاللزوجة و معدل الترسيب و درجة الحموضة.

في الأخير قمنا بوضع تصاميم للتنبؤ بسلوك العينات من خلال استعمالنا لبرنامج

STATISTICA و MODDE 6.0

الكلمات الدالة

دراسة الثبات, أكسيد الزنك, تركيب, معلق, كربوكسيميثيل الصوديوم

ABSTRACT:

In the present work, we propose to formulate and study the physical stability of 12 samples of a zinc oxide suspension in the presence of sodium carboxymethylcellulose and an anionic surfactant (sodium lauryl sulfate).

We evaluated for a period of 9 weeks, some parameters of physical stability like the viscosity, the pH, the rate of sedimentation...

At the end, we have modeled the different parameters according to the two ingredients using the software STATISTICA as well as MODDE 6.0

Key Words:

Formulation, stability study, suspension, zinc oxide, CMC (Na)

Résumé :

Dans le présent travail, nous proposons de formuler et d'étudier la stabilité physique de 12 échantillons d'une suspension d'oxyde de zinc en présence de la carboxyméthylcellulose de sodium et un tensioactif anionique (Laurylsulfate de sodium).

Nous avons évalué pendant une durée de 9 semaines, quelques paramètres de stabilité physique comme la viscosité, le pH, le taux de sédimentation...

A la fin nous avons modélisé les différents paramètres en fonction des deux ingrédients à l'aide du logiciel STATISTICA ainsi que MODDE 6.0

Mots clés :

Formulation, étude de stabilité, suspension, oxyde de zinc, CMC(Na)

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 12

Partie bibliographique

I	Chapitre 1 : Les systèmes dispersés.....	15
I.1	Définition d'une dispersion solide-liquide.....	15
I.2	Classification des systèmes dispersés	16
I.2.1	Dispersion colloïdale	16
I.2.2	Cas des suspensions.....	17
I.3	Caractéristiques générales des dispersions.....	17
I.3.1	Propriétés électriques.....	17
I.3.2	Coagulation	20
I.3.3	Floculation et défloculation	22
I.3.4	Propriétés granulométriques.....	24
II	Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersions solide-liquide.....	26
II.1	Pourquoi les dispersions ne sont-elles pas des états stables de la matière ?.....	26
II.1.1	Energie libre des interfaces.....	26
II.1.2	Interactions au contact	27
II.1.3	Interactions à distance	27
II.2	Pourquoi faire une étude de stabilité ?.....	28
II.3	Phénomènes influençant la stabilité physique des suspensions	28
II.3.1	Le mouillage	28
II.3.2	La sédimentation.....	29
II.3.3	Croissance des cristaux	32
II.4	Mécanismes de stabilisation des suspensions	33
II.4.1	Stabilisation stérique (ajout de polymère adéquat)	33
II.4.2	Stabilisation électrostatique (changement de concentration ionique).....	34
II.4.3	Stabilisation électrostérique	34

II.5	Classification des études de stabilité.....	34
II.5.1	Etude de stabilité accélérée	34
II.5.2	Etude de stabilité à temps réel	35
II.6	Paramètres à contrôler dans une étude de stabilité.....	35
II.6.1	Paramètres de sédimentation.....	35
II.6.2	Mesure de la viscosité	36
II.6.3	Mesure de pH.....	37
II.6.4	Mesure de la taille des particules	37
II.6.5	Facilité de la redispersion.....	37
II.6.6	Centrifugation	38
III	Chapitre 3 : Formulation des suspensions.....	40
III.1	Comment formuler une dispersion ?	40
III.2	Stratégie de formulation	41
III.2.1	Comprendre les propriétés d'application	41
III.2.2	Maîtrise de la métastabilité	42
III.3	Problèmes liés à la formulation.....	42
III.3.1	Réduction de la taille des particules	43
III.3.2	Influence de la concentration	43
III.3.3	Addition d'agents tensio-actifs (Etat défloculé-floculé)	43
III.3.4	Effet viscosifiant et épaississant du polymère	44
IV	Chapitre 4 : Rhéologie.....	47
IV.1	Mouvement laminaire de cisaillement.....	47
IV.1.1	Définition.....	47
IV.2	Classification des fluides selon leur comportement rhéologique.....	49
IV.2.1	Fluide Newtoniens.....	49
IV.2.2	Fluides non Newtoniens.....	49
Partie expérimentale		
	Introduction.....	53
I	Formulation des suspensions.....	53
I.1	Composition des suspensions.....	53

I.2	Démarche et méthodologie.....	53
I.2.1	Plan de surface de réponse.....	53
I.2.2	Préparation du plan d'expériences	55
I.3	Préparation de la suspension	56
II	Etude de la stabilité de la suspension.....	58
II.1	Mesure du pH	58
II.2	Mesure de la viscosité	60
II.3	Mesure du taux de sédimentation	63
II.4	Test de la remise en suspension.....	65
III	Modélisation	70
III.1	Modélisation du pH	71
III.2	Modélisation de la viscosité	75
III.3	Modélisation du taux de sédimentation	79
	Conclusion	84
	Références.....	85
	Annexes	87

Liste des tableaux

Tableau 1:Aspect des dispersions en fonction de la taille des particules [1]	15
Tableau 2: Exemples de systèmes colloïdaux [3]	16
Tableau 3: Comparaison des propriétés des suspensions flocculées et déflocculées [17].....	32
Tableau 4: Composition de la suspension (pour une préparation de 100mL).....	53
Tableau 5: Plan généré par MODDE 6.0.....	55
Tableau 6: La composition des préparations (pour 200mL)	57
Tableau 7: Variation du pH en fonction du temps	59
Tableau 8: Evolution de la viscosité en (cP) en fonction du temps	61
Tableau 9: Evolution du taux de sédimentation au cours du temps	63
Tableau 10: Test de la remise en suspension.....	65
Tableau 11:Résultats obtenus après deux mois pour les 12 échantillons.....	70

Liste des figures

Figure 1: Double couche et potentiel Zêta [6]	19
Figure 2: Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation [8]	21
Figure 3: Adsorption et pontage à l'aide de polymère [9]	22
Figure 4: Sédimentation des dispersions [10]	23
Figure 5: Mécanisme de déstabilisation des suspensions [13]	26
Figure 6: Mouillage d'une particule solide [15]	28
Figure 7: Sédiment défloculé [16]	31
Figure 8: Sédiment flocculé [16]	32
Figure 9: Schéma de principe de la répulsion stérique des particules de ciment en présence de polycarboxylates avec des chaînes latérales de types poly-oxyde d'éthylène [19]	34
Figure 10: Effet épaississant du polymère [20]	45
Figure 11: Forces agissant sur deux éléments de couches voisines [21]	48
Figure 12: Schéma de l'écoulement de cisaillement simple [27]	48
Figure 13: Cisaillement et écoulement des corps pseudo plastiques [28]	50
Figure 14: Courbes de viscosité caractérisant les fluides [28]	51
Figure 15: Plan factoriel centré [30]	54
Figure 16: Préparation des échantillons	56
Figure 17: Les 6 premiers échantillons	57
Figure 18: Les 6 derniers échantillons	58
Figure 19: Variation du pH en fonction du temps pour les échantillons de 1 à 6	60
Figure 20: Variation du pH en fonction du temps pour les échantillons de 7 à 12	60
Figure 21: Variation de la viscosité en fonction du temps des échantillons de 1 à 6	62
Figure 22: Variation de la viscosité en fonction du temps des échantillons de 7 à 12	62
Figure 23: Variation du taux de sédimentation en fonction du temps pour les 6 premiers échantillons	64
Figure 24: Variation du taux de sédimentation en fonction du temps pour les 6 derniers échantillons	64
Figure 25: Illustration d'interaction entre deux facteurs [30]	71
Figure 26: Diagramme de Pareto pour le pH	72

Figure 27:Diagramme de Pareto pour le pH après exclusion des termes non significatifs	73
Figure 28: Effet d'interaction entre la CMC (Na) et le tensioactif.....	74
Figure 29: Surface de réponse pour le pH	74
Figure 30: compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées pour le pH.....	75
Figure 31: Diagramme de Pareto pour la viscosité	76
Figure 32: Diagramme de Pareto pour la viscosité après élimination des termes non significatifs	77
Figure 33: Effet d'interaction entre la CMC (Na) et le tensioactif pour la viscosité	78
Figure 34: Surface de réponse pour la viscosité	78
Figure 35: compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées pour la viscosité	79
Figure 36: Diagramme de Pareto pour le taux de sédimentation	80
Figure 37: Diagramme de Pareto pour le taux de sédimentation en éliminant les termes non significatifs	81
Figure 38: Effet d'interaction entre la CMC (Na) et le tensioactif pour le taux de sédimentation	81
Figure 39: Surface de réponse pour le Taux de sédimentation	82
Figure 40: Compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées pour le taux de sédimentation	83

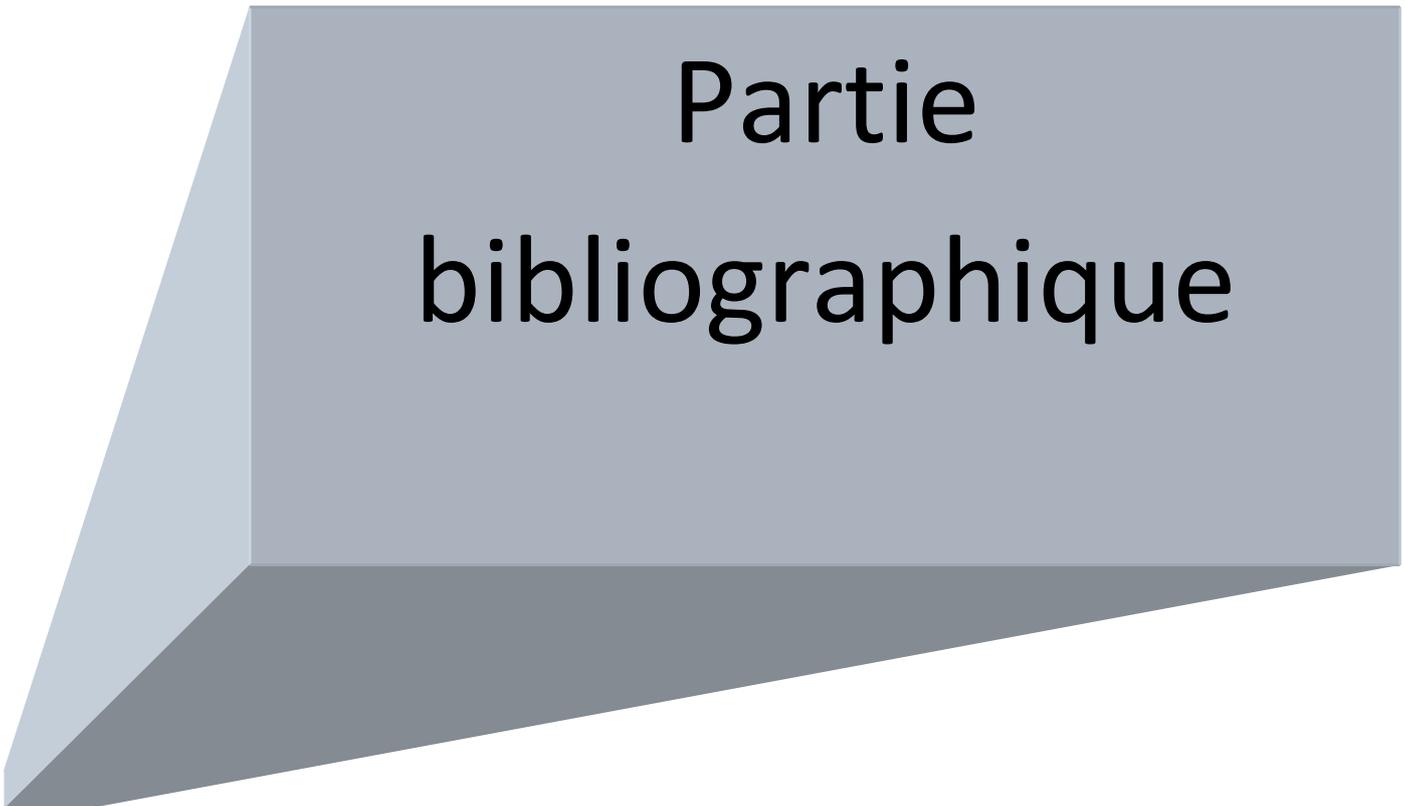
Introduction générale

La dispersion de poudres fines en milieu liquide est un procédé mis en œuvre quotidiennement. Pour les industriels, elle est souvent une étape de la fabrication d'un produit. Dans l'industrie pharmaceutique, avant d'intégrer leur forme galénique définitive, nombres de préparations subissent une étape de dispersion en milieu liquide (majorité des antibiotiques). Dans l'industrie cosmétique, les poudres doivent être réparties uniformément dans les crèmes qu'elles soient nettoyantes, solaires ou autres. Il en est de même pour l'industrie des pigments, peintures... Cette étape doit être optimisée afin d'obtenir une qualité maximale tout en minimisant les coûts de fabrication.

Quel que soit l'industrie, la stabilité des dispersions reste l'intérêt majeur. Parmi les techniques de stabilisation des dispersions, l'ajout d'agents viscosifiants permet de maintenir les particules solides en suspension. Nous devons donc trouver un compromis entre la stabilité et la teneur en agent viscosifiant.

L'objectif de notre étude est de formuler et d'évaluer la stabilité d'une suspension d'oxyde de zinc en présence du carboxyméthylcellulose de sodium.

Une approche basée sur la méthodologie des surfaces de réponse a été retenue et les méthodes d'évaluation de la stabilité reposent essentiellement sur des mesures de viscosité, de pH, et de taux de sédimentation échelonnée dans le temps.



Partie
bibliographique

Chapitre 01

**Les Systèmes
dispersés**

I Chapitre 1 : Les systèmes dispersés

I.1 Définition d'une dispersion solide-liquide

Les dispersions solides-liquides, dénommées suspensions, sont des systèmes hétérogènes constitués par une phase continue qui est le milieu de dispersion et par des particules de tailles et de formes variables se trouvant immergées dans ce milieu, qui constituent la phase dispersée.

Typiquement, la phase continue liquide est une phase aqueuse ou une huile ; les particules solides sont constituées d'oxydes métalliques ou de polymères organiques.

Selon la grosseur des particules, l'aspect d'une dispersion est très variable, passant de l'opaque au transparent (tableau 1). Les dispersions de grosses particules mises en suspension par un moyen mécanique permettent d'observer à l'œil nu dans le milieu trouble les particules; de telles dispersions ne possèdent généralement pas une grande stabilité et les particules solides dispersées se séparent par sédimentation ou flottation suivant les densités respectives des phases en présence. [1]

Tableau 1: Aspect des dispersions en fonction de la taille des particules [1]

Dispersion	Grosseur des particules	Aspect
Laiteuse	0,1 à 10 μm	Opaque
Colloïdale	0,001 à 0,1 μm	Translucide
Limpide	< 0,001 μm	Transparente

Pour le formulateur, les dispersions posent deux types de problèmes. Tout d'abord, ce ne sont jamais des systèmes stables, au sens de la thermodynamique. En effet, les particules solides sont séparées de la phase continue liquide par des interfaces, qui augmentent l'énergie libre de la dispersion par rapport à un système dans lequel tout le solide serait rassemblé en un seul domaine homogène. Il y a donc plusieurs évolutions possibles, par agrégation, mûrissement ou coalescence, que le formulateur doit maîtriser. Ensuite, les dispersions ont des propriétés originales, qui diffèrent des propriétés des phases constituantes. Ces propriétés sont des propriétés mécaniques (écoulement de la dispersion lorsqu'elle est à l'état fluide, résistance mécanique lorsqu'elle est à l'état solide), des propriétés optiques (transparence ou opacité, réflectance ou diffusion de lumière), et des propriétés physico-chimiques (mouillage, adsorption ou adhésion, libération ou capture d'actifs). [2]

I.2 Classification des systèmes dispersés

Une classification générale des systèmes dispersés selon leurs propriétés est très difficile, car ces dernières peuvent changer sur une large gamme.

La classification selon les dimensions des particules est très appropriée à une caractérisation générale des systèmes dispersés. On distingue deux grandes catégories de dispersions :

I.2.1 Dispersion colloïdale

Si les particules sont de tailles inférieures à $1\mu\text{m}$, on parle de dispersions colloïdales. Dans ces dispersions très fines, les mouvements browniens dus à l'agitation thermique ont un effet plus grand que la sédimentation sous l'effet de la gravité, donc ces dispersions ne se séparent pas spontanément. Pour les séparer, il faut employer des moyens physico-chimiques, qui font agréger les particules, ou bien appliquer une accélération centrifuge très forte. [2]

Un système colloïdal est un milieu diphasique où l'une des phases est très finement dispersée dans l'autre. Le tableau 2 présente quelques exemples des systèmes colloïdaux.

Tableau 2: Exemples de systèmes colloïdaux [3]

	Milieu dispersé			
		Solide	liquide	gaz
M I L I E U D I S P E R S A N T	S	Dispersion solide	Emulsion solides	Mousse solides
	O L I D E	-plastiques chargés -verres -photochromes -charges pigmentaires -transformation des matières plastiques	-beurre -margarine -opales -agro-alimentaire	-plastiques expansés (Mousses polyuréthane) -bâtiment -ameublement
	L	Suspensions (sols)	Emulsions colloïdales	
	I Q U I D E	(Hydrosols et organosols) -eau boueuse -encre de chine -encres -fabrication des papiers -fabrication des céramiques -additifs pour ciment -clarification des boissons	(Huile/eau, eau/huile et microémulsion -lait -mayonnaise -crèmes cosmétiques -agro-alimentaire -peintures -fluides pour	

		-minéralurgie	Industrie pétrolière -extraction liquide/liquide	
G	Aérosols solides		Aérosols liquides	
A	-fumées		-brouillards	
Z	-dépoussiérage		-cosmétique	
			-imprimantes à jet d'encre	
			-formulation de médicaments et produits phytosanitaires	

I.2.2 Cas des suspensions

Si les particules solides sont de tailles supérieures à $1\mu\text{m}$, on parle de suspensions, les particules de grandes tailles, dispersées dans un liquide, sédimentent sous l'effet de la gravité. Si l'on veut conserver l'homogénéité spatiale de la dispersion, il faut les « suspendre » par agitation mécanique ou par blocage des mouvements dans le liquide. Ainsi, Les suspensions renferment généralement des adjuvants tels que : mouillants, épaississants, agents floculants, substances tampons, .. [4]

I.3 Caractéristiques générales des dispersions

I.3.1 Propriétés électriques

a) Double couche superficielle

L'origine de la charge des particules dispersées peut être due à des phénomènes d'ionisation, ou d'adsorption d'ions. La particule dispersée dans la phase continue (eau) peut se trouver en présence d'ions de même signe ou de charge inverse, les premiers seront repoussés, les seconds attirés.

Au voisinage d'une surface chargée positivement, les ions négatifs se concentrent pour constituer une couche extrêmement mince dont la densité s'amenuisera au fur et à mesure de l'éloignement de la surface. Cette couche est solidaire de la surface jusqu'à une distance de quelques Angstrom qui peut d'ailleurs être définie par l'étude du potentiel électrique du milieu. Selon la distance de la surface, le potentiel varie très rapidement dans cette zone. Les ions présents dans cette couche superficielle accompagnent la particule dans ses déplacements et constituent un tout défini par le terme de double-couche. A l'interface de deux phases, dont l'une est solide et l'autre liquide par exemple, les molécules forment donc une double couche électrique de dipôles orientés, ce qui explique que les molécules

d'agents de surface se concentrent aux interfaces en s'orientant perpendiculairement, leur extrémité hydrophile étant plongée dans la phase aqueuse.

Lorsque l'on s'éloigne de la double couche, la concentration en ions positifs augmente et le potentiel électrique atteint rapidement la valeur de celui existant au sein du liquide. La zone comprise entre la couche fixe et le liquide est appelée couche diffuse. La double couche faisant partie intégrante de la particule dispersée, la différence de potentiel entre le liquide et la double couche est appelée potentiel électrocinétique (potentiel zêta) ; il est déterminant du comportement de la particule vis-à-vis de la phase continue, des ions présents ou ajoutés et des autres particules qui s'y trouvent. [5]

b) Potentiel zêta

Le potentiel zêta est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité. La mesure apporte une vision détaillée des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions.

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une dispersion contenant des particules chargées, ces dernières acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ainsi l'importance de ces charges peut être déterminée par la mesure de la mobilité électrophorétique.

La mesure de la vitesse de déplacement, appelée aussi vitesse électrophorétique, permet de calculer le potentiel zêta ζ donné par la formule de Von Smoluchowski :

$$\zeta = \frac{4\pi\mu_E\eta}{\varepsilon} \quad (1)$$

Avec :

μ_E : la mobilité électrophorétique

η : la viscosité de la phase dispersante

ε : la constante diélectrique de la phase dispersante.

Le calcul du potentiel zêta prend une importance lorsqu'on est amené à choisir un moyen pour rompre les dispersions colloïdales par l'emploi des coagulants. L'annulation du potentiel zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leur agglomération.

Si le potentiel zêta est élevé, les forces de répulsion prédominent. Il n'y a pas de floculat mais la situation peut être modifiée par addition d'ions de charge opposée à celle des particules qui vont neutraliser le potentiel zêta. Il se produit une inversion de forces et les particules peuvent donner des floculats (coagulation). Si on ajoute une trop grande quantité d'ions de charge opposée, les particules vont acquérir une charge opposée à celle qu'elles avaient auparavant et le précipité devient défloculé. On a donc intérêt à connaître le potentiel zêta pour déterminer, sans tâtonnement, la quantité optimale d'ions à ajouter pour avoir un sédiment floculé. Dans la formulation d'une suspension, il est à noter que les agents de surface ioniques agiront sur le potentiel zêta dans un sens favorable ou défavorable selon les cas.

D'autres agents de suspension peuvent intervenir sur la structure du floculat : les agents de surface non ioniques agissent par encombrement sur la structure de la couche d'ions associés et les agents de viscosité peuvent jouer un rôle défloculant en englobant les particules d'une gangue hydrophile.

L'addition d'électrolytes peut compliquer l'interprétation des résultats. Plus la concentration est élevée, plus l'épaisseur de la couche diffuse est petite et plus la décroissance du potentiel est rapide. Ces électrolytes peuvent, en s'adsorbant sur les particules en suspension, altérer la charge électrique des particules, et ainsi affecter les propriétés en solution des tensioactifs et des polymères. [5]

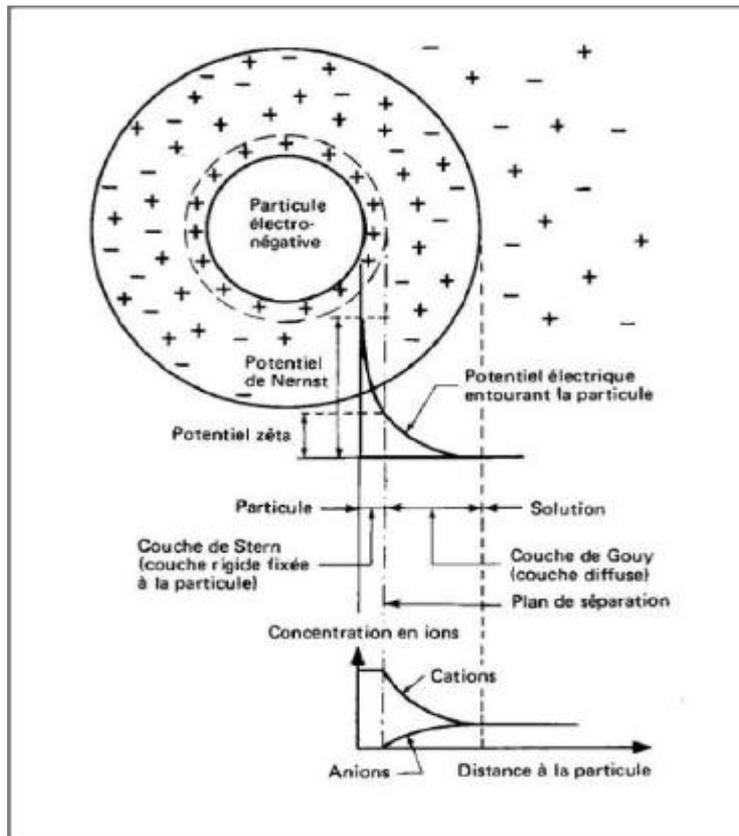


Figure 1: Double couche et potentiel Zêta [6]

c) Electrophorèse

L'électrophorèse est une technique basée sur le principe de la mise en mouvement différentiel et par conséquent confrontée aux problèmes de diffusion et de dispersion. Des particules chargées sont donc placées dans un champ électrique créé par une tension continue et se déplacent vers le pôle de signe opposé à leur charge à une vitesse proportionnelle à cette charge.

La caractéristique fondamentale pour l'électrophorèse est évidemment la charge des particules, puisqu'elle détermine le sens, la vitesse et la distance de migration. Il va donc de soi que le pH du milieu a une influence non négligeable. Par ailleurs, la taille des particules a également une certaine influence surtout lorsque le support est une matrice poreuse (plus les particules sont petites par rapport à la taille des pores plus elles migrent rapidement). Par conséquent, la nature des composants à séparer est directement liée à la migration et donc à la séparation. [5]

1.3.2 Coagulation

La coagulation est la déstabilisation des colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées par addition d'un réactif chimique « le coagulant ». Elle s'accomplit en général par l'adjonction de coagulants chimiques et par un apport d'énergie nécessaire.

Le but de la coagulation est de déstabiliser les particules. Cela permet aux particules de s'agglomérer et de décanter plus rapidement. Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomérations :

- Compression de la double couche
- Adsorption et neutralisation des charges
- Emprisonnement des particules dans un précipité
- Adsorption et pontage entre les particules

Ces quatre mécanismes sont décrits brièvement ci-dessous. [7]

a) Compression de la double couche

L'augmentation de la force ionique de l'eau réduit le volume et l'épaisseur de la couche diffuse. Les forces de répulsion sont considérablement réduites alors que les forces d'attraction de Van der Waals ne sont pas affectées. La force ionique est représentée par l'équation suivante:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_n Z_n^2 \quad [7] \quad (2)$$

Avec :

μ : force ionique

C_n : concentration de l'ion n (mol/l)

Z_n : valence de l'ion n

b) Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut donner lieu à une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées. [7]

c) Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation. [7] La figure ci-dessous résume bien le mécanisme décrit :

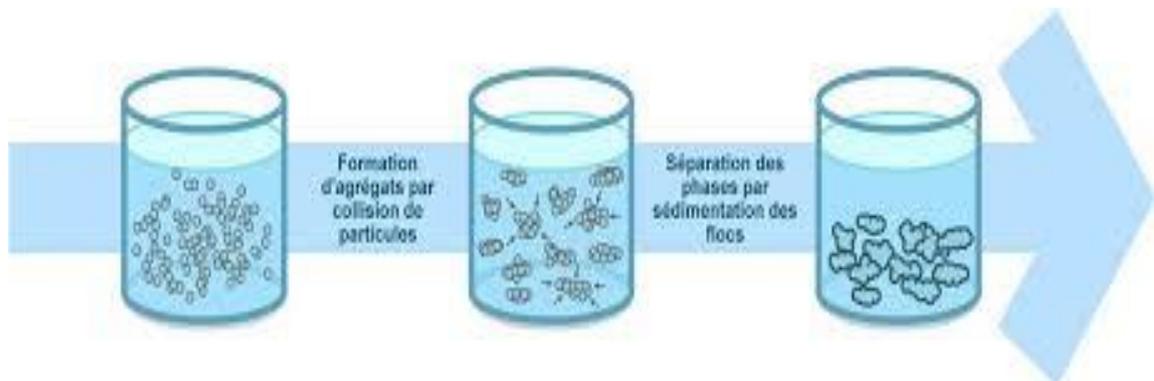


Figure 2: Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation [8]

d) Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non ioniques ou anioniques ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ses groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par "pontage" des polymères. [7]

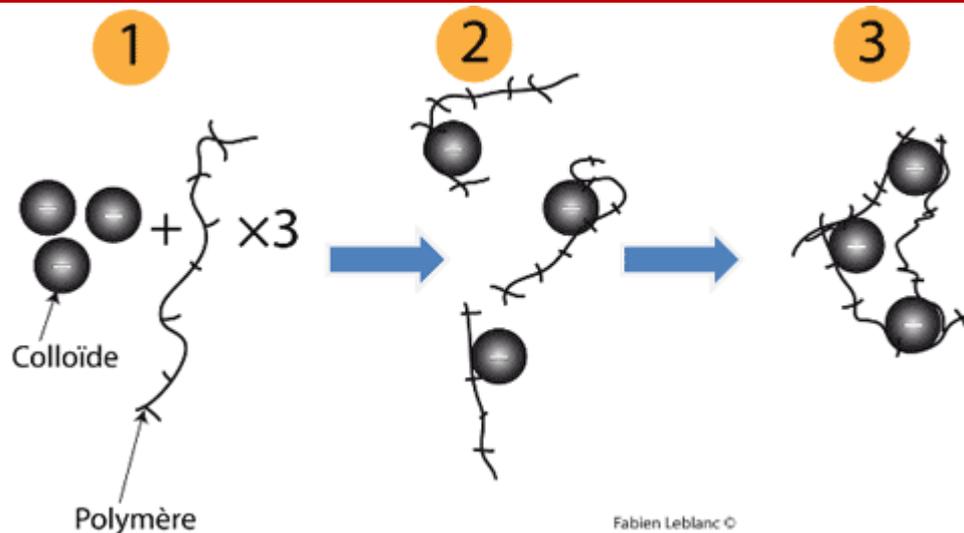


Figure 3: Adsorption et pontage à l'aide de polymère [9]

I.3.3 Flocculation et déflocculation

Dans un système totalement déflocculé, les particules précipitent séparément du fait des forces de répulsion qui les éloignent les unes des autres. Elles se déposent au fond du récipient en chassant le liquide interstitiel. Il se crée alors des liaisons inter partielles. Le sédiment est peu volumineux et compact, il est très difficile de le remettre en suspension. C'est la prise en gâteau (caking). Le liquide surnageant reste longtemps opalescent du fait de la sédimentation très lente des plus fines particules.

Par ailleurs, pour les systèmes flocculés où les barrières d'énergie répulsives ont été réduites, les particules se lient entre elles sous forme de flocons dans lesquels est emprisonnée une certaine quantité de liquide. Chaque flocon précipite à une vitesse qui dépend de sa taille et de sa porosité. Le sédiment formé par l'accumulation de flocons est très volumineux, poreux et facile à redisperser. De plus le liquide surnageant est limpide car les fines particules sont intégrées dans les flocons.

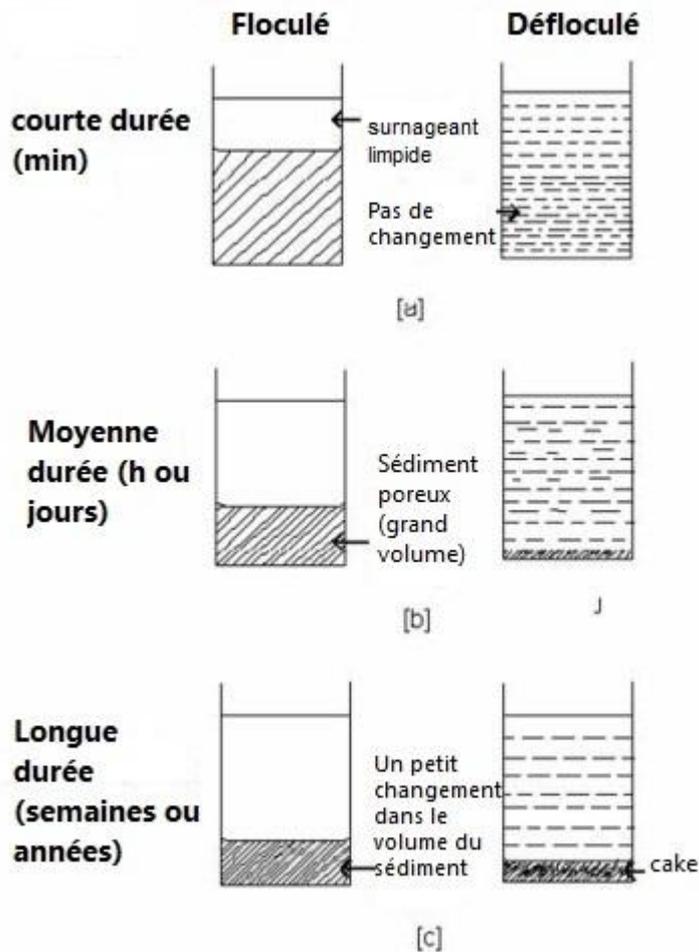


Figure 4: Sédimentation des dispersions [10]

Dans ces différents phénomènes interviennent la mouillabilité des particules, la viscosité de la dispersion, l'énergie de la surface qui est elle-même diminuée par les agents de surface et surtout les forces d'interaction particulières dans lesquelles on peut distinguer des forces d'attraction du type Van der Waals et des forces de répulsion qui dépendent de la charge des particules.

Toutefois, il convient de préciser que dans les suspensions pharmaceutiques par exemple, on peut admettre qu'une certaine sédimentation se produise à la longue. En revanche, il faut que le précipité ne se prenne pas en masse et qu'une rapide agitation, au moment de l'emploi, rétablisse facilement l'homogénéité de la suspension.

Pour quantifier le phénomène de sédimentation des particules en suspension, il suffit d'exprimer le rapport F du volume (V_u) de la couche sédimentée sur le volume total de suspension (V_0). [3]

$$F = \frac{V_u}{V_0} = \frac{h_\infty}{h_0}$$

I.3.4 Propriétés granulométriques

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'une poudre. C'est une caractéristique fondamentale, en relation directe avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transfert.

En raison de la forme irrégulière des particules, le résultat de la mesure est exprimé par le diamètre qu'aurait la sphère théorique se comportant de la même manière que la particule considérée pour la technique utilisée. Une telle sphère est appelée sphère équivalente. La distribution de ces sphères est ajustée ensuite sur des lois théoriques dans différentes échelles de dimension. La finesse de la poudre est caractérisée alors par un paramètre de position (le diamètre médian ou le diamètre moyen), et l'hétérogénéité granulométrique par un paramètre de dispersion (l'étendue ou l'écart type).

Les principales techniques utilisées sont le tamisage, à sec ou en milieu liquide, la diffraction de la lumière laser, l'imagerie. Ces deux dernières sont rapides, non destructives et peuvent être montées en ligne.

La granulométrie est fonction de la texture et de l'humidité des matières premières à broyer. Elle peut être modulée en agissant sur les paramètres des broyeurs ou des séparateurs en fonction des applications souhaitées. **[11]**

Chapitre02

Etude de stabilité des dispersions solide-liquide

II Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersions solide-liquide

Le mot stabilité est utilisé pour décrire la mesure dans laquelle les petites particules restent uniformément réparties dans un échantillon.

Aucune dispersion n'est réellement stable; les affirmations qui décrivent certaines dispersions comme « stables » ou « très stables » sont fallacieuses. En fait, les dispersions sont soit instables, soit métastables. [12]

La maîtrise de leur instabilité est le problème principal que doit résoudre le formulateur.

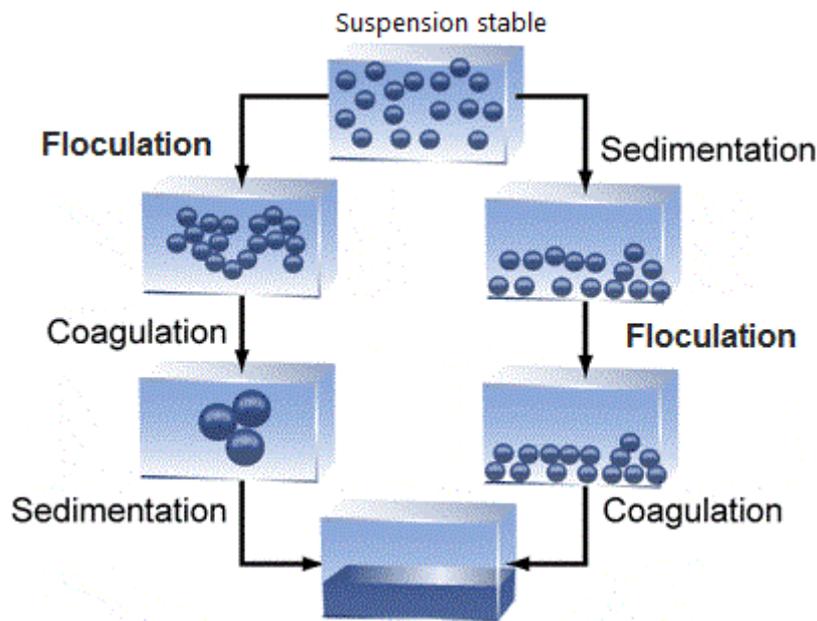


Figure 5: Mécanisme de déstabilisation des suspensions [13]

L'étude de stabilité est définie comme une série d'analyses permettant d'établir la date de péremption d'un produit selon des conditions de stockage.

II.1 Pourquoi les dispersions ne sont-elles pas des états stables de la matière ?

II.1.1 Energie libre des interfaces

Il ressort de la définition des dispersions que celles-ci ne peuvent pas être des états stables au sens de la thermodynamique. En effet, les particules dispersées ont la composition et la structure d'une phase d'équilibre. De même, le milieu dispersant a la composition d'une phase d'équilibre. Ces phases sont séparées par des interfaces qui ont un coût en énergie libre : en effet, les atomes, ions ou molécules disposés aux interfaces ont une coordination moins favorable que ceux qui sont en volume. S'il n'en était pas ainsi, l'état d'équilibre du système serait une solution, et les particules solides se dissoudraient spontanément. L'excès

d'énergie libre des interfaces est mesuré par leur tension interfaciale. Les tensions interfaciales des solides mouillés par des liquides peuvent être déterminées (par la mesure des angles de contact), ce qui autorise le calcul des énergies interfaciales des dispersions. On constate que ces énergies sont substantielles, sauf lorsqu'on arrive à la limite de dissolution du solide (Point de tension superficielle nul).

Par conséquent, les dispersions présentent toujours un excès d'énergie libre par rapport à la séparation de phases macroscopiques. Les dispersions colloïdales les plus fines (nanométriques) ont un excès d'énergie libre très important, et sont bien plus difficiles à manipuler que les suspensions, dont l'excès d'énergie libre est plus faible. [14]

II.1.2 Interactions au contact

L'état dispersé peut se maintenir si les rencontres entre particules sont devenues inefficaces. En effet, lorsque les particules viennent en contact, les réductions d'énergie de surface ne sont acquises que si les groupes de surface peuvent effectivement perdre leur eau d'hydratation et réagir entre eux. Si ces réactions ont une énergie d'activation élevée, les surfaces vont rester solvatées, et la dispersion ne pourra pas passer à un état agrégé. Cette passivation s'effectue par modification chimique des groupes de surface (dans l'eau, réaction avec H⁺, OH⁻ ou avec d'autres ions), par adsorption de molécules complexantes, ou par adsorption de tensioactif. [14]

II.1.3 Interactions à distance

Une partie de l'énergie des interfaces provient des attractions de Van der Waals, qui sont dues à la différence de polarisabilité électronique entre la phase dispersée et la phase dispersante. Ces attractions s'exercent à des distances qui sont de l'ordre du rayon des particules. Elles peuvent donc accélérer considérablement les phénomènes d'agrégation qui dégradent l'état dispersé. Elles sont d'autant plus fortes que les particules sont grandes, et que leur polarisabilité est différente de celle du liquide dispersant.

L'état dispersé ne peut être maintenu que si on dispose de forces qui bloquent l'effet des attractions de Van der Waals. Il est utile de savoir calculer ces attractions, afin de connaître la grandeur des forces qu'on doit leur opposer pour garantir la métastabilité de la dispersion.

Lorsque les surfaces en regard sont planes, et séparées par un film de liquide d'épaisseur h , l'énergie d'interaction par unité de surface due aux forces de Van der Waals peut être calculée par intégration de toutes les interactions entre molécules. [14]

$$\frac{U_{AB}}{S} = \frac{H_{AB}}{12\pi h^2} \quad (3)$$

Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersion solide-liquide

U_{AB} : L'énergie d'interaction entre deux particules A et B

H_{AB} : Constante de Hamaker

h : Epaisseur du film liquide

II.2 Pourquoi faire une étude de stabilité ?

La stabilité des préparations dépend, d'une part, de facteurs environnementaux, comme la température ambiante, l'humidité et la lumière, d'autre part, de facteurs liés au produit, comme les propriétés physiques des constituants.

Une étude de stabilité peut être lancée pour différentes raisons ; la nature et la durée des analyses dépendront nécessairement de ces dernières.

- Réaliser des études de pré-formulation
- Apporter des informations sur la durée de vie moyenne et les conditions de stockage des produits finis.
- Lancer l'étude pour élargir le temps de validité du produit.
- Lancer l'étude lors d'un changement du processus, système ou matériel de production.

II.3 Phénomènes influençant la stabilité physique des suspensions

II.3.1 Le mouillage

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 la flottaison des particules solides à la surface du liquide lorsque la tension interfaciale solide - liquide est supérieure à la tension interfaciale solide - air ou précipitation dans le cas contraire.

Le mouillage d'un solide par un liquide est un phénomène de surface qui peut être apprécié par l'angle de contact θ que forment le solide et la tangente à la gouttelette liquide.

Dans un système ternaire (gaz-solide-air) (figure 6), le point A est soumis à l'action de trois tensions interfaciales : liquide-air γ_{LA} , solide-liquide γ_{SL} , solide-air γ_{SA} . [15]

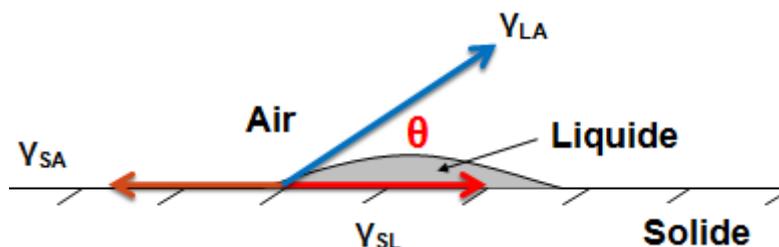


Figure 6: Mouillage d'une particule solide [15]

- À l'équilibre :

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} * \cos \theta \quad (4)$$

Où :

- γ_{SA} : Tension interfaciale solide- air (énergie de surface du solide).
- γ_{SL} : Tension interfaciale solide - liquide.
- γ_{LA} : Tension interfaciale liquide-air (tension superficielle du liquide).
- θ : Angle de contact.

D'après la loi de Dupré, le travail d'adhésion W_{SL} entre le solide et le liquide dépend de la valeur des trois tensions interfaciales précédentes **[15]**:

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

Ce qui donne :

$$W_{SL} = \gamma_{La}(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

Cette relation montre que le mouillage dépend essentiellement de la valeur de γ_{LA} c'est-à-dire de la tension superficielle du liquide. Donc tout adjuvant qui provoque une diminution de la tension superficielle du liquide diminue la valeur de l'angle de contact θ et améliore le mouillage du solide.

-Plus la tension superficielle du liquide dispersant est faible, meilleur sera le mouillage

-Toute substance susceptible d'abaisser la tension superficielle du liquide dispersant, diminue par conséquent la valeur de l'angle de contact et facilite le mouillage. **[15]**

Pour améliorer la mouillabilité, on peut incorporer des agents de surface ou des polymères hydrophiles qui sont de surcroît de bons agents viscosifiants.

II.3.2 La sédimentation

C'est 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. Deux notions sont alors importantes :

- La vitesse avec laquelle les particules sédimenteront
- La nature du sédiment formé. **[15]**

Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersion solide-liquide

a) Vitesse de sédimentation

La vitesse de sédimentation d'une particule au sein d'un liquide visqueux newtonien est régie par la loi de STOKES :

$$V = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta} \quad (7)$$

r : rayon de la particule.

$d_1 - d_2$: différence des densités de la phase solide et de la phase liquide.

g : attraction de la pesanteur (constante).

η : viscosité de la phase dispersante.

- Cette équation n'est en fait valable que pour des particules parfaitement sphériques, de même taille et se trouvant dans un système dilué.

- HIGUCHI considérant que le phénomène de sédimentation peut être interprété comme un mouvement de la phase externe liquide à travers un lit poreux constitué par la phase interne solide, a appliqué aux suspensions concentrées l'équation de KOZENY.

$$V = \frac{\Delta d \cdot g \cdot \epsilon^3}{K \eta s^2 \cdot (1 - \epsilon)} \quad (8)$$

Δd : différence de densité entre les deux phases dispersée et dispersante.

K : constante de KOZENY = 5.

s : surface spécifique (cm²/cm³) de la couche solide.

ϵ : facteur de porosité de la phase interne solide.

D'après ces équations, les facteurs influençant la vitesse de sédimentation sont :

➤ La taille des particules

- Il faut rechercher la taille optimale des particules solides permettant :

- Une vitesse de sédimentation lente ;
- Une stabilité convenable de la substance active ;

➤ Viscosité

-La stabilité des suspensions peut être améliorée par augmentation de la viscosité de la phase dispersante.

Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersion solide-liquide

➤ La différence de densité entre les phases

La différence de densité entre les deux phases doit être la plus faible possible pour ralentir la vitesse de sédimentation des particules dispersées. L'idéal serait que la densité du solide soit égale à la densité du liquide, ou de modifier la densité de la phase externe.

➤ La concentration

La concentration de la phase solide influe sur la vitesse de sédimentation. [15]

b) Structure de sédiment

➤ Sédiment défloculé

Les particules sédimentent individuellement sous l'effet de la pesanteur avec une vitesse relativement faible.

Elles forment au fond du récipient un sédiment de faible volume dans lequel les particules les plus petites remplissent les interstices existant entre les particules les plus grosses. Les particules sont fortement serrées les unes contre les autres.

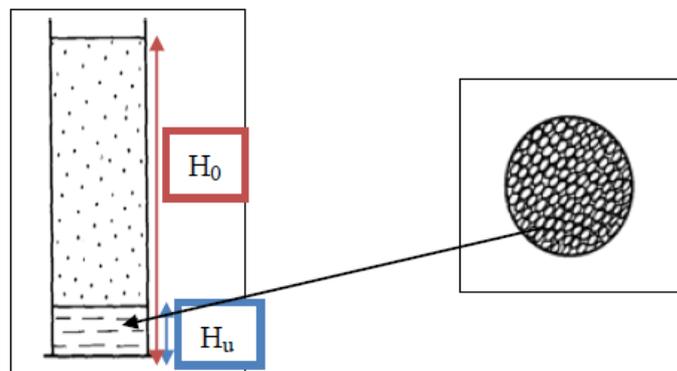


Figure 7: Sédiment défloculé [16]

Les suspensions donnant naissance à un sédiment défloculé sont caractérisées par un rapport : $F = V_u/V_0 = H_u/H_0$ de faible valeur.

Où :

H_u : hauteur du sédiment.

V_u : volume du sédiment.

H_0 : hauteur totale de la préparation.

V_0 : volume total de la préparation.

Elles sont reconnues par l'aspect opalescent du liquide surnageant. Cet aspect est dû à la présence à la partie supérieure de fines particules qui sédimentent beaucoup plus lentement.

Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersion solide-liquide

➤ Sédiment floclulé

Les particules liées entre elles en plus ou moins grand nombre, sédimentent sous forme de flocons poreux gorgés de liquide de densité peu différente de celle de la phase liquide, se remettant facilement en suspension par simple agitation.

Chaque flocon sédimente à une vitesse qui dépend de sa taille et de sa porosité.

La sédimentation est dans ce cas massive, plus rapide et laisse un surnageant limpide car les petites particules sont liées aux flocons et sédimentent avec eux. [15]

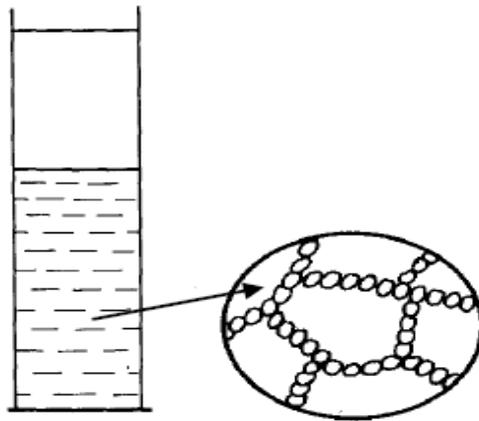


Figure 8: Sédiment floclulé [16]

Tableau 3: Comparaison des propriétés des suspensions floclulées et défloclulées [17]

	Etat défloclulé	Etat floclulé
Hauteur de sédiment	Faible(cake)	élevé
Taille des particules	Petite	Grosse (agrégats de particules)
Vitesse de sédimentation	lente	Rapide
Remise en suspension	Difficile (cake)	Aisée
Structure du sédiment	Compact et peu volumineux	Poreux et volumineux
Liquide surnageant	Opalescent	Limpide

II.3.3 Croissance des cristaux

a) Les principales causes de la croissance des cristaux

- Les changements de température pendant le stockage;
- Le polymorphisme : la présence simultanée de forme cristalline et de forme amorphe ;
- Différence importante de la taille des particules ;
- La concentration en particules solides de la suspension : plus la concentration est faible, plus les possibilités de dissolution et recristallisation sont grandes. [15]

b) Les conséquences

- Altération des propriétés physiques des suspensions par modification des propriétés d'écoulement.
- Dans le cas des médicaments, une altération des propriétés thérapeutiques par modification de la distribution granulométrique des particules.

c) Pour éviter le mûrissement des cristaux

- Eviter les températures extrêmes pendant le stockage,
- Utiliser une poudre d'une granulométrie la plus serrée possible ;
- Utiliser des tensioactifs qui, adsorbés à la surface des particules, empêchent le dépôt progressif ;
- Sélectionner l'état cristallin le plus stable ;
- Diminuer les possibilités de diffusion par augmentation de la viscosité du milieu. **[15]**

II.4 Mécanismes de stabilisation des suspensions

Quand deux particules s'approchent, il doit y avoir une barrière d'énergie qui est plus élevée que l'énergie thermique des particules afin de stabiliser la dispersion. Toute l'énergie d'interaction résultante E_0 doit avoir un signe positif. En général, deux méthodes de stabilisation des dispersions différentes peuvent être distinguées: stabilisation électrostatique et stabilisation stérique. Pour beaucoup de systèmes, il n'est pas possible de distinguer ces deux effets. Il y a fréquemment une combinaison des deux mécanismes; ceci s'appelle : « la stabilisation électro-stérique », qui est très souvent observée quand des poly électrolytes sont employés comme dispersants.

II.4.1 Stabilisation stérique (ajout de polymère adéquat)

Cette méthode de stabilisation consiste à ajouter de macromolécules de type non-ionique, qui s'adsorbent à l'interface des particules solides, tels que les polymères amphiphiles. Ces couches macromoléculaires agissent en créant une barrière physique qui augmente la distance entre les particules. **[5]**

La figure 9, montre une répulsion générée par une gêne stérique entre couches de polycarboxylates adsorbées sur des particules voisines. L'importance de l'effet stérique de ces polymères est dépendante de la longueur des chaînes latérales greffées sur le squelette polyacrylate.

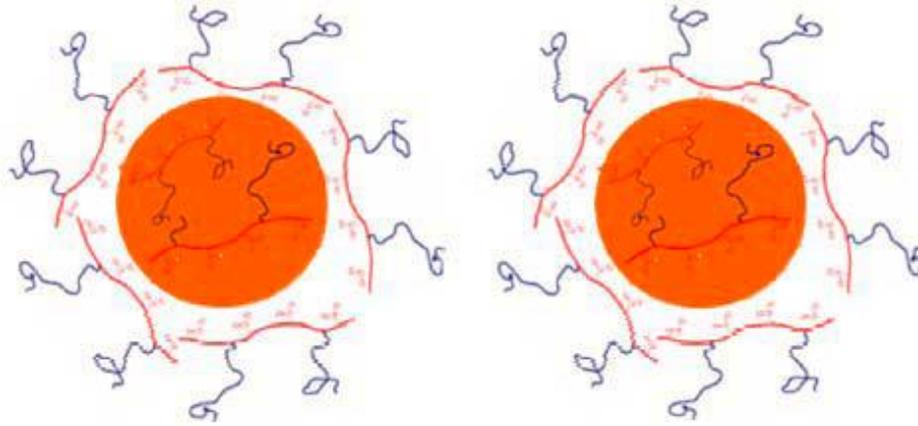


Figure 9: Schéma de principe de la répulsion stérique des particules de ciment en présence de polycarboxylates avec des chaînes latérales de types poly-oxyde d'éthylène [19]

II.4.2 Stabilisation électrostatique (changement de concentration ionique)

Dans un milieu aqueux, une particule acquiert une charge électrique en surface qui dépend de la structure de la particule, de la présence de groupements ionisables et/ou de l'adsorption sélective d'ions présents dans le milieu. Il apparaît alors une charge superficielle, positive ou négative selon le pH du milieu. Les ions avec une charge de signe opposé à celle de la particule (contre-ions) vont se concentrer autour de sa surface, tandis que les ions avec la charge de même signe (co-ions), chacune avec sa charge ionique, l'interpénétration des doubles couches électriques va générer un potentiel de répulsion électrostatique. Il faut noter que l'ajout de sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui restreint la double couche en réduisant la portée de la répulsion, ce qui peut générer des effets d'agrégation. La présence d'espèces adsorbées chargées comme dans les tensioactifs ioniques, peut évidemment produire le même effet, en générant une zone de charge nette non nulle près de l'interface et la répulsion correspondante. [5]

II.4.3 Stabilisation électrostérique

Il s'agit d'une combinaison des deux effets décrits plus haut, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent un effet stérique (stabilisation à courte portée) et un effet électrostatique (stabilisation à longue portée) à la particule. [5]

II.5 Classification des études de stabilité

II.5.1 Etude de stabilité accélérée

Consiste à appliquer des méthodes dans des conditions extrêmes pour l'étude de stabilité chimique, par exemple : température, humidité, lumière, pH, centrifugation etc., en vue d'accélérer le processus de dégradation du produit pour pronostiquer une date de péremption. [20]

Chapitre 2 : Etude de stabilité des dispersion solide-liquide

II.5.2 Etude de stabilité à temps réel

Méthodologie pour étudier la stabilité d'une formulation qui établit une date de péremption de manière précise et exacte, dans des conditions déterminées de composition, fabrication, conditionnement et conservation. L'unique difficulté dans ce genre d'étude est le temps nécessaire pour son exécution. [20]

II.6 Paramètres à contrôler dans une étude de stabilité

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent qualifier ou quantifier la qualité, la stabilité et la performance d'une suspension.

II.6.1 Paramètres de sédimentation

L'étude de sédimentation inclue deux paramètres :

a) Taux de sédimentation

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. [20]

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 :

$F = H_u/H_0$ et on peut exprimer ce rapport en volume $F = V_u/V_0$.

b) Degré de floculation

Le taux de sédimentation F donne seulement une caractérisation qualitative de la floculation.

Le degré de floculation (β) est un paramètre très utilisé lors de la mesure de la sédimentation.

$$\beta = \frac{\text{le volume occupé par le sédiment floculé}}{\text{le volume occupé par le sédiment défloculé}}$$

C'est-à-dire :

$$\beta = \frac{F}{F_\infty}$$

$$\text{Où } F = \frac{V_u}{V_0} \text{ et } F_\infty = \frac{V_\infty}{V_0}$$

Dinterfass (1959) distingue trois types de sédiment floculés :

- $F=1(V_u=V_0)$
- $F<1$ (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 élevée 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. [20]

II.6.2 Mesure de la viscosité

La viscosité est par définition la résistance au glissement opposée par deux couches de substance, proches l'une de l'autre, lorsqu'elles sont soumises à une contrainte appliquée dans leur plan. Le fluide se comporte ainsi comme une série de couches parallèles dont les vitesses sont proportionnelles à leurs distances au plan fixe.

La viscosité joue un rôle important dans la rhéologie, sa connaissance sous différentes expressions suffit parfois pour caractériser, d'une façon précise, le comportement rhéologique des fluides.

a) Viscosité dynamique (apparente)

Elle est définie par la relation :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}} \quad (9)$$

Où τ :taux de cisaillement

$\dot{\epsilon}$: vitesse de cisaillement

Remarque : Il existe certaines substances pour lesquelles μ ne dépend pas de la contrainte de cisaillement : ces corps sont appelées newtoniens. Leur coefficient de viscosité dynamique est alors appelé viscosité **absolue** noté η .

L'équation rhéologique d'un corps newtonien (l'équation de Newton) s'écrit donc : $\dot{\epsilon} = \frac{\tau}{\eta}$

Où η n'est fonction que de la température et de la pression extérieure. [21]

b) Viscosité cinématique

L'origine de la viscosité cinématique ν en $[m^2.s^{-1}]$ revient à l'existence des dispositifs de mesure utilisant un temps d'écoulement sous l'effet de la pesanteur. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique du fluide considéré :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (10)$$

La viscosité des suspensions peut être d'une importance particulière notamment pour une suspension topique, il est important de mesurer la viscosité à un bas gradient de cisaillement afin d'évaluer la structure lors du stockage. [21]

II.6.3 Mesure de pH

Le pH est un paramètre physique important, étant donné que certains produits ont une stabilité maximale à une valeur spécifique du pH et que la fluctuation du pH peut être indésirable ; mesurer la valeur du pH permet un bon contrôle du procédé de fabrication du produit et une maîtrise de la stabilité chimique. [20]

II.6.4 Mesure de la taille des particules

Mesurer la taille des particules permet d'évaluer l'agrégation ou la croissance du cristal. Tout changement de taille des particules affecte la vitesse de sédimentation, la facilité de redispersion, l'agglutination ainsi que les propriétés d'un système dispersé en général. Le microscope et le compteur Coulter sont les appareils utilisés pour estimer et détecter les changements de taille des particules.

Les mesures peuvent être rapides et simples ou bien détaillées et complexes, tout dépend de la nature exacte du produit. [20]

II.6.5 Facilité de la redispersion

Stanko et Dekay [22] furent les premiers à proposer l'utilisation de la redispersibilité pour évaluer une suspension pharmaceutique. Plusieurs modifications de leur principe de base ont été décrites. Stanko et Dekay [22] ont placé une suspension sédimentée dans une éprouvette graduée de 100 ml, qu'ils ont fait tourner de 360° à 20 tr/min jusqu'à ce que le fond de l'éprouvette soit dégagé du sédiment, le nombre de tours effectués pour obtenir ce résultat est compté. Matthews [23] a évalué cette méthode pour mesurer la redispersibilité des suspensions. Dekay et Lesschaft [24] ont mesuré la redispersibilité en faisant tourner alternativement l'éprouvette d'un angle de 90°. [20]

II.6.6 Centrifugation

La centrifugation a été explorée comme étant une méthode possible pour l'évaluation des suspensions parce que la vitesse de sédimentation est influencée par les forces de gravitation. Cependant, aucune corrélation fiable n'a été établie pour justifier l'utilisation de la centrifugation pour l'évaluation de la stabilité de la suspension établie au-delà de sa durée limite de conservation. Mais, c'est un excellent outil pour contrôler les variations qui peuvent apparaître d'un lot à un autre. **[20]**

Chapitre03

*Formulation des
suspensions*

III Chapitre 3 : Formulation des suspensions

La formulation est une opération industrielle consistant à fabriquer un matériau stable, non toxique (pour une grande majorité d'applications), possédant des propriétés finales spécifiques et répondant aux exigences d'un cahier des charges fonctionnel, en mélangeant des substances diverses.

Au cours des dernières années, de nombreux secteurs d'application industrielle (chimie de spécialité, pharmacie, cosmétique, agroalimentaire, peinture...) ont évolué vers une problématique de synthèse de fonction et de propriétés d'usage. Cette évolution a donné naissance à ce qu'il est désormais convenu d'appeler une science et non plus un art, la formulation. La formulation se situe à un carrefour de différentes disciplines qu'elle intègre : la chimie, la biochimie, la physico-chimie, la rhéologie, la science des interfaces, la science des colloïdes,

Elle consiste à gérer de façon optimale la complexité inhérente à l'association de plusieurs constituants (ingrédients) éventuellement incompatibles en vue d'élaborer ou synthétiser un produit ayant des propriétés ou fonctions d'usages macroscopiques (agroalimentaires, thérapeutique, organoleptiques, cosmétiques ...).

On considère aujourd'hui que le poids économique des activités de formulation représente près de la moitié de l'ensemble des activités industrielles. Ce simple constat montre à quel point la formulation représente un domaine à forts enjeux scientifiques et industriels.

Toute activité industrielle s'appuie sur une transformation de matière et d'énergie. Cette transformation est un processus complexe dans la mise au point à l'échelle productive pose des problèmes et des défis difficiles, où se mêlent réaction chimique, échange de chaleur et de matière, circulations de fluides et de solides, tenue des matériaux,... Concevoir et développer des procédés, respectant les exigences drastiques de fiabilité des produits fabriqués performants ou de protection de l'environnement constitue l'objectif essentiel du génie des procédés, dont les concepts et méthodes ne sont en fait qu'une généralisation de ceux du génie chimique.[25]

III.1 Comment formuler une dispersion ?

Lors de la formulation d'une dispersion, la nature de la phase continue (milieu de dispersion) et celle de la phase dispersée sont évidemment imposées par l'application. Il reste cependant un certain nombre de choix qui permettent de contrôler la métastabilité de la dispersion et d'adapter ses propriétés aux demandes de l'application. Les choix principaux portent sur la géométrie des particules et sur l'état de leurs surfaces. Les autres choix portent sur les additifs de formulation, qui sont généralement des molécules dissoutes dans la phase continue (viscosifiants, gélifiants, tensioactifs, filtres UV). En fonction de ces choix, on pourra faire un bilan des interactions entre particules, prédire quelle devrait être la métastabilité de la dispersion et quelles devraient être ses autres propriétés (écoulement, étalement, propriétés optiques).

Les considérations à prendre en compte lors d'une formulation sont :

- ✓ Milieu de dispersion
- ✓ Nature et taille des particules
- ✓ Espèces dissoutes
- ✓ Interactions inter particules

III.2 Stratégie de formulation

On peut réfléchir sur les cheminements qui permettent de construire une formule, dans le cas des dispersions solides/liquides. Ces cheminements ont pour objectif l'obtention de certaines propriétés d'application et la maîtrise de la stabilité des dispersions. [2]

III.2.1 Comprendre les propriétés d'application

Une méthode souvent utilisée en formulation consiste à essayer d'améliorer les propriétés d'application des formules par une optimisation empirique des compositions. Lorsqu'on essaye d'optimiser plusieurs propriétés, en faisant varier plusieurs paramètres de compositions, on utilise parfois des méthodes statistiques (plans d'expériences pour limiter le nombre d'expériences à faire et faciliter l'analyse des résultats).

Ces méthodes supposent généralement que les propriétés des formules varient de manière régulière avec les paramètres de composition. En effet, une optimisation itérative des formules permet d'arriver à l'optimum global. Lorsque l'on utilise ces méthodes pour formuler des dispersions, on atteint systématiquement des optimums secondaires. En effet, les propriétés des dispersions ne varient absolument pas de manière régulière avec les paramètres de composition. [2]

Exemple : une très faible variation de pH ou de force ionique, ou la libération de quelques ions multivalents, peut faire passer brutalement une dispersion d'un état fluide à un état solide. Le sens de variation d'une propriété peut aussi s'inverser de manière inattendue. Ainsi, l'addition d'une faible quantité de dispersants peut rendre une dispersion plus fluide et favoriser sa sédimentation, mais un excès peut provoquer sa gélification sous l'effet des interactions de déplétion. Enfin, l'addition d'un composant supplémentaire, sa suppression ou son remplacement par un autre peut avoir des effets importants.

Pour arriver à des gains significatifs en termes de propriétés d'application, il est nécessaire de se faire un modèle physique de ces propriétés. Ce modèle doit être validé dans des cas très simples (formules contenant un très petit nombre de composants) qui apportent la preuve de la pertinence du concept. On obtient ainsi une loi de comportement du système. Ensuite, on peut mettre au point une méthode physique de mesure qui facilite la mesure des propriétés recherchées. Ces mesures sont enfin utilisées pour transposer le concept à des formules réellement utilisables. La connaissance des lois de comportement des systèmes dans une application donnée permet soit d'arriver à des formules réellement innovantes, soit de répondre facilement à des demandes de modification des formules ou de leurs propriétés. [2]

III.2.2 Maîtrise de la métastabilité

L'instabilité ou la métastabilité des dispersions posent des problèmes semblables à ceux mentionnés plus haut, mais avec quelques difficultés supplémentaires.

La principale difficulté est l'existence de processus lents qui sont imperceptibles à l'échelle de l'expérimentation quotidienne, mais peuvent dégrader l'état des dispersions sur des échelles de temps de quelques mois ou quelques années. Pour étudier ces processus, on doit développer des essais accélérés au cours desquels on soumet les dispersions à des contraintes physiques ou chimiques qui reproduisent, en les exagérant, les contraintes que les dispersions subissent au cours de leur vie « normale ». On peut ainsi exagérer la gravité, les variations de température, de force ionique, de pH, ou les effets d'additifs dissous dans la phase continue. Ensuite, il faut utiliser les résultats de ces essais pour identifier les mécanismes par lesquels les dispersions se dégradent. [2]

Exemple : Si la dégradation a lieu par agrégation, il faut identifier le mécanisme d'agrégation (agrégation sous l'effet de Van der Waals, sous l'effet de forces de déplétion, sous l'effet d'un pontage, sous l'effet d'une exclusion du solvant, par simple réaction chimique entre les surfaces).

Enfin, il faut mettre en place des « contre-mesures » qui permettent de bloquer le mécanisme. A ce stade, la difficulté principale est le risque de déclencher un autre mécanisme de dégradation par des « contre-mesures » employées sans discernement. Ainsi, l'addition de tensioactifs destinés à combattre une agrégation sous l'effet des forces de Van der Waals peut aussi provoquer une floculation par déplétion. Ou bien, une réduction de la taille des particules, destinée à éviter leur sédimentation, peut s'accompagner d'une modification de leur état de surface qui permet leur agrégation. Ou encore, l'addition d'un liant peut amener des ions qui s'adsorbent spécifiquement sur des particules minérales déjà présentes dans la dispersion et provoquer leur floculation. [2]

III.3 Problèmes liés à la formulation

Un des points les plus importants est le phénomène de séparation des phases. Le formulateur ne doit pas essayer d'éliminer ce phénomène mais de diminuer la vitesse de sédimentation et de permettre la remise en suspension rapide des particules.

Une suspension est satisfaisante dans la mesure où elle reste suffisamment homogène le temps nécessaire à son administration après agitation du flacon qui la contient. Les phénomènes de défloculation devraient être évités car ils conduisent à l'apparition de « gâteaux ». Ces difficultés apparaissent quand les particules en suspension sont au contact d'une solution dont la concentration en matières dissoutes est supérieure à la limite de solubilité des cristaux élémentaires. Ceci peut apparaître avec des variations de température, l'existence de polymorphisme, la présence de matière amorphe et cristalline ou de grandes différences dans la taille des cristaux. La tendance à la cristallisation peut être

Chapitre 3 : formulation des suspensions

diminuée en utilisant des cristaux de taille uniforme, en choisissant un principe actif sous une forme chimique différente, en utilisant un mélange de liquide pour la phase continue, en augmentant sa viscosité ou en diminuant la tension interfaciale.

La formulation d'une suspension implique des connaissances théoriques liées à la technologie permettant l'obtention d'un produit présentant des propriétés optimales. Parmi les paramètres les plus importants, on peut citer la taille des particules, la formation de complexes non absorbables, la forme des cristaux, la viscosité, les agents de suspension, l'incorporation d'aromatisants et de colorants.

La connaissance de ces paramètres conditionne le choix des ingrédients et celui de l'équipement pour la réalisation de la suspension. [20]

III.3.1 Réduction de la taille des particules

Le problème de la réduction de la taille des particules est délicat, car il faut que celles-ci soient les plus petites possibles, mais elles ne devront pas dû subir d'altérations sous l'effet d'un broyage intense (avec dégagement de chaleur par exemple). Elles auront intérêt, de plus, à être facilement mouillables (d'où l'intérêt de l'addition d'agents tensioactifs).

Les méthodes utilisées pour obtenir de fines particules sont classées en deux grands groupes:

- Les méthodes par broyage mécanique, permettant d'obtenir de fines particules à partir de plus grosses
- Les méthodes par agrégation moléculaire, permettant d'obtenir des particules à partir d'une solution. [20]

III.3.2 Influence de la concentration

La concentration de la phase solide par rapport à la phase liquide influera fortement sur la vitesse de sédimentation. D'une manière générale, une suspension diluée sera moins stable qu'une suspension concentrée. En dessous d'une certaine concentration, les particules sédimentent en plusieurs fronts par classes granulométriques (lois de Stokes). Par ailleurs, pour les concentrations plus élevées, les fines particules se trouvent bloquées par les plus grosses et la sédimentation en un seul front se constituera : (lois de Kozeny). [20]

III.3.3 Addition d'agents tensio-actifs (Etat défloculé-floculé)

Lorsque l'on réduit la taille des particules par un broyage, on dépense de l'énergie sous forme de travail. Cette énergie accumulée par les particules est appelée énergie libre de surface : ΔF . Cette dernière est proportionnelle à la surface de ces particules et à la tension interfaciale entre celles-ci et le liquide.

$$\Delta F = \frac{\gamma_{SL}}{\Delta A} \quad (11)$$

γ_{SL} = tension interfaciale liquide/solide

ΔA = surface totale de la phase dispersée

Le système ainsi créé est thermodynamiquement instable et aura tendance à retrouver son état énergétique de départ, c'est-à-dire que les particules auront tendance à se ré-agglomérer pour former des particules plus grosses. L'addition d'un agent tensio-actif qui diminuera la tension interfaciale aura donc pour effet de freiner cette ré agglomération et contribuera à la stabilité de la suspension. Les tensioactifs sont également utilisés dans le but de favoriser le mouillage de la poudre, en permettant au liquide de chasser l'air se trouvant au contact de la particule. [20]

➤ Suspensions défloculées (inconvenient d'utilisation d'un tensio-actif)

Lorsque l'on ajoute un tensio-actif à une suspension, celui-ci englobe les particules qui sédimentent parfaitement isolées les unes des autres, et vont se tasser les unes contre les autres en un contact intime. On obtient alors des sédiments très compacts, très difficiles à remettre en suspension. Ces suspensions sont, en effet, à rejeter : difficultés importantes de remise en suspension, évolution possible du sédiment (croissance des cristaux). Pour lutter contre le « caking », on essaie de créer une structure à maille ouverte formée par l'agrégation contrôlée des particules en suspension, aboutissant à la formation de « flocculats » poreux, gorgés de liquide, de densité peu différente de celle de la phase liquide, se remettant facilement en suspension. La sédimentation est dans ce cas massive, plus rapide que pour les suspensions défloculées, et laisse un surnageant limpide. Les fines particules ayant été captées au sein des flocons.

La sédimentation est beaucoup plus volumineuse en raison de sa structure poreuse, et sa remise en suspension sera très aisée. Le seul point délicat sera de freiner la sédimentation par des agents de viscosité appropriés, afin de permettre à la suspension de rester homogène un temps donné, permettant largement la prise d'essai. [20]

III.3.4 Effet viscosifiant et épaississant du polymère

La majorité des produits contiennent des polymères hydrophiles, bien qu'en général, ils ont tendance à former des agrégats une fois qu'ils sont dispersés dans l'eau. Par conséquent, il est nécessaire de les incorporer à la solution lentement et sous agitation constante afin d'obtenir une suspension opalescente et homogène.

Lors de la formulation, des agents de neutralisation du polymère (NaOH, KOH, ou encore du NH_4OH) doivent impérativement être ajoutés, ces derniers provoquent des ouvertures de chaînes permettant une fixation plus facile des halogènes ce qui va générer des propriétés épaississantes. [20]

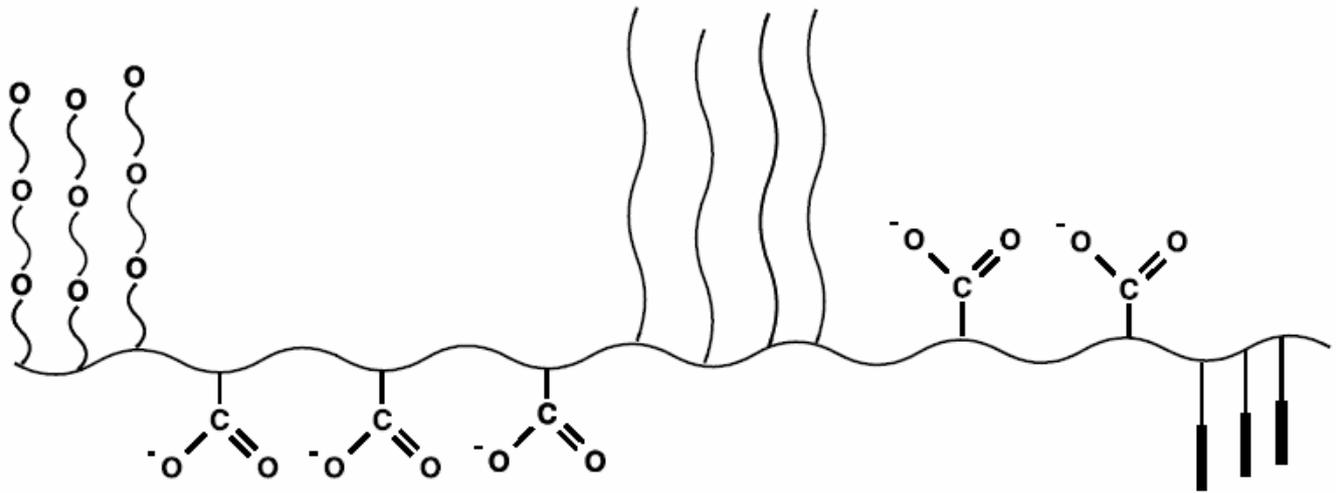


Figure 10: Effet épaississant du polymère [20]

Chapitre 04
Rhéologie

IV Chapitre 4 : Rhéologie

La rhéologie est l'ensemble des études de l'écoulement et des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. Certains fluides, et tout particulièrement les suspensions concentrées, ne coulent pas sous l'action de la gravité seule lorsqu'ils reposent sur une surface en pente et il semble même qu'ils puissent reprendre une certaine consistance lorsqu'ils sont laissés au repos. Ce comportement est très différent de celui des liquides simples qui répondent immédiatement à toute sollicitation extérieure en s'écoulant et en conservant la même consistance. La résistance à l'écoulement de ces matériaux ne peut donc pas être caractérisée uniquement par la viscosité, mais aussi par plusieurs autres paramètres dépendant éventuellement des conditions d'écoulement.

D'une part, ces suspensions ont un comportement analogue à celui d'un liquide puisqu'elles peuvent être déformées de manière quelconque sans perdre leurs propriétés mécaniques. D'autre part, elles ont un comportement analogue à celui des solides puisqu'elles cessent de s'écouler si l'effort appliqué est insuffisant. Ainsi, la résistance à l'écoulement des suspensions est liée à la rigidité du réseau de particules formé au sein du liquide. La rhéologie permet donc une mesure macroscopique de la force nécessaire pour vaincre les résistances à l'écoulement induites par cet édifice. [26]

IV.1 Mouvement laminaire de cisaillement

IV.1.1 Définition

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, les mouvements des différents points du matériau dépendent bien entendu de la répartition et de l'intensité des forces appliquées.

Un mouvement laminaire de cisaillement est engendré pour certaines distributions de ces forces. Au cours d'un tel mouvement, on considère que le matériau présente une structure en lamelles ou en couches adjacentes. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches les unes par rapport aux autres. Ce mouvement idéal s'apparente à celui de la peinture étalée au rouleau sur un mur, de la crème cosmétique étendue sur la peau, ou encore du beurre étalé sur une tartine de pain.

Deux grandeurs servent à caractériser quantitativement le cisaillement :

a) Contraintes de cisaillement

La contrainte de cisaillement (noté τ) est une grandeur dynamique fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives au contact l'une de l'autre se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il apparaît à l'interface de ces deux couches des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche : ce sont les forces de cisaillement.

En supposant que la couche (1) est animée d'une vitesse V_1 supérieure à la vitesse V_2 de la couche (2), la couche (1) exerce sur la couche (2) une force de cisaillement « dF » parallèle au mouvement et tendant à accélérer la couche (2). La couche (2) exerce pour sa part sur la couche (1), une force de cisaillement « $-dF$ » tendant à la freiner. [21]

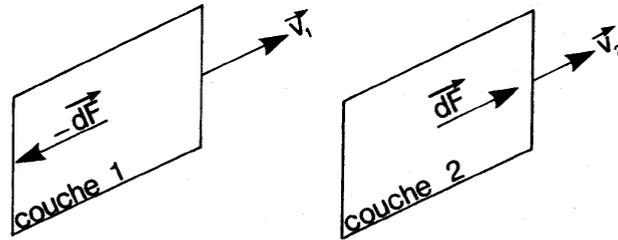


Figure 11: Forces agissant sur deux éléments de couches voisines [21]

Ces forces dépendent de la surface considérée. On peut donc définir la contrainte de cisaillement τ par :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (12)$$

b) Vitesse de cisaillement

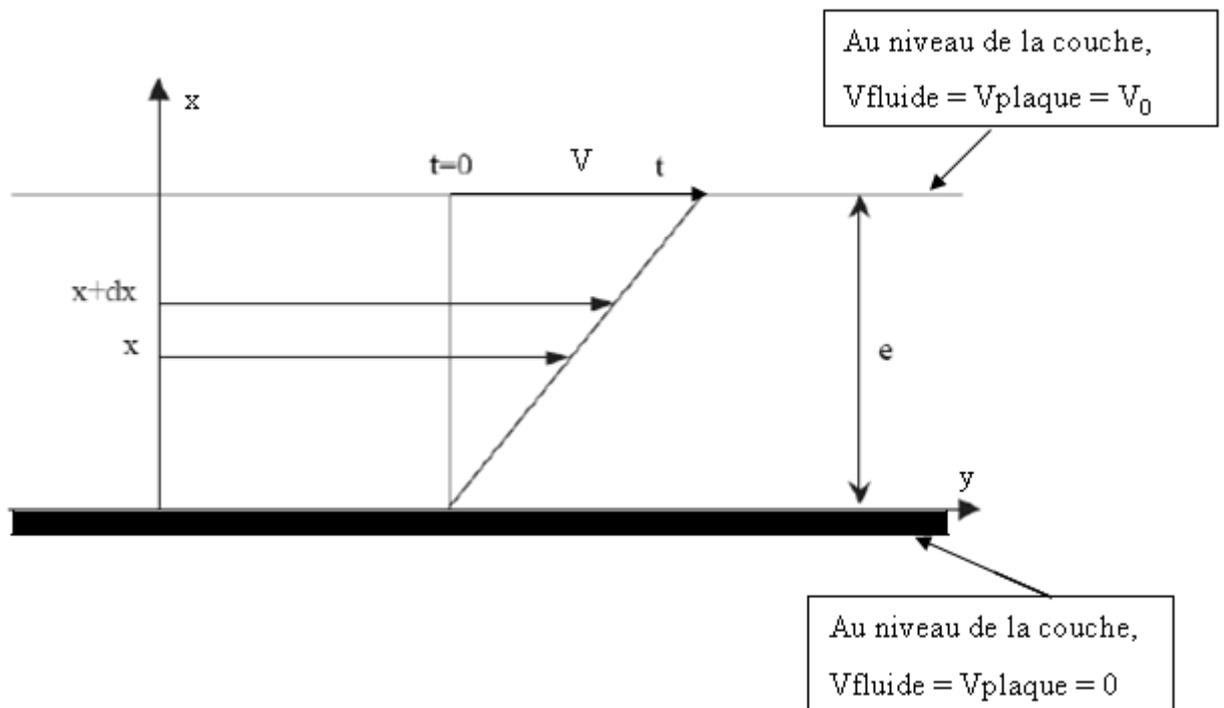


Figure 12: Schéma de l'écoulement de cisaillement simple [27]

Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t = 0$ à une distance x du plan fixe. A un instant t , cet élément de volume aura parcouru la distance $u(x, t)$.

On définit la vitesse V (m/s) :

$$V = \frac{\partial u}{\partial t} \quad (13)$$

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) est définie par la relation suivante:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (14)$$

Elle dépend de la vitesse de déplacement du plan mobile et de l'épaisseur "e " cisailée. Si « e » est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées, même avec V faible. D'autre part, la couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe à une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse V : c'est l'hypothèse de non-glissement à la paroi. [27]

IV.2 Classification des fluides selon leur comportement rhéologique

On distingue deux grandes catégories de fluides, les fluides Newtoniens et les fluides non Newtoniens.

IV.2.1 Fluide Newtoniens

Un fluide newtonien est un fluide dont la viscosité ne dépend pas des contraintes qui lui sont appliquées. Autrement dit sa viscosité ne varie pas quand on agite le fluide. Elle peut néanmoins dépendre d'autres facteurs tels que la température. Plus le fluide est chaud moins celui-ci est visqueux, car les molécules sont plus agitées et par conséquent les liaisons entre elles sont moins fortes. A l'inverse plus le fluide est froid, plus il se solidifie, car ses molécules se figent et leurs liaisons sont donc plus fortes.

La viscosité du fluide newtonien sera donc constante quelques soient les contraintes exercées. [28]

IV.2.2 Fluides non Newtoniens

Dans un fluide non-newtonien, la viscosité ne dépend pas seulement de la température mais aussi d'une contrainte appelée contrainte de cisaillement. La viscosité dépend aussi, chez certains types de fluides non newtoniens, de la durée pendant laquelle cette contrainte est appliquée.

Les fluides non Newtoniens peuvent être divisés en deux grandes catégories :

a) Les fluides non Newtoniens dépendants du temps d'application de la contrainte

Ou l'on peut distinguer entre :

➤ Les fluides rhéofluidifiants

Appelés aussi pseudo plastiques, ils sont caractérisés par une diminution de la viscosité lorsque le gradient de la vitesse augmente (figure14, courbe N°2). Les suspensions, les dispersions et les polymères fondus appartiennent à ce groupe.

Au repos, et pour les faibles forces de cisaillement, les molécules sont plus ou moins entrelacées dans un état désordonné, et emprisonnent une certaine quantité d'eau. Sous

l'effet de l'agitation, le cisaillement aligne les molécules selon leur axe et libère les molécules d'eau. [28]

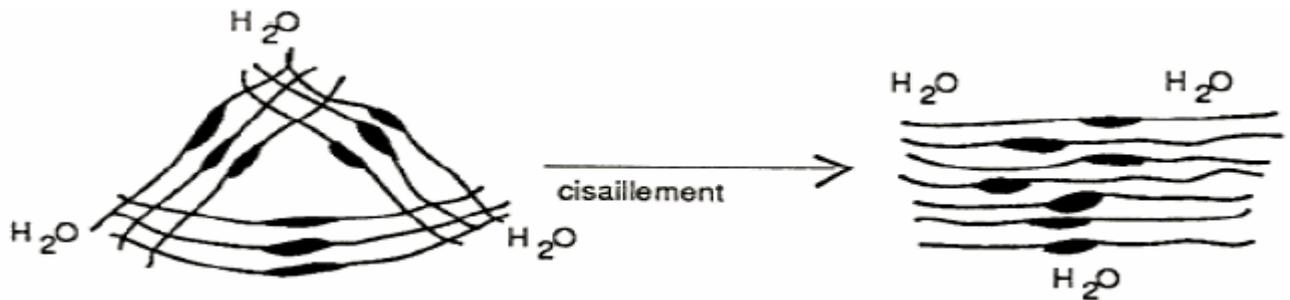


Figure 13: Cisaillement et écoulement des corps pseudo plastiques [28]

➤ Les fluides rhéoépaississants

Dans le cas de fluides rhéoépaississants, la viscosité s'élève lorsque le gradient de la vitesse augmente (figure 14 courbe N°3). C'est le cas des suspensions aqueuses contenant une forte concentration (fraction volumique supérieur à 0,5) de petites particules défloculées.

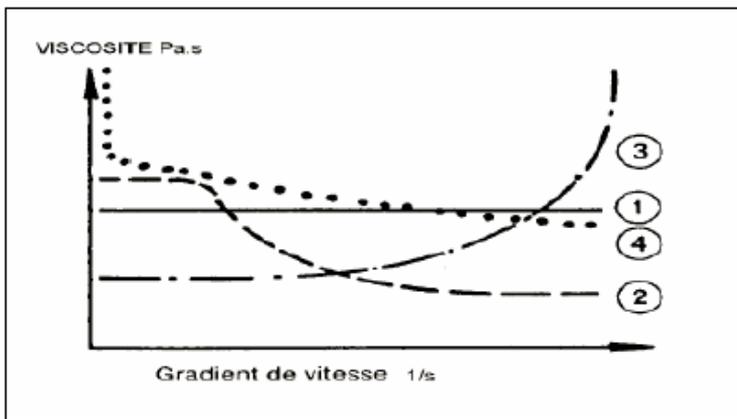
Au repos, chaque particule est entourée d'une mince couche de liquide. Lors du cisaillement, des zones sèches dues à l'insuffisance de la phase continue apparaissent à la surface des particules et créent des forces de frottement dont l'intensité augmente avec le cisaillement. Il en résulte une augmentation de la viscosité. [28]

➤ Les matériaux plastiques

Ils présentent le comportement soit d'un solide, soit d'un liquide selon la contrainte de cisaillement qui leur est appliquée. Ce sont des dispersions qui, au repos, forment un réseau de forces par des liaisons intermoléculaires et inter-particulaires (polaires ou Van Der Waals). Ces forces limitent le changement de position des éléments de volume et donnent à la substance un comportement de solide ayant une viscosité infiniment élevée (figure 14, courbe N°4).

Lorsque les forces extérieures appliquées surpassent les forces du réseau ; le dépassement du seuil de contrainte τ_0 , ou seuil d'écoulement, oblige les éléments de volume à changer irréversiblement de position.

Il en résulte un effondrement du réseau qui correspond à la transition solide vers liquide. [28]



- Fluides Newtoniens (courbe 1),
- Fluides rhéofluidifiants (courbe 2)
- Fluides rhéoépaississants (courbe 3)
- Fluides plastiques (courbe 4)

Figure 14: Courbes de viscosité caractérisant les fluides [28]

b) Les fluides non newtoniens dépendants du temps

Nous avons pu expliquer jusqu'à présent le comportement des fluides non Newtoniens par des modifications de leur structure interne. Si ces modifications sont trop rapides, le temps n'intervient pas d'une façon apparente ; par contre, si elles sont suffisamment lentes, la viscosité apparente mesurée dépendra systématiquement du temps.

➤ Fluides thixotropes

La consistance de ces fluides dépend aussi bien de la vitesse de cisaillement que de sa durée. Dans ces conditions ; la viscosité apparente n'est plus fixée pour une valeur donnée de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement mais dépend également du paramètre temps, elle a tendance à décroître quand on applique une contrainte constante. Cette diminution de la viscosité est due à la destruction progressive de la structure tridimensionnelle. La thixotropie est un phénomène réversible car après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, la structure initiale se régénère graduellement. [28]

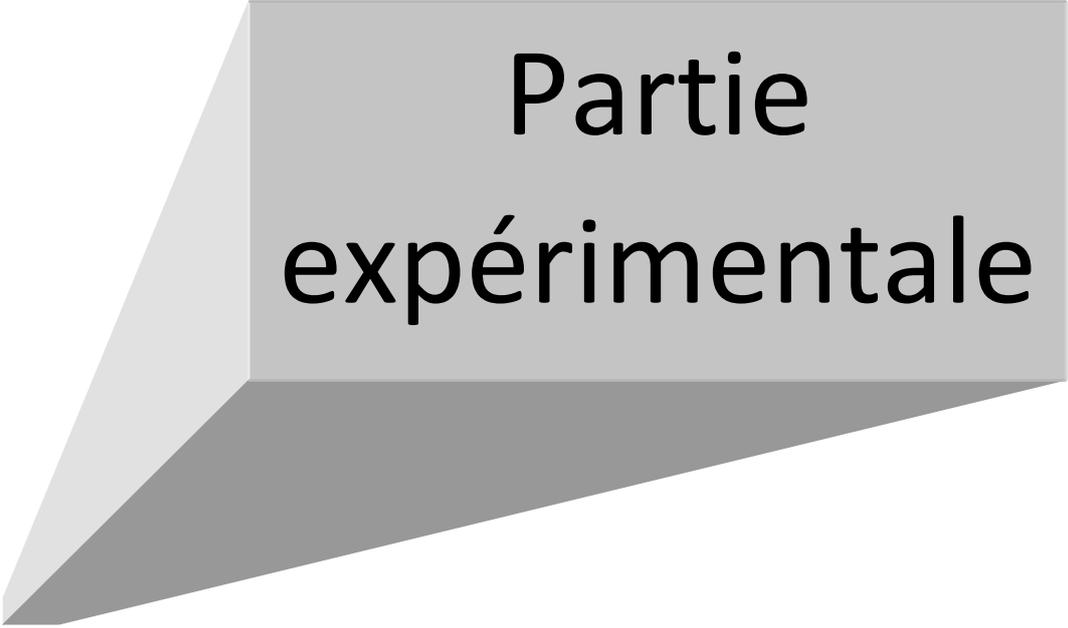
➤ Fluides rhéopexes ou anti thixotropes

Pour une contrainte donnée, la viscosité apparente s'accroît avec le temps et diminue après suppression du cisaillement, jusqu'à atteindre sa valeur initiale.

Il s'agit d'un épaissement de la préparation en fonction de la durée de cisaillement. Le gel d'hydroxyde de magnésium présente un tel comportement. [28]

➤ Fluides viscoélastiques

Le comportement viscoélastique des fluides peut être décrit conceptuellement comme une coexistence du comportement solide élastique et celui du liquide visqueux. Le matériau sous certaines contraintes se déforme d'une manière, d'abord élastique, puis de façon irréversible, mais avec un certain retard. Le liquide ne récupère qu'une partie de ses déformations après suppression des contraintes. Ce comportement est souvent observé pour les polymères. [28]



Partie
expérimentale

Introduction

Dans le présent travail, nous nous proposons de formuler et étudier la stabilité d'une suspension diluée d'oxyde de zinc en présence de carboxyméthylcellulose de sodium et laurylsulfate de sodium. En particulier, l'influence des différents ingrédients sur la stabilité de cette suspension a été recherchée.

I Formulation des suspensions

I.1 Composition des suspensions

Le tableau ci-dessous récapitule les différents ingrédients constituant la suspension d'oxyde de zinc, ainsi que le rôle que peut jouer chacun de ces ingrédients.

Tableau 4: Composition de la suspension (pour une préparation de 100mL)

Composé	Rôles	Spécifications	Masse (g)
Oxyde de zinc (ZnO)	Principe actif	Fabricant : Riedel-de Haen M=81.38g/mol Pureté=99%min	3
Carboxyméthylcellulose de sodium (CMC Na)	Agent viscosifiant	Fabricant: Aldrich Chemical Company M=250000 g/mol	2-3
Laurylsulfate de sodium	Agent mouillant	Fabricant: Merck Formule: $C_{12}H_{25}SO_4Na$ Pureté 99% min.	0.3-0.9

I.2 Démarche et méthodologie

L'approche utilisée pour mener cette étude repose sur la méthodologie des surfaces de réponse (plan composite central), dans le but d'étudier l'influence de la carboxyméthylcellulose (CMC(Na)) et du tensioactif sur la stabilité physique de la suspension.

I.2.1 Plan de surface de réponse

Un plan de surface de réponse est un ensemble de techniques avancées de DOE (plan d'expériences) qui permettent de mieux comprendre et d'optimiser la réponse. La méthodologie du plan de surface de réponse est souvent utilisée pour mettre au point des modèles suite à la détermination de facteurs importants à l'aide de plans factoriels, notamment si on soupçonne une courbure dans la surface de réponse.

Parmi les principaux types de plans de surface de réponse :

➤ **Plan composite centré**

Le plan composite centré est le plan de surface de réponse le plus utilisé. Les plans composites centrés comprennent un plan factoriel ou un plan factoriel fractionnaire avec des points centraux, auxquels s'ajoute un groupe de points axiaux (ou étoiles) qui permettent d'estimer la courbure. On peut utiliser un plan composite centré pour effectuer les opérations suivantes :

- Estimer efficacement les termes des premiers et deuxièmes ordres.
- Modéliser une variable de réponse avec courbure en ajoutant des points centraux et axiaux à un plan factoriel précédemment exécuté.

Les plans composites centrés s'avèrent particulièrement utiles dans les expériences séquentielles, car on peut souvent s'appuyer sur des expériences factorielles antérieures en ajoutant des points axiaux et centraux. [29]

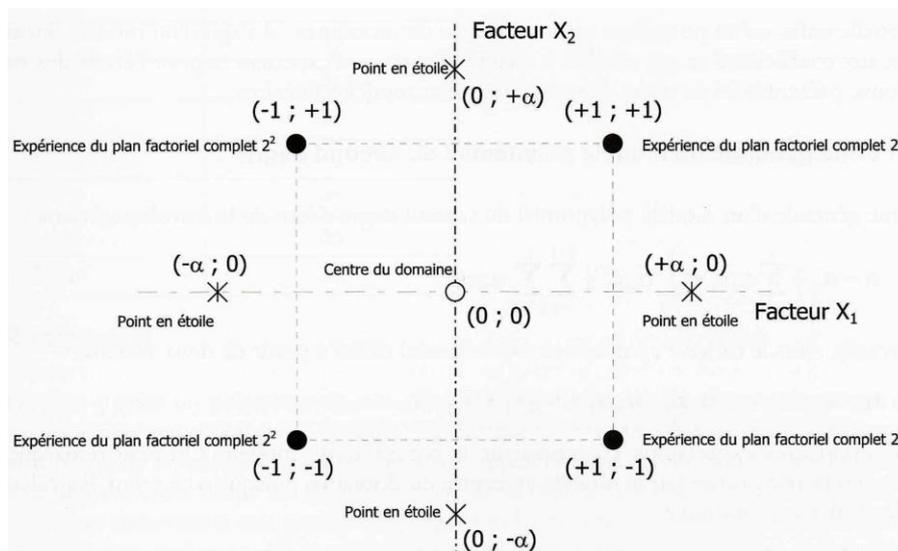


Figure 15: Plan composite centré [30]

➤ **Plans d'expériences à deux niveaux et deux paramètres**

C'est un plan factoriel complet noté 2^2 , permettant d'étudier deux facteurs en quatre essais.

Nous serons amenées à préciser les hypothèses d'interprétation qui sont généralement adoptées par les expérimentateurs. C'est grâce à ces hypothèses bien comprises et appliquées avec discernement que l'on peut maîtriser la pratique des plans.

Pour établir notre plan d'expériences on a ajouté quatre points appelés « points étoiles » ainsi que quatre points de contrôle au centre du domaine d'étude.

Un tel plan est dit composite central et permet d'établir des modèles quadratiques. Chaque réponse étudiée peut être décrite par une fonction : $Y = f(X_1, X_2) + \epsilon$

Où X_1 et X_2 sont les deux facteurs considérés (% CMC(Na) et Laurylsulfate de sodium dans notre cas).

L'objectif est de chercher sur le plan (X_1 , X_2) les meilleures réponses pour les propriétés étudiées.

Le logiciel MODDE 6.0 a été utilisé à la fois pour générer le plan d'expériences que pour l'analyse statistique de nos résultats.

1.2.2 Préparation du plan d'expériences

La construction d'un plan d'expériences exige une préparation soignée et s'effectue en plusieurs phases dont les principales sont :

- Description du produit et du procédé de formulation.
- Définition des objectifs de l'étude.
- Choix des réponses pour atteindre l'objectif.
- Choix des facteurs qui peuvent modifier la réponse.
- Définition du domaine de variation de chaque facteur.

Parmi les précautions à prendre avant de démarrer, il faut relever :

- Prise en compte des interactions possibles entre les constituants.
- Sélection d'un choix raisonnable du nombre d'expériences à effectuer

Le tableau 5 présente le plan établie pour notre étude

Tableau 5: Plan généré par MODDE 6.0

Exp Name	RunOrder	Incl/Excl	Laurylsulfate	CMC Na
N1	6	Incl	0,3	2
N2	1	Incl	0,9	2
N3	2	Incl	0,3	3
N4	5	Incl	0,9	3
N5	10	Incl	0,1758	2,5
N6	12	Incl	1,0242	2,5
N7	7	Incl	0,6	1,793
N8	9	Incl	0,6	3,207
N9	3	Incl	0,6	2,5
N10	4	Incl	0,6	2,5
N11	8	Incl	0,6	2,5
N12	11	Incl	0,6	2,5

I.3 Préparation de la suspension

- ✓ Dans un bécher de 250 mL on met 200 mL d'eau distillée
- ✓ Sous agitation avec une vitesse de 480tr/min à l'aide d'un agitateur mécanique de marque Heidolph (annexe 02) on ajoute petit à petit la quantité pesée de CMC(Na) pour assurer une bonne dissolution.
- ✓ Sous la même agitation on ajoute l'agent mouillant (Laurylsulfate de sodium)
- ✓ Finalement on ajoute l'oxyde de zinc par petites quantités
- ✓ On le mélange sous agitation pendant 30 min.
- ✓ On divise le mélange entre un tube à essai et un flacon ;
- ✓ On termine par homogénéiser le mélange avec un homogénéiseur Ultra-Turax IKA T10 (annexe 02) pendant 5 min.

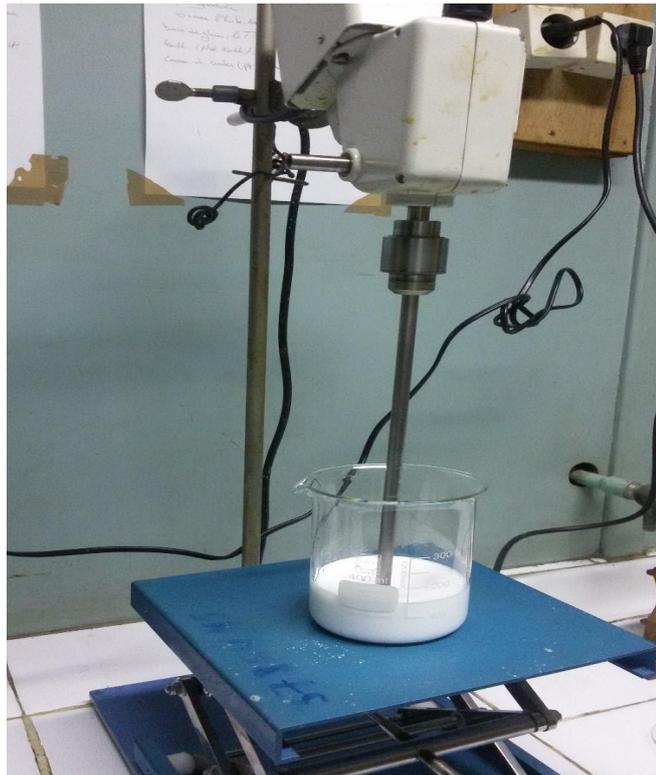


Figure 16: Préparation des échantillons

Le tableau 6 présente les quantités pesées des ingrédients de notre préparation

Tableau 6: La composition des préparations (pour 200mL)

Numéro d'échantillon	Laurylsulfate de sodium (g)	CMC(Na) (g)	ZnO (g)
1	0,6	4	6
2	1,8	4	6
3	0,6	6	6
4	1,8	6	6
5	0,3506	5	6
6	2,0484	5	6
7	1,2	3,586	6
8	1,2	6,414	6
9	1,2	5	6
10	1,2	5	6
11	1,2	5	6
12	1,2	5	6

Les figures ci-dessous montrent l'aspect des 12 échantillons juste après leur préparation :



Figure 17: Les 6 premiers échantillons

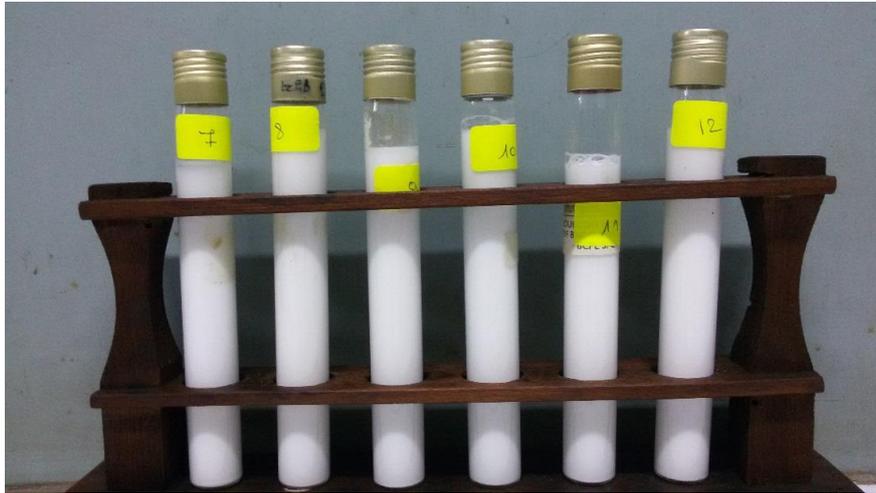


Figure 18: Les 6 derniers échantillons

II Etude de la stabilité de la suspension

Pour évaluer la stabilité des suspensions, nous mesurons, en fonction du temps, la variation des différents paramètres.

Au cours de la première semaine de notre étude nous avons effectué des mesures chaque jour, ensuite les mesures sont espacées d'une semaine.

II.1 Mesure du pH

La mesure du pH est très utile pour le suivi et le contrôle de la stabilité car une dérive du pH indique souvent une déstabilisation chimique.

Les mesures relevées sont portées dans le tableau 7 et elles sont représentées par les courbes ci-après :

Tableau 7: Variation du pH en fonction du temps

jours	2	3	4	7	9	28	35	42	49	56
Echantillon 1	7	7	7	6,8	7,8	7,8	7,4	7,3	6,8	7
Echantillon 2	6,8	6,8	6,8	6,8	7,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
Echantillon 3	6,9	6,9	6,9	7,2	7,8	7,9	7,8	7,8	7,5	7,5
Echantillon 4	6,9	6,9	6,9	6,8	7,7	6,8	6,8	7,2	7,2	6,8
Echantillon 5	7,8	7,8	7,8	7,3	8,1	7,9	7,9	8	7,8	8
Echantillon 6	6,8	6,8	6,8	6,8	7,1	6,8	6,8	6,9	6,8	6,8
Echantillon 7	6,8	6,8	6,9	7,2	7,2	6,8	6,9	7,2	6,8	6,8
Echantillon 8	7,2	7,2	6,9	6,8	6,9	6,8	7,4	7,2	6,8	7,2
Echantillon 9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	7,2	7,2	7,2	7,2	6,8
Echantillon 10	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	7,2	7,2	7,2	7,2	6,8
Echantillon 11	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	7,2	7,2	7,2	6,8	6,8
Echantillon 12	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	7,2	7,2	7,2	6,9	6,8

Les courbes suivantes représentent la variation du pH pour les 12 échantillons dans le temps

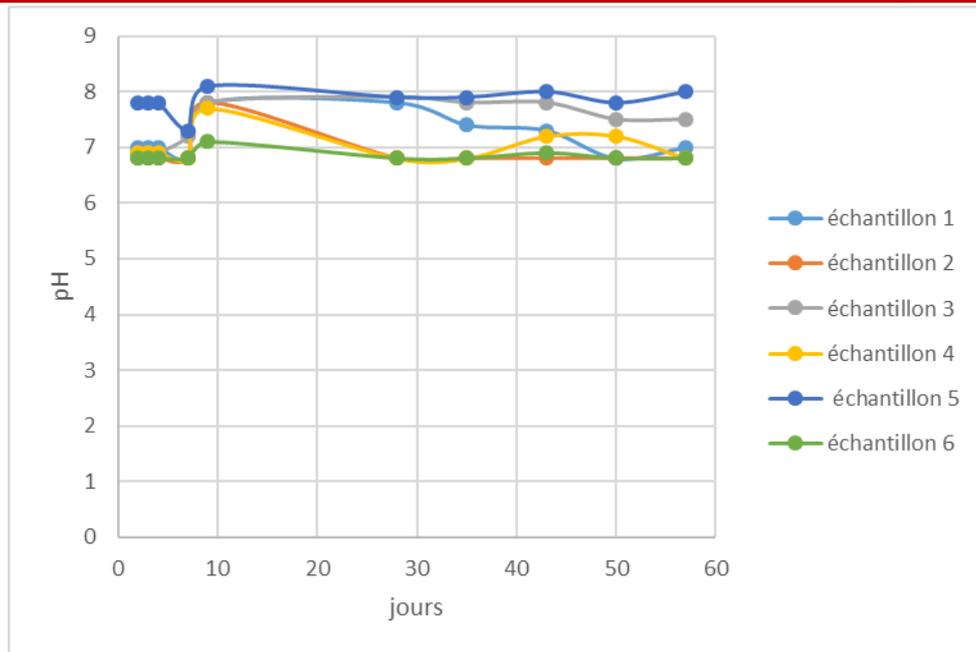


Figure 19: Variation du pH en fonction du temps pour les échantillons de 1 à 6

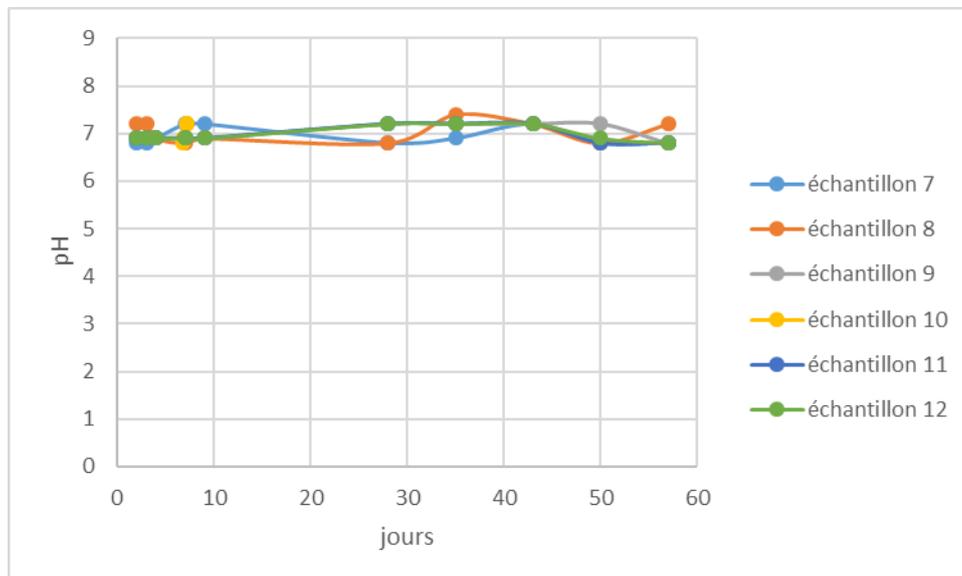


Figure 20: Variation du pH en fonction du temps pour les échantillons de 7 à 12

➤ Interprétation

En analysant les courbes du $\text{pH} = f(\text{temps})$ nous observons qu'il n'y a pas de variation remarquable dans les valeurs du pH et il reste toujours dans la gamme du pH de la CMC(Na) c'est-à-dire entre 6 et 8. Cela nous permet de dire que l'impact du facteur pH, sur les déstabilisations observées dans les échantillons, est négligeable.

II.2 Mesure de la viscosité

La viscosité joue un rôle important dans l'étude de stabilité des suspensions. Une grande variation indique une instabilité dans la suspension en question.

Pour la mesurer, nous avons utilisé le viscosimètre Brookfield DV-I + (annexe 02), où nous avons utilisé le spindle (Sp64) et nous avons fixé une vitesse de rotation de 100tr/min.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.

Tableau 8: Evolution de la viscosité en (cP) en fonction du temps

jours	2	3	4	7	9	28	35	42	49	56
Echantillon 1	312	312	324	306	288	312	336	270	294	234
Echantillon 2	312	312	324	336	306	372	354	324	384	270
Echantillon 3	1128	1146	1176	1182	1098	1086	1050	942	1056	936
Echantillon 4	1158	996	1206	1200	1122	1116	1010	972	1062	948
Echantillon 5	630	642	672	666	612	642	612	534	588	522
Echantillon 6	618	636	660	636	600	630	660	546	582	540
Echantillon 7	216	228	228	234	216	210	264	240	234	300
Echantillon 8	1386	1458	1194	1482	1362	1392	1434	1194	1302	1176
Echantillon 9	618	630	666	654	600	660	660	546	606	534
Echantillon 10	630	648	666	666	612	660	648	528	606	528
Echantillon 11	636	636	666	648	612	672	648	576	582	534
Echantillon 12	612	624	654	648	594	660	630	534	588	505

Les figures 21 et 22 présentent l'évolution de la viscosité apparente des 12 échantillons formulés au cours du temps.

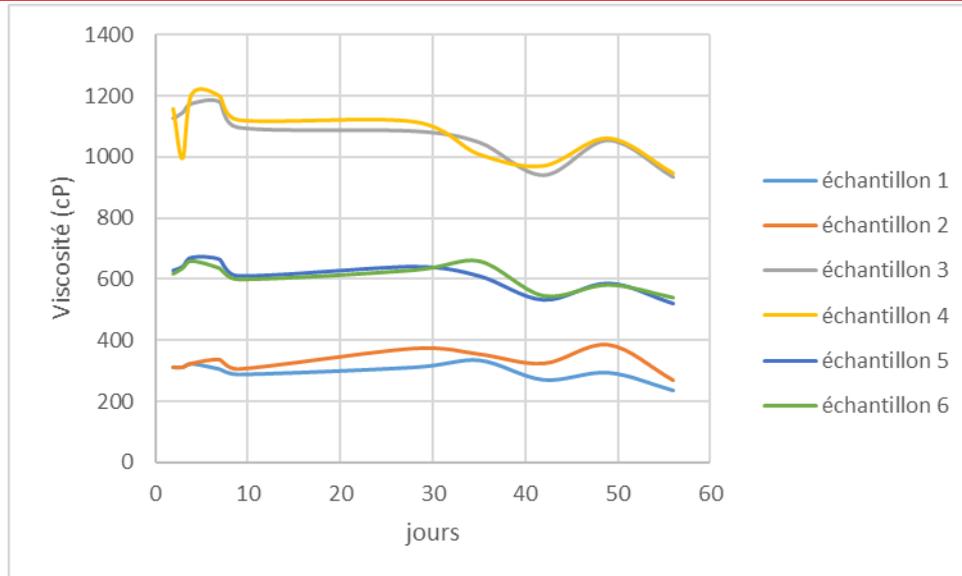


Figure 21: Variation de la viscosité en fonction du temps des échantillons de 1 à 6

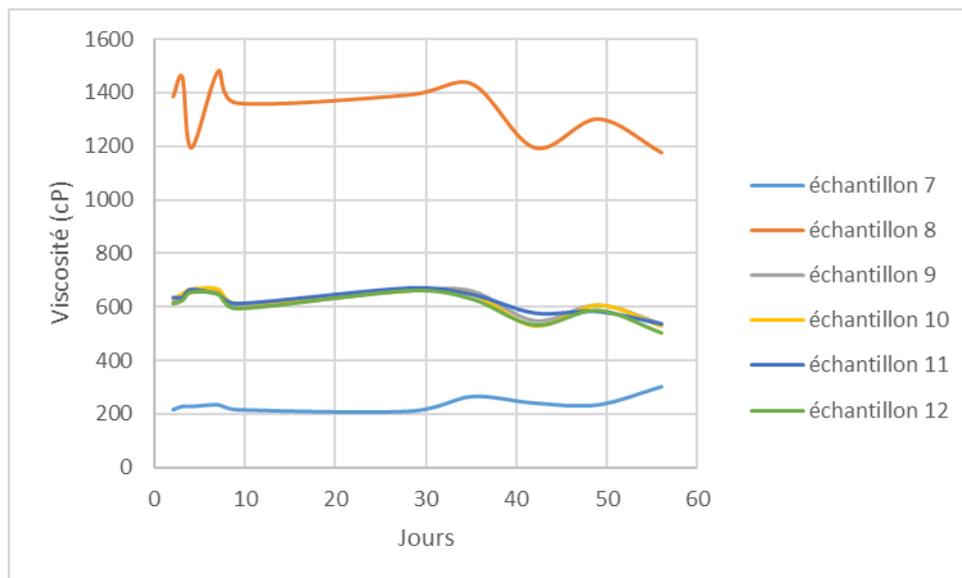


Figure 22: Variation de la viscosité en fonction du temps des échantillons de 7 à 12

➤ **Interprétation**

La viscosité des échantillons 1, 2 et 7 est basse car ces échantillons contiennent des quantités faibles de polymère, ce qui explique leur rapide déstabilisation par rapport au reste des échantillons.

Les échantillons 9, 10, 11 et 12 représentent les essais répétitifs correspondants au point milieu, et les échantillons 5 et 6 qui ont les mêmes quantités de polymère que celles du point milieu ont une viscosité qui varie entre 500 et 600 cP.

Le reste des échantillons ont les viscosités les plus élevées car ils contiennent la quantité la plus élevée de polymère.

Nous remarquons une faible variation de la viscosité au cours du temps.

Les échantillons qui contiennent des quantités identiques de CMC(Na) et des quantités différentes de tensioactif, par exemple 3 et 4, ont presque la même viscosité ce qui indique que le tensioactif n'influence pas la viscosité et seule CMC(Na) joue ce rôle.

II.3 Mesure du taux de sédimentation

Les agrégats formés au cours du temps dans la structure de la suspension, auront tendance à sédimenter par l'action de la force de gravité. Le sédiment formé sera très ou peu volumineux, selon l'état du système (floculé ou défloculé).

Pour quantifier le phénomène de sédimentation des particules en suspension, nous avons exprimé le rapport F comme étant le volume (H_u) de la couche sédimentée sur le volume total de suspension (H_0).

La technique la plus utilisée est l'observation, à l'œil nu, de la sédimentation naturelle, en prenant des photos chaque semaine. La précaution à prendre consiste à cerner le rapport diamètre/ hauteur, ce dernier ne doit pas être trop petit. Si les tubes sont trop étroits, un phénomène de freinage de la sédimentation peut se manifester par effet de bord.

Les photos prises sont reportées dans l'annexe n°03.

Le tableau suivant présente le taux de sédimentation F au cours du temps.

Tableau 9: Evolution du taux de sédimentation au cours du temps en %

jours	2	3	4	7	9	17	28	35	42	49	56	63
Echantillon 1	0	0	0	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67	2,67
Echantillon 2	0	0	0	1,86	1,86	2,29	2,37	2,66	2,75	2,75	2,83	2,83
Echantillon 3	0	0	0	5,35	5,35	4,05	4	3,57	3,57	3,57	3,3	3,12
Echantillon 4	0	0	0	5,35	5,35	4,46	3,94	3,57	3,57	3,57	3,28	3,12
Echantillon 5	0	0	0	4,46	4,46	3,24	3,12	3,57	3,57	3,57	3,12	3,12
Echantillon 6	0	0	0	4,38	4,38	3,07	2,73	2,6	2,63	2,63	2,63	3,07
Echantillon 7	0	0	0	2,88	2,88	2,29	2,52	2,88	2,88	2,88	2,88	2,59
Echantillon 8	0	0	0	4,23	4,23	4,82	4,42	4,33	3,84	3,61	3,38	3,13
Echantillon 9	0	0	0	3,6	3,6	3,53	2,91	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Echantillon 10	0	0	0	4,34	4,34	3,33	3,14	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Echantillon 11	0	0	0	3,84	3,84	2,85	2,72	2,88	2,88	2,88	2,59	2,88
Echantillon12	0	0	0	3,53	3,53	2,66	2,52	2,39	2,65	2,65	2,65	2,38

Les photos prises durant la période de suivi de la suspension et le calcul du taux de sédimentation indiquent une instabilité générale pour tous les échantillons.

Les courbes suivantes montrent la variation du taux de sédimentation au cours du temps :

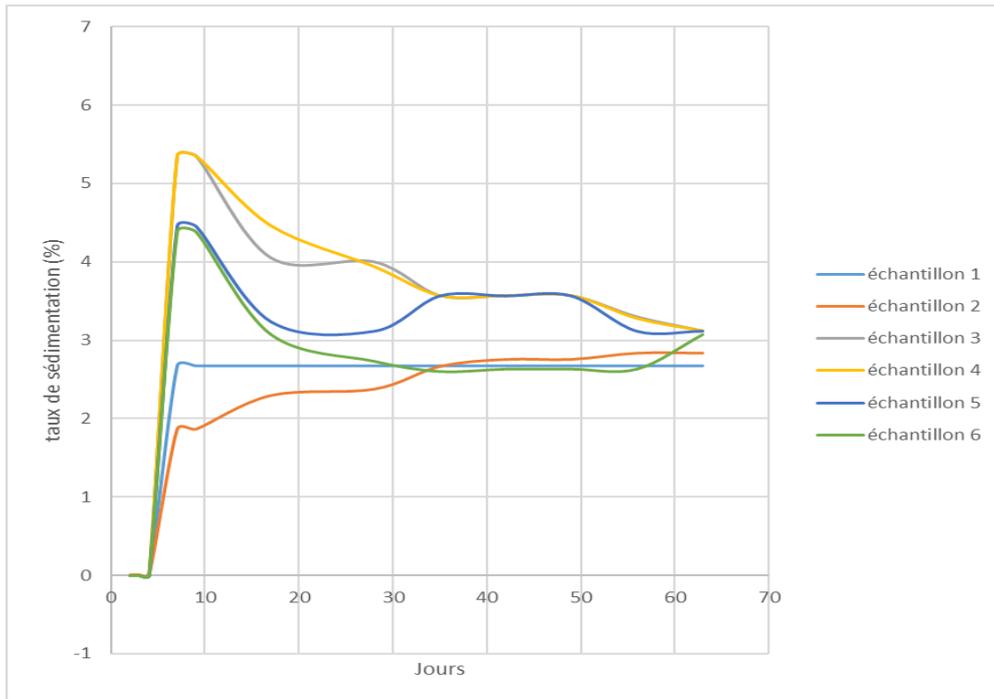


Figure 23: Variation du taux de sédimentation en fonction du temps pour les 6 premiers échantillons

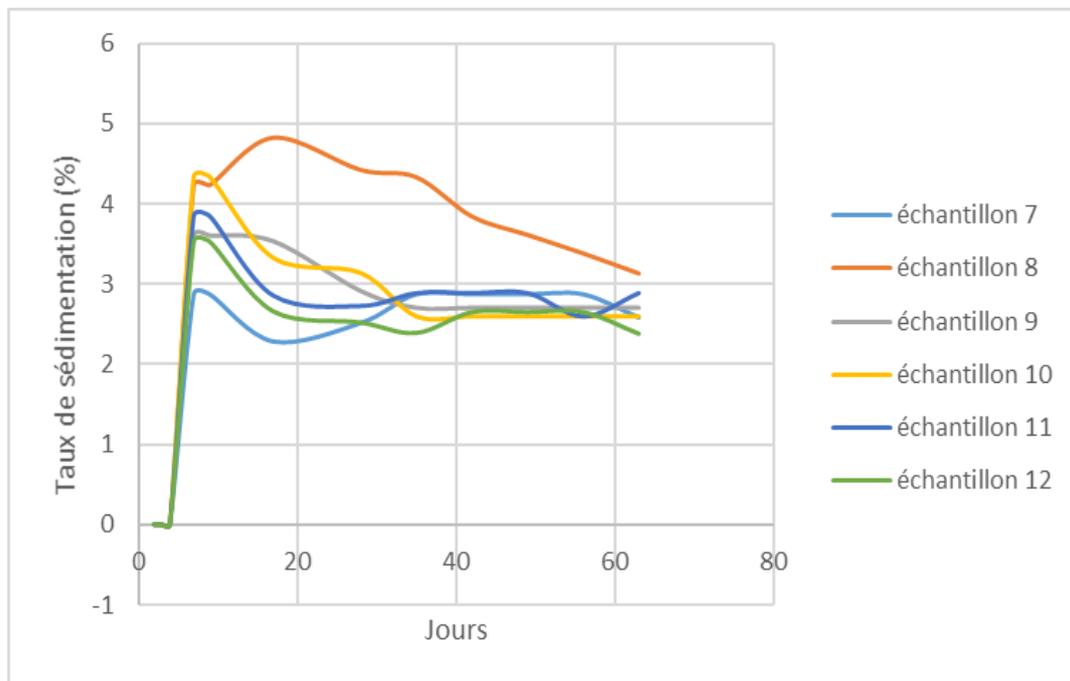


Figure 24: Variation du taux de sédimentation en fonction du temps pour les 6 derniers échantillons

➤ **Interprétation :**

D'après les courbes représentées sur les figure 23 et 24, nous observons qu'au bout de quelques jours une augmentation brutale des taux de sédimentation pour les 12 échantillons

et cela peut être expliqué par la sédimentation des grosses particules qui forme une couche poreuse qui occupe un volume relativement important. Ce volume diminue légèrement car les particules d'oxyde de zinc les plus fines vont sédimenter en occupant les pores entre les grosses particules sédimentées en premier lieu en formant une couche tassée (cake) ce qui explique la légère diminution du taux de sédimentation jusqu'à une valeur constante. Pour tous les échantillons le taux de sédimentation est faible ce qui indique que notre sédiment est défloculé.

II.4 Test de la remise en suspension

C'est une analyse qualitative qui a été menée en utilisant un broyeur à boulets sur lequel nous avons placé un flacon cylindrique en lieu à la place de la jarre. Le tube contenant la suspension est fixé perpendiculairement à l'axe horizontal du flacon. Nous avons considéré qu'une suspension ayant sédimenter est redispersible si la suspension reprend son aspect initial (absence de grumeaux visibles à l'œil nu). L'observation est facilitée en examinant le tube à travers un éclairage intense (lampe halogène). On procède par séries d'agitation (mise en rotation du tube) de 4 fois 30 secondes puis 1 fois une minute espacée par un temps d'observation. L'échantillon est déclaré non susceptible d'être remis en suspension, si le sédiment ne s'est pas redispersé après cette série d'agitation (3 minutes). Les résultats (tableau 10) ont montré que toutes les suspensions ayant subi une sédimentation ne sont pas redispersibles, ce qui indiquerait que ces suspensions étaient défloculées.

Les photos prises avant et après l'essai de redispersibilité sont portées dans l'annexe n°04.

Tableau 10: Test de la remise en suspension

Echantillon	Aptitude à la remise en suspension	Aspect du culot	Conclusion
1	1x30 " : Détachement d'une petite boue du culot à la fin des 30 secondes	Pâteux	Suspension non redispersible
	2x30" : apparition des filaments dans le liquide avec une présence du culot		
	3x30 " : disparition des filaments et le liquide devient blanc avec la présence du culot		
	4x30" : disparition des filaments et le liquide devient blanc avec la présence du culot		

Partie expérimentale

	1x60 '' : on observe un liquide blanc avec la présence du culot		
2	1x30'' : au bout de 10'', détachement d'une boue du culot et apparition des filaments dans le liquide	Pâteux	Suspension non redispersible mais résultats meilleurs que ceux de l'échantillon n=°1
	2x30'' : disparition progressive des filaments		
	3x30'' : le liquide devient complètement blanc mais le culot est toujours présent		
	4x30'' : le liquide devient complètement blanc mais le culot est toujours présent		
	1x60'' : Présence du culot mais avec une quantité moindre que l'échantillons 1		
3	1x30'' : Détachement du culot à la fin des 30''	Pâteux	Suspension non redispersible
	2x30'' : Détachement de boue du culot et apparition des filaments dans le liquide		
	3x30'' : Le liquide devient trouble mais le culot est toujours présent		
	4x30'' : Le liquide devient blanc avec présence du culot		
	1x60 '' : Liquide homogène mais le culot est toujours présent		
4	1x30'' : Détachement d'une boue du culot à la fin des 30 ''	Pâteux	Suspension non redispersible
	2x30 '' : Le liquide est toujours transparent		
	3x30'' : Apparition des filaments dans le liquide		
	4x30'' : Les filaments sont toujours non homogénéisé avec le liquide		

Partie expérimentale

	1x60'' : Le liquide blanc est non homogène		
5	1x30'' : Détachement du culot et apparition des filaments dans le liquide	Pâteux	Suspension non redispersable
	2x30'' : Le liquide devient blanc		
	3x30'' : Le liquide devient encore blanc		
	4x30'' : On observe une homogénéisation du liquide blanc mais la présence du culot est marqué		
	1x60'' : Le liquide est blanc Le culot est présent		
6	1x30'' : Détachement d'une boue du culot à la fin des 30''	Pâteux	Suspension non redispersible
	2x30'' : Le liquide est toujours transparent		
	3x30'' : Apparition des filaments dans le liquide		
	4x30'' : Les filaments sont toujours présents dans le liquide		
	1x60'' : Le liquide blanc est non homogène avec présence du culot		
7	1x30'' : Détachement d'une boue de solide dans 10'' et à la fin des 30'', on remarque la présence des filaments dans le liquide	Pâteux	Suspension non redispersible mais il ne reste qu'une petite quantité du culot au fond
	2x30'' : Le liquide devient blanc non homogène mais la présence du culot est toujours marqué		
	3x30'' : Le liquide devient		

	complètement blanc avec la présence du culot au fond du tube		
	4x30'' : Le culot est présent mais avec une quantité moindre que de la fois d'avant		
	1x60'' : Le liquide est complètement blanc homogène et il ne reste qu'une petite quantité du culot		
8	1x30'' Détachement d'une boue de solide dans 10'' et on remarque la présence des filaments dans le liquide	Pâteux	Suspension non redispersible
	2x30'' : Détachement d'une partie du culot mais le liquide est toujours transparent avec la présence des filaments		
	3x30'' : Le culot est présent mais avec une quantité moindre que de la fois d'avant		
	4x30'' : Homogénéisation du liquide blanc		
	1x60'' : suspension non redispersible		
9	1x30'' : Détachement de particules de solide après 10'' et à la fin des 30'', on remarque la présence des filaments dans le liquide	Pâteux	Suspension non redispersible mais il ne reste qu'une petite quantité du culot au fond
	2x30'' : Le liquide devient trouble mais le culot est toujours présent		
	3x30'' : Le culot est présent mais avec une quantité moindre que l'essai précédent		

	<p>4*30'' : Le liquide est complètement blanc</p> <p>1x60'' : Le liquide est complètement blanc homogène et il ne reste qu'une petite quantité du culot</p>		
10	<p>1x30'' : à 10'', détachement d'une boue du culot A 20'', apparition des filaments dans le liquide A la fin des 30'', le liquide devient trouble</p> <p>2x30'' : Détachement d'une grande quantité du culot mais on observe toujours la présence des filaments</p> <p>3x30'' : disparition des filaments dans le liquide</p> <p>4x30'' : un petite quantité du culot au fond du tube</p> <p>1x60'' : un liquide blanc homogène mais toujours une petite quantité du culot au fond</p>	Pâteux	Suspension non redispersible mais il ne reste qu'une petite quantité du culot au fond
11	<p>1x30'' : à 10'', détachement d'une boue du culot A 20'', apparition des filaments dans le liquide A la fin des 30'', le liquide devient trouble</p> <p>2x30'' : Détachement d'une grande quantité du culot mais on observe toujours la présence des filaments</p> <p>3x30'' : disparition des filaments dans le liquide</p> <p>4x30'' : une petite quantité du culot au fond du tube</p> <p>1x60'' : un liquide blanc homogène mais toujours</p>	Pâteux	Suspension non redispersible mais il ne reste qu'une petite quantité du culot au fond

	une petite quantité du culot au fond		
12	1x30'' : Détachement d'une boue de solide dans 10'' et à la fin des 30'', on remarque la présence des filaments dans le liquide	Pâteux	Suspension non redispersible mais il ne reste qu'une petite quantité du culot au fond
	2x30'' : Le liquide devient trouble mais la présence du culot est marqué		
	3x30'' : Détachement d'une grande quantité du culot mais on observe toujours la présence des filaments		
	4x30'' : une petite quantité du culot au fond du tube		
	1x60'' : un liquide blanc homogène mais toujours une petite quantité du culot au fond		

III Modélisation

Un plan composite central a été mis en œuvre pour étudier l'influence des deux ingrédients sur les propriétés étudiées.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus après deux mois.

Tableau 11: Résultats obtenus après deux mois pour les 12 échantillons

Echantillon	TA	CMC	pH	Viscosité(cP)	Taux (%)
1	-1	-1	7	234	2,67
2	1	-1	6,8	270	2,83
3	-1	1	7,5	936	3,12
4	1	1	6,8	948	3,12
5	-1,414	0	8	522	3,12
6	1,414	0	6,8	540	3,07
7	0	-1,414	6,8	300	2,59
8	0	1,414	7,2	1176	3,13
9	0	0	6,8	534	2,7
10	0	0	6,8	528	2,6
11	0	0	6,8	534	2,88
12	0	0	6,8	505	2,38

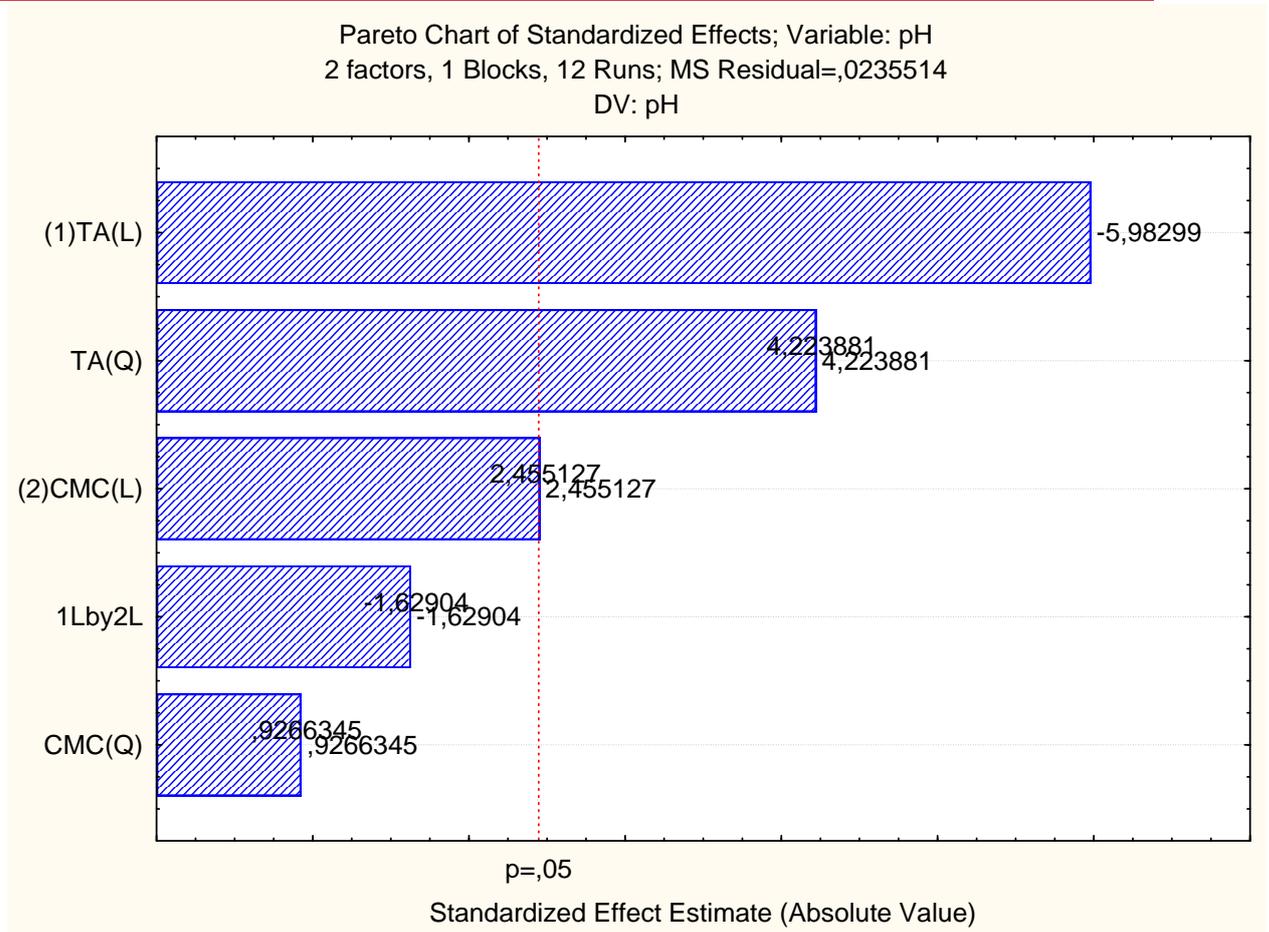


Figure 26: Diagramme de Pareto pour le pH

Au seuil de signification de 5%, les facteurs qui ont un effet significatif sur le pH sont les termes linéaire et quadratique du tensioactif. Nous trouvons aussi le terme linéaire de CMC à la limite.

En excluant les termes non significatifs du modèle, on obtient le diagramme suivant :

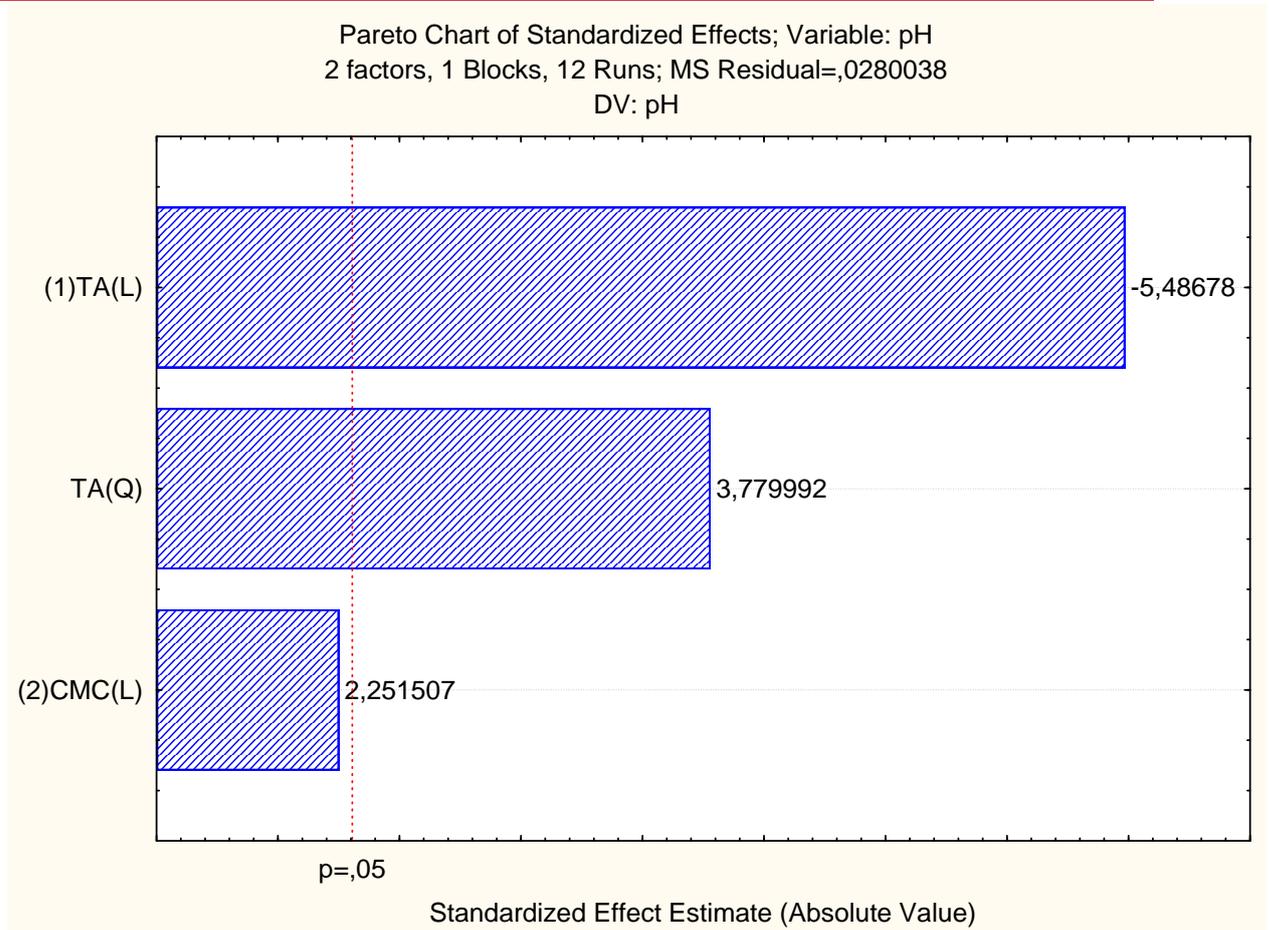


Figure 27: Diagramme de Pareto pour le pH après exclusion des termes non significatifs

L'équation du modèle devient donc :

$$\text{pH} = 6,8 - 0,325 \text{ TA} + 0,245 \text{ TA}^2 + 0,133 \text{ CMC} \quad \text{avec } R^2 = 0,861$$

Nous pouvons observer à partir de ce modèle que le terme quadratique du tensioactif et le terme linéaire de CMC influent positivement sur le pH tandis que le terme linéaire du tensioactif seul à un effet négatif.

Il est à noter qu'il n'y a pas d'interaction significative entre les deux facteurs comme le montre la figure ci-dessous :

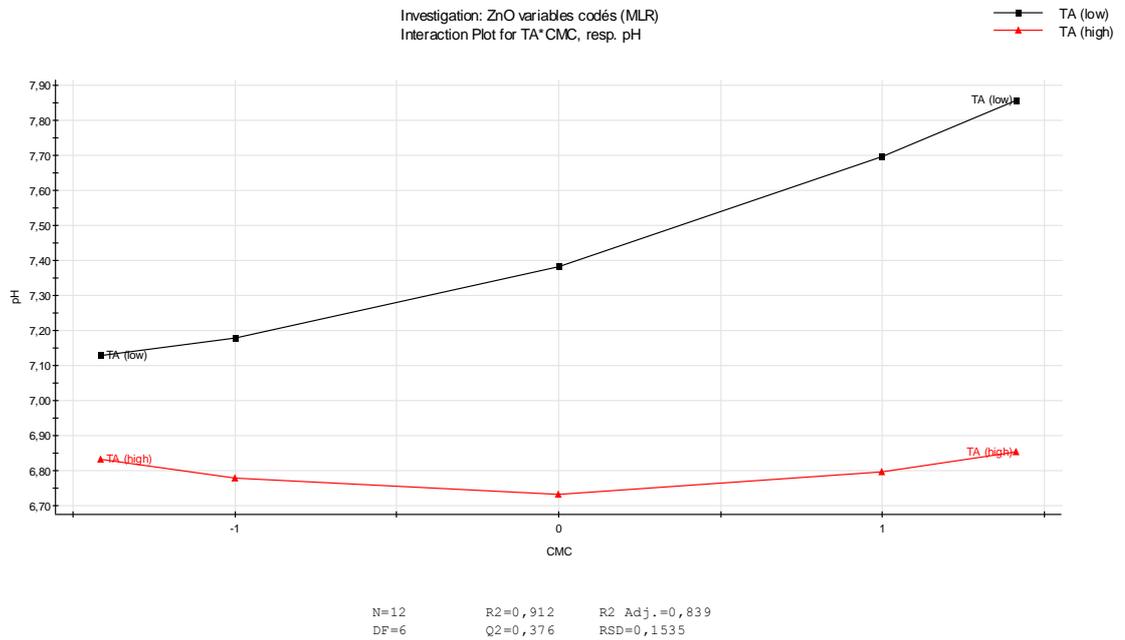


Figure 28: Effet d'interaction entre la CMC (Na) et le tensioactif

La figure ci-dessous représente la surface de réponse

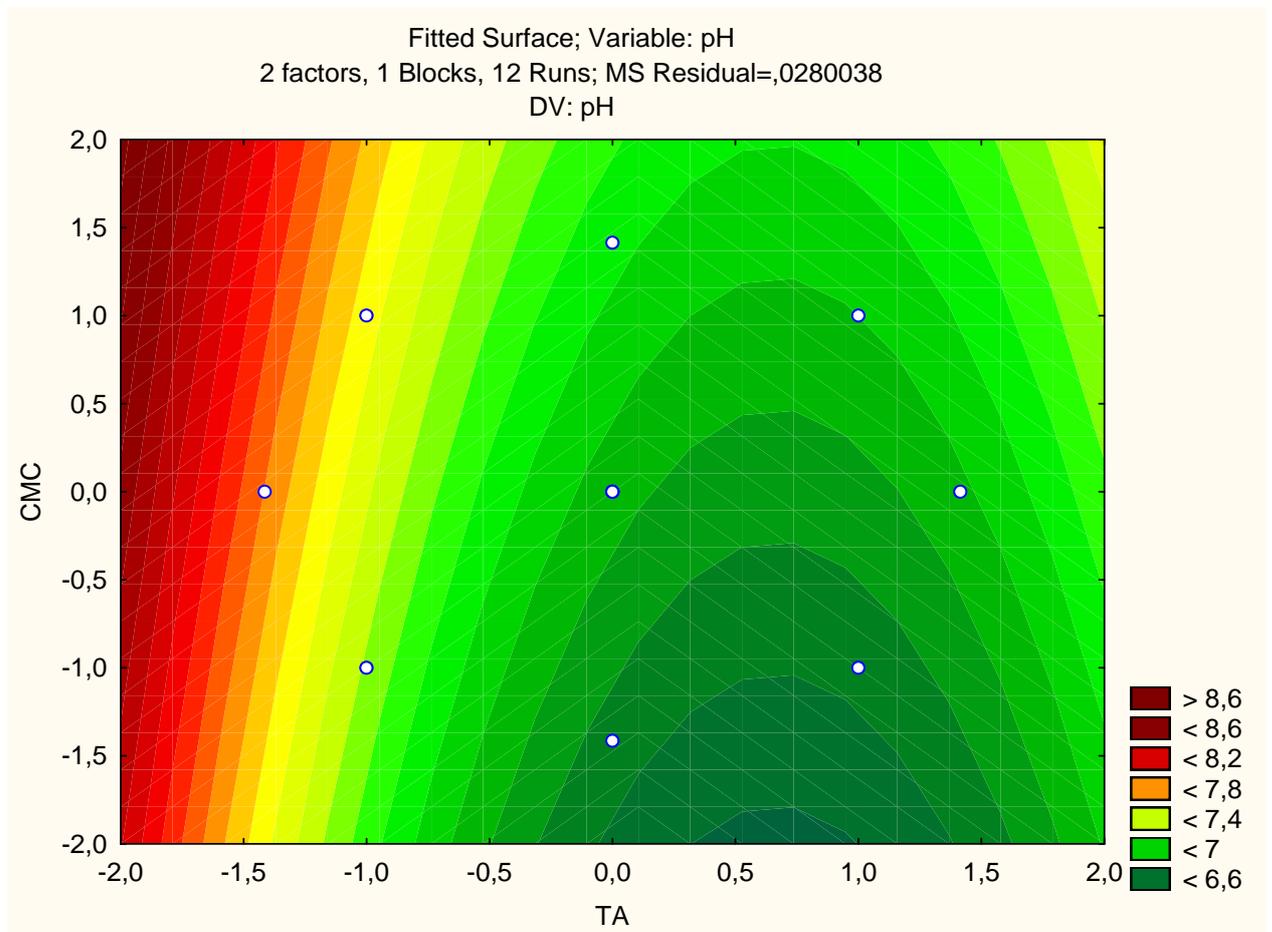


Figure 29: Surface de réponse pour le pH

Partie expérimentale

Les plus fortes valeurs de pH sont obtenues dans cadran supérieur gauche, c'est-à-dire pour les faibles quantités de tensioactif et les quantités élevées de CMC(Na).

Il est intéressant de vérifier ce modèle pour voir s'il peut prédire correctement le pH en vérifiant sa précision avec l'expérience en traçant la courbe linéaire du modèle.

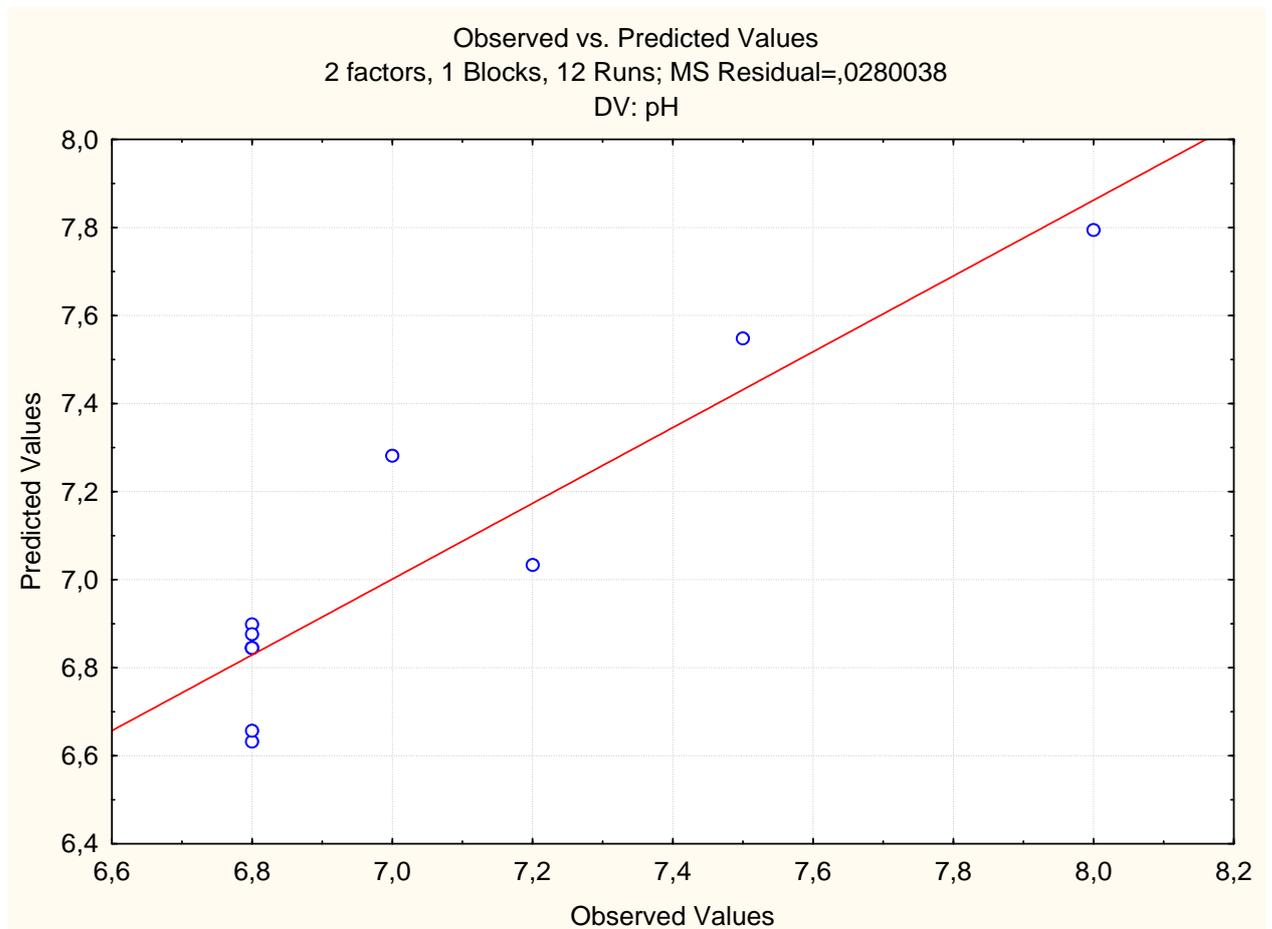


Figure 30: compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées pour le pH

Nous pouvons dire que le modèle est relativement précis avec un $R^2=0.861$.

III.2 Modélisation de la viscosité

En ce qui concerne la viscosité, les termes linéaire et quadratique de la CMC(Na) sont les seuls qui l'influencent significativement au seuil de 5%.

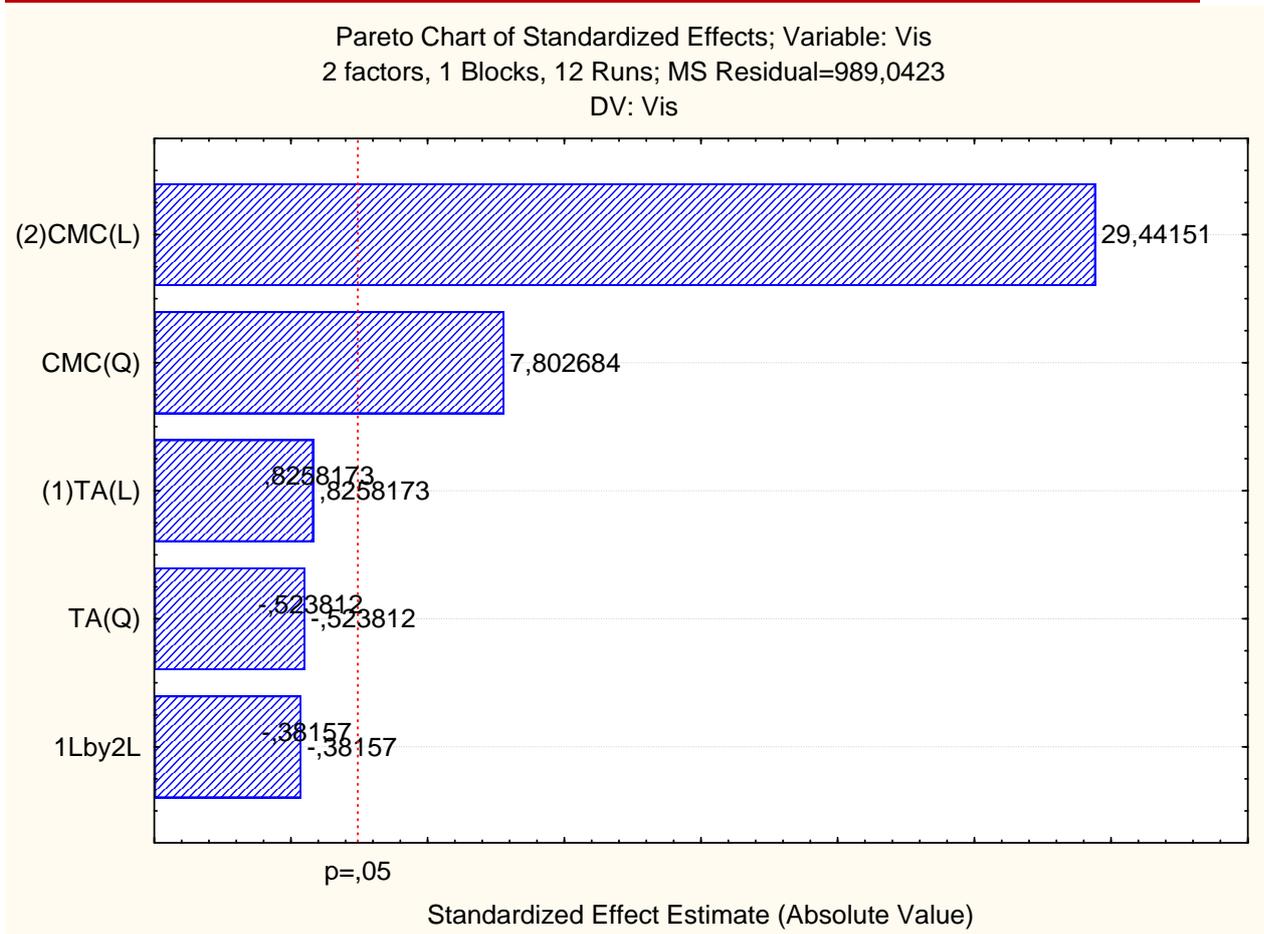


Figure 31: Diagramme de Pareto pour la viscosité

La figure suivante montre le diagramme de Pareto en éliminant les termes non significatifs

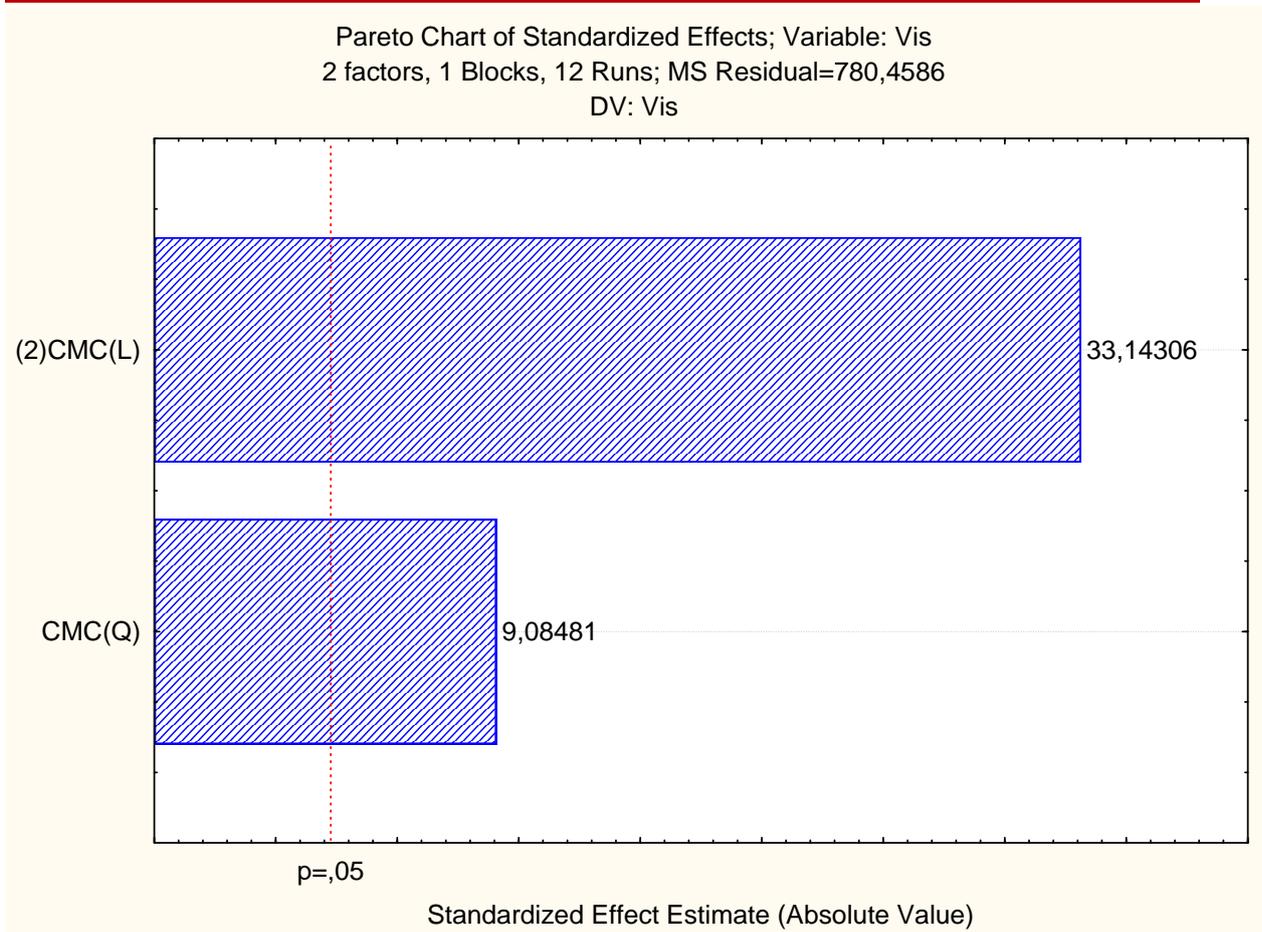


Figure 32: Diagramme de Pareto pour la viscosité après élimination des termes non significatifs

L'équation interprétant l'influence de la CMC(Na) après élimination des termes non significatifs est la suivante

$$\text{VISC} = 520 + 327,382 \text{ CMC} + 98,320 \text{ CMC}^2 \quad \text{avec } R^2 = 0,992$$

La figure ci-dessous montre qu'il n'a pas d'interaction entre les deux facteurs (tensioactif et CMC(Na)).

Lorsque la CMC(Na) est à son niveau supérieur et cela quel que soit la quantité de tensioactif, on observe des valeurs élevées de viscosité. Or si la CMC(Na) est à son niveau inférieur la viscosité est minimale. Donc nous pouvons constater que la viscosité est influencée par la CMC(Na) seulement.

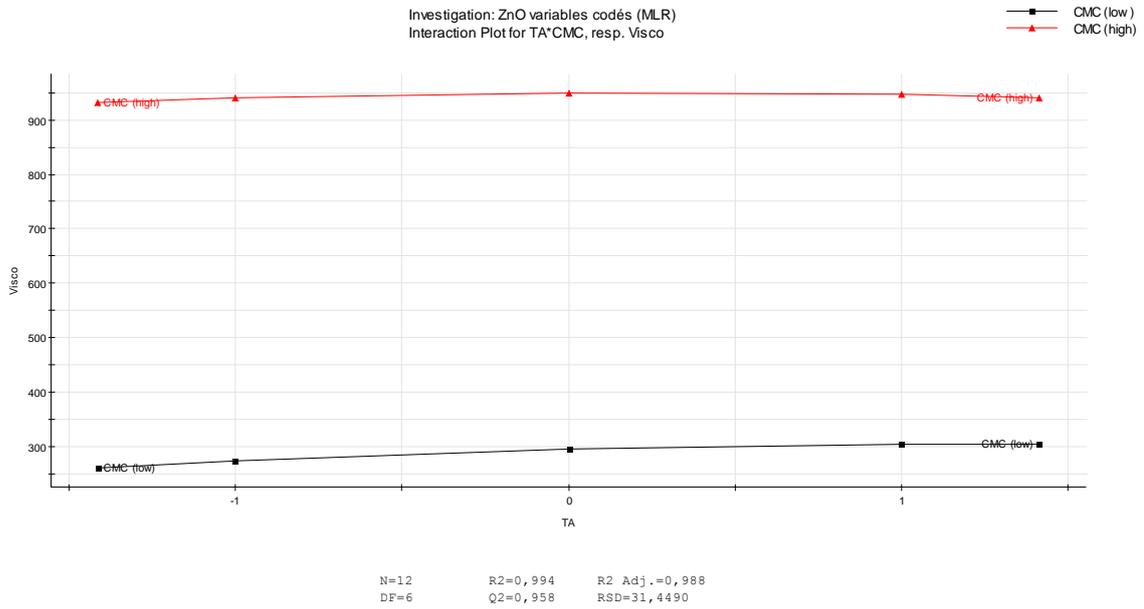


Figure 33: Effet d'interaction entre la CMC (Na) et le tensioactif pour la viscosité

La surface de réponse obtenue pour la viscosité est représentée par la figure suivant :

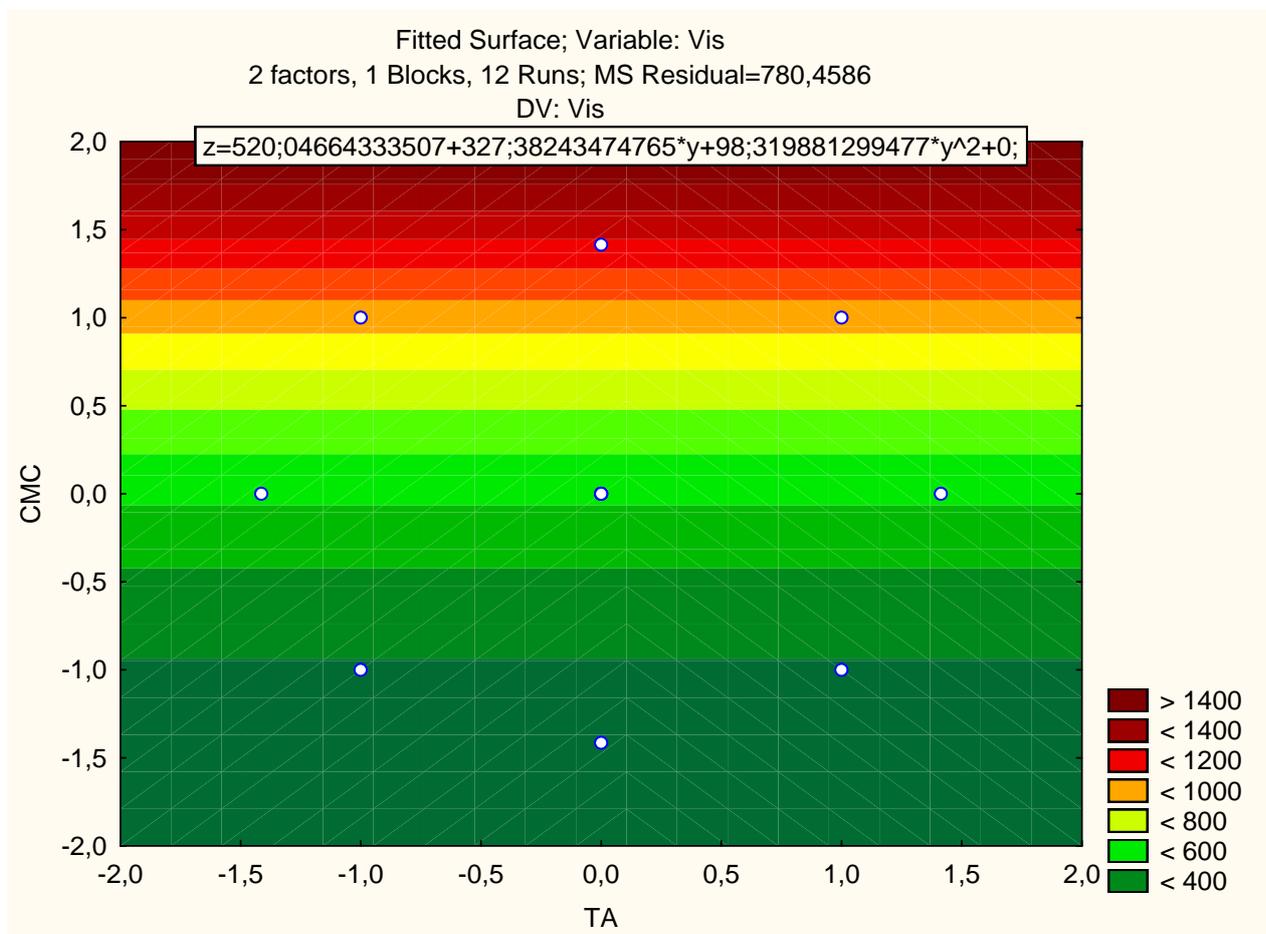


Figure 34: Surface de réponse pour la viscosité

D'après cette surface de réponse, le tensioactif n'a aucune influence sur la variation de la viscosité et seule la CMC(Na) a cette influence. Ainsi elle ne fait pas apparaître l'optimum pour le tensioactif. Donc le choix de sa concentration est décidé en considérant d'autres critères d'optimalité comme le coût de la formule tout en garantissant une performance satisfaisante.

D'après la compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées (figure 35), et selon la valeur de $R^2=0.992$, nous pouvons dire que notre modèle est précis. Ce modèle est précis et il peut prédire correctement la viscosité.

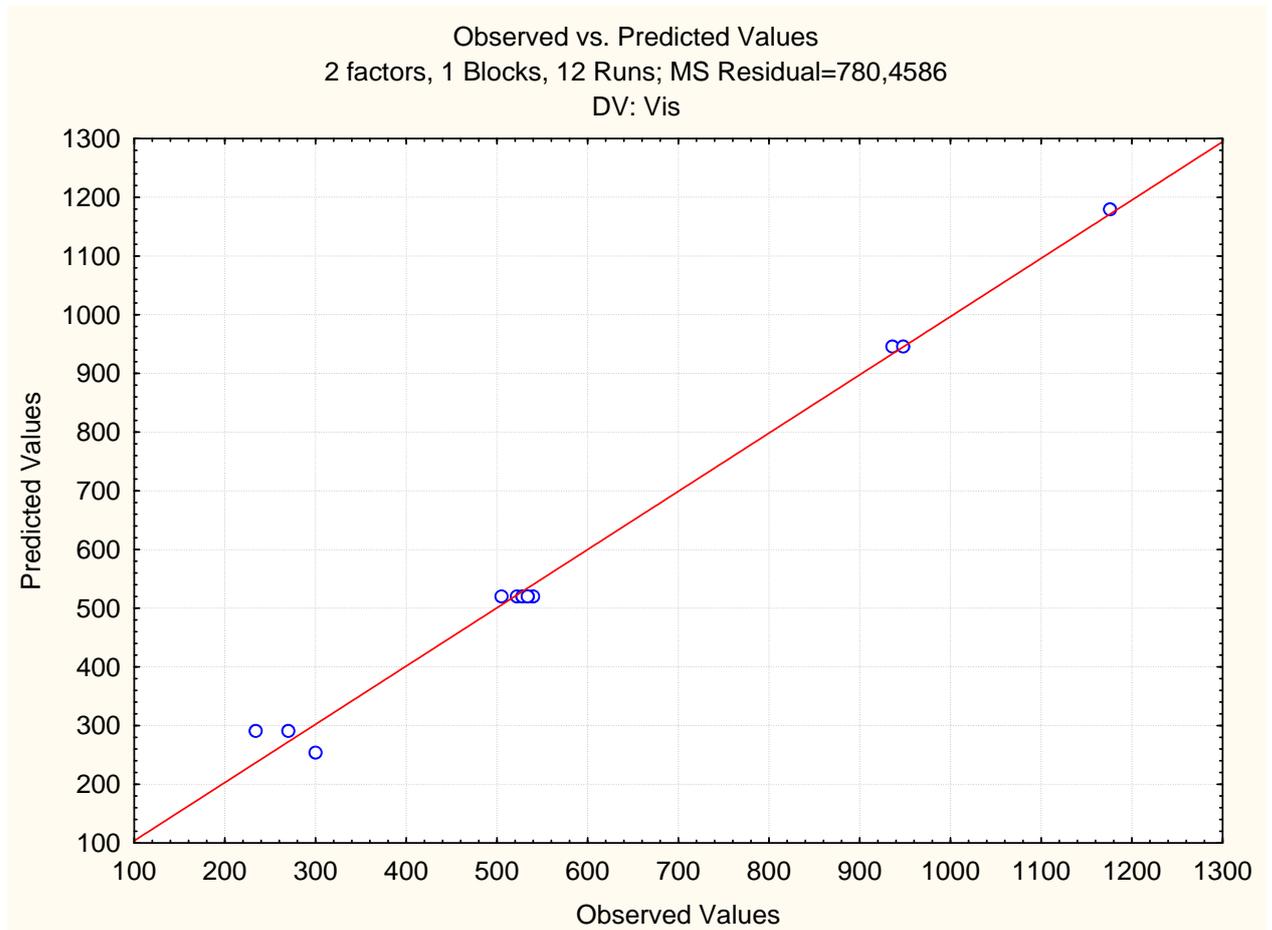


Figure 35: compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées pour la viscosité

III.3 Modélisation du taux de sédimentation

Au seuil de signification de 5%, le terme linéaire de CMC(Na) et le terme quadratique de tensioactif ont un effet significatif sur le taux de sédimentation comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous :

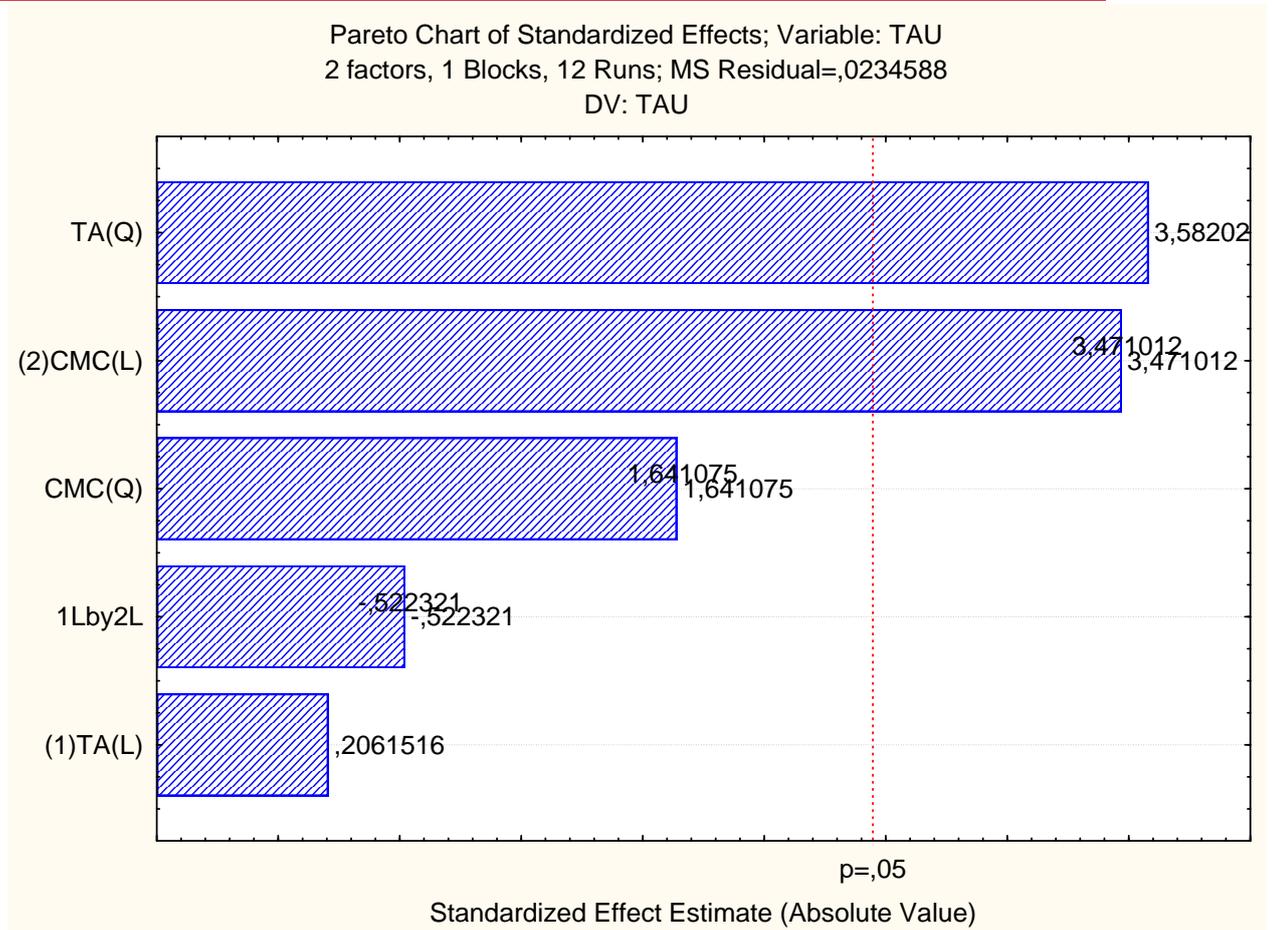


Figure 36: Diagramme de Pareto pour le taux de sédimentation

En éliminant les termes non significatifs, on obtient le diagramme de Pareto représenté sur la figure 37.

L'équation du modèle est : $Taux = 2,719 + 0,197 TA^2 + 0,188 CMC$ avec $R^2 = 0,719$

D'après l'équation du modèle, le taux de sédimentation augmente avec l'augmentation des quantités de tensioactif et de CMC ce qui présente une anomalie avec la littérature qui indique que le rôle de ces agents est de stabiliser les suspensions et donc empêcher la sédimentation.

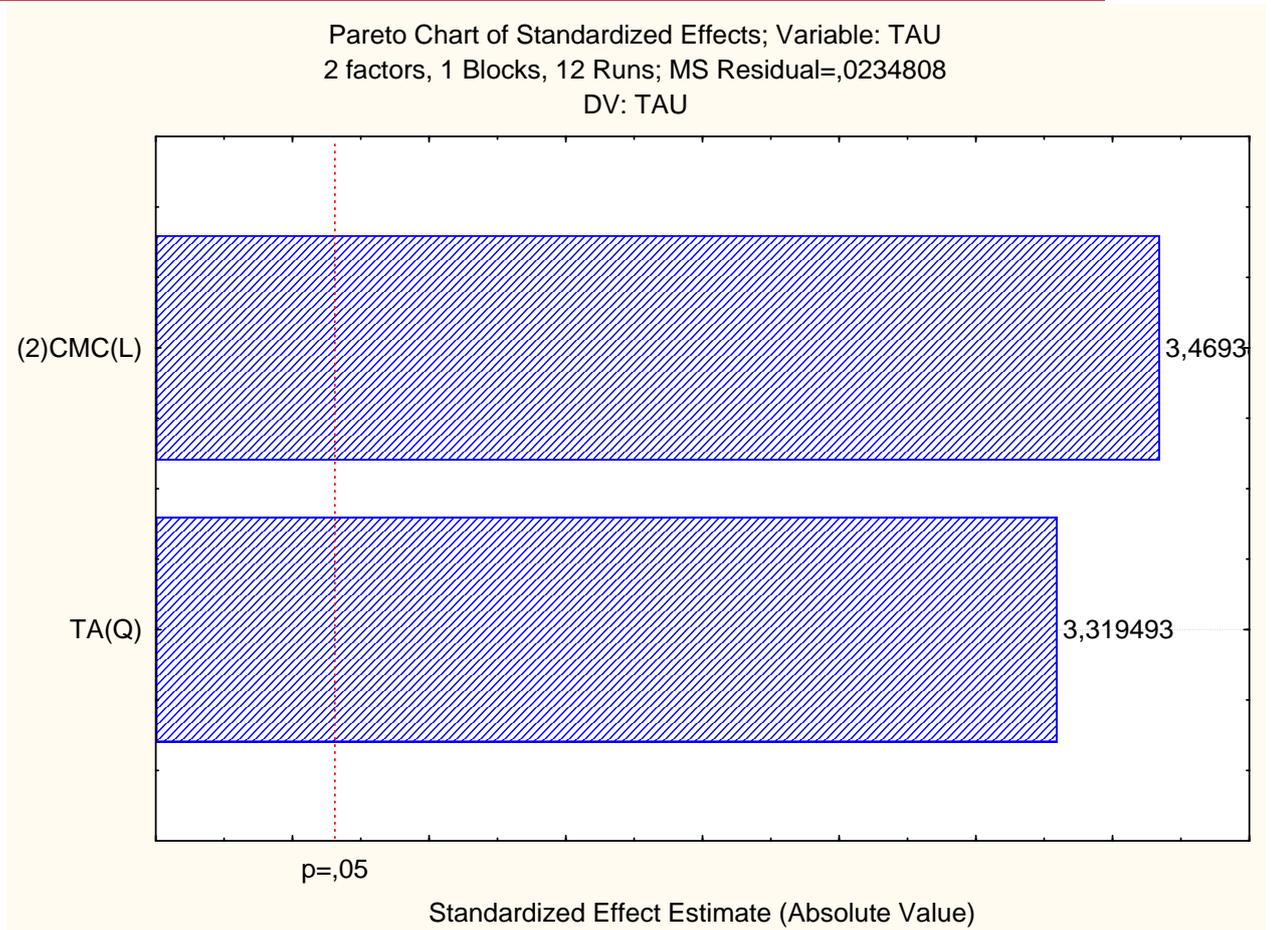


Figure 37: Diagramme de Pareto pour le taux de sédimentation en éliminant les termes non significatifs

La figure 38 montre qu'il n'a pas d'interaction entre les deux facteurs.

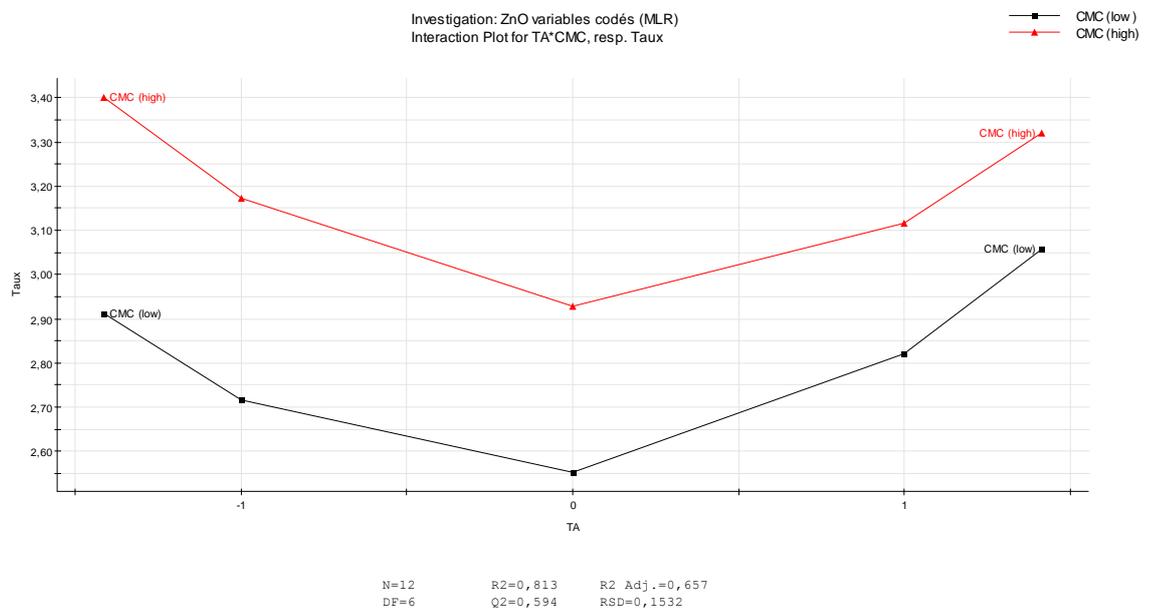


Figure 38: Effet d'interaction entre la CMC (Na) et le tensioactif pour le taux de sédimentation

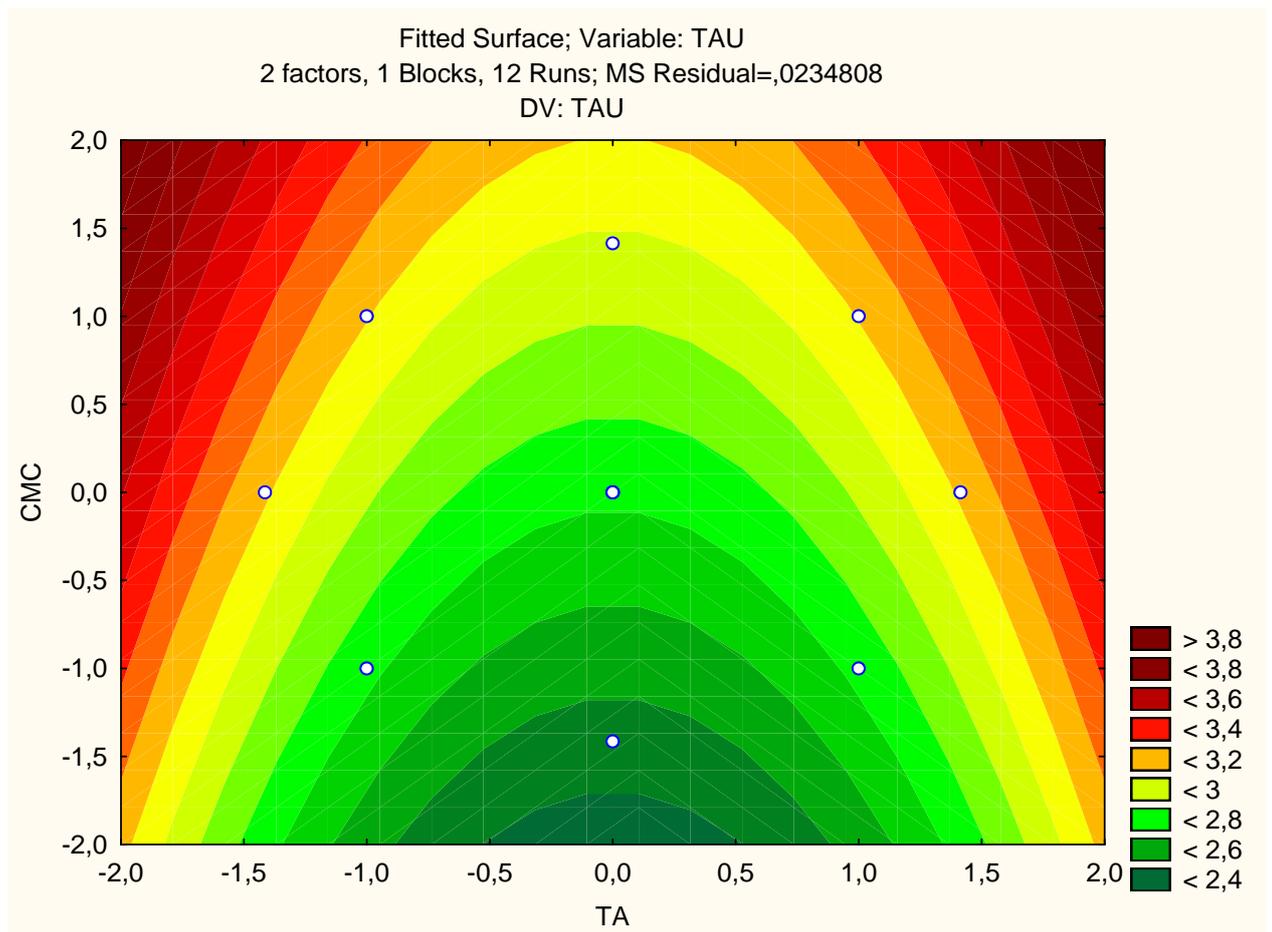


Figure 39: Surface de réponse pour le Taux de sédimentation

La surface de réponse confirme qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux constituants sur l'évolution du taux de sédimentation.

La précision, assez médiocre, du taux de sédimentation est donc appréciée, avec un $R^2 = 0.719$ donc ce modèle n'est pas valide et il ne peut pas décrire correctement le taux de sédimentation.

La figure 40 illustre bien l'incompatibilité entre le modèle et les valeurs expérimentales.

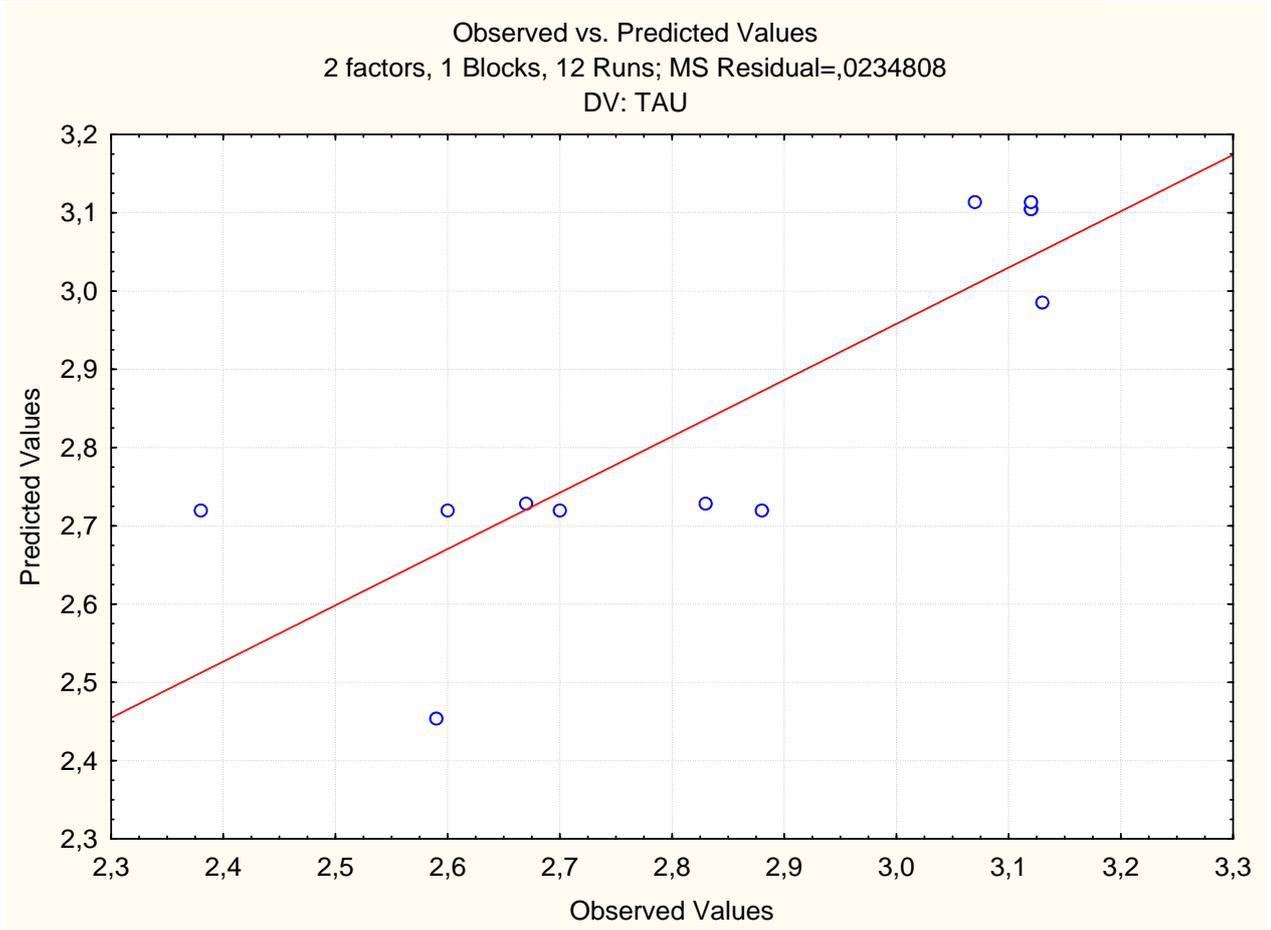


Figure 40: Compatibilité des valeurs prévues et des valeurs observées pour le taux de sédimentatio

Conclusion

Le but de ce travail est de faire une étude physicochimique d'une suspension d'oxyde de zinc en présence de carboxyméthylcellulose de sodium.

Pour réaliser cette étude nous avons procédé à formuler 12 échantillons de 3% de ZnO et en balayant un intervalle de concentration de CMC(Na) et de Laurylsulfate de sodium en utilisant un plan composite centré à l'aide du logiciel MODDE 6.0.

Dans la plupart des formules commerciales, le ZnO est souvent suspendu à l'aide d'un polymère synthétique (acide polyacrylique ou Carbomer). Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser la CMC(Na) comme agent stabilisant.

Une fois les échantillons formulés, nous avons suivi l'évolution de quelques caractéristiques de ces échantillons pendant 2 mois et demi, en vue d'évaluer leur stabilité.

Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons préparés se sont destabilisés au bout de quelques jours de vieillissement. Cette instabilité peut être due à une concentration insuffisante de la CMC(Na) utilisée pour suspendre l'oxyde de zinc.

Nous proposons soit d'augmenter la concentration de la CMC(Na) mais cela peut produire un gel et ce n'est pas rentable économiquement, soit en ajoutant un autre agent de suspension avec la CMC(Na) comme la glycérine qui peut maintenir les particules d'oxyde de zinc en suspension [20] La CMC(Na) est utilisée aussi avec succès en présence de pectine, agent gélifiant par excellence.

A la fin de notre étude, nous avons utilisé le logiciel STATISTICA pour modéliser les différentes réponses étudiées et déterminer les effets de chaque ingrédient sur ces réponses.

Bien que l'étude de stabilité de la suspension de zinc n'ait pas été concluante dans le domaine de concentration étudié, nous avons élargi nos investigations, dans le cadre de notre Master, par l'étude rhéologique d'une solution de CMC et d'une suspension de ZnO en présence de CMC et d'un tensioactif anionique.

Références

- [1] J.Poré. *Les dispersions aqueuses, suspensions, émulsions, mousses*. Paris : Société des publications « le CUIR », 1976.
- [2] B.Cabane. *Techniques de l'ingénieur : Formulation des dispersions.*, Génie de la formulation, j2 185 (2003).
- [3] M.Daoud et C.Williams. *La juste argile*. Les Ulis Cedex : les éditions de physique,1995.ISBN : 9782868832573
- [4] Les suspensions pharmaceutiques : principes généraux et points clés de la formulation et de la fabrication. Disponible sur : <<http://www.cefira.com/formation/759/les-suspensions-pharmaceutiques-principes-generaux-et-points-cles-de-la-formulation-et-de-la-fabrication> >
- [5] Bohuslav, Dobias, Wolfgang,Von Rybinski et Xueping, Qiu. *Solid-liquid dispersions*. USA : CRC Press(1999), Vol 81 .555 p. ISBN:0-8247-0014-7.
- [6] Disponible sur : <<http://www.memoireonline.com/06/15/9140/Argile-et-mineraux-argileux-proprietes-physico-chimiques-et-proprietes-et-proprietes-collo35.png>>
- [7] C. Des jardins, Mémoire de fin d'étude, Université de MONTREAL, juin 1999
- [8] Disponible sur: <http://feralco.com/photos/tiny_mce/image_fr/coagulation-floculation_english.JPG >
- [9] Disponible sur: <<http://technique.eau.free.fr/imagesCoagFloc/PolymereAdsorption.png>>
- [10] Disponibles sur : <<http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/F2013/AWPPCE/Images/Water/SettlingColumn2.jpg>>
- [11] J.-P. MELCION. *La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention*. INRA Prod. Anim., (2000), 13 (2), 81-97.
- [12] Disponible sur : <<https://www.scribd.com/document/342071060/Dispersions>>
- [13] Disponible sur : <<https://tse1.mm.bing.net/th?id=OIP.TSNqhsPgVFKUDr8xPbsAEsD3&pid=15.1&P=0&w=300&h=300>>
- [14] Cabane, Bernard. *Liquides, Solutions, dispersions, Emulsions, gels*. Paris. Ed belin (2003), 446p.
- [15] Dr YANALLAH. *Les suspensions*. Cours de troisième année Pharmacie galénique sur papier.
- [16] Disponibles sur : <<https://www.scribd.com/doc/313045068/Les-Suspensions>>

- [17] Chandrasekr Manoharan., Achwin Basarkar et Jagdish Singh. *Pharmaceutical suspensions from formulation development to manufacturing*.(2010)
- [18] MH. Noel. *Ciment à Comportement Rhéologique Ajustable*. Thèse de doctorat : Paris, Université Pierre et Marie Curie :2009.
- [19] « *Médicaments génériques, principaux enjeux* » Actes du séminaire international sur les procédures scientifiques et techniques pour le développement des médicaments génériques. Alger le18, 19,20 mai 2003, Groupe Sidal.
- [20] HN. Bhargava., DW. Nicolai., BJ. Oza. Chapitre 5- Topical Suspensions. *Pharmaceutical Dosage Forms : Disperse Systems*, Edition 2.USA,1996 Marcel Dekker, Inc, vol 2, 497p. ISBN :0-8247-9713-2
- [21] G.Couarraze., JL.Grossiord. Chapitre 1 : généralités. In : initiation à la rhéologie. Edition. Paris: TEC & DOC (2000), volume 293 p, p. 3-11. ISBN :2-7430-0285-9.
- [22] GL.Stanko., HG.Dekay et J.Am.Pharm.Assoc.,Sci.Ed.,47 :104(1958).
- [23] BA.Matthews and CT.Rhodes *J.Pharm.Sci.*57:569(1968).
- [24] CT.Lesschaft et HG.Dekay. *Drug standards*. 22 :155(1954).
- [25] L.Choplin, P.Marchal,J.Galindo et V.Girard. Chapitre 8 : La rhéologie systématique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits. In : *La mesure en rhéologie, des avancées récentes aux perspectives*. France : Groupe français de rhéologie,2013, 360p, ISBN : 978-2-7598-0623-2
- [26] N. Midoux., *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*. Paris, France : Editions Tec et Doc, (1993).
- [27] P.Coussot., JL.Grossiord. Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton. EDP sciences (2001)
- [28] R.Delobel, *Mesure des caractéristiques rhéologiques des polymères thermoplastiques*, Publication du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédures d'Ignifugation des Matériaux (CREPIM),(1999).
- [29] Disponible sur : <<http://support.minitab.com/frfr/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/response-surface-designs/what-is-a-central-composite-design/http://plan-experiences-alexis.com/different-plan-d-experience/divers-plan-d-experience/>>.
- [30] Goupy, Jean. *Pratiqué les plans d'expériences*. DUNOD (2005). ISBN : 2-10-004217-3.

Annexes

Annexe 1 : Description des constituants

➤ **Oxyde de Zinc**

Nous avons utilisé un oxyde de zinc fournit par Riedel-de Haen

L'oxyde de zinc prend l'apparence d'une poudre blanchâtre qui est souvent appelée blanc de zinc ou zinc blanc, il est caractérisé par sa formule chimique ZnO, l'oxyde de zinc a pour propriété d'être insoluble dans l'eau. Cet oxyde amphotère n'est soluble que dans des solutions acides ou basiques.

- Propriétés

Pureté : 99%

Masse molaire : 81.38 g/mol

Densité : 5.6

Température de fusion : 1975 °C

Insoluble dans l'eau

➤ **Carboxymethylcellulose de sodium**

La CMC(Na) utilisée est fournie par : Aldrich Chemical Company

La CMC purifié est une substance granulaire blanche grisâtre, présentée sous forme de poudre non-toxique, inodore, biodégradable. Il ne favorise pas de réactions allergiques chez l'homme [22]. La CMC peut être dissous en eau chaude ou froide.

- Propriétés:

Ds= 0.9

M=250000 g/mol

Densité : 0.75

Point de fusion : 227-252 (°C)

pH : 6-8

➤ **Laurylsulfate de sodium**

L'agent mouillant utilisé est fournie par Merck

Laurylsulfate de sodium c'est un détergent et tension actif ionique fort. Utilisé comme agent mouillant et agent épaississant

- Propriétés

Formule Chimique: $C_{12}H_{25}SO_4Na$

Pureté : 99% min.

Masse molaire : 288.379 g/mol

Température de fusion : 204-207 °C

Solubilité : 100g/l

Densité : 1.01

Annexe 2 : Dispositif utilisé

➤ Dispositif de préparation

A) Homogénéiseur IKA T10B) Agitateur mécanique de marque Heidolph

➤ Dispositif de mesure



Viscosimètre Brookfield DV-I +

Annexe 3 : suivies de la sédimentation au cours du temps

- Observations après 4 jours



- Observations après 10 jours



➤ Observation après 15 jours



➤ Observation après un mois



➤ Observation après 5 semaines



➤ Observation après 6 semaines





➤ Observations après 7 semaines





➤ Observation après 2 mois



➤ Observation après 2 mois et une semaine



Annexe 04 : photos prises avant et après le test de redispersion

- Observation un instant avant le test



- Observation après le test de quelques échantillons

- Echantillon n=°1

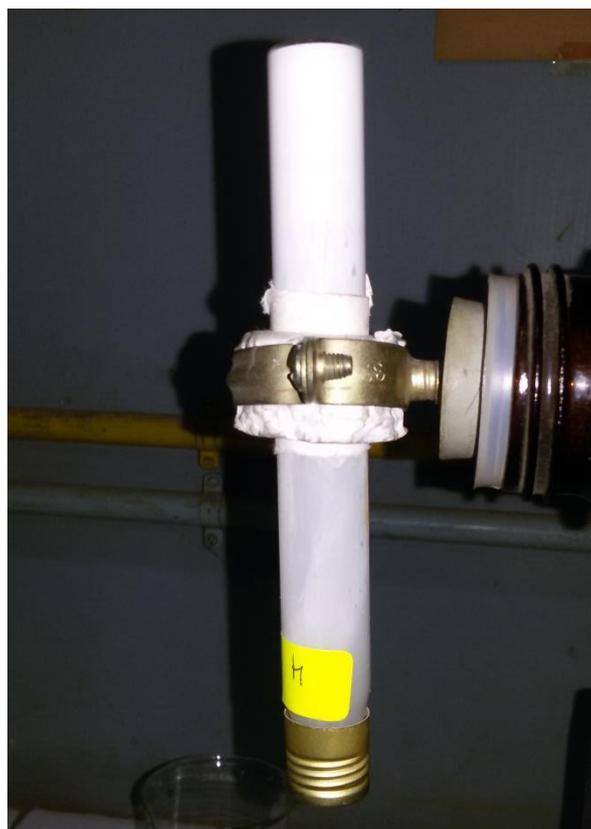
- Echantillon n=°2



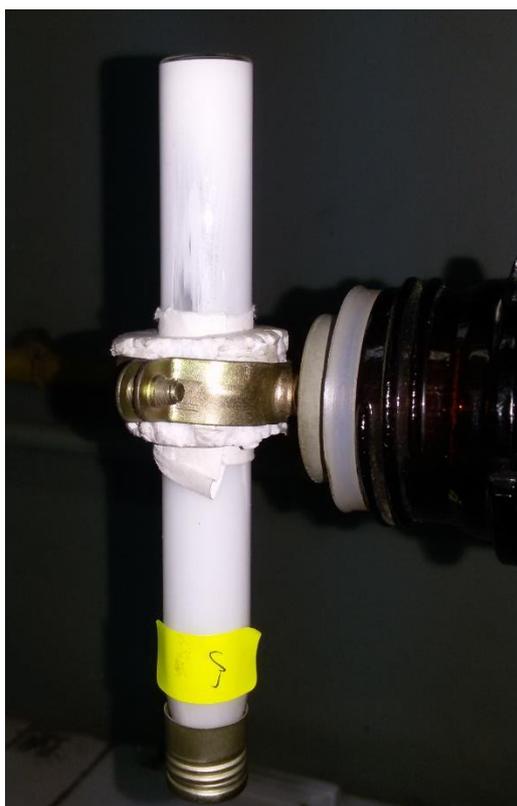
Echantillon n=°03



Echantillon n=°4



• Echantillon n=°05

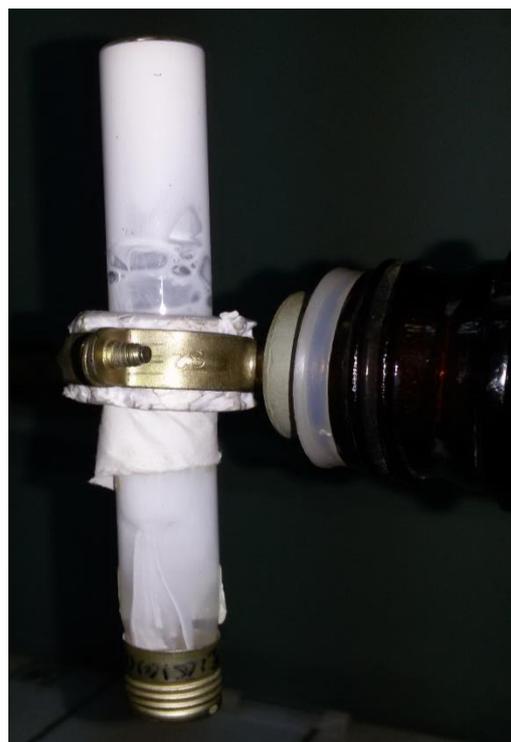


Echantillon n=°6





Echantillon n=°08



Echantillon n=°07



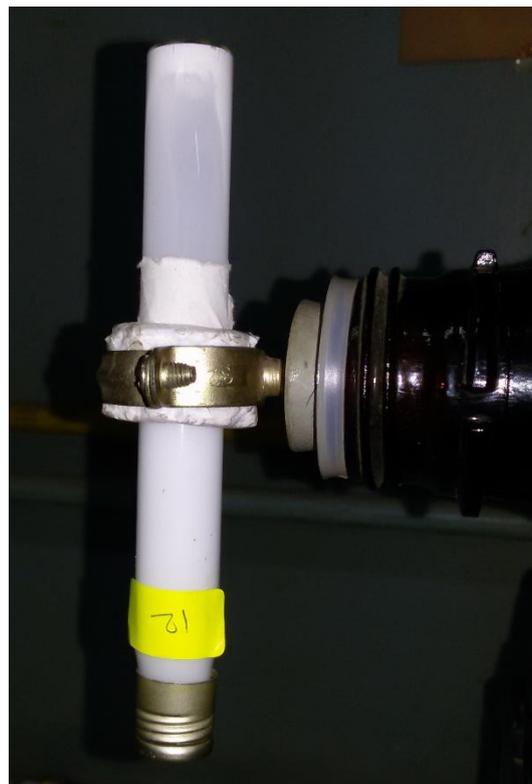
• Echantillon n=°09



Echantillon n=°10



Echantillon n=°11



Echantillon n=°12