



Inversion de phase d'émulsions induite par agitation

Marianna Rondo Gonzalez Rondon Gonzalez

► To cite this version:

Marianna Rondo Gonzalez Rondon Gonzalez. Inversion de phase d'émulsions induite par agitation. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT: 2007INPL017N . tel-01752812

HAL Id: tel-01752812

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752812>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes
École Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Discipline : Génie des procédés et des produits

par

Marianna RONDÓN GONZÁLEZ

INVERSION DE PHASE D'ÉMULSIONS INDUITE PAR AGITATION

soutenue publiquement le 27 mars 2007

JURY

Mme Dominique LANGEVIN	Président
Mme Conxita SOLANS	Rapporteur
M. Jean-François ARGILLIER	Rapporteur
Mme Véronique SADTLER	Examineur
M. Jean-Louis SALAGER	Examineur
M. Lionel CHOPLIN	Examineur



Excerpt of Fugue III. BWV 872

J. S. Bach

Inversion (melodic):

a melody is inverted by changing each ascending interval into the corresponding descending interval, and vice versa

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO) à l'ENSIC, sous la direction du Professeur Lionel Choplin et Véronique Sadtler, Maître de Conférences en collaboration avec le Professeur Jean-Louis Salager du laboratoire de Formulation, Interfaces, Rhéologie et Pétrole (FIRP) de l'Université des Andes à Mérida au Vénézuéla.

Je remercie tout d'abord le Professeur Lionel Choplin, directeur du laboratoire GEMICO, de m'avoir accueillie dans le laboratoire et d'avoir dirigé mon travail de thèse. J'apprécie la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de participer comme enseignante dans des formations organisées par le laboratoire au profit de l'industrie. Je remercie également Véronique Sadtler pour avoir co-encadré avec beaucoup de justesse et de gentillesse mon travail de thèse, la pertinence de ses critiques m'a poussé à mieux faire et m'a permis de fixer les objectifs de ce travail.

Je voudrais remercier spécialement le Professeur Jean-Louis Salager, fondateur et directeur pendant plusieurs années du laboratoire FIRP, pour avoir partagé généreusement avec moi beaucoup de ses connaissances et pour m'avoir transmis l'envie de bien faire de la recherche. Les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont permis de mieux interpréter les phénomènes observés au cours de mon travail et m'ont donné une vision globale du monde des émulsions et de la recherche. J'apprécie énormément son travail de formation et d'encouragement des jeunes chercheurs vénézuéliens et la confiance qu'il nous a accordée en nous permettant de travailler avec lui et de divulguer ses recherches.

Le partenariat GEMICO-FIRP a été possible grâce au Programme de Coopération Postgradué (PCP). Je remercie, par conséquent, le Ministère Français des Affaires Étrangères et le CONICYT du Vénézuéla pour avoir financé mes déplacements au laboratoire FIRP et les déplacements des encadrants de cette thèse. Grâce à la continuité assurée par ce programme, mon travail de thèse a pu démarrer sur des bases solides, établies par les travaux de J. Allouche, E. Tyrode et L. Márquez, réalisés dans le cadre de cette coopération. Je tiens à remercier également le financement de trois années de thèse qui m'a été accordé par la *Fundación Gran Mariscal de Ayacucho*.

Je remercie Conxita Solans, Professeur de Recherche à l'*Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona* (IIQAB) et François Argillier, Chef de Projet à l'Institut Français de Pétrole, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également Dominique Langevin, du laboratoire de Physique des Solides et Professeur à l'Université Paris Sud, qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Merci à tous les permanents du laboratoire GEMICO pour leur soutien, leurs encouragements et les discussions partagés pendant les pauses café. J'apprécie également les explications très précieuses de Philippe sur la rhéologie et les conseils et l'orientation d'Eric pendant mes enseignements comme ATER à l'école. Je remercie aussi Christophe pour son soutien pendant mes enseignements et pour son amitié tout au long de ce travail. Un grand merci aux deux Josiane pour avoir été toujours disponibles et pour m'avoir encouragée et aidée dans toutes mes démarches techniques et administratives.

Je tiens à remercier tous les thésards, stagiaires et toutes les personnes qui ont partagé avec moi ces trois ans et demi sur la mezzanine. Merci à ceux qui m'ont offert à un moment donné leur amitié : Delphine, Nadia W., Dora, Oscar, Sébastien et Nadia S. Je remercie également les stagiaires Lauren, Nadine et Jonathan qui ont travaillé avec moi et qui ont contribué à mon travail avec beaucoup de dynamisme et de sérieux.

Une pensée particulière à René Ancé, Philippe et Laurent qui m'ont permis de continuer à étudier le piano pendant mes années de doctorat. Merci aussi à tous ceux qui sont passés un jour par la salle du piano et qui m'ont encouragée à continuer.

Enfin, merci à Fernando avec qui je partage ma vie, mon travail et mon intérêt pour la recherche et la musique. Merci de m'avoir toujours soutenue et encouragée avec autant de sagesse et de gentillesse. Ce travail est sans doute aussi le tien.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements.....	5
Table des matières	7
Introduction.....	11
Chapitre I. Émulsions et inversion. Synthèse bibliographique	15
<i>I.1. Les Émulsions. Généralités.....</i>	<i>15</i>
I.1.1. Types d'émulsion	17
I.1.2. Carte formulation-composition	18
<i>I.2. Concepts de formulation</i>	<i>20</i>
I.2.1. Modèle de volume des phases d'Ostwald	21
I.2.2. Règle de Bancroft.....	21
I.2.3. Orientation des molécules à l'interface. « Wedge Theory »	22
I.2.4. Règle de Winsor	23
I.2.5. Balance hydrophile-lipophile (HLB)	25
I.2.6. Température d'inversion de phase (PIT).....	27
I.2.7. Corrélations empiriques de formulation.....	28
I.2.8. Différence d'affinité du surfactif (SAD).....	29
I.2.9. Différence hydrophile-lipophile (HLD).....	31
<i>I.3. Inversion de phase.....</i>	<i>32</i>
I.3.1. Types d'Inversion de phase.....	32
I.3.2. Mécanismes d'inversion de phase.....	35
I.3.3. Variables modifiant l'inversion de phase.....	37
I.3.4. État de l'art sur l'inversion par agitation continue.....	40
Chapitre II. Matériels et méthodes	45
<i>II.1. Produits utilisés</i>	<i>45</i>
II.1.1. Surfactifs et polymères surfactifs	45
II.1.2. Phase aqueuse.....	47
II.1.3. Phase huileuse	47
II.1.4. Alcool.....	48

II.2. Méthodes.....	48
II.2.1. Inversion de phase. Protocole d'agitation continue ou protocole d'inversion statique.....	48
II.2.2. Comportement de phase et inversion standard.....	52
II.2.3. Méthode HLD	54
II.2.4. Caractérisations rhéologiques	57
II.2.5. Caractérisations optiques.....	59
II.2.6. Caractérisations granulométriques	59
Chapitre III. Inversion de phase par agitation. Résultats préliminaires.....	61
III.1. Introduction.....	61
III.2. Publication 1: Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 3074-3080 (2006).....	63
III.3. Publication 2: Colloids and Surfaces A, 288, 151-157 (2006).....	63
Chapitre IV. Variables de formulation et fraction de phase aqueuse.....	81
IV.1. Introduction.....	81
IV.2. Protocole opératoire et systèmes utilisés.....	81
IV.3. Système à l'équilibre	83
IV.4. Effet de la formulation à une fraction de phase aqueuse fixe.....	85
IV.4.1. Fraction de phase dispersée critique.....	85
IV.4.2. Temps d'inversion.....	86
IV.4.3. Reproductibilité.....	87
IV.4.4. Cinétique d'inversion (ou d'inclusion)	88
IV.4.5. Viscosité du système sous agitation	92
IV.5. Effet combiné de la formulation et de la fraction de phase aqueuse	92
IV.5.1. Fraction de phase dispersée critique.....	93
IV.5.2. Temps d'inversion.....	95
IV.6. Fractions de phases aqueuses élevées. Propagation de l'inversion	96
IV.6.1. Mécanisme d'inversion	96
IV.6.2. Reproductibilité du temps de propagation	99
IV.6.3. Effet de la formulation	99
IV.6.4. Effets combinés de la formulation et de la fraction de phase aqueuse.....	101

IV.7. Formulation avec un seul surfactif.....	102
IV.7.1. Protocole opératoire et systèmes utilisés.....	103
IV.7.2. Temps de déclenchement et de propagation de l'inversion	105
IV.8. Caractérisations des émulsions après inversion.....	107
IV.8.1. Propriétés rhéologiques	107
IV.8.2. Stabilité.....	111
IV.9. Conclusions	113
Chapitre V. Autres variables de composition	117
V.1. Introduction.....	117
V.2. Influence de la concentration d'alcool.....	117
V.2.1. Protocole opératoire et système utilisé.....	118
V.2.2. Influence sur le temps d'inversion et la fraction de phase dispersée critique	118
V.2.3. Cinétique d'inclusion	120
V.2.4. Influence sur le temps de propagation de l'inversion	121
V.2.5. Influence sur les propriétés des émulsions finales E/H ($f_w = 0,9$).....	122
V.3. Influence des viscosités des phases.....	123
V.3.1. Résumé.....	123
V.3.2. Publication 3 : <i>Industrial and Engineering Chemistry Research</i> , 2007.....	124
V.4. Conclusions	134
Chapitre VI. Variables d'agitation et de mélange.....	137
VI.1. Introduction.....	137
VI.2. Protocole opératoire et système utilisé.....	137
VI.3. Type d'outil de macromélange.....	138
VI.3.1. Fraction de phase dispersée critique.....	138
VI.3.2. Cinétique d'inclusion et temps d'inversion.....	139
VI.3.3. Viscosité du système sous agitation	141
VI.3.4. Propagation de l'inversion	142
VI.3.5. Propriétés des émulsions formées	143
VI.4. Vitesse d'agitation de l'outil de macromélange	146

VI.4.1. Fractions de phase dispersée critique et temps d'inversion	146
VI.4.2. Cinétique d'inclusion	147
VI.4.3. Propagation de l'inversion	148
VI.4.4. Propriétés des émulsions formées	149
VI.5. Vitesse de l'outil disperseur (Ultra-Turrax®)	151
VI.5.1. Temps de déclenchement et de propagation de l'inversion	152
VI.5.2. Cinétique d'inclusion	153
VI.5.3. Propriétés des émulsions formées	153
VI.6. Conclusions	154
Chapitre VII. Influence combinée de la formulation, la composition et de l'agitation.....	157
VII.1. Introduction.....	157
VII.2. Sur la cinétique d'inclusion.....	157
VII.2.1. Inclusion tout au long de l'agitation.....	157
VII.2.2. Cinétique d'inclusion accélérée juste avant l'inversion.....	159
VII.3. Sur le temps d'inversion.....	163
VII.4. Sur le temps de propagation.....	165
VII.5. Sur les propriétés des émulsions E/H finales.....	168
VII.6. Conclusions	169
Conclusion générale	171
Nomenclature.....	175
Références bibliographiques	179
Annexes.....	191

INTRODUCTION

L'inversion de phase est le changement de type d'émulsion, d'une émulsion eau dans huile (E/H) en une émulsion huile dans eau (H/E) ou *vice versa*, provoqué généralement par la variation du volume de phase, le type ou la concentration de la molécule stabilisante (surfactif) utilisée ou encore par une modification de la température du système. C'est une instabilité rencontrée dans des opérations impliquant des émulsions et dispersion liquides-liquides. L'inversion est un phénomène qui peut être souhaité pour la manufacture d'un produit spécifique ou un processus indésirable qui complique sérieusement les opérations.

L'étude de l'inversion des émulsions a été initialement liée à la détermination du type d'émulsion. Ostwald en 1910 et Bancroft en 1913 ont observé des inversions de phase, sans les définir comme telles, en modifiant la proportion entre les phases de l'émulsion pour le premier et le type de surfactif pour le deuxième. C'est Clowes par la suite (1916) qui s'intéresse au mécanisme d'inversion de phase, mais c'est en 1921 que le terme « inversion de phase » apparaît (Parsons et Wilson).

L'étude de l'inversion de phase présente un intérêt à la fois théorique et pratique. Théorique, parce que l'inversion de phase implique la déstabilisation d'un type d'émulsion tout en permettant l'étude des variables qui affectent la stabilité et la formation d'un système émulsionné. Du point de vue pratique, l'étude de l'inversion est primordiale dans l'industrie parce que c'est une instabilité qu'il s'agit soit d'éviter au cours d'un processus d'émulsification classique, soit de provoquer si elle fait partie intégrante du processus. Dans les deux cas, la maîtrise des conditions d'inversion est nécessaire afin d'assurer le bon déroulement de l'émulsification.

Si l'inversion de phase est un phénomène qui peut se produire, dans certaines conditions, lors de l'émulsification d'un système et qui conduit à sa déstabilisation, elle peut surtout être mise à profit pour réaliser des émulsions de taille moyenne de gouttes fine. Cette propriété, déjà signalée par Becher en 1958 et par Shinoda et Saito en 1969, a été démontrée par l'obtention d'émulsions plus finement dispersées par inversion de phase que par un procédé d'émulsification directe (Fernandez et al., 2004).

La majorité des études concernant l'inversion de phase des émulsions est consacrée à l'inversion produite par la modification de la formulation du système, connue sous le nom d'*inversion transitionnelle* et à celle provoquée par le changement de la fraction de phase dispersée, définie comme *inversion catastrophique*. Mais, l'inversion catastrophique peut être aussi induite par agitation continue, sans addition de phase interne, d'un système eau-huile-surfactif anormale, c'est-à-dire un système où la phase externe de l'émulsion n'est pas celle pour laquelle le surfactif possède le plus d'affinité.

Le processus d'inversion par agitation est utilisé industriellement aujourd'hui pour la préparation de peintures constituées de résines époxy en émulsion aqueuse et depuis longtemps pour la préparation du beurre. Dans le manuel *Fabrication pratique du beurre*, publié par la Société Française d'Encouragement à l'Industrie Laitière en 1886, l'étape de barattage est décrite comme l'agglomération par un mouvement mécanique de petits globules de matière grasse contenus dans la crème. À la fin de cette opération, du beurre et du petit-lait sont obtenus. Pour obtenir le beurre, il faut procéder à une opération d'égouttage. Même si cette opération n'est pas une inversion de phase complète, elle illustre parfaitement le processus que nous nous proposons d'étudier dans ce travail de thèse : la production d'une émulsion E/H (le beurre) par agitation d'un système H/E (le lait ou la crème).

S'il est vrai que ce processus est utilisé dans l'industrie, seuls quelques travaux de recherche sont décrits dans les années 90 et au début des années 2000. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'effet des différents groupes de variables qui interviennent lors d'un processus d'émulsification (formulation, composition et agitation) sur le processus d'inversion par agitation.

Pour cela, nous avons fait le choix d'un suivi rhéologique et conductimétrique simultané des systèmes sous agitation afin de détecter l'inversion de phase et d'obtenir des informations concernant le mécanisme de l'inversion. Les détails de cette technique, ainsi que les spécifications des réactifs, matériels et méthodes utilisés tout au long de ce travail, sont présentés dans le chapitre II.

Un certain nombre de résultats expérimentaux, que nous avons défini comme préliminaires, sont présentés dans le Chapitre III. Il s'agit de valider la faisabilité du processus d'inversion de phase induite par agitation et de montrer l'importance du choix du surfactif. Ces résultats sont présentés sous la forme de publications. Le rôle de trois groupes de variables affectant l'émulsification est décrit dans les chapitres suivants.

Ainsi, le Chapitre IV traite de l'influence de la formulation. Il s'agit de montrer comment la partition des surfactifs entre les deux phases et l'utilisation d'un seul ou d'un mélange de deux surfactifs différents, peut affecter le processus d'inversion et ses paramètres caractéristiques : *le temps* nécessaire pour pouvoir inverser le système, *la phase dispersée critique* à laquelle l'inversion se produit, *la cinétique* du processus et finalement les *propriétés rhéologiques* des émulsions E/H obtenues. De plus, nous présentons l'étude de ce processus quand une émulsion de haute fraction de phase interne est produite et nous introduisons le terme de *propagation de l'inversion*, définie comme le temps d'agitation nécessaire à certains systèmes pour pouvoir s'inverser complètement.

Dans le Chapitre V, les effets des variables de composition, autres que le rapport entre les

phases aqueuse et huileuse, sont abordés. Ceci a conduit à l'utilisation du concept de *formulation généralisée HLD*, pour maintenir constante l'affinité du surfactif pour les phases lorsque sont modifiées les variables qui affectent l'environnement physico-chimique du système. Les deux variables étudiées sont la concentration en alcool et la viscosité des phases. Nous avons choisi d'étudier ces deux paramètres car le premier affecte le film interfacial, tandis que le deuxième affecte l'hydrodynamique du système. Les résultats de cette seconde partie sont présentés sous la forme d'un article déjà soumis.

L'influence de l'agitation fait l'objet du sixième chapitre, car c'est l'agitation mécanique, liée aux conditions de formulation et composition, qui est directement responsable de l'inversion de phase. Il s'agit d'étudier l'influence des types d'outils d'agitation utilisés et de leurs vitesses.

Tout au long des expériences réalisées en modifiant les différentes variables de formulation, composition et agitation, nous avons observé des influences similaires sur le mécanisme d'inversion de phase, sur les temps d'inversion et de propagation ainsi que sur les propriétés des émulsions obtenues. Nous avons donc, dans un septième et dernier chapitre, regroupé les tendances observées, afin de délimiter les différentes conditions qui permettent d'obtenir des émulsions E/H avec des critères spécifiques et de pouvoir contribuer à l'utilisation de ce processus dans l'industrie, en couplant l'étude de la physico-chimie du système avec la génie des procédés. Ainsi, sont présentées les conditions de formulation, composition et agitation qui conduisent à l'inversion par un mécanisme précis, dans un temps minimal afin de pouvoir former des émulsions présentant des propriétés souhaitées.

Chapitre I.

ÉMULSIONS ET INVERSION.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES ÉMULSIONS. GÉNÉRALITÉS

Les émulsions sont des systèmes liquide-liquide non miscibles, où un fluide est dispersé dans l'autre sous forme de gouttes, stabilisés par des surfactifs adsorbés aux interfaces. Ces surfactifs (terme francisé du mot anglais *Surfactant*) sont des molécules amphiphiles qui, de par leur structure, possèdent une affinité, à la fois pour l'eau et pour l'huile. Ce caractère double leur permet de se placer aux interfaces eau-huile, et de diminuer la tension interfaciale, stabilisant ainsi les gouttes contre la coalescence.

Les émulsions sont utilisées comme véhicules de conditionnement mixtes aqueux-organiques de peintures, bitumes, produits alimentaires, produits pharmaceutiques, produits cosmétiques et d'hygiène ou combustibles. Elles sont en général produites par l'homme, mais elles sont aussi présentes naturellement, comme dans le cas du lait.

Sous le terme général d'émulsion, il existe différents types de systèmes :

Les macroémulsions ou simplement émulsions : il s'agit de systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique, car la séparation des deux phases conduit à une diminution de l'énergie libre. Cependant, la cinétique de grossissement de gouttes peut être suffisamment retardée, pour que l'émulsion reste stable pendant une durée déterminée.

Le diamètre moyen des gouttes de ces émulsions classiques est supérieur ou égal au micromètre, valeur correspondant à peu près à la dimension minimale accessible par agitation mécanique. Compte tenu de leur taille, et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédimentent (ou crèment) sous l'effet de la gravité.

Les nano/mini émulsions : Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de tailles de gouttes comprises entre 20 et 200 nm (Solans, 2005). En raison de la taille des gouttes, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides à l'œil et sont stables à la sédimentation ou au crémage. La préparation des nanoémulsions exige soit l'utilisation de méthodes hautement énergétiques, comme la microfluidisation, ou bien l'utilisation de méthodes non conventionnelles et complexes, mais de faible consommation énergétique,

comme l'inversion de phase.

Les microémulsions : Le terme microémulsion est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un surfactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Ces systèmes ne sont pas des émulsions constituées de très petites gouttelettes, comme le croyait Schulman lorsqu'il proposa cette dénomination en 1959. Les microémulsions présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Contrairement aux macro/mini/nanoémulsions, elles sont thermodynamiquement stables.

Les microémulsions peuvent avoir différentes structures en fonction de la concentration d'eau et de surfactif (Figure I-1) (Salager et al., 2001). Si la concentration en surfactif est élevée, des structures du type lamellaire, comme celles imaginées par Winsor en 1948 peuvent exister (A). À des concentrations plus faibles de surfactif, les phases sont plus fluides, et si le rapport eau/huile est loin de l'unité, la microémulsion peut avoir une structure de micelles gonflées (B). Finalement, si le rapport eau/huile est très proche de 1, se forment des structures bicontinues, (B) et (C), comme celles proposées par Scriven (1976) et Clause et al. (1981).

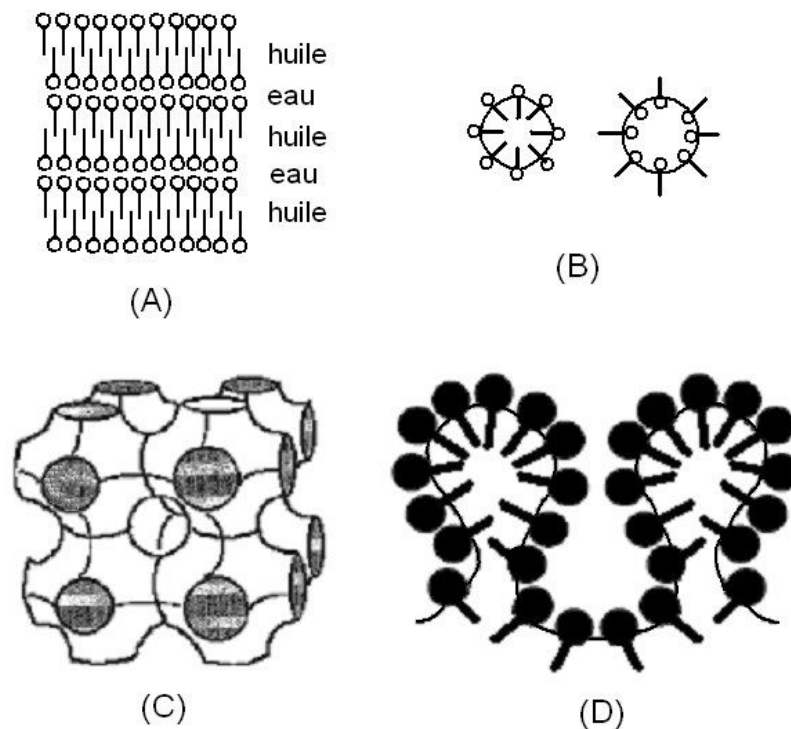


Figure I-1: Différentes structures de microémulsions

Les microémulsions sont d'un grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles pour leurs caractéristiques tout à fait particulières :

- Existence de tensions interfaciales très faibles (récupération améliorée du pétrole)
- Pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles (décontamination des sols, parfums sans alcool...)
- Présence de microdomaines aqueux ou huileux (fabrication de nanoparticules, réactions enzymatiques).

I.1.1. TYPES D'ÉMULSION

Une propriété fondamentale des émulsions est le type de dispersion formée par l'agitation d'un système eau-huile-surfactif. Les émulsions peuvent être simples, quand une phase est dispersée dans l'autre, ou multiples, quand la phase dispersée est elle-même une émulsion. En appelant symboliquement l'eau, E, et l'huile, H, l'émulsion est désignée E/H quand elle est de type eau dans huile, et H/E lorsque l'eau est la phase continue. Quand les émulsions sont de type multiple, elles peuvent être e/H/E ou h/E/H. Ces systèmes peuvent être encore plus complexes et les gouttelettes internes peuvent aussi être des émulsions, comme reporté par Siefriz en 1925. Les représentations simplifiées des différents types d'émulsions sont schématisées dans la Figure I-2.

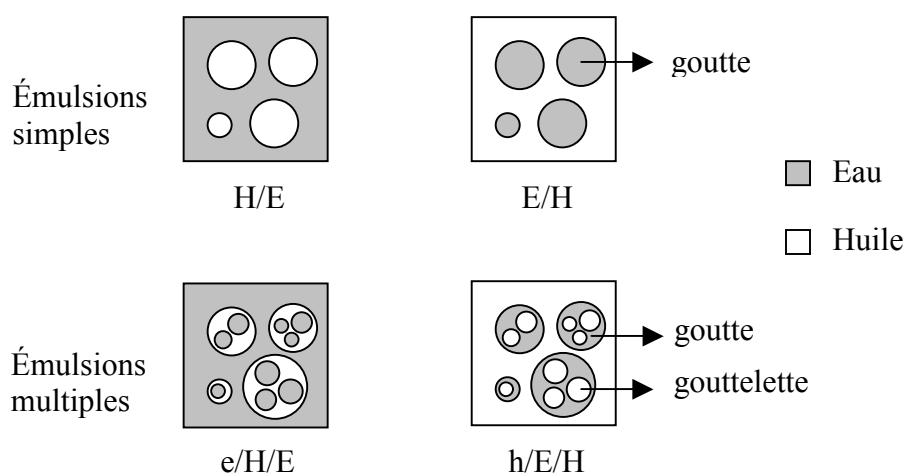


Figure I-2 : Différents types d'émulsions

Dans la suite de ce travail, nous appellerons « gouttelettes » les gouttes internes d'émulsions multiples, pour les différencier des « gouttes » ou « gouttes mères » des émulsions simples qui les contiennent.

Les émulsions sont aussi couramment appelés *directes* si la phase externe est la phase aqueuse ou *inverses* dans le cas contraire. Dans la littérature, les émulsions sont classifiées suivant leur concentration de phase interne. Ainsi, on trouve souvent que les émulsions qui contiennent

plus de 74% de phase interne (l'empilement critique pour des sphères rigides de même taille) sont appelées émulsions très concentrées (Solans, 2003), de haute quantité de phase interne (Lissant, 1966), émulsions gels (Solans, 1998) ou mousses biliquides (Sonneville-Aubrun, 2000).

Certains auteurs classent aussi les émulsions en fonction de leur « normalité ». Ainsi, Salager (1983^b) définit les émulsions comme normales lorsque la phase externe correspond à celle dans laquelle le surfactif est le plus soluble (en accord avec la règle de Bancrof, définie plus loin). À l'inverse, elles seront anormales si le surfactif est solubilisé dans la phase dispersée. Ces dernières émulsions n'existent que sous agitation et dans le cas où la phase dispersée est très faible en volume relativement au milieu continu. C'est alors la composition (rapport eau/huile) qui domine le type d'émulsion formée.

Il y a trois catégories principales de variables qui influencent le type d'émulsion (Salager, 2000^a)

Variables de formulation physico-chimique : Ce sont les variables associées avec l'état d'équilibre du système. Elles incluent tous les paramètres physiques (température, pression) ou chimiques (nature des principaux constituants et des additifs) susceptibles d'influencer le système. Ces variables sont intensives et modifient le potentiel chimique standard (μ^*) des surfactifs dans chaque phase, mais elles sont indépendantes des concentrations.

Variables de composition : Ce sont des variables extensives, associées aux quantités et proportions des différents composants du système : le surfactif, l'eau et l'huile

Protocole d'émulsification : Il s'agit à la fois des conditions d'agitation et de mélange et des variations de formulation ou de composition au cours du procédé.

I.1.2. CARTE FORMULATION-COMPOSITION

Même si les systèmes émulsifiés contiennent de nombreuses variables, trois groupes peuvent être définis: la phase aqueuse, la phase huileuse et le système surfactif. Ceci implique une représentation graphique en trois dimensions de ces systèmes et de leurs propriétés. Des représentations en deux dimensions, correspondant aux différentes coupes du graphique en 3D, sont souvent plus faciles à représenter et à exploiter (Figure I-3).

Trois types de coupes possibles en deux dimensions, sont illustrés :

- À formulation constante : c'est un diagramme ternaire, avec deux variables indépendantes, la concentration en surfactif et la proportion de phase aqueuse (Figure I-3 b)

- À proportion de phase aqueuse constante : c'est la représentation de la concentration de surfactif en fonction de la formulation (Figure I-3 c). Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Poisson.

- À concentration de surfactif constant (Figure I-3 d) : ce type de représentation correspond à la formulation en fonction de la composition ou de la proportion de phase aqueuse, proposé par Salager en 1983 (Salager et al., 1983^b). Ce choix résulte du fait qu'il s'agit des deux variables les plus représentatives du système, et généralement, de celles que le formateur a la liberté de modifier. La concentration de surfactif n'est pas prise en compte car, dans la pratique, seulement une très faible variation est permise. Le surfactif doit être en quantité suffisante pour stabiliser la dispersion, mais il ne doit pas être présent en trop grande concentration à la fois pour des questions de coût et de toxicité, mais aussi pour conserver une structure biphasique et non pas monophasique.

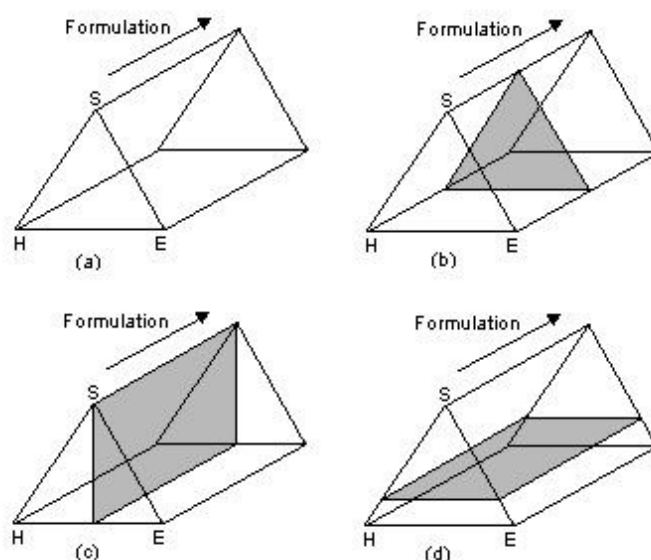


Figure I-3 : Différentes coupes dans la représentation en trois dimensions du système eau-huile-surfactif (d'après Salager, 2005)

Sur la représentation de la formulation en fonction de la composition (Figure I-4), il existe différentes zones suivant le type d'émulsion formée. En fonction de la formulation, apparaissent une partie supérieure (+), correspondant aux systèmes globalement lipophiles, et une partie inférieure (-) pour laquelle le surfactif présente une affinité prépondérante pour la phase aqueuse. À travers le terme formulation, il s'agit de représenter une variable telle que la salinité, la température, le HLB, ou le HLD... concepts développés dans la section I.2.

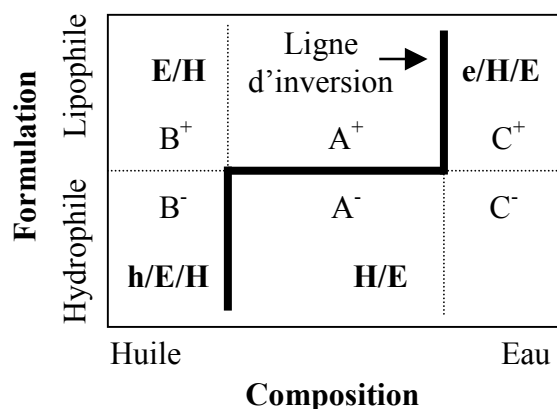


Figure I-4 : Carte formulation-composition

La composition (en abscisse) correspond soit au rapport eau/huile, soit à la fraction de phase aqueuse. Cette variable divise la carte en trois zones A, B et C. La zone A est celle où la fraction de phase aqueuse présente des valeurs intermédiaires et le rapport eau/huile est proche de l'unité. Les zones B et C correspondent aux zones pour lesquelles la fraction de phase aqueuse est très faible ou très élevée, respectivement, conduisant à des rapports eau/huile très faibles ou très élevés. Ainsi, 6 zones peuvent être identifiées, et en fonction de la zone, le type d'émulsion formée :

Zones B^+ et A^+ : des émulsions simples et normales du type E/H

Zones B^- et C^- : des émulsions H/E simples et normales

Zone C^+ : des émulsions multiples et anormales du type e/H/E

Zone B^- : des émulsions multiples et anormales du type h/E/H

Les régions où des émulsions de phase externe aqueuse sont formées sont séparées des zones de phase externe huileuse par une ligne d'inversion.

I.2. CONCEPTS DE FORMULATION

Puisque le type de l'émulsion est une des propriétés et caractéristiques les plus importantes des émulsions, le formulateur a toujours été confronté au problème de prévoir le type d'émulsion formée quand un système eau-huile-surfactif est mélangé et agité. Ainsi, tout au long du vingtième siècle, différents modèles ont été proposés afin de pouvoir prédire le type d'émulsion formée. Dans cette partie du chapitre, il s'agit de présenter les modèles qui ont permis de faire évoluer la formulation d'un état purement empirique, où l'émulsion était obtenue suite à de nombreux essais, vers une démarche raisonnée permettant de cibler les

expériences nécessaires à l'obtention d'émulsions possédant les propriétés requises.

I.2.1. MODÈLE DE VOLUME DES PHASES D'OSTWALD

En 1910, Ostwald propose que la fraction de phase dispersée d'une émulsion ne peut pas dépasser la valeur 0,74, qui correspond à l'empilement critique de gouttes sphériques, monodisperses et indéformables. Si la fraction volumique d'une phase est supérieure à cette valeur, cette phase devient le milieu dispersé de l'émulsion. Cette théorie propose aussi une plage de fractions volumiques dans laquelle n'importe quel type d'émulsion peut être formé. Si la fraction de phase aqueuse est comprise entre 0,26 (1-0,74) et 0,74, les deux types d'émulsions, E/H et H/E, sont susceptibles d'être formés.

Ce modèle est un premier essai pour prédire le type d'émulsion formé par agitation d'un système eau-huile-émulsifiant. Cependant, il ne prend pas en compte l'effet du surfactif, qui peut permettre aux gouttes de se déformer pour permettre un empilement plus élevé, ni le fait que les émulsions peuvent être polydisperses, avec les gouttes les plus petites qui se placent entre les plus grandes, augmentant ainsi l'empilement maximal possible.

Par contre, il démontre l'existence d'une zone d'ambivalence (ou hystérèse, comme appelée par la suite) où les deux types d'émulsions peuvent être formés, comme dans les expériences d'inversion de phase catastrophique.

I.2.2. RÈGLE DE BANCROFT

En 1913, Bancroft relie l'affinité du surfactif pour les phases à la morphologie de l'émulsion. Si la tension superficielle entre un liquide A et l'agent émulsifiant est plus faible que la tension de surface entre le liquide B et l'émulsifiant, le liquide A sera la phase externe et le liquide B la phase dispersée. De plus, il suggère qu'un colloïde hydrophile conduit à rendre la phase aqueuse dispersante, tandis qu'un colloïde hydrophobe la conduit à être la phase dispersée.

Dans les années suivantes, différents chercheurs (Harking, Davies and Clark, 1917, et Finkle et al. 1923) rejettent l'idée que la différence des tensions interfaciales entre le film et les phases détermine le type d'émulsion. Cependant, ils confirment le fait que la phase externe de l'émulsion est celle qui constitue le meilleur solvant pour l'agent émulsifiant.

I.2.3. ORIENTATION DES MOLÉCULES À L'INTERFACE. « WEDGE THEORY »

Langmuir, en 1917, suggère que c'est l'orientation des surfactifs à l'interface qui impose une courbure et le type d'émulsion formée. Ainsi, si un film de molécules d'acide oléique couvre la surface d'une phase aqueuse où de l'hydroxyde de sodium a été ajouté, les groupes COO^- de l'oléate provoquent l'expansion de la partie hydrophile du film, sans expansion de la partie lipophile. La taille des particules colloïdales obtenues dépend de la différence entre les parties externes de la molécule (les pôles hydrophiles et hydrophiles).

Le même raisonnement a été utilisé par Harking, Davies and Clark (1917) pour expliquer la formation d'une émulsion de benzène dans l'eau quand l'oléate de sodium est utilisé, tandis que l'emploi de sels d'oléates de métaux de valences supérieures à 1, produit une émulsion eau dans benzène.

Finkle et al., (1923) ont réalisé des expériences avec des molécules de savons, contenant différents contre-ions, et des chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs afin d'étudier le type et la stabilité des émulsions. Ils ont été les premiers à schématiser la théorie de l'orientation des molécules à l'interface, illustrée sur la Figure I-5.

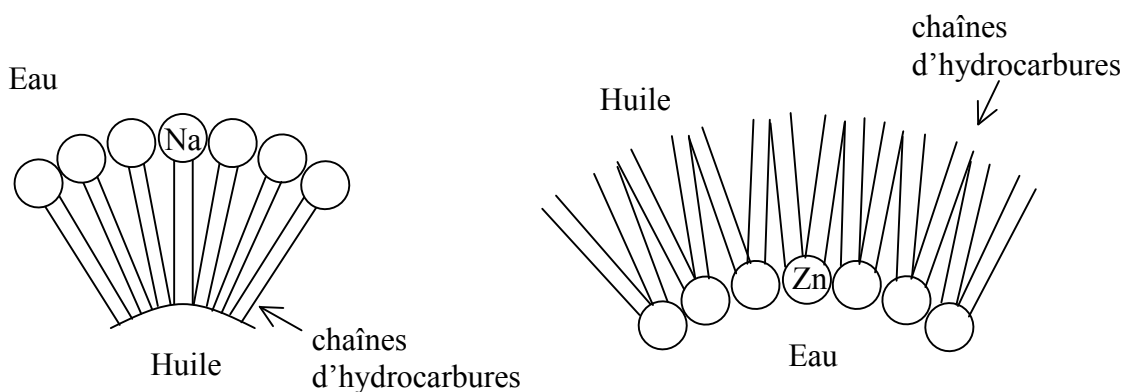


Figure I-5 : Schématisation de la théorie de l'orientation des molécules

La théorie de l'orientation des molécules a été fortement critiquée par Hildebrand (1941) pour deux raisons : la première, c'est que la force qui induit la courbure du film est très petite par rapport à l'épaisseur du film. La deuxième, c'est qu'une très grosse goutte ne peut pas changer sa courbure spontanément, mais peut seulement devenir de plus en plus grosse par coalescence, un processus irréversible. Pour Hildebrand, il s'agit de s'intéresser plus aux processus d'émulsification et de coalescence plutôt qu'aux considérations d'équilibre liées à la courbure du film d'énergie minimale.

Aujourd'hui, cette théorie a seulement un intérêt historique et didactique. En 1996, Kabalnov et Wennerström l'ont reconsidérée. Ils montrent qu'il y a bien une corrélation entre le comportement de phase et la stabilité de la macroémulsion, cependant le principe physique de cette corrélation n'est pas celui que proposent Langmuir (1917) et Harking, Davies and Clark (1917). Kabalnov et Wennerström considèrent que les propriétés du film, en particulier la courbure spontanée, contrôlent la vitesse de coalescence des émulsions E/H et H/E *via* les valeurs des barrières énergétiques de coalescence. Pour créer un passage au travers du film et coalescer, ces barrières énergétiques doivent être vaincues. La valeur de cette barrière, différente pour E/H/E et H/E/H, détermine l'émulsion la plus stable.

I.2.4. RÈGLE DE WINSOR

À la fin des années 40, Winsor propose une relation entre les propriétés des surfactifs, leur comportement de phase et le type d'émulsion obtenue lorsque le système est agité. Le paramètre qui détermine l'affinité du surfactif est le rapport « R » entre l'énergie d'interaction du surfactif avec la phase huileuse (ACO) et celle du même surfactif avec la phase aqueuse (ACW) :

$$R = \frac{Aco}{Awo} \quad \text{Équation I-1}$$

Quatre situations sont possibles en fonction de la valeur de R. Les diagrammes de phase représentant ces cas de figure sont présentés Figure I-6:

- 1) $R < 1$. La phase aqueuse contient la majorité du surfactif et de la phase huileuse solubilisée ; elle est en équilibre avec une phase huileuse presque pure. Ce système forme une émulsion H/E et correspond à un système en équilibre du type Winsor I (Figure I-6).
- 2) $R > 1$. C'est la phase huileuse qui dissout l'essentiel du tensioactif et qui solubilise la phase aqueuse ; elle est en équilibre avec une phase aqueuse presque pure. Des émulsions E/H sont formées avec ce système, définies comme du type Winsor II (Figure I-6).
- 3) $R = 1$. Il y a formation d'une troisième phase contenant presque tout le surfactif et solubilisant à la fois de la phase aqueuse et de la phase huileuse, en équilibre avec les phases aqueuse et huileuse presque pures. Ce système est défini comme étant du type Winsor III et peut former, sous agitation, des émulsions E/H ou H/E. Cependant ces émulsions ne sont pas stables, car toutes les molécules de surfactif sont emprisonnées dans la troisième phase et ne sont pas disponibles pour stabiliser les interfaces.
- 4) $R = 1$. Il n'y a pas de phases aqueuse et huileuse en excès. Une seule phase, qui solubilise le surfactif et les phases aqueuse et huileuse, est formée.

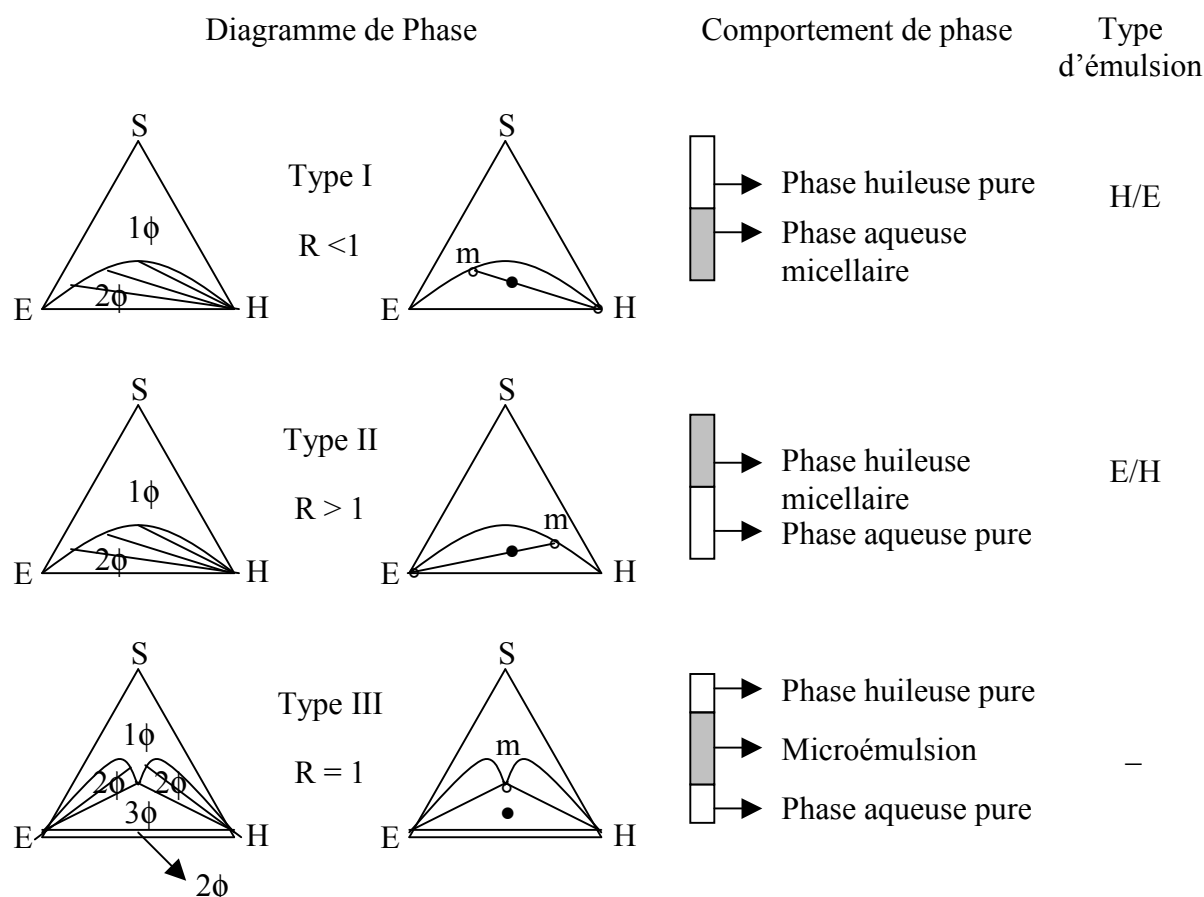


Figure I-6 : Diagrammes ternaires, comportement de phase et type d'émulsion correspondant aux trois systèmes eau-huile-surfactif proposés par Winsor (m correspond à la phase riche en surfactif)

Si, pour Winsor, le rapport « R » détermine la courbure du film interfacial, cette relation ne prend en compte que les interactions entre le surfactif et les phases. La relation originale a été modifiée par la suite par Bourrel (1991), qui propose:

$$R = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{ll}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{hh}} \quad \text{Équation I-2}$$

où A_{oo} représente les interactions entre les molécules de phase huileuse, A_{ww} les interactions entre les molécules de phase aqueuse, A_{ll} les interactions entre les chaînes lipophiles du surfactif et A_{hh} les interactions entre les pôles hydrophiles du surfactif.

Cette relation, plus précise que celle proposée initialement par Winsor, représente la relation entre les interactions nettes, et permet d'analyser les conséquences sur l'affinité du surfactif et le type d'émulsion formée des changements de paramètres physico-chimiques du système. Par exemple, si la concentration en électrolytes augmente, l'activité des molécules de phase

aqueuse augmente, diminuant les interactions Acw et donc R , car le surfactif perd de l'affinité pour la phase aqueuse.

Certains changements peuvent affecter plus d'un terme. Si la longueur de la chaîne alkyle de l'huile augmente, les interactions Aco augmentent proportionnellement au nombre de carbones ajoutés. Mais, comme les interactions Aoo augmentent aussi proportionnellement au carré du nombre de carbones, au total R diminue, et le surfactif perd de l'affinité pour la phase huileuse.

Si ce concept permet de relier le type d'émulsion formée à l'affinité du surfactif vis-à-vis des phases et en fonction de l'environnement physico-chimique, il reste cependant seulement qualitatif car ces interactions ne peuvent être ni calculées théoriquement ni mesurées au laboratoire.

I.2.5. BALANCE HYDROPHILE-LIPOPHILE (HLB)

La balance hydrophile-lipophile (de l'anglais hydrophilic-lipophilic balance HLB) a été introduite par Griffin en 1949 et constitue la première méthode pour quantifier l'affinité du surfactif pour les phases. Due à sa simplicité, elle constitue encore la méthode la plus utilisée pour caractériser les molécules amphiphiles et exprimer leur hydrophilie ou lipophilie.

La méthode consiste à attribuer un nombre HLB au surfactif en accord avec une échelle qui était au départ arbitraire. Initialement, des valeurs de 1 et 20 ont été attribuées respectivement à l'acide oléique et à l'oléate de potassium.

Additif

Les valeurs HLB sont additives (Griffin, 1949). Ainsi, lorsque deux tensioactifs sont mélangés, le HLB du mélange prend une valeur intermédiaire entre les HLB des tensioactifs. Cette valeur peut être calculée en tenant compte de la quantité respective de chaque composé, suivant l'équation :

$$HLB_{\text{mélange}} = \sum_{i=1}^n x_i HLB_i \quad \text{Équation I-3}$$

où x_i et HLB_i sont respectivement la fraction massique et le HLB du composé i .

HLB requis

C'est un nombre qui caractérise la phase huileuse. Il correspond au HLB du surfactif (ou du mélange de surfactifs) qui permet, pour des conditions de procédé données et un huile

spécifique, d'obtenir l'émulsion la plus stable.

Détermination du HLB

i) Pour des surfactifs non ioniques :

En 1954, Griffin a publié une équation permettant de calculer la valeur de HLB pour les surfactifs non ioniques polyéthoxylés

$$HLB = \frac{E(\%)}{5} \quad \text{Équation I-4}$$

où $E(\%)$ correspond au pourcentage en poids de la chaîne d'oxydes d'éthylène dans la molécule amphiphile. À partir de cette équation, un surfactif dont les parties hydrophile et lipophile sont équilibrées, possède une valeur de HLB de 10. D'après cette méthode, les surfactifs dont les HLB sont supérieurs à 10, ont une affinité plus importante pour la phase aqueuse, et produisent des émulsions H/E, tandis que des émulsions E/H peuvent être formées en utilisant des molécules amphiphiles avec des HLB inférieurs à 10 (affinité supérieure pour la phase huileuse).

ii) Pour des surfactifs de type ester :

Griffin a également proposé une équation permettant de calculer le HLB de surfactifs non ioniques de type ester (1954) :

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad \text{Équation I-5}$$

où S est l'indice de saponification de l'ester et A est l'indice d'acide gras lié au glycérol de la partie acide du surfactif.

iii) Méthode incrémentielle (Davies)

Davies a proposé en 1957 une méthode incrémentielle qui consiste à calculer le HLB des tensioactifs en utilisant la somme des contributions des différents groupes, hydrophiles et lipophiles, présents dans la molécule. L'équation proposée est la suivante :

$$HLB = 7 + \sum \text{groupes.hydrophiles} - \sum \text{groupes.lipophiles} \quad \text{Équation I-6}$$

Une liste des valeurs attribuées est donnée dans le tableau ci-dessous

Tableau I-1 : Valeurs des groupements données par Davies (1957) pour le calcul du HLB

Groupe		Valeur HLB
hydrophiles	lypophiles	
-CH ₂ -CH ₂ -O- (EO groupe)		+ 0,33
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- (PO groupe)	+ 0,15
	-CH, CH ₂ , CH ₃	+ 0,475
-COOH		+ 2,1
-O-		+ 1,3
-OSO ₃ Na		+ 38,7

L'utilisation du HLB demeure toujours une des méthodes les plus utilisées pour le choix des surfactifs afin de formuler des émulsions. Cependant, cette méthode est très simpliste et génère une erreur d'au moins 3 unités comme montré pour le HLB de molécules présentant la même affinité pour les deux phases : le HLB proposé par Griffin est de 10, tandis que pour Davies, il est de 7. De plus, même si cette méthode prend en compte la nature de la phase huileuse au travers du HLB requis, elle ne considère pas l'ensemble de l'environnement physico-chimique du tensioactif. Ainsi, lors de l'utilisation de surfactifs non ioniques polyéthoxylés, la température peut avoir en effet dramatique sur l'affinité de ces composés pour les phases.

En résumé même s'il s'agit d'une méthode très facile à utiliser, elle ne peut être employée que comme une première approche, quand les surfactifs ont des HLB très supérieurs ou très inférieurs à 10, et surtout, quand l'environnement physico-chimique du système n'est pas modifié.

I.2.6. TEMPÉRATURE D'INVERSION DE PHASE (PIT)

La température d'inversion de phase (PIT) a été introduite par Shinoda et Arai en 1964, et représente la deuxième tentative, après le HLB, pour quantifier la formulation. La température d'inversion de phase est la température à laquelle l'affinité d'un surfactif non ionique change de la phase aqueuse vers la phase huileuse, produisant le changement du type d'émulsion par inversion de phase.

Initialement, la température d'inversion de phase a été corrélée au point de trouble, c'est-à-dire à la température à laquelle le surfactif se sépare quand il est dissous dans une phase aqueuse en absence de phase huileuse. Cette corrélation permettait d'estimer la température

d'inversion de phase de l'émulsion à partir du point de trouble des agents non ioniques.

La température d'inversion de phase correspond à la condition $R = 1$ de Winsor. Quand la température du système est inférieure à la PIT, l'affinité du surfactif est plus importante pour la phase aqueuse, et des émulsions H/E sont formées. Si la température est supérieure à la PIT, ce sont des émulsions E/H qui sont obtenues, car le surfactif a une plus grande affinité pour la phase huileuse.

La variation de la PIT avec la longueur des chaînes éthoxylées hydrophiles du surfactif et avec le type d'huile utilisé, a aussi été reportée dans le même article de Shinoda et Arai en 1964. Plus le groupe hydrophile est important, plus élevée est la PIT. D'autre part, plus l'émulsifiant est soluble dans une huile donnée, plus basse est alors la PIT.

En 1969, Shinoda souligne l'importance de la PIT par rapport au HLB, en stipulant que la PIT varie avec les conditions d'essais et fournit des informations concernant les types d'huiles, le volume des phases, la concentration des agents émulsifiants, l'effet de la température, etc. Ce que le HLB ne fournit pas.

La même année, Shinoda et Saito ont relié la stabilité des émulsions à la PIT : des émulsions H/E stables peuvent être préparées si leur température d'inversion de phase est de 20 à 65 °C plus élevée que la température de stockage des émulsions. Ils ont aussi suggéré que des émulsions avec des gouttes de très petite tailles peuvent être préparées en réduisant rapidement la température d'une émulsion préparée à la PIT.

La PIT présente deux avantages clairs par rapport au HLB. Le premier, c'est qu'elle peut être mesurée facilement, en chauffant l'émulsion sous agitation. Le deuxième et le plus important, est qu'elle prend en compte la nature des phases. C'est une propriété qui dépend de l'émulsion et pas seulement du surfactif comme le HLB. Cependant, son utilisation est restreinte aux surfactifs non ioniques éthoxylés et pour des PIT comprises entre 0 et 100 degrés.

1.2.7. CORRÉLATIONS EMPIRIQUES DE FORMULATION

Dans les années 1970, les nombreuses recherches lancées pour étudier la récupération du pétrole et les systèmes eau-huile-surfactif ont permis à Salager et al. (1979) d'établir des corrélations empiriques qui relient différentes variables de formulation, comme le type et la concentration d'alcool, la nature du surfactif utilisé ou la salinité de la phase aqueuse, à la formulation optimale, à savoir un système du type Winsor III, dans lequel l'affinité du surfactif est équilibrée entre les deux phases. Le qualificatif « optimal » était employé alors pour définir un tel système, car il permettait la récupération maximale de pétrole, en abaissant

la tension interfaciale entre la microémulsion et le pétrole à un point tel que les forces capillaires piégeant le pétrole dans les pores du gisement devenaient négligeables.

Par la suite, la notion de formulation optimale a été conservée, car elle correspond à une formulation toute particulière pour laquelle :

- Le rapport R de Winsor est égal à l'unité, car le surfactif possède la même affinité pour l'eau que pour l'huile ;
- La solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif ;
- Les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux ultrabasses.

De nombreuses expériences de comportement de phase des systèmes, en changeant une variable de formulation à la fois, ont permis de montrer que chaque variable avait des effets indépendants, ce qui permettait d'établir des équivalences numériques entre ces variables pour divers types de surfactifs, d'huiles et de phases aqueuses. Pour un système contenant un surfactif ionique, l'expression peut s'écrire (Salager et al., 1979) :

$$\ln S^* = K(ACN) + f(A) - \sigma + aT(T - 25) \dots \quad \text{Équation I-7}$$

où S^* est la salinité optimale (celle qui correspond à un système Winsor III), K est la pente du logarithme de la formulation optimale en fonction du ACN , ACN est le nombre de carbones de la chaîne alkyle de l'huile (ou $EACN$, le nombre de carbones équivalents), $f(A)$ est une fonction du type d'alcool et de sa concentration, σ est un paramètre caractéristique du surfactif, et aT est un coefficient de température également caractéristique du surfactif.

Pour un système non ionique, Bourrel et al. ont proposé l'équation suivante (Bourrel, 1980) :

$$a - EON^* = K \times ACN - \sum m_i A_i - bS - c(T - 28) \quad \text{Équation I-8}$$

où A_i et S sont les concentrations d'alcool et de sel, m et b sont des constantes caractéristiques pour chaque type d'alcool et de sel, a , k et c sont des constantes pour un type de surfactif donné. Ces constantes, ainsi que les constantes qui figurent dans la première corrélation, sont données dans les articles originaux.

1.2.8. DIFFÉRENCE D'AFFINITÉ DU SURFACTIF (SAD)

Après avoir vérifié empiriquement que les différentes variables affectent les interactions entre

le surfactif et les phases huileuse et aqueuse, un premier essai pour conceptualiser ces interactions a été réalisé. L'interaction du surfactif avec les phases peut être écrit, thermodynamiquement, comme le potentiel chimique du surfactif pour ces phases.

$$\mu_w = \mu^*_w + RT \ln x_w a_w \quad \text{Équation I-9}$$

$$\mu_o = \mu^*_o + RT \ln x_o a_o \quad \text{Équation I-10}$$

où μ est le potentiel chimique du surfactif, μ^* la valeur du potentiel à un état de référence, qui dépend de toutes les variables de formulation sauf de la concentration de surfactif, w et o indiquent les phases eau et huile, x les concentrations relatives et a le coefficient d'activité.

À l'équilibre, les potentiels chimiques du surfactif dans les deux phases sont égaux

$$\mu_o = \mu_w \quad \text{Équation I-11}$$

d'où :

$$\mu^*_o - \mu^*_w = RT \ln \left(\frac{x_w a_w}{x_o a_o} \right) \quad \text{Équation I-12}$$

À partir des expériences réalisées, les concentrations de surfactif dans les phases aqueuse et oléique sont connues comme étant très basses et égales entre elles (pour des systèmes ioniques). Les coefficients d'activités sont donc égaux à 1. Ainsi, l'équation I-11 devient :

$$\mu^*_o = \mu^*_w \quad \text{Équation I-13}$$

Le potentiel chimique d'un surfactif dans une phase est une indication de son affinité : un potentiel faible indique une grande affinité, tandis qu'un potentiel élevé indique une faible affinité. Le concept de la Différence d'Affinité du Surfactif (SAD), de l'anglais *Surfactant Affinity Difference*, a été introduit par Salager en 1985. Ce concept se base sur le fait qu'à la formulation optimale, l'affinité du surfactif (considérée comme le négatif du potentiel chimique) pour les deux phases est la même, et la variable SAD peut s'écrire comme la différence de ces affinités :

$$SAD = -\mu^*_o - (-\mu^*_w) = \mu^*_w - \mu^*_o \quad \text{Équation I-14}$$

Le SAD représente l'énergie libre de transfert d'une molécule de surfactif de la phase huileuse vers la phase aqueuse. Lorsque l'affinité du surfactif est plus importante pour la phase aqueuse $SAD < 0$ et il aura formation d'émulsions H/E. Inversement, pour $SAD > 0$, il y aura formation d'émulsions E/H. Pour $SAD = 0$, l'affinité du surfactif est identique pour les

deux phases et aucune émulsion stable ne pourra être obtenue.

Il a aussi été démontré (Salager, 1985) que l'expression de SAD est équivalente aux corrélations empiriques présentées dans la section I.2.7. L'équation du SAD, pour des surfactifs anioniques, peut aussi s'écrire :

$$\frac{SAD}{RT} = \frac{\mu^*_{w} - \mu^*_{o}}{RT} = \ln S - K \times EACN - f(A) + \sigma + aT(T - 25) = 0 \quad \text{Équation I-15}$$

Cependant, il a été par la suite démontré que le coefficient d'activité, à la formulation optimale pour les surfactifs non ioniques, était différent de l'unité. Ainsi, $SAD = RT \ln[Co/Cw] = SAD_{ref}$ est différent de zéro à la formulation optimale. Ceci ne change pas le concept, mais permet de formuler une nouvelle terminologie plus générale : la Différence Hydrophile-Lipophile, qui correspond à (Salager, 2000°) :

$$HLD = \frac{(SAD - SAD_{ref})}{RT} \quad \text{Équation I-16}$$

I.2.9. DIFFÉRENCE HYDROPHILE-LIPOPHE (HLD)

La différence hydrophile-lipophile, de l'anglais *Hydrophilic-Lipophilic Deviation (HLD)* est un nombre sans dimension qui traduit l'écart d'une formulation donnée à la formulation optimale. Les termes qui augmentent la valeur du HLD accroissent l'affinité du surfactif pour l'huile, tandis que les termes qui la diminuent, augmentent l'affinité du surfactif pour l'eau.

Le HLD représente le même concept que le rapport R de Winsor, mais il est fonction des différents termes qui peuvent être déterminés expérimentalement, ce qui permet son utilisation. Ces termes correspondent aux différents paramètres définis dans les corrélations empiriques proposées vers la fin des années 70.

Le HLD s'exprime selon les relations I-17 ou I-18 suivant que le surfactif est ionique ou non ionique éthoxylé (Salager et al., 2001) :

$$HLD = \sigma + \ln Sel - K \times ACN + t\Delta t + aA \quad \text{Équation I-17}$$

$$HLD = \alpha - EON + b \times Sel - K \times ACN + t\Delta t + aA \quad \text{Équation I-18}$$

avec *EON* le nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques éthoxylés, *Sel* la salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse, *ACN* le nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane (ou *EACN* le nombre de carbones équivalent), ΔT la différence de température par rapport à la température de

référence (25 °C), A le pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté, σ , α , k , t les paramètres caractéristiques du surfactif considéré, a la constante caractéristique de l'alcool et du type de surfactif, b la constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

Le HLD est donc un concept global qui prend en compte toutes les contributions physico-chimiques de la formulation, comme la nature de phases, la température du système ou le type de surfactif utilisé. De plus, le HLD est une expression numérique qui permet de faire des calculs et de prédire les compensations entre les effets des différentes variables. Les valeurs numériques des paramètres nécessaires dans les équations sont données dans la littérature, et dans le cas des systèmes particuliers, ces constantes peuvent être déterminées expérimentalement par la méthode du balayage de formulation (Salager et al., 2001).

I.3. INVERSION DE PHASE

L'inversion de phase est le changement du type d'émulsion, d'une émulsion de phase externe aqueuse à une émulsion de phase externe huileuse, ou *vice versa*. En accord avec la théorie du volume de phase d'Ostwald, l'inversion de phase doit avoir lieu quand le volume de la phase dispersée est supérieur à 74%. Cependant, ceci n'est pas vrai dans tous les cas car, en général, les gouttes des émulsions ne sont ni de tailles identiques ni indéformables, ce qui permet des empilements critique différents de celui prévu par Ostwald. Il s'agit donc dans cette section de présenter les différentes études menées sur l'inversion de phase, et en particulier d'examiner les différentes variables pouvant modifier le point ou le processus d'inversion.

I.3.1. TYPES D'INVERSION DE PHASE

L'inversion de phase peut être produite par le changement d'une variable de formulation, comme la température, la salinité (pour les surfactifs ioniques) ou encore le EON moyen du surfactif, ou par le changement de variables de composition, comme la fraction de phase aqueuse ou la concentration de surfactif ou d'alcool utilisé. Le premier type d'inversion est défini comme transitionnel, tandis que le deuxième est dit catastrophique. Cette classification a été proposée par Salager en 1983 (Salager et al. 1983^b) en fonction des types de phénomènes thermodynamiques mis en jeu et du type de variable modifiée lors du processus d'inversion de phase.

L'inversion peut aussi être définie, comme standard ou dynamique, en fonction du protocole utilisé : changement d'une variable entre des systèmes équilibrés séparément, ou changement continu de la variable et déplacement du système sur la carte formulation-composition.

I.3.1.1. Inversion transitionnelle

Le phénomène d'inversion transitionnelle, reporté par Shinoda et Arai en 1964, concerne le passage d'une émulsion normale à une autre émulsion de type normale, c'est-à-dire le passage d'un système du type Winsor I (H/E) à un système de type Winsor II (E/H) ou *vice versa*. Une telle inversion est produite par le changement de l'affinité du surfactif, et peut être représentée sur la carte formulation-composition par le franchissement de la branche horizontale (Figure I-7) de la zone A^+ vers la zone A^- , ou de la zone A^+ vers la zone A^- .

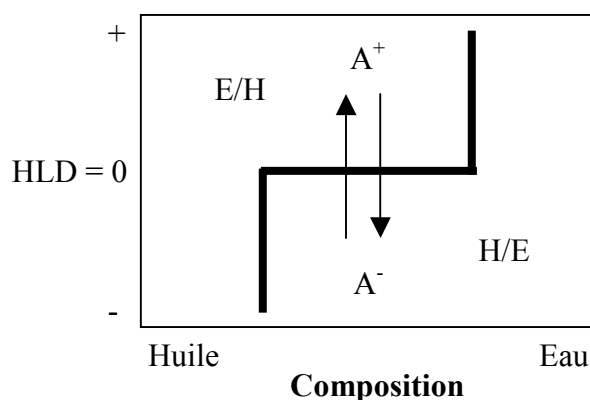


Figure I-7 : Chemins représentatifs de l'inversion transitionnelle sur la carte formulation-composition

Cette inversion étant contrôlée par la physico-chimie du système, elle peut donc être produite par un changement de variable de formulation, comme le EON (surfactifs non ioniques), la salinité (surfactifs ioniques) ou la température. Toutes les variables sont prises en compte dans le calcul de la formulation généralisé du système (HLD). L'inversion de phase transitionnelle a lieu à $HLD = 0$ car, à cette formulation, l'affinité du surfactif change d'une phase à l'autre. En fait, cette inversion peut être considérée comme une transition, où la solution micellaire (phase externe de l'émulsion, en accord avec la formulation), est une phase aqueuse, puis une microémulsion pour finalement devenir une phase huileuse. Ainsi, la phase externe disperse de plus en plus d'eau et libère de l'huile, ou le contraire, en fonction de la direction du changement (Salager, 1996).

À la formulation optimale, la faible stabilité permet aux systèmes émulsifiés de se former et se déformer facilement, raison pour laquelle l'inversion de phase transitionnelle est généralement réversible, c'est-à-dire que l'inversion dynamique dans la direction $A^+ \rightarrow A^-$ se produit à la même formulation que dans la direction $A^- \rightarrow A^+$, et à la même formulation que l'inversion standard. Cependant, Márquez et al. (2003) ont montré la non réversibilité de l'inversion transitionnelle quand il y a formation de cristaux liquides, car la mise en équilibre

des systèmes requiert plus de temps.

En 1969, Shinoda et Saito ont mis en évidence la formation d'émulsions de faible stabilité avec des tailles de gouttes très petites quand la formulation du système était proche de la PIT. Cependant, ils ont observé la formation d'émulsions H/E stables quand la PIT était supérieure de 20° à 65°C à la température de stockage de l'émulsion. Ainsi, ils ont proposé une méthode pour la préparation d'émulsions avec des tailles de gouttes très petites, qu'ils ont appelé « émulsification par la méthode PIT », qui consiste à préparer l'émulsion à la température d'inversion de phase puis à abaisser rapidement la température. Cette méthode est utilisée aujourd'hui pour préparer des nano-émulsions.

Quand la formulation d'une émulsion est modifiée pour produire une inversion de phase transitionnelle, le système passe par des minima de tailles de gouttes, obtenus à une certaine distance de la formulation optimale. Il s'agit d'un compromis entre la stabilité du système (qui est minimale à la formulation optimale) et la taille des gouttes (qui aussi minimale à la PIT). Même si de très faibles tailles de gouttes peuvent être atteintes à la PIT (grâce à la faible tension interfaciale), la très faible stabilité de ces gouttes fait qu'elles coalescent rapidement. En s'éloignant de la formulation optimale, l'augmentation de la stabilité du système permet l'obtention d'un minimum pour la taille des gouttes (Tolosa et al., 2006). Ces minima de tailles de gouttes ont été observés grâce à des suivis viscosimétrique et conductimétrique de l'inversion de phase dynamique et transitionnelle (Allouche et al., 2004).

I.3.1.2. Inversion catastrophique

L'inversion catastrophique, appelée ainsi parce qu'elle peut être modélisée au moyen de la théorie des catastrophes (Salager, 1988), résulte du franchissement des branches verticales (A^+/C^+ et B^-/A^-) de la carte formulation-composition, provoqué par le changement du rapport eau/huile du système. Ce franchissement correspond au passage d'une émulsion anormale vers une émulsion normale (ou *vice versa*), et en général, d'une émulsion instable à une émulsion stable.

Quand la fraction de phase aqueuse (la composition) change par addition de phase interne, la quantité de gouttes (ou la taille des gouttes) augmente, elles deviennent de plus en plus proches jusqu'à ce qu'elles se touchent. Si l'émulsion est anormale (un système préparé dans les zones C^+ ou B^-), les gouttes ne sont pas stabilisées contre la coalescence et le film se casse rapidement, produisant l'inversion de phase. Par contre, si l'émulsion est normale (préparée dans les zones A^+ ou A^-), le surfactif stabilise les gouttes contre la coalescence, leur permettant ainsi de se déformer et d'atteindre un volume de phase dispersée supérieur à l'empilement critique des sphères rigides (74%). Ceci résulte en des points d'inversion différents quand l'inversion est induite dans la direction anormale-normale par rapport au sens

contraire, ce qui peut être illustré par le déplacement des lignes d'inversion latérales sur la Figure I-8. Ainsi, il existe des zones appelées zones d'hystérèses, où le type d'émulsion formée dépend de la mémoire du système.

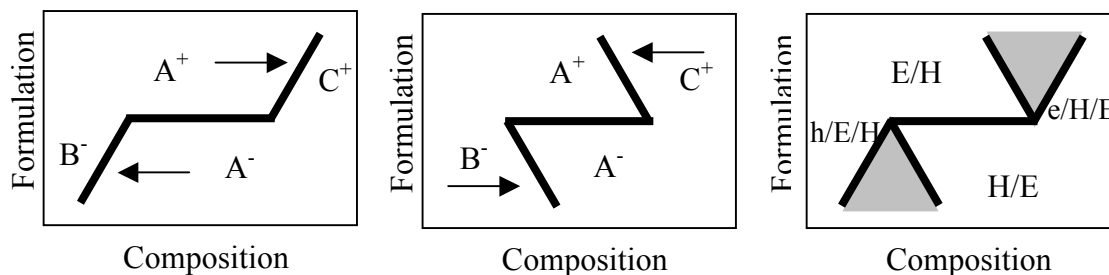


Figure I-8 : Déplacement de la ligne d'inversion catastrophique en fonction du sens de l'inversion

Ce phénomène est utilisé depuis longtemps pour fabriquer des produits spécifiques. Par exemple dans la fabrication de la mayonnaise, la phase huileuse est ajoutée à la phase aqueuse en déplaçant le système dans la direction $A^- \rightarrow B^-$. Comme la formulation favorise la formation de l'émulsion H/E, la ligne d'inversion est « déplacée » et des émulsions concentrées (volume de phase dispersée $> 74\%$) peuvent être fabriquées.

La taille de ces zones d'hystérèse est modifiée par le changement des différents paramètres de formulation, composition et agitation. Lorsque la vitesse d'agitation augmente, Peña et Salager (2001) ont montré la diminution de la taille des zones d'hystérèses ainsi que leur déplacement vers des fractions de phase aqueuse plus élevées. Quand la viscosité de l'huile augmente, les zones d'hystérèse se déplacent vers des fractions de phase aqueuse plus élevées (Salager, 1990). Enfin, quand la concentration en surfactif augmente, la taille des régions d'ambivalence augmente aussi et ces régions sont déplacées, agrandissant ainsi les zones normales A^+ et A^- (Silva, 1998).

I.3.2. MÉCANISMES D'INVERSION DE PHASE

Le mécanisme physique de l'inversion de phase n'est pas encore clair. Clowes (1916) et Sutheim (1946) ont fait des premières représentations schématiques du processus d'inversion de phase qui consiste en la formation de filaments de phase dispersée, qui fragmentent ainsi la phase externe en filaments similaires (Figure I-9).

Schulman et Cockbain (1940) ont suggéré un mécanisme plus réaliste pour des systèmes où le rapport des viscosités des phases est proche de l'unité. De la phase continue se retrouve piégée entre des gouttes de phase dispersée qui s'agrègent (Figure I-10). La migration des

molécules de surfactifs permet la formation et la stabilisation de nouvelles gouttes. Lorsque les globules de phase dispersée coalescent, l'inversion de phase complète se produit.

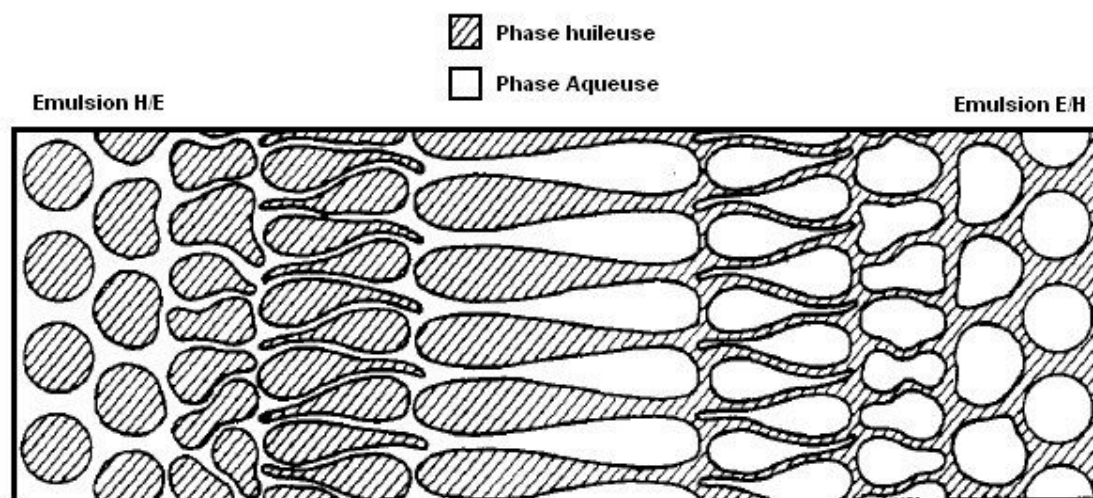


Figure I-9 : Représentation de l'inversion de phase d'après Clowes (1916)

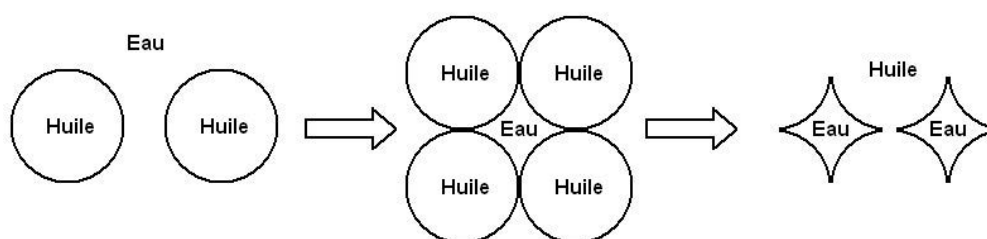


Figure I-10 : Représentation schématique du processus d'inversion de phase selon Schulman et Cockbain

Groenenweg et al. (1998) suggèrent que l'inversion de phase démarre à l'approche d'un certain volume nécessaire. À ce moment-là, la taille des gouttes augmente rapidement, car la fréquence de coalescence est très élevée relativement à la rupture, ce qui ne permet pas de maintenir petite la taille des gouttes. Ceci résulte en l'augmentation très rapide de la phase interne, puis à l'inversion.

Tyrode et al. (2003) proposent deux mécanismes d'inversion des émulsions dans la direction anormale-normale en fonction de la formulation globale du système. Pour le premier, le système doit atteindre une quantité de phase interne, dite « fraction critique », afin que l'inversion se déclenche. Cette fraction peut être atteinte soit par l'addition de phase interne (chemin 1, Figure I-11), soit par l'inclusion de la phase externe comme gouttelettes dans la phase dispersée (chemin 2). Le deuxième mécanisme consiste en la formation d'un réseau de gouttes très allongées, en raison de la faible tension interfaciale à la formulation optimale.

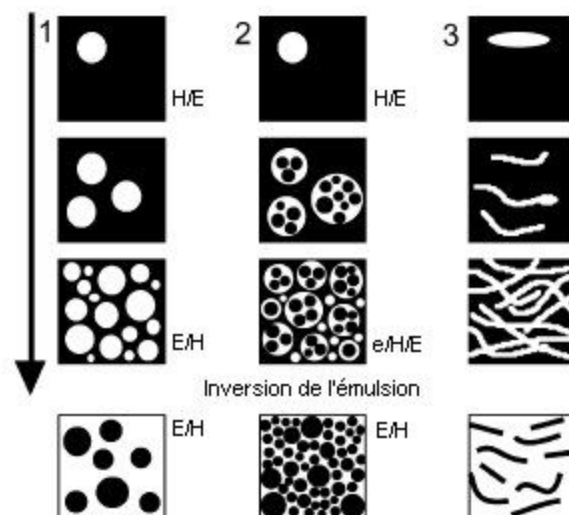


Figure I-11 : Régimes d'inversion dans la direction $C+ \rightarrow A+$ (d'après Tyrode et al. 2003)

I.3.3. VARIABLES MODIFIANT L'INVERSION DE PHASE

La fraction de phase interne à laquelle l'inversion de phase, standard ou dynamique, a lieu, et par conséquent la position de la ligne d'inversion (point d'inversion pour différentes affinités du surfactif) sur la carte formulation-composition, peut être modifiée par le changement des différentes variables de formulation, composition et agitation.

I.3.3.1. Effet de l'affinité du surfactif

L'effet du HLB et de l'affinité du surfactif sur le volume de phase interne à l'inversion a été présenté par Davies en 1960. Au Congrès International d'Activité Surperficielle, il a montré une dépendance linéaire entre la fraction de phase volumique à l'inversion et le HLB.

En 1983, en présentant la carte formulation-composition, Salager et al^b. ont illustré le changement du point d'inversion avec l'affinité du surfactif. Quand le système s'approche de la formulation optimale, la valeur de la phase interne à laquelle l'inversion standard a lieu, peut être plus élevée. Cependant, ceci n'est pas toujours le cas, quand l'inversion de phase est produite par l'addition de phase interne. Brooks et Richmond (1991) ont présenté des systèmes où la quantité de phase interne à l'inversion peut augmenter ou diminuer en fonction du HLD.

I.3.3.2. Effet de la concentration de surfactif

En 1958, Becher a montré que plus la concentration en surfactif est élevée (dans la phase interne initiale, qui devient après l'inversion la phase externe) plus la quantité de phase

nécessaire pour produire l'inversion de phase est faible.

Silva et al (1998) ont montré le déplacement de la ligne d'inversion dynamique et des zones d'hystérèse sur la carte formulation-composition. La tendance générale est que lorsque la concentration de surfactif augmente, les zones normales (A^+ et A^-) où les émulsions existent en accord avec la formulation et la règle de Bancroft, augmentent en taille car la formulation est de plus en plus favorisée. Sajjadi et al. (2002^a) ont confirmé cette tendance pour une affinité donnée, en montrant que la fraction de phase aqueuse à laquelle l'inversion a lieu, quand cette dernière est induite par l'addition de phase aqueuse dans la direction $B^- \rightarrow A^-$, diminue avec l'augmentation de la concentration de surfactif.

I.3.3.3. Effet de la viscosité

Rumscheidt et Mason ont montré en 1961 que pour des rapports de viscosité entre les phases très différents de 1, l'efficacité du processus d'émulsification pouvait être altérée. Selker et Sleicher (1965) ont montré que la dispersibilité d'une phase augmentait avec sa viscosité, et Salager (2005) a expliqué cela par le fait que c'est la phase la plus visqueuse qui transfère le moment sous agitation en devenant la phase dispersée. Par conséquent, un changement de la viscosité d'une des phases du système modifie la ligne d'inversion standard, en produisant le déplacement des lignes latérales. D'une manière générale, quand la viscosité d'une phase augmente, la zone centrale, où les émulsions normales sont formées avec la phase visqueuse comme phase externe, est réduite (Salager, 1990 ; Salager et al., 2000^d; Rondón-González, 2002).

Ce même effet a été observé pour l'inversion dynamique des émulsions. Brooks et Richmond (1994^b) ont montré que la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion de phase par addition de la phase aqueuse à la phase huileuse se produisait, diminuait quand la viscosité de la phase huileuse augmente.

I.3.3.4. Effet de l'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur le point d'inversion n'est pas clairement explicité, mais deux tendances se dégagent. Vaessen et al. (1996) observent que le point d'inversion ne varie quasiment pas lorsque la vitesse d'agitation pour leur système d'agitation est comprise entre 1000 et 1500 rpm, mais que pour des vitesses supérieures, la fraction de phase aqueuse nécessaire pour induire l'inversion de phase dans la direction $B^- \rightarrow A^-$, augmente avec la vitesse d'agitation. Nienow (2004) montre aussi l'augmentation de la fraction dispersée à l'inversion avec la vitesse d'agitation. Salager (2000^b) explique le déplacement du point d'inversion et des lignes d'inversion latérales et la réduction des zones normales (A^+ et A^-) causés par l'augmentation de la vitesse d'agitation, par la domination des effets de

composition sur les effets de formulation : la phase externe de l'émulsion formée sous agitation est celle dont la proportion volumique est la plus importante.

Mira et al. (2003) rapportent des résultats similaires à faible vitesse d'agitation, mais pour des plus fortes vitesses (obtenues avec un agitateur du type rotor-stator) la tendance est renversée et la fraction de phase aqueuse au moment de l'inversion diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Il en résulte l'existence d'une vitesse d'agitation intermédiaire, qui dépend du système, à laquelle l'inversion se produirait avec un maximum de phase interne additionnée aqueuse.

Peña et al. (2001) montrent que pour une inversion produite dans la direction $B^- \rightarrow A^-$, lorsque la vitesse d'agitation augmente, la fraction de phase aqueuse nécessaire pour déclencher l'inversion diminue. La même tendance a été observée par Bouchama et al. (2003).

Il est important de souligner que l'effet de la vitesse d'agitation ne doit pas être confondu avec l'effet du temps d'agitation qui peut avoir un effet contraire. Pour cela, nous avons décidé de séparer les effets de vitesse et de temps d'agitation et d'éviter l'utilisation de énergie d'agitation qui représente le « produit » de ces deux effets.

I.3.3.5. Représentation graphique des effets combinés

Le changement de variables autres que de formulation et de fraction volumique de phase modifiant la taille des zones normales, il est possible de représenter ces effets par une carte formulation-composition en trois dimensions, schématisée sur la Figure I-12. Cette figure présente l'avantage de permettre de prédire le comportement du système lorsqu'une variable (nature des phases, concentration de surfactif) est modifiée, car il n'y a que deux déplacements du système possibles le long du troisième axe.

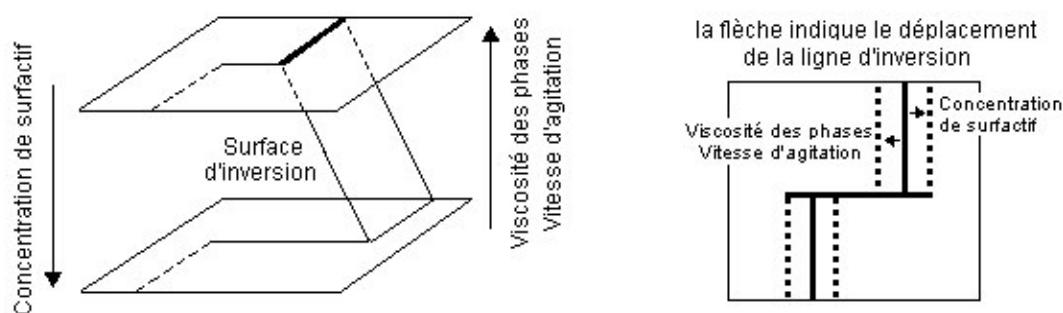


Figure I-12 : Représentations en trois et deux dimensions de l'effet des variables de composition et d'agitation sur la ligne et la surface d'inversion

Connaître la ligne d'inversion standard des systèmes permet de préparer des émulsions de type et de propriétés requis à partir des systèmes eau-huile-surfactif et de prévoir le comportement si ces systèmes sont soumis à un protocole d'inversion dynamique.

I.3.4. ÉTAT DE L'ART SUR L'INVERSION PAR AGITATION CONTINUE

Pour produire l'inversion de phase d'un système eau-huile-surfactif, une certaine fraction volumique de phase interne est nécessaire. Nous venons de voir que cette quantité varie avec le type et la concentration de surfactif, avec la viscosité des phases et la vitesse d'agitation. Mais cette fraction varie aussi avec la vitesse d'addition de la phase interne quand l'inversion de phase est produite dans la direction anormale-normale. Brook et Richmond (1991), Vaessen et al. (1996) et Zambrano et al. (2003) ont démontré que la fraction de phase interne additionnée nécessaire pour déclencher l'inversion de phase diminue quand la vitesse d'addition de cette phase diminue aussi. Ceci est lié à la formation d'une émulsion multiple, dans laquelle la phase externe est incluse comme gouttelettes dans les gouttes de phase interne, augmentant la phase dispersée réelle du système et diminuant ainsi la quantité nécessaire à additionner pour atteindre la fraction requise¹. Ainsi, si les deux phases d'un système anormal eau-huile-surfactif sont mises en contact au début de l'expérience et agitées continuellement, la phase externe remplira progressivement les gouttes internes jusqu'à atteindre la fraction réelle de phase interne requise pour déclencher l'inversion.

L'inversion de phase catastrophique peut donc être aussi provoquée par une variable autre que la formulation et la fraction de phase aqueuse, et c'est le cas de l'inversion de phase produite par l'agitation continue d'un système anormal. Ce processus est utilisé depuis longtemps pour la transformation du lait en beurre.

Dans la littérature, ce processus a été proposé en 1987 par Kunieda et al. pour préparer des émulsions E/H de type gel avec des tailles de gouttes submicroniques. Trois étapes sont décrites:

i) Le mélange de tous les composants devient trouble sous une faible agitation. Si l'agitation est arrêtée, un crémage est observé.

¹ La formation de cette émulsion sous agitation, répond au fait que les effets de formulation et composition sont opposés dans les zones anormales. Si la formulation favorise une émulsion, par exemple E/H, mais qu'il n'y a pas suffisamment de la phase huileuse pour que la composition fasse d'elle la phase externe, c'est la phase qui est en plus grande proportion volumique, qui devient la phase externe (dans ce cas, H/E). Mais avec l'inclusion de gouttelettes de phase externe dans les gouttes d'huile et la formation de l'émulsion multiple e/H/E, l'effet de la formulation est aussi satisfait.

ii) Lorsque l'agitation se poursuit, le mélange devient hétérogène. Si l'agitation est stoppée, de grands floccs blancs montent rapidement à la surface. La partie inférieure du mélange est trouble.

iii) Une agitation supplémentaire résulte en un mélange encore plus hétérogène, et si l'agitation est arrêtée, de grands floccs atteignent rapidement la surface et occupent plus de 20% du volume. La partie inférieure du mélange est une solution claire. L'émulsification complète est atteinte après une étape d'agitation supplémentaire.

En 1994, Pons et al., qui appellent ce processus « preparation by mixing all components », mettent en avant l'importance du rôle de l'agitation. Lors d'une agitation avec un fort cisaillement (par exemple, avec un Ultra-Turrax®), la formation d'émulsions de haute concentration n'est pas possible, parce que dans les étapes (ii) et (iii), les floccs sont détruits et le système revient à l'étape (i).

Groeneweg et al., (1998) dénomment cette inversion « continuous stirring », et expliquent que la fraction de phase interne résulte du bilan entre l'inclusion de gouttelettes et leur échappement. Il suggère que l'inversion de phase a lieu si le processus d'inclusion domine, tandis que si un état stationnaire où l'inclusion et l'échappement sont équivalents, est atteint, l'inversion ne se produit jamais.

Le changement morphologique sous agitation des gouttes multiples a été étudié par Sajjadi et al. (2000, 2002^b). Au début de l'agitation, la majorité des gouttes ne contient pas de gouttelettes, seules quelques-unes contiennent de grosses gouttelettes. Avec le temps la taille des gouttelettes (internes) diminue continûment jusqu'à atteindre une valeur constante (Figure I-13). La taille des gouttes mères diminue dans un premier temps jusqu'à atteindre un minimum qui peut ne plus évoluer : dans ce cas, l'inversion de phase ne se produit pas. Si l'inclusion de la phase externe sous la forme de gouttelettes se poursuit, la taille des gouttes-mères peut alors augmenter, jusqu'à ce que l'inversion se déclenche.

Finalement, Tyrode et al. (2005) ont étudié l'influence de la fraction de phase aqueuse sur le protocole d'inversion par agitation, qu'ils ont appelé protocole statique, car le point représentatif du système ne se déplace pas sur la carte formulation-composition. Ils ont mis en évidence le fait que la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion de phase a lieu (fraction critique) est la même pour tous les systèmes contenant des compositions eau/huile différentes. Par conséquent, le temps d'agitation nécessaire pour accroître la phase dispersée apparente et atteindre le volume critique augmente lorsque la fraction de phase dispersée initiale du système diminue.

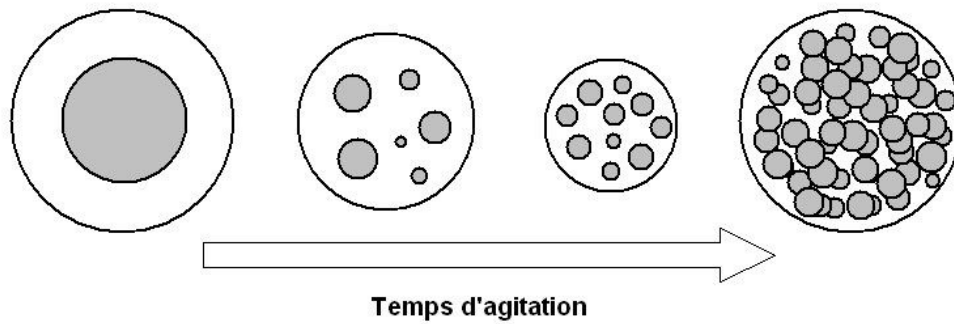


Figure I-13 : Évolution de la morphologie des gouttes multiples avec l'agitation (d'après le mécanisme proposé Sajjadi, 2000)

I.3.4.1. Mécanismes d'inclusion des gouttelettes

Brooks et Richmond en 1994^a, en étudiant l'inversion de phase catastrophique dans la direction $B^- \rightarrow A^-$, ont proposé plusieurs mécanismes d'inclusion de gouttelettes. Deux de ces mécanismes ont été ensuite repris par Sajjadi et al., (2002^b) pour expliquer l'inclusion de gouttelettes pour un système anormal sous agitation continue.

i) Mécanisme d'émulsification à la surface de la goutte : quand les gouttes sont grandes et déformables, le cisaillement peut causer des déformations à la surface. Si la formulation et l'affinité du surfactif est telle que la courbure prévue est concave par rapport à la phase continue, la phase externe peut être encapsulée et des gouttes internes peuvent ainsi être formées, comme illustré sur la Figure I-14.

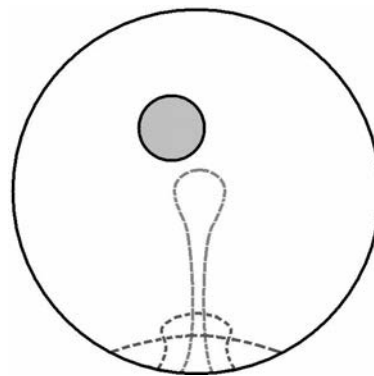


Figure I-14 : Schématisation du mécanisme d'inclusion par déformation à la surface des gouttes (d'après Sajjadi, 2002^b)

Ce mécanisme a été observé par Ohtake et al. (1988), qui ont suggéré que l'inclusion des gouttelettes par déformation de la surface des gouttes, augmente avec la concentration en surfactif et avec la vitesse d'agitation due à l'augmentation de l'aire interfaciale.

ii) Mécanisme de coalescence des gouttes : les gouttelettes internes peuvent être formées par de la phase externe piégée entre les gouttes dans une étape de collision. Si la coalescence des gouttes a lieu, des gouttelettes peuvent alors se former. Deux types différents de collisions sont possibles : la bi-collision, entre deux gouttes, ou la multi-collision, entre plus de trois gouttes. Aux fractions de phase interne faibles, le mécanisme de multi-collision n'est pas très probable, et l'inclusion se fait par le mécanisme de bi-collision, mais dans la mesure où la quantité de phase dispersée augmente, la probabilité de multi-collision augmente, et avec elle, l'inclusion des gouttelettes (Sajjadi, 2002^b).

De plus, au moment de l'inversion, des gouttes sont formées à partir de la phase externe piégée entre les gouttes multiples. Cependant, nous ne considérons pas cela comme un mécanisme d'inclusion de gouttes, mais plutôt comme la conséquence de l'inversion de phase.

I.3.4.2. Mécanismes d'échappement des gouttelettes

Deux mécanismes d'échappement des gouttelettes sont proposés (Groeneweg et al., 1998) :

i) La goutte externe est déformée sous cisaillement, et une grande gouttelette interne peut être emprisonnée entre les parois de la goutte externe. Puis, le film formé entre la gouttelette et la goutte peut s'amincir et se casser, permettant l'échappement de la gouttelette.

ii) La gouttelette se déplace au sein de la goutte qui la contient. Si elle atteint la paroi de la goutte externe et qu'elle reste suffisamment de temps pour que le film entre les deux gouttes s'amincisse et se casse, l'échappement peut avoir lieu.

Groeneweg souligne aussi que l'échappement des gouttelettes est proportionnel à la fraction volumique de phase externe incluse comme gouttelettes, en expliquant pourquoi dans les expériences présentées, un système à 78% de phase interne s'inverse, tandis qu'un système à 74% de phase interne n'inverse pas. Dans le deuxième cas, une inclusion plus importante de phase externe est nécessaire pour atteindre la fraction de phase critique, ce qui produit un échappement plus important et finalement, un équilibre entre les phénomènes d'inclusion et d'échappement est atteint qui ne permet pas l'inversion.

Parce que les gouttelettes peuvent s'échapper quand elles sont proches de l'interface de la goutte mère, Klahn et al. (2002) proposent un modèle pour calculer la fraction volumique de la région périphérique de la goutte mère de laquelle les gouttelettes peuvent potentiellement s'échapper. Quand les gouttelettes sont dans cette région, leur échappement dépend de la vitesse du drainage du film entre les gouttelettes et les gouttes qui les contiennent.

Pays et al. (2001), en étudiant la coalescence des émulsions multiples, montrent aussi que le

drainage du film entre les gouttelettes internes et la goutte que les contient est responsable de la déstabilisation des émulsions doubles et de la libération des substances solubilisées dans les gouttelettes. Ils concluent que la stabilisation à long terme des émulsions multiples n'est pas possible avec de petites molécules de surfactif.

I.3.4.3. Conclusions

Le protocole d'inversion de phase par agitation continue est un processus connu dans l'industrie et utilisé depuis longtemps, et ces deux dernières décennies ont donné lieu à un nombre croissant d'études sur le sujet. Cependant, aujourd'hui l'état de l'art ne permet pas de prévoir si soumettre un système eau-huile-surfactif à une agitation continue induira une inversion de phase, et si oui, dans quelles conditions, et quelles seront les propriétés de l'émulsion formée.

Les différents travaux et résultats rassemblés dans ce chapitre vont cependant nous permettre par la suite de pouvoir mieux comprendre les phénomènes observés au cours de nos expériences, en particulier de comprendre comment les différents paramètres de formulation, composition et agitation affectent le processus d'inversion de phase induite par agitation et les propriétés des émulsions ainsi produites.

Chapitre II.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les spécificités techniques des produits utilisés dans ce travail de thèse. Puis, nous décrirons le processus d'inversion de phase par agitation qui constitue le cœur de cette recherche, pour finalement présenter les différentes techniques utilisées pour caractériser le système avant et après l'inversion de phase.

II.1. PRODUITS UTILISÉS

II.1.1. SURFACTIFS ET POLYMÈRES SURFACTIFS

Les surfactifs utilisés dans ce travail sont des molécules non ioniques appartenant à deux familles différentes : les nonylphénols polyéthoxylés et les esters de sorbitan.

II.1.1.1. Nonylphénols polyéthoxylés

La famille d'Igepal CO, des nonylphénols polyéthoxylés fournis par Sigma-Aldrich, a été choisie car leur affinité dépend du nombre d'oxydes d'éthylène (EON) de la molécule. Ainsi, par le mélange de différents surfactifs il est possible d'ajuster l'affinité globale du système surfactif en obtenant un nombre d'oxydes d'éthylène moyen. De plus, l'affinité de ces surfactifs peut être modifiée en changeant la température du système, ce qui permet d'étudier l'influence de la formulation quand un seul tensioactif est utilisé.

La structure moléculaire de cette famille d'amphiphiles est présentée Figure II-1 et les spécificités des différents surfactifs employés sont données dans le Tableau II-1.

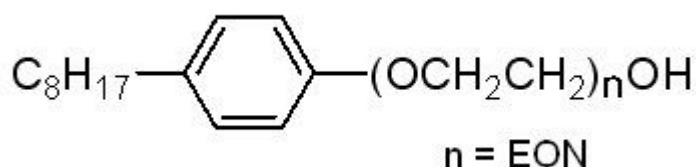


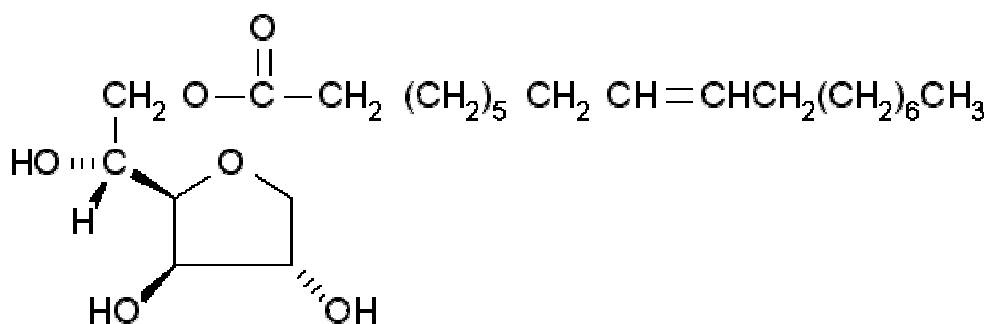
Figure II-1 : Structure moléculaire des nonylphénols polyéthoxylés

Tableau II-1 : Noms et caractéristiques des nonylphénols polyéthoxylés utilisés

Nom commercial	EON	HLB	Fournisseur
Igepal CO-630	9	13	Sigma-Aldrich (France)
Igepal CO-520	5	10	Sigma-Aldrich (France)
Igepal CO-210	2	4	Sigma-Aldrich (France)

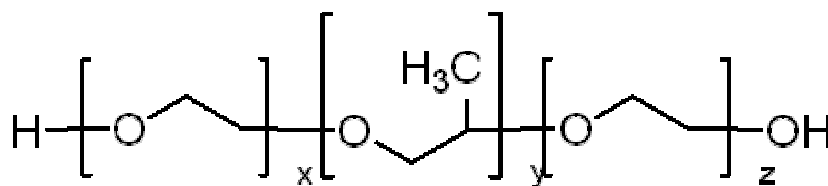
II.1.1.2. Esters de sorbitan

Les esters de sorbitan sont une famille de surfactifs non ioniques très utilisée car ils ne sont pas toxiques (ils proviennent de la déshydratation du sorbitol). Ils peuvent être ou non éthoxylés, ce qui permet de changer leur affinité avec la température. Dans notre travail, nous avons utilisé le Span 80, un ester de sorbitan lipophile dont la structure moléculaire est donnée Figure II-2, de HLB 4,3, fourni par Sigma-Aldrich.

**Figure II-2 : Structure moléculaire du Span 80 (d'après Sigma-Aldrich)**

II.1.1.3. Synperonic PE/F68

Du synperonic PE/F68 a été employé pour stabiliser les gouttes d'huile d'un système anormal. Il s'agit d'un copolymère à blocs, fourni par Fluka, constitué par l'association successive de groupements hydrophiles EO (oxyde d'éthylène) et hydrophobes PO (oxyde de propylène). Son poids moléculaire est 8350 g/mol et son HLB est égal à 29.

**Figure II-3 : Structure moléculaire du Synperonic PE/F68 (d'après Sigma-Aldrich)**

II.1.2. PHASE AQUEUSE

De l'eau purifiée par un système Milli-Q (Millipore) est utilisée comme phase aqueuse. 1% p/v de NaCl (Sigma-Aldrich) est ajouté à l'eau pour augmenter sa conductivité afin de permettre la détection de l'inversion de phase et de quantifier l'augmentation du volume de phase dispersée.

Dans certaines expériences, la carboxy-méthyl-celullose de sodium (CMC), de basse viscosité, fournie par Sigma, a été ajoutée pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse. La variation de la viscosité en fonction de la concentration en CMC est présentée Figure II-4. Ces viscosités ont été mesurées à l'aide d'un test de balayage en vitesse (réalisé entre 1 et 500 s⁻¹) en utilisant un Rhéomètre RFSII et une géométrie double Couette.

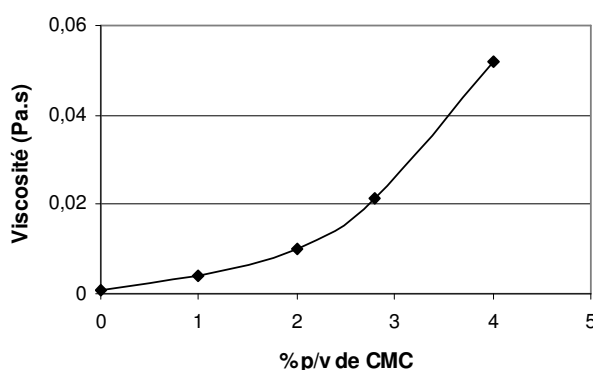


Figure II-4 : Évolution de la viscosité de la phase aqueuse en fonction de la concentration en CMC

II.1.3. PHASE HUILEUSE

Trois huiles différentes ont été utilisées :

- Deux lots différents de kérosène commercial (Fluka). Le premier a un EACN de 9,6 et le second de 10. Ces valeurs de EACN ont été déterminées au laboratoire par des balayages de formulation (voir section II.2.2.1).
- Du dodécane (Sigma-Aldrich) afin de calculer les EACN des différentes huiles, car son ACN = 12 est connu.
- Du « Bright Stock Solvent » (BSS) de chez Total S.A. (France). Sa viscosité égale à 1,2 Pa.s à 25 °C et son EACN égal à 23,3, ont été mesurés au laboratoire. Ajouté au kérosène, le BSS permet d'augmenter la viscosité de la phase huileuse. Cette huile sera utilisée au chapitre V pour étudier l'influence de la viscosité sur le processus d'inversion de phase.

La Figure II-5 montre l'évolution de la viscosité de l'huile avec la proportion volumique de BSS. Ces viscosités ont été mesurées au laboratoire en utilisant un rhéomètre RFSII et une géométrie type double Couette. Ces mesures ont été réalisées en suivant le test décrit dans la partie consacrée à la phase aqueuse.

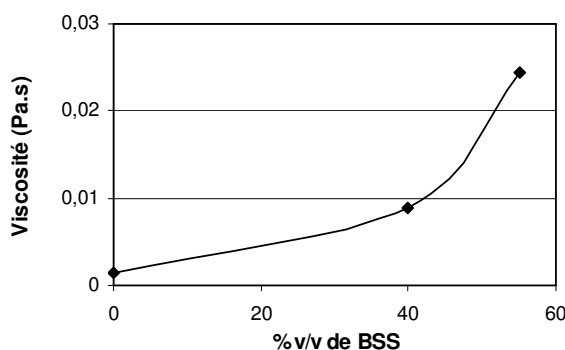


Figure II-5 : Évolution de la viscosité de la phase huileuse en fonction de la proportion volumique de BSS

II.1.4. ALCOOL

Pour éviter la formation de cristaux liquides et accélérer les processus de mise à l'équilibre des systèmes, une concentration variable de 2-butanol, fourni par Prolabo, est ajoutée soit avant la pré-émulsification des systèmes pour les expériences d'inversion de phase, soit à la fin de la préparation des tubes dans lesquelles les systèmes eau-huile-surfactif sont placés pour observer les comportements de phase à l'équilibre.

Le 2-butanol a été choisi parce qu'il s'agit d'un alcool qui possède pratiquement la même affinité pour les phases aqueuse et huileuse, garantissant ainsi sa migration à l'interface, en se comportant comme un co-surfactif, en raison de sa nature amphiphile. En ne se dissolvant pas dans les phases, il ne change pas leur nature, ni la formulation du système eau-surfactif-huile.

II.2. MÉTHODES

II.2.1. INVERSION DE PHASE. PROTOCOLE D'AGITATION CONTINUE OU PROTOCOLE D'INVERSION STATIQUE

Le protocole d'agitation continue (Tyrode, 2003), appelé aussi protocole d'inversion statique, consiste à soumettre à une agitation continue, sans addition de phase interne, un système anormal, c'est-à-dire un système où la phase externe ne correspond pas à celle prédit par la règle de Bancroft. Ce type de systèmes se trouve dans les zones B^- et C^+ de la carte

formulation-composition. Afin de pouvoir suivre l'évolution de la morphologie des émulsions au cours du processus d'agitation, nous avons choisi de travailler dans la zone C^+ , là où les systèmes sont de phase externe aqueuse.

Quand les systèmes anormaux sont soumis à une agitation continue, il y a généralement formation d'une émulsion multiple e/H/E, où l'interface interne est imposée par la formulation et l'interface externe par la composition. Ainsi, les gouttes d'huile sont remplies avec la phase aqueuse externe jusqu'au moment où la quantité de phase dispersée totale atteint une valeur maximale à laquelle l'inversion de phase se produit. Ce phénomène peut être représenté par le déplacement des lignes verticales de la ligne d'inversion sur la carte composition-formulation (Figure II-6). Comme le point représentatif du système ne se déplace pas (parce que la fraction de phase aqueuse globale reste la même), ce protocole d'inversion a été aussi dénommé « protocole d'inversion statique ».

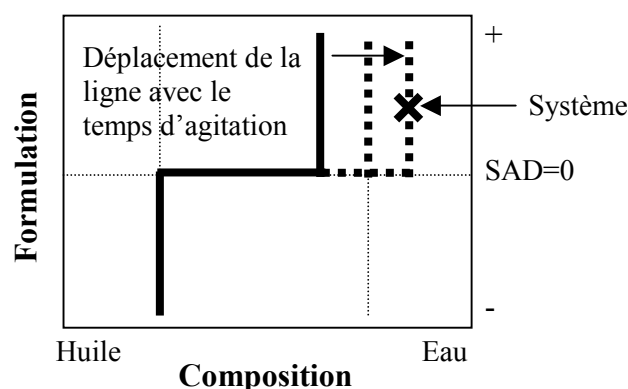


Figure II-6 : Représentation de l'inversion de phase par agitation sur la carte bidimensionnelle formulation-composition

70 ml de systèmes eau-huile-surfactif sont préparés avec des fractions de phase aqueuse et des formulations variables, mais globalement lipophiles, correspondant aux systèmes anormaux de la zone C^+ de la carte formulation-composition. Les surfactifs utilisés sont ajoutés dans la phase pour laquelle ils ont le plus d'affinité à la température du travail. Les phases huileuse et aqueuse sont préparées séparément et laissées reposer 24 h, afin d'atteindre un état d'équilibre et ainsi assurer la dissolution des surfactifs dans chaque phase. Avant le processus d'inversion, les phases sont mélangées et pré-émulsionnées 20 ou 40 secondes en utilisant un Ultra-Turrax® tournant à 8000 rpm. Les spécifications de cet outil sont données par la suite. Quand de l'alcool est utilisé dans la formulation, il est ajouté aux phases juste avant la pré-émulsification. La pré-émulsion est ensuite versée dans le « rhéo-réacteur » et soumise au protocole d'agitation continue, jusqu'à l'inversion qui est détectée par les changements abrupts de viscosité et de conductivité de l'émulsion. L'agitation est assurée par une ancre,

tournant à 200 s^{-1} et par un Ultra-Turrax®, tournant à 9500 rpm.

II.2.1.1. Le Rhéo-Réacteur

Le suivi rhéologique et conductimétrique *in situ* du processus d'émulsification et d'inversion de phase a été possible grâce à l'utilisation d'un rhéo-réacteur. Il est constitué d'une cuve tournante et d'un outil de macromélange adaptés à un rhéomètre (RFS II, Rheometrics Scientific, USA). Un outil disperseur Ultra-Turrax® et une cellule de conductivité, dont les spécifications sont données par la suite, plongent dans la cuve, comme le montre la Figure II-7. La température de la cuve est maintenue constante à 25 °C avec l'aide d'un système de recirculation d'eau (Huber, Allemagne).

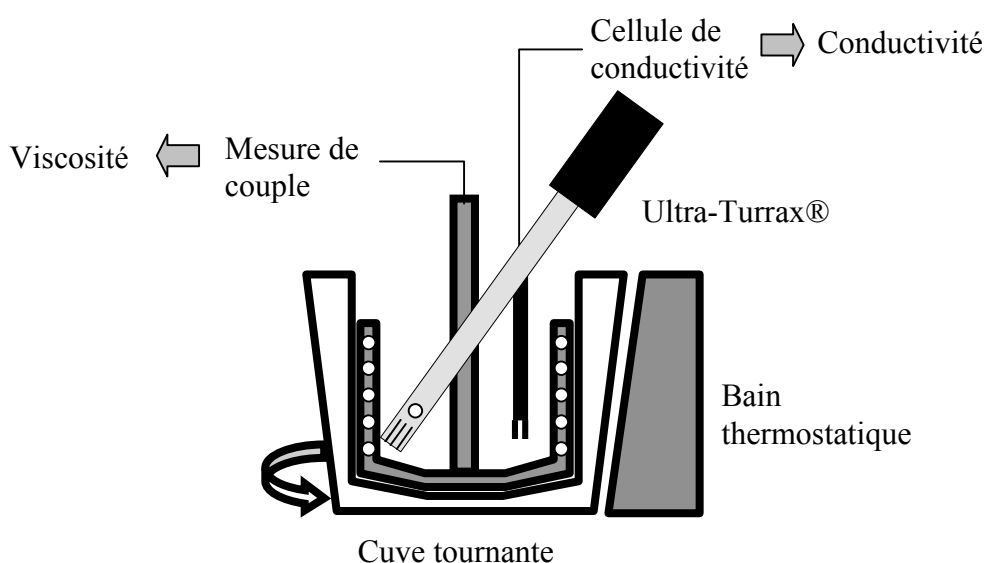


Figure II-7 : Schéma du rhéo-réacteur

Différents mobiles de macromélange ont été utilisés : une ancre, un ruban hélicoïdal et un mobile à trois pales. Leurs dimensions, ainsi que les dimensions de la cuve, sont reportées en annexe. Une photographie du montage est présentée Figure II-8.

La viscosité des émulsions, pendant et après émulsification et inversion de phase, est déterminée en utilisant une analogie Couette (Aït-Kadi et al., 2002), dans laquelle les outils non conventionnels sont assimilés à une géométrie Couette virtuelle, permettant ainsi le calcul des constantes nécessaires pour accéder à la viscosité à partir des mesures de couple. Le calcul des constantes utilisées est détaillé en annexe. En utilisant les constantes calculées pour chaque outil, il est possible de suivre le changement de viscosité de l'émulsion sous agitation et de détecter l'inversion de phase.

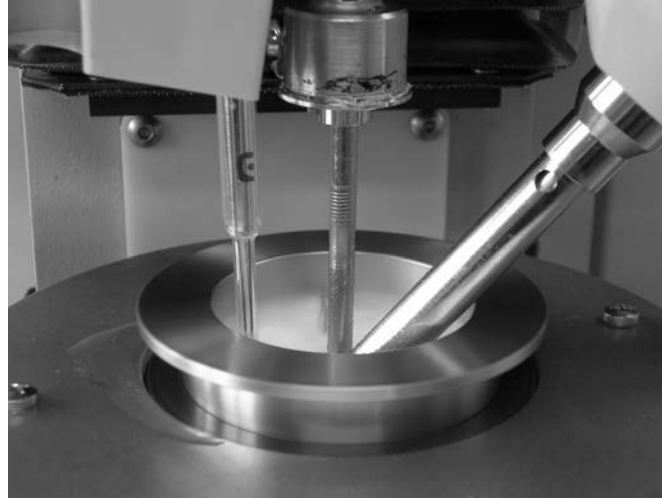


Figure II-8 : Montage expérimental

II.2.1.2. Le conductimètre

Au cours de l'émulsification, la conductivité et la température du système sous agitation sont mesurés à l'aide d'un conductimètre CDM210, d'une sonde de conductivité CDC749, à deux pôles platinés de diamètre 4 mm, et d'une sonde de température E51M001 T201 de diamètre = 7,5 mm (Radiometer Analytical, France).

La phase externe de l'émulsion multiple étant conductrice, le suivi de la conductivité au cours de l'émulsification permet de repérer l'inversion de phase et de quantifier le remplissage des gouttes d'huile avec la phase aqueuse externe, en utilisant l'équation de Bruggeman (1935)

$$\frac{k - k_p}{k_m - k_p} \left(\frac{k_m}{k} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \phi \quad \text{Équation II-1}$$

où ϕ est la fraction volumique de phase dispersée, k , k_m et k_p sont les conductivités de l'émulsion, de la phase continue et de la phase dispersée respectivement.

Si la conductivité du milieu dispersé est considérée comme nulle (phase huileuse), la relation entre la conductivité de l'émulsion et la phase dispersée est donnée par :

$$k = k_m (1 - \phi)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Équation II-2}$$

Il est donc possible de calculer à tout moment la fraction volumique de phase dispersée à partir de la conductivité de l'émulsion et de celle de la phase aqueuse continue.

II.2.1.3. Disperseurs Ultra-Turrax®

Deux disperseurs à haute vitesse Ultra-Turrax® sont utilisés dans le processus d'émulsification et d'inversion de phase. Afin d'améliorer la reproductibilité des expériences, le T 25 basic est utilisé pour pré-émulsionner le système avant de le verser dans la cuve du rhéo-réacteur et de le soumettre au protocole d'agitation continue.

Puis, le second Ultra-Turrax® (DI 25 basic) est couplé au rhéo-réacteur pour assurer l'émulsification essentiellement durant la première partie de l'émulsification, là où l'émulsion présente une viscosité proche de celle de l'eau, et où l'efficacité des outils de macromélange utilisés (l'ancre et le ruban) est insuffisante.

Tableau II-2. Spécifications des Disperseurs Ultra-Turrax® utilisés

Model	Tige	Ø Stator (mm)	Ø Rotor (mm)	Vitesse utilisée (rpm)
DI 25 basic	S 25 N – 10G	10	7,5	9500
T 25 basic	S 25 – NK – 19G	19	12,7	8000

Le principe de fonctionnement du rotor-stator est schématisé sur la Figure II-9. Grâce au nombre élevé de tours du rotor, la matière à traiter est aspirée (axialement) dans la tête dispersante et ensuite projetée dans une direction radiale par passage dans les espaces libres de l'agencement rotor-stator. Le matériau est soumis à de très fortes contraintes d'élongation et de cisaillement.

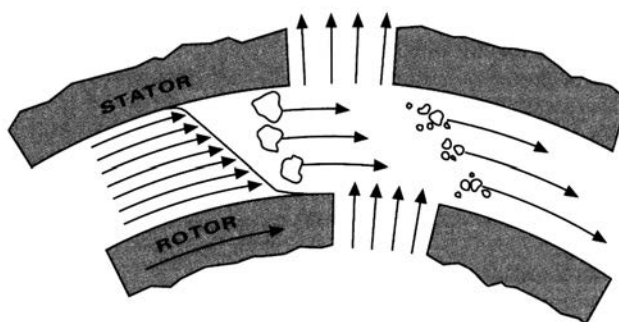


Figure II-9 : Schéma du Rotor-Stator (d'après le fournisseur)

II.2.2. COMPORTEMENT DE PHASE ET INVERSION STANDARD

Des balayages de formulation ont été effectués pour déterminer la ligne d'inversion standard et le comportement de phase des systèmes eau-huile-surfactif utilisés, en particulier pour

déterminer la zone C^+ et pouvoir formuler des systèmes anormaux.

II.2.2.1. Balayage de formulation. Comportement de Phase

Le balayage de formulation consiste à préparer, dans des tubes à essai, plusieurs mélanges eau-huile-surfactif identiques, à l'exception d'une variable de formulation quelconque d'un tube à l'autre. La variable de balayage doit modifier l'affinité du surfactif pour les phases (et le HLD) de façon importante. Généralement, c'est la salinité qui est choisie pour les surfactifs ioniques et l'EON moyen, pour les surfactifs non ioniques. Le changement de la température quant à lui présente l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de réactif supplémentaire. De plus, le changement qu'elle induit est complètement réversible (Skauge et Fotland, 1990), ce qui permet de réaliser le balayage avec un seul système (un seul tube à essai).

Dans cette étude, la variable de formulation choisie a été la quantité moyenne de EON du surfactif. Pour cela, le rapport entre les deux surfactifs utilisés, l'Igepal CO-630 et le Span 80, dans un premier temps, puis l'Igepal CO-630 et l'Igepal CO-210 dans un second temps, a été modifié.

Après l'ajout des composants, les tubes sont fermés, légèrement agités à la main, et laissés dans un bain thermostaté à 25 °C jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, normalement après un ou deux jours, parfois plus si le liquide est visqueux ou si le surfactif possède une masse molaire élevée. Le processus de mise à l'équilibre est parfois accéléré en inclinant délicatement chaque tube une ou deux fois, mais en évitant soigneusement toute agitation susceptible de produire une émulsion.

Une fois les systèmes équilibrés, le comportement de phase est observé. Il s'agit de déterminer si c'est la phase aqueuse, la phase huileuse ou une troisième phase qui solubilise la majorité du surfactif formant une phase micellaire ou une microémulsion. Cette phase est repérée facilement dans la pratique, car au voisinage de la formulation optimale, elle présente une certaine turbidité, due à la diffusion de la lumière par les structures délimitées par le surfactif (micelles gonflées ou microémulsion). Dans le cas où toutes les phases sont transparentes, la phase contenant la solution micellaire ou la microémulsion est détectée à l'aide d'un laser de poche dont le faisceau devient visible par effet Tyndall. Dans le cas où plusieurs tubes présentent trois phases, la formulation optimale correspond au centre de la zone où sont obtenus des systèmes triphasiques de type Winsor III, (Salager, 2001).

L'éventuelle présence de cristaux liquides est déterminée par l'observation des systèmes au travers de polariseurs croisés.

II.2.2.2. Inversion standard

Après l'observation du comportement de phase, les tubes sont agités en utilisant un Ultra-Turrax® (S 25-NK-19G), tournant à 8000 rpm, durant 20 secondes. Puis, la conductivité est mesurée sous agitation afin de déterminer le sens de l'émulsion, à savoir si la phase externe est aqueuse ou huileuse. Pour les systèmes étudiés, l'ajout de 1% p/v de NaCl permet d'augmenter le rapport entre les valeurs de conductivités des deux phases. Ainsi, les émulsions H/E présentent des conductivités supérieures à 1mS/cm, tandis que les E/H possèdent des conductivités presque nulles, ce qui permet la détermination de l'inversion standard facilement.

En répétant le même protocole pour différentes fractions de phase aqueuse fw , la ligne d'inversion standard de la carte formulation-composition est construite.

II.2.3. MÉTHODE HLD

La méthode HLD est utilisée pour déterminer expérimentalement les paramètres caractéristiques d'une huile ($EACN$), d'un surfactif (σ , α , k , t), d'un sel (b) ou d'un alcool (a), paramètres nécessaires pour définir un système dans la formulation généralisée (section I.2.9). Dans ce travail, cette méthode a été employée pour deux démarches. La première, pour caractériser le kérosène et les phases huileuses et aqueuses visqueuses utilisées dans le chapitre concernant l'influence de la viscosité sur l'inversion de phase ; la deuxième, pour calculer la proportion entre les deux surfactifs utilisés, afin de garder un HLD constant lorsqu'un des paramètres du système est modifié.

II.2.3.1. Calcul des paramètres caractérisant les phases visqueuses

Pour calculer les paramètres $EACN$ (nombre de carbones équivalents) de la phase huileuse (et aussi du kérosène) et $b \times S$ (constante du sel et sa concentration), la méthode du double balayage a été employée.

La formule utilisée est celle donnée dans la section I.2.9.

$$HLD = \alpha - EON + b \times Sel - K \times ACN + t\Delta t + aA \quad \text{Équation II-3}$$

Nous détaillons la démarche pour déterminer le $EACN$ du kérosène, le reste des calculs se faisant de la même façon :

Deux inversions de phase ont été réalisées : l'une avec un système où tous les paramètres de la méthode HLD sont connus (système 1), et l'autre, avec le système où les paramètres du

système sont connus à l'exception du paramètre caractéristique à identifier, le *EACN* de la phase huileuse (système 2). La température d'inversion de phase (PIT) est ensuite déterminée pour les deux systèmes. À la température d'inversion de phase, la situation physico-chimique des deux systèmes est identique : le surfactif a la même affinité pour les deux phases, permettant ainsi de comparer les deux systèmes :

$$\alpha - EON + b \times Sel - K \times \underline{ACN}_1 + t(\underline{PIT}_1 - 25) + aA = \alpha - EON + b \times Sel - K \times \underline{ACN}_2 + t(\underline{PIT}_2 - 25) + aA$$

Équation II-4

De cette façon, en connaissant la PIT_1 , le ACN_1 et la PIT_2 , il est possible d'accéder au *EACN* du deuxième système.

La même procédure a été utilisée pour calculer les paramètres des différentes phases. Les détails des systèmes étudiés, ainsi que les températures d'inversion de phase déterminées expérimentalement et les paramètres calculés sont donnés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Détails des systèmes utilisés pour les calculs des paramètres caractéristiques des phases visqueuses

Phase aqueuse	Sel (%p/v)	<i>b</i>	Phase huileuse	<i>EACN</i>	Igepal CO-520 (% p/v) *	2-butanol (% p/v) **	PIT (°C)	Paramètre calculé
Saumure 1% Système1	1	0,13	dodécane	12	2	2	43,8	-
saumure 1% Système 2	1	0,13	kérosène	X	2	2	38,8	<i>EACN</i> = 10
saumure 1% 2% CMC	X	X	kérosène	10	2	2	33,1	<i>Sel</i> × <i>b</i> = 0,472
saumure 1% CMC 2,72%	X	X	kérosène	10	2	2	31,8	<i>Sel</i> × <i>b</i> = 0,550
saumure 1% CMC 4%	X	X	kérosène	10	2	2	28,2	<i>Sel</i> × <i>b</i> = 0,766
saumure 1%	1	0,13	kérosène 41% BSS	X	2	2	58,1	<i>EACN</i> = 17,72
saumure 1%	1	0,13	kérosène 51% BSS	X	2	2	58,8	<i>EACN</i> = 18,00
saumure 1%	1	0,13	BSS	X	2	2	72	<i>EACN</i> = 23,28

* $\alpha=6,5$, $EON=5$, $t=0,06$, $k=0,15$; ** $a = -0,05$

II.2.3.2. Calcul de la proportion entre les deux surfactifs pour garder le HLD constant

Quand les paramètres de tous les composants d'un système eau-huile-surfactif sont connus, il est possible de formuler un système à un HLD donné. Cette méthode a été utilisée dans le chapitre V, afin de maintenir la valeur du HLD constante ($HLD = 1,84$), lorsque que la nature des phases et la concentration d'alcool sont modifiées (changement du *EACN* et du *sel* $\times b$). Pour cela, la proportion entre les deux surfactifs utilisés a été modifiée.

Lorsque le surfactif n'est pas une substance pure mais un mélange de surfactifs non ioniques possédant le même groupe lipophile, le nombre d'oxydes d'éthylène moyen peut être calculé par la relation suivante :

$$EON_m = \sum x_i EON_i \quad \text{Équation II-5}$$

où x_i est la fraction molaire du surfactif i et EON_i son nombre de groupes d'oxyde d'éthylène. Comme les paramètres des surfactifs α , k et t sont les mêmes pour les deux molécules utilisées, car ils appartiennent à la même famille, l'équation de HLD, permettant de calculer la fraction molaire de surfactif 1 nécessaire pour formuler un système à un HLD de 1,84, s'écrit :

$$x_1 = \frac{\alpha - EON_2 + b \times Sel - K \times ACN + t\Delta t + aA - HLD(1,84)}{EON_1 - EON_2} \quad \text{Équation II-6}$$

puis, la fraction molaire du surfactif 2 est donnée par :

$$x_2 = 1 - x_1 \quad \text{Équation II-7}$$

À partir des fractions molaires, la fraction massique de surfactif lipophile nécessaire pour formuler des systèmes à $HLD = 1,84$ est calculée. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-4. En utilisant la même procédure, les fractions de surfactif lipophile nécessaires pour garder la formulation constante, quand les paramètres des phases sont changés, sont calculées et sont présentées dans le Tableau II-4 et le Tableau II-5 :

Tableau II-4 : Fractions de surfactif lipophile utilisées pour formuler un système à $HLD = 1,84$ quand la concentration d'alcool est modifiée. Système Igepal CO-210 / Igepal CO-630 (2% p/v), phase aqueuse : saumure 1%, phase huileuse : kérosène.

Concentration d'alcool (% p/v)	0	2	4	6
Igepal CO-210 / Igepal CO-630	0,705	0,725	0,745	0,766

Tableau II-5 : Fractions de surfactif lipophile utilisées pour formuler des systèmes à $HLD = 1,84$ quand la viscosité des phases est modifiée. Système Igepal CO-210/CO-630 (2% p/v), 2-butanol (2%)

Phase aqueuse	Selxb	Phase huileuse	EACN	Igepal CO-210 / Igepal CO-630
saumure 1%	1	kérosène	10	0,725
saumure 1% CMC 2%	0,472	kérosène	10	0,660
saumure 1% CMC 2,72%	0,550	kérosène	10	0,645
saumure 1% CMC 4%	0,766	kérosène	10	0,607
saumure 1%	0,13	kérosène 41% BSS	17,72	0,990
saumure 1%	0,13	kérosène 51% BSS	18,00	1,000
saumure 1% CMC 2%	0,472	kérosène 41% BSS	17,72	0,904
saumure 1% CMC 2,72%	0,550	kérosène 51% BSS	18,00	0,859

II.2.4. CARACTÉRISATIONS RHÉOLOGIQUES

Dans certains cas, les émulsions E/H obtenues par inversion de phase ont été soumises à des tests rhéologiques, en régimes d'écoulement permanent et oscillatoire (spectroscopie mécanique), afin de déterminer comment les différentes variables de formulation, composition et agitation, affectent leur comportement rhéologique. Les tests ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (Mechanical Spectrometer RFSII, Rheometric Scientific, USA).

En régime permanent, les tests consistent à imposer la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ et à mesurer la contrainte de cisaillement τ qui en résulte. La vitesse de cisaillement est définie par :

$$\dot{\gamma} = d\gamma / dt \quad \text{Équation II-8}$$

En faisant varier $\dot{\gamma}$, la viscosité η est déduite par :

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{Équation II-9}$$

En régime oscillatoire, les tests consistent à imposer une déformation sinusoïdale

$$\gamma = \gamma_m e^{i\omega t} \quad \text{Équation II-10}$$

et à mesurer la contrainte résultante

$$\tau = \tau_m e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Équation II-11}$$

où γ_m et τ_m sont des amplitudes maximales de γ et τ et où δ est le déphasage entre τ et γ . On en déduit le module complexe G^* :

$$G^* = \tau / \gamma = (\tau_m / \gamma_m) e^{i\delta} = G' + iG'' \quad \text{Équation II-12}$$

où G' est le module élastique, donné par :

$$G' = (\tau_m / \gamma_m) \cos \delta \quad \text{Équation II-13}$$

et G'' le module visqueux :

$$G'' = (\tau_m / \gamma_m) \sin \delta \quad \text{Équation II-14}$$

Pour réaliser les tests, deux géométries ont été utilisées en fonction de la viscosité de l'émulsion: une géométrie double Couette a été employée pour les émulsions préparées à $fw = 0,7$, tandis que pour les émulsions contenant une fw de $0,9$, les plateaux parallèles ont été utilisés.

La température est maintenue constante à 25°C par un bain thermostaté circulant autour de la cuve. Les types de tests rhéologiques effectués sont détaillés dans le Tableau II-6 .

Tableau II-6 : Tests rhéologiques effectués sur les émulsions finales E/H

Test	Régime	Paramètres typiques	Réponse enregistrée
Balayage en déformation	oscillatoire	$0.001 \leq \gamma \leq 1$ $\omega = 1 \text{ rad/s}$	Domaine linéaire de viscoélasticité (G' , G'')
Balayage en fréquence	oscillatoire	$0.01 \leq \omega \leq 100 \text{ rad/s}$ $\gamma = 0,01$	Spectre mécanique (G' , G'')
Balayage en vitesse de cisaillement	permanent	$0,01 \leq \dot{\gamma} \leq 1000 \text{ s}^{-1}$	Rhéogramme visqueux (η)

II.2.5. CARACTÉRISATIONS OPTIQUES

Des observations des émulsions par microscopie optique ont été effectuées. Cependant, nous n'avons pas pu utiliser cette technique pour quantifier la taille des gouttes. En effet, les émulsions préparées par inversion sont des émulsions concentrées en phase interne, et entre la lame et la lamelle, plusieurs couches sont observées. De plus, la taille des gouttes de nos émulsions est inférieure au micromètre et la quantification optique n'est pas donc possible. Cependant, l'observation microscopique permet d'avoir des informations sur la morphologie du système. Le microscope utilisé est un Olympus BX51 avec un objectif de grossissement 100X, A100 (Olympus).

II.2.6. CARACTÉRISATIONS GRANULOMÉTRIQUES

La taille moyenne et la distribution de taille des gouttes multiples eau dans huile sont déterminées à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). La détermination est basée sur la diffraction de la lumière et permet de travailler sur des systèmes liquides sur une large gamme de taille de particules, allant de $0,02\ \mu\text{m}$ jusqu'à $2000\ \mu\text{m}$. Selon sa taille, son indice de réfraction et son indice d'absorption, une particule va diffracter la lumière à différents angles.

Le principe de l'appareil repose sur les anneaux de diffraction obtenus lorsque la lumière rencontre une particule. Un faisceau laser parallèle de 18 mm de diamètre est obtenu en colmatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium-Néon. Ce tube laser émet une lumière rouge de faible puissance (Figure II-10).

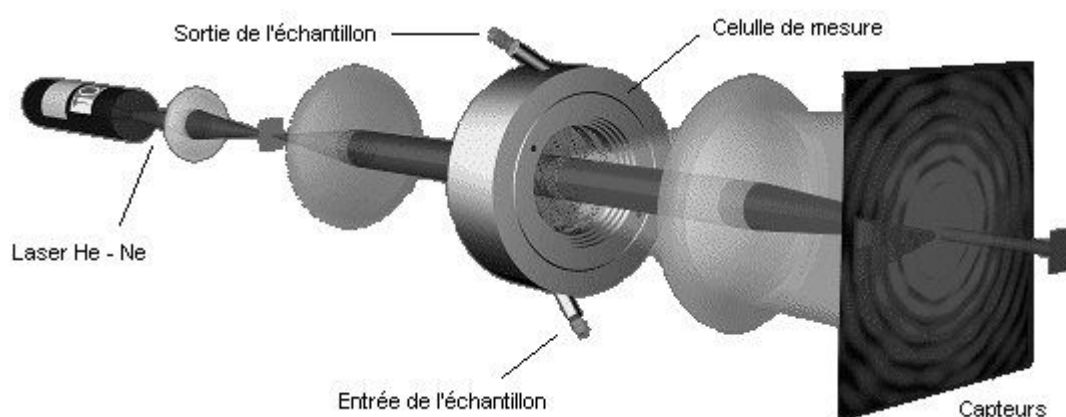


Figure II-10 : Synoptique d'un granulomètre infrarouge

La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer

avec précision la taille des particules. Ainsi, les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules, au contraire, dévient des quantités infimes de lumière, mais sur des angles beaucoup plus larges. Les intensités reçues aux différents angles par des photodiodes en silicium sont numérisées puis analysées par le logiciel associé au granulomètre. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser.

Pour effectuer la mesure, un échantillon de l'émulsion est prélevé puis mis en circulation dans un préparateur liquide de 100 ml (Figure II-11). Une pompe permet une recirculation des particules jusqu'à la cellule de mesure dans laquelle la lumière est diffractée et envoyée vers les capteurs. À partir des anneaux de diffraction, le logiciel fournit une distribution de taille de particules ainsi que des diamètres caractéristiques tels que le $d(3.2)$ (diamètre de Sauter) et le $d(4.3)$.



Figure II-11 : Préparateur liquide utilisé avec le Malvern

Chapitre III.

INVERSION DE PHASE PAR AGITATION.

RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

III.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette première partie du travail est d'étudier la faisabilité du procédé d'inversion de phase par agitation continue d'un système anormal, sans addition de phase interne, pour produire des émulsions E/H à différentes concentrations de phase aqueuse.

Pour ce faire, le système proposé par Allouche (2003) dans son travail de thèse, et décrit par Tyrode et al.(2005) a été utilisé. La phase huileuse est constituée de kérosène, et la phase aqueuse est une solution saline à 1% NaCl. Le système tensioactif utilisé est un mélange de deux surfactifs d'affinités très différentes, le Span 80 (HLB = 4,3), lipophile, et l'Igepal CO-630 (HLB = 13), hydrophile. La proportion est 80/20, donc globalement lipophile, et permet de se positionner, au début de l'expérience, dans la zone C^+ de la carte formulation-composition, à savoir un système anormal du type e/H/E. Un système avec deux surfactifs a été choisi pour stabiliser les deux interfaces existantes dans l'émulsion multiple et favoriser le remplissage des gouttes internes avec la phase externe, afin d'augmenter la fraction de phase dispersée et provoquer l'inversion de phase. Une concentration totale en surfactifs relativement élevée, 7% (p/v_{total}), a été utilisée initialement pour garder les concentrations de chaque surfactif au dessus de 1%, concentration minimale classiquement utilisée pour stabiliser les interfaces dans les émulsions simples. Cependant, au cours de ces études de faisabilité, des concentrations de 2% et 4,5% ont été utilisées, et ont permis de réaliser aussi l'inversion de phase.

Les résultats préliminaires obtenus avec ces systèmes sont présentés sous la forme d'articles publiés dans les revues « Industrial and Engineering Chemical Research » et « Colloids and Surfaces A ». La première publication présente l'influence de la fraction de phase aqueuse (entre 0,6 et 0,8) sur le temps d'inversion ainsi que le rôle de la concentration en tensioactif. Le cas des émulsions présentant des fractions de phase aqueuse supérieures à 0,8 est décrit dans la deuxième publication, compte tenu d'un comportement de phase du système particulier.

À une concentration en tensioactif de 7% p/v, le temps d'agitation requis ainsi que la cinétique du processus pour atteindre l'inversion des émulsions sont affectés par la fraction de phase dispersée correspondante. Le mécanisme d'inversion passe par la formation d'une

émulsion multiple (e/H/E) dans laquelle une partie de la phase continue est incluse sous forme de gouttelettes dans les gouttes de phase dispersée. Par conséquent, le volume apparent de phase dispersée augmente jusqu'à atteindre une valeur critique à laquelle l'inversion se produit. Pour des quantités de phase internes modérées (40 et 30% en volume), le phénomène d'inclusion se produit progressivement, mais pour des quantités de phase dispersée plus faibles (20%), l'inclusion est retardée et se produit soudainement, juste avant le point d'inversion. Cependant, quelle que soit la cinétique d'inclusion, la phase dispersée totale (volume de phase huileuse + volume de phase aqueuse inclus comme gouttelettes) à l'inversion, appelée phase dispersée critique, reste la même.

La tendance générale est la suivante : plus la fraction aqueuse est élevée, plus le temps d'agitation (et donc de mélange) nécessaire pour remplir les gouttes d'huile et atteindre la fraction dispersée critique est important.

Cependant, à 7% de tensioactif, et pour des fractions d'eau supérieures à 0,85, cette tendance s'inverse. Ce résultat « anormal » peut s'expliquer par l'augmentation de la lipophilie globale du système résultant de la variation de la composition à l'interface avec le rapport eau/huile et à la formation de cristaux liquides à ces quantités de phase aqueuse.

Finalement, l'influence de la concentration globale de surfactif est aussi reportée. Nous avons confirmé la faisabilité du procédé d'inversion de phase par agitation avec des concentrations de tensioactif plus faibles (2,5 et 4%). Cette inversion passe, comme pour la concentration de 7%, par la formation d'une émulsion multiple, où la phase externe est incluse comme gouttelettes dans les gouttes d'huile. Nous avons observé la même tendance que pour la concentration de 7%, c'est-à-dire, une augmentation du temps d'inversion avec l'augmentation de la fraction de phase aqueuse. Les résultats des systèmes contenant des fractions de phase aqueuse entre 0,6 et 0,8 sont présentés dans la deuxième publication.

Cependant, contrairement au système contenant 7% de surfactif, le temps d'inversion augmente aussi entre des fractions de phase aqueuse de 0,8 et 0,9, et la diminution du temps d'inversion n'est jamais observée. Cette augmentation inexorable du temps d'inversion pour les concentrations de surfactif plus faibles, conforte encore plus l'hypothèse que c'est la formation de cristaux liquides à 7% de tensioactif qui induit la diminution du temps d'inversion. Les résultats pour $fw = 0,9$ ne sont pas rapportés dans les publications, mais sont exposés en annexe.

En comparant le temps d'inversion pour les différentes concentrations de surfactif, nous observons que, pour une fraction de phase aqueuse de 0,6, le temps d'inversion ne dépend pas de la concentration en tensioactif, mais, à des fractions aqueuses supérieures, ce temps d'inversion variera avec la quantité de surfactif, en montrant un minimum pour une

concentration de 4,5%.

Les résultats rassemblés dans ces deux publications démontrent la faisabilité du procédé d'inversion de phase par agitation continue d'un système anormal, sans addition de phase interne. Cependant, ils suggèrent aussi sa complexité, car la cinétique et le temps d'inversion varient avec les paramètres utilisés dans ce travail. Ainsi, la réalisation d'une étude plus approfondie de cet processus d'émulsification est justifiée.

III.2. PUBLICATION 1: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 3074-3080 (2006)

III.3. PUBLICATION 2: *Colloids and Surfaces A*, 288, 151-157 (2006)

Chapitre IV.

VARIABLES DE FORMULATION ET FRACTION DE PHASE AQUEUSE

IV.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, le mécanisme d'inversion d'un système anormal par agitation continue, sans addition de phase interne, a été étudié en fonction de la fraction de phase aqueuse. Nous avons pu constater l'influence de la variation de la formulation du système sur le phénomène d'inclusion et le temps d'inversion. Il s'avère donc nécessaire de travailler avec un système pour lequel la formulation est quantifiable et contrôlable par la méthode HLD.

C'est pourquoi, dans ce chapitre, seule la famille de composés du type Igepal CO (nonylphénols polyethoxylés) est utilisée, car les constantes et paramètres associés à la méthode HLD sont disponibles dans la littérature, permettant ainsi de comparer des expériences réalisées à fractions de phase aqueuse différentes, mais à égale distance de la formulation optimale du système.

Dans la première partie, un mélange de deux surfactifs, Igepal CO-210 et CO-630, d'hydrophilies très différentes, est utilisé pour étudier les conditions de formulation combinées aux fractions de phase aqueuse nécessaires pour produire une émulsion E/H par inversion de phase au moyen d'une agitation continue.

Dans la deuxième partie, l'inversion de phase est réalisée avec un seul surfactif, afin de tester si la présence de deux molécules, chacune stabilisant une interface différente, est nécessaire pour le processus d'inclusion-inversion.

IV.2. PROTOCOLE OPÉRATOIRE ET SYSTÈMES UTILISÉS

Pour cette première partie, nous avons utilisé des systèmes contenant deux surfactifs, un hydrophile et un lipophile, de façon à ce que chacun d'entre eux stabilise éventuellement une interface différente. De plus, l'utilisation d'un mélange de deux surfactifs d'affinité très différentes permet d'élargir la zone C^+ , et de pouvoir ainsi préparer des émulsions E/H ayant des contenus en phase aqueuse interne (après inversion) très différents.

Le kérosène (EACN = 10) et l'eau purifiée par un système Milli-Q (Millipore) sont utilisés comme phase huileuse et aqueuse, respectivement. Dans la phase aqueuse, 1% p/v de NaCl

(Sigma-Aldrich) est ajouté pour augmenter la conductivité et permettre une détection facile de l'inversion de phase et de quantifier l'augmentation du volume de phase dispersée. 2% de 2-butanol sont ajoutés pour empêcher la formation de cristaux liquides et accélérer les processus de mise en équilibre du système.

Le mélange de deux tensioactifs non ioniques polyéthoxylés d'affinités très différentes utilisé est composé de l'Igepal CO-210 (2 EON) et de l'Igepal CO-630 (9 EON). Pour chaque fraction de phase aqueuse, l'inversion par agitation est étudiée en modifiant la formulation globale du système (HLD). La proportion entre les deux surfactifs utilisés est changée : L'Igepal CO-210, très lipophile (2EON) et l'Igepal CO-630, très hydrophile (9EON). La composition des systèmes utilisés est détaillée dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Composition des systèmes utilisés

Surfactif	Concentration Surfactif % p/v	Proportion Igepal CO-210	Phase Aqueuse	Phase Huileuse	Alcool % p/v	fw
Igepal CO-210 / Igepal CO-730	2%	Variable pour $3 < \text{HLD} < -1,7$	Saumure 1% p/v	Kérosène ACN = 10	2%	Variable 0,6 et 0,9

Pour pouvoir quantifier le changement de la formulation avec la variation de la proportion des surfactifs et le fw, le HLD va être utilisé comme la variable de formulation généralisée. Son expression numérique est donnée dans la section I.2.9.

Les paramètres caractéristiques du type de surfactif ainsi que ceux de la saumure et de l'alcool sont donnés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres à utiliser pour le calcul du HLD (Salager et al., 2001) pour les systèmes étudiés.

α	κ	t	b	a
6,5	0,15	0,06	0,13	-0,05

Les systèmes anormaux, préparés dans la région C^+ de la carte formulation-composition, à des formulations variables, mais globalement lipophiles, et à différentes fractions de phase aqueuse, sont soumis au protocole d'agitation continue décrit à la section II.2.1. Les phases huileuses et aqueuses sont préparées séparément la veille de l'expérience pour assurer la dissolution des surfactifs dans chaque phase. Le surfactif est ajouté à la phase dans laquelle il peut être dispersé à la température de travail. L'Igepal CO-630, qui est le mélange hydrophile,

est ajoutée à la saumure, tandis que l'Igepal CO-210 lipophile, est additionné au kérosène. Les systèmes sont mis en contact, et le 2-butanol est ajouté juste avant la pré-émulsification de 40 s réalisée en utilisant un Ultra-Turrax® tournant à 8000 rpm. Puis, la pré-émulsion est versée dans le « rhéo-réacteur » et soumise au protocole d'agitation continue jusqu'à l'inversion de phase, laquelle est détectée par le changement brusque de conductivité et de viscosité. L'agitation est assurée par un mobile de macromélange (ancres), tournant à 200 s^{-1} et par un Ultra-Turrax®, à 9500 rpm. La température est maintenue constante à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les détails du montage sont présentés dans le chapitre « Matériels et Méthodes ».

IV.3. SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE

La carte formulation-composition du système saumure - kérosène - Igepal CO-630 / Igepal CO-210 - 2-butanol, (Figure IV-1), est déterminée en utilisant la méthode décrite à la section II.2.2. Celle-ci est réalisée avec l'Ultra-Turrax®, tournant à 8000 rpm. La Figure IV-1 montre que, comme dans le système utilisé dans le chapitre des résultats préliminaires (Igepal CO-630 / Span 80), les valeurs de HLD pour lesquelles le système présente un comportement triphasique (c'est-à-dire optimal) sont représentées sur une ligne inclinée et varient donc avec la composition.

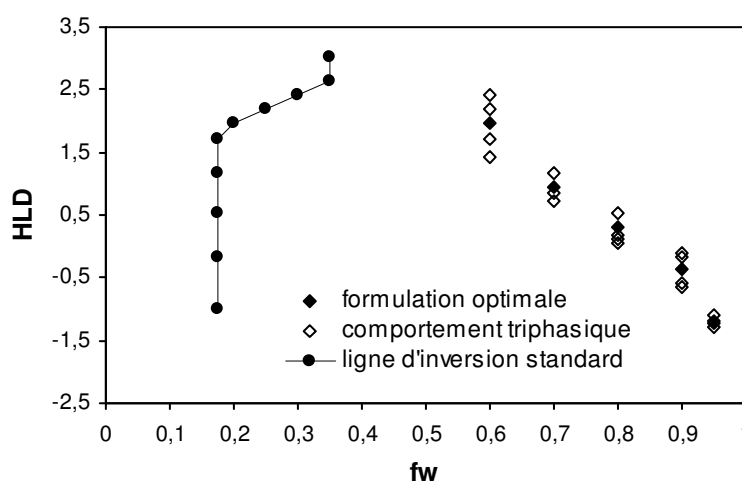


Figure IV-1 : Carte formulation-composition du système saumure – kérosène - Igepal CO-630 / Igepal CO-210 - 2-butanol

Cela implique que la formulation réelle du système, c'est-à-dire la composition en surfactifs hydrophile et lipophile à l'interface, change avec la fraction de phase aqueuse. Ce comportement a été déjà rapporté dans la littérature pour des mélanges de surfactifs commerciaux polyéthoxylés (Antón et al., 1986 ; Miñana-Pérez, 1986). Quand le système surfactif est composé de molécules d'hydrophilies différentes, comme c'est le cas pour les

composés issus d'une polymérisation (Schick, 1967), les molécules peuvent se comporter d'une façon indépendante les unes des autres : les plus lipophiles migrent préférentiellement vers la phase huileuse, les plus hydrophiles vers la phase aqueuse, où la concentration moléculaire en surfactif est limitée par la concentration micellaire critique (en général basse pour les surfactifs non ioniques), et les autres restent à l'interface. Les différentes espèces se répartissent donc en fonction de leur affinités pour chacune des phases, signifiant que le mélange « réel » (Graciaa, 2006) de surfactifs à l'interface est différent de la formulation globale, définie comme « apparente ».

Il a été démontré que les oligomères de faibles EON (< 3) migrent vers la phase huileuse, en laissant la phase aqueuse et l'interface plus hydrophile que la composition globale du système (Graciaa et al., 1983, Graciaa et al., 1987). Comme, pour un système donné, l'hydrophilie à la formulation optimale est fixe, si le volume de phase huileuse diminue (comme c'est le cas quand fw augmente), le partage préférentiel des oligomères de faibles EON dans la phase huileuse diminue aussi et une formulation globale plus hydrophile (EON plus fort, HLD plus faible) est donc nécessaire pour compenser le changement à l'interface et produire la même hydrophilie. C'est la raison pour laquelle le HLD des systèmes correspondant au comportement triphasique et à la formulation optimale diminue quand la fraction de phase aqueuse augmente (Figure IV-1).

Cependant, même si la formulation du système change de façon indirecte avec fw, un système comportant deux surfactifs d'affinités très éloignées est nécessaire pour favoriser la formation d'émulsions anormales susceptibles de s'inverser par agitation continue, à des formulations globalement lipophiles et des valeurs de fw moyennement élevées (entre 0,6 et 0,8) pour lesquelles c'est la formulation qui, en principe, détermine le type d'émulsion normal, ici E/H.

La ligne d'inversion standard présente aussi un comportement particulier. Elle est particulièrement déplacée vers les faibles valeurs de fw, ce qui réduit la zone où les émulsions normales de type E/H sont susceptibles d'être formées par la méthode d'émulsification directe. Comme c'est la zone où la formulation doit dominer qui est réduite, ce comportement peut être attribué à la nature du surfactif, et spécifiquement au surfactif lipophile. Comme le surfactif lipophile utilisé dans cette étude, l'Igepal CO-210, possède en moyenne seulement 2 EON, il migrera vers la phase huileuse en laissant l'interface plus hydrophile, comme le confirme l'extension de la zone C^+ où se forment des émulsions anormales H/E. Ce sera seulement à de très faibles fractions de phase aqueuse ($fw < 0,15$), où la composition ne permet pas la formation d'une émulsion H/E, que la formulation prévaudra et que se produira une émulsion E/H. Cependant, comme les molécules lipophiles ont tendance à migrer dans la phase huileuse plutôt qu'à s'adsorber à l'interface, les émulsions E/H formées ne seront pas très stables.

Bien que le système se comporte de façon particulière, et que le surfactif lipophile n'est pas le mieux adapté pour préparer des émulsions E/H par émulsification directe ou standard, il a été tout de même choisi parce qu'il favorise la formation d'émulsions anormales H/E et e/H/E dans un très large domaine de la carte formulation-composition (zone C^+ très étendue). Cette caractéristique permet ainsi l'étude du processus d'inversion de phase par agitation à des valeurs très variées de fraction de phase aqueuse.

IV.4. EFFET DE LA FORMULATION À UNE FRACTION DE PHASE AQUEUSE FIXE

Une fraction aqueuse $fw = 0,7$ a été choisie pour montrer de façon détaillée l'influence de la formulation globale du système (HLD) sur le mécanisme d'inversion par agitation et sur les paramètres caractéristiques de ce type d'inversion, à savoir la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion est déclenchée (phase dispersée critique) et le temps d'agitation et de mélange nécessaire pour l'obtenir.

IV.4.1. FRACTION DE PHASE DISPERSÉE CRITIQUE

La Figure IV-2 montre la variation de la fraction de phase dispersée critique (ϕ_c) pour des expériences réalisées à $fw = 0,7$ en fonction de la formulation globale du système, entre des valeurs $HLD = 3,03$ (qui correspond à 100% de surfactif lipophile) et $HLD = 1,16$ (résultant d'un mélange à 60% de surfactif lipophile et 40% d'hydrophile). La phase dispersée critique a été représentée en abscisse, même si c'est la variable dépendante, afin de garder le HLD en ordonnée comme sur la carte de formulation-composition.

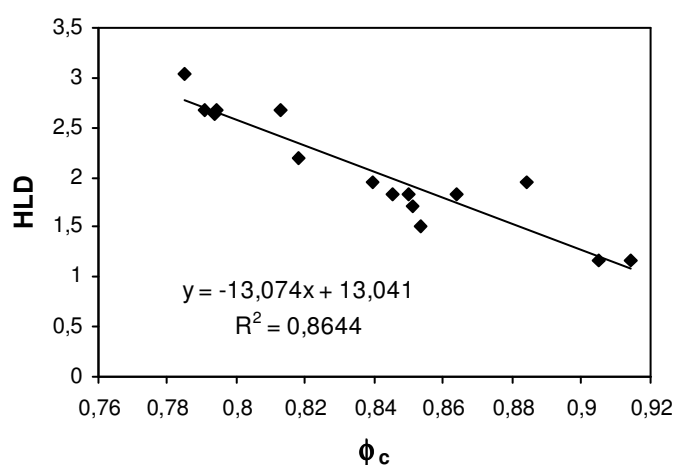


Figure IV-2 : Variation de la fraction de phase dispersée critique (ϕ_c) avec la formulation globale du système (HLD) à $fw = 0,7$

La figure montre que la fraction de phase dispersée critique (ϕ_c), c'est-à-dire la fraction de phase dispersée nécessaire pour déclencher l'inversion, augmente quand le HLD diminue. Cette augmentation de ϕ_c est probablement la conséquence de l'augmentation de la proportion de surfactif hydrophile à l'interface, qui accroît la résistance à la coalescence des gouttes d'huile, leur permettant ainsi de se remplir (de gouttelettes d'eau) et de se déformer de plus en plus, sans que la rupture du film interfacial externe (H/E) ne se produise.

IV.4.2. TEMPS D'INVERSION

Afin d'étudier l'influence du HLD sur le temps d'agitation nécessaire à l'inversion, nous avons réalisé des expériences à des valeurs de HLD différentes, lesquelles sont présentées sur la Figure IV-3. Dans ce graphique, le temps d'inversion a été représenté en abscisse pour garder, comme dans la figure précédente, la position du HLD en ordonné comme sur la carte de formulation-composition.

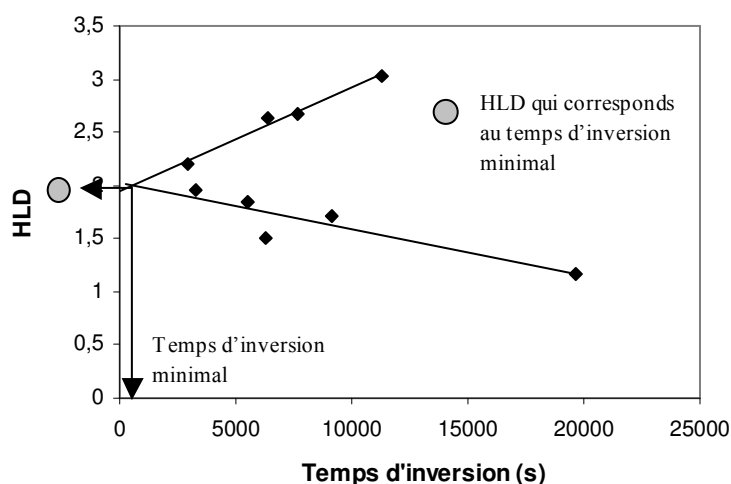


Figure IV-3 : Temps d'agitation et de mélange nécessaire pour déclencher l'inversion des systèmes à des formulations globales (HLD) différentes pour $fw = 0,7$.

La variation du temps d'inversion en fonction du HLD montre deux tendances. Aux valeurs élevées du HLD, le temps d'inversion diminue avec la diminution de HLD. Aux valeurs plus proches de zéro, le temps d'inversion augmente quand le HLD diminue. Ces variations sont relativement linéaires, et leur intersection, à un HLD proche de 2, correspond au temps requis minimum pour déclencher l'inversion.

Ce comportement du temps d'inversion ne suit pas la tendance suivie par la fraction de phase dispersée critique, qui augmente quand le HLD diminue (Figure IV-2), et il doit donc être expliqué en fonction du rôle joué par chaque surfactif. Quand le HLD est égal à 3,03 le

surfactif, l'Igepal CO-210, a une affinité dominante pour la phase huileuse, et donc se trouve plutôt dans la phase huileuse interne favorisant la formation de gouttelettes de phase aqueuse. Mais comme il n'y a pratiquement pas de surfactif dans la phase aqueuse et que l'interface externe entre les gouttes d'huile mères et la phase externe n'est pas stable vis-à-vis de la coalescence, le processus d'échappement des gouttelettes formées doit être important, ou bien simplement la coalescence des gouttes d'huile empêche la vraie formation de gouttes multiples e/H/E, qui peuvent se remplir et augmenter la fraction de phase dispersée. Pour cette raison, même si la formation de gouttelettes e/H peut être favorisée, le temps d'inversion reste important (plus de 11000 s).

Lorsque le HLD diminue, la stabilité de l'émulsion formée par les gouttes d'huile augmente, ce qui réduit l'échappement de gouttelettes de phase aqueuse et favorise la formation de vraies gouttes multiples e/H/E. En conséquence, le temps d'inversion diminue.

Cependant, quand la proportion de surfactif hydrophile augmente au-delà de 80%, ce qui correspond à un HLD de 2,20, la tendance est renversée et le temps d'inversion augmente avec la diminution de HLD. Cette augmentation du temps d'inversion est due à deux effets : d'une part, la diminution de la proportion de surfactif lipophile limite la formation et la stabilité des gouttelettes d'eau dans l'huile, et d'autre part, l'augmentation de l'affinité du film interfacial pour la phase aqueuse peut rendre l'interface stable vis-à-vis de la coalescence des gouttes d'huile et en conséquence diminuer la formation des gouttelettes d'eau par le processus de collision-coalescence, et aussi la formation de gouttelettes par le processus de déformation (parce que la courbure H/E est désormais favorisée). Finalement, l'augmentation de la fraction de phase dispersée critique explique aussi l'augmentation du temps d'inversion.

La diminution de la stabilité du système en s'approchant de la formulation optimale, qui augmenterait aussi le temps d'inversion, n'est pas considérée dans notre discussion, parce que dans nos résultats, la fraction de phase dispersée critique a augmenté de façon continue avec la diminution de HLD, ce qui indique que la zone où la stabilité du système diminue n'a pas été atteinte.

Donc, le HLD, correspondant au minimum de temps d'inversion, représentera un compromis sur la stabilité entre les deux types d'émulsions. D'une part, parce que la présence d'un surfactif lipophile permet la formation et la stabilisation des gouttelettes de phase aqueuse, et d'autre part, parce que la présence du surfactif hydrophile permet la stabilisation des gouttes d'huile mères, réduisant l'échappement des gouttelettes sans empêcher leur formation.

IV.4.3. REPRODUCTIBILITÉ

La reproductibilité des résultats pour la phase dispersée critique et pour le temps d'inversion

dans nos expériences a été étudiée pour trois valeurs de HLD. Le Tableau IV-3 montre les valeurs des coefficients de variation, qui correspondent à l'écart type de la distribution, exprimés en pourcentage de la moyenne de la distribution.

$$CV = \frac{\sigma}{x_m}(100\%) \quad \text{Équation IV-1}$$

où x_m est la moyenne des données, et σ l'écart type, défini comme :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{n=1}^{n=i} (x - x_m)^2} \quad \text{Équation IV-2}$$

Le tableau montre que l'erreur trouvée dans les valeurs de ϕ_c est très faible. Ce résultat, ajouté au fait que les distributions de ϕ_c rapportées (Figure IV-2) sont suffisamment éloignées les unes des autres, confirme bien la tendance observée, à savoir une augmentation de la fraction de phase dispersée critique avec la diminution de HLD.

Tableau IV-3 : Reproductibilité des expériences réalisées en changeant la formulation du système

HLD	Coefficient de variation (CV) (%)	
	ϕ_c	Temps d'inversion
1,16	0,70	27,6
1,84	1,14	14,0
2,68	1,48	26,4

Cependant, la reproductibilité en ce qui concerne le temps d'inversion de ces mêmes expériences n'est pas très bonne. Pour les valeurs extrêmes de HLD (2,68 et 1,16), le coefficient de variation est très élevé (autour de 27%), tandis que pour la valeur intermédiaire de HLD (1,84), le coefficient de variation diminue pour atteindre $\approx 14\%$. L'erreur élevée dans les cas extrêmes confirme le caractère catastrophique du processus, quand une des deux interfaces n'est pas stabilisée. Dans le cas intermédiaire, la stabilisation relative des deux interfaces rend le processus d'inclusion plus reproductible, et permet de mieux estimer le temps d'agitation nécessaire pour inverser le système.

IV.4.4. CINÉTIQUE D'INVERSION (OU D'INCLUSION)

La cinétique d'inclusion des gouttelettes est présentée sur la Figure IV-4 et la Figure IV-5, pour différentes valeurs du HLD. Cette cinétique est représentée par la variation de la fraction

de phase dispersée en fonction du temps, c'est-à-dire la fraction qui correspond à l'huile contenue dans le système à laquelle s'ajoute la quantité de phase aqueuse incluse sous forme de gouttelettes, quantité calculée à partir de la conductivité de l'émulsion et de la phase aqueuse, par l'équation II-2, présentée dans le chapitre Matériels et méthodes.

Afin de pouvoir comparer les inversions se produisant à des temps différents, nous avons représenté la fraction de phase dispersée en fonction d'un temps normé, défini comme le temps divisé par le temps d'inversion.

$$t_{norm} = \frac{t}{t_{inv}} \quad \text{Équation IV-3}$$

Chaque graphique correspond à une des deux tendances décrites concernant la variation du temps d'inversion en fonction du HLD du système. La Figure IV-4 présente les expériences où le temps d'inversion diminue avec l'augmentation du HLD, et la Figure IV-5, les expériences où le temps d'inversion augmente avec la diminution de HLD. Dans les deux graphiques, nous constatons l'augmentation de la fraction de phase dispersée en fonction du temps, ce qui indique un mécanisme d'inversion *via* la formation d'une émulsion multiple par inclusion des gouttelettes d'eau dans les gouttes d'huile. Cependant, des différences entre les courbes indiquent que la cinétique d'inclusion dépend de la formulation globale (HLD) du système.

IV.4.4.1. Diminution du temps d'inversion

Quand le HLD est égal à 3,03 (ce qui correspond à 100% de surfactif lipophile), la fraction de phase dispersée au démarrage de l'agitation au rhéo-réacteur ($\approx 0,38$) est légèrement supérieure à la fraction de phase huileuse totale (0,30) ce qui indique l'existence d'une émulsion multiple e/H/E contenant peu de gouttelettes internes, à savoir seulement 8% en volume. Cette fraction dispersée reste pratiquement inchangée pendant la première moitié de l'expérience. Ce fait peut être expliqué, comme discuté précédemment, par la faible stabilité de l'émulsion formée par les gouttes d'huile du fait de l'absence de surfactif hydrophile. Même si des gouttelettes d'eau peuvent être formées lors de phénomènes de coalescence entre les gouttes d'huile, l'instabilité de ces dernières favorise l'échappement des gouttelettes d'eau formées, expliquant ainsi l'allure très irrégulière de la courbe qui confirme l'hétérogénéité du système. Dans la seconde moitié de l'expérience, l'augmentation de la fraction de phase dispersée s'accélère et les gouttes d'huile se remplissent de plus en plus de gouttelettes d'eau provenant de la phase externe jusqu'à une fraction à laquelle l'inversion est déclenchée.

Quand il y a peu de stabilisants à l'interface externe H/E, de grosses gouttes d'huile se forment et le remplissage se fait lentement par les mécanismes de déformation et de bi-

collision. De plus, les grosses gouttes d'huile coalescent facilement et l'échappement de gouttelettes peut être considérable. Ainsi, la compétition entre le remplissage et l'échappement penche en faveur de l'échappement. Quand le temps d'agitation augmente, l'énergie transmise au système augmente, l'aire interfaciale augmente et la taille des gouttes diminue. Comme, dans ce système, il y a peu de surfactif, la tension interfaciale est élevée, et il faut plus d'énergie pour augmenter l'aire interfaciale. Avec le temps d'agitation, la taille des gouttes d'huile finit par diminuer, en augmentant leur nombre et l'inclusion par le mécanisme de multi-collision, donc le rapport entre le remplissage et l'échappement, et par conséquent le taux d'inclusion.

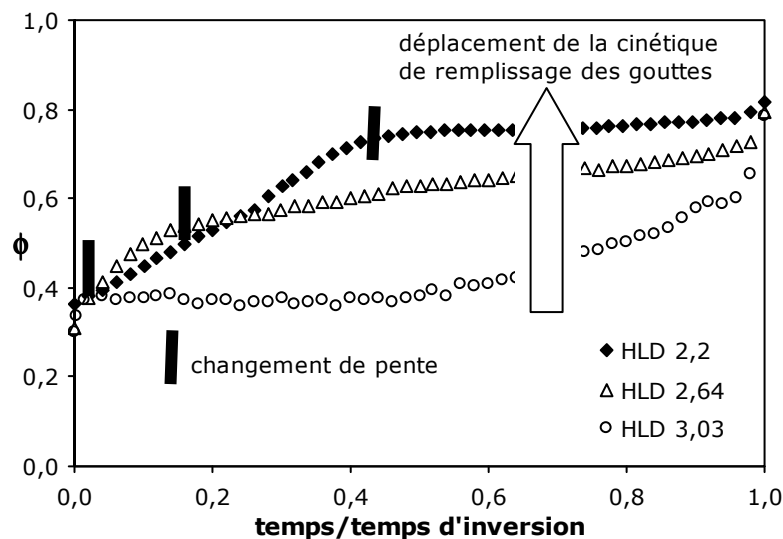


Figure IV-4 : Changements de la cinétique d'inclusion de gouttes avec la formulation globale du système. HLD compris entre 3,03 et 2,2 ; $f_w = 0,7$

Quand le HLD diminue, la courbe de fraction volumique de phase dispersée (et donc, l'inclusion de gouttelettes) en fonction du temps normalisé se déplace vers des valeurs plus élevées, autrement dit le remplissage des gouttes d'huile est plus important. Ce déplacement est dû à l'augmentation de la stabilité de l'émulsion externe (formée par les gouttes d'huile mères) comme résultat de l'augmentation de la concentration en surfactif hydrophile. Avec l'augmentation de la stabilité de l'émulsion externe H/E, le taux d'échappement des gouttelettes d'eau diminue, car il dépend de la déformation et de la rupture des gouttes mères et du film d'huile présent entre les gouttelettes internes et l'interface de la goutte d'huile (Groeneweg, 1998).

La Figure IV-4 montre aussi que plus le HLD est faible, plus la fraction de phase dispersée à laquelle la courbe change sa pente initiale est élevée. La fraction de phase dispersée dépend du bilan entre l'inclusion des gouttelettes et leur échappement. Initialement, la fraction de phase dispersée augmente avec une pente qui paraît plus importante pour les HLD élevés.

Ceci indiquerait qu'elle dépend de l'inclusion qui augmente avec la présence d'une plus forte proportion de surfactif lipophile (HLD plus élevé), et que l'échappement n'est pas important, compte tenu de la faible fraction de phase dispersée. Puis, la fraction dispersée atteint une valeur où la courbe change de pente, comme conséquence de l'augmentation de l'échappement de gouttelettes, qui est proportionnel à la fraction de phase interne (Groeneweg, 1998). Cette valeur est affectée par le HLD du système : elle est plus élevée pour les HLD plus hydrophiles, comme conséquence aussi de l'augmentation de la stabilité de l'interface externe H/E.

La variation de la cinétique d'inclusion (dans ce groupe d'expériences) correspond à la diminution du temps d'inversion observée sur la Figure IV-3. Ainsi, l'expérience à HLD = 2,2, qui correspond à la plus forte valeur de l'inclusion tout au long de l'expérience, est associée au minimum de temps d'inversion trouvé dans les expériences.

IV.4.4.2. Augmentation du temps d'inversion

La Figure IV-5 montre l'augmentation de la fraction de phase dispersée pour le groupe d'expériences réalisées entre des HLD de 1,84 et 1,16, où le temps d'inversion augmente quand le HLD diminue (Figure IV-3). La courbe à HLD = 2,2 a été aussi tracée sur le même graphique pour comparer les deux groupes d'expériences. Dans tous les cas, la fraction de phase dispersée augmente progressivement pendant toute la durée de l'expérience. Cependant, les valeurs obtenues sont plus faibles que pour HLD = 2,2 et diminuent avec le HLD. Cette diminution est la conséquence de la réduction de la proportion en surfactif lipophile, qui défavorise l'inclusion de gouttelettes d'eau et la formation des interfaces internes e/H.

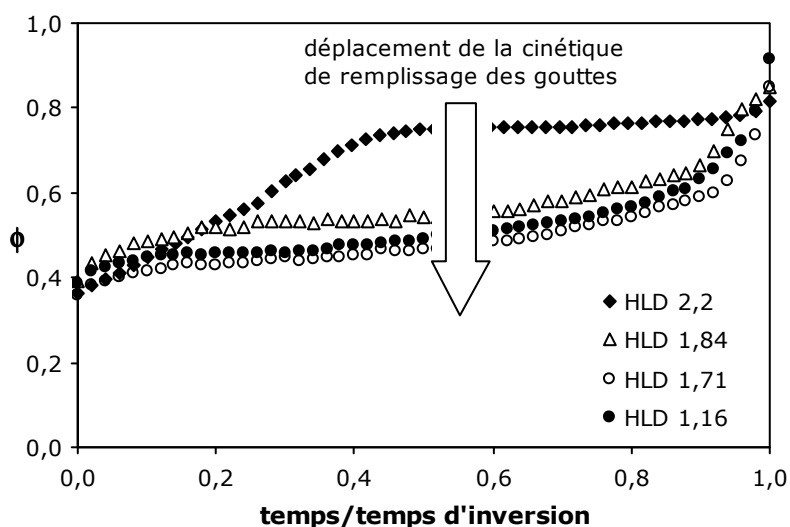


Figure IV-5 : Changements de la cinétique d'inclusion de gouttes avec la formulation globale du système. HLD compris entre 2,2 et 1,16 . fw = 0,7

Comme la fraction de phase dispersée provient du bilan entre l'inclusion et l'échappement de gouttelettes, la comparaison des pentes de la fraction de phase dispersée en fonction du temps normé peut fournir certains indices sur le phénomène d'inclusion des gouttelettes. Pour $HLD = 2,2$, la pente initiale commence avec une phase dispersée de l'ordre de 0,37, mais pour avoir cette même pente avec un HLD plus faible, il faut une fraction de phase dispersée plus élevée, à peu près 0,6. Ceci nous indique que le phénomène d'inclusion est beaucoup plus important à $HLD = 2,2$ qu'à 1,84 ou 1,16, confirmant ainsi qu'il dépend du surfactant lipophile.

IV.4.5. VISCOSITÉ DU SYSTÈME SOUS AGITATION

La Figure IV-6 présente la variation de la viscosité de l'émulsion durant le processus d'agitation continue en fonction de la fraction de phase dispersée jusqu'au moment de l'inversion. Elle montre évidemment que la viscosité de l'émulsion augmente avec la fraction de phase dispersée. De plus, elle indique aussi que pour une même fraction de phase dispersée, la viscosité de l'émulsion multiple diminue avec la diminution de HLD . Ceci est en accord avec les résultats attendus, parce que la viscosité des émulsions diminue quand les systèmes s'approchent de la formulation optimale (Salager et al., 1983^a), du fait de la réduction de la tension interfaciale qui facilite la déformation des gouttes.

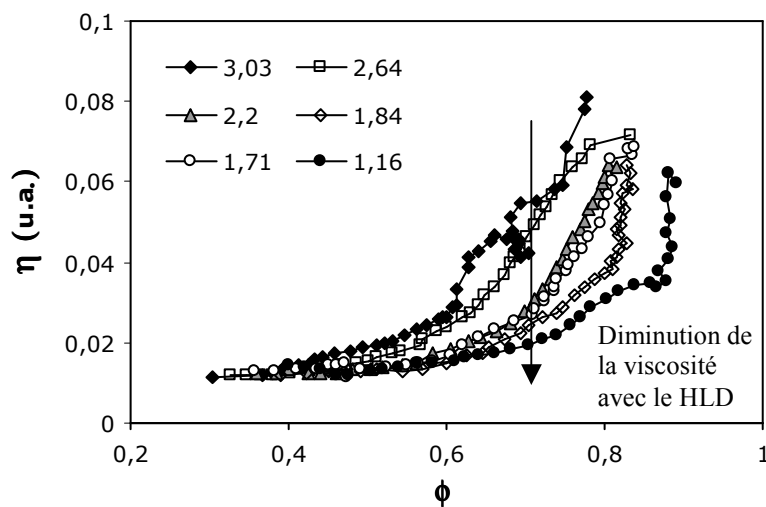


Figure IV-6 : Viscosité des systèmes e/H/E en cours d'agitation en fonction de la fraction de phase dispersée

IV.5. EFFET COMBINÉ DE LA FORMULATION ET DE LA FRACTION DE PHASE AQUEUSE

Dans cette section, le processus d'inversion de phase de systèmes de formulations différentes a été étudié pour des fractions de phases aqueuses différentes de 0,7, afin de vérifier les

tendances rencontrées pour le système à $fw = 0,7$, et d'étudier l'effet combiné de la formulation et de la composition sur l'inversion des émulsions produite par agitation continue.

IV.5.1. FRACTION DE PHASE DISPERSÉE CRITIQUE

La Figure IV-7 montre le changement de la fraction de phase dispersée critique ϕ_c en fonction de la formulation pour $fw = 0,6, 0,7$ et $0,8$. La tendance générale est la suivante : ϕ_c augmente à l'approche de la formulation optimale, c'est-à-dire lorsque le caractère hydrophile du mélange de surfactifs croît. Les valeurs de ϕ_c pour $fw = 0,8$ sont extrêmement dispersées, ce qui est conforme aux résultats du chapitre précédent, soit une baisse de reproductibilité des expériences quand fw augmente.

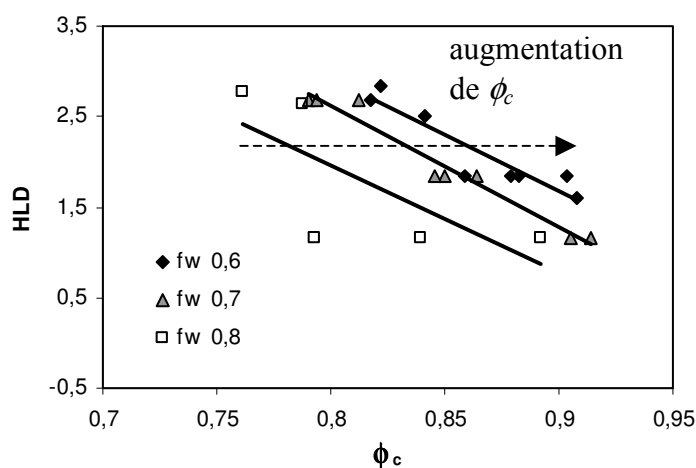


Figure IV-7. Changement de la fraction de phase dispersée critique avec la formulation globale du système (HLD) à différents fw

À HLD global constant et égal à 2, ϕ_c augmente lorsque fw diminue (indiqué sur la Figure IV-7 par la flèche en pointillés). Cette augmentation peut être expliquée par le changement de la formulation avec la modification du rapport eau/huile, montré pour ce système par la diminution des valeurs des HLD globaux pour lesquels la formation de systèmes triphasiques se produit (Figure IV-1). Graciaa et al. (2006) ont récemment confirmé ce changement en montrant que le EON interfacial augmente avec la fraction de phase huileuse (Figure IV-8).

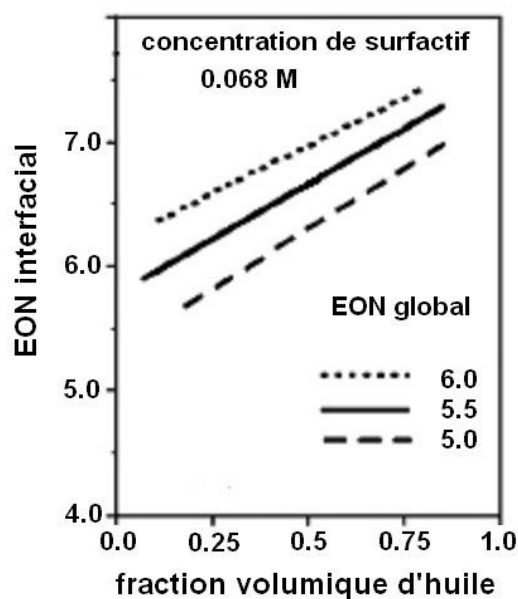


Figure IV-8 : *EON global et interfacial en fonction de la fraction de phase huileuse, d'après Graciaa et al. (2006)*

Donc, avec l'augmentation de f_w de 0,6 à 0,8 (diminution de f_o de 0,4 à 0,2), le mélange interfacial devient plus lipophile et ϕ_c diminue, tout comme l'augmentation de la lipophilie du système, à f_w constant, quand le HLD augmente.

Si pour une valeur de ϕ_c donnée (par exemple 0,84 dans la Figure IV-7), le HLD déterminé expérimentalement est représenté en fonction de f_w (Figure IV-9), une pente similaire à celle de la formulation optimale est observée, confirmant l'hypothèse que la variation de ϕ_c avec f_w est due au changement de formulation à l'interface avec la modification du partage des surfactifs produite par la variation du rapport eau/huile.

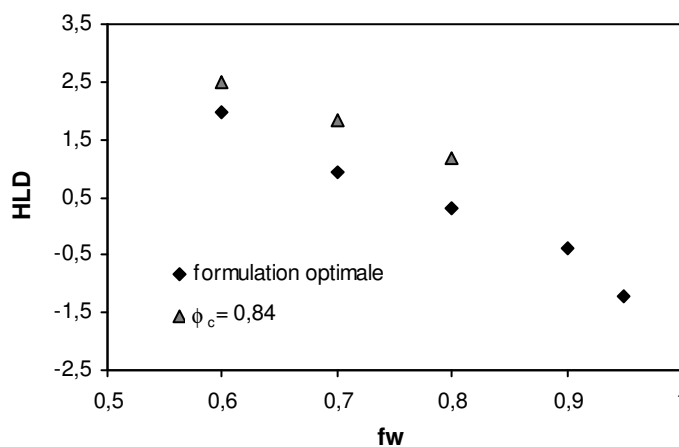


Figure IV-9 : *HLD des systèmes présentant la même valeur ϕ_c expérimentale (0,84), en fonction de f_w*

IV.5.2. TEMPS D'INVERSION

La variation du temps d'inversion avec la formulation globale a aussi été étudiée pour différents fw. La Figure IV-10 montre que la tendance est la même pour les trois valeurs de fw examinées. En premier lieu, il y a diminution du temps d'inversion avec la valeur de HLD jusqu'à une valeur où la tendance est renversée, le temps d'inversion augmentant lorsque le HLD diminue.

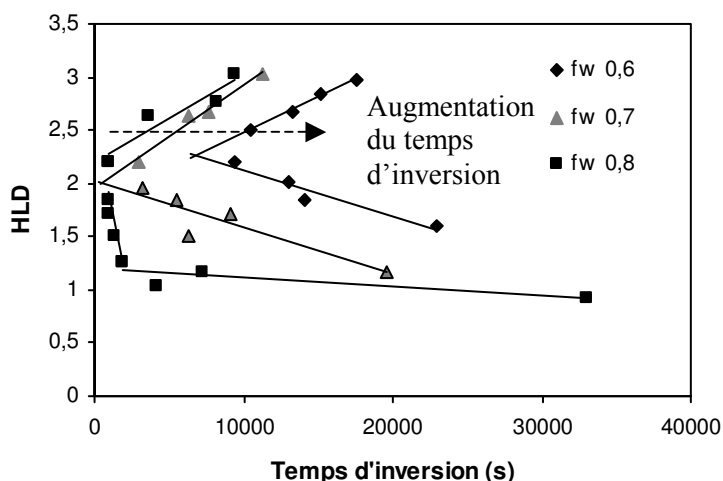


Figure IV-10 : Influence du HLD et de fw sur le temps d'inversion

À HLD constant, le temps d'inversion augmente lorsque fw diminue, comme indiquée par la ligne pointillée sur la Figure IV-10. L'augmentation du temps d'inversion obéit d'abord à l'accroissement de ϕ_c (Figure IV-7), qui augmente le temps d'agitation et de mélange nécessaire pour remplir les gouttes d'huile et atteindre la valeur critique. Mais elle obéit aussi au fait que le processus d'inclusion et remplissage des gouttes d'huile par formation de gouttelettes d'eau à partir de la phase externe aqueuse est affecté par le changement indirect de la formulation du système avec le fw. Quand le fw diminue, l'hydrophilie du film interfacial des systèmes formulés au même HLD (1,84) croît, et le processus d'inclusion devient de plus en plus difficile. Ceci correspond à l'effet de la formulation indiqué à fw fixé sur la Figure IV-5, quand la valeur du HLD du système s'approche de la formulation optimale.

Le temps d'inversion observé pour l'expérience à fw = 0,8 et HLD = 0,92, est particulièrement long ; ceci provient du fait que cette formulation est très proche de celles qui produisent des systèmes triphasiques, associés à des émulsions extrêmement instables, ce qui augmente considérablement le temps d'agitation nécessaire pour atteindre la valeur appropriée de ϕ_c .

Il est aussi intéressant de comparer le changement du minimum de temps d'inversion avec le changement de fw. Si la formulation du film interfacial devient de plus en plus lipophile avec le fw, la formulation (HLD) correspondant au minimum du temps d'inversion est sensée diminuer aussi, comme la formulation optimale et la fraction de phase dispersée critique avec le rapport eau/huile.

Cette diminution peut être observée pour $fw = 0,6$ et $0,7$. Pour $fw = 0,6$, le HLD global correspondant au temps d'inversion minimum est 2,28 (extrapolation des droites indiquées sur la figure précédente) ; pour $fw = 0,7$, le minimum correspond à une valeur voisine de $HLD = 2$. Pour $fw = 0,8$ l'estimation précise du minimum n'est pas possible, cependant il est situé à des valeurs de HLD entre 1,71 et 2,2.

L'effet apparent de fw sur le temps d'inversion présenté dans cette section semble contraire à celui décrit dans le chapitre exposant les résultats préliminaires : l'augmentation du temps d'inversion avec fw, en raison de la diminution de la quantité de phase interne et de l'augmentation de la fraction de phase aqueuse incluse, sous forme de gouttelettes, nécessaire pour déclencher l'inversion. Toutefois, cette différence de comportement peut être attribuée au changement de la formulation du système avec fw et au changement notable résultant pour ϕ_c .

IV.6. FRACTIONS DE PHASES AQUEUSES ÉLEVÉES. PROPAGATION DE L'INVERSION

Quand des fractions élevées de phase aqueuse ont été utilisées dans l'étude de faisabilité de processus d'inversion de phase par agitation de systèmes anormaux, sans addition de phase interne, nous avons observé qu'une fois l'inversion déclenchée, la propagation de l'inversion n'était pas immédiate, et qu'un certain temps d'agitation et de mélange était nécessaire pour inverser complètement et homogénéiser le système. Nous avons donc décidé d'étudier en détail ce phénomène, en utilisant un système où aucune formation de cristaux liquides n'a lieu.

IV.6.1. MÉCANISME D'INVERSION

Les résultats des suivis conductimétrique et rhéologique d'une émulsion contenant 90% de phase aqueuse ($fw = 0,9$) sont présentés Figure IV-11. Dès le début de l'expérience, la conductivité du système diminue, suggérant le remplissage des gouttes d'huile par des gouttelettes provenant de la phase aqueuse externe ; au bout de 1000 s, la conductivité diminue alors plus rapidement, conséquence de l'augmentation de la fraction de phase aqueuse interne (et de la probabilité de collision et emprisonnement de phase externe dans la

phase interne) et de la migration des surfactifs aux interfaces. Cette augmentation de la fraction de phase interne est confirmée par l'augmentation de la viscosité du système sous agitation.

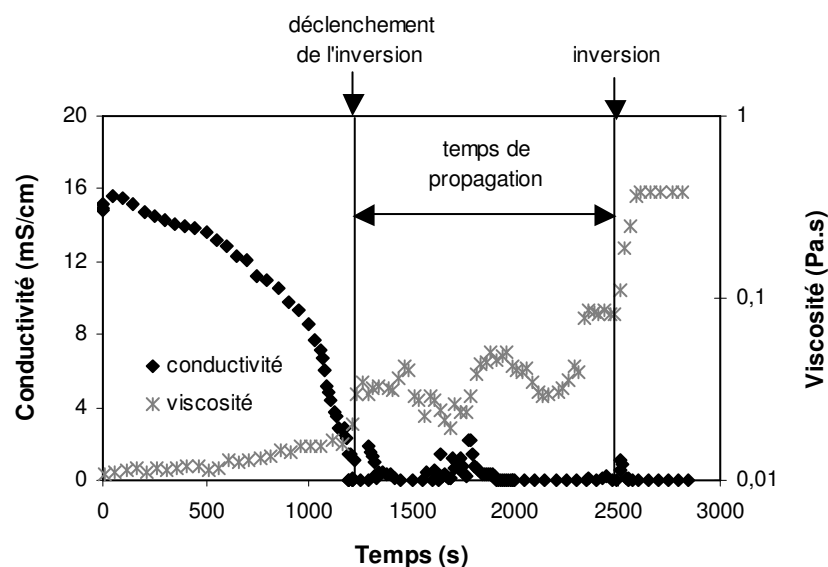


Figure IV-11 : Suivis conductimétrique et rhéologique d'un système à fw 0,9

À 1200 s, la conductivité devient brusquement essentiellement « nulle » et simultanément la viscosité augmente rapidement, ce qui est symptomatique du déclenchement de l'inversion. Mais l'émulsion ne s'inverse pas complètement, et il y a formation d'une « pâte » très visqueuse dans la partie centrale du réacteur, qui persiste environ 1300 s. Parallèlement la viscosité augmente lentement et de façon irrégulière, témoignent d'une propagation de l'inversion, avec des irrégularités dans la mesure de la conductivité de l'émulsion (hétérogénéité du système).

Finalement, la viscosité de l'émulsion augmente de façon brusque, indiquant l'inversion complète de l'émulsion. Cette inversion est corroborée par le changement d'état physique de l'émulsion : elle devient homogène et fluide dans le rhéo-réacteur. Après inversion, la valeur de la conductivité devient constante (0,1 μ S/cm). Toutefois, le capteur de couple du rhéomètre ne permet pas de mesurer la viscosité du système (la valeur affichée sur le graphique correspond à la valeur maximale mesurable par le capteur utilisé).

Compte tenu de ces résultats, nous avons décidé de définir un temps de déclenchement et un temps de propagation :

i) **Temps du déclenchement** : Il correspond au temps où l'inversion commence dans une zone du réacteur. Il est repéré à l'aide de la mesure de viscosité, qui est une mesure globale du

système et non par la conductivité, qui correspond à une mesure locale. Ce temps est équivalent au temps d'inversion pour les systèmes où la propagation de l'inversion peut être considérée comme immédiate.

ii) **Temps de propagation** : C'est le temps passé entre le déclenchement de l'inversion et l'inversion totale du système, repérée par le changement brusque de la viscosité et confirmée par le changement de la morphologie (état physique) de l'émulsion (observation visuelle).

Pour que l'inversion d'une émulsion ait lieu, trois conditions doivent être remplies. Tout d'abord, les films interfaciaux externes (H/E) doivent se casser pour libérer les gouttelettes d'eau interne. Ceci doit se passer en un (ou quelques) points de l'émulsion qui servent de point de départ à la propagation de l'inversion à tout le système. En même temps, les gouttelettes libérées doivent être dispersées dans la nouvelle phase externe (phase huileuse) et de nouvelles gouttes d'eau doivent être formées avec la phase aqueuse qui était auparavant la phase externe du système e/H/E. La propagation de l'émulsion dépend donc de l'efficacité du système d'agitation pour satisfaire ces trois conditions. Le fait que la propagation de l'inversion soit particulièrement lente pour une fraction aqueuse élevée peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité du système quand les gouttelettes internes sont libérées. Comme la fraction de phase aqueuse est plus élevée, la fraction de phase interne après l'inversion est aussi plus grande, ce qui produit une augmentation de la viscosité du système après le déclenchement de l'inversion et diminue l'efficacité du système d'agitation.

Pendant ce temps de propagation, deux morphologies différentes coexistent. Une émulsion e/H concentrée, qui correspondrait à la « pâte » observée, et un système e/H/E non encore inversé, où les films interfaciaux extérieurs H/E (Figure IV-12) se cassent peu à peu en libérant progressivement les gouttelettes internes, expliquant l'augmentation graduelle de la viscosité.

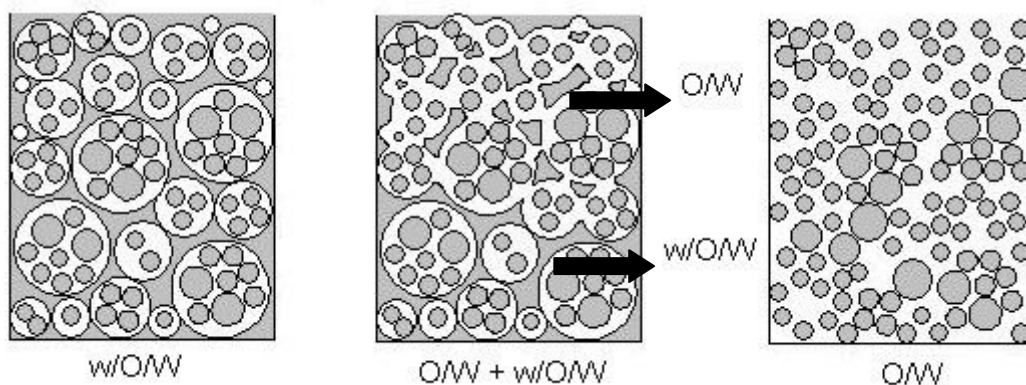


Figure IV-12 : Représentation de l'inversion de phase quand la propagation n'est pas immédiate

IV.6.2. REPRODUCTIBILITÉ DU TEMPS DE PROPAGATION

Quatre inversions du même système et dans les mêmes conditions ont été réalisées (dont une correspond à celle qui est présentée Figure IV-11) pour tester la reproductibilité du temps de propagation de l'inversion. La Figure IV-13 montre les suivis viscosimétriques des expériences en prenant comme temps zéro le déclenchement de l'inversion.

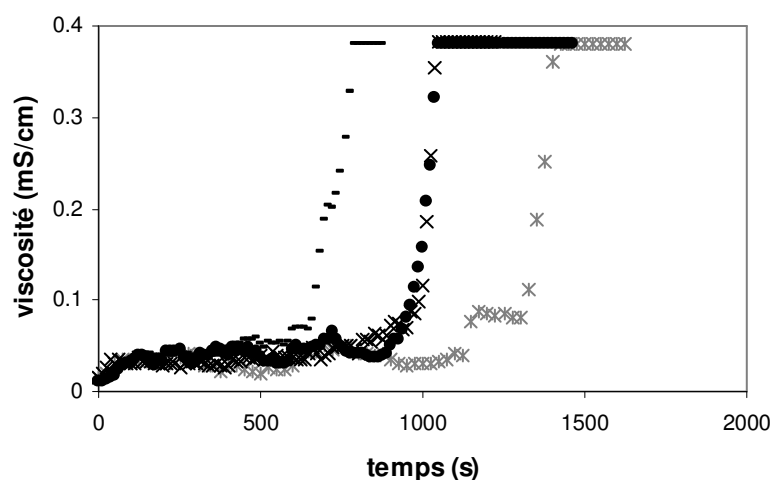


Figure IV-13 : Reproductibilité du temps de propagation des émulsions. $fw = 0,9$, $HLD = 1,84$

Elle montre que le comportement de la viscosité des systèmes après le déclenchement de l'inversion est similaire. Elle augmente au début, puis devient irrégulière, tout en augmentant peu à peu, pour finalement augmenter de façon importante et brusque à l'inversion. Des différences importantes apparaissent dans la valeur du temps de propagation : le coefficient de variation (CV), défini comme l'écart type divisé par la moyenne, est de 24% pour toutes les expériences confondues. Si seulement les trois premières sont considérées (la quatrième ayant été effectuée dans une autre campagne d'expériences), le CV est de 16%. Même si cette erreur est élevée, elle peut s'expliquer par le caractère catastrophique du processus d'inversion.

IV.6.3. EFFET DE LA FORMULATION

Des expériences où varie la formulation globale du système ont été effectuées pour des fractions de phase aqueuses élevées ($fw = 0,85$, $0,9$ et $0,95$), afin de déterminer sur la carte formulation-composition, la zone où l'inversion ne se produit pas par propagation immédiate. Pour une fraction de phase aqueuse fixe, le temps de propagation dépend de la formulation globale du système, et diminue quand la formulation s'approche de la formulation optimale. Les résultats pour $fw = 0,9$ sont présentés sur la Figure IV-14. Pour les autres fractions de

phase aqueuse, la tendance est la même et les résultats sont donnés au chapitre VII.

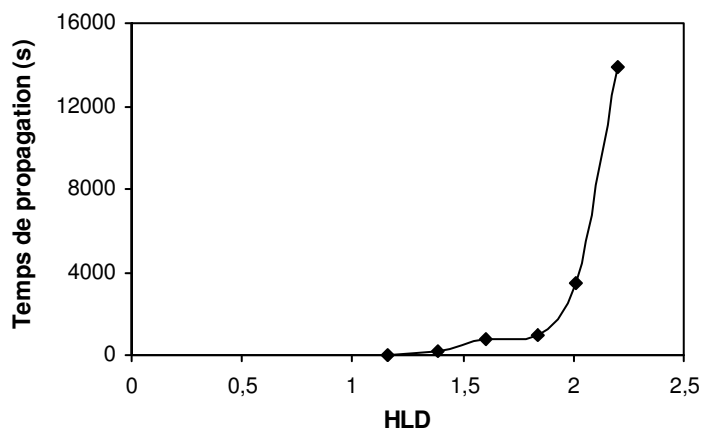


Figure IV-14 : Influence du HLD sur le temps de propagation de l'inversion. $f_w = 0,9$

La diminution du temps de propagation, lorsque la formulation globale s'approche de la formulation optimale, peut être attribuée à la diminution de la tension interfaciale du système. Cet effet améliore l'efficacité de l'agitation en permettant de mieux mélanger le système, de disperser les gouttelettes de phase aqueuse libérées et de former de nouvelles gouttes de phase aqueuse. De plus, le rapprochement du système de la formulation optimale augmente la stabilité des gouttes d'huile, qui peuvent être mieux remplies, augmentant ainsi la fraction de phase interne au moment du déclenchement de l'inversion et facilitant sa propagation.

La diminution de la tension interfaciale du système utilisé avec la diminution de HLD n'a pas pu être mesurée, parce que les valeurs sont trop faibles pour être déterminées avec les appareils disponibles au laboratoire. Cependant, cette diminution est un phénomène déjà décrit et connu dans la littérature par Cayias et al.(1977), Doe et al. (1977) et Anton et Salager (1986). Salager, la schématise comme suit (Figure IV-15) :

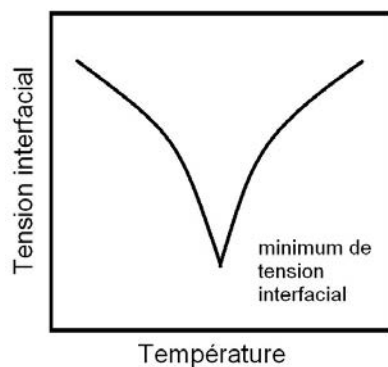


Figure IV-15 : Variation typique de la tension interfaciale de systèmes eau-huile-surfactif avec le changement de la formulation. (d'après Salager, 2000^b)

IV.6.4. EFFETS COMBINÉS DE LA FORMULATION ET DE LA FRACTION DE PHASE AQUEUSE

Le temps de propagation de l'inversion n'est pas seulement influencé par la formulation globale du système, mais aussi par la fraction de phase aqueuse (fw). La Figure IV-16 montre que le HLD correspondant au temps de propagation nul, c'est-à-dire l'inversion immédiate de l'émulsion, diminue lorsque fw augmente. Cette diminution du HLD avec l'augmentation de fw est plus marquée que celle de la formulation optimale avec le fw. Ceci révèle une influence du changement de fw du système sur le temps de propagation.

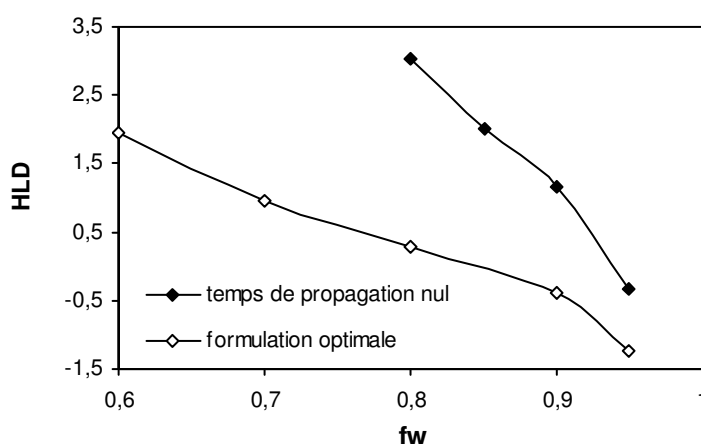


Figure IV-16 : HLD requis pour que l'inversion soit immédiate

Une explication peut être avancée : au moment de l'inversion, il est nécessaire de casser les films aqueux (la phase externe) qui entourent les gouttes d'huile (Figure IV-17). Des gouttelettes d'eau sont libérées et, pour propager l'inversion, il faut à la fois homogénéiser le système et former des gouttes d'eau à partir de la phase eau qui était auparavant la phase continue de l'émulsion multiple. Si le déclenchement de l'inversion a lieu à la même proportion de phase interne effective, le degré de normalité (introduit dans le chapitre III), et en conséquence la viscosité de l'émulsion interne e/H (libérée au moment de l'inversion) augmente avec fw. L'augmentation du temps de propagation résulte donc de la diminution d'efficacité de l'agitation et de la recirculation dans le système dues à l'augmentation de sa viscosité.

Pour comparer la propagation à différentes valeurs de fw, la viscosité des systèmes possédant le même HLD (1,84) est reportée sur la Figure IV-18 en fonction du temps d'agitation. Pour fw = 0,85, la propagation de l'inversion est considérée ici comme immédiate, elle passe d'une viscosité de 0,027 à une viscosité de 0,238 en 50 secondes, sans qu'à aucun moment la viscosité ne se stabilise (dans les intervalles de mesure du rhéomètre). À fw = 0,9, l'inversion

est déclenchée, avec un temps de propagation d'environ 1300 secondes. Finalement, à $fw = 0,925$ et $fw = 0,95$, même si l'inversion est déclenchée à 2900 et 2300 secondes respectivement, l'inversion n'est pas complète dans l'intervalle de temps étudié. Les données sont toutefois suffisantes pour montrer que la viscosité atteinte par l'émulsion après le déclenchement de l'inversion, diminue quand fw augmente, ce qui permet d'avancer que la quantité d'émulsion inversée au moment du déclenchement dépend de la fraction fw , et diminue quand celle-ci augmente.

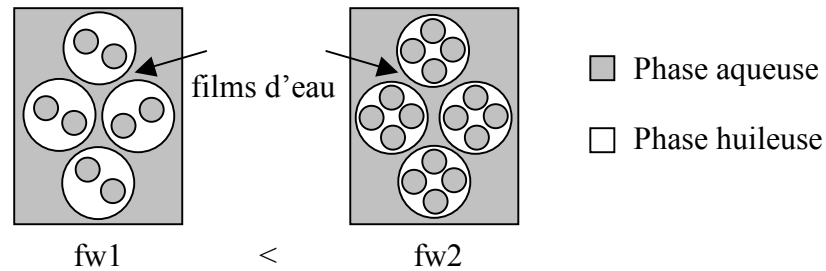


Figure IV-17 : Représentation simplifiée des émulsions multiples à la même fraction de phase dispersée mais avec des valeurs totales différentes de fw

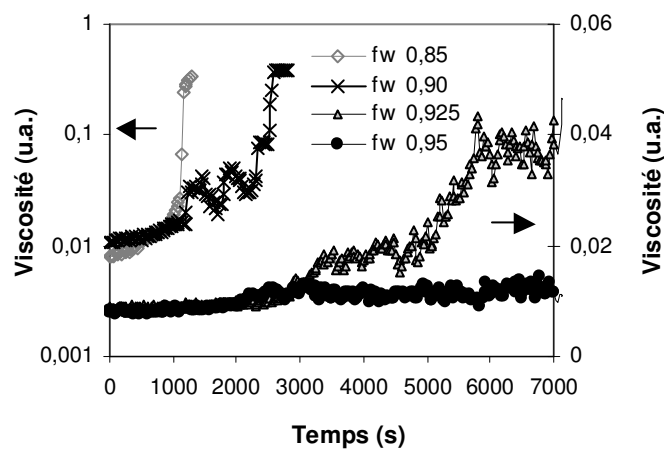


Figure IV-18 : Viscosité des systèmes sous agitation contenant le même HLD (1,84) mais des valeurs fw différentes

IV.7. FORMULATION AVEC UN SEUL SURFACTIF

Dans cette partie du travail, le processus d'inversion de phase par agitation est étudié sur des systèmes contenant un seul surfactif, en utilisant une fraction élevée de phase aqueuse ($fw = 0,95$). Il s'agit de savoir si c'est la formulation globale du système (HLD) qui est déterminante dans le processus, ou si c'est la présence de deux surfactifs, chacun stabilisant

une interface différente, qui est indispensable pour promouvoir le processus d'inclusion et d'inversion de phase. En effet, si les deux surfactifs agissent séparément, le plus lipophile stabilise les gouttelettes d'eau dans les gouttes d'huile (inclusion), et le plus hydrophile, stabilise l'émulsion externe, ce permet de réduire le phénomène d'échappement des gouttelettes.

Nous avons observé que, quand un seul surfactif est utilisé, même s'il s'agit d'un surfactif commercial qui est un mélange d'espèces, les zones anormales de la carte formulation – composition où les émulsions multiples peuvent être formées, deviennent plus étroites. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas de molécules stabilisant, en même temps, les deux interfaces de l'émulsion multiple. En conséquence, le domaine de fractions aqueuses dans lesquelles il est possible de produire une inversion de phase par agitation, est assez étroit, et les valeurs de fractions aqueuses sont élevées. Ceci résulte en des temps de propagation de l'inversion importants, et en l'impossibilité d'utiliser les valeurs de conductivité après le déclenchement de l'inversion. Cependant, grâce à des suivis viscosimétriques, il est possible d'étudier l'influence de la formulation globale du système sur le temps de déclenchement et d'inversion des émulsions.

IV.7.1. PROTOCOLE OPÉRATOIRE ET SYSTÈMES UTILISÉS

Des surfactifs non ioniques éthoxylés ont été choisis parce que leur affinité hydrophile-lipophile peut être modifiée (et quantifiée) en jouant sur la température du système, sans changer le type de molécule utilisé. Afin de pouvoir étudier le même intervalle de HLD que dans la section précédente, deux nonylphenyls éthoxylés, l'Igepal CO-520 (EON = 5) et l'Igepal CO-210 (EON = 2) ont été utilisés séparément. Avec l'Igepal CO-520, des HLD inférieurs à 2,66, ont été atteints à des températures entre 39 et 60 °C. Pour des valeurs du HLD supérieures, la température nécessaire devient trop élevée, et des phénomènes d'évaporation apparaissent. Pour cette raison, nous avons utilisé un surfactif plus lipophile, l'Igepal CO-210 (EON = 2), qui, à 25 °C, présente un HLD de 3,12.

La concentration totale de surfactif est réduite (par rapport à la section précédente) à 1% pour élargir la zone C⁺ (où les émulsions anormales se produisent) et pour pouvoir travailler aux proportions de phase aqueuse les plus basses possibles. L'élargissement de cette zone est possible en réduisant la largeur de la zone normale, laquelle dépend de la concentration en surfactif (Salager, 2000).

Comme, dans cette partie du travail, les changements de formulation sont produits par la variation de la température du système, les expériences ont été réalisées sans addition d'alcool, afin d'éviter son évaporation et l'éventuel changement de la formulation qui pourrait

en résulter.

La composition des systèmes utilisés est détaillée dans le Tableau IV-4, et les HLD correspondants aux températures de travail sont présentés dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-4 : Composition des systèmes utilisés

Type de Surfactant	Conc. surfactif	Phase Aqueuse	Phase Huileuse	Alcool	fw
Igepal CO-520 (5 EON) Igepal CO-210 (2 EON)	1% p/v	Saumure 1% p/v	Kérosène ACN = 10	-	0,95

Tableau IV-5 : HLD des systèmes étudiés correspondants aux températures utilisées, calculés en utilisant la méthode HLD

HLD	Igepal CO	T (°C)
0,98	520	39,1
1,34	520	45,1
1,64	520	50,1
2,26	520	60,5
3,12	210	24,8
4,32	210	44,9

Les systèmes sont soumis au même protocole d'agitation continue, comme décrit dans la section II.2.1. Les phases huileuses et aqueuses sont préparées séparément la veille des expériences, mais comme un seul surfactif lipophile est utilisé, il est ajouté à la phase huileuse. Les systèmes sont placés dans un bain thermostaté, à la température à laquelle l'expérience aura lieu. Les systèmes sont mis en contact et pré-émulsionnés pendant 20 s (au lieu de 40 s.), pour éviter l'inversion de l'émulsion durant la pré-émulsification, car les temps de déclenchement des inversions dans cette partie sont très courts pour certaines valeurs de HLD. Les conditions d'agitation sont identiques : un Ultra-Turrax® tournant à 8000 rpm pour la pré-émulsification et, dans le « rhéo-réacteur », une ancre tournant à 200 s^{-1} et un Ultra-Turrax® tournant à 9500 rpm. La température est maintenue constante.

La comparaison entre les systèmes comportant un ou deux surfactifs est possible parce que l'Igepal CO-520 et l'Igepal CO-210 peuvent être considérés (par rapport au mélange Igepal CO-630 / CO-210 utilisé dans la section précédente) comme des produits purs, tout au moins en première approximation ; en effet, leur distribution en groupes oxyde d'éthylène (issue du

mécanisme de polycondensation) correspond à une distribution de Poisson (Schick, 1967), et les monomères ayant des affinités très marquées envers une des deux phases ne sont pas présents en proportion très importante. Ainsi, la polydispersité du système avec un seul surfactif est beaucoup moins marquée que pour le système avec deux surfactifs, où une bimodalité claire pour les valeurs de EON (2 et de 9) doit exister.

IV.7.2. TEMPS DE DÉCLENCHEMENT ET DE PROPAGATION DE L'INVERSION

Les expériences d'inversion de phase ayant été réalisées à $fw = 0,95$, la propagation de l'inversion ne se produit pas instantanément et nous observons un temps de propagation de l'inversion notable. Pendant la propagation, les mesures de conductivité deviennent irrégulières, compte tenu de l'hétérogénéité du système, et elles ne peuvent donc pas être utilisées pour calculer de façon fiable la fraction de phase dispersée. Pour cette raison, dans cette partie, nous discuterons les résultats en fonction du temps du déclenchement de l'inversion (indiqué par une discontinuité de la viscosité) qui serait équivalent au temps d'inversion si l'agitation était efficace. La Figure IV-19 montre le temps d'agitation-mélange nécessaire pour déclencher l'inversion de phase.

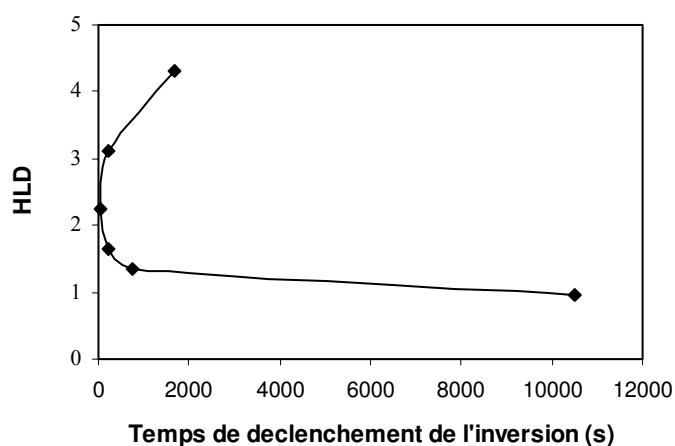


Figure IV-19 : Influence de la formulation du système sur le temps d'agitation et de mélange nécessaire pour déclencher l'inversion de phase

Comme dans le cas où deux surfactifs sont utilisés, le temps nécessaire pour déclencher l'inversion (qui correspond au temps d'inversion) présente deux tendances différentes lorsque le HLD diminue : il décroît en premier lieu puis augmente.

Quand le HLD est élevé, la stabilisation de l'émulsion interne e/H est favorisée, mais comme l'émulsion (externe) H/E des gouttes mères n'est pas stabilisée, l'échappement des

gouttelettes formées doit être considérable. De plus, si l'émulsion de gouttes d'huile n'est pas du tout stabilisée, le remplissage de celles-ci par des gouttelettes d'eau n'est probablement pas possible. Pour un HLD trop élevé, il faut aussi prendre en compte le fait que la molécule amphiphile préfère migrer vers la phase huileuse, plutôt que de se placer à l'interface et assumer un rôle stabilisateur pour l'émulsion.

Quand le HLD diminue, la stabilité de l'émulsion de gouttes d'huile mères est moins mauvaise, et les gouttelettes d'eau peuvent être formées par l'action du surfactif globalement lipophile, en augmentant le volume de phase interne et en déclenchant l'inversion plus rapidement.

Quand le HLD continue de diminuer, la formation de gouttelettes de phase aqueuse est de moins en moins favorisée parce que l'affinité du surfactif pour la phase huile diminue, ce qui revient à dire que son affinité relative pour la phase aqueuse augmente. L'émulsion H/E devienne moins instable alors que l'émulsion e/H perd de sa stabilité. En conséquence, le temps nécessaire pour remplir les gouttes d'huile augmente, en arrivant éventuellement à une valeur de HLD où les gouttes ne se remplissent plus, soit parce que l'affinité ne favorise plus la formation d'émulsion e/H, soit parce que la tension interfaciale est si faible que le système devient très instable et les gouttes d'huile se forment, se déforment et coalescent rapidement en augmentant l'échappement des éventuelles gouttelettes d'eau qui s'y trouvent.

Le fait que la tendance trouvée soit la même que pour les systèmes à deux surfactifs confirme donc l'hypothèse que c'est le HLD global du système qui permet d'atteindre un temps minimum d'inversion, et non l'action conjuguée des deux surfactifs susceptibles de stabiliser chacun un type de morphologie différent. Ceci peut d'autant plus s'expliquer par le fait que les molécules de surfactifs sont animées d'un mouvement diffusionnel que s'opposerait à une éventuelle ségrégation, et il est donc normal de s'attendre à ce que les mélanges de surfactifs aux deux interfaces e/H et H/E soient tôt ou tard les mêmes, en particulier à l'équilibre. Cependant, l'utilisation de deux surfactifs est nécessaire pour pouvoir produire des émulsions moins concentrées en phase interne (fw moins élevés), grâce à l'effet d'élargissement des zones anormales, qui sont souvent très étroites quand un seul surfactif est utilisé.

Dans cette partie, comme lorsqu'un mélange de surfactifs est utilisé, nous confirmons l'effet du HLD global du système sur le temps de propagation de l'inversion. La Figure IV-20 montre que plus le HLD est faible, plus rapide est la propagation, jusqu'à l'atteinte d'une valeur où la propagation de l'inversion est pratiquement immédiate. Pour des HLD de 4,32 et 3,12, même si le déclenchement de l'inversion a lieu, la propagation de l'inversion ne se produit pas, pendant le temps d'agitation de nos expériences, à savoir environ 20000 s (non représentée dans le graphique), mais le temps maximum utilisé est suffisant pour montrer que le temps de propagation augmente avec le HLD.

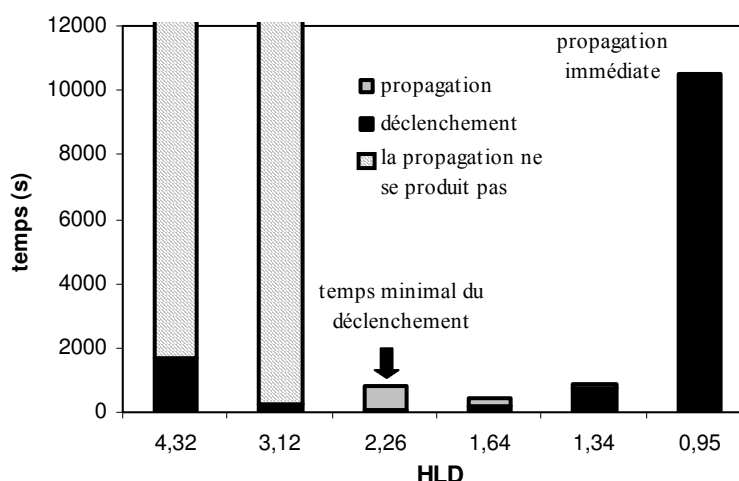


Figure IV-20 : Temps de déclenchement et de propagation de l'inversion en fonction du HLD global du système

IV.8. CARACTÉRISATIONS DES ÉMULSIONS APRÈS INVERSION

Les propriétés des émulsions E/H formées par le processus d'inversion de phase catastrophique, sont étudiées dans cette section, afin de déterminer comment la formulation globale du système affecte les propriétés des systèmes, à savoir les propriétés rhéologiques et la stabilité.

IV.8.1. PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

Les rhéogrammes visqueux et les spectres mécaniques (obtenus dans le domaine de viscoélasticité linéaire préalablement déterminé pour chaque cas) des émulsions formées à $fw = 0,7$, pour différentes formulation globales, sont présentés Figure IV-21 et Figure IV-23.

Pour des valeurs de HLD comprises entre 1,16 et 2,64, les rhéogrammes visqueux sont sensiblement les mêmes et témoignent d'un comportement non-newtonien rhéofluidifiant classique de phase dispersée de 0,7. Sur la plage de vitesse de cisaillement utilisée, aucune tendance de comportement viscoplastique (fluide à seuil ou de Bingham) ne se manifeste, ce qui peut s'expliquer pour une valeur de $fw = 0,7$ par l'existence d'une certaine polydispersité des taille des gouttes.

Pour $HLD = 3,03$, le rhéogramme visqueux est fondamentalement différent et correspond essentiellement à un comportement Newtonien, nettement moins visqueux que pour les autres valeurs de HLD.

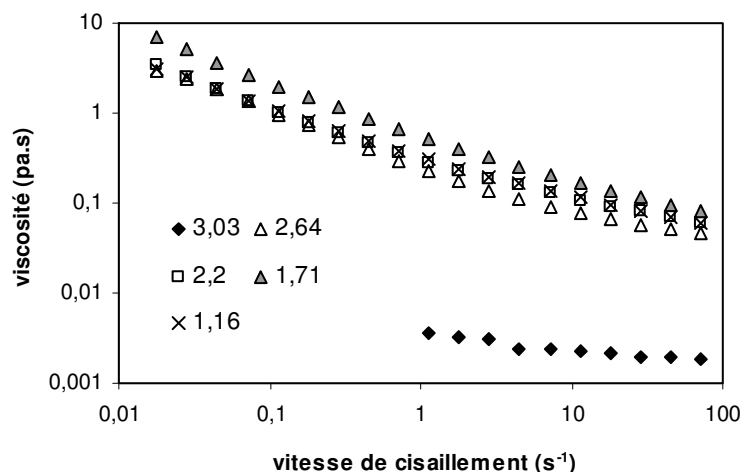


Figure IV-21 : Rhéogrammes des émulsions contenant 70% de phase interne en fonction de la formulation (HLD) du système

Cette variation de comportement visqueux et de niveau de viscosité en fonction du HLD peut s'expliquer par l'évolution (schématique) de la taille moyenne des gouttes d'émulsions en s'écartant de la formulation optimale (correspondant pour ce système à une valeur de HLD égale à 0,95). La Figure IV-22 se propose de comparer d'une façon qualitative le schéma de la taille de goutte (Salager, 2000^b), avec la viscosité des émulsions, extraites de la Figure IV-23, pour une vitesse de cisaillement donnée (1,14 s⁻¹). Pour cette raison, l'échelle de viscosité est mise à l'inverse.

Comme illustrée par la figure, l'allure de la viscosité des émulsions suit le changement qualitative de la taille de gouttes avec la formulation du système. D'abord une augmentation de la viscosité (correspondant à la diminution de la taille des gouttes) en s'éloignant de la formulation optimale, puis une diminution de la viscosité (correspondant à l'augmentation de la taille des gouttes) quand le HLD du système continue de s'éloigner de la formulation optimale. Ainsi, à cette fraction volumique ($\phi_v = 0,7$), la formation de grosses gouttes (à côté des gouttes beaucoup plus petites), ou d'une taille moyenne plus élevée, peut expliquer le brusque changement de comportement visqueux et de viscosité observé entre HLD = 2,64 et HLD = 3,03.

L'évolution de la taille de goutte avec la formulation a été corroborée de façon détaillée par Tolosa et al., (2006) dans le cas d'un système stabilisé par des nonylphénols éthoxylés.

Les spectres mécaniques correspondant à ces émulsions, montrés Figure IV-23, apportent des informations complémentaires, à savoir que, compte tenu de l'évolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') avec la fréquence et du fait que les deux modules sont très peu différents ($G' \approx G'' \propto \omega^{0,25 \text{ à } 0,3}$), les systèmes montrent un comportement de type « gel

faible », exception faite bien entendu du système ayant un HLD de 3,03 pour lequel les valeurs des modules sont très faibles pour être exploitées de façon satisfaisante.

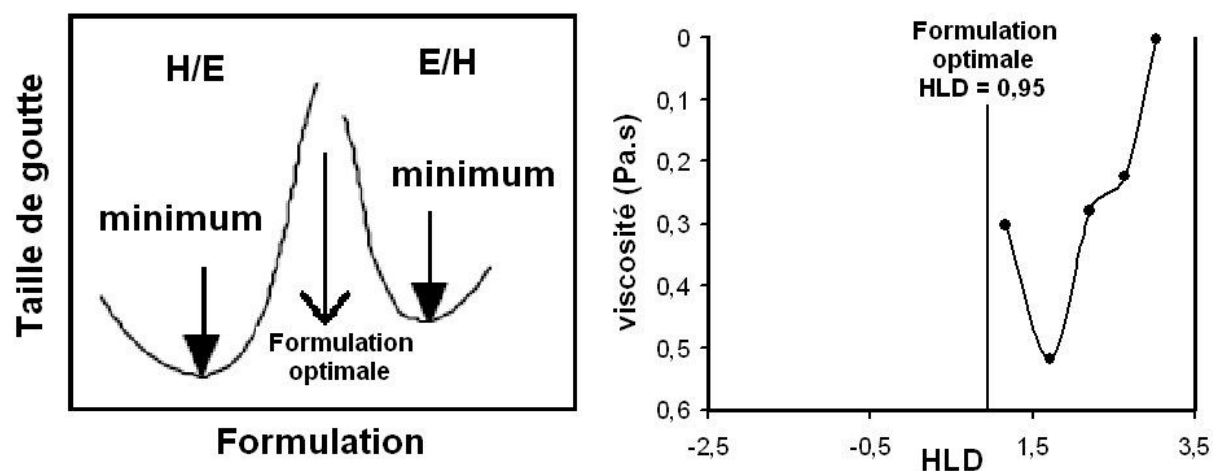


Figure IV-22 : Comparaison du schéma de la taille de gouttes en fonction de la formulation, proposé par Salager (2000^b) avec les valeurs expérimentales de viscosité en fonction du HLD

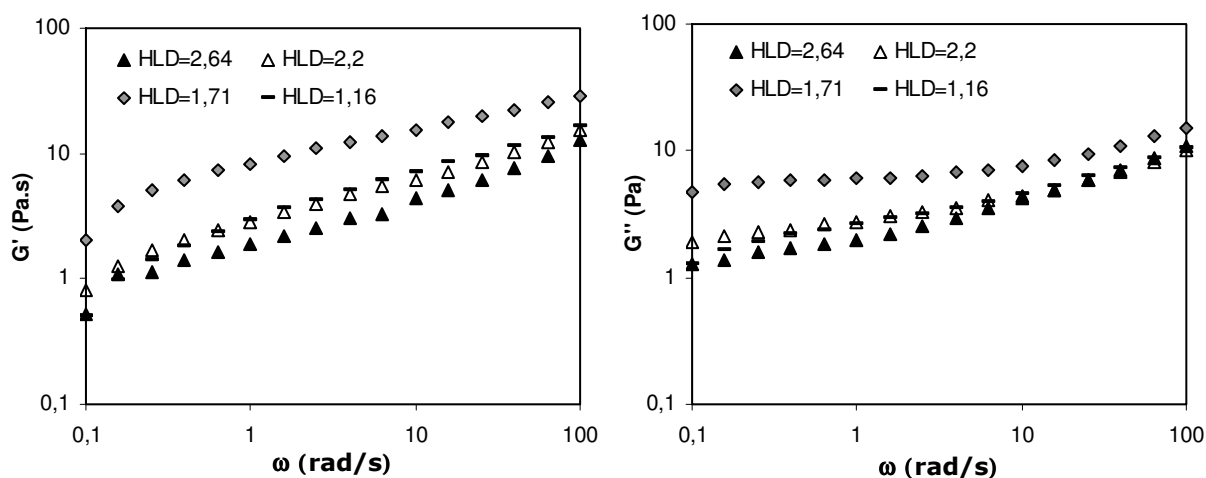


Figure IV-23 : Balayage en fréquence des émulsions contenant 70% de phase interne en fonction de la formulation du système

Afin de comparer les propriétés rhéologiques des émulsions préparées à des fractions de phase aqueuse différentes, les résultats pour $fw = 0,8$ sont présentés Figure IV-24 et Figure IV-25.

Les rhéogrammes visqueux montrent que pour toutes les valeurs de HLD examinées, le comportement visqueux est non-newtonien, et le niveau de viscosité augmente d'au moins un ordre de grandeur, quelle que soit la vitesse de cisaillement, par rapport au cas $fw = 0,7$. Cette

augmentation significative de la viscosité avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée n'est évidemment pas surprenante (Sherman, 1958).

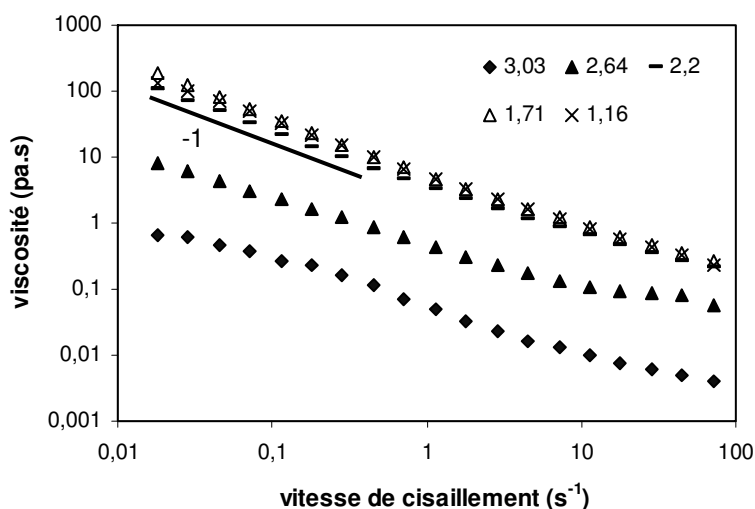


Figure IV-24 : Rhéogrammes des émulsions contenant 80% de phase interne en fonction de la formulation du système

Là encore, nous observons une évolution de la viscosité avec la valeur de HLD qui peut s'expliquer par une évolution de la taille moyenne des gouttes, similaire à celle illustrée Figure IV-22. Dans le cas où $fw = 0,8$, il y a peu de variation de taille pour les valeurs de HLD entre 1,16 et 2,2. Les similitudes observées, nettes pour HLD = 2,64 et encore plus pour HLD = 3,03, peuvent être associées à la formation de grosses gouttes de phase dispersée.

Pour les valeurs de HLD comprises entre 1,16 et 2,2, et pour les faibles valeurs de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma} < 0,1 \text{ s}^{-1}$), le rhéogramme visqueux montre un comportement de type fluide à seuil. Ce comportement n'est pas anormal pour de telles valeurs de fractions volumiques de phase dispersée et est à relier avec les informations que fournissent les spectres mécaniques des émulsions correspondantes (Figure IV-25).

Pour ces valeurs de HLD, les modules élastiques (G') et visqueux (G'') sont essentiellement indépendants de la fréquence et le module élastique est nettement plus élevé que le module visqueux. Ceci est représentatif d'un état de forte structuration du système, qui peut être qualifié de type « gel fort ».

Pour les deux autres valeurs de HLD examinées, l'état de structuration est beaucoup moindre et est équivalent à celui déjà évoqué pour $fw = 0,7$.

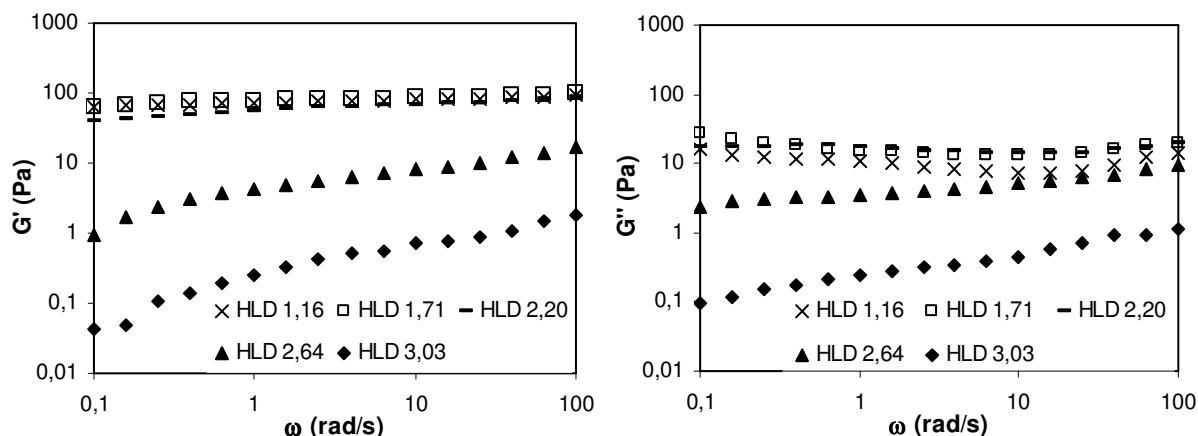


Figure IV-25 : Balayage en déformation des émulsions contenant 80% de phase interne en fonction de la formulation du système

IV.8.2. STABILITÉ

La stabilité des émulsions E/H finales, préparées à $fw = 0,8$, a été déterminée en mesurant le volume de phase aqueuse interne séparé au cours du temps. La Figure IV-26 montre les tendances obtenues pour des émulsions préparées à différentes formulations globales (HLD). Les émulsions correspondant à $HLD = 3,03$ et $HLD = 2,64$ se séparent rapidement. Dans le premier cas, la phase aqueuse interne est complètement séparée après 19 h (ce qui correspond à la première mesure faite), et dans le deuxième cas, la moitié de la phase aqueuse est séparée après 5 hr.

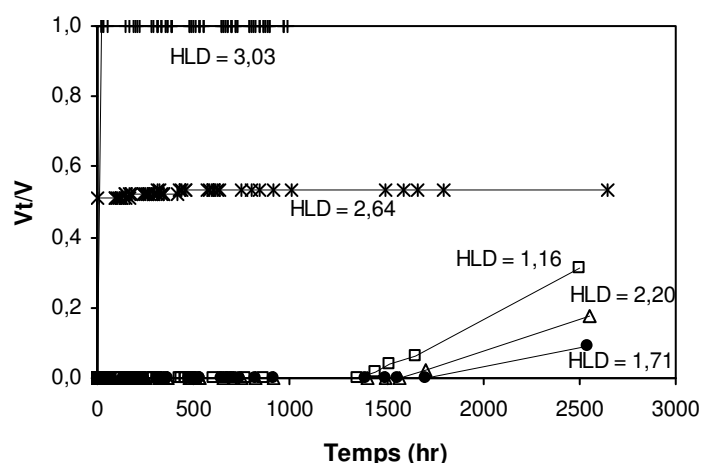


Figure IV-26 : Fraction volumique de phase aqueuse séparée au cours du temps pour des émulsions E/H préparées à $fw = 0,8$ et à différentes formulations globales

Les systèmes préparés à $HLD = 2,20$, $1,71$ et $1,16$ se comportent différemment des deux cas précédents, mais de façon similaire entre eux. La phase aqueuse ne commence à se séparer qu'à partir d'environ 1500 h (2 mois). Cependant, dès les premiers jours, une séparation de la phase huileuse externe apparaît dans la partie supérieure du tube gradué, résultant probablement de la sédimentation des gouttes d'eau.

Pour des valeurs de HLD diminuant de $3,03$ et $1,71$, la fraction de phase aqueuse séparée à un temps donné diminue. En effet, aux valeurs élevées de HLD ($3,03$ et $2,20$), il n'y a essentiellement que du surfactif lipophile (Igepal CO-210) dont la trop grande solubilité dans l'huile ne le rend que très peu apte à s'adsorber à l'interface et donc à stabiliser l'émulsion. Ceci est en accord avec la quasi inexistence de la zone A^+ (émulsions E/H) de la carte formulation-composition (Figure IV-1).

Ce phénomène de déstabilisation des émulsions lorsque les molécules amphiphiles deviennent très ou plutôt trop, lipophiles ou hydrophiles, s'il est attendu, n'est en fait que très peu décrit dans la littérature (Miñana-Pérez et al., 1986 et Antón et Salager, 1986), du fait du faible intérêt de ces produits qui ne sont pratiquement plus des surfactifs.

Lorsque le HLD diminue, le EON des surfactifs augmente et ceux-ci deviennent plus aptes à s'adsorber à l'interface pour stabiliser les émulsions. Cependant, cette tendance s'inverse aussi lorsque la fraction de surfactifs hydrophiles augmente beaucoup (HLD diminue à $1,16$) car la formulation globale est alors très proche de la formulation optimale à laquelle aucune émulsion n'est stable, en accord avec la phénoménologie générale (Figure IV-27) proposé par Salager (2000^b).

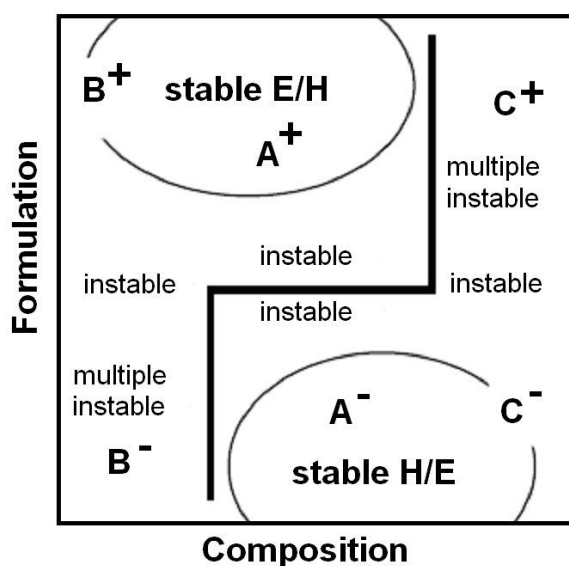


Figure IV-27 : Carte formulation-composition montrant les iso-contours de stabilité simplifiés. D'après Salager, 2000^b

Différents arguments permettent d'expliquer l'instabilité des émulsions préparées à la formulation optimale. Pour Antón et Salager (1986), c'est le piégeage dans la microémulsion du système triphasique de l'essentiel du surfactif qui empêche ce dernier de stabiliser la macroémulsion éventuellement formée par agitation. Hazlett et Schechter (1988) proposent que la coalescence de ces systèmes augmente par un mécanisme de percolation entre les gouttes. Kabalnov et Weers (1996), ont relié le taux de coalescence dans la région Winsor III, aux barrières énergétiques qui doit être vaincues par la coalescence des gouttes. En fin de compte, la notion de courbure naturelle produite par le surfactif reste toujours valable depuis que Langmuir a introduit sa théorie d'orientation des molécules à l'interface: à la formulation optimale, la courbure naturelle est nulle et en conséquence aucune émulsion (E/H ou H/E) ne peut être stabilisée.

En comparant les deux propriétés des émulsions étudiées dans cette section, nous observons une relation entre la stabilité et la viscosité des systèmes préparés. Les trois systèmes qui présentent une stabilité importante et similaire ($HLD = 2,20, 1,71$ et $1,16$) sont les trois systèmes dont la viscosité est la plus élevée. Les deux propriétés (la viscosité et la stabilité) diminuent avec l'augmentation du HLD , dans le domaine étudié. Ces résultats ont des origines qui ne peuvent pas être séparées. L'augmentation de l'adsorption du surfactif à l'interface (avec la diminution du HLD) augmente la stabilité des gouttes (jusqu'à une valeur de HLD proche de la formulation optimale, à partir de laquelle la stabilité diminue à nouveau). D'autre part, la viscosité des émulsions dépend de la taille des gouttes, et une diminution de celles-ci entraîne une augmentation de la viscosité de l'émulsion en raison de l'augmentation de l'aire interfaciale et des interactions entre les gouttes dispersées (Sherman, 1955).

IV.9. CONCLUSIONS

Quand l'inversion de phase est induite par agitation continue d'un système anormal H/E, dans la zone C^+ de la carte formulation-composition, la formulation globale du système influence les paramètres caractéristiques de ce type de processus : la fraction de phase dispersée critique, le temps nécessaire pour l'atteindre, ainsi que la cinétique d'inclusion des gouttelettes de phase externe.

La tendance générale trouvée, pour toutes les fractions de phase aqueuse étudiées, est que quand le HLD diminue en s'approchant de la formulation optimale, la fraction dispersée critique, à savoir le volume nécessaire de gouttelettes incluses pour déclencher l'inversion, augmente. Ce résultat est expliqué par l'augmentation du nombre des molécules de surfactif à l'interface externe H/E, et donc de la stabilité de l'interface externe de l'émulsion multiple.

En utilisant un mélange de deux surfactifs d'hydrophilies différentes, le temps d'inversion passe par un minimum en fonction du HLD global du système. Quand le HLD diminue à partir d'une valeur élevée (surfactif très lipophile), le temps d'inversion diminue en premier lieu puis augmente à l'approche de la formulation optimale. Ce renversement de tendance suggère l'existence de deux phénomènes opposés : d'une part, à HLD élevés, la formation de gouttelettes d'eau dans les gouttes d'huile est favorisée, mais la stabilité de l'émulsion externe H/E n'est pas suffisante pour empêcher l'échappement de ces gouttelettes, dont la présence est indispensable pour atteindre la fraction de phase dispersée critique produisant l'inversion. Ainsi, quand le HLD diminue (en augmentant l'affinité du surfactif pour la phase aqueuse ou plus exactement en réduisant son affinité pour l'huile) le temps d'inversion diminue aussi, parce que l'émulsion externe est de moins en moins instable. D'autre part, quand le HLD se rapproche de la valeur correspondant à la formulation optimale, la formation de gouttelettes internes est moins favorisée parce que l'affinité du surfactif pour la phase huile devient de plus en plus faible. Ceci accroît le temps nécessaire pour remplir les gouttes, jusqu'à une valeur de HLD où les gouttes ne se remplissent plus. Ce phénomène peut être expliqué soit parce que l'affinité ne favorise pas la formation d'émulsion E/H, soit parce que la tension interfaciale est si faible que les gouttes d'huile se forment et se déforment rapidement en augmentant l'échappement des éventuelles gouttelettes formées.

La même tendance a été observée pour un système contenant un seul surfactif, suggérant que c'est le HLD global du système qui est responsable de la présence d'un minimum pour le temps d'inversion et non la combinaison des deux surfactifs susceptibles de stabiliser chacune des interfaces. Même si l'évolution du temps d'inversion et de la propagation de l'inversion est similaire pour les systèmes contenant un surfactif ou un mélange de deux, l'utilisation de deux surfactifs est nécessaire pour pouvoir produire des émulsions (après l'inversion) moins concentrées en phase interne, au travers de l'augmentation de la taille des zones anormales, très étroites quand un seul surfactif est utilisé.

La fraction de phase aqueuse totale du système influence aussi la fraction de phase dispersée critique ϕ_c et le temps d'inversion. Pour un HLD fixé, ϕ_c et le temps d'inversion diminuent quand f_w augmente, compte tenu du changement (indirect) de la formulation du système avec le rapport eau/huile. Les valeurs de HLD pour produire un ϕ_c expérimental donné suivent l'allure de la formulation optimale, ce qui confirme que les propriétés de ces systèmes dépendent de l'éloignement du système de la formulation optimale.

Nous avons constaté que pour des fractions de phase aqueuses très élevées, la propagation de l'inversion n'est pas immédiate, et après son déclenchement, deux systèmes coexistent durant un certain temps: une émulsion E/H déjà inversée et l'émulsion multiple e/H/E, qui peu à peu se transforme en une émulsion inverse. Ce temps de propagation de l'inversion dépend de la

formulation et de la fraction de phase aqueuse du système : il diminue avec la diminution du HLD, et augmente avec fw .

Finalement, les propriétés rhéologiques des émulsions finales varient avec la formulation du système. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des émulsions avec des viscosités, des modules élastiques et visqueux et une stabilité plus au moins élevés, en fonction du HLD du système. Ceci permet de choisir les conditions de formulation et composition afin de fabriquer des émulsions avec des propriétés requis.

Chapitre V.

AUTRES VARIABLES DE COMPOSITION

V.1. INTRODUCTION

Après avoir étudié, dans le chapitre précédent, les effets de la formulation globale et de la fraction de phase aqueuse du système sur l'inversion de phase catastrophique induite par agitation, nous allons à présent examiner l'influence d'autres variables modifiant l'environnement physico-chimique du système.

Nous avons choisi de regarder le rôle de la concentration en alcool, qui modifie la composition du film interfacial, et la viscosité de chacune des phases, qui influe sur leur dispersibilité.

Afin de ne pas changer l'affinité du film interfacial, un mélange de deux surfactifs est utilisé, et, en ajustant leurs proportion relatives, le HLD global du système peut être maintenu constant.

V.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ALCOOL

L'influence de la concentration d'alcool sur l'inversion de phase produite par agitation continue d'un système anormal, a déjà été mise en évidence dans la première partie de ce travail, lorsque le 2-butanol, ajouté au système Span 80 / Igepal CO-630, a permis de dissoudre les cristaux liquides et d'accélérer les processus d'atteinte de l'équilibre. En particulier, à des hautes fractions de phase aqueuse ($fw = 0,9$), en empêchant la formation des cristaux liquides, l'ajout d'alcool a conduit à augmenter considérablement le temps nécessaire pour produire l'inversion. Nous avons expliqué ceci par l'augmentation du taux d'échappement des gouttelettes, résultant de la diminution de la résistance à la rupture de l'interface externe H/E, qui favorise le drainage du film formé entre les gouttelettes et la goutte mère.

Cependant, en absence de formation initiale de cristaux liquides ($0,6 < fw < 0,8$), la présence de 2-butanol se traduisait par une diminution du temps d'inversion.

Compte tenu de ces effets opposés, il nous est apparu opportun d'examiner plus en détail le rôle de l'alcool. Il s'agit dans cette partie d'étudier des systèmes à 2% de surfactif, possédant une formulation globale constante ($HLD = 1,84$), mais avec des concentrations d'alcool différentes.

V.2.1. PROTOCOLE OPÉRATOIRE ET SYSTÈME UTILISÉ

Le système utilisé est le même mélange de surfactifs employé dans la partie précédente : l'Igepal CO-630 et l'Igepal CO-210. La phase huileuse est du kérosène (EACN = 10) et la phase aqueuse, une saumure (NaCl 1% p/v). Comme la variable que nous cherchons à étudier ici est la teneur en alcool, des concentrations allant de 0% à 6% p/v ont été utilisées. La méthode HLD a été employée pour calculer la proportion entre les deux surfactifs utilisés afin de garder une valeur de HLD constante, égale à 1,84.

Le protocole d'émulsification est celui décrit dans la section II.2.1.

V.2.2. INFLUENCE SUR LE TEMPS D'INVERSION ET LA FRACTION DE PHASE DISPERSÉE CRITIQUE

La Figure V-5 illustre l'influence de la concentration d'alcool sur le temps d'inversion (à $fw = 0,7$) ou le temps de déclenchement de l'inversion ($fw = 0,9$). La tendance générale est que le temps d'inversion (ou de déclenchement de l'inversion) augmente avec la concentration d'alcool. Ceci peut être expliqué par la diminution de la stabilité de l'émulsion externe (H/E), produit par l'adsorption, à l'interface, du 2-butanol comme co-surfactif entre les molécules du surfactif initial (les molécules d'Igepal), car l'affinité du 2-butanol est presque la même pour les deux phases. Cette instabilité induirait le drainage du film formé entre les gouttelettes aqueuses internes et la goutte d'huile qui les contiennent, favorisant l'échappement des gouttelettes internes. Ce résultat confirme l'effet de l'alcool trouvé dans les résultats préliminaires : l'augmentation du temps d'inversion quand le 2-butanol a été ajouté au système Span 80 / Igepal CO-630 à $fw = 0,9$.

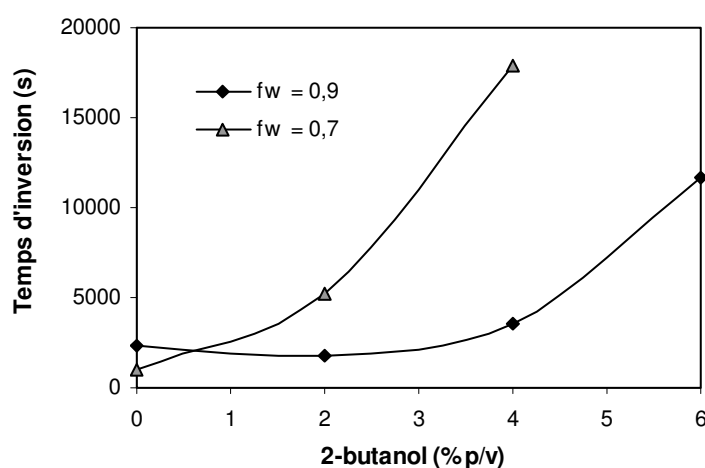


Figure V-1 : Influence de la concentration d'alcool sur le temps d'inversion ($fw=0,7$) ou déclenchement de l'inversion ($fw=0,9$)

La diminution de la stabilité du film interfacial lorsque la concentration de 2-butanol augmente, est confirmée par la diminution de la fraction de phase dispersée critique, illustrée Figure V-2.

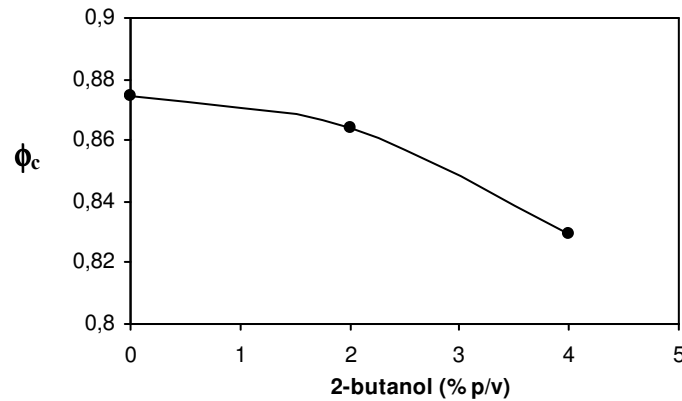


Figure V-2 : Diminution de la phase dispersée critique avec la concentration de 2-butanol.
 $fw = 0,7$

Cette diminution de la fraction de phase dispersée critique par l'addition d'alcool est aussi observée pour le système Span 80 / Igepal CO-630 (résultats préliminaires). La Figure V-3 illustre clairement cette diminution lors de l'ajout de 7% p/v de 2-butanol aux systèmes contenant différentes fractions de phase aqueuse.

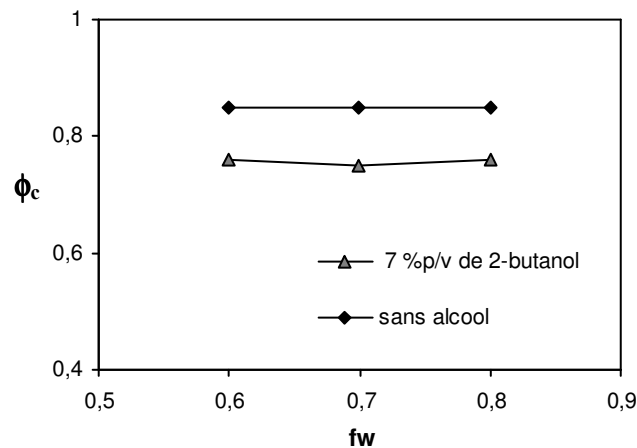


Figure V-3 : Influence de l'alcool sur la phase dispersée critique (ϕ_c), pour le système Span80 / Igepal CO-630 / saumure / kérosène

Cependant, l'addition d'alcool n'a pas affecté de la même façon le temps d'inversion pour les deux systèmes étudiés. Dans les résultats préliminaires, le temps d'inversion, pour les systèmes contenant entre $fw = 0,6$ et $fw = 0,8$, diminue avec l'addition de 7% p/v de 2-butanol

(Figure 5, III.3). Pour le système Igepal CO-210 / Igepal CO-630, le temps d'inversion augmente continuellement avec la concentration d'alcool (pour $fw = 0,7$). Cette différence de comportement peut être due à la concentration en surfactif. Dans les résultats préliminaires, la concentration élevée en surfactif (7%) peut rendre le film interfacial très résistant à la rupture. L'addition de 7% p/v d'alcool diminue la stabilité des gouttes H/E, permettant un remplissage des gouttes plus facile qu'avec le système Igepal CO-630 / Igepal CO-210, pour lequel l'addition d'alcool diminue la stabilité des gouttes mères, permettant l'échappement des gouttelettes formées.

V.2.3. CINÉTIQUE D'INCLUSION

La cinétique d'inclusion des gouttelettes est présentée sur la Figure V-4, pour des concentrations en 2-butanol de 0, 2 et 4% p/v. Cette cinétique est représentée, comme dans le chapitre précédent, par la variation de la fraction de phase dispersée en fonction du temps normé.

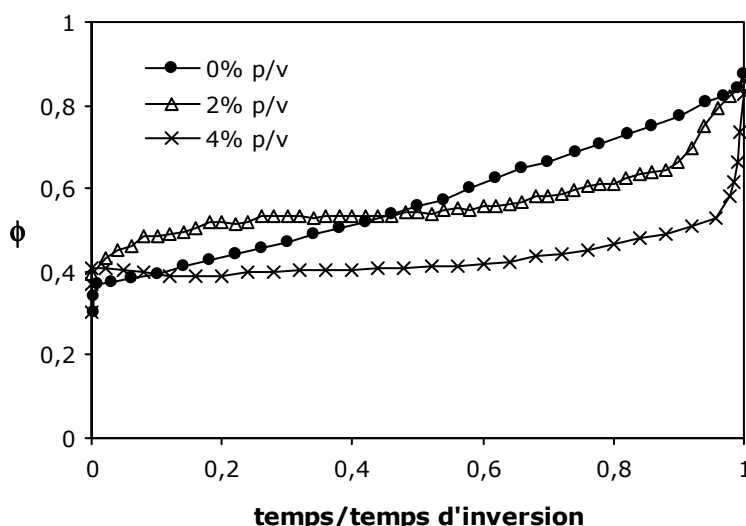


Figure V-4 : Changement de la cinétique d'inclusion de gouttelettes avec la concentration en 2-butanol

En absence de 2-butanol, l'inclusion de gouttelettes de phase aqueuse se fait tout au long du processus d'agitation, comme mis en évidence par l'incrément progressive de la fraction de phase dispersée. Lorsque la concentration d'alcool augmente, l'inclusion de gouttelettes, visualisée par l'augmentation de la fraction de phase dispersée, se fait, mais plus lentement qu'à 0%. Pour les deux concentrations présentées, il y a une accélération du phénomène d'inclusion juste avant le point d'inversion. D'une manière générale, nous observons que le processus d'inclusion nette diminue avec la concentration d'alcool. Ceci peut être expliqué

par la diminution de la stabilité de l'émulsion interne e/H avec l'alcool, résultant du fait que les molécules de 2-butanol se placent à l'interface entre les molécules de surfactif. La diminution de cette stabilité favorise le processus d'échappement des gouttelettes internes, réduisant ainsi l'inclusion nette. L'hypothèse de la diminution de l'inclusion nette de gouttelettes avec la concentration de 2-butanol est soutenue par le fait que dans l'expérience à 6% p/v de 2-butanol, la conductivité de l'émulsion e/H/E sous agitation ne varie pas, ce qui laisse penser que le processus d'inclusion n'a pas lieu. Cette expérience n'est pas représentée ici parce que l'inversion ne se produit jamais.

V.2.4. INFLUENCE SUR LE TEMPS DE PROPAGATION DE L'INVERSION

L'influence de la concentration d'alcool sur le temps de propagation, pour des systèmes à $fw = 0,9$, est présentée dans la Figure V-5. Entre 0% et 4% p/v d'alcool, le temps de propagation semble diminuer, ce qui peut être expliqué par la diminution de la résistance à la rupture du film interfacial de l'émulsion externe. Si ce film est moins résistant (par la présence de l'alcool comme co-surfactif), sa rupture sera favorisée au moment du déclenchement de l'inversion, accélérant ainsi la propagation. Mais à 4% p/v de 2-butanol, la tendance est inversée : le temps de propagation augmente avec la concentration de l'alcool. Ceci peut être une conséquence de la diminution du taux net de remplissage, c'est à dire, du résultat du bilan entre l'inclusion et l'échappement des gouttelettes internes. Quand l'inversion se déclenche, deux systèmes coexistent : une émulsion e/H déjà inversée et une émulsion multiple e/H/E dans laquelle les gouttes d'huiles doivent encore être remplies avec de la phase aqueuse externe pour atteindre la fraction de phase dispersée critique. Si le taux de remplissage net diminue, le temps pour que les gouttes soient remplies augmente, et avec lui, le temps nécessaire pour propager l'inversion.

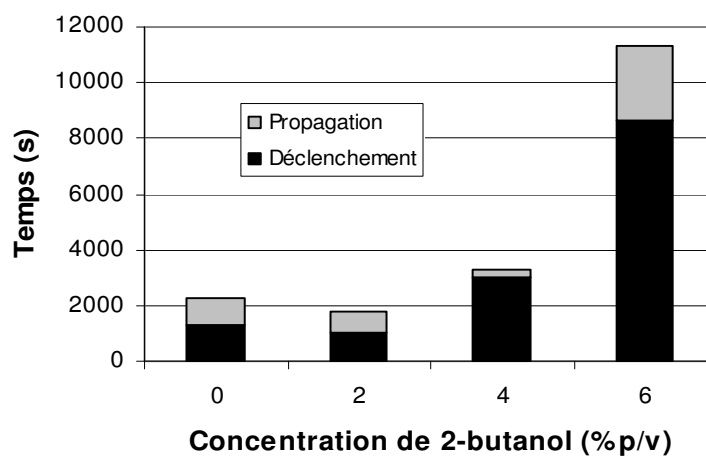


Figure V-5: Influence de la concentration d'alcool sur le temps de déclenchement et de propagation de l'inversion. $fw = 0,9$

V.2.5. INFLUENCE SUR LES PROPRIÉTÉS DES ÉMULSIONS FINALES E/H (FW = 0,9)

L'influence de la concentration d'alcool sur les propriétés des émulsions finales E/H a été mise en évidence par l'étude du comportement rhéologique des émulsions après l'inversion de phase. La Figure V-6 présente les spectres mécaniques. En premier lieu, il est clair que le module élastique (G') est nettement plus important pour les émulsions contenant 2% p/v d'alcool que pour celles qui en contiennent davantage. Les molécules d'alcool se plaçant entre les molécules de surfactif à l'interface, la concentration de surfactif par unité d'aire/volume diminue et de ce fait les interactions (du type stérique) entre les gouttes.

Pour une concentration de 2% p/v, le comportement est celui d'un gel fort ($G' = \text{cte}$, et $G' \gg G''$) tandis qu'à des concentrations plus élevées, la force du gel diminue de façon significative.

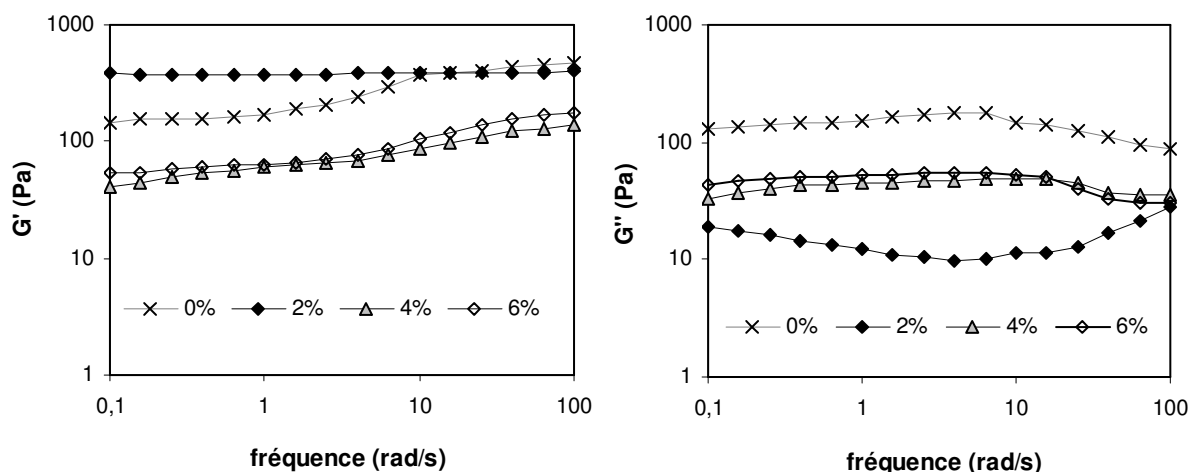


Figure V-6 : Spectres mécaniques des émulsions E/H à 0, 2, 4 et 6% p/v de 2-butanol

D'autre part, l'émulsion sans alcool, présente un comportement similaire aux émulsions contenant 4 et 6% p/v, ce qui peut s'expliquer par la formation d'un gel plus faible qu'à 2% d'alcool, car il n'y a que des molécules de surfactif à l'interface. Cependant, les valeurs de G' et G'' sont plus élevées que les modules des émulsions contenant des concentrations d'alcool plus élevées (4 et 6% p/v). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation des interactions entre les gouttes avec l'augmentation de la concentration de surfactif par unité d'aire/volume interfacial des gouttes.

Les rhéogrammes des émulsions sont présentés Figure V-7. De façon générale, le comportement rhéologique des émulsions finales contenant différentes concentrations d'alcool est le même. Cependant, nous pouvons constater une diminution sensible de la

viscosité avec la concentration d'alcool, liée probablement à une diminution des interactions stériques entre les molécules de surfactif adsorbées à la surface des gouttes. Nous pouvons aussi observer que l'émulsion contenant 4% p/v d'alcool, à savoir celle dont le temps de propagation est le plus faible, est celle qui présente les plus faibles valeurs de viscosité. Il est donc possible de se demander si le fait que la viscosité après l'inversion soit moins élevée a comme conséquence une inversion plus facile à propager, ce qui est mis en évidence par une diminution du temps d'inversion. Alternativement, il se pourrait qu'un temps de propagation plus faible fasse que la viscosité après inversion soit moins élevée, comme conséquence d'une taille de goutte plus élevée due à la faible durée de cisaillement à laquelle sont soumises les gouttes libérées et créées au moment de l'inversion.

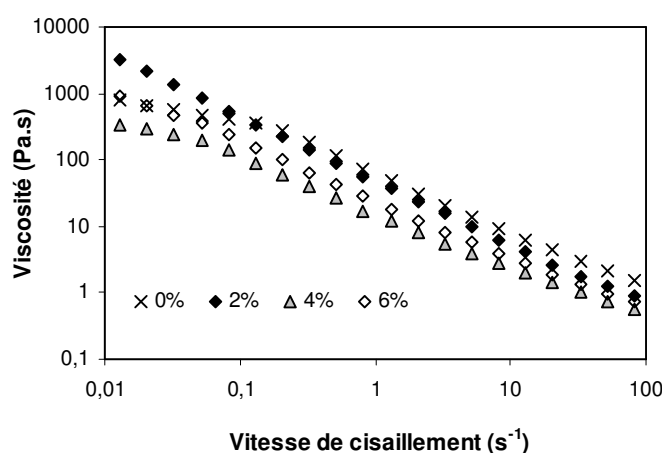


Figure V-7 : Rhéogrammes des émulsions E/H contenant 0, 2, 4 et 6% p/v de 2-butanol

V.3. INFLUENCE DES VISCOSITÉS DES PHASES

V.3.1. RÉSUMÉ

L'influence de la viscosité de chacune des phases sur l'inversion de phase d'émulsions induite par agitation continue d'un système anormal est présentée sous la forme d'une publication acceptée par le journal *Industrial & Engineering Chemistry Research* et publiée dans le site internet de American Chemical Society Publications le 27 avril 2007.

Le processus d'inversion de phase par agitation continue d'un système anormal est étudié ici afin de produire des émulsions concentrées de fines tailles de gouttes avec des fluides visqueux, qui requièrent, traditionnellement, soit de fournir des quantités d'énergie importantes, soit d'utiliser des hautes concentrations de surfactifs, conditions peu souhaitées dans l'industrie. Pour cela, le même système étudiée dans la section précédente est à nouveau utilisée, mais en viscosifiant les phases aqueuses et huileuses (par addition de carboxy-

methyI-cellulose et de BSS, une huile très visqueuse, respectivement), d'abord séparément, puis simultanément, afin de déterminer l'influence de la viscosité de chaque phase et du rapport entre les deux viscosités, sur le mécanisme et la cinétique d'inversion, la fraction de phase dispersée critique et le temps d'inversion.

Pour des systèmes présentant un rapport de viscosités supérieure ou égal à 1, (rapport défini comme la relation entre la viscosité de la phase interne et de la phase externe), le mécanisme d'inversion est celui observé dans les chapitres précédents : la formation d'une émulsion multiple (e/H/E) dans laquelle une partie de la phase continue est incluse sous forme de gouttelettes dans les gouttes de phase dispersée, jusqu'à l'obtention d'une valeur critique à laquelle l'inversion se produit.

D'autre part, quand la viscosité de la phase continue augmente (en réduisant le rapport des viscosités) les suivis rhéologiques et conductimétriques indiquent que le mécanisme d'inversion est plus complexe que la simple formation d'une émulsion multiple. En fait, le mécanisme d'inversion résulterait de la formation d'un réseau interconnecté de gouttes d'huiles, très allongées du fait de la haute viscosité de la phase externe, qui induirait la condition de courbure nulle de l'interface requis pour déclencher l'inversion.

Par contre, l'influence sur la valeur de la fraction de phase dispersée critique et sur le temps d'inversion est pratiquement la même que ce soit la viscosité de la phase dispersée ou continue qui augmente : dans les deux cas, la fraction de phase dispersée critique, ainsi que le temps d'inversion diminuent, mais pour des raisons différentes. C'est la diminution de la déformabilité des gouttes d'huiles lors de l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse et une meilleure dispersibilité de la phase aqueuse quand la viscosité de celle-ci augmente qui induit ces résultats.

Nous avons mis en évidence la possibilité de réaliser des inversions d'émulsions par agitation continue d'un système anormal lors de l'utilisation de phases visqueuses. Cependant, la viscosification des phases influe sur l'efficacité de l'agitation et sur les propriétés des émulsions obtenues. Quand une phase aqueuse visqueuse est utilisée, les clichés microscopiques (annexe D) ne révèlent pas de différence morphologique notable relativement aux émulsions préparées avec une phase aqueuse non viscosifiée (à la même formulation globale). Mais quand c'est la viscosité de la phase huileuse qui augmente, l'efficacité du système d'agitation utilisée diminue (révélé par l'hétérogénéité du système sous agitation) et la morphologie de l'émulsion finale est modifiée. Les photographies présentées dans l'annexe D illustrent un changement significative de la morphologie de l'émulsion : les gouttes d'eau sont plus grosses quand l'émulsion est préparée avec la phase huileuse viscosifiée.

Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology.

6. Effect of the Phase Viscosity on the Inversion Produced by Continuous Stirring

Marianna Rondón-González,^{†,‡} Luis F. Madariaga,[†] Véronique Sadtler,[†] Lionel Choplin,[†]
Laura Márquez,[‡] and Jean-Louis Salager^{*,‡}

[†]Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy, France

[‡]Laboratorio FIRP, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

* Corresponding author

Abstract

When the emulsion inversion from an abnormal O/W system to a normal W/O morphology is produced by continuous stirring, the fraction of dispersed phase at which the inversion is triggered (known as critical dispersed phase fraction) and the inversion mechanism are affected by a change in viscosity. As the viscosity of any of the phases increases, the critical dispersed phase fraction is found to decrease. When the oil phase has a similar or higher viscosity than the water phase, inversion takes place through the formation of a multiple emulsion w/O/W, in which the “W” external phase is continuously included as “w” droplets in the dispersed “O” phase drops. Hence, the apparent volume of the dispersed phase increases until a critical value is reached and the inversion is triggered. On the other hand, if the water phase is much more viscous than the oil phase, the experimental evidence suggests that the inversion occurs through the formation of a pseudo fibrous structure, in which the connectivity of the internal phase is produced by drop elongation.

Introduction

The preparation of fine emulsions is often difficult to carry out with highly viscous fluids. When such a fluid has to be the dispersed phase of the emulsion, a high energy input and a high surfactant concentration are generally required, thus turning the conventional “brute force” emulsification techniques unsuitable for industrial applications. On the other hand, if the viscous phase is the desired external or continuous medium, the direct stirring procedure is successful only over a narrow water-to-oil ratio range, because of the inherent tendency of the viscous phase to become the dispersed one.¹

Emulsion inversion is often an attractive alternative to energetic stirring when concentrated and fine emulsions are to be prepared with viscous fluids.² Emulsion inversion is the process in which the emulsion morphology swaps from oil-in-water (O/W) to water-in-oil (W/O) or *vice versa*. It is the consequence of either a variation in formulation (e.g., temperature, surfactant hydrophilicity, salinity, etc) or a change in composition (e.g., most often too much of one of the phases). The generalized formulation-composition map shown in Figure 1 has been used to interpret morphology issues in the past twenty years.³ The formulation scale, i.e. hydrophilic or lipophilic, corresponds to the dominant affinity of the surfactant and may be expressed in different ways, as discussed later.

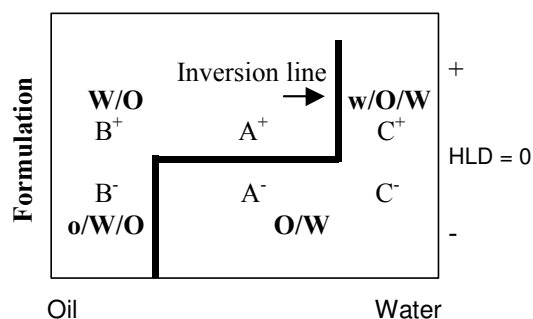


Figure 1. Bidimensional formulation-composition map showing the standard inversion (bold) line delimiting the different morphology regions.

In this map, zones B^+ , A^+ and A^- , C^- correspond to the formulation and composition at which so-called normal emulsions, type W/O or O/W respectively, may be prepared by stirring an equilibrated system. On the other hand B^- and C^+ are the zones where abnormal multiple morphologies, respectively o/W/O and w/O/W, are likely to be formed upon stirring an equilibrated system.³

The formation of a multiple emulsion is the consequence of a formulation-composition conflict. According to Bancroft's rule⁴, the external phase of the emulsion is the phase for which the surfactant has the strongest affinity, but because systems are formulated in extreme water-to-oil ratios, there is not

enough phase to make it the external phase and it is the liquid with the highest volume fraction that becomes the external phase. Nevertheless and in order to satisfy the formulation requirements, some of the external phase is incorporated as droplets inside the dispersed drops, thus forming a multiple emulsion. In Figure 1 map, the stair-like bold line, so-called standard inversion line, is the frontier between the regions exhibiting water-external and oil-external emulsion morphologies.

When the inversion is produced by a monotonous change of a variable, it is referred to as a dynamic inversion process, either transitional or catastrophic, according to a terminology discussed elsewhere.⁵ Catastrophic inversion, which is generally the consequence of an excessive addition of the emulsion internal phase, could also be induced just by the continuous stirring (without any change in formulation or composition) of an abnormal system, i.e., a system in which the external phase is not the phase predicted by the formulation curvature requirement according to Bancroft's rule. It is then referred to as standstill or static inversion protocol.⁶ Catastrophic inversion usually takes place when the dispersed phase drops are close enough to coalesce upon contact, whenever the formulation conditions are favorable to film rupture. According to the Ostwald's phase volume theory, inversion takes place at a maximal volume concentration of 74%, the close-packing for rigid sphere tessellation.⁷ However, a non-monodispersed drop distribution can be packed more densely, because the smaller drops could enter the interstices between the larger ones. Even denser packing is possible if droplets deform into polyhedra before coalescing. The packing value at which the inversion is triggered because of actual drop-drop contact, recently called critical dispersed phase content, has been found to depend on the system formulation and surfactant concentration, among other conditions.⁸⁻⁹ It seems not to depend on the stirring speed and on the internal phase addition rate, even when an infinitively low addition rate is used, as in the static inversion protocol. The influence of composition variables (water fraction and surfactant concentration) on the inversion time and on the inversion mechanism of phase inversion produced by continuously stirring an abnormal system have been reported in two previous studies.¹⁰⁻¹¹ However, as far as the influence of the viscosity of the phases is concerned, it has only been studied in the case of the standard inversion line^{3,12-14} and for dynamic inversion induced by continuous internal phase addition.¹⁵

It is worth noting that the effect of the viscosity is an important issue as far as applications are concerned, particularly to prepare emulsified paints with extremely viscous epoxy or polyurethane resins or silicone putty.¹⁶

The aim of the present paper is to report the influence of the viscosity of both phases on the

critical dispersed phase fraction and on the mechanism of inversion, when a static inversion protocol is carried out by continuously stirring an abnormal emulsion of the O/W type without adding internal phase.

Formulation adjustment

When the viscosity of a phase is increased by using a higher molecular weight hydrocarbon as oil or by adding a polymer in water, the physical-chemical environment of the system changes, and the global formulation is modified. If the EACN (equivalent alkane carbon number) of the oil phase increases, the global surfactant interaction with the oil decreases because of the increase of the interactions between the solvent molecules with themselves. Hence, a more lipophilic surfactant mixture is necessary in order to keep constant the global formulation, as discussed elsewhere.¹⁷⁻¹⁸

The effect of the addition of carboxymethyl cellulose sodium salt in the water phase is just opposite. In this case, the affinity of the surfactant to the water phase decreases due to the reduction of the water activity produced by the salinity increase. Consequently, in order to keep the global formulation strictly constant, a more hydrophilic surfactant mixture is needed.

These effects can be numerically quantified through the hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) from optimum formulation,¹⁹⁻²⁰ whose dimensionless expression may be written as follows for nonionic surfactant systems:

$$HLD = \alpha - EON + b \times S - k \times ACN + t(T - 25) + a \times A \quad (1)$$

where α , k and t are surfactant parameters, as well as EON which is the average degree of ethoxylation of the surfactant; ACN is the alkane carbon number (or eventually its equivalent EACN for non-alkane oils), S and A are the salt and alcohol concentrations, b and a are the constants characteristic of each type of salt and alcohol and T is the temperature of the system (in Celsius degrees).

The HLD formula (equation 1) is used here to calculate the variation due to a change in oil nature (EACN) when using viscous oil and the salinity contribution ($b \times S$) resulting from the addition of a polyelectrolyte in the water, so that a formulation correction may be applied. A transitional inversion, with the initial oil (known ACN) and water (known S) phases, is induced by a temperature change with a known surfactant (known α , EON, k , t) to determine the phase inversion temperature, at which the system HLD is zero. Then, subsequent transitional inversions are carried out by changing the phase viscosities one at a time. The parameters EACN and S of the new phases are calculated by comparing, in the same physical-chemical environment (in this case at the transitional inversion temperature), the new system to

the initial one. From this values the surfactant mixture is adjusted to keep a constant HLD formulation.

Experimental Section

Materials

Two polyethoxylated nonylphenol surfactants, supplied by Aldrich, from the series Igepal CO are used in a 2 wt.%, total concentration. Igepal CO-210 (EON=2) is dissolved in the oil phase, while the Igepal CO-630 (EON=9) is added to the water phase.

A kerosene cut phase (EACN=10 and viscosity = 0.001 Pa.s), supplied by Fluka, is used as the oil. The aqueous phase consists of a purified water (Milli-Q Millipore, France) in which 1 wt.% NaCl (purity > 98%, Aldrich) is incorporated to increase the water phase conductivity to help detecting the multiple emulsion formation and the inversion point. 2 wt. % 2-butanol, supplied by Prolabo, is added to the system to avoid the undesirable formation of liquid crystals and to accelerate the equilibration process.

Carboxymethyl-cellulose low viscosity sodium salt, provided by Sigma, is added to the water in variable amount to increase its viscosity. On the other hand, the oil viscosity is modified by mixing a bright stock solvent supplied by Total (EACN = 23.3, viscosity 1.2 Pa.s), in variable proportion with the kerosene.

Continuous Stirring or Static Inversion Protocol

This protocol consists in continuously stirring an abnormal surfactant-oil-water system, prepared in the C^+ zone of the formulation-composition bidimensional map, until inversion takes place, without changing neither the composition nor the formulation of the system. Consequently, the water fraction of the system remains constant during the experiment.⁹

Figure 2 left graph, which is a 3D equivalent to Figure 2 plots in Part 5 paper,¹⁰ represents this process as the crossing of the inversion surface when stirring time elapses. In Figure 2 (right) 2D formulation-composition map, the protocol is represented by the displacement of the vertical inversion line A^+/C^+ branch with respect to the representative point of the system (black circle) which remains unchanged.

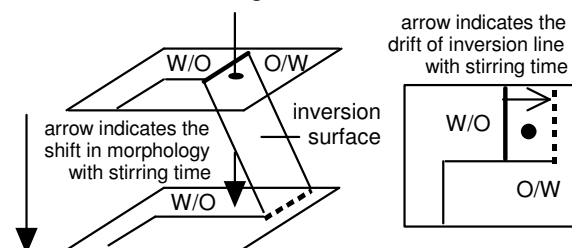


Figure 2. 3D and 2D representations of the inversion produced by the continuously stirring of an abnormal system initially in the C^+ region.

In the present paper, the continuous stirring protocol is applied to abnormal systems located in the C^+ region, with different water phase fractions ($f_w = 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.9), but at the same lipophilic formulation ($HLD = 1.84$), until the phase inversion is detected by the abrupt changes in both conductivity and viscosity. The conductivity is monitored with a CDM 210 conductimeter and a bipolar conductivity cell CDC 749 (Radiometer Analytical, France), whereas the viscosity is continuously measured with a “rheomixer” equipment.

The apparent dispersed phase fraction (ϕ) is calculated from the conductivity of the system under stirring, by applying Bruggeman’s equation

$$k = kw(1 - \phi)^{3/2} \quad (2)$$

where k is the emulsion conductivity and kw is the aqueous phase conductivity.

The “rheomixer” device, which is described in details in a previous paper,¹¹ consists in a jacketed rotating vessel, outfitted with a motionless U-type anchor impeller connected to the shaft of a RFS II rheometer (Rheometric Scientific, now TA Instruments, USA). As such, the impeller is in relative motion with respect to the content of the vessel, and the torque produced by this motion can be measured. A Couette analogy developed a few years ago²¹ is used to extract an “effective” viscosity-shear rate data from this non-conventional geometry.

The overall mixing is assured by a rotational speed of the vessel corresponding to an effective shear rate of 200 s^{-1} and the stirring is produced by an Ultraturrax turbine blender (DI 25 basic with dispersion tool S25N-10G, from IKA Germany) rotating at 9500 rpm. The presence of this dispersing device results in a slight additional torque which is not accounted for in the Couette analogy method; therefore, the viscosity data are reported in arbitrary units (a.u.). All inversion experiments begin with an initial abnormal emulsion, prepared with another Ultraturrax turbine blender (T25 basic with dispersion tool S25-NK-19G, from IKA, Germany) rotating at 8000 rpm during 40 seconds.

The temperature of the system is set at 25°C and controlled by circulating a heat-conveying liquid from a thermostatic bath (Huber, Germany) through the jacket of the vessel.

Results and Discussion

Since all inversion experiments are carried out at the same hydrophilic lipophilic deviation ($HLD = 1.84$), from an abnormal (unstable) w/O/W or O/W emulsion to a normal (stable W/O) one, in the $C^+ \rightarrow A^+$ direction of the bidimensional formulation-composition map, the difference are due to the effect of phase viscosity and water fraction. The systems containing fluids with equal low viscosities are discussed first. Next, the effect of increasing oil or

Table 1. Phases viscosities and CO-210/CO-630 mixture composition of systems under study. The constant values necessary to determine the surfactant mixture needed to keep a constant formulation at HLD = + 1.84 are taken from the literature.²⁰

Case	Run label	Oil viscosity (Pa.s) (η_o)	Water viscosity (Pa.s) (η_w)	viscosity ratio (R) (η_o/η_w)	EACN number	b x S	Igepal CO-210 (wt. %)	Igepal CO-630 (wt. %)
Base	B(1,2,3)	0.001	0.001	1	10	0.13	72.5	27.5
Oil visc. increase	O1	0.02	0.001	20	18	0.13	100	0
Water visc. increase	W1	0.001	0.02	0.05	10	0.55	65	35
Both visc. increase	OW1	0.01	0.01	1	17.7	0.47	90	10
	OW2	0.02	0.02	1	18	0.55	90	10

water viscosity one at a time, are analyzed. Finally, the effect of simultaneously increasing both viscosities is reported.

Table 1 gathers the characteristics of the systems used in the different experimental runs and indicates the labeling. It also indicates the proportion of the two surfactants used in each case to keep the formulation HLD at + 1.84 while changing the oil and water phases.

Continuous stirring inversion in the base system (low viscosity oil and water)

Figure 3 shows the conductivity and viscosity follow-up during the catastrophic inversion of abnormal systems using the continuous stirring protocol, in the $C^+ \rightarrow A^+$ direction of the formulation-composition map. The three base systems contain the same oil and water phase with low viscosity (0.001 Pa.s), and different water fractions.

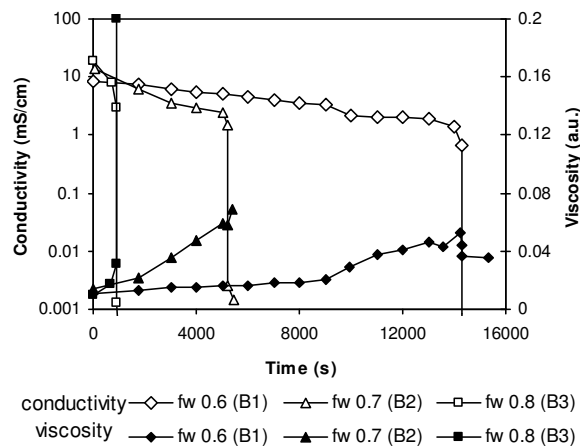


Figure 3. Conductivity and viscosity variations during the catastrophic inversion of an emulsion using the continuous stirring protocol in the $C^+ \rightarrow A^+$ direction. $\eta_o = 0.001$ Pa.s; $\eta_w = 0.001$ Pa.s; (B1) fw=0.6; (B2) fw=0.7, (B3) fw=0.8.

The figure reveals the same pattern for all experiences. As time elapses under constant stirring, the emulsion conductivity decreases slowly. This indicates a continuous reduction of the volume of the external (W) phase through its inclusion as inner (w)

water droplets inside the (O) oil phase drops, according to Figure 4 nomenclature. This inclusion mechanism is corroborated by the concomitant increase in emulsion viscosity. Consequently, as the stirring goes on, the dispersed phase fraction (ϕ) increases until a critical value is reached and the inversion is triggered. This event is detected in Figure 3 by the abrupt fall in conductivity.

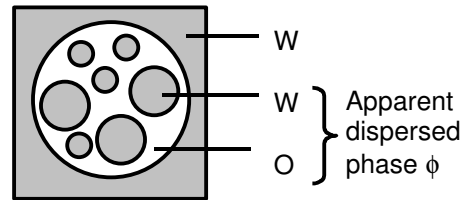


Figure 4. w/O/W Multiple Emulsion Morphology

The dispersed phase fraction at which the inversion is triggered, i.e., the critical dispersed phase fraction (ϕ_c), calculated from the conductivity measurement by Bruggeman's equation, is found to depend on the water content of the system. It decreases as water fraction increases, from $\phi_c=0.90$ for fw=0.6, to $\phi_c=0.78$ for fw=0.8. This decrease, as well as the decrease of the inversion time with the water fraction, is an evidence of an indirect change of the global formulation of the system with the variation in water fraction. As explained recently,¹¹ the shift in water fraction induces a change in the partitioning of the different species of the surfactant mixture.²² With the increase in water content, less oil is available for the lipophilic oligomers ($EON < 3$) to migrate, hence their proportion at interface increases, thus favoring the w/O morphology which boosts the inclusion mechanism of (w) droplets in (O) drops. Consequently, the (O) drops swell faster, the external (W) water is depleted more rapidly and the inversion time is reduced.

When the viscosity is plotted versus the dispersed fraction (ϕ) as in Figure 5, three different zones could be distinguished, particularly for the fw=0.7 case.

In the first one, the emulsion viscosity rises exponentially as the dispersed phase volume fraction

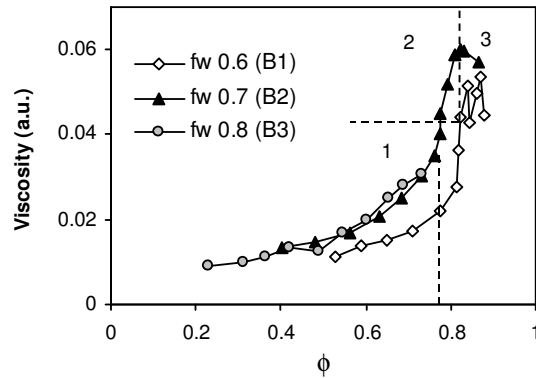


Figure 5. Viscosity versus dispersed phase fraction for the three bases systems. $\eta_o = 0.001$ Pa.s; $\eta_w = 0.001$ Pa.s. (B1) fw=0.6; (B2) fw=0.7, (B3) fw=0.8.

increases, thus corroborating the inclusion of the external water phase as (w) droplets inside (O) oil drops. In the second zone, the emulsion viscosity still increases with the dispersed phase volume, but with a lower rate of change. The curbing of the viscosity increase is likely to be due to the growing probability of a drop collision-coalescence mechanism between (O) drops. Finally, and just before the inversion point, the observed viscosity reduction indicates that the coalescence takes over, and produces a quick gain in (O) phase connectivity which is precursor of inversion. This three zones are also found in the fw=0.6 case, with the trend shifted towards lower viscosity values, probably because it is nearer optimum formulation, hence with lower tension and more deformable and larger drop size.²³ For the fw=0.8 experience only zone 1 is observed, associated to the fact that the critical dispersed phase fraction is lower.

Effect of the Oil (original internal) Phase Viscosity (η_o) increase.

The comparison between the base case (B1) with the O1 (higher oil viscosity) case in Figure 6 indicates that the phenomenology is similar, but with significant changes in the characteristic values. With the twenty-fold increase of oil viscosity, the dispersed phase fraction becomes lower at all times, particularly at the inversion point, which takes place at a much shorter time.

It may be conjectured that with the increase of the oil viscosity, both the deformation and the breakup of the oil drops turn out to be less efficient, as reported long time ago in systems without surfactant under shear flow conditions.²⁴

A lesser deformation implies an easier drop-drop contact under shear and on the other hand a lower breakup rate tends to enhance the effect of coalescence; both trends would tend to decrease the critical dispersed phase fraction, which is what Figure 7 corroborates.

This decrease of the deformability of the oil

drops is also likely to reduce the formation of a multiple morphology by curbing the (w) droplet inclusion mechanism by emulsification at the drop surface.²⁵ This is related to the influence of formulation on the natural interfacial curvature. A Winsor II system in which the oil contains most of the surfactant tends to develop a concavity towards the continuous water phase. Hence, if a large deformation at the O/W interface is produced by the applied shear, concave (water) zones would develop and be encapsulated by the oil phase as (w) droplets in the (O) oil drops. With an oil viscosity increase, the oil drop deformation turns out to be more difficult and this mechanism fades away.²⁶ Moreover, the reduction of the (w) droplet inclusion process, could also be the consequence of the decrease of dispersability of the phase with the lower viscosity, for basic fluid dynamic reasons, whatever the formulation.¹

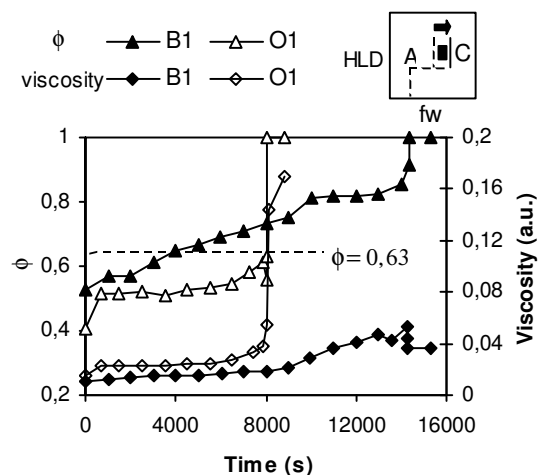


Figure 6. Variation of the dispersed phase fraction and emulsion viscosity for two oil phases. (B1) $\eta_o = 0.001$ Pa.s; $\eta_w = 0.001$ Pa.s; (O1) $\eta_o = 0.02$ Pa.s; $\eta_w = 0.001$ Pa.s. fw = 0.6

For all these reasons, the inclusion of water droplets becomes more difficult as the oil viscosity increases. This explains why the stirring time required by the viscous oil system (O1) to attain a dispersed phase fraction $\phi = 0.63$ (its critical ϕ indicated as a horizontal dashed line in Figure 6) is almost twice as large as the time required by the base system (B1) to reach the same value (though not its critical ϕ). Therefore, the decrease in inversion time seems to be the consequence of the reduction of the critical dispersed phase fraction.

In spite of the curtailed inclusion mechanism, the experimental evidence still suggests that the inversion takes place through the formation of a multiple emulsion.

However the increase in the oil viscosity influences the water drop size in the final (inverted) emulsion. Qualitative microscopic observations definitely indicate that emulsions prepared with the

higher oil viscosity systematically exhibit a larger W drop size than the base system both in the final W/O emulsion and in the intermediate inner w/O one. This result means that when fine W/O emulsions are sought with a viscous oil phase, it might be advisable to prepare the emulsion with a less viscous oil in the first place, for instance by heating the system before emulsification or by using an oil mixture and adding the most viscous oil only after the emulsification is carried out.

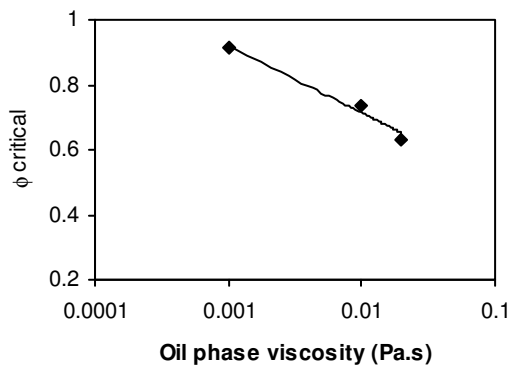


Figure 7. Change in the critical dispersed phase fraction ϕ with the oil phase viscosity. $\eta_w = 0.001$ Pa.s, $fw = 0.6$.

It is worth noting that this two-step method is also advisable for another reason. In effect an external phase lower viscosity has been found to generate a wider normal region in the bidimensional map, hence making it easier to produce a stable high internal phase emulsion.¹⁴

Effect of the Water (original external) Phase Viscosity (η_w) increase

The same experiments are carried out with a water phase containing viscosifying agents. Figure 8 shows the variation of the critical dispersed phase fraction ϕ (the w+O phase volume fraction at inversion) as a function of aqueous phase viscosity for different water fractions.

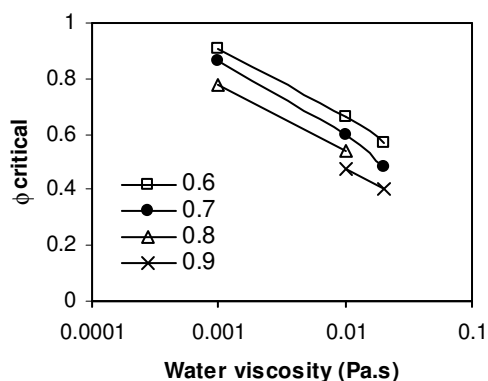


Figure 8. Critical dispersed phase fraction for different water phase viscosities ($\eta_o = 0.001$ Pa.s) and different water fractions ($fw = 0.6$ to 0.9)

The variation is found to be the same for all water fractions studied. As the external phase viscosity (η_w) of the initial O/W emulsion increases, the critical dispersed phase fraction strongly decreases. Since it is the same trend found in Figure 7 with the increase in oil phase viscosity, it is unexpected from the previous reasoning and thus requires some close analysis. Before doing so, let's first note that if the water viscosity increases up to 0.04 Pa.s (not shown in Figure 8) the initial emulsion produced during the pre-emulsification process is at once a W/O emulsion for $fw=0.6$ and 0.7 . In other words, it is a W/O normal emulsion located in the A^+ zone instead of a O/W or w/O/W abnormal one located in the C^+ region. It is only when $fw \geq 0.8$ that an initial (abnormal) water external emulsion could be produced. This means that the increase in water viscosity tends to widen the A^+ zone in Figure 1 map. This is a new result since up to now the water phase viscosity had been reported to only alter the A^-/B^- standard inversion frontier, not the A^+/C^+ .¹⁴

This widening of the A^+ region tends to indicate that in this case of continuous stirring protocol, the most important factor is the dominant dispersibility of the most viscous (water) phase, altogether supported or boosted by the effect of formulation on the natural interface curvature. This implies that the mechanism ought to be different from the base and high oil viscosity cases in which a multiple w/O/W emulsion was clearly identified.

The follow-up of the variation of the emulsion viscosity and conductivity does indeed reveal a quite different phenomenology. Figure 9 data show that in the base case (B2) the emulsion viscosity steadily increases during the continuous stirring process as well as the dispersed phase fraction, indicating that the multiple w/O/W emulsion evolves as more external water (W) is transferred as internal (w) droplets in (O) drops. In the viscous water case (W1) the evolution toward inversion exhibits two new characteristics. First the time scale is much shorter, but second and more significant, the viscosity does remain constant, thus precluding the progressive "stuffing" mechanism of (O) drops by (w) droplets. The almost constant value of the dispersed phase fraction corroborates this view that no multiple emulsion morphology occurs.

Figure 9 illustrates the suggested most likely morphologies in the two cases. The base case evolves through the formation of an intermediate multiple emulsion, whereas the high viscosity water case is illustrated as a "fibrous" dispersion of oil filaments in water which quickly get connected to make the external phase. In such a structure, the fiber-like oil drops are prone to loose any inner water droplet by the so-called escape mechanism,²⁷ hence the occurrence of a multiple morphology is improbable.

This second case may be observed in the kitchen when preparing a mayonnaise dressing. When a drop of oil (standing for the low viscosity internal phase) is

poured in a cup of mayonnaise (representing the viscous external phase), which is then stirred with a spoon, the oil drop becomes an extremely elongated thread. If a larger amount of oil is added, says 30%, the same elongation takes place producing some kind of fibrous structure, and ending with the mayonnaise dispersing in the oil.

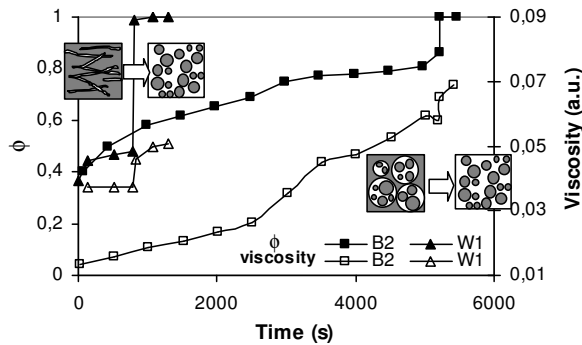


Figure 9. Viscosity follow-up and dispersed phase fraction under stirring for systems with different water viscosity. (B2) $\eta_o = 0.001$ Pa.s, $\eta_w = 0.001$ Pa.s; (W1) $\eta_o = 0.02$ Pa.s, $\eta_w = 0.001$ Pa.s. $\phi_w = 0.7$

Effect of simultaneously increasing the viscosity of both phases

Figure 10 shows the variation of the emulsion conductivity and viscosity in three cases in which the phase viscosity ratio R is unity. The base case is the same as in Figure 9 with water and kerosene, whereas in case OW1 both phase viscosity is increased tenfold and in OW2 twenty fold. It is seen that the three cases exhibit the same pattern, which is consistent with the formation of an intermediate w/O/W multiple emulsion. However, the variation of conductivity is much less and takes more time when the phases are viscous, a tendency that indicates that the “stuffing” of the intermediate multiple emulsion decreases. Figure 10 also indicates that the dispersed phase fraction ϕ at inversion tends to decrease as both phase viscosities increase, as in Figures 7 and 8. The individual effects of the phase viscosities discussed previously are thus accumulated, and the mechanisms, which are different and somehow opposite, are probably combined as suggested by the back and forth variation of the inversion time as both viscosities increase in Figure 10.

In effect, when case (OW1) is compared to base case (B2), it may be said from the previous discussions that the inversion time increases because the inclusion of (w) water droplets becomes more difficult as the oil viscosity increases. However, when cases (OW1) and (OW2) are compared, the trend is reversed. This observation may be explained as follows by analyzing the different phenomena taking place during the multiple emulsion formation.

The inner (w) droplets result from the balance between the external (W) water inclusion process, produced by one of the mechanisms discussed

elsewhere,²⁸ and the antagonistic escape of these inner (w) droplets to the continuous (W) phase, which has been suggested to be due to two mechanisms.²⁹

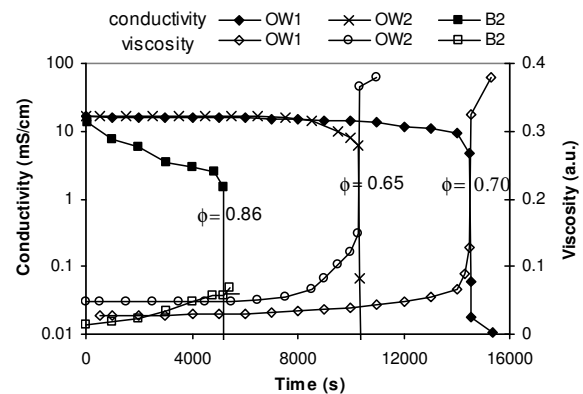


Figure 10. Conductivity and viscosity variations of an emulsion during the continuous stirring protocol for systems with the same viscosity ratio ($R=1$) attained with different phase viscosities. Base case (B2) $\eta_o = 0.001$ Pa.s, $\eta_w = 0.001$ Pa.s; (OW1) $\eta_o = 0.01$ Pa.s, $\eta_w = 0.01$ Pa.s; (OW2) $\eta_o = 0.02$ Pa.s, $\eta_w = 0.02$ Pa.s. $\phi_w = 0.7$.

The first one is when the enclosing or surrounding drop (O in this case) becomes elongated under shear, and an enclosed droplet (w in this case) remains trapped inside some kind of O thread and close to the O/W interface. Next, the oil film between the (w) enclosed droplet and the (W) continuous phase might rupture and the droplet escapes. The second one is when the (w) enclosed droplet moves within the surrounding (O) drop, and reaches the boundary with the external W phase, where it remains for a time long enough for the (O) film to thin down and rupture, thus resulting in escape.

Finally the escape of inner (w) droplets could occur when the mother (O) drop is ruptured under shear, and the (w) droplet coalesces with the (W) continuous phase.

From these mechanisms it may be said that the escape phenomenon is inhibited by a oil viscosity increase which curtail the deformation and rupture of mother (O) drops. Moreover, the formation, drainage and rupture of the (O) film between the (w) drop and the external (W) phase is slowed down by an increase in oil viscosity. Consequently, in case (OW2) the inclusion tends to dominate over the escape, increasing the apparent dispersed phase content and thus decreasing the stirring time required to reach the critical dispersed phase content.

Conclusions

The influence of the viscosity of both phases on the emulsion inversion produced by the continuously stirring an abnormal system could be elucidated by simultaneously following up the emulsion viscosity and conductivity. In the studied case the inversion takes place from an abnormal to a normal

morphology, in the $C^+ \rightarrow A^+$ direction of the bidimensional formulation-composition map.

The general trend is that when the viscosity of any phase increases for a given water/oil ratio, the dispersed phase fraction at which the inversion is triggered decreases, as well as the stirring time required to produce inversion.

When both phase viscosities are the same, and when the oil phase viscosity is higher than the water viscosity, the inversion takes place through the formation of a w/O/W multiple emulsion in which the dispersed phase fraction is increased by the continuous inclusion of (w) droplets in the (O) drops until a critical value is reached and the inversion is triggered.

On the other hand, if the water is more viscous than the oil, the experimental evidence suggests that the oil drops could adopt a pseudo-fibrous structure, with no multiple morphology occurring as an intermediate step before inversion. However, for each water/oil ratio value, this process is limited to a certain water viscosity, beyond the initial emulsion is no longer abnormal.

Finally, if the viscosities of both phases are increased at the same time, the inversion takes place through a multiple emulsion morphology but the inclusion of (w) droplets in (O) drops is curtailed.

Acknowledgments

The authors would like to thank the FUNDAYACUCHO Scholarship Program for helping financing MRG and LFM doctoral studies, the Postgraduate Cooperation Program PCP (FONACIT-Venezuela and MAE-France) for sponsoring professor and graduate student exchanges, and the University of The Andes Research Council for a partial financial help through grant CDCHT-I-834-05-08-AA.

References

- (1) Selker, A. H.; Sleicher, C. A.. Factors affecting which phase will disperse when immiscible liquid are stirred together, *Can. J. Chem. Eng.* **1965**, *43*, 298
- (2) Salager J. L.; Forgiarini, A.; Márquez, L.; Peña, A.; Pizzino, A.; Rodriguez, M. P.; Rondón-Gonzalez, M. Using Emulsion Inversion in Industrial Processes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108-109*, 259
- (3) Salager, J.L.; Miñana-Perez, M.; Perez-Sanchez, M.; Ramirez-Gouveia, M.; Rojas, C. I. Surfactant-Oil-Water System near the Affinity Inversion- Part III : Two Kinds of Emulsion Inversion. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1983**, *4*, 313.
- (4) Bancroft, W.D. The Theory of Emulsification V. *J. Phys Chem.* **1913**, *17*, 501.
- (5) Salager, J. L. Phase Transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory. In *Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher Ed., vol. **3**, Chapter 2, M. Dekker, New York (1988).
- (6) Tyrode, E.; Allouche, J.; Choplin, L.; Salager, J. L., Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 4. Following the emulsion viscosity during three inversion protocols and extending the critical dispersed phase concept. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 67,
- (7) Ostwald, W. Knowledge Concerning Emulsions. *Kolloid Z.* **1910**, *6*, 103.
- (8) Becher, P. The effect of the nature of the emulsifying agent on emulsion inversion. *J. Soc. Cosmetic Chem.* **1958**, *9*, 141.
- (9) Tyrode, E.; Mira, I.; Zambrano, N.; Márquez, L.; Rondón-González, M.; Salager J.L. Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 3. Conditions for Triggering the Dynamic Inversion and Applications to Industrial Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 4311.
- (10) Rondón-González, M.; Sadtler, V.; Choplin, L.; Salager, J. L. Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 5. Effect of the Water-to-Oil Ratio and Surfactant Concentration on the Inversion Produced by Continuous Stirring. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3074.
- (11) Rondón-González, M.; Sadtler, V.; Choplin, L.; Salager, J. L. Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition: Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water–oil ratio. *Colloids Surfaces A*, **2006**, *288*, 151.
- (12) Salager, J. L.; Lopez-Castellanos, G.; Miñana-Perez, M. Surfactant-Oil-Water systems near the affinity inversion: Part VI: Emulsions with Viscous Hydrocarbons. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1990**, *11*, 397.
- (13) Salager, S. E.; Tyrode, E.; Celis, M. T.; Salager, J. L. Influence of the stirrer initial position on emulsion morphology. Making use of the local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4808.
- (14) Salager, J.L.; Márquez, L.; Peña, A.; Rondón, M.; Silva, F.; Tyrode, E. Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2665
- (15) Brooks, B. W.; Richmond, H. N. Phase Inversion in Non-ionic surfactant-oil-water systems. III. The effect of the oil-phase viscosity on catastrophic inversion and the relationship between the drop sizes present before and after catastrophic inversion. *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, *49*, 1843.
- (16) Yang, Z. Z. ; Xu, Y. Z. ; Zhao, D. L. ; Xu, M. Preparation of Waterborne Dispersions of Epoxy Resin by Phase Inversion Emulsification Technique. 1. Experimental study on phase inversion process. *Colloid Polymer Sci.* **2000**, *278*, 1164.
- (17) Salager, J. L., Microemulsions. In *Handbook of Detergents - Part A: Properties*, G. Broze Ed., Chapter 8. Marcel Dekker New York **1999**.
- (18) Salager, J. L. Formulation Concepts for the Emulsion Maker. In *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*; Nielloud, F., Marti-Mestres, G., Eds.; Chapter 2. Marcel Dekker: New York, **2000**.

- (19) Salager, J. L.; Márquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Partitioning of ethoxylated octylphenol Surfactants in Microemulsion-oil-water Systems. Influence of Temperature and relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. *Langmuir* **2000**, *16*, 5534.
- (20) Salager, J. L.; Antón, R. E.; Andérez, J. M.; Aubry, J. M. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, **2001**; Vol. Génie des Procédés, Chapter J2-157
- (21) Ait-Kadi, A.; Marchal, P.; Chrissement, A.S.; Choplin, L.; Bousmina, M. Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometer using Couette Analogy. *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1166
- (22) Graciaa, A.; Lachaise, J.; Sayous, J. G.; Grenier, P.; Yiv, S.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. The partitioning of complex surfactant mixtures between oil-water-microemulsion phases at high surfactant concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*, 474
- (23) Tolosa, L. I.; Forgiarini, A.; Moreno, P.; Salager, J. L. Combined Effects of Formulation and Stirring on Emulsion Drop Size in the Vicinity of Three-Phase Behavior of Surfactant-Oil Water Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3810
- (24) Rumscheidt, F. D.; Mason, S. G., Particle motion in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drop in shear and hyperbolic flow, *Journal of Colloid Sci.* **1961**, *16*, 238.
- (25) Ohtake, T.; Hano, T.; Takagi, K.; Nakashio, F. Analysis of water entrainment into dispersed W/O emulsion drops, *J. Chem. Eng. Japan* **1988**, *21*, 272.
- (26) Brooks, B. W.; Richmond, H. N. Phase Inversion in non-ionic surfactant-oil-water systems-II. Drop studies in catastrophic inversion with turbulent mixing. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 1065
- (27) Klahn, J. K.; Janssen, J. J. M.; Vaessen, G. E. J.; de Swart, R.; Agterof, W.G.M. On the escape process during phase inversion of an emulsion. *Colloids Surfaces A* **2002**, *210*, 167
- (28) Sajjadi, S.; Zerfa, M.; Brooks, B. W. Dynamic behavior of drops in oil/water/oil dispersions. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 663.
- (29) Groeneweg, F.; Agterof, W.G.M.; Jaeger, P.; Janssen, J.J.M.; Wieringa, J.A.; Klahn, J.K. On the mechanisms of the inversion of emulsions, *Trans IchemE* **1998**, *76 A*, 55.

V.4. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance, sur l'inversion de phase induite par agitation continue, des variables qui, sans changer l'affinité du surfactif pour les phases, modifient l'environnement physico-chimique du système. Le changement de ces variables affecte la stabilité des gouttes et des gouttelettes de l'émulsion multiple, le bilan entre les processus d'inclusion et d'échappement des gouttes, ainsi que les paramètres de l'inversion : la fraction de phase dispersée critique, le temps d'inversion et les propriétés des émulsions finales E/H formées.

Nous avons montré les effets de l'addition d'alcool sur le temps d'inversion et la fraction de phase dispersée critique. Le temps nécessaire pour inverser ou déclencher l'inversion du système augmente avec la concentration en 2-butanol, tandis que la phase dispersée critique diminue. Ces deux résultats nous permettent de dire que la stabilité du film interfacial externe diminue avec l'addition de l'alcool, ce qui rend l'inclusion nette de gouttelettes de plus en plus difficile.

Concernant le temps de propagation de l'inversion, nous avons observé sa diminution pour des concentrations d'alcools augmentant de 0 à 4%. Des déterminations de tension interfaciale eau/huile au sein de notre système, en fonction de la concentration en 2-butanol, permettraient de savoir si c'est une éventuelle activité interfaciale de l'alcool qui permet une meilleure efficacité de l'agitation au moment du déclenchement. L'ajout d'alcool dans la formulation se faisant juste avant le début du processus d'agitation, il serait aussi intéressant d'étudier en plus de la tension interfaciale à l'équilibre, la dynamique interfaciale de l'alcool. Celle ci pourrait aussi apporter des informations sur le changement de la cinétique d'inclusion de gouttelettes avec la concentration d'alcool, d'une cinétique d'inclusion tout au long de l'agitation à une inclusion accélérée avant l'inversion de phase.

En comparant les différents systèmes étudiés (Span 80 / Igepal CO-630 et Igepal CO-210 / Igepal CO-630), nous avons remarqué que, pour des fw intermédiaires, l'effet de l'alcool dépend de la concentration en surfactif. Si la concentration en tensioactif est élevée, la diminution de la stabilité, par l'addition de l'alcool, accélère le processus d'inversion de phase, facilitant le processus d'inclusion et de remplissage des gouttes, tandis qu'à faible concentration de surfactif, la diminution de la stabilité accroît l'échappement de gouttelettes et retarde le processus d'inversion. L'addition d'alcool accélère donc ou retarde l'inversion de phase en fonction de la nature du film interfacial.

Concernant l'influence de la viscosité de chacune des phases sur le processus d'inversion d'un système anormal en un système normal, nous pouvons dire que la tendance générale est

que lorsque la viscosité d'une des phases augmente, la fraction de phase dispersée critique diminue, ainsi que le processus d'inclusion.

Le temps d'inversion est aussi affecté par l'augmentation de la viscosité de n'importe quelle phase. Ce changement est la conséquence, d'une part de la diminution de la phase dispersée critique, et d'autre part du changement de l'importance relative de l'inclusion et de l'échappement des gouttelettes formées. Les résultats expérimentaux suggèrent que le mécanisme d'inversion est différent si c'est la viscosité de la phase externe ou celle de la phase interne qui est accrue. Lorsque la viscosité de la phase interne augmente seule ou même si la viscosité du milieu continue augmente conjointement, telle que le rapport entre les viscosités des deux phases reste constant, le mécanisme d'inversion passe par la formation d'une émulsion multiple où les gouttes d'huiles sont remplies avec la phase aqueuse externe jusqu'à atteindre la fraction de phase dispersée critique et déclencher l'inversion de phase.

Par contre, lorsque c'est la viscosité de la phase externe qui augmente et que le rapport entre la viscosité externe et interne est très inférieur à 1, il n'y a plus de formation d'émulsions multiples sous agitation. Il peut apparaître une structure pseudo-fibreuse formée par des gouttes d'huiles extrêmement allongées, dont la courbure quasiment nulle du film interfacial serait une des conditions responsables du phénomène d'inversion de phase (en plus de la formulation globalement lipophile).

L'augmentation de la viscosité de chacune des phases met en évidence la complexité des phénomènes qui interviennent dans le processus d'inversion induite par agitation. Dans le cas de l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse externe, la formulation et la composition poussent le système à s'inverser, de façon à ce que la phase la plus visqueuse devienne la phase interne. Lorsque c'est la viscosité de la phase huileuse qui augmente, même si la formulation (HLD lipophile) impose qu'elle devienne la phase externe, l'augmentation de sa dispersibilité diminue la formation et le remplissage des émulsions multiples. La formulation finit par s'imposer et l'émulsion s'inverse. Cependant, le temps d'inversion est difficile à prédire car il dépend, d'une part de la fraction de phase dispersée critique, et d'autre part, du bilan entre l'inclusion et l'échappement des gouttelettes. Ainsi, dans certains cas, même si l'inclusion n'est pas favorisée (par exemple avec l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse), l'échappement peut aussi être réduit, ce qui diminue le temps d'inversion.

Chapitre VI.

VARIABLES D'AGITATION ET DE MÉLANGE

VI.1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, l'influence des variables de formulation et de composition, sur l'inversion de phase produite par agitation d'un système anormal, a été étudiée et discutée en fonction de comment chacune des variables modifie la stabilité des deux émulsions présentes dans le système multiple, et comment chaque variable altère le bilan entre l'inclusion et l'échappement des gouttelettes internes formées. Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier le troisième groupe de variables intervenant lors d'un processus d'émulsification : les conditions d'agitation et de mélange. L'étude des variables d'agitation est primordiale car la base du processus d'inversion ici traitée est l'agitation continue d'un système anormal. Sans agitation, le système se sépare en deux phases en équilibre et la formation d'une émulsion E/H n'a jamais lieu.

Il s'agit de modifier les conditions d'agitation et de mélange pour étudier leur influence sur le mécanisme d'inversion produit par agitation et sur ses paramètres : le temps d'inversion, la fraction de phase interne critique et le temps de propagation, défini dans le chapitre IV comme le temps entre le déclenchement de l'inversion et l'inversion totale du système.

Les paramètres d'agitation et de mélange étudiés sont : le type d'outil de macromélange et la vitesse d'agitation des deux outils d'agitation utilisés : un Ultra-Turrax® et un outil de macromélange. Cependant, comme les deux outils sont nécessaires, la vitesse de chacun est modifiée en gardant la vitesse de l'autre constante.

Deux fractions différentes de phase aqueuse sont utilisées : une fraction intermédiaire ($f_w = 0,7$), pour laquelle la propagation de l'inversion est immédiate, afin de pouvoir observer l'influence de l'agitation et du mélange sur le temps d'inversion, la cinétique d'inclusion de gouttelettes ainsi que la fraction de phase dispersée critique, et une autre fraction plus élevée ($f_w=0,9$), où la propagation de l'inversion peut prendre quelques minutes, voire quelques heures. Cette fraction élevée de phase aqueuse est étudiée afin de pouvoir coupler l'effet de la formulation, de la composition et de l'agitation sur la propagation de l'inversion.

VI.2. PROTOCOLE OPÉRATOIRE ET SYSTÈME UTILISÉ

Le système utilisé est celui étudié dans le chapitre IV (partie mélange de surfactifs) et dans le

chapitre V (consacré à l'effet de l'alcool et de la viscosité des phases). La phase huileuse utilisée est le kérosène (EACN = 10) et la phase aqueuse correspond à de l'eau purifiée où 1% p/v de NaCl. Le surfactif est un mélange de deux surfactifs non ioniques : l'Igepal CO-210 et l'Igepal CO-630. Juste avant la pré-émulsification, 2% p/v de 2-butanol sont ajoutés au système afin d'accélérer le processus d'atteinte de l'équilibre et empêcher la formation de cristaux liquides.

Le protocole d'agitation continue, détaillé à la section II.2.1, est utilisé en changeant les conditions d'agitation, pour des systèmes préparés au même HLD (1,84). Selon les cas, la fraction de phase aqueuse est 0,7 ou 0,9.

Pour les parties où l'influence de la vitesse de rotation de l'outil de macromélange et de celle de l'Ultra-Turrax® est étudiée, les deux outils sont utilisés en même temps. L'outil de macromélange est nécessaire pour avoir accès au couple résistant produit par l'agitation et ainsi à la viscosité du système, tandis que l'Ultra-Turrax® est nécessaire pour assurer la dispersion et l'inclusion des gouttes au début du processus. Ainsi, dans la partie influence de la vitesse de l'outil de macromélange, la vitesse de l'Ultra-Turrax® est maintenue constante à 9500 rpm et inversement (vitesse de l'ancre 200 s⁻¹).

VI.3. TYPE D'OUTIL DE MACROMÉLANGE

Nous nous proposons d'étudier trois outils de macro-mélange différents : une ancre, un ruban hélicoïdal et un mobile à trois pales, ainsi que leur influence sur la cinétique d'inclusion, la fraction de phase dispersée critique et les temps d'inversion et de propagation de l'inversion. La vitesse de cisaillement effective utilisée est la même pour les trois outils, soit 80 s⁻¹. Cette vitesse est fixée à une valeur plus faible que dans les parties précédentes pour éviter que la pré-émulsion, peu visqueuse, ne déborde quand l'outil à trois pales est utilisé car, à cause d'un plus grand entrefer, la vitesse de rotation de la cuve, nécessaire pour générer la même vitesse de cisaillement effective, est beaucoup plus élevée avec cet outil.

Afin de conserver la même vitesse de cisaillement effective pour les trois outils, les constantes K_τ et K_γ ont été calculées en utilisant la procédure décrite en annexes. Les valeurs des constantes sont indiquées à l'annexe B5.

VI.3.1. FRACTION DE PHASE DISPERSÉE CRITIQUE

La Figure VI-1 se propose de comparer l'évolution de la fraction de phase dispersée à la même formulation globale pour les trois outils. Nous pouvons observer que la fraction de phase dispersée critique, calculée à partir des valeurs de conductivité à laquelle l'inversion a

lieu (en utilisant l'équation de Bruggeman), est essentiellement la même quel que soit l'outil de macromélange utilisé (environ 0,86). Cependant, le temps d'inversion et la cinétique d'inversion ne sont pas identiques.

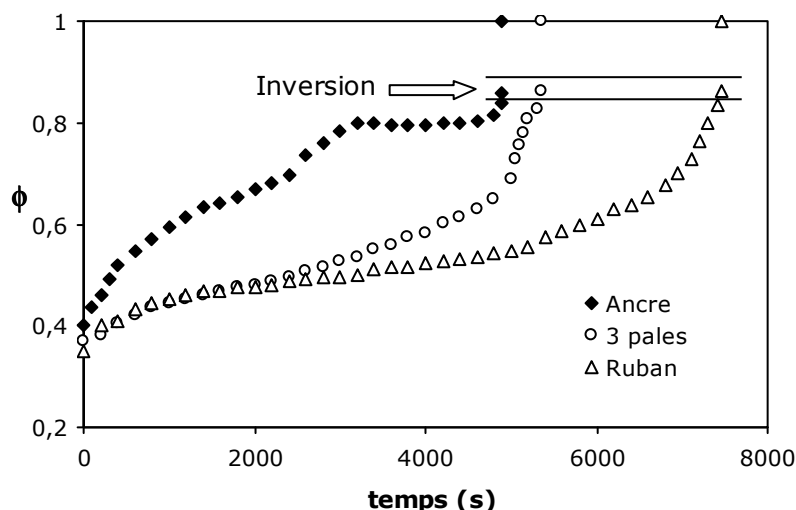


Figure VI-1 : Évolution de la fraction de phase dispersée sous agitation d'un système à $HLD = 1,84$ et $f_w = 0,7$ avec trois outils de macromélange différents ($\dot{\gamma}_{eff} = 80 \text{ s}^{-1}$)

VI.3.2. CINÉTIQUE D'INCLUSION ET TEMPS D'INVERSION

La cinétique d'inclusion de gouttes est suivie par l'évolution de la fraction volumique de phase dispersée ϕ en fonction du temps. Avec l'ancre comme outil de macromélange, ϕ augmente relativement rapidement pour atteindre un palier à environ $\phi = 0,8$, alors qu'avec les autres deux outils de macromélange, l'augmentation de ϕ est plus monotone, en tout cas dans la première phase.

Lors de l'utilisation du ruban ou du mobile à trois pales, la dernière phase du processus qui conduit à l'inversion est une phase relativement courte dans laquelle ϕ croît brusquement jusqu'à l'inversion à une valeur critique ϕ_c . Dans le cas où l'ancre est utilisée, il y a aussi une accélération du processus juste avant l'inversion, mais elle est presque négligeable.

En représentant la fraction de phase dispersée en fonction d'un temps normé par la valeur du temps auquel l'inversion se produit, t_{inv} , (Figure VI-2), les cinétiques sont alors les mêmes pour les deux outils de macromélange que sont le ruban hélicoïdal et le mobile à trois pales, mais différentes de celle obtenue avec l'ancre.

L'évolution de la viscosité (évaluée à la vitesse de cisaillement effective de 80 s^{-1}) est aussi reportée sur la Figure VI-2. Des unités arbitraires (u.a.) sont utilisées car l'évaluation du

couple sur l'arbre de l'outil de macromélange est perturbée par le fonctionnement de l'outil disperseur (Ultra-Turrax®) et donc les valeurs de viscosités sont entachées d'une erreur systématique. Néanmoins, il est clair que l'évolution de la viscosité en fonction du temps normé est différente selon que sont utilisés l'ancre ou les deux autres outils de macromélange.

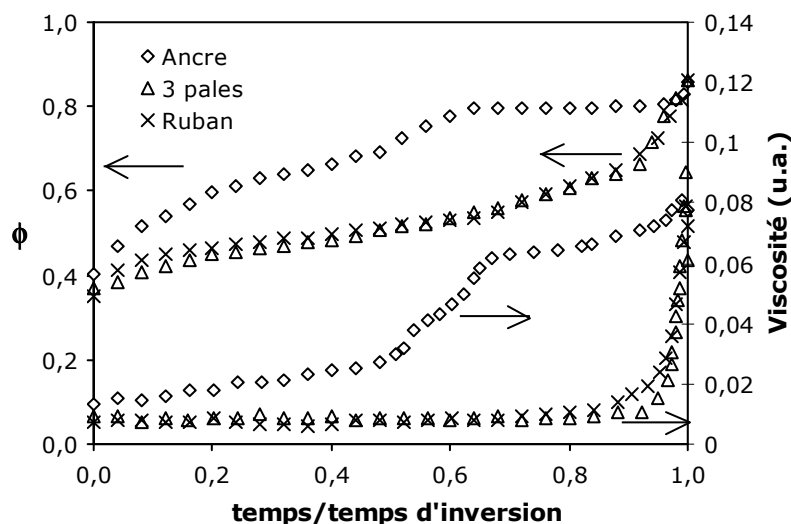


Figure VI-2 : Fraction de phase dispersée et viscosité normées pour les trois outils d'agitation utilisés

L'augmentation de ϕ est directement reliée à l'augmentation de viscosité. Force est de constater que le processus d'inclusion est plus efficace/rapide dans la première phase, avec l'ancre. Si la vitesse de cisaillement effective est la même pour les trois outils de macromélange, il n'en est pas de même des vitesses de cisaillement locales et maximales. Le Tableau VI-1 donne les valeurs de cisaillement locales et maximales pour les différents mobiles (voir calculs en annexe).

Il convient de considérer également la distribution de vitesses de cisaillement dans l'ensemble du volume du réacteur. Il apparaît que l'ancre, par un cisaillement local plus élevé, favorise l'augmentation significative de la fraction volumique de phase dispersée par le processus d'inclusion de gouttelettes de phase externe, jusqu'à une valeur où il devient relativement inefficace (viscosité élevée et mauvaise circulation dans l'ensemble du volume) et ϕ atteint un palier (et également pour la viscosité). Il est aussi possible de relier le temps d'inversion avec la vitesse de cisaillement locale maximale. Ainsi, l'outil qui présente la vitesse locale la plus élevée (ici l'ancre) est celui qui conduit au temps d'inversion le plus court, et inversement.

Tableau VI-1 : Vitesses de cisaillement locales maximales

Outil	Vitesse de cisaillement locale maximale (s^{-1})
Ancre	220
Ruban	165
Pale inférieure	45
Pales supérieures	134

VI.3.3. VISCOSITÉ DU SYSTÈME SOUS AGITATION

La viscosité du système n'est pas uniquement reliée à la fraction volumique de phase dispersée, ϕ ; elle est aussi reliée à la taille et à la distribution de taille des gouttes de phase dispersée. En représentant la variation de la viscosité en fonction de ϕ (Figure VI-3), des différences selon les outils de macromélange utilisés apparaissent.

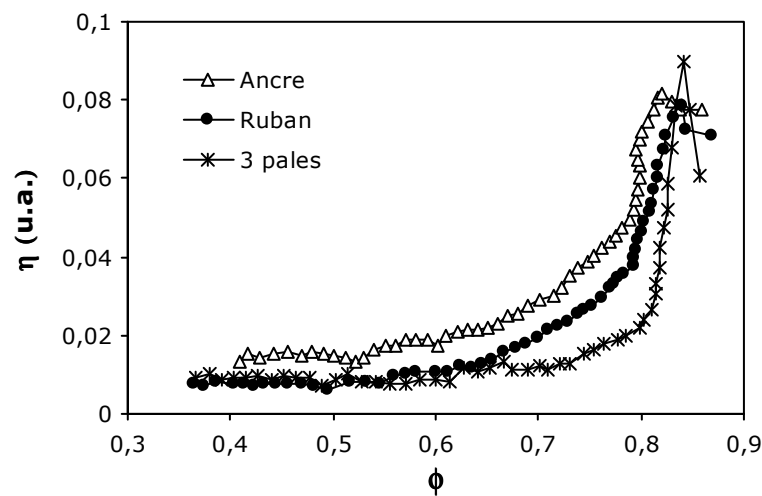


Figure VI-3 : Changement de la viscosité en fonction de la fraction de phase dispersée des systèmes sous agitation, en utilisant trois outils différents d'agitation. $fw = 0,7$

Pour une même fraction de phase dispersée, l'ancre génère une viscosité plus élevée que pour le ruban hélicoïdal, et encore plus élevée que pour le mobil à trois pales. Puisque la valeur de viscosité obtenue est uniquement liée à la vitesse de cisaillement effective, c'est donc la taille de goutte ou la distribution de taille des gouttes qui est différente (à une même valeur de ϕ) tout au long du processus d'inclusion, selon l'outil de macromélange utilisé.

Pour des suspensions de haute proportion de phase interne, la distribution de tailles de gouttes

a un effet très marqué sur la viscosité (Larson, 1999). C'est pour cette raison que nous nous permettons d'avancer ici que c'est le mobile à trois pales qui génère la distribution de taille la plus large, l'ancre générant la distribution la plus étroite.

L'outil de macromélange participe donc au remplissage par inclusion de gouttelettes de phase externe dans les gouttes d'huile, mais de façon légèrement différente tout au long du processus. Par contre, quel que soit l'outil de macromélange utilisé, à vitesse de cisaillement effective constante, la fraction de phase dispersée critique est essentiellement la même.

VI.3.4. PROPAGATION DE L'INVERSION

Afin d'évaluer l'influence du type d'outil de macromélange sur le temps du propagation de l'inversion, nous allons étudier dans cette section un système pour lequel la propagation n'est pas immédiate, par exemple un système avec $fw = 0,9$.

La Figure VI-4 compare les temps de déclenchement de l'inversion et les temps de propagation de l'inversion pour les trois types d'outil de macromélange à une même formulation ($HLD = 0,84$), toujours dans le cas où la vitesse de cisaillement effective est de 80 s^{-1} .

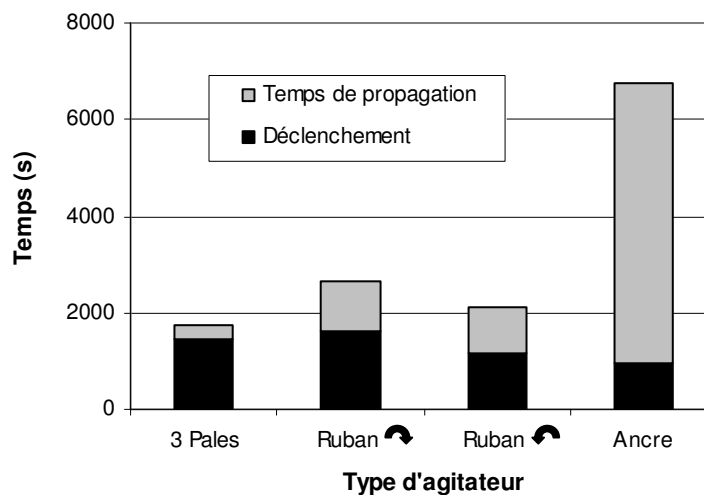


Figure VI-4 : Comparaison des temps de déclenchement et de propagation pour différents outils de macromélange. $fw = 0,9$

Le temps de déclenchement est sensiblement le même pour le mobile à trois pales et le ruban hélicoïdal (qu'il tourne dans le sens trigonométrique ou dans le sens antitrigonométrique) et légèrement plus faible pour l'ancre (comme d'ailleurs pour le système où $fw = 0,7$). Cependant, le temps de propagation est nettement plus important pour ce dernier que pour les

autres outils de macromélange, voire pratiquement négligeable dans le cas du mobile à trois pales.

Cette différence significative dans le temps de propagation peut s'expliquer par l'efficacité de macromélange nettement moindre dans le cas de l'ancre, outil reconnu pour générer un très faible macromélange radial et un pompage extrêmement limité dans la cuve du réacteur par opposition aux autres outils nettement plus performants de ce point de vue. L'ancre est normalement utilisée pour des fluides de viscosités supérieures à 5000 cp (Hemrajani et Tatterson, 2004).

Les rubans hélicoïdaux génèrent quant à eux un pompage important du fluide, et l'outil à trois pales (inclinées) ayant des inclinaisons de pales différentes à chaque niveau combine un bon cisaillement avec un bon pompage, donc permet un excellent macromélange (Hemrajani et Tatterson, 2004). La différence dans les temps de propagations observés pour ces deux outils peut être expliquée qualitativement en fonction de patrons de circulations dans les outils. Comme illustrée par la Figure VI-5, la circulation avec l'outil à trois pales est assurée dans toute la cuve, tandis qu'avec le ruban, il existe une zone centrale relativement protégée du cisaillement.

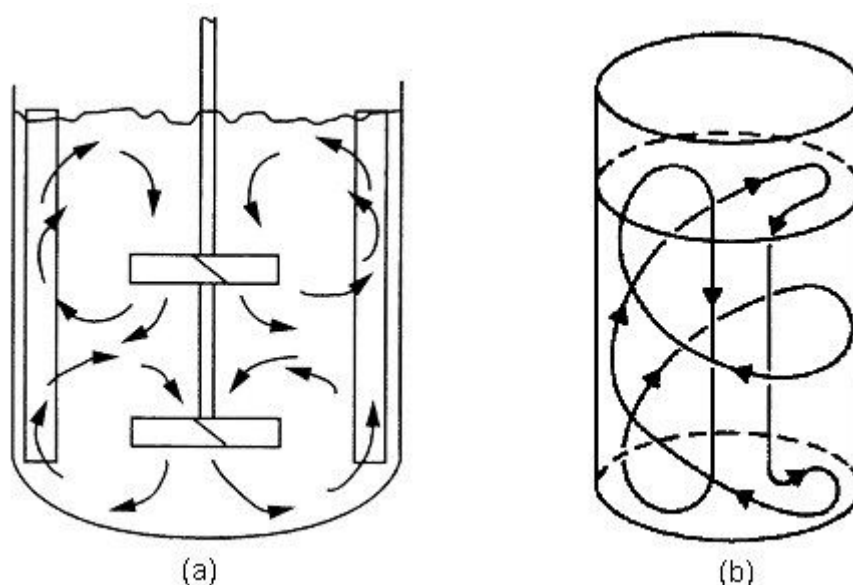


Figure VI-5 : Schématisation de la circulation pour deux mobiles d'agitation : (a) outil multi-pales inclinées (Hemrajani et Tatterson, 2004), (b) ruban hélicoïdal (Tatterson, 1991)

VI.3.5. PROPRIÉTÉS DES ÉMULSIONS FORMÉES

Les émulsions obtenues après inversion et possédant une fraction de phase aqueuse de phase aqueuse $f_w=0,9$ ont été caractérisées du point de vue rhéologique à l'aide de la spectroscopie

mécanique dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les échantillons prélevés ont été analysés à l'aide d'une géométrie de plateaux parallèles et montrent un comportement typique de « gel forts » ($G' \gg G''$ et $G' \sim \text{cte}$) en fonction de la fréquence (Figure VI-6). Le comportement visqueux (Figure VI-7) montre quant à lui un comportement viscoélastique (fluide à seuil) aux faibles vitesses de cisaillement suivi à plus fortes vitesses de cisaillement d'un comportement rhéofluidifiant, classique de ces mêmes systèmes dits « gel forts ». Afin de comparer les résultats des spectres mécaniques (Figure VI-6), nous pouvons nous référer au modèle de Princen (1983) élaboré pour les émulsions concentrées et qui exprime le module élastique (G') selon :

$$G' = 0,525 \frac{\sigma \cos \theta}{R} \phi^{1/2} \quad \text{Équation VI-1}$$

où σ est la tension interfaciale, θ , est l'angle de contact associé au film mince qui sépare les gouttes adjacentes, ϕ la fraction volumique de phase dispersée et R , le rayon moyen des gouttes non déformées.

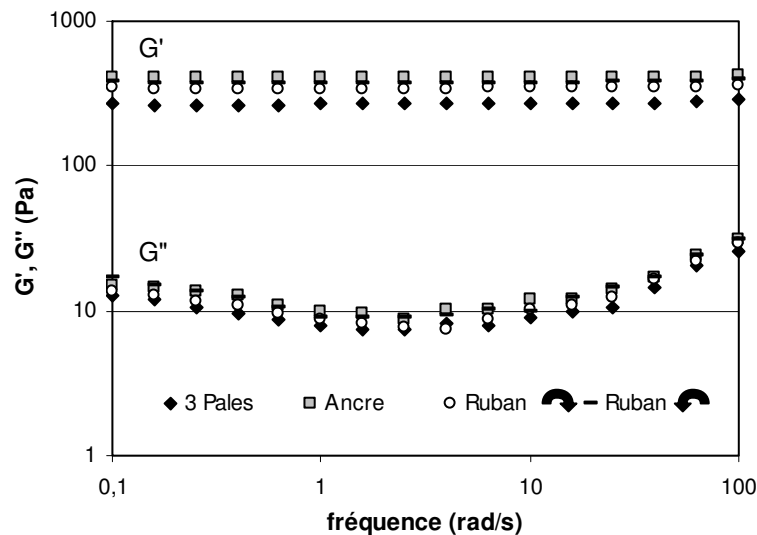


Figure VI-6 : Spectres mécaniques des émulsions finales produites en utilisant différents outils de macromélange ($fw = 0,9$)

Puisque, pour les différentes expériences, ϕ , σ et θ peuvent être considérés comme constants, il s'ensuit que les variations de modules élastiques obtenus avec des outils de macromélange différents doivent être associées à l'obtention d'émulsions pour lesquelles les rayons moyens des gouttes obtenues sont différents. Le rayon moyen le plus faible est obtenu avec l'ancre et celui le plus élevé avec le mobile à trois pales. La même tendance est montrée par l'augmentation de la viscosité, à vitesse de cisaillement constante, dans la Figure VI-7.

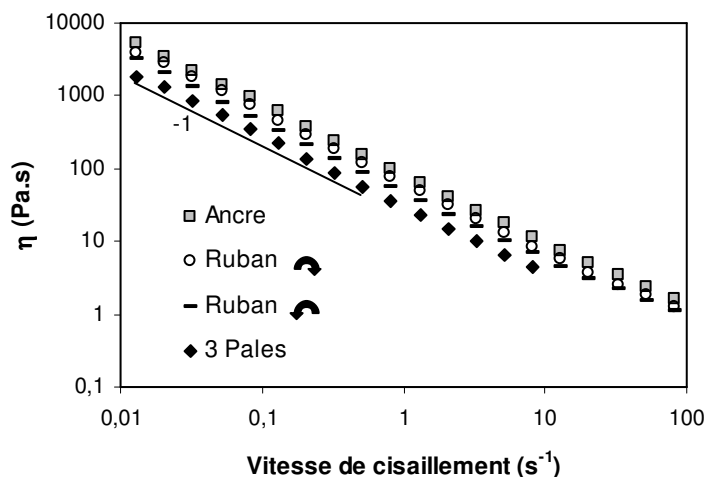


Figure VI-7 : Rhéogrammes visqueux des émulsions finales produites en utilisant des outils de macromélange différents ($f_w = 0,9$)

L'augmentation du G' et de la viscosité de l'émulsion coïncide avec l'augmentation du temps d'inversion lors de l'utilisation des outils de macromélange 3 pales, ruban et ancre. Cette augmentation de G' est reliée à la diminution de la taille moyenne des gouttes après l'inversion qui peut résulter soit d'une réduction de la taille des gouttes d'eau libérées et créées après inversion, soit d'un prolongement de l'inclusion des gouttelettes d'eau et leur diminution en taille.

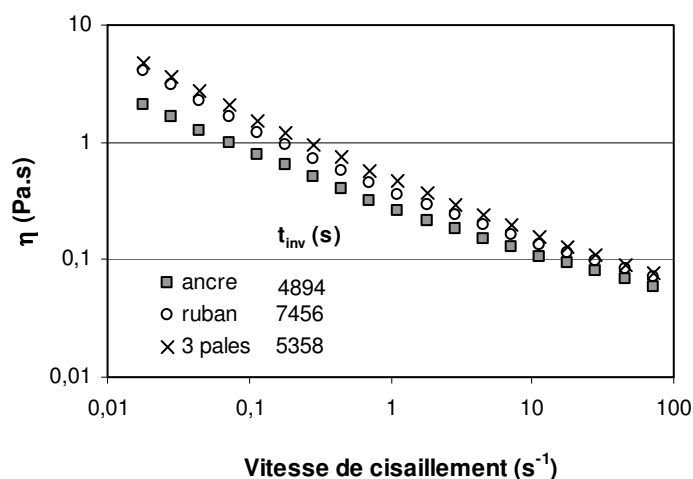


Figure VI-8 : Rhéogrammes des émulsions finales à $f_w 0,7$

Nous considérons maintenant les émulsions obtenues après inversion et possédant une fraction volumique de phase aqueuse f_w égale à 0,7, où le temps de propagation est essentiellement nul. Les caractéristiques rhéologiques, rhéogrammes visqueux (Figure VI-8,

et spectres mécaniques (Figure VI-9), montrent que les propriétés rhéologiques les plus faibles correspondent aux émulsions qui ont été obtenues avec le temps d'inversion les plus courts, à savoir avec l'ancre comme outil de macromélange (toujours avec une vitesse de cisaillement effective équivalent). Cette tendance confirme l'influence trouvée pour les systèmes $fw = 0,9$: la diminution des propriétés rhéologiques lorsque le temps d'inversion diminue.

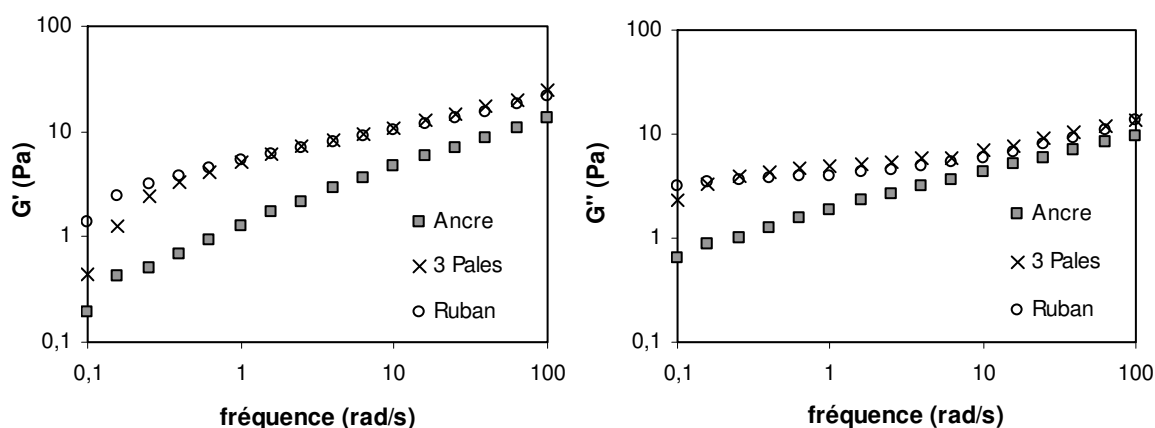


Figure VI-9 : Spectres mécaniques des émulsions finales préparées en utilisant des outils de macromélange différents. $fw = 0,7$. Fréquence 1 rad/s

VI.4. VITESSE D'AGITATION DE L'OUTIL DE MACROMÉLANGE

Après avoir mis en évidence dans la partie précédente l'influence du type d'outil de macromélange utilisé sur l'inclusion des gouttelettes d'eau, nous avons considéré nécessaire d'étudier aussi l'influence de la vitesse à laquelle l'outil tourne. Pour ce faire, le protocole d'inversion induite par agitation a été employé en utilisant l'ancre comme outil de macromélange à différentes vitesses de cisaillement effectives de allant de 80 s^{-1} à 400 s^{-1} .

VI.4.1. FRACTIONS DE PHASE DISPERSÉE CRITIQUE ET TEMPS D'INVERSION

Les résultats présentés Figure VI-10 montrent que ni le temps d'inversion, ni la fraction de phase dispersée critique ne semblent être affectés par la vitesse de cisaillement effective de l'outil, en tout cas, dans l'intervalle considéré. Le temps nécessaire pour inverser l'émulsion tournant à $\dot{\gamma}_{eff} = 200 \text{ s}^{-1}$ semble être supérieur, mais ce résultat se situe dans l'erreur expérimentale (Tableau IV-3). Par contre, la fraction de phase dispersée critique est essentiellement la même, ce qui indique qu'elle ne dépend pas des conditions d'agitation (étudiées dans ce travail), mais seulement de la formulation du système, identique pour toutes

les expériences.

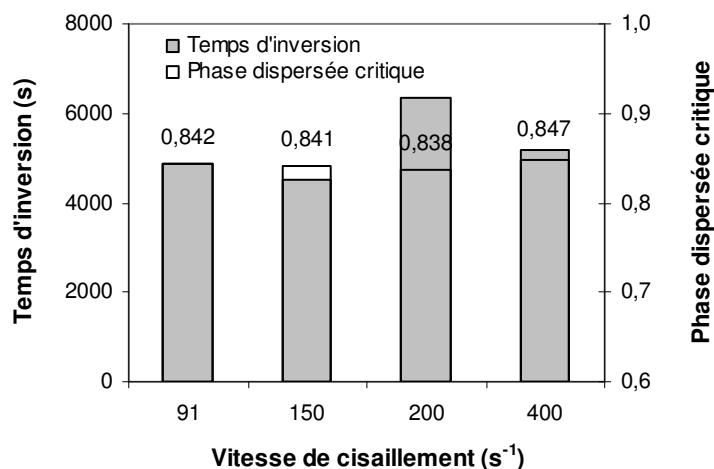


Figure VI-10 : Temps d'inversion et fraction de phase dispersée critique obtenus avec l'ancre comme outil de macromélange pour différentes vitesses de cisaillement effectives et pour $fw = 0,7$

VI.4.2. CINÉTIQUE D'INCLUSION

Si la cinétique d'inclusion est comparée pour les différentes vitesses de cisaillement effectives utilisées (Figure VI-11), nous observons deux comportements distincts : pour les plus faibles vitesses de cisaillement effectives (80 et $150\ s^{-1}$), l'inclusion des gouttelettes de phase externe se produit tout au long du processus, tandis que pour les vitesses de cisaillement effectives les plus élevées (200 et $400\ s^{-1}$), l'augmentation de la phase dispersée a principalement lieu avant l'inversion ; dans la première partie, il existe une compétition entre les phénomènes d'inclusion et échappement, et l'inclusion nette n'est pas favorisée. Pour les vitesses de cisaillement effectives les plus faibles, la compétition entre l'inclusion et l'échappement est systématiquement dominée par l'inclusion dans une première phase et dans la phase ultime l'inclusion et l'échappement sont « équilibrés »

La cinétique d'inclusion est aussi étudiée ici pour les fractions élevées de phase aqueuse ($fw = 0,9$). Le changement de la cinétique d'inclusion de gouttes avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement de l'outil de macromélange (ici l'ancre) montré sur la Figure VI-12, est la même que à $fw = 0,7$: la diminution du phénomène d'inclusion nette des gouttelettes d'eau avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Cependant, le changement d'une cinétique d'inclusion de gouttelettes pendant tout le processus d'agitation à une cinétique accélérée avant le point d'inversion se produit ici entre les vitesses de 200 et $250\ s^{-1}$, tandis que pour les systèmes $fw = 0,7$, ce changement apparaît entre 150 et $200\ s^{-1}$.

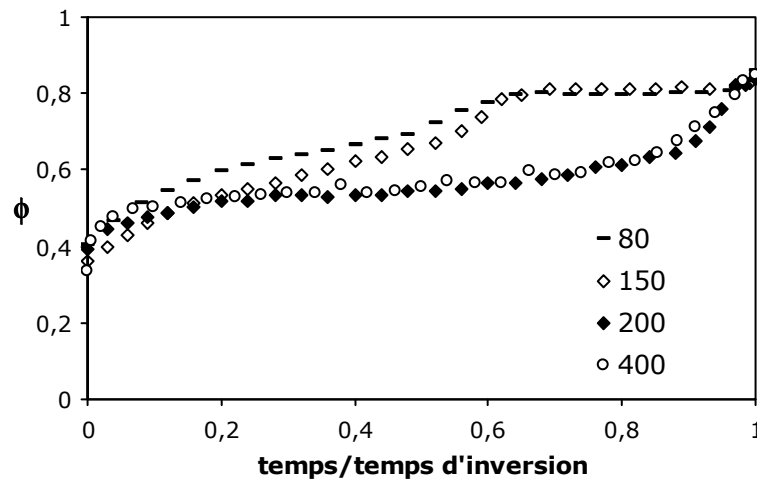


Figure VI-11 : Phase dispersée des systèmes sous agitation avec l'ancre en tournant à vitesses différentes. $fw = 0,7$

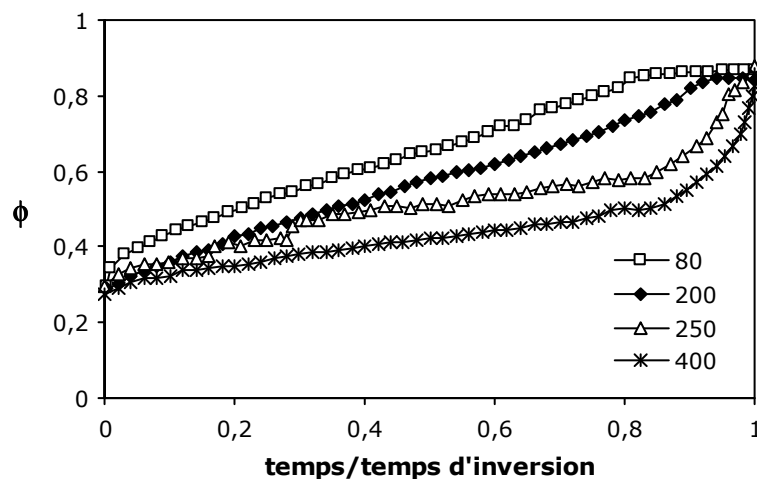


Figure VI-12 : Changement de la cinétique d'inclusion des gouttelettes de phase externe avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement effective de l'outil de macromélange (ici l'ancre) pour $fw = 0,9$

VI.4.3. PROPAGATION DE L'INVERSION

L'influence de la vitesse de cisaillement effective de l'outil de macromélange (l'ancre en l'occurrence) sur la propagation de l'inversion, a été étudiée pour des systèmes où $fw = 0,9$, entre 80 s^{-1} et 400 s^{-1} . Dans la Figure VI-13 sont présentés le temps de déclenchement et le temps de propagation. La tendance générale est à une diminution du temps de propagation avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement effective. Ceci doit être relié à l'augmentation de la qualité et l'efficacité du macromélange et donc de l'homogénéisation

globale du système.

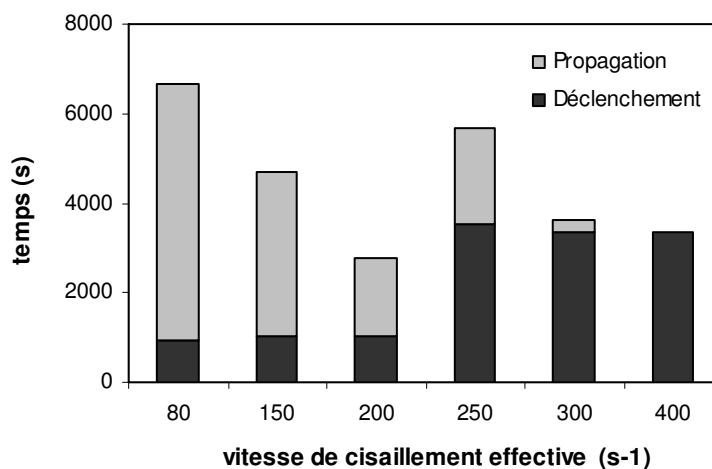


Figure VI-13 : Temps du déclenchement et d'inversion pour des systèmes avec $fw = 0,9$ en fonction de la vitesse de cisaillement effective de l'outil de macromélange (ancrage)

En ce qui concerne le temps de déclenchement, deux tendances apparaissent : pour les faibles vitesses de cisaillement effectives, entre 80 et 200 s^{-1} , un temps de déclenchement pratiquement égale d'environ 1000 s, et pour les vitesses de cisaillement effectives élevées, entre 250 et 400 s^{-1} , un temps de déclenchement autour de 3500 s. Cette différence claire peut être associée à un taux d'échappement des gouttelettes de phase externe (en compétition avec le taux d'inclusion) plus élevé aux vitesses de cisaillement effectives plus élevées, les gouttes mères étant susceptibles d'être davantage déformées à ces mêmes vitesses. Cette hypothèse est en accord avec les cinétiques d'inclusion montrées sur la Figure VI-12.

VI.4.4. PROPRIÉTÉS DES ÉMULSIONS FORMÉES

La Figure VI-14 montre les spectres mécaniques obtenus dans le domaine de viscoélasticité linéaire pour les systèmes ayant une valeur de fw égale à 0,7. Rappelons que, pour tous les systèmes considérés, le temps d'inversion est essentiellement le même (cf. Figure VI-10), ainsi que la fraction volumique critique de phase dispersée. L'outil de macromélange est l'ancrage et seule varie la vitesse de cisaillement effective au sein de la cuve du réacteur. L'augmentation de cette dernière diminue sensiblement la dépendance des modules élastiques (G') et visqueux (G'') avec la fréquence et augmente la valeur des modules.

Les systèmes obtenus présentent des caractéristiques de « gels faibles » et l'augmentation du module élastique G' est l'indicateur d'une diminution de la taille moyenne des gouttes.

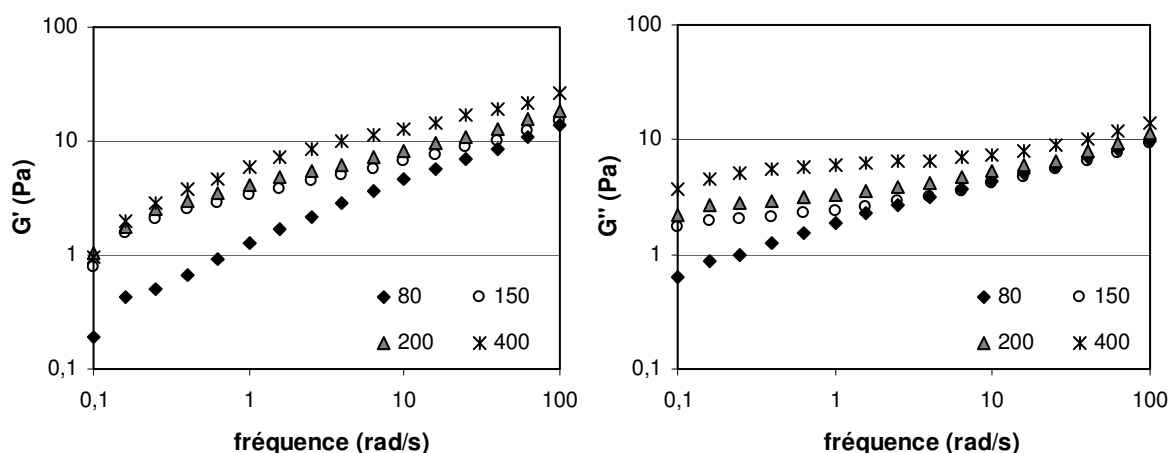


Figure VI-14 : Spectres mécaniques des émulsions finales préparées en utilisant le même outil de macromélange, en tournant à différentes vitesses . $fw = 0,7$. Fréquence 1 rad/s

En considérant les systèmes ayant une valeur de fw égale à 0,9, dans les mêmes conditions que précédemment, il convient de noter tout d'abord que toutes les émulsions obtenues après inversion présentent des caractéristiques rhéologiques de « gels forts » ($G' \gg G''$ et $G' \sim cte$) comme illustré sur la Figure VI-15 et la Figure VI-16.

Sur chacune des figures, les spectres mécaniques des deux groupes d'expériences (celles qui présentent un temps de déclenchement faible et celles qui présentent un temps élevé) sont présentés. La Figure VI-16 illustre la diminution de G' avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, entre 250 et 400 s^{-1} . Cette diminution pourrait être corrélée à la diminution du temps d'agitation global illustré sur la Figure VI-13, comme une conséquence de la diminution du temps de cisaillement des gouttelettes. Sur la même figure, le module élastique de l'émulsion préparée à 200 s^{-1} est présenté pour comparer les deux groupes d'expériences. Nous observons une augmentation du module élastique entre 200 et 250 s^{-1} , pouvant être expliquée par l'augmentation de la durée de cisaillement des gouttelettes aqueuses, car la cinétique (Figure VI-12) montre que, à 200 s^{-1} , l'inclusion se fait surtout dans la dernière phase du processus tandis qu'à 250 s^{-1} , l'inclusion a lieu pendant toute la durée du processus.

Pour le groupe d'émulsions fabriquées à vitesses de cisaillement effectives plus faibles (80 – 200 s^{-1}), la Figure VI-16 montre que toutes les émulsions ont pratiquement le même module élastique et aucune tendance ne peut être dégagée. Cependant, ceci peut être le résultat d'une combinaison entre l'augmentation du cisaillement des gouttes, qui, en réduisant leur taille, augmente le module élastique, et la diminution du temps, qui augmenterait leur taille et diminuerait le module.

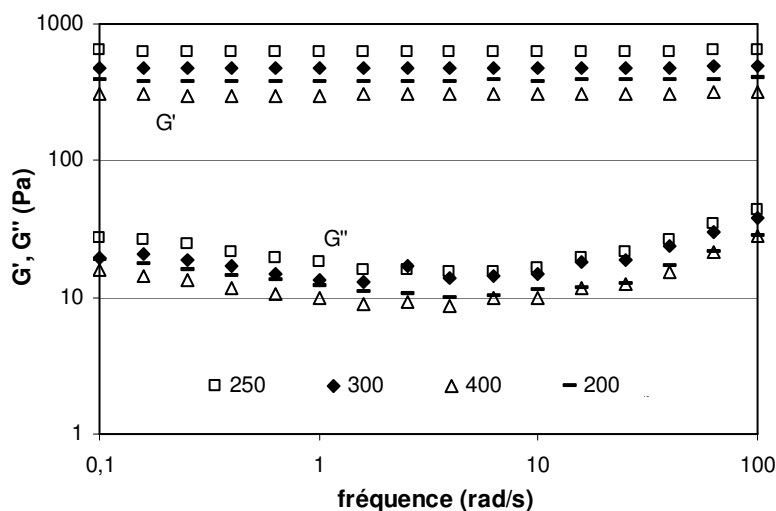


Figure VI-15 : Spectres mécaniques des émulsions préparées avec des vitesses d'agitation de l'ancre plus fortes. Groupe des émulsions où le déclenchement a lieu tardivement (Figure VI-13). $f_w = 0,9$

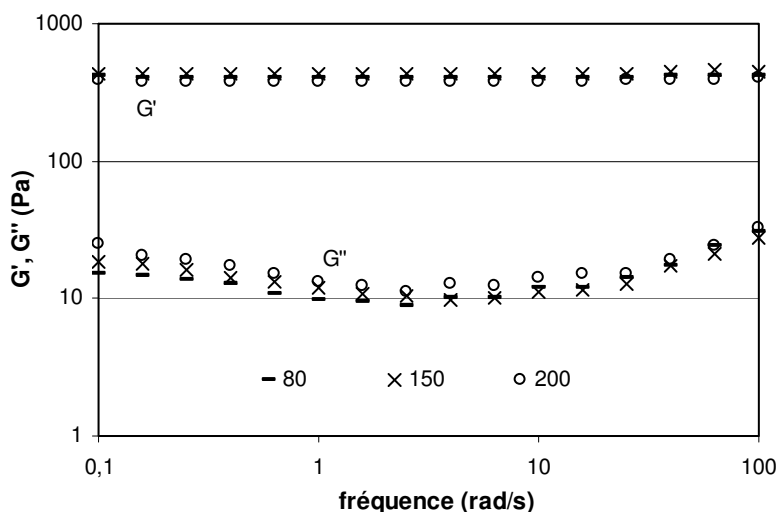


Figure VI-16 : Spectres mécaniques des émulsions préparées avec des vitesses d'agitation de l'ancre différent. Groupe des émulsions où le déclenchement a lieu rapidement (Figure VI-13). $f_w = 0,9$

VI.5. VITESSE DE L'OUTIL DISPERSEUR (ULTRA-TURRAX®)

Le dernier paramètre étudié concernant l'agitation est la vitesse de rotation (angulaire) du rotor de l'outil disperseur. Il convient de noter tout d'abord que l'utilisation de cet outil complémentaire de l'outil de macromélange est absolument essentielle, car il participe à la dispersion *via* la déformation intense des gouttes surtout dans la phase initiale du processus où

la viscosité n'est pas très importante. Pour les systèmes ayant une valeur de fw égale à 0,9, l'absence de cet outil n'a jamais permis d'obtenir le déclenchement de l'inversion. Cependant, il est possible d'arrêter le fonctionnement de cet outil une fois le processus d'inversion déclenché.

VI.5.1. TEMPS DE DÉCLENCHEMENT ET DE PROPAGATION DE L'INVERSION

La Figure VI-17 se propose d'illustrer l'influence de l'utilisation de l'Ultra-Turrax® sur le temps de déclenchement et de propagation de l'inversion. À une vitesse de rotor de 9500 rpm, le maintien du fonctionnement de l'Ultra-Turrax® après le déclenchement de l'inversion, réduit notablement le temps de propagation, ce qui montre bien l'utilité de l'outil disperseur : son fonctionnement contribue au macromélange dans le réacteur d'une part par son fonctionnement analogue à celui d'une pompe centrifuge qui influence l'écoulement dans le voisinage de la tête du rotor-stator et d'autre part par son rôle de chicane puisqu'il plonge dans la cuve du réacteur. Il participe donc à double titre à l'homogénéisation du système.

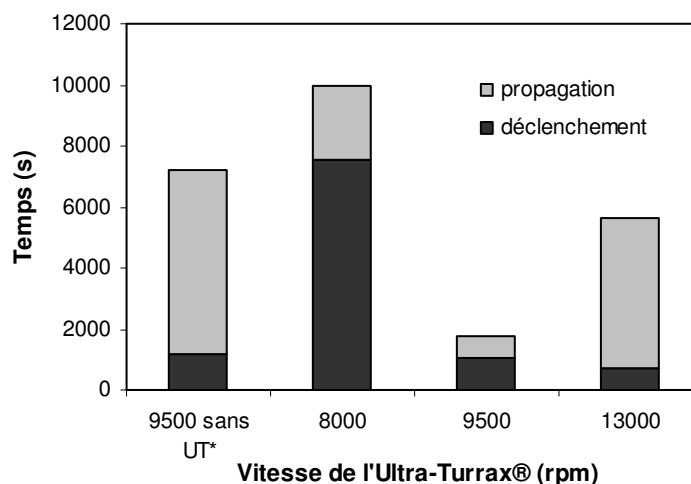


Figure VI-17 : Temps de déclenchement et de propagation de l'inversion pour des systèmes à $fw = 0,9$, en changeant la vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax®. UT* : Ultra-Turrax® arrêté après le déclenchement de l'inversion

L'examen des temps de déclenchement et de propagation pour différentes vitesses de rotation de cet outil disperseur montre qu'il existe un « optimum » pour une vitesse de 9500 rpm. Si l'augmentation de la vitesse de rotation de l'outil provoque une diminution du temps de déclenchement de l'inversion, due à l'augmentation de l'inclusion des gouttelettes de phase aqueuse, il n'en va pas de même pour le temps de propagation. Il est probable que l'augmentation de la durée de la propagation pour la vitesse de 13000 rpm doit être associée à

la formation d'une « caverne », c'est-à-dire que la circulation du fluide se limite au voisinage immédiat de la tête du rotor-stator. La diminution de la taille de cette caverne, due au fait que le système devient de plus en plus rhéologiquement complexe (visqueux et viscoplastique), diminue les capacités d'échanges avec le reste du volume du réacteur et par conséquent augmente le temps nécessaire à l'obtention d'un milieu homogène.

VI.5.2. CINÉTIQUE D'INCLUSION

La diminution du temps de déclenchement de l'inversion peut être reliée à la cinétique d'inclusion de gouttelettes de phase aqueuse externe dans les gouttes d'huile. Comme montre la Figure VI-18, l'inclusion nette de gouttelettes augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax®, résultat qui confirme l'hypothèse fait dans la partie précédente.

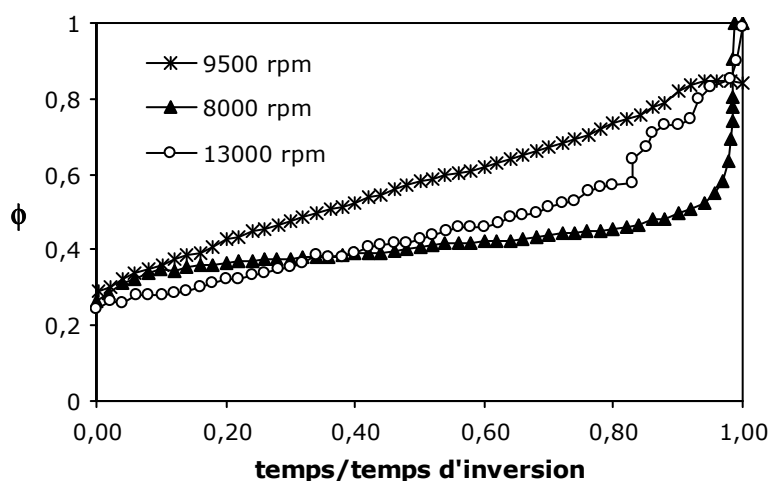


Figure VI-18 : Évolution de la phase dispersée en fonction du temps normé (1 représentant le temps du déclenchement de l'inversion), pour des émulsions fabriquées à $f_w = 0,9$ et différentes vitesses d'agitation de l'Ultra-Turrax®

VI.5.3. PROPRIÉTÉS DES ÉMULSIONS FORMÉES

La Figure VI-19 présente les spectres mécaniques obtenus dans le domaine de viscoélasticité linéaire pour les émulsions inversées dans les conditions précédentes, pour des systèmes ayant une valeur de f_w égale à 0,9.

L'augmentation du module élastique (G') avec l'augmentation de la vitesse de rotation (et avec l'utilisation ou non) de l'outil disperseur est le reflet de la diminution de la taille des gouttes des émulsions inversées.

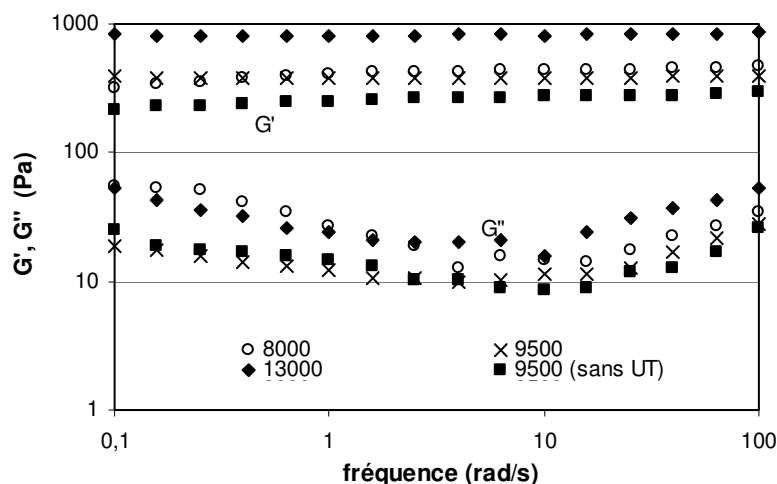


Figure VI-19 : Spectres mécaniques des systèmes préparés à la même formulation, mais agités en utilisant de vitesses du rotor-stator (Ultra-Turrax®) différents. Le système appelé « sans UT » correspond au système où l'outil disperseur a été éteint une fois l'inversion déclenchée

VI.6. CONCLUSIONS

Comme l'inversion induite par agitation est un processus basé sur le fait que le système eau-huile-surfactif initial est hors équilibre (dans la zone anormale C^+) et que la formation du système multiple obéit à l'affinité du surfactif, il est naturel de penser que c'est la formulation qui domine le déroulement de l'inversion. Cependant, dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'influence notoire des paramètres liés à l'agitation et au mélange sur ce processus d'inversion et également sur les propriétés rhéologiques des émulsions E/H finales.

Nous avons montré que l'outil de macromélange utilisé participe au processus d'inclusion de gouttelettes de phase externe et que l'inversion (ou le déclenchement de l'inversion pour les systèmes les plus concentrés) se produit plus ou moins rapidement en fonction de l'importance des vitesses de cisaillement locales. Mais nous avons aussi montré que le type d'outil de macromélange utilisé a une influence sur le temps de propagation de l'inversion, en relation avec ses capacités d'homogénéisation.

Les vitesses des deux outils influencent aussi le processus d'inclusion de gouttelettes de phase externe et le déclenchement de l'inversion. Pour toutes les fractions des phase aqueuse étudiées ($fw = 0,7$ et $0,9$), lorsque la vitesse de cisaillement effective de l'ancre augmente, la cinétique d'inclusion est changée d'une inclusion toute au long de l'agitation à une inclusion surtout avant le point d'inversion. Si une fraction de phase aqueuse intermédiaire est utilisée ($fw = 0,7$), la vitesse de cisaillement effective associée à l'outil de macromélange n'a pas d'influence ni sur la phase dispersée critique ni sur le temps d'inversion. Cependant, à $fw =$

0.9, elle influence le temps de déclenchement de l'inversion, ainsi que le temps de propagation.

Quant à l'outil d'agitation Ultra-Turrax®, nous avons confirmé sa participation tant à l'inclusion des gouttelettes de phase aqueuse externe qu'à la propagation de l'inversion quand des fractions de phase aqueuse élevées sont utilisées. L'augmentation de sa vitesse de rotation augmente l'inclusion des gouttelettes et diminue le temps de propagation. Cependant, l'utilisation d'une vitesse très élevée (13000 rpm) semble diminuer sa performance, en augmentant à nouveau le temps d'agitation requis pour propager l'inversion.

Chapitre VII.

INFLUENCE COMBINÉE DE LA FORMULATION, LA COMPOSITION ET DE L'AGITATION

VII.1. INTRODUCTION

Au cours des précédents chapitres, nous avons étudié l'influence de certaines variables de formulation, composition, agitation et mélange, sur le procédé d'inversion de phase induite par agitation de systèmes eau-huile-surfactif.

Des résultats obtenus, il émerge que la variation de paramètres différents conduit à des effets similaires. Ceci est visible sur les cinétiques d'inclusion des gouttelettes d'eau au sein des gouttes d'huile, sur le temps d'inversion et de propagation de l'inversion pour des émulsions avec $fw > 0,85$ et sur les propriétés rhéologiques, en particulier le module élastique G' , des émulsions inverses E/H finales.

Il apparaît alors ici nécessaire de regrouper les effets observés afin de mieux comprendre l'influence combinée formulation/composition/procédé sur ce type d'inversion de phase catastrophique et de pouvoir prédire ce que la variation d'un paramètre produira sur le mécanisme d'inversion et sur l'émulsion finale.

VII.2. SUR LA CINÉTIQUE D'INCLUSION

Deux types de cinétique d'inclusion des gouttelettes d'eau ont été observés au cours de notre étude. Le premier est une inclusion et un remplissage des gouttes d'huile progressif tout au long de la durée d'agitation. Le deuxième consiste en une inclusion très faible, voire nulle, des gouttelettes de phase aqueuse durant une première partie du processus d'agitation, suivi d'une augmentation rapide et très importante de la fraction de phase dispersée juste avant le point d'inversion.

VII.2.1. INCLUSION TOUT AU LONG DE L'AGITATION

Dès le chapitre présentant les résultats préliminaires, à $fw = 0,6$ et $0,7$, la diminution progressive de la conductivité traduisait l'inclusion de gouttelettes de phase aqueuse externe, au sein des globules d'huile, durant tout le procédé d'agitation. Par la suite, en modifiant les différents paramètres de formulation, composition et agitation, nous avons de nouveau

observé ce type de cinétique. La Figure VII-1 rassemble les différentes cinétiques obtenues.

La fraction de phase aqueuse au sein de la phase huileuse dispersée est le résultat du bilan entre l'inclusion des gouttelettes de phase externe et leur échappement. Puisque dans ce type de cinétique, le bilan est favorable à l'inclusion dès le début de l'agitation, il s'agit de systèmes pour lesquels, de par les conditions utilisées, soit le phénomène d'inclusion est favorisé, soit le phénomène d'échappement est limité.

Inclusion favorisée

Plusieurs conditions favorisent l'inclusion des gouttes d'eau dans l'huile :

- i) Une fraction de phase aqueuse intermédiaire : ainsi, la quantité importante de phase dispersée assure la collision de gouttes mères d'huile et l'inclusion par le mécanisme de collision-coalescence des gouttes (Figure VII-1, A).
- ii) La concentration en surfactif : même s'il y a une augmentation légèrement plus rapide de la phase dispersée juste avant l'inversion, les allures des courbes suggèrent que, pour les trois concentrations testées, la quantité de tensioactif est suffisante pour assurer l'inclusion et la stabilisation de l'émulsion interne e/H. Cependant, il serait intéressant d'étudier des concentrations inférieures à 2% afin de déterminer s'il existe une concentration minimale nécessaire pour assurer les processus d'inclusion-inversion tout au long de l'agitation ou si la concentration globale de surfactif n'a pas d'influence sur la cinétique (Figure VII-1, B)
- iii) La valeur du HLD à une certaine distance de la formulation optimale ($HLD = 2,2$) : la formulation globale assure l'inclusion de gouttelettes car l'affinité du surfactif, globalement lipophile, favorise la formation de l'interface e/H interne (Figure VII-1, C).

Échappement limité

Les conditions défavorables à l'échappement sont :

- i) Une formulation globale du système stabilisant suffisamment l'interface H/E externe pour empêcher l'échappement de gouttelettes d'eau formées (Figure VII-1, C).
- ii) L'absence d'alcool : sans alcool, le film interfacial est plus rigide, ralentissant, voire bloquant, l'échappement de gouttelettes internes. Un film plus résistant limitera de plus la déformation par cisaillement des gouttes mères, et ainsi l'échappement (Figure VII-1, D).
- iii) La vitesse de cisaillement de l'outil de macromélange : l'agitation dans le réacteur à 80 et 150 s^{-1} n'est pas assez importante pour déformer par cisaillement les gouttes mères et induire l'échappement des gouttelettes internes (Figure VII-1, F).

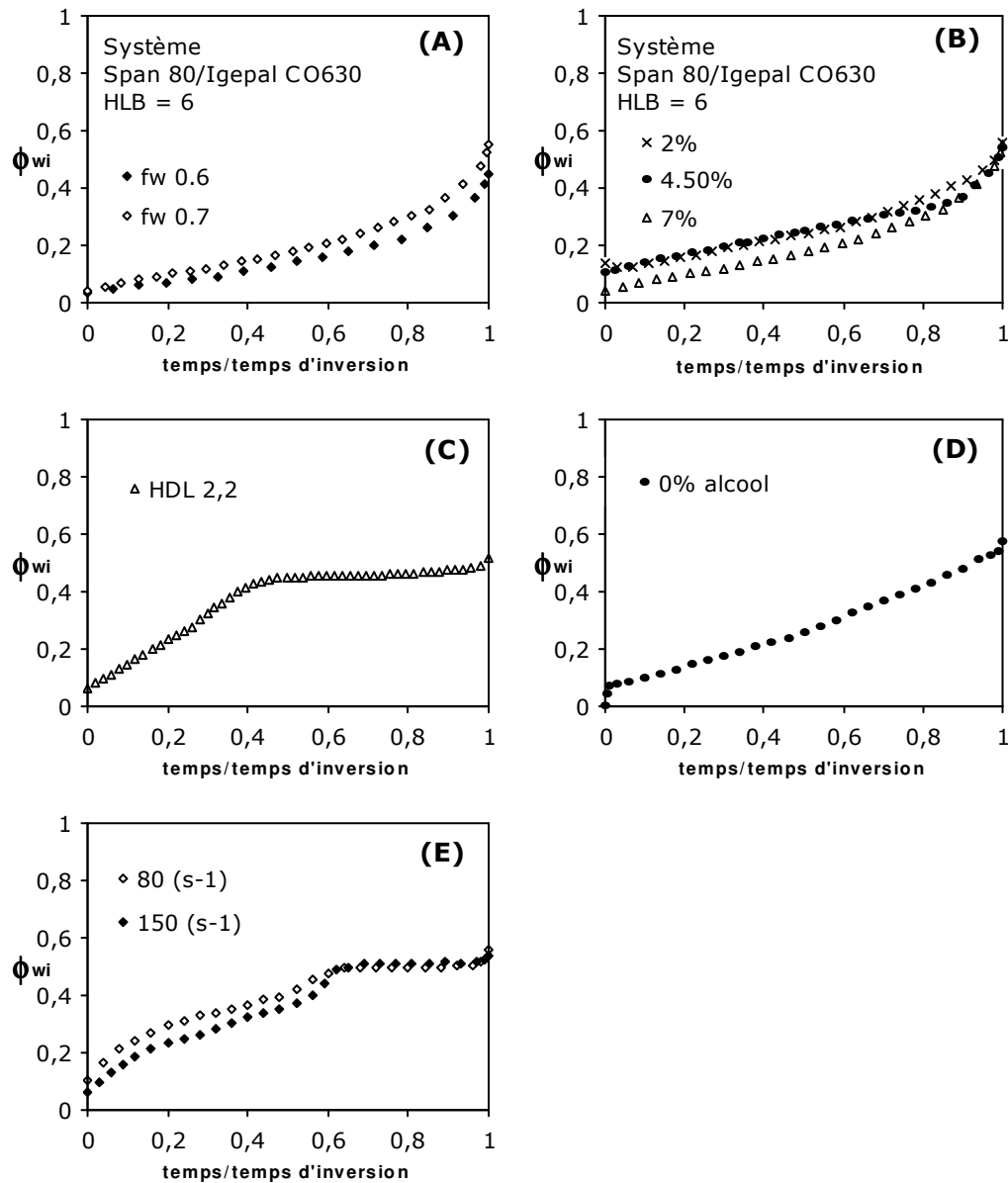


Figure VII-1 : Cinétiques d'inclusion des gouttelettes internes tout au long de la durée de l'agitation

VII.2.2. CINÉTIQUE D'INCLUSION ACCÉLÉRÉE JUSTE AVANT L'INVERSION

Les résultats préliminaires du chapitre III montraient une cinétique d'inclusion de gouttelettes d'eau accélérée juste avant l'inversion pour $fw = 0,8$. Ce type de cinétique a été retrouvé pour d'autres systèmes en fonction des conditions de formulation, composition et agitation.

Sur la base du même raisonnement que dans le paragraphe précédent, si l'inclusion des gouttelettes de phase externe se fait très lentement au début et s'accélère juste avant le point

d'inversion de phase, c'est qu'il s'agit de systèmes pour lesquels le phénomène d'inclusion n'est pas favorisé, ou bien de systèmes où le phénomène d'échappement est plus important que celui de l'inclusion. Les cinétiques obtenues sont présentées Figure VII-2.

Inclusion défavorable

Les conditions qui défavorisent l'inclusion de la phase externe sont :

- i) Un volume de phase dispersée très faible ($f_w = 0,8$ / $f_o = 0,2$) : les collisions entre les gouttes d'huiles ne sont pas assez importantes pour assurer l'inclusion d'eau par le mécanisme de collision – coalescence ; l'inclusion ne peut donc se faire que très lentement au début. L'accélération du phénomène juste avant l'inversion peut être expliquée à la fois par l'augmentation lente mais suffisante de la phase dispersée, qui accroît la probabilité de collision entre les gouttes d'huile, mais aussi par la formation de films de surfactifs mixtes, qui stabilisent moins l'émulsion H/E externe que le surfactif hydrophile seul, mais qui permettent de remplir plus rapidement les gouttes d'huile lors de collisions intergouttes (Figure VII-2, A).
- ii) Une formulation globale du système (HLD) très proche de la formulation optimale : même si la formulation est globalement lipophile, la formation de l'interface interne e/H est moins favorisée que dans le cas où le HLD a un caractère lipophile plus marqué ; l'inclusion se fait donc lentement. L'accélération du phénomène avant l'inversion correspond probablement à l'augmentation de la phase dispersée et de la probabilité de collision entre les gouttes d'huile (Figure VII-2, B).
- iii) La viscosité élevée de la phase huileuse : d'une part, une viscosité importante de la phase interne ne favorise pas la formation de gouttes d'huile et d'autre part, l'augmentation de la dispersibilité de la phase huileuse et la diminution de sa déformabilité empêchent l'inclusion des gouttelettes d'eau, donc le remplissage des gouttes d'huile mères. L'accélération de l'inclusion juste avant l'inversion correspondrait à la fourniture d'une quantité d'énergie nécessaire, plus importante pour ce système en raison de la viscosité de la phase huileuse, afin de cisailer et de former les gouttes d'huiles permettant l'inclusion d'eau par le mécanisme de collision (Figure VII-2, C).
- iv) Une très faible vitesse de cisaillement locale (type d'outil : 3 pales et ruban) : à faible vitesse de cisaillement globale (80 s^{-1}), l'inclusion se fait probablement par le mécanisme de déformation de la surface des gouttes d'huile. Cette déformation diminue avec la diminution de la vitesse de cisaillement locale (Figure VII-2, D).

Échappement favorisé

Les conditions qui favorisent l'échappement de gouttelettes de la phase externe sont :

- i) Une formulation globale du système (HLD) très proche de la formulation optimale : la faible inclusion de gouttes due à une formulation trop peu lipophile est associée à la faible stabilité des gouttes d'huile mères, liée à la proximité du système de la formulation optimale. En effet, la très faible tension interfaciale à l'approche de $HLD = 0$ ne permet pas de stabiliser les gouttes (Figure VII-2, B).
- ii) Une formulation globale du système (HLD) très lipophile, avec un seul surfactif : même si la formation et la stabilisation de l'émulsion interne e/H sont favorisées, la faible stabilisation de l'émulsion externe H/E fait que les gouttes d'eau internes peuvent s'échapper facilement. L'augmentation du phénomène d'inclusion avant l'inversion pourrait correspondre au fait que l'énergie mécanique apportée par l'agitation permet l'obtention de suffisamment de gouttes d'huile, dont les collisions conduiraient à l'inclusion des gouttelettes d'eau (Figure VII-2, E).
- iii) Une concentration d'alcool élevée : l'échappement des gouttelettes internes augmente avec la concentration du système en alcool à cause de la diminution de la résistance à la rupture du film interfacial externe H/E (Figure VII-2, F).
- iv) Une vitesse de cisaillement de l'outil de macromélange élevée : le cisaillement important, (200 et 400 s^{-1}), augmente le taux d'échappement, ce qui se traduit par une inclusion nette faible dans la première partie du procédé d'agitation (Figure VII-2, G).

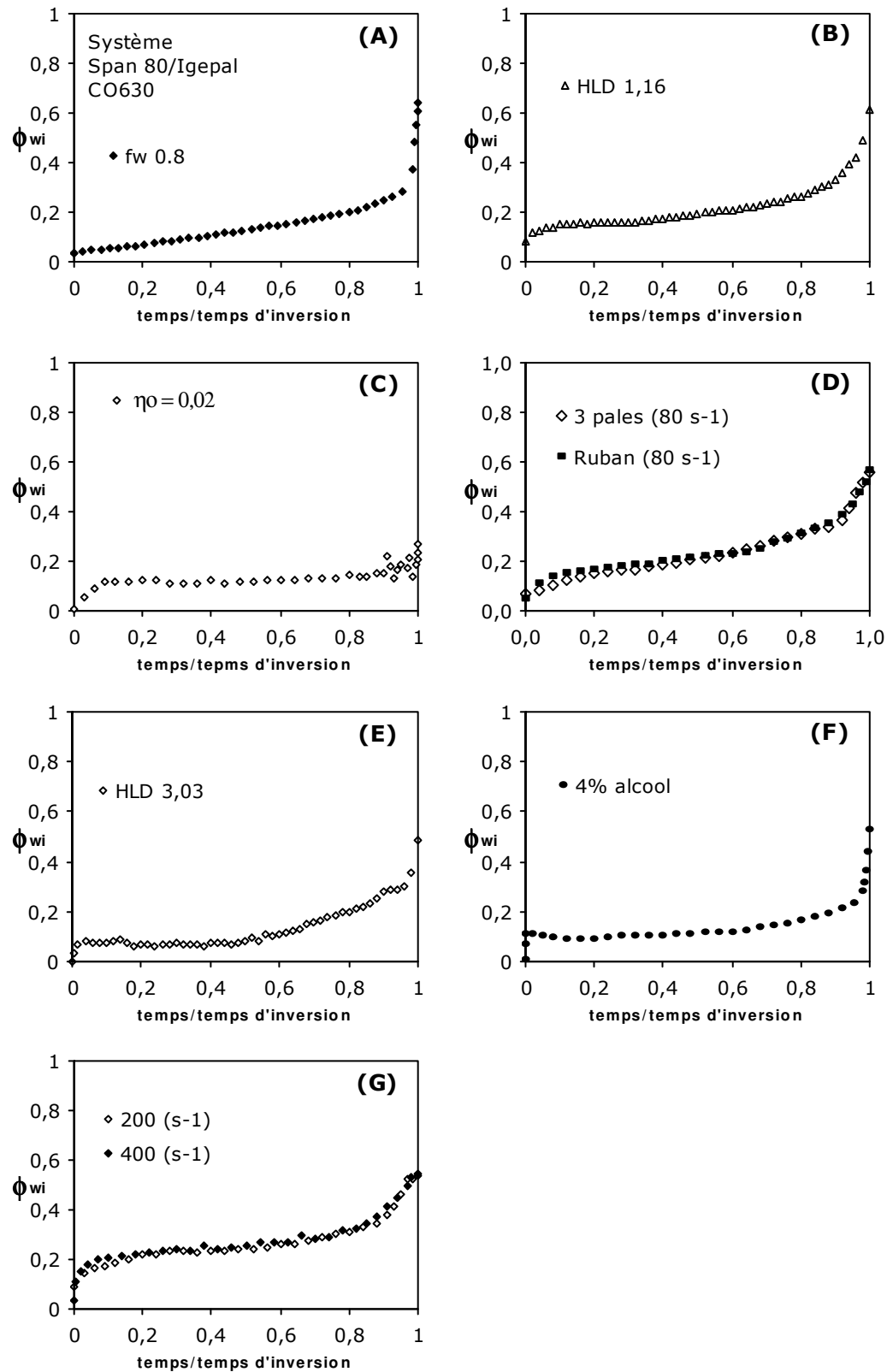


Figure VII-2 : Cinétiques d'inclusion accélérées avant l'inversion

VII.3. SUR LE TEMPS D'INVERSION

Le temps d'inversion est un des paramètres les plus importants au moment de choisir le processus d'émulsification à utiliser pour préparer des émulsions. Nous avons donc rassemblé les différentes tendances trouvées tout au long de ce travail, afin de pouvoir proposer une aide au choix des paramètres de formulation, composition ou agitation pour produire l'inversion dans un temps donné ou, dans le cas où les paramètres sont fixés par les propriétés des émulsions à préparer, au moins pouvoir prévoir le temps d'agitation nécessaire pour inverser le système.

Le temps d'inversion n'est pas lié dans tous les cas au type de cinétique d'inversion observé. Par exemple, il existe des systèmes où l'inclusion s'accélère juste avant l'inversion, qui s'inversent avant d'autres où le phénomène d'inclusion se produit tout au long du processus. Cependant, il est clair que le temps d'agitation est lié au bilan entre l'inclusion et l'échappement des gouttelettes. Nous pouvons donc distinguer deux situations qui affectent le temps d'inversion : l'augmentation du phénomène d'inclusion, qui réduit le temps d'inversion, et l'augmentation du phénomène d'échappement, qui l'augmente.

Les tendances présentées ci-dessous correspondent à celles trouvées pour les systèmes contenant une fraction de phase aqueuse de 0,7, où le temps de déclenchement de l'inversion correspond au temps d'inversion (le temps de propagation peut être considéré comme essentiellement nul).

L'influence de la fraction de phase aqueuse n'est pas présentée, car elle dépend de deux phénomènes : la quantité de phase dispersée, qui augmente effectivement les probabilités d'inclusion et d'échappement mais aussi la formulation qui peut être modifiée par le rapport eau/huile. Pour une valeur de HLD constant, ceci résulte en une augmentation ou une diminution du temps d'inversion, pour une valeur de HLD constant.

Augmentation du phénomène d'inclusion (diminution du temps d'inversion)

i) L'augmentation du HLD (jusqu'à une valeur de 2,2) : quand le système s'éloigne du HLD optimal, l'inclusion augmente parce que l'affinité globale du surfactif favorise de plus en plus la formation de l'émulsion interne e/H (Figure VII-3, A).

ii) Le type d'outil de macromélange et l'augmentation de la vitesse de l'Ultra-Turrax® (UT): avec l'augmentation de la vitesse locale de cisaillement (changement de l'outil de macromélange) et de la vitesse de l'UT, l'inclusion par les mécanismes de déformation et de collision-coalescence augmente (Figure VII-3, B,C). Par contre, la vitesse de cisaillement effective de l'outil de macromélange ne semble pas avoir d'influence sur le temps d'inversion

(Figure VII-3, D).

Augmentation du phénomène d'échappement (augmentation du temps d'inversion)

i) L'augmentation très importante de la lipophilie du système (HLD entre 2,2 et 3,03) : l'émulsion externe H/E n'est pas du tout stabilisée et les gouttes d'huile ne peuvent pas être remplies. De surcroît les quelques gouttelettes incluses, peuvent s'échapper grâce à la faible stabilité de l'émulsion H/E (Figure VII-3A).

ii) Diminution de la viscosité de la phase interne : en comparant deux viscosités de phase huileuse (0,001 et 0,02 Pa.s) le système qui contient la viscosité la moins élevée c'est celle qui présente le phénomène d'échappement le plus important, en augmentant le temps d'inversion (Figure VII-3, F).

iii) Augmentation de la concentration d'alcool : les molécules d'alcool, se plaçant à l'interface entre les molécules de surfactif, réduisent la résistance à la rupture du film interfacial, et augmentent l'échappement (Figure VII-3, G).

En combinant les différentes tendances observées, le temps le moins élevé possible pour préparer une émulsion, en utilisant le processus d'inversion de phase induite par agitation, peut être envisagé. Par exemple, il s'agirait de formuler un système sans alcool, avec un HLD de 2,2, une viscosité élevée de la phase interne, et de l'agiter au moyen d'une ancre et d'une vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax® de 9500 ou 13000 rpm, ainsi qu'une viscosité élevée de la phase interne.

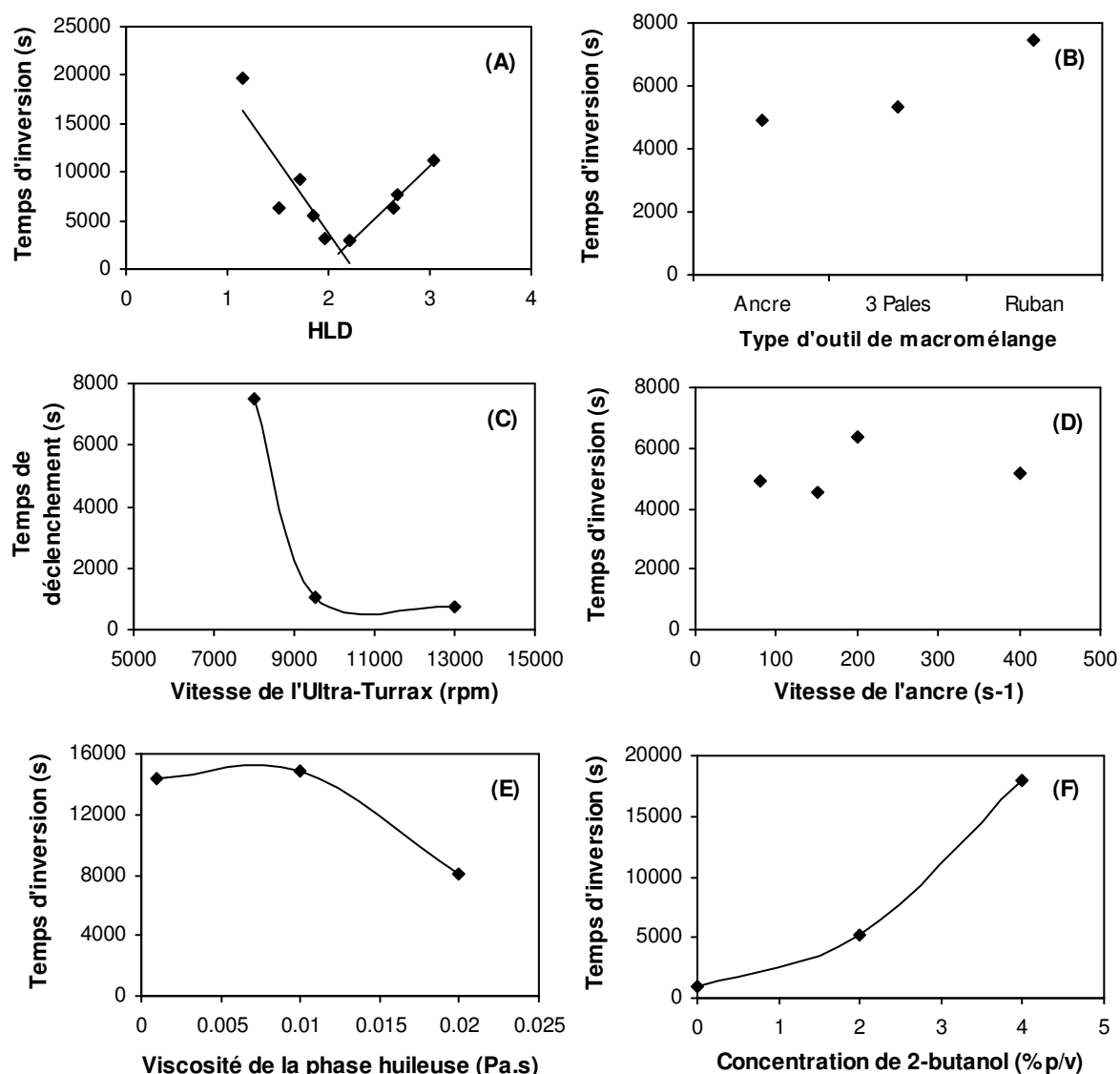


Figure VII-3 : Influence combinée des variables de formulation, composition et agitation sur le temps d'inversion

VII.4. SUR LE TEMPS DE PROPAGATION

Pour les systèmes présentant des $fw > 0,85$, les différentes variables que nous avons étudiées dans notre travail influencent aussi le temps de propagation. Celui-ci dépend, comme discuté dans le chapitre IV, de phénomènes qui ont lieu de façon simultanée au moment du déclenchement de l'inversion : le système d'agitation doit casser les films externes H/E, les gouttelettes d'eau doivent être dispersées dans la nouvelle phase externe huileuse et la phase externe aqueuse, qui n'a pas été incluse, doit être cisailée pour former elle aussi des gouttes d'eau (la nouvelle phase interne). De plus, l'inclusion de phase externe dans la phase interne doit se poursuivre car le système se sépare en deux phases : l'émulsion E/H inversée et le

système multiple e/H/E.

Par conséquent, l'influence des différentes variables sur le temps de propagation est assez complexe et dépend du phénomène que chaque variable altère. D'une façon générale, nous pouvons classer les variables en fonction de leurs effets sur les surfactifs et la résistance à la rupture interfaciale, sur l'efficacité de l'agitation et sur la diminution de l'inclusion des gouttelettes de phase externe.

Augmentation de la rupture du film mince formé entre les gouttes d'huile (diminution du temps de propagation)

i) La diminution de la résistance à la rupture du film interfacial : ce sont des paramètres de formulation, à savoir la diminution de la concentration en surfactif (Figure VII-4, A) et l'augmentation de la quantité d'alcool entre 0 et 4% p/v (Figure VII-4, B), qui permettent d'augmenter la coalescence entre les gouttes d'huile.

ii) Une formulation globale proche de la formulation optimale : en effet, lorsque la valeur du HLD diminue en direction de la formulation optimale, la tension interfaciale eau/huile devient très faible, et la coalescence des gouttes d'huile est alors très rapide (Figure VII-4, C).

iii) L'augmentation de la vitesse d'agitation de l'outil de macromélange et de la vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax® (entre 0 et 9500 rpm) : le processus d'agitation devient plus efficace (Figure VII-4, D,E).

Augmentation de la mise en dispersion des gouttelettes d'eau dans l'huile (diminution du temps de propagation)

i) Le type d'outil de macromélange : il s'agit d'augmenter le taux de recirculation global afin de mieux redisperser les gouttes d'eau libérées au moment du déclenchement (Figure VII-4, F).

ii) Diminution de la fraction d'eau : en effet, plus la fraction de phase aqueuse est élevée, plus la viscosité du système sera importante au moment de la libération des gouttelettes d'eau et rendra difficile leur dispersion (Figure VII-4, C).

Diminution du phénomène d'inclusion (augmentation du temps de propagation)

i) La diminution de l'inclusion des gouttelettes d'eau du système e/H/E qui coexiste avec le système déjà inversé : cette tendance est observée avec l'augmentation de la concentration d'alcool, entre 4 et 6% (l'échappement des gouttelettes augmente avec la diminution de la résistance à la rupture du film interfacial) (Figure VII-4, B).

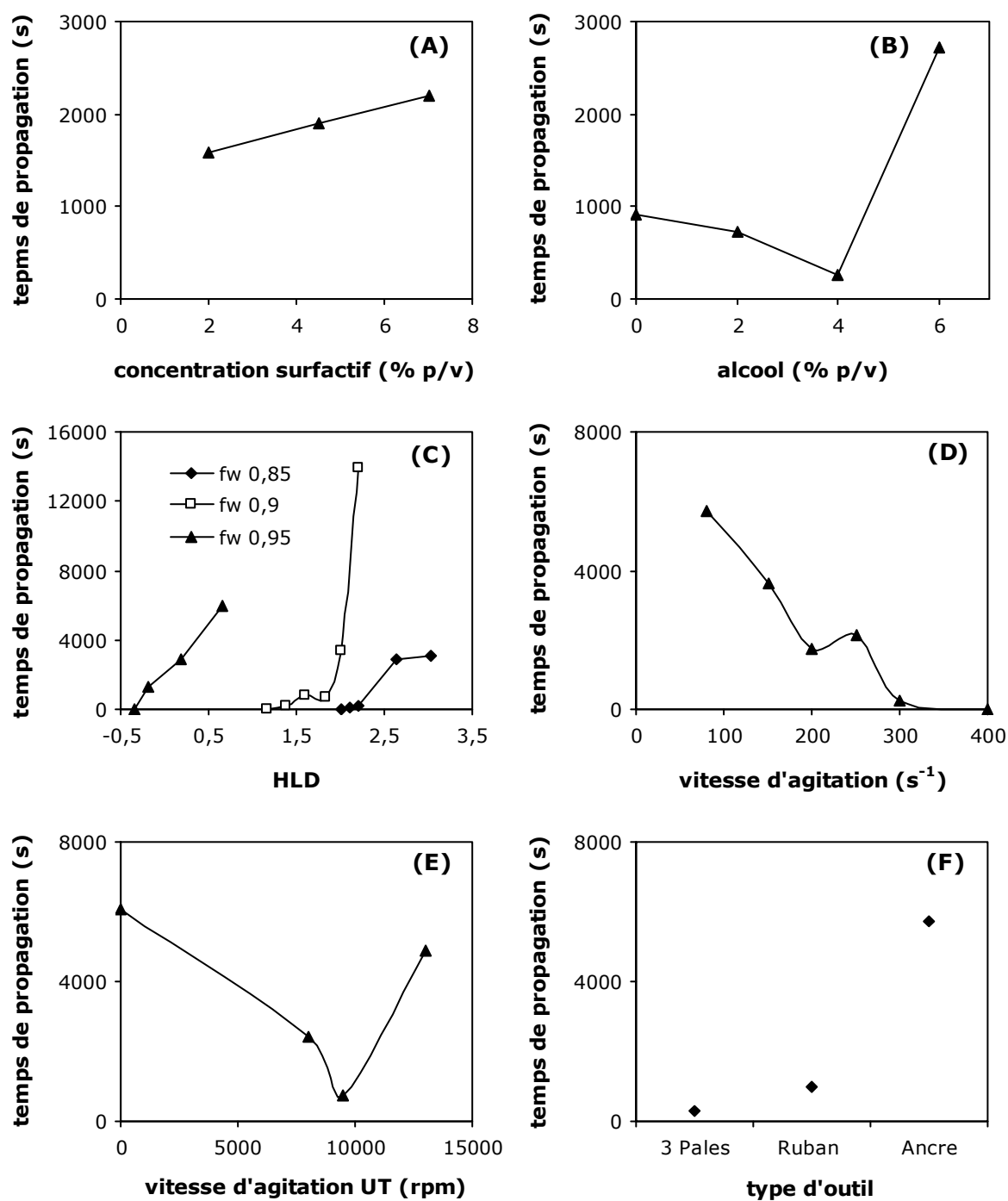


Figure VII-4 : Influence des différentes variables sur le temps de propagation de l'inversion

Compte tenu des effets des variables de formulation, composition et agitation sur le temps de propagation de l'inversion, il est possible d'ajuster ces variables afin de le diminuer, voire de l'annuler.

Par exemple, pour obtenir une émulsion avec $fw = 0,9$, mais avec un temps de propagation nul, nous pouvons envisager une formulation globale de $HLD = 1,16$. Cependant, cette valeur

proche de la formulation optimale, ne permet pas d'obtenir une émulsion d'une grande stabilité ; il est préférable de travailler à $HLD = 2,2$. Le temps de propagation, égal à 4000 s, pourrait être abaissé par l'utilisation de l'outil à trois pales (vitesse de 400 s^{-1}), et d'une vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax® de 9500 rpm. L'utilisation d'une concentration d'alcool de 4% p/v irait dans le même sens.

VII.5. SUR LES PROPRIÉTÉS DES ÉMULSIONS E/H FINALES

Les caractéristiques rhéologiques des émulsions concentrées obtenues permettent de caractériser ces systèmes, d'autant plus que nous ne pouvons pas déterminer la taille des gouttes. La Figure VII-5 rassemble les modules élastiques des systèmes préparés en fonction des différentes conditions de formulation, composition et agitation.

Les paramètres qui augmentent la valeur du module élastique (G') sont les suivants :

- i) L'augmentation du HLD, dans l'intervalle où la stabilité des émulsions ne diminue pas (Figure VII-5, A).
- ii) L'augmentation de la résistance à la rupture du film interfacial et peut-être des interactions stériques entre les molécules de surfactif adsorbées à la surface des gouttes : cette tendance est observée avec la diminution de la concentration d'alcool (Figure VII-5, B).
- iii) L'augmentation de la vitesse de cisaillement local, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax® et l'augmentation de la vitesse de cisaillement effective de l'ancre (entre 80 et 250 s^{-1}), causent la diminution de la taille moyenne des gouttelettes internes du système multiple et par conséquent des gouttes internes d'eau après l'inversion (Figure VII-5, C, D, E)
- iv) L'augmentation de la vitesse de cisaillement effective de l'ancre (250 et 400 s^{-1}), car la diminution du temps d'agitation nécessaire pour produire l'inversion, génère des gouttes moyennes plus grosses (Figure VII-5, E). Ceci est une conséquence de la diminution du temps et non de l'augmentation de la vitesse de cisaillement en soi.
- v) L'augmentation de la fraction de phase aqueuse par l'augmentation de la phase interne et des interactions entre les gouttes (Figure VII-5, F).

Ces variations du module élastique des émulsions finales E/H nous permettent d'imaginer les meilleures combinaisons possibles afin d'obtenir des modules élastiques spécifiques. Par exemple, pour obtenir une valeur de G' la plus élevée possible, nous pouvons envisager d'utiliser un HLD de 2,2, sans d'alcool, « macromélanger » avec une ancre, à 250 s^{-1} et utiliser une vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax® de 14000 rpm.

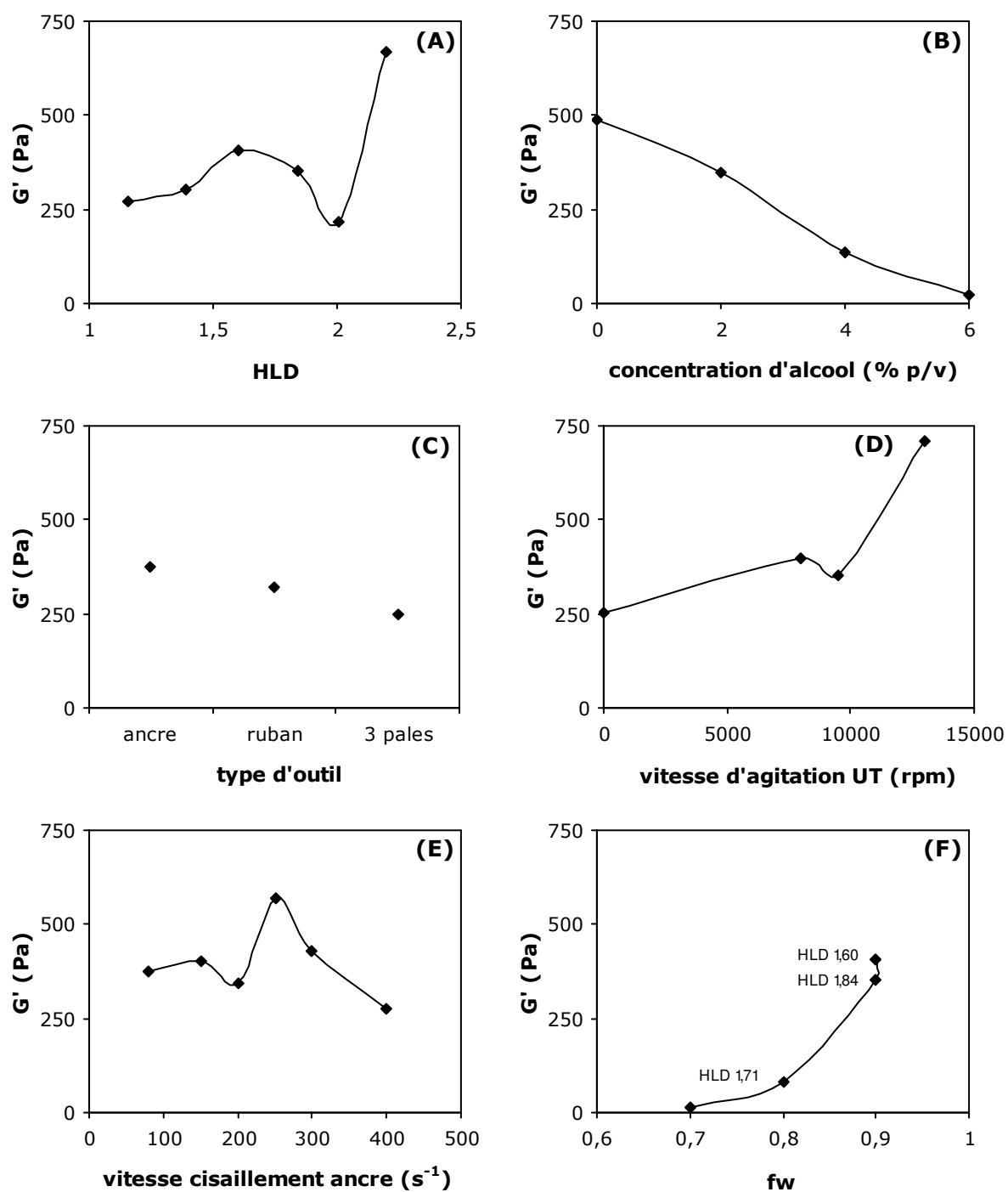


Figure VII-5 : Modules élastiques des émulsions préparées à fw 0,9 (à l'exception de la figure influence de fw), en utilisant différentes conditions de formulation, composition, agitation et mélange

VII.6. CONCLUSIONS

Nous avons présenté dans ce chapitre, comment la formulation, la composition et les conditions d'agitation induisaient des changements similaires sur le processus d'inversion de

phase induite par agitation et ses paramètres caractéristiques, à savoir : la cinétique d'inclusion, le temps d'inversion et de propagation et les propriétés des émulsions finales.

Les cinétiques d'inclusion, observées durant ce travail, sont de deux types : inclusion progressive et constante tout au long de l'agitation et inclusion très lente au début suivie d'une accélération juste aux derniers instants précédant l'inversion. Ainsi, l'inclusion effective, résultant du bilan entre l'inclusion d'eau et son échappement, dépendra des variables utilisées.

Le temps d'inversion semble aussi être en relation avec le bilan entre le phénomène d'inclusion et le phénomène d'échappement de gouttelettes d'eau. Il peut, en général, être réduit en favorisant le phénomène d'inclusion sur celui d'échappement. Cependant, le temps d'agitation nécessaire pour inverser l'émulsion peut avoir une influence sur les propriétés rhéologiques des émulsions finales. Il peut donc y avoir un compromis à faire, dans le choix des paramètres, entre une inversion dans un minimum de temps possible et les propriétés requises de l'émulsions finales.

Concernant le temps de propagation de l'inversion pour les systèmes présentant des $fw > 0,85$, celui-ci pourrait être réduit, voire annulé, en ajustant les paramètres de formulation, composition et agitation-mélange. De même, les propriétés des émulsions obtenues peuvent être maîtrisées au travers de leur module élastique (G') par combinaison de différents paramètres.

Il est donc au final possible d'obtenir des émulsions de mêmes caractéristiques rhéologiques, par inversion de phase catastrophique sous agitation, en maîtrisant le chemin suivi (le type de cinétique) et en contrôlant non seulement les paramètres de formulation et composition du système, mais aussi les paramètres de procédé.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons, dans ce travail de thèse, étudié l'inversion de phase catastrophique induite par agitation continue de systèmes anormaux, ce qui a conduit, en se plaçant dans la zone C^+ / A^- de la carte formulation-composition, à l'obtention d'émulsions eau-dans-huile de 60 à 95% vol. de phase dispersée.

Les suivis simultanés et *in situ* rhéologiques et conductimétriques de ces systèmes ont permis de comprendre les effets de différentes variables de formulation, composition et agitation sur le phénomène d'inversion de phase et sur ses caractéristiques : temps d'inversion et de propagation, fraction de phase dispersée critique, mécanisme d'inversion et propriétés des émulsions finales E/H.

L'agitation continue d'un système anormal conduit à la formation d'émulsions multiples pour lesquelles la phase continue n'est pas celle prévue par la formulation, mais celle qui se trouve en plus grande proportion, ici l'eau, et l'émulsion interne est celle dictée par la formulation globale. Sous l'effet de l'agitation, la phase aqueuse externe est incorporée progressivement au sein des gouttes d'huile, augmentant la fraction volumique de phase dispersée jusqu'à l'atteinte d'une fraction de phase dispersée critique à laquelle l'inversion se déclenche. L'émulsion résultante est du type E/H, normale, stabilisée par un surfactif globalement lipophile.

Les mesures conductimétriques *in situ* permettent de suivre l'inclusion de l'eau au sein des gouttes de l'émulsion parallèlement au suivi de l'augmentation de la viscosité du système liée à l'augmentation de la fraction de phase dispersée. Ces mesures ont aussi permis de mettre en avant un autre mécanisme d'inversion, sans formation d'émulsions multiples intermédiaires, dans le cas de formulations où la phase externe est plus visqueuse que le milieu dispersé. Sous cisaillement, les gouttes se déforment et s'allongent, ne permettant pas l'inclusion de l'eau dans les globules d'huile. L'élongation des gouttes conduit à la formation d'un réseau connecté qui est le facteur déclenchant de l'inversion.

Pour étudier le mécanisme d'inversion de phase, nous avons travaillé avec un mélange de deux surfactifs, formant un système surfactif globalement lipophile, afin de pouvoir stabiliser les deux interfaces des émulsions multiples. En effet, nous avons montré que la zone C^+ de la carte formulation – composition était restreinte lors de l'utilisation d'un seul agent tensioactif. À l'inverse, l'emploi de deux surfactifs permet d'agrandir cette zone et de pouvoir travailler avec des systèmes eau-huile-surfactif sur un plus grand domaine de composition (fw).

La fraction de phase dispersée critique, à savoir la fraction à laquelle l'inversion se produit, est très sensible aux variations des paramètres de formulation, composition et agitation.

Lorsqu'une concentration relativement élevée de surfactifs (7%) est employée, la valeur de cette fraction semble ne pas varier pour les différentes fractions de phase aqueuse étudiées, cependant, à faible concentration en surfactif, cette fraction est directement affectée par le rapport eau/huile initial. Ceci peut s'expliquer par une partition différente entre les phases du mélange de tensioactifs en fonction du volume respectif de chacune des phases. Ceci conduit à une formulation aux interfaces différente de la formulation globale.

La fraction critique varie aussi en fonction de la teneur en alcool dans le système. Cette fraction diminue avec l'augmentation de la concentration en alcool, en raison d'une perte de stabilité de l'émulsion externe E/H. Concernant l'effet de la viscosité relative des phases, la déformabilité des gouttes huileuses diminuant avec l'augmentation de la viscosité de l'huile, et la dispersibilité de la phase aqueuse augmentant avec sa viscosité, ces deux effets conduisent à une fraction de phase dispersée plus faible.

La valeur de la fraction critique semble influencer les caractéristiques de l'émulsion finale. En effet, après inversion, deux populations de gouttes coexistent : la première correspond aux gouttelettes d'eau incluses dans les globules d'huile tout au long du processus d'agitation ; pour la deuxième, il s'agit de gouttes formées au moment de l'inversion par la fraction d'eau externe non incluse. La première population est d'autant plus importante que la fraction critique est élevée, ce qui conduit à une émulsion inverse finale finement dispersée, présentant un module élastique élevé. Nous n'avons cependant pas pu conforter ces résultats par des mesures directes de tailles de gouttes compte tenu de la forte concentration en phase dispersée. A ce niveau, il s'agirait d'envisager l'utilisation de méthodes permettant de travailler en milieu opaque comme la rétrodiffusion de la lumière, ou bien par des mesures en RMN.

Le déroulement de l'inversion est aussi fortement dépendant de la fraction de phase aqueuse initiale. Pour des valeurs élevées de cette fraction ($> 0,85$), l'inversion ne se produit pas complètement de façon instantanée. Il y a déclenchement du processus d'inversion, mais celui-ci se propage durant un certain temps, défini comme le temps de propagation. Une agitation supplémentaire est en fait nécessaire pour disperser les gouttelettes libérées, former les gouttes à partir de l'eau externe tout en continuant d'inclure encore de la phase externe dans l'émulsion multiple qui ne s'est pas encore inversée. Ce temps de propagation dépendant des paramètres de formulation, composition et agitation, il est possible de le réduire, voire de l'annuler, en choisissant des conditions adéquates : globalement, tout ce qui améliore la dispersibilité des gouttelettes, la formation de nouvelles gouttes et le remplissage des gouttes multiples, diminue le temps de propagation de l'inversion.

Il s'avèrerait utile de réaliser des mesures de tension interfaciale du système afin de relier la diminution du temps de propagation de l'inversion au changement de la tension interfaciale,

produite par la diminution de la formulation globale du système (HLD) et éventuellement par l'augmentation de la concentration d'alcool.

Tout au long de ce travail, nous avons pu mettre en avant deux types de cinétiques d'inclusion : une inclusion nette, à savoir le bilan entre l'inclusion et l'échappement des gouttelettes, qui se produit tout au long du processus d'agitation, et une inclusion nette très lente, voire quasi nulle, dans toute une première partie du processus mais qui s'accélère juste avant le point d'inversion. Ces deux types de cinétique dépendent des conditions utilisées. Les paramètres qui améliorent le taux de coalescence inter-globules permettent d'accélérer de manière exponentielle l'inclusion nette dans la dernière partie du processus, produisant le deuxième type cinétique.

L'effet de la formulation globale du système sur le type de cinétique d'inclusion observée est tout à fait notable. Si pour des formulations soit très éloignées, soit très proches de la formulation optimale, le phénomène d'inclusion a lieu dans la dernière partie de l'agitation, il existe une formulation globalement lipophile intermédiaire (à une certaine distance de la formulation optimale), pour laquelle l'inclusion de gouttelettes a lieu plus rapidement, dès le début de l'agitation. Cette formulation correspond aussi au temps d'agitation nécessaire pour produire l'inversion de phase minimale et qui conduit à une émulsion finale W/O présentant les propriétés rhéologiques les plus élevées. Il existerait donc une formulation « idéale », située à une certaine distance de la formulation optimale et différente pour chaque système utilisé, pour laquelle l'utilisation du processus d'inversion de phase par agitation permettrait l'obtention d'émulsions caractérisées par des propriétés rhéologiques les plus élevées possibles, avec un minimum de temps d'agitation et par conséquent d'énergie.

Concernant les paramètres d'agitation, nous avons mis en évidence que le choix du type d'outil de macromélange est primordial sur la cinétique d'inclusion de gouttelettes de phase externe, et qu'il influence les propriétés rhéologiques des émulsions finales. Ces propriétés sont également affectées par la vitesse d'agitation des outils utilisés : l'outil de macromélange et le disperseur Ultra-Turrax®.

La vitesse d'agitation de chacun de ces outils influence aussi les temps d'inversion et de propagation de l'inversion. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'Ultra-Turrax® diminue le temps d'inversion et le temps de propagation jusqu'à un optimum global pour 9500 rpm. Au-delà, le temps de propagation augmente probablement en raison de la formation d'une « caverne » liée à l'évolution des propriétés rhéologiques du milieu. Dans le cas de l'ancre, en raison de l'homogénéisation du système lorsque la vitesse de cisaillement effective augmente, le temps de propagation diminue avec la vitesse de l'outil de macromélange.

Après avoir montré comment le choix des différentes variables de procédé et de formulation affecte les caractéristiques de l'inversion et des émulsions finales, nous avons proposé une démarche pour définir les conditions à mettre en œuvre, tant du point de vue des composants du système que du mode d'agitation, afin d'obtenir des émulsions présentant certains critères rhéologiques *via* un processus d'inversion de phase choisi et contrôlé du point de vue mécanisme d'inversion et durée.

Par notre travail, nous avons essayé d'approfondir les connaissances sur l'inversion de phase catastrophique, en particulier sur le mécanisme d'inclusion/échappement des gouttes au sein de l'émulsion multiple, en fonction des paramètres utilisés, afin de maîtriser ce processus d'émulsification dans le cas de la production d'émulsions concentrées finement dispersées.

Par la suite, l'utilisation de toutes les tendances mises en évidence dans ce travail pourront être utilisées pour prévoir, en quoi et comment, les changements des différentes variables de formulation, composition et agitation affectent le processus d'émulsification par inversion de phase, tant à l'échelle de la recherche que des procédés existant dans l'industrie pour la préparation des émulsions, dans un domaine où il n'y a quasiment pas d'études systématiques afin de prédire les effets de paramètres quelconques, obligeant d'adapter le procédé ou la formulation en fonction du résultat obtenu.

NOMENCLATURE

Lettres latines

a	coefficient d'activité
a	constante caractéristique du surfactif
a	constante caractéristique de l'alcool et du type de surfactif
A^+	zone normale de la carte formulation-composition
A^-	zone normale de la carte formulation-composition
A	indice d'acide gras lié au glycérol
A, A_i	pourcentage pondéral d'alcool (% p/v)
ACN	nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane
A_{CO}	énergie d'interaction du surfactif avec la phase huileuse ($J.m^{-2}$)
A_{CW}	énergie d'interaction du surfactif avec la phase aqueuse ($J.m^{-2}$)
A_{hh}	interactions entre les pôles hydrophiles du surfactif ($J.m^{-2}$)
A_{ll}	interactions entre les chaînes lipophiles du surfactif ($J.m^{-2}$)
A_{oo}	interactions entre les molécules de phase huileuse ($J.m^{-2}$)
aT	coefficient de température caractéristique du surfactif
A_{ww}	les interactions entre les molécules de phase aqueuse ($J.m^{-2}$)
b	constante caractéristique du type de sel
B^+	zone normale de la carte formulation-composition
B^-	zone anormale de la carte formulation-composition
BSS	Bright Stock Solvent
c	constante caractéristique du surfactif
C	couple (N.m)
C^-	zone normale de la carte formulation-composition
C^+	zone anormale de la carte formulation-composition
CMC	carboxy-methyl-celulose de sodium
CMC	concentration micellaire critique ($mol.l^{-1}$)
Co	concentration du surfactif dans la phase huileuse ($kg.l^{-1}$)

CV	coefficient de variation
C_w	concentration du surfactif dans la phase aqueuse (kg.l^{-1})
$d(3.2)$	diamètre de Sauter (m)
$d(4.3)$	diamètre de distribution en volume (m)
E	phase aqueuse ou eau
$E(\%)$	pourcentage en poids de la chaîne d'oxydes d'éthylène de l'amphiphile
$EACN$	le nombre de carbone équivalent
EO	oxyde d'éthylène
EON	nombre de groupes d'oxyde d'éthylène du surfactif non ionique éthoxylé
$f(A)$	fonction du type d'alcool et de sa concentration
f_o	fraction volumique de phase huileuse
f_w	fraction volumique de phase aqueuse
G^*	module complexe (Pa)
G'	module élastique (Pa)
G''	module visqueux (Pa)
h	entrefer entre l'outil d'agitation et la cuve (m)
H	phase huileuse ou huile
HLB	balance hydrophile-lipophile
$HLBi$	HLB du composé i
$HLB_{\text{mélange}}$	HLB d'un mélange de surfactif
k	paramètre caractéristique du surfactif
k	conductivité électrique d'une émulsion (mS/cm)
km	conductivité électrique de la phase continue (mS/cm)
kp	conductivité électrique de la phase dispersée (mS/cm)
K	pente du logarithme de la formulation optimale en fonction du ACN
K_τ	facteur de forme du rhéo-réacteur (m^{-3})
$K_{\dot{\gamma}}$	facteur de forme du rhéo-réacteur (rad^{-1})
L	hauteur de l'agitateur non conventionnel (m)
m	phase riche en surfactif

m	constante caractéristique du type d'alcool
m	indice de consistance de la loi de puissance (Pa.s^{-n})
n	indice d'écoulement
n	nombre de données
n	quantité des groupes d'oxyde d'éthylène
N	vitesse de rotation angulaire (rad/s ou rpm)
PIT	température d'inversion de phase ($^{\circ}\text{C}$)
PO	oxyde de propylène
r	rayon de l'agitateur (m)
r^*	position pour laquelle $K_{\dot{\gamma}}$ est essentiellement indépendant de l'indice d'écoulement
R	rapport de Winsor
R	rayon de goutte (m)
R_e	rayon de l'outil d'agitation (m)
R_i	rayon du cylindre interne d'un système Couette virtuel (m)
S	surfactif
S	indice de saponification de l'ester
S	concentration de sel (% p/v)
S^*	salinité optimale (% p/v)
T	température ($^{\circ}\text{C}$)
ΔT	différence de température par rapport à la température de référence (25°C)
SAD	différence hydrophile-lipophile
Sel	salinité de l'eau (pourcentage massique de NaCl)
t	paramètre caractéristique du surfactif
t	temps d'agitation (s)
t_{inv}	temps d'inversion (s)
t_{norm}	temps normé
v	vitesse linéaire de rotation (m.s^{-1})
x	concentration relative (% p/p)

x	donnée
x_i	fraction massique du composé i (p/p)
x_m	moyenne des données

Lettres grecques

α	paramètre caractéristique du surfactif
γ	déformation
$\dot{\gamma}$	vitesse de déformation (s^{-1})
$\dot{\gamma}_{eff}$	vitesse effective de cisaillement (s^{-1})
$\dot{\gamma}_{local}$	vitesse locale de cisaillement (s^{-1})
γ_m	amplitude maximale de γ
δ	déphasage entre τ et γ
η	viscosité (Pa.s)
η_o	viscosité de la phase huileuse (Pa.s)
η_w	viscosité de la phase aqueuse (Pa.s)
θ	angle de contact associé au film qui sépare les gouttes adjacentes
μ_w	potentiel chimique du surfactif dans la phase aqueuse
μ^{*w}	potentiel chimique à un état de référence dans la phase aqueuse
μ_o	potentiel chimique du surfactif dans la phase huileuse
μ^{*o}	potentiel chimique à un état de référence dans la phase huileuse
σ	paramètre caractéristique du surfactif
σ	écart type
σ	tension interfacial ($dyne.cm^{-1}$)
τ	contrainte de cisaillement (Pa)
τ_m	amplitude maximale de τ
ϕ	fraction volumique de phase dispersée
ϕ_c	fraction critique de phase dispersée
ϕ_{wi}	fraction volumique de phase aqueuse incluse comme gouttelettes
ω	fréquence (rad/s)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(Allouche, 2003)

Allouche, J. « Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau », document de 190 pages, Thèse de doctorat : Génie des procédés, INPL, Nancy, 2003

(Allouche et al., 2004)

Allouche, J., Tyrode, E., Sadtler, V., Choplin, L., Salager, J.L., Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method., *Langmuir*, 2004, 20, 2134-2140

(Aït-Kadi et al., 2002)

Aït-Kadi, A.; Marchal, P.; Chrissément, A.S.; Choplin, L.; Bousmina, M. Quantitative analysis of mixer-type rheometer using Couette analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2002, 80, 1166-1174.

(Antón et al., 1986)

Antón, R.E., Castillo, P., Salager, J.L., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part IV : Emulsion inversion temperature. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1986, 7, 319-329

(Antón et Salager., 1986)

Anton, R.E., Salager, J.L., Emulsion instability in the three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 111, 54-59

(Bancroft, 1913)

Bancroft W. D., The theory of emulsification. V, *Journal of Physical Chemistry*, 1913, 17, No. 6, 501-519

(Becher, 1958)

Becher, P. The effect of the nature of the emulsifying agent on emulsion inversion. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. 1958, 9, 141-148

(Bouchama et al., 2003)

Bouchama, F., van Aken, G.A., Autin, A.J.E., Koper, G.J.M., On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 231, 11-17

(Bourrel, 1980)

Bourrel, M., Salager, J.L., Schechter, R.S., Wade, W.H., A correlation for phase behavior of nonionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 75 (2), 258-263

(Bourrel, 1991)

Bourrel, M., Biais, J., Bothorel, P., Clin, B., Lalanne, P., Phase behavior of microemulsions. thermodynamics of the R-theory, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1991, 12, 531-545

(Brooks et Richmond, 1991)

Brooks, B. W., Richmond, H., N., Dynamics of liquid-liquid phase inversion using non-ionic surfactants, *Colloids and Surfaces*, 1991, 58, 131-148

(Brooks et Richmond, 1994^a)

Brooks, B. W., Richmond, H., N., Phase inversion in non-ionic surfactant-oil-water systems- II. Drop size studies in catastrophic inversion with turbulent, *Chemical Engineering Science*, 1994, 49, 1065-1075

(Brooks et Richmond, 1994^b)

Brooks, B. W., Richmond, H., N., Phase inversion in non-ionic surfactant-oil-water systems-III. The effect of the oil-phase viscosity on catastrophic inversion and the relationship between the drop sizes present before and after catastrophic inversion, *Chemical Engineering Science*, 1994, 49, 1843-1853

(Bruggeman, 1935)

Bruggeman, D.A.G, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen Substanzen. I. *Annalen der Physik*, 1935, 24, 636-664

(Cayias et al., 1977)

Cayias J. L., Schechter R.S., Wade W. H. The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and Water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, 59, 31-38

(Clausse et al., 1981)

Clausse, M., Peyrelasse, J., Heil, J., Boned, C., Lagourette, B., Bicontinuous structure zones in microemulsions, *Nature*, 293, 1981, 636-638

(Clowes, 1916)

Clowes, G.H.A., Protoplasmic equilibrium I. Action of antagonistic electrolytes on emulsions and living cells, *Journal of Physical Chemistry*, 1916, 20, 407-451

(Davies, 1957)

Davies J.T., A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Proceedings of the second international congress of surface activity, 426-438, London 1957.

(Davies, 1960)

Davies, J.T., A quantitative kinetic theory of emulsion type, II : Hydrodynamics Factors, III Internationaler Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, 12, 585-594, Cologne, 1960

(Doe et al., 1977)

Doe P. H., Wade W. H., Schechter R. S. Alkyl benzene sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water . *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, 59, 525-531

(Fernandez et al., 2004)

Fernandez, P., André, V., Rieger, J., Kühnle, A., Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 251, 53-58

(Finkle et al., 1923)

Finkle P., Draper H. D., Hildebrand J. H., The theory of emulsification, *Journal of the American Chemical Society*, 1923, 45, 2780-2788

(Graciaa et al., 1983)

Graciaa, A. ; Lachaise, J. ; Sayous, J.G. ; Grenier, P. ; Yiv, S. ; Schechter, R.S., Wade, W.H. , The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 93, 474-486

(Graciaa et al., 1987)

Graciaa, A. ; Lachaise, J. ; Bourrel, M., Osborne-Lee, I.; Schechter, R.S., Wade, W. H. , Partitioning of nonionic and anionic surfactant mixtures between oil/microemulsion/water phases. *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers,)* 1987, 2 (3), 305-314

(Graciaa et al., 2006)

Graciaa, A. ; Andérez, J. ; Bracho, C. ; Lachaise, J. ; Salager, J.L., Tolosa, L. ; Ysambertt, F., The selective partitioning of the oligomers of polyethoxylated surfactant mixtures between interface and oil and water bulk phases, *Advances in colloids and interface science*, 2006, 123-126, 63-73

(Griffin, 1949)

Griffin, W.C., Classification of surface active agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1949, 1, 311-326

(Griffin, 1954)

Griffin, W.C., Calculations of HLB values of non-ionic surfactant. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1954, 5, 249-256

(Groeneweg et al., 1988)

Groeneweg, F. ; Agterof, W.G.M. ; Jaeger, P. ; Janssen, J.J.M. ; Wieringa, J.A. ; Klahn, J.K., *Institution of Chemical Engineers Trans IchemE*, 1998, 76, Part A, 55-63

(Harking, Davies et Clark, 1917)

Harking, W.D. ; Davies, E.C.H. ; Clark, G.L.. The orientation of molecules in the surfaces of liquids, the energy relations at surfaces, solubility, adsorption, emulsification, molecular association, and the effect of acids and bases on interfacial tension (Surface energy VI.). 1917, *Journal of the American Chemical Society*, 39, 541-596

(Hazlett et Schechter, 1988)

Hazlett, R.D., Schechter, R.S., Stability of macroemulsions, *Colloids and Surfaces*, 1988, 29 (1), 53-69

(Hemrajani et Tatterson, 2004)

Hemrajani, R., Tatterson, G., Mechanically stirred vessels, en : Handbook of industrial mixing, Science and practice, Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M., Wiley-Interscience, Chap. 6, 345-390, 2004

(Hildebrand, 1941)

Hildebrand, J. H. Emulsion type., *Journal of Physical Chemistry*, 1941, 45 (8), 1303-1305

(Kabalnov et Wennerström, 1996)

Kabalnov, A ; Wennerström, H. Macroemulsion stability: The oriented wedge. theory Revisited, *Langmuir*, 1996, 12, 276-292

(Kabalnov et Weers, 1996)

Kabalnov, A., Weers, J., macroemulsion stability within the Winsor III region: theory versus experiment, *Langmuir*, 1996, 12, 1931-1935

(Klahn et al., 2002)

Klahn, J.K., Janssen, J.J.M., Vaessen, G.E.J, de Swart, R., Agterof W.G.M., On the escape process during phase inversion of an emulsion *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 210, 167-181

(Kunieda et al., 1987)

Kunieda, H., Solans, C., Shida, N., Parra, J.L., The formation of gel-emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system, *Colloids and Surfaces*, 1987, 15, 225-237

(Larson, R)

Larson, R.G., The structure and rheology of complex fluids, New York, Oxford University Press, pp. 267, 1999

(Langmuir, 1917)

Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 1917 39, 1848-1906

(Lissant, 1966)

Lissant KJ. The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, 22, 462 –468

(Márquez et al., 2003)

Márquez, L., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager J.L., Zambrano N., Hysteresis behaviour in temperature-induced emulsion inversion, *Polymer International*, 2003, 52, 590–593

(Miñana-Pérez et al., 1986)

Miñana-Pérez, M. ; Jarry, P. ; Pérez-Sanchez, M. ; Ramirez-Gouveia, M. ; Salager, J.L. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part V : Properties of emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1986, 7(3), 331-343

(Nienow, 2004)

Nienow, A.W. Break-up, coalescence and catastrophic phase inversion in turbulent contactors, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 108 –109, 95–103

(Mira et al., 2003)

Mira, I., Zambrano, N., Tyrode, E., Márquez, L., Peña, A., Pizzino, A., Salager J.L., Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. Effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2003, 42, 57-61

(Ohtake et al., 1988)

Ohtake, T., Hano, T., Takagi, K., Nakashio, F., Analysis of water entrainment into dispersed W/O emulsion drops. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1988, 21, 272-274

(Ostwald., 1910)

Ostwald, W. Beiträge zur kenntnis des emulsionen, *Kolloid Z*, 1910, 6, 103-109

(Parsons et Wilson, 1921)

Parsons L.W, and O. G. Wilson, Jr. Some factors affecting the stability and inversion of oil-water emulsions, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1921, 13 (12), 1116-1123

(Pays et al., 2001)

Pays, K., Giermanska-Kahn, J., Pouligny, B., Bibette, J., Leal-Calderon, F., Coalescence in surfactant-stabilized double emulsions, *Langmuir*, 2001, 17, 7758-7769

(Peña et Salager, 2001)

Peña, A., Salager, J.L. Effect of stirring energy upon the dynamic inversion hysteresis of emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 181, 319–323

(Pons et al., 1994)

Pons, R.; Carrera, I.; Erra, P.; Kunieda, H.; Solans, C. Novel preparation methods for highly concentrated water-in-oil emulsions, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 91, 259-266

(Princen, 1983)

Princen, H.M., Rheology of foams and highly concentrated emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 91 (1), 160-175

(Rondón-González, 2002)

Rondón-González, M., « Adquisición de datos en tiempo real por computadora de la inversión de emulsiones », document de 179 pages, Rapport de micro-thèse, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida, Vénézuéla, 2002

(Rumscheidt et Mason, 1961)

Rumscheidt, F. D.; Mason, S. G., Particle motion in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drop in shear and hyperbolic flow, *Journal of Colloid Science*, 1961, 16, 238-261

(Sajjadi et al., 2000)

Sajjadi, S., Zerfa, M., Brooks B.W., Morphological change in drop structure with time for abnormal polymer/water/surfactant dispersions. *Langmuir*, 2000, 16, 10015-10019

(Sajjadi et al., 2002^a)

Sajjadi, S., Jahanzad, F., Brooks, B.W., Phase inversion in abnormal o/w/o emulsions: I. Effect of surfactant concentration, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2002, 41, 6033-6041

(Sajjadi et al., 2002^b)

Sajjadi, S., Zerfa, M., Brooks B.W., Dynamic behavior of drops in oil/water/oil dispersions, *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 663-375

(Salager et al., 1979)

Salager J.L., Morgan J.C., Schechter, R.S., Wade, W.H., Vasquez, E., Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior, *Society of Petroleum Engineers*, 1979,19, 107-115

(Salager et al., 1983^a)

Salager J. L., Miñana-Perez M., Anderez J., Grosso J., Rojas C., Layrisse I., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part II: Viscosity of emulsified systems, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1983, 4, 161-173

(Salager et al., 1983^b)

Salager, J.L.; Miñana-Perez, M.; Perez-Sanchez, M.; Ramirez-Gouveia, M.; Rojas, C. I. Surfactant-oil-water system near the affinity inversion. Part III : Two kinds of emulsion inversion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1983, 4 (3), 313-329

(Salager, 1985)

Salager, J.L., Proc. First Int. Symp. Enhanced Oil Recovery, INPELUZ, Maracaibo, Venezuela, Feb. 1985.

(Salager et al., 1988)

Salager, J.L., Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory, En : Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume 3 : Basic Theory Measurement Applications. Paul Becher, Ed.. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel. 1988

(Salager et al., 1990)

Salager, J.L., López-Castellanos, G., Miñana-Pérez, M., surfactant-oil water systems near the affinity inversion: Part VI: Emulsions with viscous hydrocarbons, *Journal of*

Dispersion Science and Technology, 1990, 11(4) 397- 407

(Salager, 1996)

Salager, J.L., Guidelines for the formulation, composition and stirring to attain desired emulsion properties (type, droplet size, viscosity and stability), en : *Surfactants in Solution*, A. Chattopadhyay & K. Mittal, Eds. Surfactant Science Series 64, Chap. 16, pp. 261-295, M. Dekker, New York. 1996

(Salager, 2000^a)

Salager, J.L. Formulation concept for the emulsion maker, en : *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*; Nielloud, F., Marti-Mestres, G., Eds. Marcel Dekker, New York,; Chapter 2; pp. 19-72. 2000

(Salager, 2000^b)

Salager, J.L., Emulsions properties and related know-how to attain them. en : *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions* Nielloud, F., Mari-Mestre, G., Eds. Marcel Dekker, Inc, New York-Basel. Chapter 3. pp. 73-125. 2000

(Salager et al., 2000^c)

Salager, J.L., Marquez, N., Graciaa, A., Lachaise, J., partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. *Langmuir*, 2000, 16, 5534-5539

(Salager et al., 2000^d)

Salager, J.L., Márquez, L., Peña, A., Rondón, M., Silva, F., Tyrode, E., Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2000, 39, 2665-2676

(Salager et al., 2001)

Salager, J. L.; Antón, R. E.; Andérez, J. M.; Aubry, J. M. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, 2001; Vol. Génie des Procédés, Chapter J2 157.

(Salager et al., 2005)

Salager, J.L., Emulsion phase inversion phenomena. En : *Emulsions and Emulsion Stability*, Sjoblom, J., Ed., Chapitre 4, 185–226, 2005

(Schick, 1967)

Schick M., *Nonionic surfactant*, Marcel Dekker, New York, 1967.

(Schulman et Cockbain, 1940)

Schulman, J.H., Cockbain, E.G., Molecular interactions at oil/water interfaces. Part II. Phase inversion and stability of water in oil emulsion, *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 36, 661-668

(Schulman, 1959)

Schulman, J.H., Stoeckenius, W., Prince, L.M., Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63 (10), 1677-1680

(Scriven, 1976)

Scriven, L.E., Equilibrium bicontinuous structure, *Nature*, 1976, 263, 123-125

(Seifriz, 1925)

Seifriz, W.. Studies on emulsions. IV Multiples systems. *Journal of Physical Chemistry*, 1925, 29 (6), 744-746

(Selker et Sleicher, 1965)

Selker, A.H., Sleicher, C.A., Factors affecting which phase will disperse when immiscible liquid are stirred together, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1965, 43, 298-301

(Sherman, 1955)

Sherman, P. Factors influencing emulsion viscosity and stability, *Research (London)*, 1955, 8, 396-401

(Shinoda et Arai, 1964)

Shinoda, K., Arai, H., The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68 (12), 3485-3490

(Shinoda , 1969)

Shinoda, K. The comparison between the PIT system and the HLB-value system to emulsifier selection. Proceedings of the 5th International Congress of Surface Activity, Barcelona, Spain. Vol 2, 275-283 (1969)

(Shinoda et Saito, 1969)

Shinoda, K., Saito, H., The stability of o/w type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The Emulsification by PIT- method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 30 (2), 258-263

(Silva et al., 1998)

Silva, F., Peña, A., Miñana-Pérez, M., Salager, J.L., Dynamic inversion hysteresis of emulsions containing anionic surfactants. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 132, 221-227

(Skauge et Fotland, 1990)

Skauge, A., Fotland, P., Effect of pressure and temperature on the phase behavior of microemulsions. *SPE Reservoir Engineering*, 1990, 5 (4), 601-608

(Solans et al., 1998)

Solans C, Pons R, Kunieda H. Gel emulsions—relationship between phase behaviour and formation. In: Binks BP, editor. Modern aspects of emulsions science. UK: The Royal Society of Chemistry, pp. 367 -394, 1998

(Solans et al., 2003)

Solans, C., Esquena, J., Azemar, N., Highly concentrated (gel) emulsions, versatile reaction media, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2003, 8, 156–163

(Solans et al., 2005)

Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., Garcia-Celma, M.J., Nano-emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10, 102 – 110

(Sonneville-Aubrun et al., 2000)

Sonneville-Aubrun O, Bergeron V, Gulik-Krzywicki T, et al. Surfactant films in biliquid foams, *Langmuir*, 2000, 16(4), 1566 –1579

(Sutheim, 1946)

Sutheim, G.M., Introduction to emulsions , Brooklyn , Chemicak Publishing Co., pp. 132, 1946

(Société Française d'Encouragement à l'Industrie Laitière, 1886)

Société Française d'Encouragement à l'Industrie Laitière, *Fabrication pratique du beurre*, MM. A. Chirade, E. Moreau, R. Lezé. Caen : 1886

(Tatterson, 1991)

Tatterson, G.B. Fluid mixing and gas dispersion in agitated tanks, New York, Mc. Graw Hill, Inc., pp. 346, 1991

(Tolosa et al., 2006)

Tolosa, L.I., Forgiarini, A., Moreno, P., Salager, J.L., combined effects of formulation and stirring on emulsion drop size in the vicinity of three-phase behavior of surfactant-

oil water systems, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2006, 45, 3810-3814

(Tyrode et al., 2003)

Tyrode E.; Mira I.; Zambrano N.; Márquez L.; Rondón-González M.; Salager J.L. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. Conditions for triggering the dynamic inversion and applications to industrial processes. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2003, 42, 4311-4318

(Tyrode et al., 2005)

Tyrode, E., Allouche, A., Choplin, L., Salager J.L., emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 4. Following the emulsion viscosity during three inversion protocols and extending the critical dispersed-phase concept, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2005, 44, 67-74

(Vaessen et al., 1996)

Vaessen, G.E J., Visschers, M., Stein, H. N., Predicting catastrophic phase inversion on the basis of droplet coalescence kinetics, *Langmuir*, 1996, 12, 875-882

(Winsor, 1948)

Winsor, P.,A., Hydrotrophy, solubilisation end related emulsification processes. Part I., *Transactions of the Faraday Society*. 1948, 44, 376-382.

(Zambrano et al., 2003)

Zambrano, N., Tyrode, E., Mira, I., Márquez, L., Rodríguez, M.P., Salager, J.L., Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. Effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2003, 42, 50-56

ANNEXES

Annexe A. Analogie Couette.....	192
Annexe B. Dimensions de la cuve du rhéo-réacteur et des différents outils d'agitation.....	194
<i>B.1. Cuve du rhéo-réacteur.....</i>	<i>194</i>
<i>B.2. Dimensions de l'ancre.....</i>	<i>194</i>
<i>B.3. Dimensions du ruban hélicoïdal.....</i>	<i>195</i>
<i>B.4. Dimensions de l'outil à trois pales.....</i>	<i>195</i>
<i>B.5. Constantes des différents outils d'agitation.....</i>	<i>195</i>
<i>B.6. Calcul de la vitesse de cisaillement locale.....</i>	<i>196</i>
Annexe C. Influence de la concentration de surfactif et de fw sur le temps d'inversion. Système Span 80 / Igepal CO-630.....	196
Annexe D. Influence de la viscosité des phases sur les propriétés des émulsions E/H formées.....	197

ANNEXE A. ANALOGIE COUETTE

Les valeurs de viscosité dans le rhéo-réacteur sont déterminées en utilisant une analogie Couette (Aït-Kadi et al., 2002) qui permet d'analyser de façon quantitative des données couple (C) -vitesse angulaire (N) pour obtenir des rhéogrammes visqueux dans des géométries non conventionnelles. Cette méthode consiste à déterminer le rayon R_i du cylindre interne d'un système Couette virtuel, ayant la même hauteur L que l'agitateur non conventionnel, pour lequel, à une même vitesse de rotation N , le couple C généré est identique dans les deux systèmes (Figure A-1).

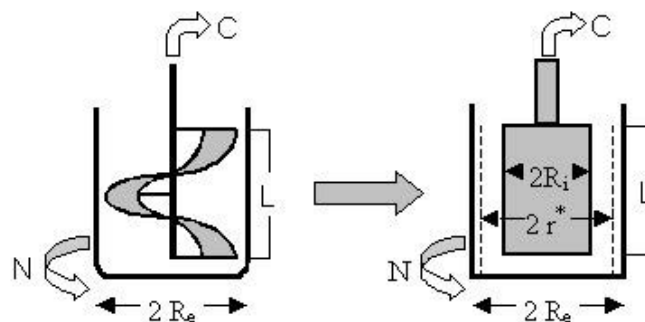


Figure A-1 : Analogie Couette pour une géométrie non conventionnelle

En considérant que la cuve du système Couette virtuel est de même diamètre que la cuve du réacteur réel il vient :

$$R_i = \frac{R_e}{\left(1 + \frac{4\pi N}{n} \left(\frac{2\pi L R_e^2 m}{C}\right)^{\frac{1}{n}}\right)^{\frac{n}{2}}} \quad \text{Équation A-1}$$

où N est la vitesse de rotation angulaire (rad/s), n est l'indice d'écoulement et m l'indice de consistance de la loi de puissance, définie par

$$\tau = m \dot{\gamma}^n = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Équation A-2}$$

où η est la viscosité du fluide et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement. Ainsi, R_i peut être calculé pour le cas d'un fluide Newtonien ($n = 1$), car l'équation A-1 est une fonction faible de n .

Connaissant R_i , on peut déterminer le champ de contrainte $\tau(r)$ et le champ de vitesse de déformation $\dot{\gamma}(r)$ au sein de l'entrefer, par intégration de l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour les conditions aux limites imposées par les dimensions du

Couette virtuel. Dans le cas d'un fluide obéissant à la loi de puissance (Équation A-2), il vient :

$$\tau = \frac{C}{2\pi L r^2} \quad \text{Équation A-3}$$

et

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\frac{4\pi}{n} \left(\frac{R_i}{r} \right)^{\frac{2}{n}}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e} \right)^{\frac{2}{n}}} \right) N \quad \text{Équation A-4}$$

Ces deux équations peuvent être écrites également

$$\tau = k_\tau C \quad \text{Équation A-5}$$

et

$$\dot{\gamma} = k_\gamma N \quad \text{Équation A-6}$$

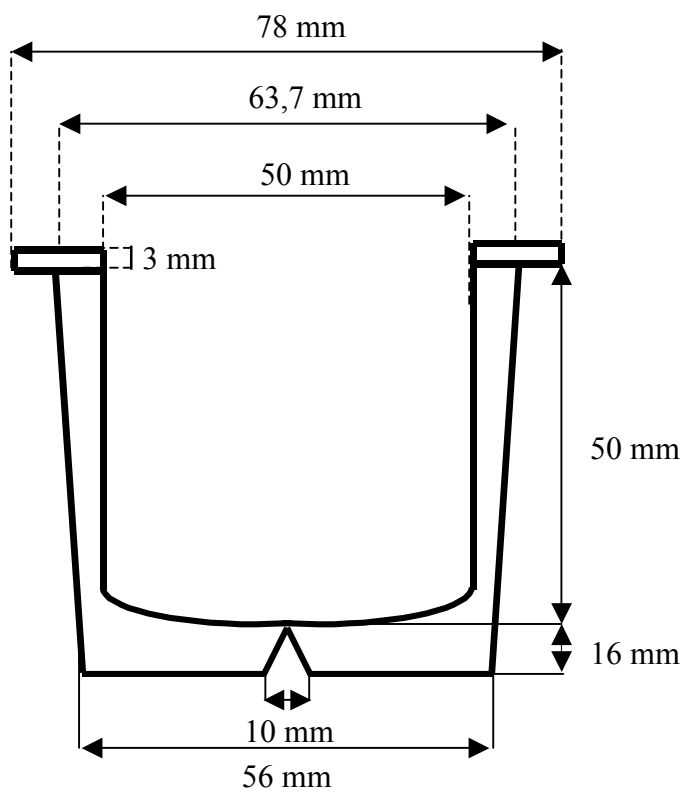
où k_τ et k_γ sont des fonctions de la position r dans l'entrefer. On peut montrer qu'il existe une position $r = r^*$, pour laquelle k_γ est essentiellement indépendant de l'indice d'écoulement n (Aït-Kadi et al., 2002). La valeur de r^* est calculée en utilisant des valeurs d'indice d'écoulement extrêmes (par exemple $n = 1$ et $n' = 0,15$), à l'aide de l'équation suivante :

$$r^* = \left[\frac{\frac{n'}{n} \times \frac{\left(\frac{R_e}{R_i} \right)^{\frac{2}{n'}} - 1}{\left(\frac{R_e}{R_i} \right)^{\frac{2}{n}} - 1} \times R_e^{\left(\frac{2}{n} - \frac{2}{n'} \right)} \right]^{\left(\frac{1}{\left(\frac{2}{n} - \frac{2}{n'} \right)} \right)} \quad \text{Équation A-7}$$

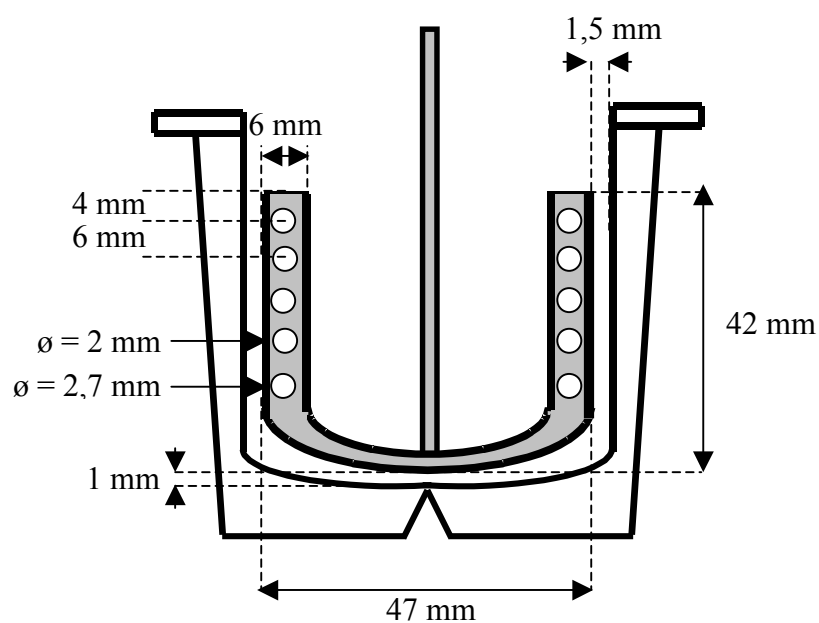
Connaissant la position r^* , pour une géométrie non conventionnelle donnée, il est alors possible de calculer k_τ et k_γ et d'en déduire le rhéogramme visqueux $\tau(\dot{\gamma})$.

ANNEXE B. DIMENSIONS DE LA CUVE DU RHÉO-RÉACTEUR ET DES DIFFÉRENTS OUTILS D'AGITATION

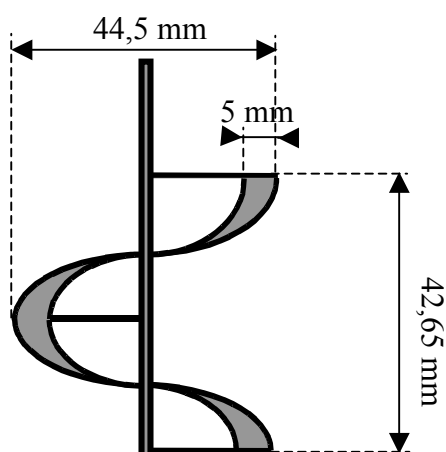
B.1. Cuve du rhéo-réacteur



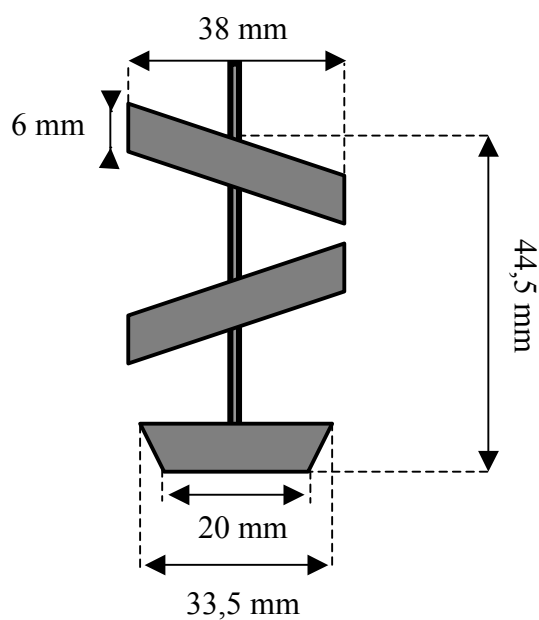
B.2. Dimensions de l'ancre



B.3. Dimensions du ruban hélicoïdal



B.4. Dimensions de l'outil à trois pales



B.5. Constantes des différents outils d'agitation

Tableau B-1. Constantes utilisés dans le rhéo-réacteur pour accéder à la viscosité

Outil	$K_{\tau} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$k_{\dot{\gamma}} \text{ (rad}^{-1}\text{)}$
Ancre	0,72	6,51
Ancre (*)	0,7964	5,705
Ruban hélicoïdal	0,9661	3,92
Trois Pales	2,089	1,945

(*) Utilisé dans la comparaison entre des outil d'agitation

B.6. Calcul de la vitesse de cisaillement locale

La vitesse locale de cisaillement ($\dot{\gamma}_{local}$) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\dot{\gamma}_{local} = \frac{v}{h} \quad \text{Équation B-1}$$

où h est l'entrefer entre l'outil d'agitation et la cuve et v , la vitesse linéaire de rotation (m.s^{-1}), à une distance $r = R_i - h$, donné par :

$$v = N(R_e - h) \quad \text{Équation B-2}$$

ANNEXE C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SURFACTIF ET DE FW SUR LE TEMPS D'INVERSION. SYSTÈME SPAN 80 / IGEPAL CO-630

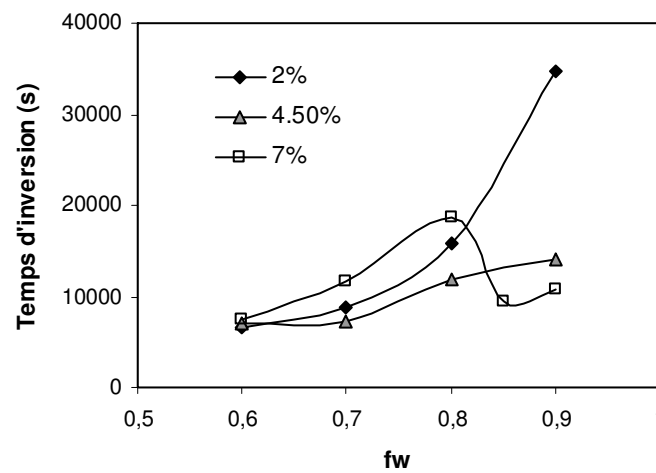


Figure C-1 : Influence de la concentration de surfactif sur le temps d'inversion

ANNEXE D. INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ DES PHASES SUR LES PROPRIÉTÉS DES ÉMULSIONS E/H FORMÉES

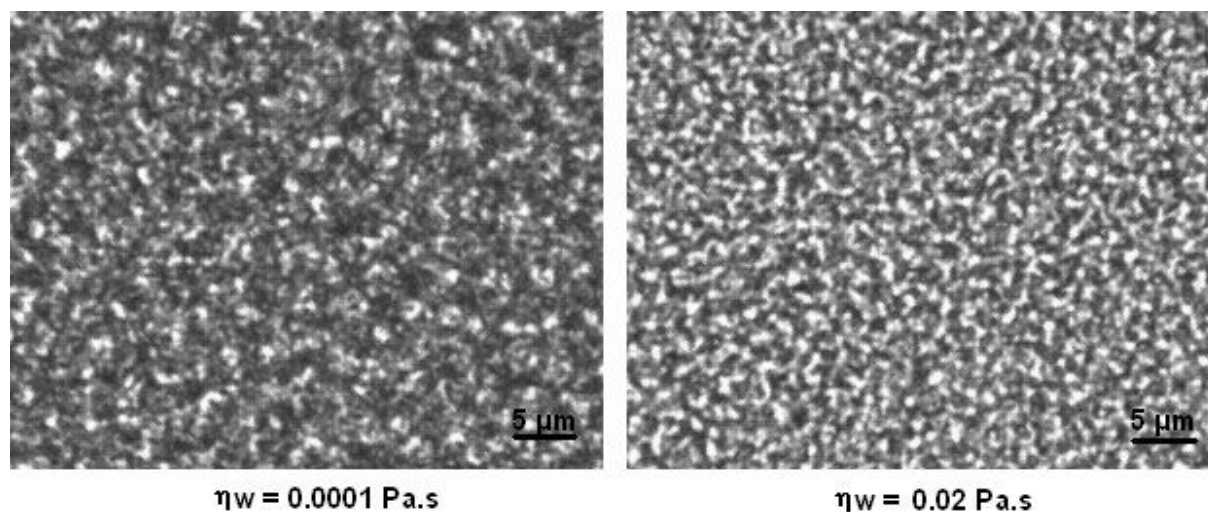


Figure D-1. Clichés microscopiques des émulsions finales E/H préparées à fw 0,7, avec des phases aqueuses de viscosités différentes ($\eta_w = 0,0001$ et $0,01 \text{ Pa.s}$) mais une même viscosité pour la phase huileuse ($\eta_o = 0,0001 \text{ Pa.s}$)

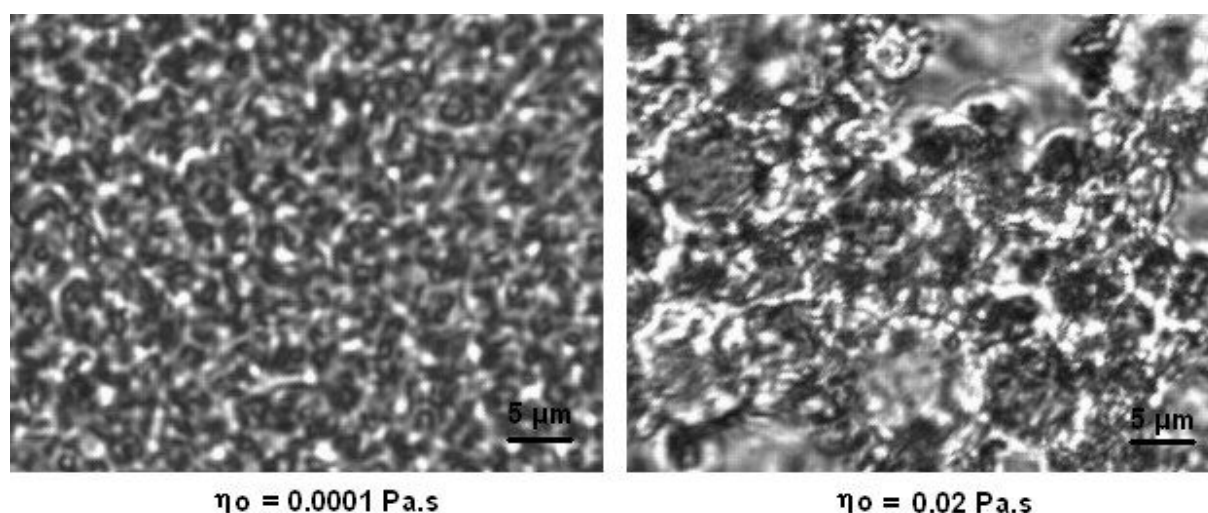


Figure D-2 : Clichés microscopiques des émulsions finales E/H préparées à fw 0,6, avec des phases huileuses de viscosités différentes ($\eta_o = 0,0001$ et $0,02 \text{ Pa.s}$) mais une même viscosité pour la phase aqueuse ($\eta_w = 0,0001 \text{ Pa.s}$)

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Conxita SOLANS, Directeur de Recherche, IIQAB, CSIC, Barcelone

Monsieur Jean-François ARGILLIER, Chef de Projets, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison

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

Madame RONDÓN GONZÁLEZ Marianna

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Inversion de phase d'émulsions induite par agitation"

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

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 13 mars 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

