HAL
open science

Étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux

Johanna Maria Galindo Alvarez

▶ **To cite this version:**

Johanna Maria Galindo Alvarez. Étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL015N . tel-01752988

HAL Id: tel-01752988

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752988v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie RP2E

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Johanna Maria GALINDO ALVAREZ

ETUDE DE L'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE LORS DE L'EMULSIFICATION DE PRODUITS VISQUEUX

Soutenue publiquement le 25 mars 2008 devant la commission d'examen

Président :	Jean-Louis SALAGER
Rapporteurs :	Dominique LANGEVIN
	Jean LACHAISE
Examinateurs :	Véronique SADTLER
	Lionel CHOPLIN, *Directeur de thèse*

Résumé

Ce travail porte sur la description et la compréhension de l'inversion de phase catastrophique utilisée pour l'émulsification de produits visqueux, à travers l'analyse des effets de formulation et de procédé sur la fraction de phase dispersée à laquelle le processus se produit et sur les mécanismes mis en jeu. Les suivis rhéologique et conductimétrique simultanés in situ de l'émulsification ont permis, du point de vue procédé, de mettre en avant l'influence du débit d'addition de la phase aqueuse sur la formation d'émulsions multiples du type e/H/E lesquelles, en augmentant notablement la fraction de phase dispersée apparente, sont responsables de l'inversion dès de faibles fractions de phase dispersée ajoutée. Au niveau formulation, l'augmentation de la viscosité de l'huile induit de manière remarquable la tendance de cette phase à devenir le milieu dispersé, conduisant à une inversion pour de très faibles fractions de phase aqueuse et donc à des émulsions finales très concentrées (de 80 à 95% en volume). Le suivi au microscope du phénomène d'inversion de phase par l'intermédiaire d'un écoulement de type « squeezing flow », a permis d'établir les conditions et les mécanismes conduisant à une inversion complète ou seulement partielle. La viscosité relative des phases aqueuse et huileuse est responsable d'une inversion catastrophique suivant un mécanisme de type agglomération - coalescence plutôt que de type inclusion/fuite tel que généralement admis. L'établissement d'un modèle mathématique basé sur les bilans de population et le caractère fractal du phénomène a permis de décrire l'évolution de la taille des gouttes multiples ainsi que la fraction de phase dispersée ajoutée à laquelle l'inversion se produit.

Mots clés : Emulsification - inversion de phase catastrophique - mécanismes d'inversion - émulsification d'huiles visqueuses - rheologié des émulsions

Abstract

This study deals with the description and understanding of catastrophic phase inversion during high viscous oil emulsification, through the analysis of the effects of formulation and process variables on the dispersed phase fraction at which the inversion is triggered and on the involved mechanisms. The simultaneous follow - up *in situ* of viscosity and conductivity measurements allowed, from a process point of view, to emphasize on the effect that the aqueous phase addition rate has on the formation of multiple w/O/W emulsions. Due to the formation of w/o/W emulsions, the volume of the effective dispersed phase greatly increases while at the same time, if the aqueous phase is added by very small fractions inversion of the w/o/W system can occur. In relation with formulation, an increase in oil viscosity greatly increased the tendency of the oily phase to become the dispersed phase. At the same time, it promoted the formation of highly concentrated emulsions (about 80 to 95 % in volume) after the inversion had occurred. The microscopical follow-up of emulsion morphology by means of squeezing flow, allowed us to establish the conditions and mechanisms that lead to partial or complete inversion. Even though literature sources lead us believe that inversion will occur through the "inclusion/escape" mechanism, experimental results showed that the relative viscosity between the phases promoted inversion through the mechanism of "agglomeration - coalescence" rather than "inclusion/escape". A mathematical model based on population balances and on the fractal nature of multiple emulsions allowed us to describe the multiples drop size and effective dispersed phase evolution until inversion phenomena.

Keywords: Emulsification - catastrophic phase inversion - inversion mechanism - viscous oil emulsification - emulsion rheology

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Centre de Génie Chimique des milieux rhéologiquement complexes – GEMICO, sous le financement du Programme Alβan de bourses d'études de haut niveau pour l'Amérique latine.

Mes plus sincères remerciements vont, en tout premier lieu, au Professeur **Lionel CHOPLIN** qui m'a accueilli au sein du Laboratoire GEMICO et a accepté de diriger ce travail. Pendant ces trois années, j'ai eu un réel plaisir à travailler sous sa direction et à m'enrichir à son contact. En particulier, je le remercie pour la clarté et la pertinence de ses jugements ainsi que pour son soutien tout au long de ce travail, même avant le départ du projet,

Je tiens également à remercier Madame **Véronique SADTLER,** pour avoir co-encadré ce travail avec enthousiasme et intérêt. Je tiens ici à lui adresser un merci tout particulier pour sa disponibilité et ses conseils lors de l'interprétation de mes résultats, son apport scientifique et ouvert a permis de donner vie à mon imagination.

Que Monsieur **Jean Louis SALAGER,** professeur de l'Université des Andes à Merida Venezuela et Directeur du Laboratoire FIRP, reçoive toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens également à le remercier spécialement pour sa disponibilité, son intérêt et pour les nombreuses discussions que nous avons eues tout au long de ces trois années, ces discussions nous ont permis de reconnaître l'originalité des résultats.

Je souhaite également remercier Monsieur **Eric SCHAER,** Professeur à l'ENSIC, pour son amitié, ses conseils et pour avoir partagé ses travaux de recherche et ma curiosité scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à **Madame Dominique LANGEVIN**, Directrice de Recherche au CNRS au Laboratoire de PHYSIQUE des SOLIDES à l'Université Paris-Sud et à Monsieur **Jean LACHAISE**, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (Laboratoire des Fluides Complexes), qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Enfin, j'ai également été très sensible à la présence dans ce jury de Monsieur **Michel ROQUES**, Professeur Emérite à l'UPPA – ENSGTI, qui m'a encouragée pour la réalisation de ce travail de thèse, depuis que j'étais en Colombie.

Outre mes encadrants, de nombreuses personnes ont participé à ce travail. Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur **Philippe MARCHAL** pour son amitié et ses précieux conseils scientifiques. Merci également à **Olga RODRIGUEZ** (stagiaire ERASMUS), à **Chloé CHEVIGNY** (Master MEPP), à

Sandry MARCEL (Ingénieur PHARMAPLUS) et à **Emilie STEINER** (MASTER UHP), pour la réalisation de nombreuses expériences qui ont contribué au développement du sujet.

Le bon déroulement de cette thèse n'aurait pas été le même sans le soutien et l'amitié de tous les permanents du Laboratoire GEMICO, et surtout nos enrichissantes discussions dans la pause café. Un mot spécial pour **Josiane BOURRE** et **Josiane MORAS**, leur appui inconditionnel, leur bonne humeur et leur aide aussi bien technique qu'administrative, MERCI BEAUCOUP LES FILLES !. Je tiens également à remercier tous les doctorants et stagiaires avec qui j'ai partagé ces trois ans et demi de ma vie : Marianna et Fernando, Delphine, Carole, Andrea, Felipe, Juan David, Emilio, Hala, Vincent. Une pensée particulière à Nadia pour son soutien et son amitié et à Oscar, pour sa sagesse, sa gentillesse, son encouragement et soutien pendant cette étape de ma vie. Enfin, un GRAND MERCI à tous les membres de l'ENSIC pour leur accueil et leur sympathie.

En dehors de l'Ecole j'adresse ici une pensée spéciale à toutes les personnes qui m'ont accompagnée pendant ces trois années d'études ici à Nancy, elles m'ont accueillie chaleureusement et avec amitié, leur compagnie a été mon support, à Paula et à Angelita qui ont été toujours disponibles pour m'écouter, à Alex et aux ROLLVER, à Gaëlle et à Laurent… merci à tous vous resterez toujours dans mon coeur.

Je terminerai par un énorme merci à ma famille qui m'a soutenue avec un amour et confiance sans limite tout au long de ces années d'étude.

Table de Matières

INTRODUCTION GENERALE 11
Chapitre 1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 15
1.1. FORMATION ET PHYSICOCHIMIE DES EMULSIONS 17
1.1.1. Thermodynamique de la formation et de la dégradation des émulsions 18
1.1.2. Potentiels d'interaction et stabilité des émulsions 19
1.1.2.1. Attraction de van der Waals 19
1.1.2.2. Répulsion électrostatique 21
1.1.2.3. Théorie DLVO 22
1.1.3. Mécanismes de déstabilisation des émulsions 23
1.1.3.1. Sédimentation et crémage 23
1.1.3.2. Mûrissement d'Ostwald 25
1.1.3.3. Floculation 25
1.1.3.4. Coagulation 26
1.1.3.5. Coalescence 28
1.2. Dispersion – Aspects mécaniques 29
1.2.1.1. Dispersion en régime laminaire 31
1.2.1.2. Dispersion en régime turbulent 33
1.3. FORMULATION DES SYSTEMES EAU-HUILE-SURFACTIF 34
1.3.1. Concepts de formulation 35
1.3.1.1. Règle de Bancroft 35
1.3.1.2. Balance Hydrophile Lipophile HLB 35
1.3.1.3. Rapport de Winsor 36
1.3.1.4. Température d'inversion de phase (PIT) 38
1.3.1.5. Différence d'affinité du surfactif SAD 38
1.3.1.6. Différence Hydrophile Lipophile HLD 39
1.3.2. Carte Formulation – Composition 40
1.4. INVERSION DE PHASE DYNAMIQUE 41
1.4.1. Inversion transitionnelle 42
1.4.2. Inversion catastrophique 43
1.4.3. Mécanisme d'inversion de phase catastrophique 43
1.4.4. Mécanismes de formation d'émulsions multiples au cours du procédé d'inversion de phase 44
1.4.5. Variables modifiant l'inversion de phase 46
1.4.5.1. Variables de formulation 47
1.4.5.2. Variables de procédé 49
1.5. APPLICATION DE L'INVERSION CATASTROPHIQUE A L'EMULSIFICATION DES HUILES VISQUEUSES 51

Chapitre 2. MATERIELS ET METHODES 55
2.1. PRODUITS UTILISES 57
2.1.1. Huiles 57
2.1.2. Surfactifs 58
2.1.3. Alcool 59
2.1.4. Phase aqueuse 60
2.2. METHODES 60
2.2.1. Détermination de la ligne d'inversion standard 60
2.2.2. Elaboration des émulsions H/E par inversion de phase catastrophique 61
2.2.2.1. Rhéo-réacteur 62
2.2.2.2. Procédé d'émulsification 63
2.2.2.3. Conductimètre 65
2.3. CARACTERISATIONS DES EMULSIONS 66
2.3.1. Caractérisation rhéologique 66
2.3.2. Caractérisation de la granulométrie de l'émulsion 67
2.3.3. Caractérisation optique 69
Chapitre 3. EFFET DES CONDITIONS DE PROCEDE ET DE FORMULATION SUR L'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE EN PROCEDE SEMI-BATCH 71
3.1. Influence des variables de formulation sur la localisation de la ligne d'inversion standard sur la carte formulation – composition 74
3.1.1. Influence de la viscosité de la phase huileuse 74
3.1.1.1. Protocole expérimental 74
3.1.1.2. Localisation de la ligne d'inversion sur la carte bidimensionnelle de formulation-composition 75
3.1.2. Influence du système surfactif et de la concentration 76
3.1.2.1. Protocole expérimental 76
3.1.2.2. Localisation de la ligne d'inversion sur la carte bidimensionnelle de formulation-composition 77
3.1.3. Influence de la présence d'un co-surfactif 77
3.1.3.1. Protocole expérimental 77
3.1.3.2. Localisation de la ligne d'inversion sur la carte bidimensionnelle de formulation-composition 77
3.2. Influence de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne sur l'inversion de phase catastrophique en fonction de la viscosité de l'huile 79
3.2.1. Protocole expérimental 79
3.2.2. Influence de la vitesse d'agitation 80
3.2.3. Influence du débit d'addition de phase interne 82
3.3. Influence du système surfactif sur le point d'inversion de phase catastrophique pour l'huile de viscosité 1 Pa.s 84
3.3.1. Influence de la concentration en surfactif et du type de mélange du surfactif 84
3.3.2. Influence de la présence d'un co-surfactif, le butan-2-ol 85

3.4. Consommation énergétique du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique 86
3.5. Aboutissement partiel ou complet du processus d'inversion de phase catastrophique 89
3.5.1. Influence de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne 90
3.5.2. Influence de l'ajout d'un co-surfactif sur la présence et la stabilité des émulsions multiples 93
3.5.3. Influence de la viscosité de l'huile de silicone sur la signature granulométrique des émulsions obtenues après l'inversion de phase 94
3.5.3.1. Protocole expérimental 94
3.5.3.2. Influence de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne 94
3.6. Caractérisation rhéologique des émulsions finales : module élastique (G') et module visqueux (G'') 95
3.6.1. Protocole expérimental 95
3.6.2. Comportement rhéologique des émulsions finales en fonction de la viscosité de l'huile 95
3.6.3. Relations entre le module élastique des émulsions finales et les paramètres de procédé . 97
Chapitre 4. MECANISMES D'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE : EFFET DE LA VISCOSITE DE LA PHASE HUILEUSE SUR L'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE L'EMULSION 103
4.1. Protocole Expérimental 106
4.2. Mécanisme d'agglomération – coalescence 107
4.2.1. Influence du régime d'écoulement 107
4.2.2. Influence de la nature physico-chimique du système 108
4.2.3. Description générale du mécanisme d'inversion observée 109
4.3. Paramètres affectant le mécanisme d'inversion 114
4.3.1. Influence de la viscosité de la phase huileuse 114
4.3.1.1. Cas des huiles de silicones de viscosités de 5 et 12.5 Pa.s 114
4.3.1.2. Cas de l'huile de silicone de viscosité 1 Pa.s 119
4.3.2. Influence de la vitesse d'agitation – cas particulière d'une faible agitation pour l'huile de silicone de 1 Pa.s 124
4.3.3. Influence de la concentration et de la composition du système surfactif 126
4.3.3.1. Influence de la concentration en surfactif 126
4.3.3.2. Influence de la composition du surfactif 127
4.3.3.3. Influence de la présence d'un co-surfactif dans la formulation 128
Chapitre 5. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE NUMERIQUE DE DESCRIPTION DU PHENOMENE D'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE PAR LES BILANS DE POPULATION 133
5.1. Etat de l'art sur la compréhension et modélisation du phénomène d'inversion de phase 135
5.1.1. Modèle proposé par Coulaloglou et Tavlarides[5] 135
5.1.2. Modèle proposé par Sovova, H.[129] 136
5.1.3. Modèle proposé par Tsouris et Tavlarides[136] 136
5.1.4. Modèle proposé par Vaessen *et Coll.* [16] 137

5.2. Méthodologie de simulation numérique du phénomène d'inversion de phase catastrophique 137
5.2.1. Le Bilan de Population 137
5.2.2. Modélisation du phénomène d'agglomération 138
5.2.2.1. Agrégation péricinétique 139
5.2.2.2. Efficacité des collisions 139
5.2.2.3. Agrégation orthocinétique 140
5.2.3. Résolution du bilan de population en mode semi fermé 140
5.2.3.1. Variation de la masse volumique 142
5.2.3.2. Distribution des tailles de gouttes 143
5.2.3.3. Conversion des données expérimentales 145
5.2.4. Bilan de population par conservation de la masse et non du volume 146
5.3. Résultat de simulations 149
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 157
NOMENCLATURE 161
REFERENCES 169
TABLE DES FIGURES 181
Annexe I RHEOLOGIE DES EMULSIONS 187
Annexe II ANALOGIE COUETTE 195
Annexe III DIMENSIONS DE LA CUVE DU RHEO-REACTEUR ET DE L'OUTIL D'AGITATION 201
Annexe IV PROGRAMME DE SIMULATION NUMERIQUE 203

INTRODUCTION GENERALE

L'émulsification des produits visqueux par des procédés classiques est peu performante et très consommatrice d'un point de vue énergétique, a fortiori lorsqu'il s'agit d'atteindre des tailles moyennes de gouttes inférieures au micromètre. Pour la mise en émulsion dans l'eau de résines alkydes, époxydes ou d'huiles de silicone, le phénomène de l'inversion de phase catastrophique est reconnu et utilisé pour obtenir, à moindre consommation d'énergie, des émulsions possédant des tailles de gouttes de seulement quelques centaines de nanomètres, présentant de plus une distribution de tailles relativement étroite.

L'inversion de phase catastrophique correspond au changement de type d'une émulsion, qui passe d'une morphologie eau dans huile vers une morphologie huile dans eau, ou vice versa. Elle est produite par la coalescence simultanée des gouttes de la phase dispersée à l'approche d'une fraction d'empilement critique. S'il peut s'agir d'un phénomène indésirable lors de la fabrication d'émulsions par des protocoles classiques, elle peut être mise à profit pour des applications spécifiques comme par exemple pour l'émulsification de produits visqueux. Cependant, le savoir faire développé au niveau industriel est essentiellement empirique.

Du point de vue fondamental, si le phénomène avait été identifié depuis les premières études d'Ostwald[1, 2] et Brancroft[3, 4], c'est seulement depuis la fin des années 1970 que les travaux se sont multiplies afin de comprendre et décrire le phénomène d'inversion de phase[5-7]. Un modèle mathématique proposé par Dickinson[8], s'appuyant sur la théorie des catastrophes, a permis une description qualitative du phénomène, mais sans possibilité de l'utiliser comme outil prédictif. D'autres équipes de recherche se sont attachées, sur la base de nombreuses expériences, à étudier et à expliquer les processus de dispersion et de coalescence de gouttes de la phase interne lors de l'inversion de phase catastrophique[9-16]. En particulier, Pacek et Coll.[13] ont mis en évidence la formation d'émulsions multiples comme une étape fondamentale permettant d'atteindre l'inversion de phase par ajout d'une faible quantité de fraction dispersée. En effet, la présence dans le système, sous conditions particulières de formulation et de procédé, d'émulsions multiples permet d'atteindre plus rapidement la fraction critique à laquelle le phénomène se déclenche, car la phase dispersée perçue ou apparente ne correspond pas aux simples gouttes de phase dispersée, mais à des globules plus volumineux ayant incorporé une partie de la phase continue[12, 13, 17-33].

Il reste encore difficile de décrire ce phénomène de manière générale tant les résultats des différentes études montrent des effets très variés liés à la formulation et aux conditions de procédé. De plus, ces études ont été menées généralement sur des systèmes dont la viscosité reste inférieure à 0.5 Pa.s. De ce fait, les protocoles industriels qui permettent l'émulsification de produits visqueux par inversion de phase catastrophique demeurent mal compris et donc mal maîtrisés.

Nous avons souhaité, par conséquent, contribuer à la description et à la compréhension du phénomène de l'inversion de phase catastrophique utilisé pour l'émulsification de produits visqueux, en analysant les effets de formulation et de procédé sur la fraction de phase dispersée à laquelle le processus se produit, mais aussi les effets sur le (ou les) mécanisme(s) mis en jeu.

Le premier chapitre s'attachera à faire une revue bibliographique sur des concepts généraux relatifs aux émulsions et à l'émulsification, mais aussi à faire un état de l'art sur l'inversion de phase.

Nous présenterons, lors d'un deuxième chapitre, le système modèle choisi, ainsi que la méthode in situ de suivi simultané de la viscosité et de la conductivité que nous avons utilisé pour étudier ce phénomène.

Le chapitre 3 décrira dans une première partie, l'effet de la viscosité de la phase huileuse sur les cartes bidimensionnelles formulation - composition, en particulier sur la localisation de la ligne d'inversion de phase catastrophique obtenue dans des conditions standard. Puis, nous présenterons les effets de formulation et de procédé que nous avons pu mettre en évidence sur la valeur de la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion se produit et sur les caractéristiques rhéologiques finales des émulsions obtenues.

Au cours du quatrième chapitre, nous analyserons au niveau microscopique les effets décrits macroscopiquement dans le chapitre précédent. Il s'agira, par une approche originale, de réaliser un écoulement de compression lente (squeezing flow), en vue de suivre les phénomènes d'agglomération et de coalescence qui se produisent pendant le processus d'inversion de phase catastrophique.

Enfin, nous proposerons, dans un cinquième et dernier chapitre, une modélisation mathématique de l'inversion de phase catastrophique qui permettra de décrire l'évolution de la fraction de phase dispersée apparente au cours du procédé.

Chapitre 1.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre, constitue une revue bibliographique concernant les généralités de la formulation, de l'élaboration et de la caractérisation des émulsions, ainsi que différents aspects concernant l'émulsification par inversion de phase catastrophique et l'émulsification des huiles visqueuses.

Dans un premier temps, la formation des émulsions et leurs caractéristiques physico-chimiques seront présentées. Cette discussion permettra de montrer l'influence des interactions physico-chimiques intermoléculaires et des forces mécaniques sur la formation des émulsions et sur leur stabilité. La formulation de systèmes eau-huile-surfactif sera ensuite abordée, à travers les différentes approches théoriques qui ont été développées, depuis l'apparition de la règle de Bancroft.

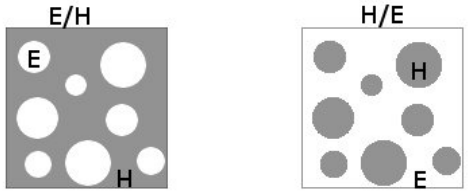
La description phénoménologique de l'inversion de phase sera ensuite présentée, ainsi que l'influence des paramètres de formulation et de procédé sur ce processus et sur les caractéristiques finales des émulsions après l'inversion. Cette revue permettra d'introduire les notions fondamentales sur l'émulsification par inversion de phase catastrophique et de faire l'état de l'art sur la maîtrise de ce phénomène.

Dans une dernière partie, l'émulsification d'huiles visqueuses sera ensuite commentée à travers des travaux réalisés lors d'applications spécifiques.

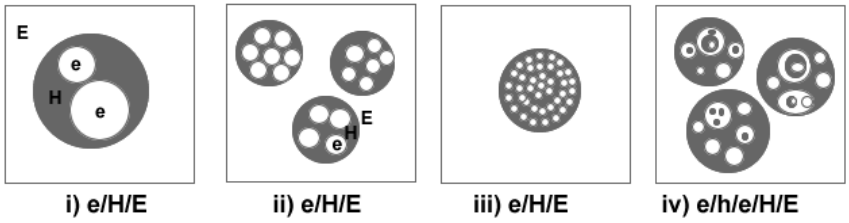
Cette revue nous permettra donc de mettre en avant l'intérêt de l'inversion de phase catastrophique pour l'émulsification des huiles visqueuses ainsi que de définir les objectifs de notre travail.

1.1. FORMATION ET PHYSICOCHIMIE DES EMULSIONS

Une émulsion est une dispersion liquide-liquide, d'au moins deux phases immiscibles ou partiellement miscibles. L'une de ces phases est généralement aqueuse, l'autre organique. Il existe différents types d'émulsions, présentés schématiquement sur la Figure 1.1 : a) les émulsions simples « huile dans eau » (H/E) si la phase huileuse est dispersée dans la phase aqueuse, ou « eau dans huile » dans le cas contraire. b) les émulsions multiples ou doubles, dans le cas où il y a des gouttelettes à l'intérieur de la phase dispersée, e/H/E ou h/E/H. Dans cette nomenclature, les lettres minuscules désignent la phase la plus interne du système. Il est possible de distinguer plusieurs types d'émulsions multiples selon le type de remplissage des gouttes : multiples simples, remplies, très remplies et multiples complexes[34, 35].



a) Emulsions simples



b) Emulsions multiples: i) Multiples simples, ii) Multiples remplies, iii) Multiples très remplies et iv) Multiples complexes

Figure 1.1 Différents types d'émulsions : a) émulsions simples, b) émulsions multiples

Les émulsions sont d'une façon générale des systèmes thermodynamiquement instables, car le mélange des phases n'est pas spontané. Le procédé d'émulsification requiert l'apport d'une quantité d'énergie mécanique, plus ou moins importante en fonction de la finesse de la dispersion souhaitée. Cette énergie mécanique permet entre autres de vaincre la tension interfaciale (γ) et donc de créer de l'aire interfaciale, même si une grande partie de cette énergie est perdue par dissipation visqueuse. Afin de faciliter cette opération et de stabiliser la dispersion ainsi produite, l'utilisation des agents tensioactifs (ou surfactifs) s'avère nécessaire pour diminuer la tension interfaciale et stabiliser les interfaces créées.

Au cours du procédé d'émulsification et également pendant le stockage de l'émulsion produite, de nombreux processus physiques de déstabilisation peuvent se produire (simultanément ou de façon consécutive). Ils seront explicités dans les paragraphes qui suivent.

1.1.1. Thermodynamique de la formation et de la dégradation des émulsions

La stabilité observée dans une émulsion est d'ordre cinétique mais pas thermodynamique, car l'émulsion finira par se séparer tôt ou tard en ses deux phases « huile » et « eau ». La différence d'enthalpie libre entre un état G_1, correspondant à l'émulsion et un deuxième état G_2, correspondant aux deux phases séparées, est appelée enthalpie libre de démixtion ($\Delta G_{démixtion}$), et est égale à l'opposé de l'enthalpie libre de formation de l'émulsion (équation 1-1)

$$\Delta G_{démixtion} = -\Delta G_{formation} \qquad \textbf{1-1}$$

La variation d'enthalpie libre de formation, $\Delta G_{formation}$, provient de la contribution de deux termes :

a) Un terme d'énergie de surface, $\Delta G_{surface}$, dû à la création d'une très grande interface entre les deux phases. Ce terme, en général positif, est égal au produit de la variation de l'aire interfaciale par la tension interfaciale, $\Delta A\gamma_{12}$ (équation 1-2).

$$\Delta G_{surface} = \Delta A\gamma_{12} = (A_a - A_{a'})\gamma_{12} \qquad \textbf{1-2}$$

où

$\Delta G_{surface}$	variation de l'enthalpie libre de surface [J]
γ_{12}	tension interfaciale entre la phase continue (1) et la phase dispersée (2) [$N.m^{-1}$]
ΔA	variation de l'aire interfaciale [m^2]
A_a	aire interfaciale de la phase interne avant la dispersion [m^2]
$A_{a'}$	aire interfaciale de la phase interne après la dispersion [m^2]

b) Un terme de nature entropique, $\Delta G_{entropique}$, qui tient compte de toutes les distributions possibles des gouttes dans le volume occupé par l'émulsion et est égal au produit de la température par la variation entropique du système, $T\Delta S$. A partir de la deuxième loi de la thermodynamique, il en découle l'équation 1-3.

$$\Delta G_{formation} = \Delta G_{surface} - \Delta G_{entropique} = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S \quad \text{1-3}$$

où

$\Delta G_{formation}$	variation de l'enthalpie libre de formation [J]
$\Delta G_{surface}$	variation de l'enthalpie libre de surface [J]
$\Delta G_{entropique}$	variation de l'enthalpie libre entropique [J]
ΔA	variation de l'aire interfaciale [m^2]
γ_{12}	tension interfaciale entre la phase continue (1) et la phase dispersée (2) [$N.m^{-1}$]
T	température [K]
ΔS	variation entropique du système [$J.K^{-1}$]

En général, le terme $\Delta A\gamma_{12}$ est très grand par rapport à $T\Delta S$ et par conséquent $\Delta G_{formation}$ est positif. En l'absence d'un mécanisme de stabilisation, l'émulsion est soumise à des phénomènes de dégradation comme la floculation, la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. Toutefois, si un agent surfactif stabilisant est présent, une barrière d'énergie entre les gouttes est créée, rendant le système cinétiquement stable[35 36].

1.1.2. Potentiels d'interaction et stabilité des émulsions

Exception faite de quelques cas très particuliers, il faut pour former des systèmes dispersés de type émulsion, une énergie mécanique ou chimique *via* la modification de la nature physico chimique de l'interface, voire les deux types d'énergie simultanément. Les systèmes ainsi obtenus sont thermodynamiquement instables, en ce sens qu'ils cherchent à minimiser l'énergie libre de surface créée lors de la dispersion afin d'évoluer vers une séparation de phases, c'est-à-dire un état thermodynamiquement stable. Les principaux mécanismes mis en jeu sont variés, le principal étant l'agrégation des gouttes dispersées, conduisant à la coalescence et à la rupture de l'émulsion. Par la création d'une barrière énergétique sous forme d'un potentiel d'interaction répulsif entre les gouttes de la phase dispersée, il est possible de retarder voire d'inhiber ces phénomènes, ce qui permet d'obtenir des émulsions métastables ou cinétiquement stables. La stabilité d'un système dispersé est liée à la compétition entre les interactions attractives et répulsives. La théorie DLVO (des noms de ses auteurs : Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek), même si elle est imparfaite, représente un modèle convenable de combinaison de ces deux types d'interactions[37, 38].

1.1.2.1. Attraction de van der Waals

L'interaction de van der Waals est de nature attractive. Elle est associée aux propriétés de volume des phases en présence, à son origine dans les interactions dipolaires entre molécules et est principalement constitué par les interactions de London entre dipôles induits. Le potentiel d'interaction

de van der Waals (London) entre deux gouttes de phase dispersée (supposées de même taille, soit de rayon r) séparées d'une distance h (entre les deux centres) (Figure 1.2) est la résultante des interactions entre dipôles induits dans les deux phases (équation1-4)[39 40].

$$\Psi_{vdw}(h) = -\frac{A_H}{6}\left[\frac{2r^2}{h^2-4r^2} + \frac{2r^2}{h^2} + \ln\left(\frac{h^2-4r^2}{h^2}\right)\right] \qquad \textbf{1-4}$$

où

Ψ_{vdw}	potentiel d'attraction de van der Waals [J]
A_H	constante effective d'Hamaker [J]
r	rayon de goutte [m]
h	distance entre deux gouttes [m]

La constante d'Hamaker (A_H), rend compte de la différence de polarisabilité des deux phases, et par conséquent ne dépend que de leur nature. Cette constante est donnée approximativement par l'équation 1-5.

$$A_H = \frac{3}{4}kT\left[\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_c}{\varepsilon_d + \varepsilon_c}\right]^2 \qquad \textbf{1-5}$$

où

A_H	constante d'Hamaker [J]
k	constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$]
T	température [K]
ε_d	constante diélectrique de la phase dispersée
ε_c	constante diélectrique de la phase continue

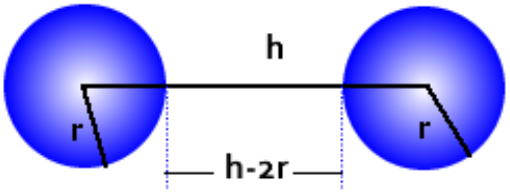


Figure 1.2 Interaction de van der Waals entre deux sphères identiques

1.1.2.2. Répulsion électrostatique

Avec un surfactif ionique dans la dispersion, la surface de chaque goutte acquiert une charge électrique, laquelle est responsable de la dispersion des espèces ioniques au voisinage de la surface[41]. Il est possible de représenter schématiquement la dite distribution avec un modèle de double couche : une couche dite rigide (couche de Stern) avec un potentiel électrique de surface (V_o) supposé constant et une couche dite diffuse (couche de Gouy- Chapman), où le potentiel électrique varie selon l'équation 1-6 [35, 38, 42]

$$\Psi_{el}(r) = 32\pi\varepsilon_O\varepsilon_c\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 r * \tanh^2\left[\frac{zeV_O}{4kT}\right]\exp\left[-\kappa(h-2r\right] \qquad \textbf{1-6}$$

où

Ψ_{el}	potentiel électrique [J]
k	constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$]
T	température [K]
ε_0	permittivité diélectrique du vide [$F.m^{-1}$]
ε_c	permittivité relative de la phase continue
e	charge élémentaire [C]
z	valence de l'électrolyte
V_o	potentiel électrostatique de surface [V]
κ^{-1}	Inverse de l'épaisseur de la double couche, appelée aussi longueur de Debye-Hückel [m^{-1}]
h	distance entre deux gouttes [m]
R	rayon de goutte [m]

La longueur de *Debye-Hückel* est calculée à partir de l'équation 1-7 et correspond à :

$$\kappa^2 = \frac{2z^2e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_c}C_{el} \qquad \textbf{1-7}$$

où

κ^{-1}	longueur de Debye-Hückel [m^{-1}]
ε_0	permittivité diélectrique du vide [$F.m^{-1}$]
ε_c	permittivité relative de la phase continue
e	charge élémentaire [C]
z	valence de l'électrolyte
C_{el}	concentration en électrolyte [M]

1.1.2.3. Théorie DLVO

La théorie DLVO du nom de ses auteurs, Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, a été initialement développée pour des colloïdes. Elle décrit l'énergie d'interaction totale entre particules comme résultant de la somme d'un terme répulsif, fonction de la longueur de Debye (répulsions électrostatiques entre particules de même charge) et d'un terme attractif, fonction de la constante de Hamaker (forces attractives de type van der Waals) (Figure 1.3). Son domaine d'application a été ensuite étendu à des systèmes allant jusqu'à 10 µm, soit au moins 100 fois plus grands que la gamme colloïdale. La résultante de ces forces est fonction de la distance entre les interfaces en approche. A l'infini, ce qui peut signifier quelques micromètres dans plusieurs cas, la résultante est nulle. A une distance très courte, c'est-à-dire essentiellement zéro, les deux interfaces sont en contact et la force est toujours répulsive. A une distance intermédiaire, qui peut aller jusqu'à 100 Å, la résultante peut être attractive ou répulsive, ceci dépendra de la nature de la matière concernée, du solvant, de l'état de l'interface (charge, tensioactif adsorbé).

Le potentiel global présent deux minima (Figure 1.3), le plus lointain minimum est «peu profond» et il est assez éloigné. Lorsque deux particules se rapprochent à une distance correspondant à ce minimum secondaire, le potentiel est légèrement attractif et les particules se collent. Cela correspond à la floculation ou agglomération. Ce phénomène est réversible. En effet, l'énergie attractive correspondant à ce minimum est faible, et de ce fait, un faible apport d'énergie (par agitation par exemple) suffit pour séparer les deux particules.

Le minimum primaire est, quant à lui, associé à une courte distance et une énergie attractive très forte. Cette situation est appelée agrégation ou coagulation et est essentiellement irréversible car il faudra fournir autant d'énergie pour séparer le système qu'il en a fallu pour le former et le disperser. Plus ce minimum est profond, plus l'adhésion est forte et plus il faudra fournir d'énergie pour que la séparation puisse se produire.

Les deux minima sont séparés par un maximum qui correspond à une barrière d'énergie. Plus la barrière est haute, plus le système dispersé est stable. Cette barrière augmente avec les charges interfaciales et diminue par ajout d'électrolytes. Elle doit être surmontée si les deux interfaces doivent adhérer. Si la phase dispersée est un fluide, les gouttes coalescent généralement comme une conséquence instantanée de la coagulation. Si la phase dispersée est un solide, alors les particules commencent à croître lors de la coagulation ou agrégation. Dans tous les cas, la coagulation a comme conséquence un changement du système dispersé qui est généralement interprété comme étant une instabilité[38, 40].

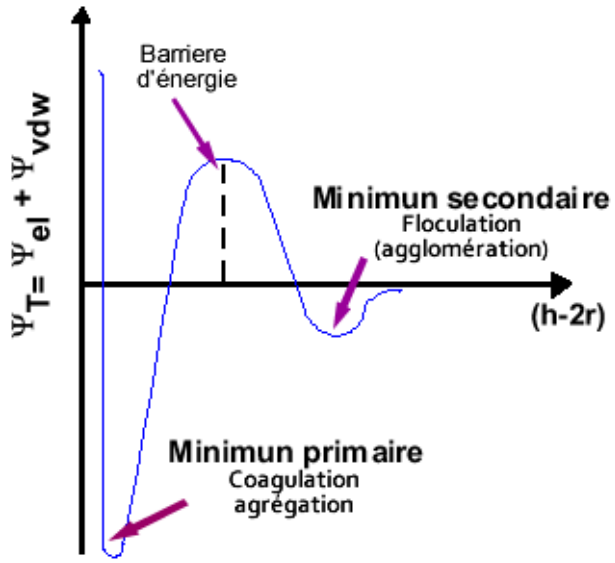


Figure 1.3 Interactions entre deux particules identiques suivant la théorie DLVO

1.1.3. Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Si le caractère thermodynamiquement instable des émulsions conduit inéductablement à une séparation de phases, la stabilité de ces systèmes dispersés est relative à l'échelle du temps considéré pour leur utilisation. Différents mécanismes de déstabilisation peuvent intervenir indépendamment ou simultanément. Ils peuvent être réversibles car liés à des phénomènes de migration au sein de la phase continue ou bien irréversibles car ils conduisent à une augmentation de la taille de gouttes et à une séparation de phase (Figure 1.4).

1.1.3.1. Sédimentation et crémage

La sédimentation de la phase dispersée, dans le cas d'une émulsion eau-dans-huile, ou le crémage d'une émulsion huile-dans-eau, résulte de la différence des densités de deux phases et de la pesanteur terrestre. Dans le cas d'émulsions diluées, la loi de stokes décrit la vitesse de sédimentation (v_s), de ces processus (équation 1-8).

$$v_s = \frac{2r^2 g}{9\eta}\Delta\rho \qquad \text{1-8}$$

où

v_s	vitesse de sédimentation [$m.s^{-1}$]
r	rayon de goutte [m]
g	pesanteur [$m.s^{-2}$]
$\Delta\rho$	différence de la masse volumique entre la phase dispersée et la phase continue [$kg.m^{-3}$]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]

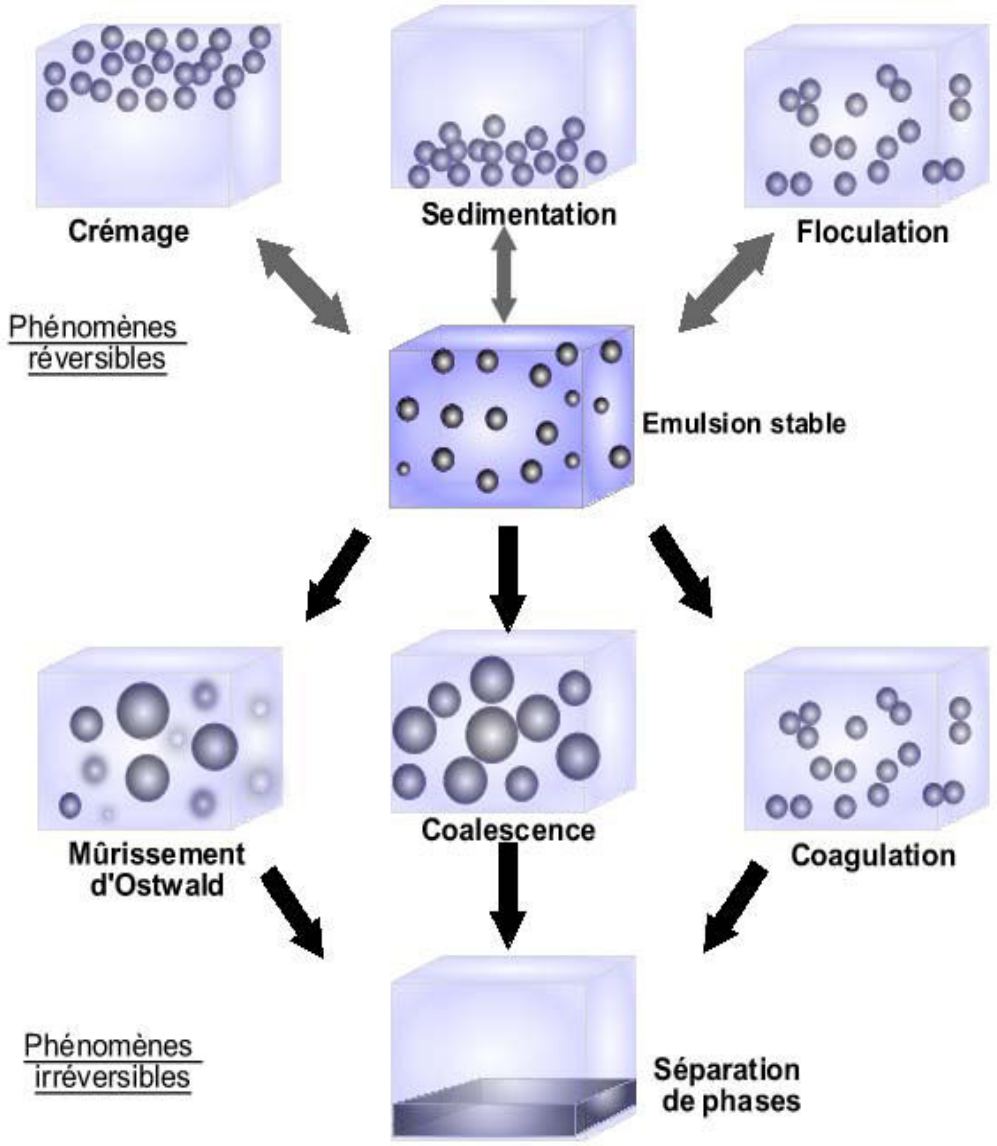


Figure 1.4 Mécanismes de déstabilisation d'émulsions

1.1.3.2. Mûrissement d'Ostwald

Le murissement d'Ostwald ou la diffusion moléculaire est un processus irréversible qui résulte de la différence de potentiel chimique, et donc de solubilité, des molécules de la phase dispersée entre les petites gouttes de l'émulsion et les grandes. Cela se traduit par un transfert de matière, au sein de la phase continue, des plus petites gouttes vers les plus grandes, sans qu'un contact intergouttelettes soit nécessaire. La théorie de Lifshitz-Slesov-Wagner permet de décrire le taux de murissement, dans le cas d'émulsions peu concentrées (équation 1-9)[35, 43].

$$\omega_m = \frac{d(r^3)}{dt} = \frac{8 v_m{}^2 s_\infty D_f \gamma}{9RT} \qquad \textbf{1-9}$$

où

ϖ_m	taux de mûrissement [$m^3.s^{-1}$]
r	rayon de goutte [m]
v_m	volume molaire de la phase diffusé [$m^3.mol^{-1}$]
s_∞	solubilité de la phase dispersée [$mol.m^{-3}$]
D_f	coefficient de diffusion [$m^2.s$]
γ	tension interfaciale [N.m]
T	température [K]
R	constante de gaz parfaits [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]

1.1.3.3. Floculation

La floculation est un phénomène réversible qui a pour origine une adhésivité des gouttes, résultat d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces de van der Waals. Ce phénomène consiste en un rapprochement des gouttes qui, initialement éloignées les unes des autres, viennent s'agréger. L'analyse thermodynamique de la floculation passe donc par l'étude de la variation de l'enthalpie libre d'interaction entre les gouttes en fonction de leur distance. Si l'additivité des énergies d'interaction binaires (attraction de van der Waals et répulsion électrostatique) est supposée, il suffit d'interpréter la variation de l'enthalpie libre d'interaction ΔG_{int} (h) entre deux gouttes ($\Delta G_{int} \rightarrow 0$, quand la distance entre gouttes, h, augmente vers l'infini). Ainsi, à très courte distance, le potentiel d'interaction augmente rapidement et devient positif. Cette condition incite un déplacement de gouttes vers une position thermodynamiquement plus stable[42, 43].

1.1.3.4. Coagulation

Lorsque le potentiel d'interaction dans un système devient assez important pour dépasser la barrière énergétique décrit dans la théorie DLVO (Figure 1.3), les gouttes forment des agrégats, où les distances internes sont de l'ordre de dimensions atomiques. Cependant, la coagulation dans une émulsion peu concentrée, est divisée en deux processus fondamentaux : le rapprochement de particules et l'éventuel contact et adhésion entre elles.

Dans l'étape de transport, si le mécanisme est la diffusion et s'il existe une barrière énergétique qui induit des forces de répulsion, la coagulation est nommée péricinétique. En l'absence de barrières de répulsion, ou en présence d'un gradient de vitesse, le phénomène est appelé orthocinétique.

a) Coagulation lente ou péricinétique

Ce processus, régit par le mouvement brownien, induit le déplacement aléatoire des particules. Ces particules, dont l'énergie cinétique est liée à la température du système, sont soumises à aucune autre interaction que les chocs résultant de leur mouvement. De ce fait, les gouttes les plus petites possèdent les vitesses les plus grandes, et le mouvement brownien favorise surtout la rencontre des particules de petites tailles[40, 42, 44].

La probabilité de rencontre des particules (I) (c'est-à-dire le nombre de collisions de particules de la même taille, par unité de temps), due au mouvement brownien, peut être calculée à partir de l'équation1-10.

$$I = \frac{8kT}{3\eta^2} n_p^{\,2} \qquad \textbf{1-10}$$

où

I	probabilité de rencontre de particules [s^{-1}]
k	constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$]
T	température [k]
η	viscosité du milieu [Pa.s]
n_p	nombre de particules à un' instant donné

b) Coagulation rapide ou orthocinétique

En présence d'un gradient de vitesse (agitation du milieu), la coagulation est liée à l'énergie dissipée. Ainsi, le transport convectif permet aux gouttes de se rapprocher de leurs voisines situées dans les couches parallèles (qui possèdent des vitesses de déplacement différentes).

En 1917, Smoluchowski a considéré la coagulation comme un phénomène de diffusion contrôlée représenté par une cinétique du deuxième ordre. L'idée physique de sa théorie est basée sur le mouvement brownien, où les paires de particules, dans une dispersion diluée, diffusent dans le milieu pour se rapprocher les unes des autres et coalescer lors de leur contact. La particule résultante suivra le même phénomène de manière à réduire progressivement le nombre total de particules[44].

Smoluchowski a décrit mathématiquement le procédé, en calculant le nombre total de particules à un instant à partir de la constante de coagulation rapide, qui est liée aussi au coefficient de diffusion de Stokes-Einstein[40]. La probabilité de rencontre (J) des particules due au transport par gradient de vitesse, est décrite par l'équation 1-11. Toutefois, si le système est composé des particules asymétriques, la probabilité de collisions est plus importante que pour des particules de même taille. Ceci est une conséquence de l'augmentation du coefficient de diffusion avec la diminution du rayon des gouttes, et de l'accroissement de la probabilité de rencontre (équation 1-11) avec la taille de gouttes. Cette condition améliore également la fréquence des collisions[40].

$$J = \frac{4}{3} G d^3 n^2 \qquad \textbf{1-11}$$

où

J	probabilité de rencontre de particules due au gradient de vitesse [$m^{-2}.s^{-1}$]
G	gradient de vitesse [$m.s^{-1}$]
d	diamètre de la goutte d'attraction [m]
n	concentration de particules à un' instant donné [m^{-3}]

A partir de la modélisation mathématique et du rapport de transport par gradient de vitesse sur le transport par diffusion brownienne (J/I), il en résulte que le mouvement brownien joue un rôle prépondérant (influence de la température) au début de l'agglomération (particules petites). Puis, quand l'agglomération se poursuit, l'agitation du milieu devient prépondérante (influence du gradient de vitesse)[45].

1.1.3.5. Coalescence

La coalescence est un processus irréversible qui résulte de la fusion de plusieurs gouttes pour n'en former qu'une, réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases. Deux étapes peuvent être mises en avant au cours de ce mécanisme : l'amincissement du film interfacial et sa rupture.

Les gouttes, lors de leur rapprochement, se déforment et créent une zone aplatie (Figure 1.5.a), le film liquide de phase continue qui sépare les gouttes freinant ce phénomène. La différence de rayon de courbure entre la partie centrale (courbure quasi nulle) et les deux extrémités de cette zone (courbure normale de gouttes) induit une pression capillaire qui favorise le drainage de la phase continue vers l'extérieure (Figure 1.5.b).

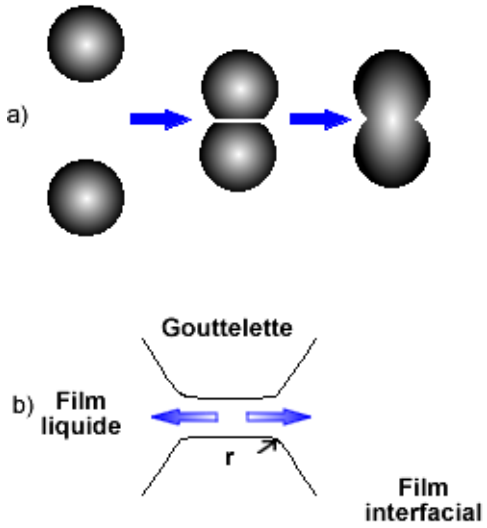


Figure 1.5 Représentation schématique de la coalescence

Dans la zone de rapprochement, les films interfaciaux ne sont pas nécessairement plans ; car il y a formation d'ondulations ou de fossettes (Figure 1.6). La rupture des films aura plutôt tendance à se produire aux extrémités de ces déformations, là où la distance intergouttelette est la plus faible.

Les théories de Gibbs et Marangoni permettent alors de comprendre comment le surfactif peut limiter la rupture des films interfaciaux lors du rapprochement des gouttes. Ainsi, la différence de tensions interfaciales locales créée lors de l'aplatissement des gouttes (drainage des surfactifs adsorbés aux interfaces, vers l'extérieure par la phase continue), induit un retour des surfactifs vers les zones appauvries en ces molécules. Ce mouvement superficiel entraine le liquide intergouttelettes pour restaurer la distance initiale[35, 42, 44].

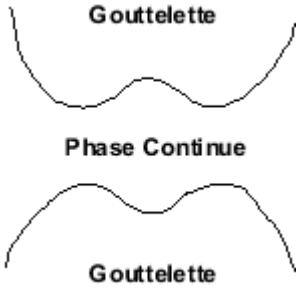


Figure 1.6 Formation d'une fossette lors du contact entre gouttes

1.2. Dispersion – Aspects mécaniques

Lorsque deux liquides non miscibles sont mis en présence sous agitation, l'une des phases se déforme puis se désagrège dans l'autre, formant une dispersion de globules de différentes tailles. Cette première phase du mélange est réalisée assez facilement, et c'est à partir de cet état « pré-émulsifié » que commence l'analyse du processus d'émulsification, c'est-à-dire en deçà d'une taille où se manifeste la tension interfaciale. Le processus d'émulsification est soumis à une cinétique liée au temps de rupture des globules, la taille moyenne de ceux-ci diminuant au cours du temps. L'équilibre des tailles est atteint au bout d'un « certain » temps de séjour pour des conditions données d'agitation mécanique[46, 47].

Dans un procédé industriel, l'agitation a un double rôle : celui de réaliser le mélange homogène des deux phases, à savoir le macromélange, et celui de fournir l'énergie mécanique indispensable à la désagrégation de la phase interne, qui produit la dispersion à l'échelle locale.

Pour comprendre les mécanismes, il est indispensable d'identifier les forces qui sont mises en jeu. Selon la manifestation et l'importance relative de ces différentes forces, certains mécanismes prévaudront dans la formation de l'émulsion. Ces rapports de force peuvent se quantifier grâce à des nombres sans dimension, qui permettent de développer une modélisation des diamètres de gouttes de l'émulsion. Ces nombres sans dimension peuvent être identifiés dans le cas de la fragmentation d'une phase dispersée par l'estimation directe des forces. Cela nécessite d'introduire des échelles caractéristiques du procédé, soit une échelle de vitesse U et une échelle de longueur D. Ainsi, il est possible de calculer (ou de proposer un ordre de grandeur) des forces en jeu[46]:

- Les contraintes mécaniques externes liées au mouvement du fluide matrice, qu'il soit organisé en un écoulement laminaire, turbulent, ou support d'une onde acoustique. Elles se quantifient d'une part en contraintes visqueuses (de cisaillement ou élongationnelles) proportionnelles à la

viscosité de la phase continue et à la vitesse de déformation, et d'autre part en contraintes d'origine inertielle. Ces dernières sont faibles voire négligeables par rapport aux contraintes visqueuses en régime laminaire, et à l'inverse largement dominantes en régime inertiel ou turbulent.

- Les forces capillaires, s'appliquant au contact entre au moins deux phases non miscibles, induisent une différence de pression entre les phases qui tend à maintenir la forme sphérique de la goutte.

- La résistance à la déformation de la phase interne, proportionnelle à sa viscosité, est liée aux déformations induites par l'écoulement principal.

Les nombres sans dimension qui permettent de représenter les phénomènes en jeu lors de la dispersion de phase, sont donc définis par les rapports entre ces forces:

a) Le nombre de Reynolds (Re) (équation1-12), qui quantifie le rapport entre les forces de viscosité et les forces d'inertie, est fondamental pour caractériser la nature laminaire ou turbulente de l'écoulement dispersant. Dans cette définition, sont utilisées les propriétés physiques apparentes du mélange la masse volumique (ρ) et la viscosité (η):

b) Le rapport entre les contraintes mécaniques appliquées sur la goutte par l'écoulement externe, et la pression de Laplace définit le nombre capillaire (Ca), pour les contraintes visqueuses, exprimé selon l'équation 1-13, pour une goutte isolée (phase « diluée »), ou selon l'équation1-14, pour un ensemble de gouttes (phase « concentrée »). Pour les contraintes inertielles ou turbulentes, c'est le nombre de Weber (We) qui représente le rapport des forces mécaniques aux forces capillaires (équation 1-15). Selon que le régime d'écoulement est laminaire ou turbulent, le nombre capillaire ou le nombre de Weber est le paramètre qui décrit le processus de dispersion mécanique.

c) Le rapport (R_v) des viscosités (équation 1-16) permet de prendre en compte la transmission des déformations de la phase externe à la phase interne (seulement en régime laminaire).

d) La résistance visqueuse de la phase interne, rapportée aux forces capillaires, est représentée par le nombre de viscosité (N_{vi}) (équation 1-17).

$$Re = \frac{\rho_m U D}{\eta} \quad \textbf{1-12}$$

$$Ca = \frac{\eta_c G^* d'}{2\gamma} \quad \textbf{1-13}$$

$$Ca = \frac{\eta G^* d'}{2\gamma} \quad \textbf{1-14}$$

$$We = \frac{\rho_m U^2 d'}{2\gamma} \quad \textbf{1-15}$$

$$R_v = \frac{\eta_d}{\eta_c} \quad \textbf{1-16}$$

$$Nvi = \frac{\eta_d}{\sigma}\left(\frac{\rho_c}{\rho_d}\right)^{0,5} \quad \textbf{1-17}$$

où

ρ_m	masse volumique du mélange [kg.m^{-3}]
ρ_c	masse volumique de la phase continue [kg.m^{-3}]
ρ_d	masse volumique de la phase dispersée [kg.m^{-3}]
U	vitesse d'agitation [m.s^{-1}]
D	longueur caractéristique du système d'écoulement [m]
η	viscosité du milieu (mélange) [Pa.s]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
η_d	viscosité de la phase dispersée [Pa.s]
G*	vitesse de déformation [s^{-1}]
d'	diamètre de gouttes [m]
γ	tension interfaciale [N.m^{-1}]

1.2.1.1. Dispersion en régime laminaire

Dans le mécanisme de déformation et de rupture des gouttes en écoulement laminaire, le rôle des viscosités de chacune des phases est prédominant. Deux types d'écoulements « purs » peuvent être distingués : l'écoulement de cisaillement pur (écoulement de Couette) et l'écoulement élongationnel (hyperbolique plan).

En écoulement cisaillé, la goutte est déformée en ellipsoïde et s'incline dans la direction des vitesses. Le fractionnement de la goutte est possible tant que le nombre capillaire reste plus grand qu'une valeur critique $Ca_{critique}$. Cette valeur est calculée en utilisant comme diamètre caractéristique

de la goutte, le diamètre maximal au-dessous duquel les gouttes peuvent « survivre » aux contraintes extérieures, sans être plus fragmentées (Figure 1.7). Cette valeur dépend fortement du rapport R_v des viscosités, où la fragmentation la plus efficace se produit pour des valeurs de R_v proche de l'unité en cisaillement pur, en conditions stationnaires[48].

Le mode de rupture en cisaillement de type « tip streaming » (Figure 1.8.a) est un cas particulier lors de la dispersion des systèmes visqueux. Si le rapport des viscosités est faible, R_v<0.01, les gouttes en un régime stationnaire adoptent une morphologie avec des extrémités pointues capables de générer de petites gouttelettes[49,50-52].

L'écoulement élongationnel confère également une déformation ellipsoïdale aux gouttes, pour lesquelles le grand axe est dirigé dans le sens du gradient de vitesse. Pour un même taux de déformation, l'écoulement élongationnel est plus efficace que l'écoulement cisaillé vis-à-vis du fractionnement et n'est pas limité par le rapport de viscosités. (Figure 1.8)[46, 48, 53].

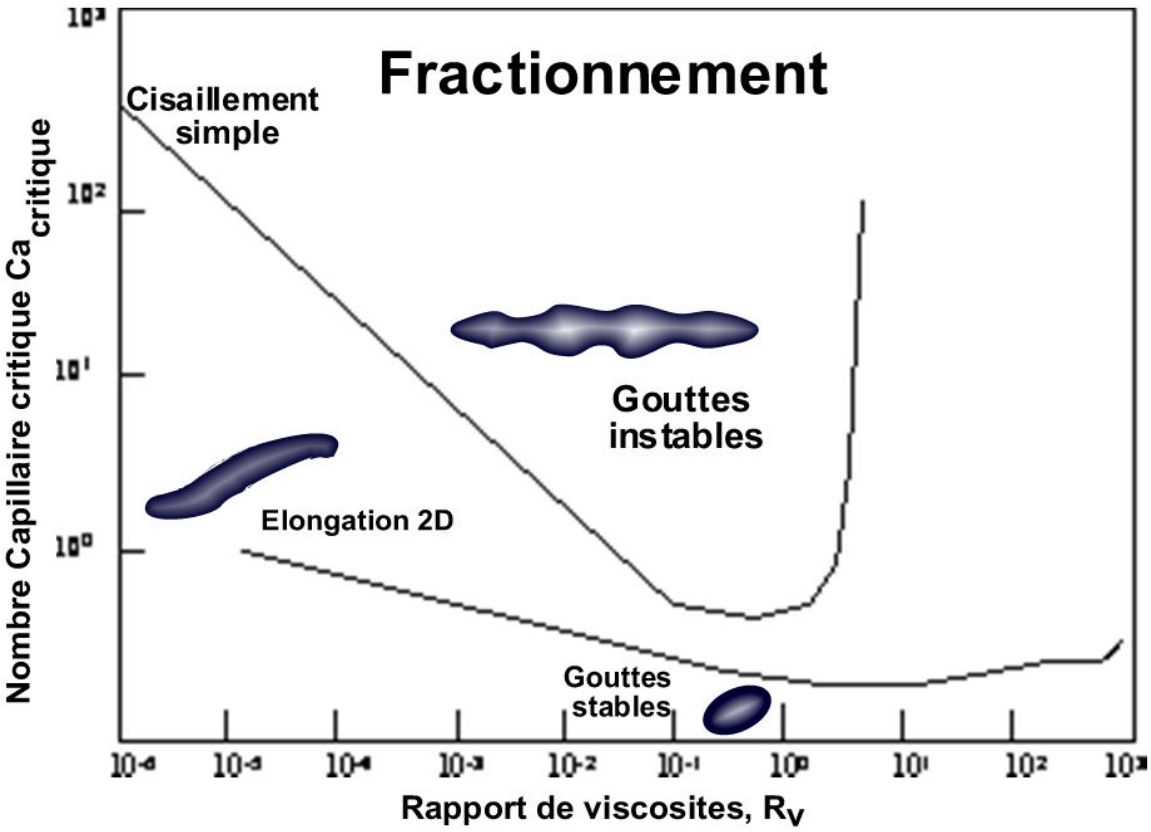


Figure 1.7 Nombre capillaire critique
(Adaptation de Janssen et Coll.) [53]

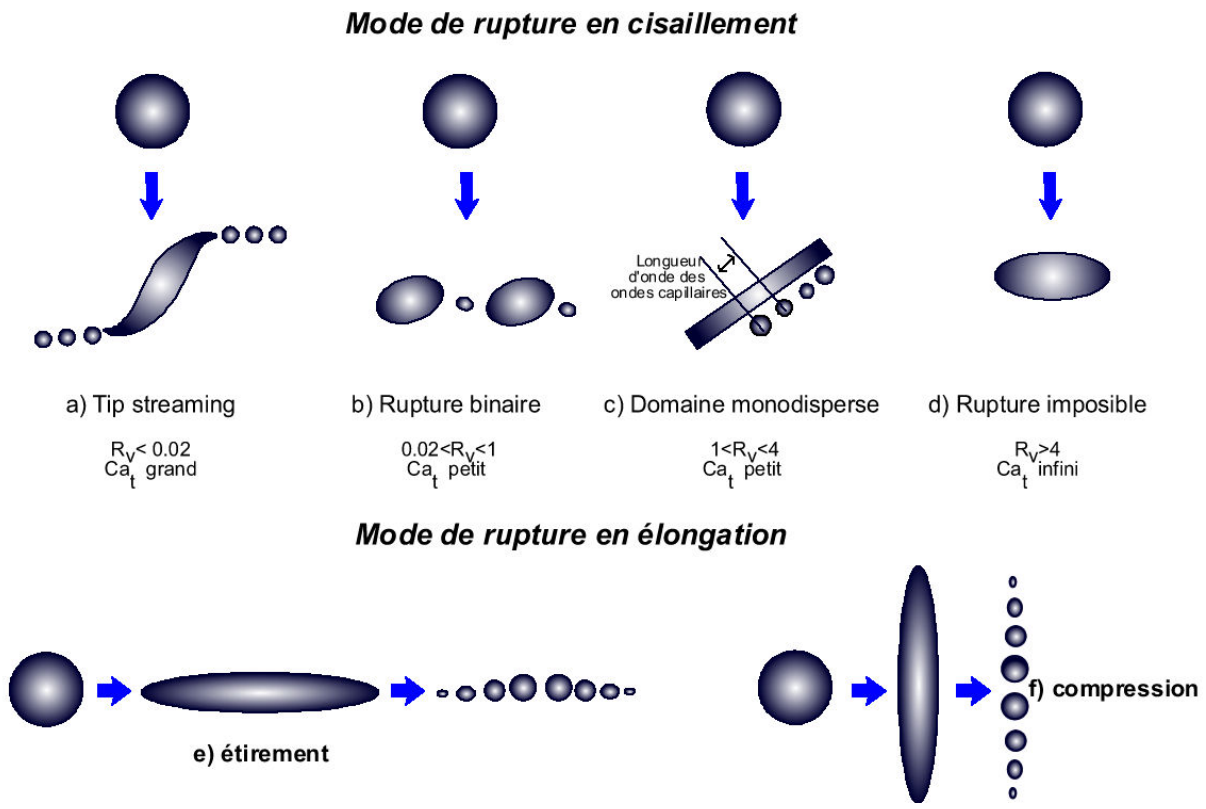


Figure 1.8 Modes de déformation et rupture en régime laminaire (Adaptation de Choplin et Coll.) [46]

1.2.1.2. Dispersion en régime turbulent

L'écoulement en régime turbulent est caractérisé par la présence de fluctuations dynamiques de la pression sur les agrégats dispersés. Ces fluctuations s'appliquent de manière incohérente sur l'interface jusqu'à la déformation et l'éclatement de la goutte. La théorie de Hinze - Kolmogorov fondée sur la notion de « cascade d'énergie » (la transmission de l'énergie cinétique sur les différentes échelles de tourbillons) décrit d'une façon satisfaisante ce comportement. L'écoulement moyen crée de gros tourbillons qui transfèrent de manière effective leur énergie cinétique jusqu'aux plus petits tourbillons où celle-ci est dissipée par viscosité. La plus petite échelle présente dans la turbulence est caractérisée par une taille critique en dessous de laquelle l'énergie des tourbillons est transformée en chaleur par frottement visqueux, l'échelle de Kolmogorov (λ_K). L'égalité entre les forces inertielles et les forces de viscosité, déterminent la taille critique de λ_K, (équation 1-18)[46, 54].

$$\lambda_K = \left(\frac{\eta_c}{\rho_c}\right)^{\frac{3}{4}} \varepsilon^{-\frac{1}{4}} \qquad \text{1-18}$$

ou

λ_K	taille de l'échelle de Kolmogorov [m]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
ρ_c	masse volumique de la phase continue [$kg.m^{-3}$]
ε	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulent [$J.s^{-1}.kg^{-1}$]

Si la goutte est de taille inferieure à l'échelle dissipative, λ_K, elle ne « voit » pas les tourbillons de la turbulence, et par conséquent elle est soumise à un processus similaire à celui décrit par Taylor (1934)[49]. Les gouttes de plus grand taille ($d > \lambda_K$), sont soumises à la déformation induite par les fluctuations de pression sur les interfaces, et qui sont à l'origine du fractionnement de la phase.

D'une façon analogue au nombre $Ca_{critique}$, le nombre de Weber, (We), représente la déformation primaire en fonction du rapport de cisaillement externe sur la demi-pression de Laplace. La déformation de la goutte augmente avec le nombre de We, et au-dessus d'une valeur critique du nombre de We, la goutte éclate. Ce nombre de $We_{critique}$ peut être calculé avec le diamètre de Sauter (d_{32}) comme diamètre critique du système. Ce choix s'explique par l'effet que le diamètre de Sauter est souvent la grandeur qui caractérise l'ensemble du système[46, 47].

1.3. FORMULATION DES SYSTEMES EAU-HUILE-SURFACTIF

Les systèmes émulsionnés possèdent au minimum trois composants : l'eau (E), l'huile (H) et le tensioactif ou surfactif (S). La nature physico-chimique de chaque composant et les proportions relatives de chacun, correspondent aux variables de formulation et de composition respectivement, qui déterminent le type d'émulsion obtenue et ses caractéristiques[34, 55, 56].

Dans un système ternaire, les variables de composition sont au nombre de trois, mais seulement deux sont indépendantes, et sont généralement choisis: le rapport volumique eau / huile et la concentration en surfactif. S'il s'agit d'un système plus complexe, les constituants peuvent être rassemblés par groupes selon leur caractère. Les variables de formulation comprennent tous les autres paramètres qui décrivent ou déterminent la nature des composés (physiques ou chimiques) susceptibles d'influencer le système. Contrairement aux variables de composition, les variables de formulation sont intensives, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas de la taille du système. S'il est difficile de savoir combien de variables de formulation sont nécessaires ou suffisantes, les plus utilisées sont : la longueur de la chaîne lipophile et la nature du pôle hydrophile du surfactif, la nature

de la phase huileuse, la nature et la concentration des électrolytes et de l'alcool, la température et la pression.

1.3.1. Concepts de formulation

Plusieurs modèles permettent de formuler les émulsions à travers d'approches empiriques ou raisonnées.

1.3.1.1. Règle de Bancroft

En 1913, W. D. Bancroft, dans le cinquième article de la série nommée « Théorie de l'émulsification »[3], a analysé les interactions entre les composants des émulsions lors de leur élaboration. Parmi ses annotations, nous pouvons citer : « Si la tension interfaciale entre le liquide A et l'agent émulsifiant est plus faible que la tension interfaciale entre le liquide B et l'agent émulsifiant, le liquide A deviendra la phase dispersante et le liquide B la phase dispersée… » et « un colloïde hydrophile aura tendance à faire de l'eau la phase dispersante, tandis qu'un colloïde hydrophobe aura tendance à faire de l'eau la phase dispersée… ». Ces observations constituent aujourd'hui la règle de Bancroft. Cette règle de caractère empirique est qualitative et marque le point de départ du développement d'autres concepts de formulation.

1.3.1.2. Balance Hydrophile Lipophile HLB

Le balance hydrophile lipophile HLB (de l'anglais Hydrophilic Lipophilic Balance) est un paramètre proposé par Griffin en 1949 afin de quantifier l'affinité relative du surfactif par chacune des phases[57]. Il s'agit d'une échelle semi-empirique de 0 à 20, la valeur augmentant avec l'hydrophilie de la molécule de surfactif. Les valeurs HLB sont additives, à savoir que la valeur moyenne HLB d'un mélange de surfactifs peut être calculée à partir des HLB de chaque composé et de leurs proportions relatives. Cette valeur de HLB tient également compte de la nature de l'huile à travers la notion de « HLB requis » qui correspond à la valeur HLB moyenne du mélange de surfactif conduisant à l'émulsion la plus stable avec l'huile considérée.

Dans le cas de surfactifs non ioniques, la HLB peut être calculée à partir de l'équation 1-19. d'autres méthodes de détermination de la HLB existent comme l'indice de saponification des tensioactifs de type ester et la méthode incrémentielle de Davies[58, 59]. Toutefois, étant donné que la valeur du HLB ne tient pas compte de l'environnement physico chimique du système, elle demeure un paramètre qualitative[34].

$$HLB = \frac{100}{5} * \frac{Masse\_de\_la\_tête\_hydrophile}{Masse\_totale} \qquad \textbf{1-19}$$

1.3.1.3. Rapport de Winsor

Le rapport R_w de Winsor[60, 61], détermine, *via* une prise en compte des interactions entre le surfactif et les phases en présence, la courbure du film interfacial. Pour prendre en compte toutes les interactions possibles (Figure 1.9), une expression plus complète a été proposée par Bourrel en 1991 (équation 1-20) [34, 60].

$$R_w = \frac{A_{SH-H} - A_{H-H} - A_{SH-SH}}{A_{SE-E} - A_{E-E} - A_{SE-SE}} \qquad \textbf{1-20}$$

où

A_{SH-H}	énergie d'interaction moléculaire entre les chaînes lipophiles du surfactif et les molécules d'huile [$J.m^{-2}$]
A_{H-H}	énergie d'interaction moléculaire entre les molécules d'huile [$J.m^{-2}$]
A_{SH-SH}	énergie d'interaction moléculaire entre les chaînes lipophiles du surfactif [$J.m^{-2}$]
A_{SE-E}	énergie d'interaction moléculaire entre la tête hydrophile du surfactif et les molécules d'eau [$J.m^{-2}$]
A_{E-E}	énergie d'interaction moléculaire entre les molécules d'eau [$J.m^{-2}$]
A_{SE-SE}	énergie d'interaction moléculaire entre les têtes hydrophiles du surfactif [$J.m^{-2}$]

Selon la valeur du rapport R_W (Figure 1.10) les systèmes présentent des diagrammes ternaires différents et les émulsions sont classées par type. Le type WI conduira à des émulsion H/E, le type WII à des émulsions E/H et le type WIII ne permettra pas la stabilisation de l'émulsion. Ce rapport n'est cependant que qualitatif, puisque les différents interactions ne peuvent être déterminées[55, 60].

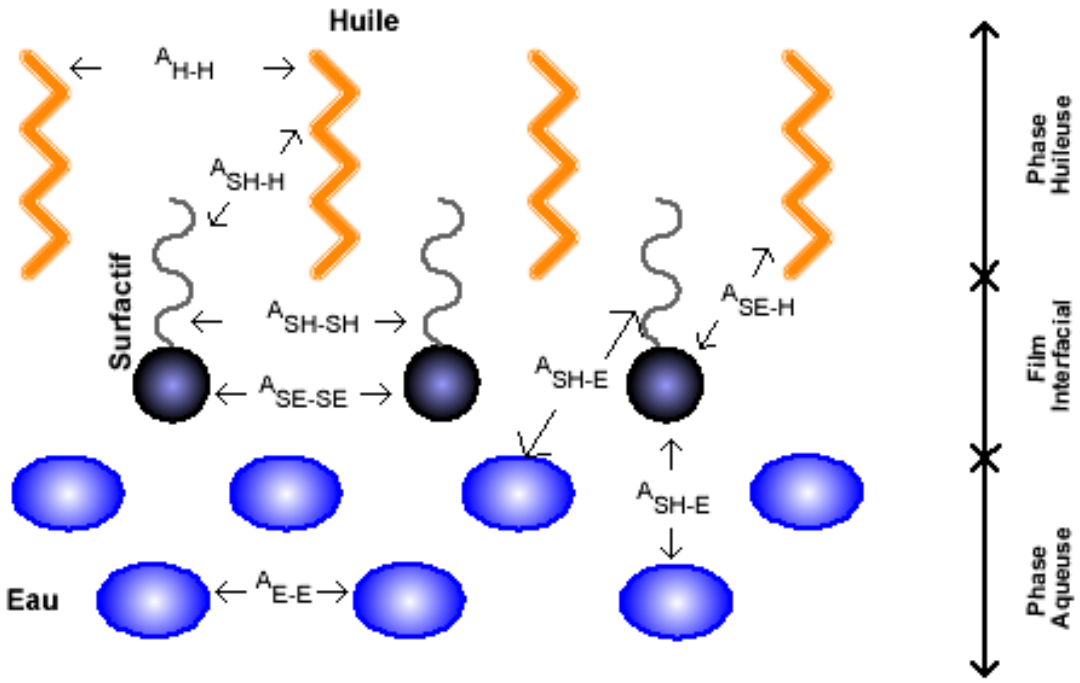


Figure 1.9 Interactions moléculaires au sein des interfaces selon Winsor

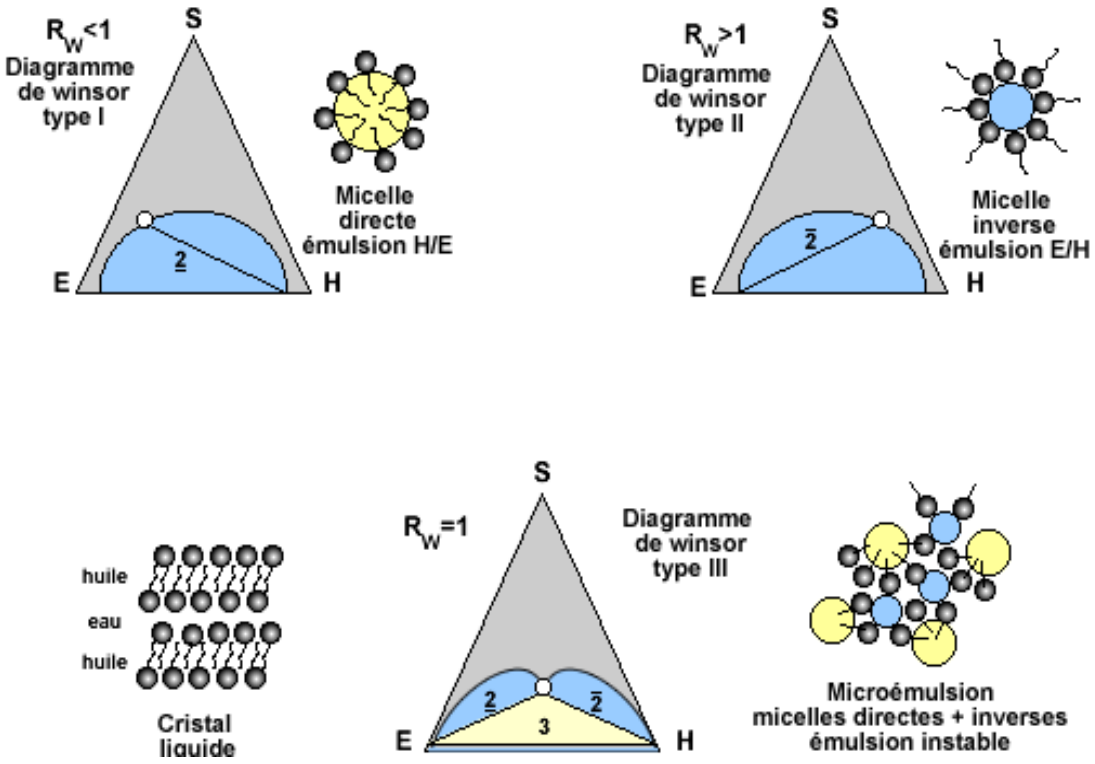


Figure 1.10 Diagrammes de Winsor selon la valeur du rapport R_W

1.3.1.4. Température d'inversion de phase (PIT)

La température à laquelle un surfactif non ionique polyethoxylé n'est plus soluble dans une phase aqueuse s'appelle la température de point de trouble. En présence d'huile cette température varie, car le surfactif peut « migrer » de la phase aqueuse vers la phase huileuse.

Elle est définie alors comme la température d'inversion de phase PIT (de l'anglais Phase Inversion Temperature) et a été définie en 1964 par Shinoda et Arai[62]. Elle correspond à un rapport de Winsor égal à 1. Par rapport à la notion de HLB, la PIT permet de mettre en avant des paramètres de formulation supplémentaires à la simple nature du surfactif, car cette température est dépendante des variables comme le rapport des phases eau et huile ou la concentration en surfactif. De plus, Shinoda et Sato ont pu montrer que la stabilité d'une émulsion augmentait en s'éloignant d'au moins 20°C de la PIT[36, 62-68].

1.3.1.5. Différence d'affinité du surfactif SAD

Au cours des années 1970, des nombreuses études ont été réalisées sur la récupération assistée du pétrole au moyen de surfactifs. A partir de ces travaux sur les systèmes eau-huile-surfactif, une méthode basée sur la notion de formulation optimale pour la formulation d'émulsions a été conçue. La formulation optimale, pour laquelle le rapport R_W de Winsor est égal à l'unité (diagramme de Winsor du type III), correspond au cas où la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif et les tensions interfaciales sont ultrabasses[69]. A cette formulation optimale, l'énergie libre de transfert d'une molécule de surfactif de la phase huileuse vers la phase aqueuse, qui correspond à la différence d'affinité du surfactif pour chacune des phases en présence, est nulle. Cette différence d'affinité du surfactif, (SAD)[70], s'exprime plus généralement par l'équation 1-21.

$$SAD = \mu_E^* - \mu_H^* = \Delta G_{huile \rightarrow eau} = RT \ln K_p \qquad \textbf{1-21}$$

ou

SAD	différence d'affinité du surfactif [$J.mol^{-1}$]
μ^*_E	potentiel chimique de la phase aqueuse [$J.mol^{-1}$]
μ^*_H	potentiel chimique de la phase huileuse [$J.mol^{-1}$]
R	constante des gaz parfaits [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]
T	température [K]
K_p	coefficient de partition du surfactif entre la phase huileuse et la phase aqueuse

Bien entendu, à la formulation optimale si les coefficients d'activité sont égaux à l'unité, SAD = 0. Lorsque SAD est positive, l'affinité du surfactif est plus importante pour la phase huileuse, le potentiel chimique correspondant est plus petit que le potentiel chimique de la phase aqueuse et l'émulsion est du type E/H. Dans le cas contraire, cela conduira à des émulsions du type H/E.

1.3.1.6. Différence Hydrophile Lipophile HLD

Plus récemment, il a été montré que dans les cas de surfactifs non ioniques, les coefficients d'activité n'étaient pas égaux à l'unité dans la formulation optimale et donc que le SAD de référence était différente de zéro. Salager[34] a généralisé le concept SAD pour introduire un concept généralisé de « Différence Hydrophile-Lipophile » ou HLD selon l'équation 1-22.

$$HLD = \frac{(SAD - SAD_{Ref})}{RT} = \ln\left(\frac{K_p}{K_{p_{ref}}}\right) \qquad \textbf{1-22}$$

où

SAD	différence d'affinité du surfactif [$J.mol^{-1}$]
SAD_{ref}	SAD à la formulation optimale [$J.mol^{-1}$]
R	constante des gaz idéal parfait [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]
T	température du système [K]
K_p	coefficient de partition du surfactif entre la phase huileuse et la phase aqueuse
$K_{p,\ ref}$	coefficient de partition du surfactif entre la phase huileuse et la phase aqueuse à la formulation optimale

La valeur HLD peut être déterminée pour les systèmes contenant des surfactifs ioniques (équation 1-23) ou non ioniques (équation 1-24)[55, 71, 72]. Une valeur négative correspond à une émulsion de type H/E, et une valeur positive à une émulsion de type E/H.

$$HLD = \sigma + \ln(S) - k'ACN + a_T(T - T_0) + f(A) \qquad \textbf{1-23}$$

$$HLD = \alpha - EON + bS - k'ACN + c_T(T - T_0) + f(A) \qquad \textbf{1-24}$$

où

S	salinité de l'eau en pourcentage massique
ACN	nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane
f(A)	fonction du type d'alcool et de sa concentration massique
σ,α	paramètres caractéristiques de la structure du surfactif
EON	nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques éthoxylés

$T-T_0$	différence de température par rapport à la température de référence (T_0=25°C) [K]
b, k', a_T, et c_T	constantes empiriques qui dépendent de la nature du système [K^{-1}]

1.3.2. Carte Formulation – Composition

Les émulsions peuvent être décrites au travers d'une représentation graphique en 2D, pour laquelle les variables seront la valeur HLD (formulation) en ordonnée et le rapport de phases eau/huile (composition) en abscisse, la concentration en surfactif étant maintenue constante[56, 70]. La carte bidimensionnelle formulation – composition permet de représenter le type d'émulsion formée suivant ces deux variables. Elle est obtenue par agitation d'un système S/H/E pré-équilibré; dans cette situation, il n'y a pas de transfert d'espèces chimiques entre phases, mais seulement une augmentation de l'aire interfaciale E/H par rapport au système à l'équilibre.

La Figure 1.11 présente les types d'émulsions obtenues suivant la formulation – composition du système. Le signe positif de la valeur du HLD signifie un comportement lipophile de la part du surfactif, tandis que le signe négatif indique une affinité pour la phase aqueuse. La ligne en gras en forme d'escalier délimite les régions dans la carte bidimensionnelle où se trouvent des émulsions de phase externe huileuse et celles de phase externe aqueuse. Cette ligne, nommée ligne d'inversion standard, permet de distinguer six zones dans la carte. La région A centrale correspond à un rapport E/H proche de l'unité, la zone B à une concentration importante de phase huileuse, et la zone C à une concentration en phase aqueuse prédominante. Les zones A^+, A^-, B^+, et C^- sont dites « normales » car les émulsions obtenues sont stables, en accord avec la formulation du système[73].

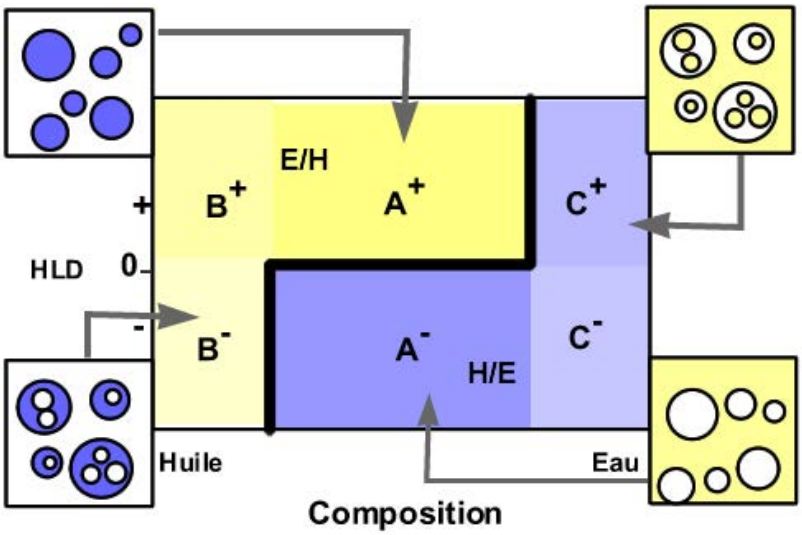


Figure 1.11 Types d'émulsions selon leur localisation dans la carte formulation - composition

Par ailleurs, les zones B^- et C^+ sont dites anormales, car les émulsions obtenues résultent d'un conflit entre la morphologie prédite par la formulation (règle de Bancroft[4]) et celle obtenue lorsqu'une des phases est en large excès (règle d'Ostwald). Il en résulte la formation d'émulsions multiples, où l'émulsion interne respecte la formulation et l'émulsion externe répond à la condition imposée par la composition. Ces émulsions multiples sont peu stables[74, 75].

La ligne d'inversion délimite donc des régions où l'émulsion obtenue possède des propriétés spécifiques (comme la viscosité, la taille des gouttes, ou la stabilité). Cette ligne peut être influencée par divers paramètres de formulation comme : la température, la concentration en surfactif ou la viscosité des phases. Mais elle dépend aussi du procédé, en particulier la quantité d'énergie ajoutée pendant l'émulsification, sauf en ce qui concerne sa branche horizontale. Il est ainsi possible de représenter les effets de toutes les variables composition, formulation, procédé, à l'aide d'une représentation tridimensionnelle (Figure 1.12)[56, 76].

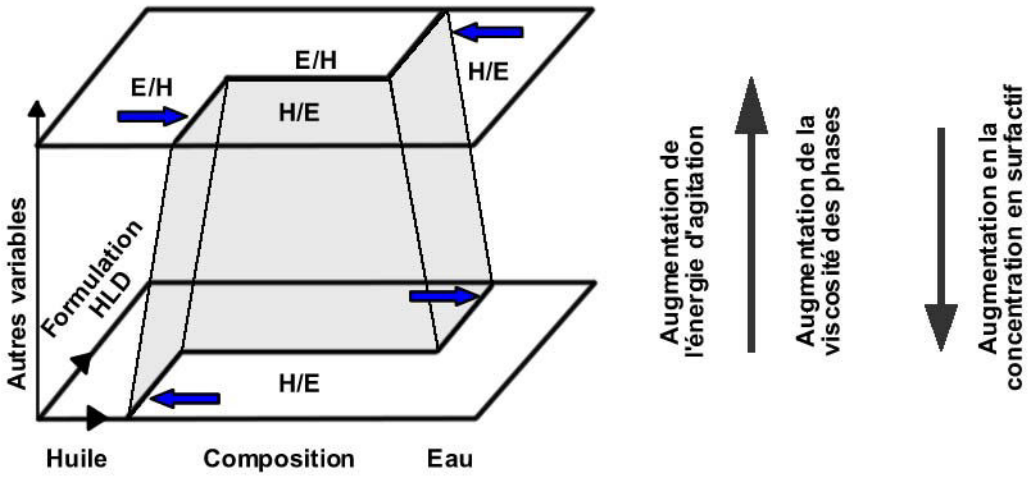


Figure 1.12 Déplacement de la ligne d'inversion standard avec la variation des variables de composition, formulation et procédé

1.4. INVERSION DE PHASE DYNAMIQUE

En pratique, au cours d'un procédé d'émulsification, les variables de composition et de formulation sont susceptibles de changer, avec comme résultat le déplacement du point représentatif de l'émulsion sur la carte de formulation – composition. Lorsque ce déplacement traverse une des frontières d'inversion, il se produit une inversion dite dynamique, de caractère réversible ou

irréversible. Les trajectoires possibles correspondant à une inversion de phase dynamique sont schématises sur la Figure 1.13.

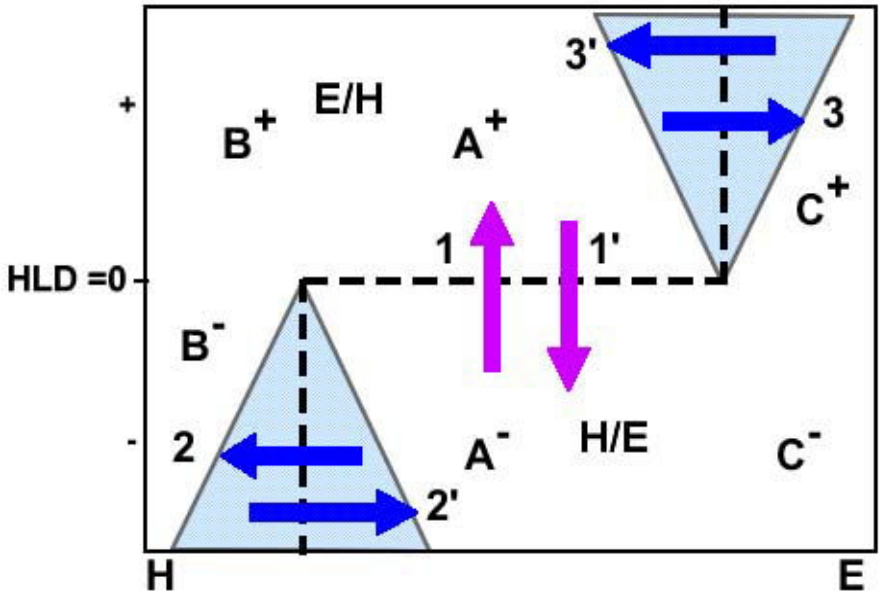


Figure 1.13 Schéma des différents types d'inversion

1.4.1. Inversion transitionnelle

L'inversion transitionnelle est issue de la modification d'une des variables de formulation, comme la température dans un système contenant un surfactif non ionique polyéthoxylé, ou la salinité dans un système avec un surfactif ionique. Cette inversion se produit à une valeur de fraction de phase dispersée, ϕ_{disp}, constante et est représentée par les trajectoires 1 et 1'. Ce type d'inversion, qui se produit au voisinage de la formulation optimale (HLD = 0), est réversible[7, 64, 68, 73, 77].

Ce type de déplacement vertical dans la carte formulation – composition corresponde à la méthode d'inversion de phase décrite par Shinoda[62] pour obtenir des émulsions très fines avec des surfactifs non ioniques. Lorsque la température décroît, la valeur de HLD d'un système situé dans la zone A^+ diminue jusqu'au changement de signe et le système évolue d'un comportement de phase du type Winsor II vers un comportement de type Winsor I, en passant par un comportement de type Winsor III. Au voisinage de la valeur HLD = 0, la phase continue est une microémulsion, où une phase en excès disparait par solubilisation et une autre apparaît par démixtion des phases en excès provenant des phases internes des émulsions correspondantes[56].

1.4.2. Inversion catastrophique

Les trajectoires 2, 2', 3 et 3' illustrent une inversion de type catastrophique obtenue lors d'une variation du rapport eau/huile à formulation constante. Ce type d'inversion est irréversible[8, 14, 76, 78, 79]. Le terme « catastrophique » vient du fait qu'elle peut être modélisée à l'aide de la théorie des catastrophes[8]. L'inversion est très sensible au protocole de variation progressive de la composition (procédé semi-batch), et il existe même de phénomènes d'hystérèse, qui permettent de préserver le type d'émulsion (tout se passe comme si le système avait une mémoire) pour des plages de composition étendues, avant que l'inversion se produise.

Si l'émulsion de départ est anormale (zones B^-, C^+), la dispersion obtenue n'est pas stable et les gouttes peuvent fusionner entre elles pour produire une nouvelle phase continue. Pour une émulsion simple et « polydispersée », l'inversion peut se produire dès que la probabilité de contact entre les gouttes devient notable, c'est-à-dire à environ 50-60% de phase dispersée. Cette valeur est supérieure à la valeur typique de 30% sur la carte formulation-composition établie dans de conditions standards[76].

Si l'émulsion de départ est normale, les gouttes sont plus résistantes à la coalescence. En augmente la fraction d'huile, le nombre de gouttes croit. Au delà de la fraction volumique d'huile correspondant à l'empilement maximum sphérique, les gouttes peuvent adopter une forme polyédrique et présenter des structures du type mousse biliquide. Le contenu de phase interne est plus important (>90%) que le contenu prévu par l'empilement hexagonal compacte de sphères (environ 74%).

Par conséquent, l'inversion catastrophique se produit quand le contenu en phase interne devient très supérieur à celui correspondant à la ligne d'inversion standard. C'est pourquoi apparaissent sur la carte formulation – composition plus ou moins triangulaires, appelées zones d'hystérèse : la position de la ligne d'inversion dynamique dépend de la direction du changement et le retard à l'inversion dynamique augmente en fonction de la distance à la formulation optimale. L'étendue et la forme de ces régions sont spécifiques à chaque formulation et protocole d'élaboration[22, 30, 33].

1.4.3. Mécanisme d'inversion de phase catastrophique

Le mécanisme de l'inversion de phase catastrophique n'est pas encore élucidé de maniéré claire. Généralement, l'inversion se produit par la coalescence de la phase dispersée quand celle-ci atteint une certaine fraction volumique dit « critique ». Cette fraction critique peut être atteint d'autant plus rapidment si au sein des gouttes de phase dispersée se retrouvent encapsulées des gouttelettes de phase continue (Figure 1.14). En effet, la présence dans le système d'un surfactif soluble dans la

phase dispersée favorise l'incorporation et la stabilisation de la phase continue. A cette incorporation, s'oppose un phénomène de fuite. C'est le déséquilibre entre ces deux phénomènes qui permettra (ou pas) l'augmentation de la fraction de phase dispersée conduisant à l'inversion.

1.4.4. Mécanismes de formation d'émulsions multiples au cours du procédé d'inversion de phase

La formation d'une dispersion liquide - liquide est régie par deux processus en compétition : la rupture et la coalescence des gouttes. Si le système contient un surfactif soluble dans la phase dispersée, celle-ci peut incorporer de la phase continue pour former des émulsions multiples. Ce processus d'inclusion conduit à une augmentation de la fraction de volumique apparente de la phase dispersée et de la taille de gouttes (Figure 1.14). Si cette augmentation se poursuit, le système est mené vers un phénomène d'inversion de phase. Cependant, au phénomène d'inclusion s'oppose un phénomène de fuite. Ainsi, l'inversion ne se produit pas pour toutes les dispersions. La fuite des gouttelettes internes (c'est-à-dire les gouttelettes encapsulées dans les émulsions multiples) se produit comme conséquence de la faible stabilité de l'interface entre l'émulsion multiple (ou la goutte externe) et la gouttelette[80]. Lors de l'agitation, la déformation des gouttes dispersées transmet une déformation de compression aux gouttelettes internes contre la surface des émulsions multiples-hôtes favorisant l'échappement. Le taux de fuite est contrôlé par la taille et le volume des gouttelettes internes. Si les conditions de procédé et de formulation expliquent la formation d'émulsions multiples, le mécanisme d'inclusion de phase externe en tant que phase interne n'est pas encore bien établi, car l'observation visuelle de ce phénomène est difficile[27, 28].

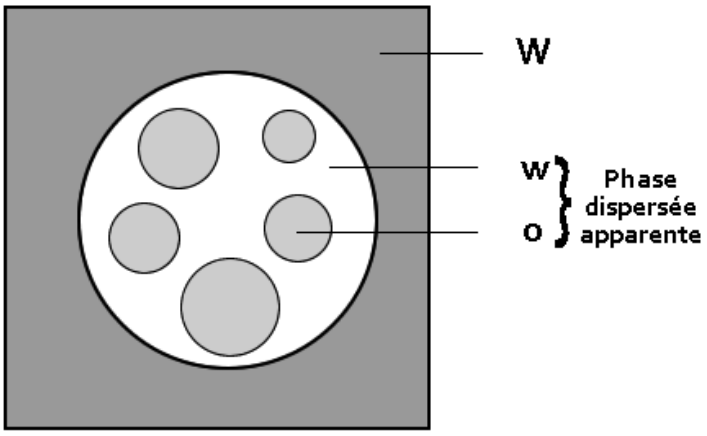


Figure 1.14 Fraction de phase dispersée apparente

1.4.4.1.1. Mécanisme par rupture et déformation mécanique

L'inclusion par déformation des gouttes se produit à condition que la déformation de la phase dispersée sous une contrainte de cisaillement intense soit significative. Dans une émulsion anormale,

le surfactif présent à l'interface peut développer une surface concave (correspondant à sa courbure spontanée) qui, lors d'une déformation peut entraîner une partie de la phase externe à l'intérieur de la goutte (voir Figure 1.15.c). Ainsi, toute déformation présente dans le système est capable de favoriser ces phénomènes, même si les gouttes sont proches des parois de la cuve d'agitation[27].

1.4.4.1.2. Mécanisme par collision de gouttes

La formation d'émulsions multiples, pour des systèmes de faible viscosité, semble être contrôlée au début du procédé par le mécanisme de déformation et de rupture des gouttes. Au fur et à mesure que la fraction de phase dispersée augmente, se met en place un mécanisme par coalescence. Dans ce mécanisme, l'inclusion se produit lors de la collision et de la coalescence de deux ou de plusieurs gouttes, de telle façon qu'une partie de la phase continue se retrouve encapsulée à l'intérieur de la goutte nouvellement formée (Figure 1.15.a et b). Ce processus est d'autant plus prépondérant près de l'empilement critique, pour lequel la probabilité de collision est très importante[19].

Lors de la collision de seulement deux gouttes, les films interfaciaux s'aplatissent et le film de phase continue se fragmente en petites gouttelettes, encapsulées lors de la fusion des deux gouttes (Figure 1.15.b). Ce mécanisme est dépendant de l'intensité de l'agitation qui conditionne l'aplatissement des gouttes[21].

1.4.4.1.3. Mécanisme d'échappement

A l'incorporation de phase continue au sein des gouttes dispersées s'oppose une part d'échappement d'autant plus important que la fraction volumique de phase externe encapsulée devienne grande.

Lorsque le diamètre de la goutte mère est voisin de celui des gouttelettes piégées, et si la goutte mère est déformée par l'écoulement, le film interfacial s'amincit et peut se fragmenter pour libérer la gouttelette piégée (Figure 1.16a)). Il est possible également que la gouttelette piégée se déplace contre la surface interne de la goutte mère, où si le temps est suffisamment long pour permettre le drainage et la réduction d'épaisseur du film interfacial la gouttelette peut être libérée (Figure 1.16.b)).

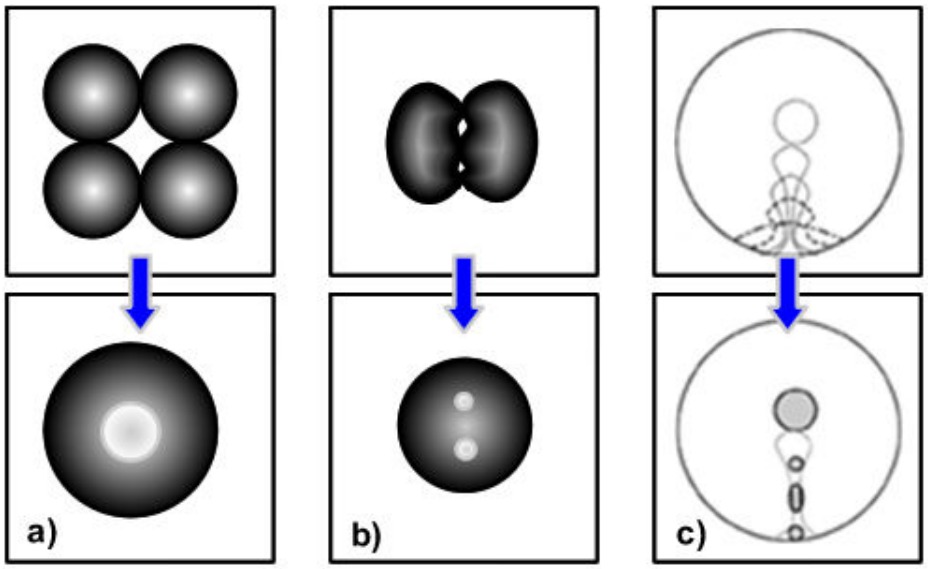


Figure 1.15 Présentation schématique de la formation des gouttelettes internes par :
a) Inclusion par coalescence - cas de plusieurs corps
b) Inclusion par coalescence - cas de deux gouttes
c) Inclusion par déformation de goutte
(Adaptation de Sajjadi, S., *et Coll.*[27])

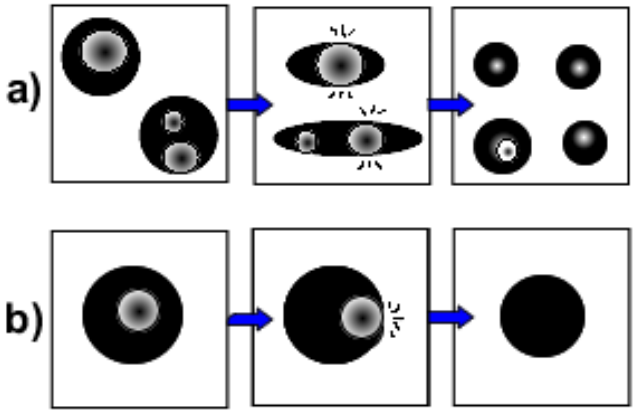


Figure 1.16 Mécanismes d'échappement dans les émulsions multiples

1.4.5. Variables modifiant l'inversion de phase

La fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion de phase catastrophique a lieu est propre à la formulation du système et aux conditions de procédé.

1.4.5.1. Variables de formulation

1.4.5.1.1. Affinité du surfactif

Les conditions physico-chimiques du système surfactif-huile-eau fixent la variable formulation sur l'axe des ordonnées de la carte formulation-composition (la valeur du HLD). Pendant le processus d'inversion, la solubilité et le coefficient de diffusion du surfactif dans la phase continue, contrôlent la vitesse d'adsorption du surfactif aux interfaces et la formation de structures plus complexes (telles que des émulsions multiples). Ainsi, pour deux systèmes de formulation différente mais avec un protocole d'inversion similaire, l'inversion aura lieu plus tôt pour le système où le surfactif est plus soluble dans la phase continue[33, 81].

Un faible taux de d'adsorption du surfactif pourra être compensé par l'adaptation du protocole d'inversion. Par exemple, une addition lente de la phase dispersée, couplée à une agitation intense, améliore la mobilité du surfactif et son adsorption[16, 19, 22, 33]. Si le système est à l'approche de la formulation optimale (HLD = 0), pour laquelle l'ensemble de conditions physico-chimiques permettent d'avoir des tensions interfaciales ultrabasses[55], le processus d'inversion semble être insensible aux conditions de procédé, compte tenu du taux élevé de coalescence qui ralentit l'établissement d'une courbure préférentielle[33].

La Figure 1.17 représente la variation de la fraction d'eau totale au point d'inversion pour des systèmes de formulations différentes, sous conditions de procédé similaires, lors d'un déplacement de la zone C^+ vers la zone A^+ (H/E vers E/H), par addition de phase huileuse[30]. Quand la valeur de HLB augmente (diminution de HLD), la fraction de phase interne requise pour l'inversion est de plus en plus importante, résultat d'une formation de gouttes multiples de plus en plus réduite.

Des études sur l'émulsification par inversion de phase catastrophique[22, 29, 30, 33], réalisées de la zone B^- vers A^- (E/H anormale vers H/E normale), ont montré que la formation de structures complexes était peu sensible à des changements significatifs de l'intensité d'agitation. Ce comportement serait lié à la mobilité très restreinte des surfactifs hydrophiles non ioniques utilisés. La formation d'émulsions multiples sera donc possible si l'affinité du surfactif pour la phase dispersée est suffisante (donc une valeur éloignée de HLD = 0) afin de former et stabiliser la courbure interne de l'émulsion. Cependant, les conditions d'agitation devront être adaptées afin d'assurer le transport du surfactif dans la milieu vers les interfaces nouvellement formées[22].

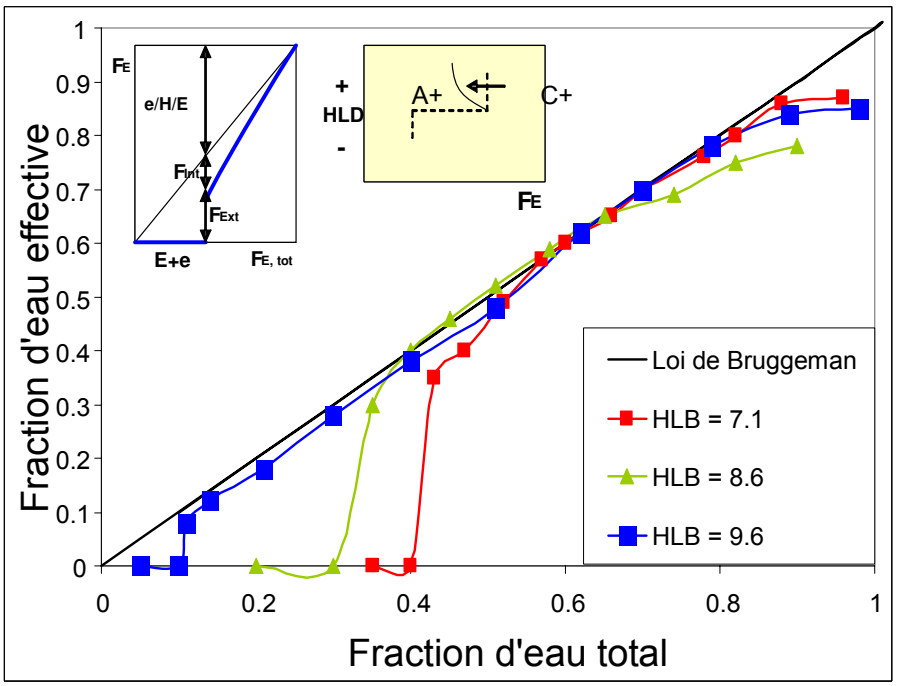


Figure 1.17 Effet de la formulation sur l'inversion de phase catastrophique de la zone C^+ vers A^+. (Vitesse d'agitation = 1500 rpm et débit d'addition de phase = 50 ml.min^{-1}) (Adaptation de Tyrode *et Coll.* [30])

1.4.5.1.2. Viscosité de phases

Les travaux de Brooks B., et Richmond H.[20], en accord avec l'étude de Selker[82], ont permis de montrer dans la zone B^-/A^- une diminution d'eau requise pour produire l'inversion avec l'augmentation de la viscosité de l'huile, ainsi que la formation de structures e/H/E avant l'inversion. La formation des émulsions multiples seraient liées au changement de régime d'écoulement induit par le changement de la viscosité des systèmes. De leur coté Salager *et Coll.*[24, 83, 84], s'ils ont pu mettre en évidence un effet de la viscosité de la phase huileuse sur la ligne d'inversion standard dans la zone A^+/C^+, ils n'ont pas observé d'effet dans la zone B^-/A^-, ceci peut être explique par la viscosité relativement peu élevée (<0,5 Pa.s) des systèmes étudies (Figure 1.18).

En régime laminaire, l'augmentation du rapport de viscosités ($R_v = \eta_d/\eta_c$) favorise la formation de gouttes ellipsoïdales[85] et la présence de gradients de vitesse dans la cuve[86]. Les gouttes ellipsoïdales sont à l'origine de la formation de gouttes multiples qui peuvent s'interconnecter pour former des régions d'inversion localisées. La présence de gradients de vitesse dans la cuve retarde l'atteinte de la taille de gouttes finale du système, d'où un temps d'agitation plus long de l'inversion dynamique pour aboutir à l'inversion complète du système[20].

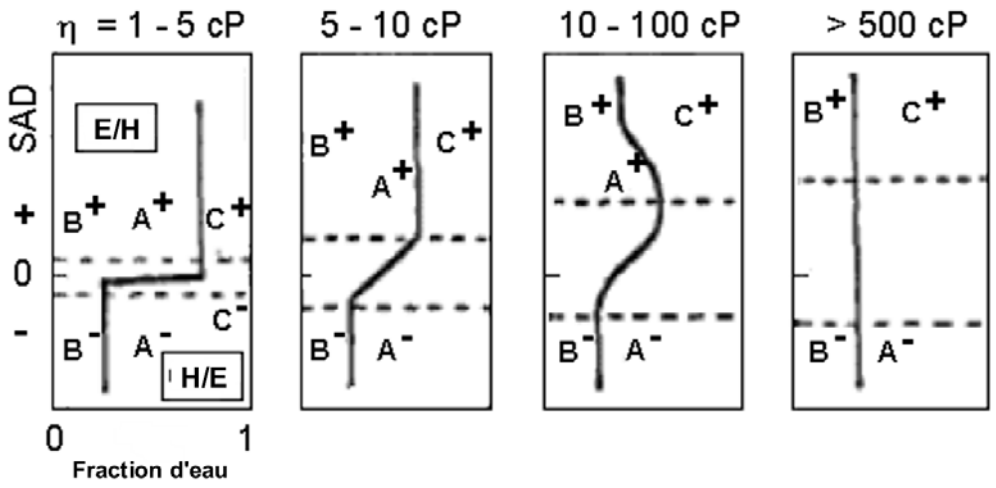


Figure 1.18 Variation de la position de la ligne d'inversion standard en fonction de l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse (Adaptation de Salager *et Coll.*[83])

1.4.5.2. Variables de procédé

1.4.5.2.1. Influence du débit d'addition de phase interne

Le débit d'addition de phase est le paramètre qui contrôle la vitesse à laquelle le rapport huile/eau change. Les changements lents de ce rapport favorisent la formation de structures complexes, car les molécules de surfactif ont le temps de migrer jusqu'à leurs interfaces préférentielles liées à leur nature physico-chimique. La condition d'empilement critique nécessaire pour aboutir à l'inversion de phase est donc atteinte, non pas tant par l'addition de phase que par l'augmentation apparente de la fraction volumique, qui résulte de la formation de gouttes multiples. Si la vitesse de changement du rapport huile/eau augmente, la formation des structures multiples entre en compétition avec l'effet de l'addition de phase. L'inversion aura lieu, mais conduira à un mélange de structures simples et de gouttes multiples, où les structures simples seront d'autant plus importantes que le débit d'addition de phase interne sera grand. En résumé, plus l'addition de phase interne est lente, plus la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion aura lieu sera faible (Figure 1.19)[29, 30, 81].

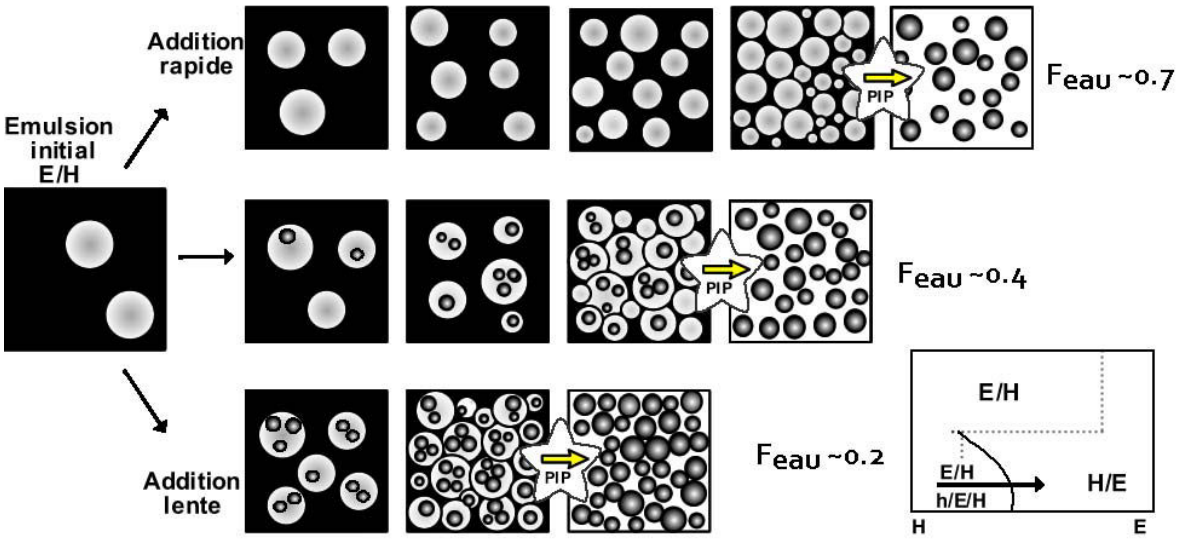


Figure 1.19 Evolution des morphologies lors d'un procédé d'inversion de phase ($B^- \rightarrow A^-$) (Adaptation de Tyrode, *et Coll.*[29])

1.4.5.2.2. Influence de l'intensité de l'agitation

L'agitation permet, également, l'apparition de structures complexes selon l'intensité de l'énergie ajoutée dans le procédé[22, 81]. Sous faible agitation, le système est composé de grosses gouttes dont l'interface est facilement déformable. Le surfactif peut alors créer sa courbure préférentielle, inverse à celle de la goutte « anormale ». C'est donc la formulation qui détermine et contrôle l'inversion de phase.

A forte agitation, les tailles de gouttes sont beaucoup plus petites, avec une grande aire interfaciale. De plus, le transport du surfactif est facilité par la convection. La morphologie normale, celle dictée par la formulation, sera donc favorisée et conduira a l'inversion de phase[19, 24].

Dans le cas d'une agitation dite « intermédiaire », les gouttes sont « trop » petites pour que le surfactif puisse former sa courbure préférentielle par déformation. Mais la dispersion n'est cependant pas suffisamment fine et la diffusion du surfactif pas assez rapide pour favoriser la formation d'émulsions multiples. Par conséquent, l'inversion de phase, ne se faisant pas *via* une émulsion multiple, se produira pour une fraction de phase ajoutée plus élevée, proche de l'empilement critique. La Figure 1.20, représente graphiquement ces différents comportements en fonction de l'intensité d'agitation dans le cas d'inversions de phase situées dans la zone A^+/C^+.

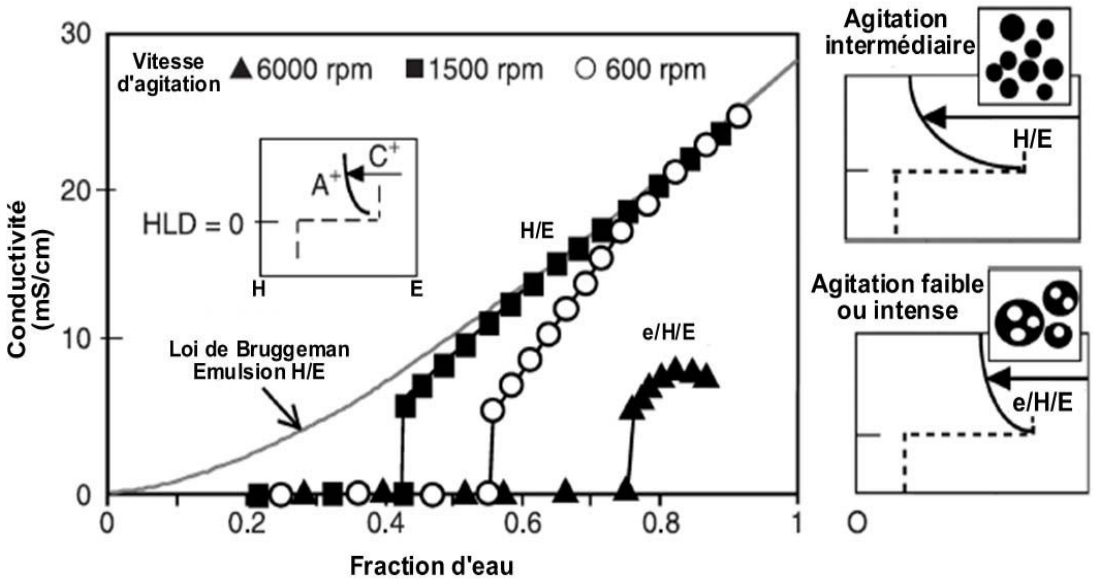


Figure 1.20 Effet de l'intensité de l'agitation sur l'inversion de phase catastrophique de la zone C^+ vers A^+.
(HLB = 7.1 et débit d'addition de phase = 50 ml.min^{-1})
(Adaptation de Mira et Coll.,[22])

1.5. APPLICATION DE L'INVERSION CATASTROPHIQUE A L'EMULSIFICATION DES HUILES VISQUEUSES

Les formulations traditionnelles ont été remises en cause dans tous les domaines industriels pour faire face aux exigences nouvelles liées à la protection de l'environnement, à la sécurité des utilisateurs, à la facilité de mise en œuvre et aux contraintes de coûts de production. Il s'agit de réduire la consommation énergétique et l'utilisation de produits polluants, tout en conservant les propriétés déjà acquises, ou voire de les améliorer.

Dans le cas des huiles visqueuses, leur émulsification dans l'eau, sous forme de fine dispersions de type nanoémulsions est difficile et très couteux énergétiquement lors de l'utilisation d'un procédé classique direct. L'inversion de phase catastrophique peut alors être une alternative pour réaliser la mise en émulsion de ces huiles sous forme de petites gouttelettes avec une consommation énergetique plus faible. Au début du procédé, la dispersion de la phase aqueuse interne est favorisée d'autant plus que la phase continue huileuse est visqueuse, ainsi il est conseillé de maintenir le système sous un régime d'agitation laminaire. L'addition de phase interne ou l'agitation prolongée d'une émulsion anormale (à composition fixe) permettent ainsi de déclencher l'inversion de phase[25, 87].

Une application caractéristique de l'inversion de phase catastrophique est le cas de l'émulsification des résines époxydes. L'inversion permet de préparer la résine polymérique en base aqueuse à partir de polymères d'addition et de polymères de condensation (dont les propriétés sont plus performantes), contrairement au cas de la polymérisation en émulsion qui est restreint aux polymères d'addition[88]. La caractérisation rhéologique d'émulsions des résines époxydes obtenues par inversion de phase catastrophique à montré l'influence des paramètres de formulation (type et concentration en surfactif), et l'influence de la température sur le rapport structure – performance[31, 88-91]. Ces études ont constaté un comportement du type rheofluidifiant et viscoélastique capable de former des réseaux tridimensionnels en fonction du contenu des solides dispersés[90]. Ces études ont aussi montré l'influence de la formulation et de la formation des émulsions multiples sur l'aboutissement complet ou partiel du phénomène d'inversion et sur la fraction volumique à laquelle l'inversion de phase a lieu[89,31].

L'émulsification des résines alkydes pour la fabrication de peintures en base aqueuse constitue un autre exemple d'application industrielle de l'inversion de phase. Il s'agit ici de contrôler et de maitriser la distribution de tailles des gouttes. Les expériences ont montré que le procédé d'inversion par inversion de phase permettait d'obtenir des émulsions plus visqueuses présentant des tailles moyennes de gouttes plus fines que lors de l'utilisation d'un procédé d'émulsification directe[92-95].

La polymérisation de polystyrène de haut impact et l'émulsification des huiles de silicone sont d'autres exemples industriels de l'utilisation du procédé d'émulsification par inversion de phase. A nouveau, l'intérêt de l'utilisation de ce protocole est l'obtention d'une taille moyenne de gouttes fine et une distribution serrée, tout en utilisant un procédé de faible consommation énergétique[96-99].

CONCLUSION

Ce premier chapitre nous permet de dresser un bilan concernant l'inversion de phase catastrophique en particulier comme outil pour l'émulsification des huiles visqueuses. Trois points principaux peuvent être dégagés : 1) la performance du protocole d'émulsification par inversion de phase catastrophique pour obtenir de systèmes de tailles fines et monodispersés, 2) l'opportunité que représente cette méthode vis-à-vis des nouvelles formulations développées au sein de l'industrie pour faire face aux nouvelles exigences de l'environnement, et 3) la connaissance limitée du phénomène d'inversion lors de l'utilisation de produits très visqueux.

Les avantages obtenus en utilisant l'inversion de phase catastrophique comme protocole d'émulsification de faible consommation énergétique ont été montrés sur plusieurs types de formulations. Toutefois, les modèles théoriques proposés pour décrire le phénomène fournissent une approche qualitative de l'inversion mais restent encore inadaptés pour devenir des outils pratiques. Ainsi, l'utilisation industrielle de ce procédé est basée uniquement sur les faits expérimentaux et sur l'adaptation des résultats obtenus sur d'autres formulations ou procédés.

A l'issue de cette synthèse, il apparaît trois objectifs: 1) une analyse de l'influence des conditions de procédé (comme le débit d'addition de phase interne et la vitesse d'agitation), et des conditions de formulation (comme la viscosité de la phase huileuse), sur la localisation du point d'inversion de phase, la consommation énergétique du procédé, la distribution finale de taille de gouttes et les propriétés rhéologiques des émulsions obtenues à la fin du processus d'inversion, 2) un suivi de l'évolution de la morphologie de l'émulsion pendant le processus d'inversion, afin d'identifier les conditions de procédé et formulation qui favorisent l'aboutissement d'une inversion complète ou partielle du système, 3) l'interprétation des résultats expérimentaux afin de mieux comprendre et donc de maitriser le procédé d'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux.

Chapitre 2.

MATERIELS ET METHODES

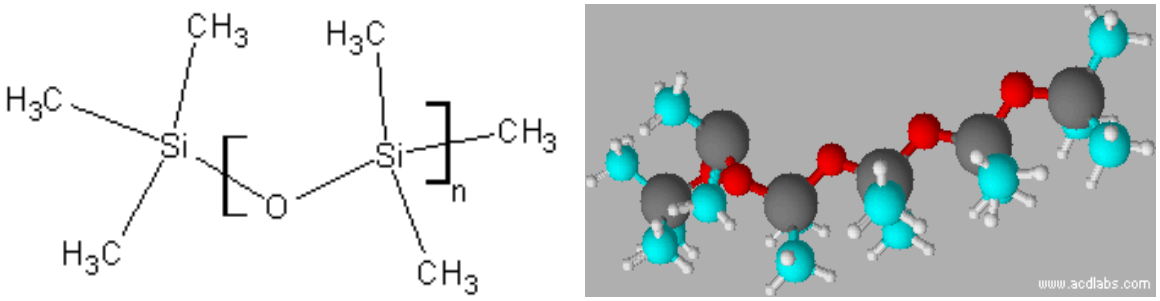
Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons dans un premier temps les composants choisis pour la préparation des émulsions de notre système modèle, puis nous décrirons le matériel et les protocoles utilisés pour l'émulsification par inversion de phase catastrophique, ainsi que les techniques employées pour la caractérisation finale des émulsions obtenues.

2.1. PRODUITS UTILISES

Pour l'étude de l'émulsification des huiles visqueuses par inversion de phase catastrophique nous avons réalisé toutes les expériences sur un **système** dit **modèle**. Nous avons choisi d'huiles de silicone pour leur viscosité et parce que les tensioactifs non ioniques à chaîne hydrocarbonée ne sont pas solubles dans ces huiles de haute masse moléculaire (pas de solubilisation micellaire par exemple). Ainsi, les émulsions formées sont constituées d'une phase d'huile de silicone quasiment pure et d'une phase aqueuse contenant le surfactif (de manière à obtenir un système ternaire)[96].

2.1.1. Huiles

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des huiles industrielles fournies par Rhodia Silicone, sans purification particulière. Ce sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS) linéaires dont la structure est représentée sur la Figure 2.1. La formule semi-développée de l'huile de silicone est $(H_3C)[SiO(CH_3)_2]_nSi(CH_3)_3$, où n est le nombre d'unités monomères $[SiO(CH_3)_2]$. La viscosité de l'huile augmentant avec le nombre d'unités monomères[100], trois huiles de viscosités différentes: 1 Pa.s, 5 Pa.s et 12,5 Pa.s, ont été employées. Les références commerciales, ainsi que les propriétés physico-chimiques, sont listées dans le Tableau 2.1.



a) b)

Figure 2.1 Molécule de polydiméthylsiloxane : a) Formule semi-développée b) représentation 3D

Tableau 2.1 : Propriétés physico - chimiques des huiles de silicone

REFERENCE / PROPRIETE	Rhodorsil 47V 1000	Rhodorsil 47V 5000	Rhodorsil 47V 12500
Viscosité cinématique à 25°C [$mm^2.s^{-1}$]	1000	5000	12500
Densité à 25°C	0,970	0,973	0,973
Tension superficielle à 25°C [$mN.m^{-1}$]	21,1	21,1	21,1
Indice de réfraction à 25°C	1,403	1,404	1,404
Masse moléculaire (approx.) [$g.mol^{-1}$]	28000	49350	67700

Source : Fiche Technique Rhodorsil 47V 1000, 47V5000 - 47V12500, disponible en ligne sur http://www.bluestarsilicones.com/silicones/home.jsp

2.1.2. Surfactifs

Le choix de la famille de surfactifs a été effectué sur la base de l'efficacité montrée pour l'obtention d'émulsions stables, dans des conditions similaires, lors de précédents travaux[98, 101]. Ce sont des surfactifs non ioniques, résultant de la polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur le nonylphénol. La longueur de la chaîne polyoxyéthylénique (POE) suit une distribution de Poisson[35].

Les trois surfactifs [Igepal CO210, Igepal CO520 et Igepal CO720], fournis par Sigma Aldrich, ont été utilisés sans purification additionnelle. Les structures et spécificités de ces composants sont décrites dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Propriétés physico – chimiques des surfactifs utilisés

Nom	Structure	HLB	Masse volumique [g.ml^{-1}] à 25°C	Masse moléculaire [g.mol^{-1}]	Indice de réfraction *n*20/D
Igepal CO210	C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2-CH_2-O)$_n$-H *n*~1.5 Polyoxyéthylène (2) nonylphenyl ether	4	0,96	308	1,508
Igepal CO520	C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2-CH_2-O)$_n$-H *n*~5 Polyoxyéthylène (5) nonylphenyl ether	10	0,997	441	1,495
Igepal CO720	C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2-CH_2-O)$_n$-H *n*~10 - 12 Polyoxyéthylène (12) nonylphenyl ether	14	1,053	749	1,488

Source : Fiches techniques de l'Igepal CO210, l'Igepal CO520 et l'Igepal CO720, disponibles en ligne sur http://www.sigmaaldrich.com

2.1.3. Alcool

La présence d'alcool dans un système eau-huile-surfactif permet de limiter la formation de mésophases ou cristaux liquides, qui peuvent retarder la mise à l'équilibre du système. Nous avons utilisé le butan-2-ol, fourni par PROLABO (pureté 98%), qui, par son caractère amphiphile, peut se placer aux interfaces huile-eau et se comporter comme un co-surfactif, sans changer la formulation du système, compte tenu de sa faible solubilité dans les phases. Le Tableau 2.3 décrit la structure et les caractéristiques de cet alcool.

Tableau 2.3 Propriétés physico – chimiques de l'alcool butan-2-ol

Nom et Structure	Masse volumique [g.ml^{-1}] à 25°C	Masse moléculaire (approx). [g.mol^{-1}]	Indice de réfraction *n*20/D	Solubilité dans l'eau [g.l^{-1}] à 20°C
$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_3$ Butan-2-ol	0,808	74,12	1,3954	125

2.1.4. Phase aqueuse

La phase aqueuse est composée d'eau contenant 1 % massique de NaCl (pureté > 99.5%, fourni par Sigma Aldrich) afin d'augmenter la conductivité de l'eau et suivre son évolution au cours du procédé d'émulsification. L'eau est purifiée par un système Milli – Q (Millipore). La présence de NaCl dans des systèmes composés de surfactifs non ioniques n'a que très peu d'influence sur la formulation, contrairement à ce qui est observé pour des surfactifs ioniques.

2.2. METHODES

Dans cette section, nous allons décrire les protocoles utilisés pour la localisation de la ligne d'inversion sur la carte formulation – composition et pour l'élaboration des émulsions par inversion de phase catastrophique.

2.2.1. Détermination de la ligne d'inversion standard

La carte formulation – composition, comme nous l'avons développé au chapitre 1, permet de déterminer le type d'émulsion obtenue lors d'un changement d'une variable de formulation ou de composition. Les branches verticales et horizontales dans la carte formulation – composition représentent les frontières séparant les différents types d'émulsions[73, 84].

Des balayages de formulation et de composition sont donc réalisés pour construire la carte de formulation – composition. Il s'agit de préparer plusieurs systèmes en faisant varier la fraction d'eau entre 0 et 0.6, et la valeur de HLB du système entre 8 et 13 ; à chaque fois, une variable seule est changée. Les 3 huiles de silicone ont été testées avec la phase aqueuse contenant 1% de NaCl. La concentration en surfactif est maintenue constante dans le système et deux concentrations différentes ont été testées : 5 et 2 %. Les formulations sont préparées en ajoutant d'abord la phase huileuse, puis le surfactif et enfin la phase aqueuse. A chaque fois, 7 g d'émulsion sont réalisées. Les formulations sont laissées au repos entre 24 et 48H à 27°C dans des récipients fermés, avant d'être émulsifiées par un protocole d'émulsification standard. Ce protocole comprend une agitation à haute vitesse avec un rotor stator (Ultra Turrax T8 IKA, France) muni d'une tige d'agitation S8N-5G pendant 2 minutes. La vitesse d'agitation moyenne utilisée est d'environ 15000 rpm. Ensuite le type d'émulsion obtenue est déterminé par mesure de la conductivité du système.

2.2.2. Elaboration des émulsions H/E par inversion de phase catastrophique

Dans la zone anormale B^-, il y a, en général, formation d'émulsions multiples h/E/H qui résultent d'une compétition entre la formulation, qui impose la courbure de l'interface interne h/E et la composition qui induit la courbure de l'interface externe E/H. Seule l'interface la plus interne est stable, car elle respecte la règle de Bancroft (Figure 2.2).

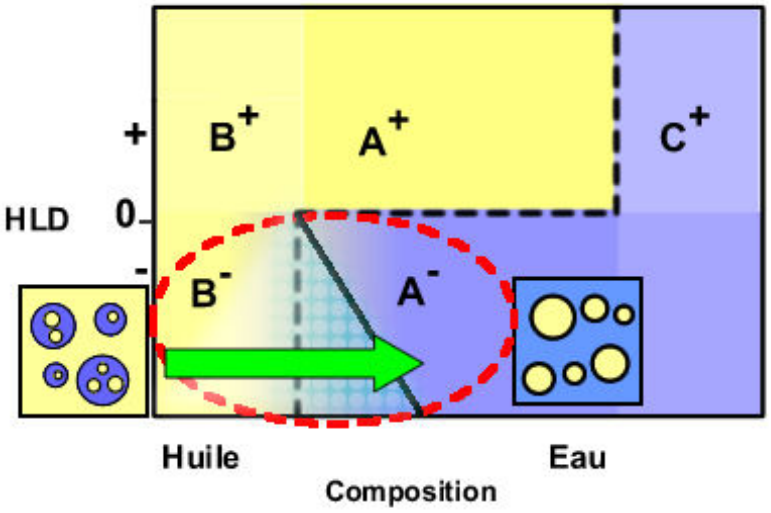


Figure 2.2 Localisation sur la carte composition – formulation de la région B^-

L'inversion de phase catastrophique se produit le long de la flèche représentée sur la Figure 2.2, lorsque la fraction de phase dispersée atteint une valeur critique par addition de phase aqueuse interne ou par l'inclusion de gouttelettes d'huile dans les gouttes d'eau (qui augmente de façon apparente la fraction de phase dispersée)[25, 87].

Le système surfactif utilisé est composé d'Igepal CO720 et d'Igepal CO520, avec un rapport massique égal à 3, afin d'obtenir une valeur moyenne de HLB égale à 13. La concentration en surfactif est de 5% massique, à la fois dans l'huile (sous forme de dispersion) et dans la phase saline. Au début du procédé, 15 g de la phase huileuse sont placés dans la cuve du rhéo-réacteur (Figure 2.3). La cuve munie d'un agitateur de type ruban hélicoïdal est mise en place dans le rhéomètre RFS II (cf. annexe III). La sonde de conductivité est ensuite immergée dans la cuve, en prenant soin qu'elle n'interfère pas avec le capteur de couple (c'est-à-dire l'outil d'agitation que constitue le ruban hélicoïdal).

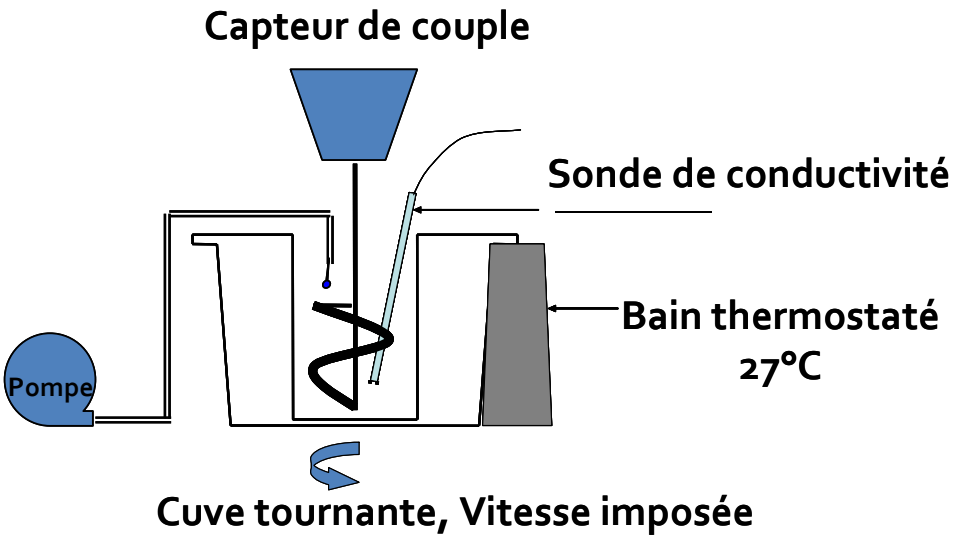


Figure 2.3 Schéma du rhéo - réacteur

2.2.2.1. Rhéo-réacteur

Le suivi rhéologique *in situ* du processus d'émulsification a été possible grâce à l'utilisation d'un rhéomètre à vitesse contrôlée, RFSII (Rheometric Scientific, USA) configuré en rhéo-réacteur (Figure 2.4). Il s'agit d'un réacteur semi-fermé, composé d'une cuve tournante en aluminium et d'une géométrie cylindrique, avec un ruban hélicoïdal comme outil de macromélange (dans cette configuration, la cuve tourne et le ruban est fixe, solidaire du détecteur de couple). Un bain thermostaté CC240 (Huber, Allemangne) assure l'évolution et le maintien de la température dans la cuve. La Figure 2.3 illustre schématiquement le montage (les dimensions sont présentées dans l'annexe III). Une sonde de conductivité, dont les spécificités seront décrites ultérieurement, est aussi plongée dans la cuve.

Figure 2.4 Rhéomètre RFS II, Rheometric Scientific (aujourd'hui TA instruments), à vitesse imposée.

Le rhéo-réacteur est un appareil nous permettant à la fois de réaliser l'émulsification et d'obtenir des informations sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion pendant son élaboration. A partir de la mesure du couple, il est possible d'extraire des données de viscosité pour des géométries non conventionnelles, comme celle que nous avons utilisées lors de ce travail. La méthode permettant de déterminer les propriétés rhéologiques réelles à partir du couple et de la vitesse de rotation de la cuve tournante a été développée au Laboratoire GEMICO[58, 102]. Le principe de la méthode repose sur une analogie entre la géométrie du réacteur et un système Couette virtuel de rayon interne Ri, de rayon externe Re, et de hauteur égale à celle de l'agitateur. Cette analogie consiste à déterminer le rayon équivalent Ri du système Couette virtuel exerçant le même couple à la même vitesse de rotation. A partir de cette équivalence, il est possible de définir deux constantes géométriques, $K_{\dot{\gamma}}$ et K_{τ}, nous permettant de relier directement la contrainte et la vitesse de cisaillement au couple et à la vitesse de rotation. Le couplage viscosité – conductivité permet de repérer le point d'inversion de phase.

2.2.2.2. Procédé d'émulsification

Le procédé d'émulsification est ensuite lancé avec une vitesse d'agitation donnée, maintenue constante tout au long du procédé. Les vitesses utilisées sont 100, 300 et 500 rpm. Une agitation préliminaire de 2 minutes est réalisée afin d'homogénéiser la dispersion du surfactif dans l'huile. Puis l'addition de la phase aqueuse démarre, contrôlée à l'aide d'une pompe péristaltique BVP

(Ismatec, Suisse). Les débits d'addition utilisés sont de 0,1, 0,5 et 1,0 g.min^{-1}. La phase aqueuse est ajoutée jusqu'au changement de la mesure de conductivité d'une valeur presque nulle à une valeur supérieure à 0,1 mS.cm^{-1}. Ensuite, l'émulsion est maintenue sous les mêmes conditions d'agitation pendant 10 minutes pour homogénéiser le système après l'inversion. La Figure 2.5 représente un diagramme bloc du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique.

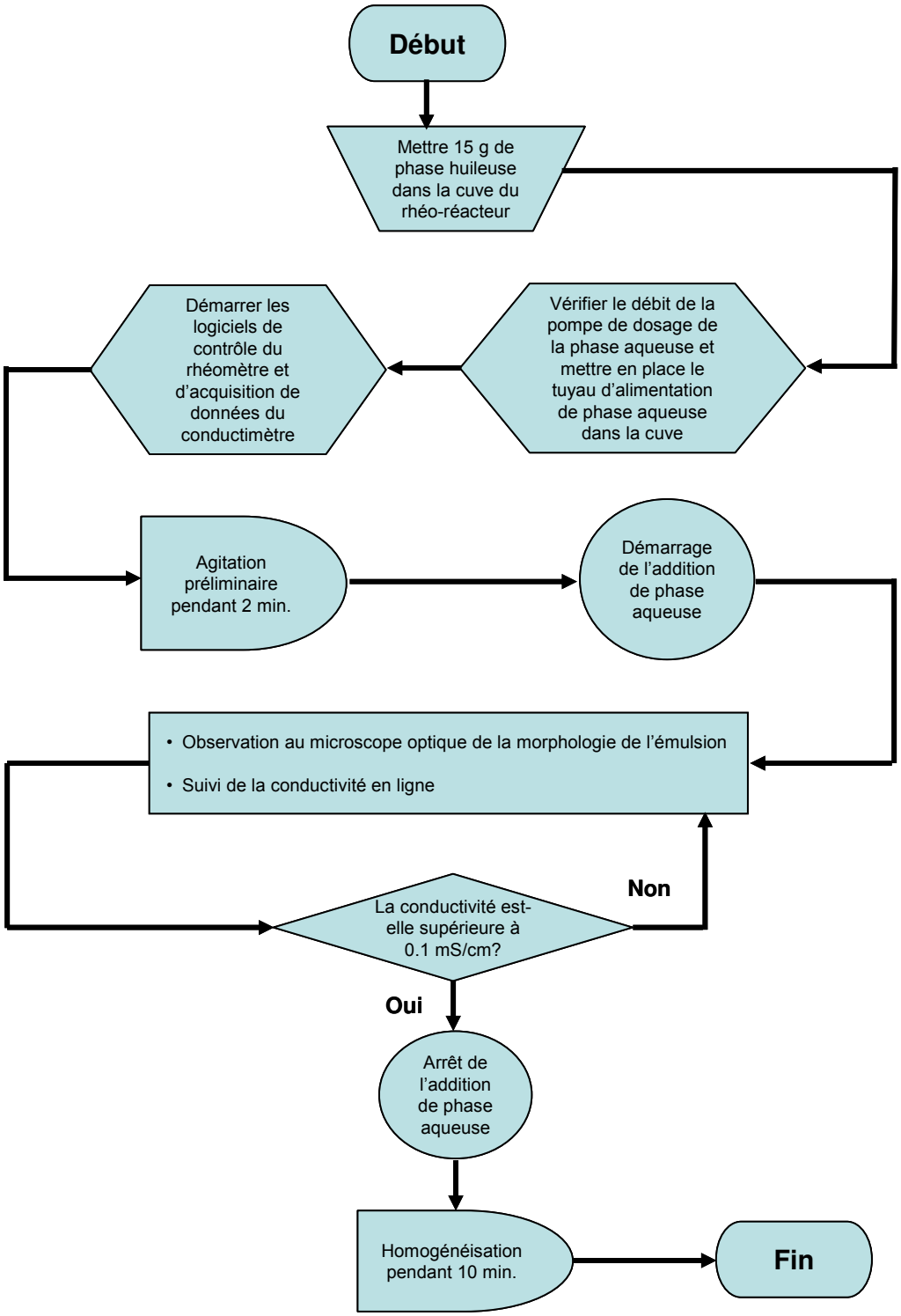


Figure 2.5 Diagramme bloc du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique

2.2.2.3. Conductimètre

Nous avons travaillé avec un conductimètre CDM210 et une sonde de conductivité CDC749 à 2 pôles platinés de diamètre 4 mm (Radiometer Analytical, France).

La conductivité de chacune des phases d'une émulsion est très différente, surtout si la phase aqueuse contient des électrolytes. La conductivité d'une phase aqueuse contenant du sel est de 100 à 1000 fois supérieure à la conductivité d'une phase huileuse. Ainsi, la sonde mesurant la conductivité de la phase externe permet de déterminer le type direct (H/E) ou inverse (E/H) d'une émulsion. De plus, il est possible de relier la mesure de conductivité réelle à la fraction de phase dispersée et au pourcentage de phase interne. La conductivité de l'émulsion (κ_{em}) est directement liée à la conductivité de la phase aqueuse continue (κ_{ext}) et à sa fraction volumique (ϕ_E) par rapport à la phase dispersée (huile), et peut être estimée d'une façon précise en utilisant la loi de Bruggeman (équation 2-1)[46].

$$\kappa_{em} = \kappa_{ext}\phi_E^{3/2} \qquad \text{2-1}$$

Ainsi, si les mesures de conductivité diffèrent de la valeur théorique d'une émulsion simple H/E, c'est que nous sommes en présence d'une émulsion multiple e/H/E dont nous pouvons calculer la fraction de phase aqueuse interne, à partir de la différence entre la valeur de conductivité mesurée et la valeur estimée (Figure 2.6).

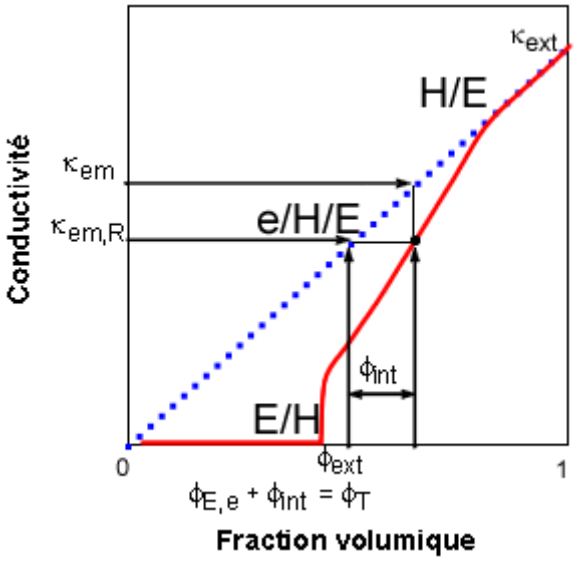


Figure 2.6 Détermination du contenu de phase aqueuse interne dans une émulsion multiple du type e/H/E

La conductivité théorique de l'émulsion est définie par la fraction volumique totale (ϕ_T) d'eau dans le système (équation2-2). Dans le cas d'une émulsion multiple, ce volume est composé de la

fraction volumique d'eau interne, ϕ_{int}, et de la fraction volumique d'eau externe, ϕ_{ext}. Toutefois, seule la fraction de phase externe peut être quantifiée par les mesures de conductivité (équation 2-3). Donc, il est possible de déduire la fraction d'eau interne comme la différence entre la valeur théorique et la valeur réelle (équation 2-4).

$$\kappa_{em} = \kappa_{ext}\left(\phi_{ext} + \phi_{int}\right)^{3/2} \qquad \textbf{2-2}$$

$$\kappa_{em,R} = \kappa_{ext}\phi_{ext}^{3/2} \qquad \textbf{2-3}$$

$$\phi_{int} = \phi_T - \left(\frac{\kappa_{em}}{\kappa_{ext}}\right)^{2/3} \qquad \textbf{2-4}$$

où

κ_{em}	conductivité théorique de l'émulsion [S]
$\kappa_{em,R}$	conductivité réelle de l'émulsion [S]
κ_{ext}	conductivité de la phase aqueuse, phase externe [S]
ϕ_{ext}	fraction de phase aqueuse externe
ϕ_{int}	fraction de phase aqueuse interne
ϕ_T	fraction de phase aqueuse totale

Dans certains systèmes E/H où le contenu de phase interne devient important, il est possible que la phase aqueuse forme des chaînes de gouttes d'eau entre les électrodes. Ce phénomène appelé percolation peut se produire dans des systèmes faiblement (ou non) agités. Le résultat se traduit par une augmentation considérable de la conductivité sans changement du type d'émulsion[103].

2.3. CARACTERISATIONS DES EMULSIONS

Nous avons caractérisé les émulsions par leurs comportements rhéologiques, leur distribution de taille des gouttes et leur apparence en microscopie optique.

2.3.1. Caractérisation rhéologique

La caractérisation rhéologique permet d'étudier pour un fluide donné la relation liant les contraintes appliquées aux gradients de vitesse résultants (appelés aussi vitesses de déformation) (voir annexe I pour plus de détails).

Le rhéomètre AR2000 (Figure 2.7) est un rhéomètre à contrainte imposée, que nous avons utilisé pour déterminer les fonctions matérielles caractéristiques comme: le module élastique G' [Pa], le module visqueux G '' [Pa], et la viscosité η [Pa.s], avec une géométrie de type plan-plan de 40 mm de diamètre et un entrefer entre les plateaux de 1 mm.

Figure 2.7 Rhéomètre AR2000 (TA Instruments), à contrainte imposée

2.3.2. Caractérisation de la granulométrie de l'émulsion

La distribution de la taille des gouttes est une des caractéristiques essentielles pour décrire une émulsion ainsi que sa stabilité. Elle peut s'effectuer de différentes façons, en particulier par la diffraction d'un rayon laser sur l'échantillon.

Les mesures de taille de goutte ont été réalisées avec un granulomètre Mastersizer 2000, fourni par Malvern (Royaume-Uni) et un échantillonneur de petit volume Hydro SM (Figure 2.8). Cet appareil permet de travailler en voie liquide sur une large gamme de tailles de particules allant de 0,02 à 2000 micromètres. L'appareil est constitué d'un montage de Fourier inverse (Figure 2.9). Le principe de ce type d'appareil peut être résumé de la façon suivante : lorsque les gouttes sont éclairées par la lumière laser, la quantité de lumière est déviée de son axe principal, ainsi les angles de déviation permettent de déterminer avec précision la taille des particules. Or, 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. Cette mesure n'est possible que lorsque les particules se trouvent en faible concentration ce qui nécessite souvent une dilution de l'échantillon.

L'analyse est réalisée grâce à deux longueurs d'ondes provenant de deux sources : un laser à gaz hélium-néon qui émet dans le rouge à la longueur d'onde de 633 nm polarisée en vertical, et une diode photoluminescente qui émet dans le bleu à la longueur d'onde de 466 nm. L'association de ces deux lumières assure une meilleure résolution submicrométrique et une meilleure sensibilité.

La théorie mathématique interprétant la lumière diffusée par l'échantillon est modélisée pour des sphères par la théorie de Mie, qui est issue des équations de Maxwell. La théorie de Fraunhofer, simplification de la théorie de Mie, est limitée à l'interprétation de la lumière diffractée. Elle analyse les particules comme des disques plats et complètement opaques à la lumière, alors que la théorie de Mie nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu.

Figure 2.8 Granulomètre Malvern Mastersizer et échantillonneur Hydro SM

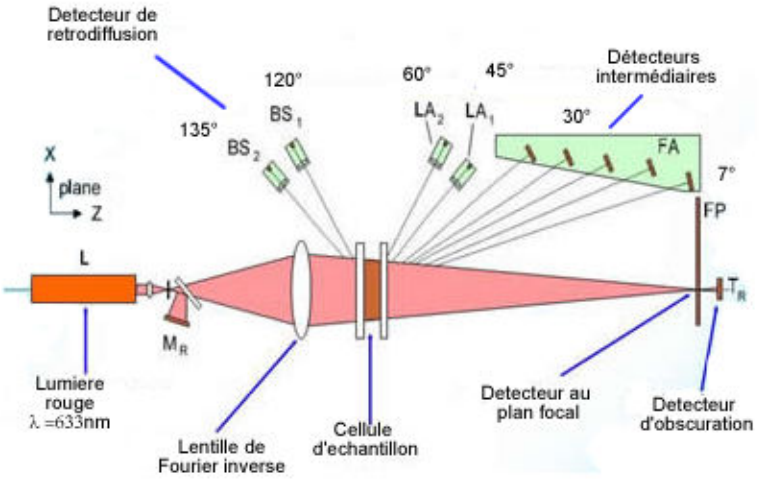


Figure 2.9 Schéma de principe du granulomètre Malvern Mastersizer 2000

La répartition des diamètres des particules est représentée par un histogramme donnant la distribution des diamètres en fonction de la fraction volumique de phase dispersée, ce qui permet de calculer la distribution en nombre. Le Malvern Mastersizer permet de caractériser la dispersion par les diamètres d(V; 0,1), d(V; 0,5) et d(V; 0,9) et d_{32} qui correspondent respectivement à la taille maximale des particules pour 10 %, 50 %, et 90 % du volume de phase dispersée de l'échantillon, et au diamètre de Sauter, qui est le diamètre moyen en surface.

La mesure d'un échantillon avec le Mastersizer comporte trois opérations distinctes : 1) l'échantillon est préparé et dispersé jusqu'à l'obtention de la concentration requise, avant d'être introduit dans le banc optique (il est nécessaire de diluer l'échantillon compte tenu des caractéristiques de la technique). 2) L'image de diffraction est saisie à partir de l'échantillon préparé. Cette opération est exécutée par le banc optique. L'ensemble des détecteurs du banc optique se compose de nombreux détecteurs individuels. Chaque détecteur capte la diffraction lumineuse à partir d'une certaine plage d'angles. 3) Dès que la mesure est terminée, le logiciel Malvern analyse les données brutes de cette mesure pour déterminer la distribution en tailles et grandeurs caractéristiques.

2.3.3. Caractérisation optique

La microscopie optique constitue une technique simple et rapide pour visualiser la taille des gouttes d'une émulsion et identifier le caractère simple ou multiple d'une émulsion. Le microscope utilisé est un Olympus BX 51(Olympus Europe) équipé d'une caméra vidéo Pixelink, modèle PL-A662 et d'un adaptateur U-TVO .35 XC (Figure 2.10).

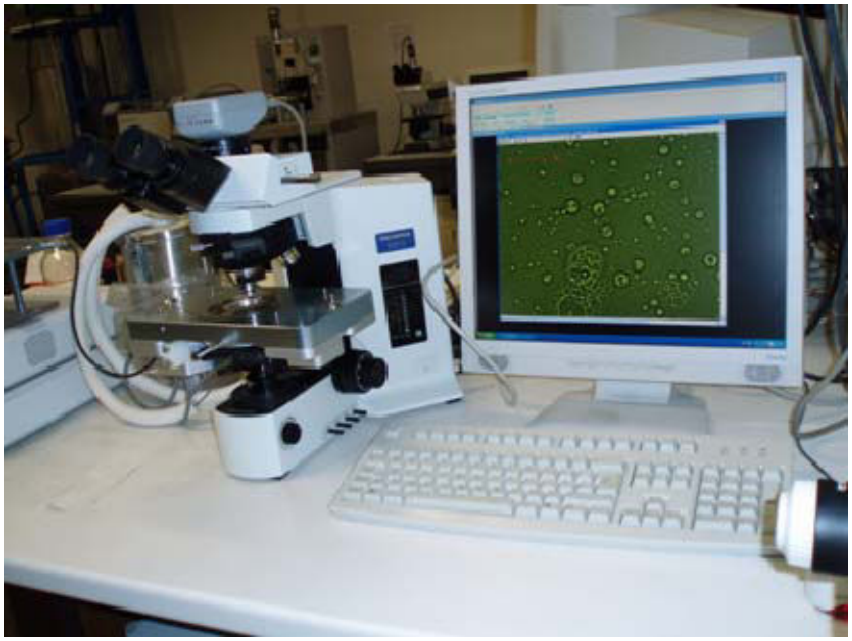


Figure 2.10 Microscope Olympus BX 51

Le microscope comporte 3 objectifs (10X, 20X et 100X) avec lesquels il est possible d'atteindre une résolution numérique de 0.27 μm pour l'objectif 100X. Les images prises par la caméra sont traitées avec le logiciel Linksys 32 (Linkam Scientific Instruments, Royaume-Uni) qui permet de réaliser la capture digitale de vidéos, de prendre des clichés microscopiques, et de calculer la taille des objets observés.

Les observations au microscope ont été effectuées entre une lame et une lamelle. Un dispositif de filtre et de lumière polarisée a permis d'améliorer la qualité des observations.

Chapitre 3.

EFFET DES CONDITIONS DE PROCEDE ET DE FORMULATION SUR L'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE EN PROCEDE SEMI-BATCH

L'inversion de phase catastrophique lors d'un protocole d'émulsification est le résultat d'un changement de composition au sein du système. Ce changement résulte de la variation de la fraction de phase dispersée qui peut être induite par l'ajout de phase interne ou par l'augmentation de la fraction de phase dispersée effective en raison de la formation d'émulsions multiples.

La fraction de phase dispersée effective à laquelle l'inversion se produit n'est pas systématiquement la même, car elle est le résultat de l'interaction de plusieurs facteurs, comme la formulation du système et les conditions de procédé, ainsi que du sens de l'émulsification E/H vers H/E, ou H/E vers E/H[22, 29, 30, 33].

Lors du passage d'une émulsion E/H à une émulsion H/E par un procédé d'inversion de phase, il y a formation d'émulsions multiples, et le système suit une évolution du type E/H → h/E/H → e/H/E → H/E, comme cela a été décrit plusieurs fois dans la littérature[7, 12, 20, 76]. *La formation des émulsions multiples est le résultat de la compétition entre la morphologie dictée par la composition et celle prévue par la formulation. L'interaction entre les variables de procédé et de formulation peut ainsi accélérer ou ralentir le processus d'inversion. L'inversion dans le sens d'une émulsion E/H vers une émulsion H/E est le procédé utilisé dans la pratique pour faire des émulsions de résines très visqueuses (époxyde, polyuréthane, etc.) pour des peintures à base d'eau, d'où son importance du point de vue industriel*[31, 88-91, 93-96, 98, 99, 104-106].

L'étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence le manque d'information concernant les mécanismes liés au phénomène d'inversion de phase catastrophique lors de l'utilisation de phases huileuses visqueuses. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail, à savoir l'étude de ce phénomène, lors du passage d'une émulsion E/H vers une émulsion H/E avec des phases huileuses très visqueuses. Nous allons analyser l'influence des variables de formulation et de procédé sur la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion a lieu et sur le type d'émulsions obtenues à la fin du procédé.

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons la position de la ligne d'inversion standard en fonction de la viscosité de l'huile, du type et de la concentration de surfactif, ainsi que de la présence d'un co-surfactif. Cette analyse permettra d'établir l'effet global de la formulation sur le type d'émulsion obtenue et la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion de phase a lieu.

Ensuite, les interactions entre les conditions de procédé et de formulation seront exposées, de façon à identifier les facteurs et conditions qui permettent d'accélérer ou de ralentir le phénomène d'inversion de phase lors de procédés d'émulsification d'huiles visqueuses en fonction de la fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion de phase a lieu. Nous allons aussi discuter sur l'aboutissement partiel ou complet du processus d'inversion de phase catastrophique, et sur les conditions de formulation et de procédé qui permettent d'obtenir des émulsions simples à l'issue de l'inversion de phase catastrophique.

Puis, une analyse de la consommation énergétique du procédé sera présentée. Ces calculs permettront de quantifier globalement l'énergie requise pour la mise en émulsion de ces huiles en lien avec la viscosité de la phase huileuse et les paramètres de procédé.

Une caractérisation du comportement rhéologique des émulsions obtenues sera présentée à la fin de ce chapitre. Sachant que la réponse rhéologique du système dépend fortement de la fraction de phase dispersée, de la distribution de la taille de goutte et de l'énergie ajoutée, une analyse sur la base de ces trois variables sera réalisée pour différentes fractions proches de phase dispersée.

3.1. Influence des variables de formulation sur la localisation de la ligne d'inversion standard sur la carte formulation – composition

Selon la règle de Bancroft[3], la phase continue est la phase dans laquelle le système surfactif est le plus soluble. D'après Ostwald[1], si le système présente une fraction volumique de phase dispersée supérieure à 74 % (pour un système composé de sphères rigides et de taille identique), c'est la phase proportionnellement majoritaire qui devient la phase continue. La carte bidimensionnelle formulation – composition permet de déterminer le type d'émulsion et si celles-ci respectent ou non les règles de Bancroft ou d'Ostwald. La carte est réalisée dans des conditions dites « standard », à savoir : dans un système pré-équilibré, l'agitateur est placé au niveau de l'interface, puis une agitation violente durant un temps assez court est mise en place. Dans ces conditions, ni la formulation ni la composition ne varient durant l'émulsification, contrairement au cas « dynamique », comme le procédé d'émulsification par inversion de phase. Le fait de travailler avec un système pré-équilibré est important du point de vue pratique, car il permet une grande reproductibilité. Ainsi les effets de la formulation et de la composition dominent l'effet du procédé.

La carte de formulation – composition représente donc une sorte d'empreinte digitale pour un système eau-huile-surfactif et pour un protocole d'émulsification donné dit « standard ». Ceci implique que les résultats obtenus peuvent être analysés uniquement à titre illustratif, car la frontière d'inversion peut être déplacée lors d'un changement de protocole d'émulsification.

3.1.1. Influence de la viscosité de la phase huileuse

3.1.1.1. Protocole expérimental

La détermination de l'emplacement de la ligne d'inversion de phase est réalisée *via* un balayage en formulation et en composition. Pour le balayage en formulation, nous avons choisi de travailler avec la variation de la valeur HLB au lieu de la valeur HLD, car la nature polymère de l'huile de silicone et son interaction avec le mélange surfactif ne permet pas l'établissement des constantes requises dans le calcul de la valeur HLD.

Nous avons réalisé un balayage de la valeur HLB entre 8 et 14, et un balayage de fractions de phase dispersée entre 0,04 et 0,5. Afin de déterminer l'influence de la viscosité de la phase huileuse, nous avons appliqué cette démarche pour trois viscosités différentes d'huile de silicone (1, 5 et 12,5 Pa.s). Les systèmes surfactifs utilisés sont des mélanges d'Igepal CO210 et d'Igepal CO520 pour des valeurs HLB comprises entre 8 et 9, et d'Igepal CO520 et d'Igepal CO720 pour des valeurs

HLB comprises entre 10 et 14. Pour une valeur HLB de 10, seul l'Igepal CO520 a été utilisé. La concentration de surfactif est égale à 5 % massique sur le total de l'émulsion. L'ajout de 1 % massique de NaCl à la phase aqueuse permet de déterminer le type d'émulsion à l'aide de mesures de conductivité, car les émulsions H/E possèdent une conductivité supérieure à 0,1 $mS.cm^{-1}$, tandis que pour les émulsions de type E/H, la conductivité est presque nulle. Le protocole d'émulsification reste identique à celui décrit dans le paragraphe 2.2.1 du chapitre « Matériels et Méthodes ».

3.1.1.2. Localisation de la ligne d'inversion sur la carte bidimensionnelle de formulation- composition

La Figure 3.1 présente le positionnement de la frontière d'inversion catastrophique (branches verticales) en fonction de la viscosité de l'huile de silicone dans notre système modèle. Sachant que nous sommes intéressés par le passage d'une émulsion E/H à une émulsion H/E par inversion de phase catastrophique, la zone d'intérêt est la région B^-/A^-. Dans cette région, la frontière se déplace d'une fraction de 0,12 pour l'huile de viscosité 1 Pa.s, jusqu'à des fractions de 0,07 et de 0,06 pour les huiles de 5 et 12,5 Pa.s, respectivement. Dans la zone A^+/C^+, la frontière est également déplacée avec l'augmentation de la viscosité de l'huile, mais, à la différence du comportement dans la région B^-/A^-, les lignes ne se sont pas rapprochées entre elles avec l'augmentation de la viscosité. La frontière d'inversion transitionnelle (branche horizontale), quant à elle, reste située autour d'une valeur HLB égale à 10 pour les trois viscosités testées. Le comportement global de notre système est en accord avec Selker, A.[82], qui postule qu'au fur et à mesure que la viscosité d'une phase augmente, elle tend à devenir la phase dispersée.

Des travaux précédents concernant l'influence de la viscosité de la phase huileuse sur la localisation de la ligne d'inversion standard avaient aussi mis en évidence le déplacement de la frontière d'inversion standard avec l'augmentation de la viscosité de l'huile (jusqu'à 0,5 Pa.s) mais seulement dans la région C^+/A^+ (branche supérieure droite dans la carte), tandis que la frontière dans la région B^-/A^- (branche inférieure) demeurait inchangée[83, 84]. Pour notre part, nous avons constaté un déplacement de la frontière dans la zone B^-/A^- vers des fractions de phase dispersée plus faibles lorsque la viscosité de l'huile augmentait, mais ce déplacement est attenué avec l'augmentation de la viscosité. Si l'augmentation de l'intensité d'agitation déplace la frontière d'inversion vers des valeurs plus élevées de fraction aqueuse de phase dispersée ($F_{eau,}$)[24], dans le cas d'une phase huileuse visqueuse, l'agitation plus lente est imposée (pour éviter le glissement entre l'outil et le milieu) et celle-ci aura tendance à déplacer la fraction aqueuse de phase dispersée à l'inversion vers des valeurs inférieures.

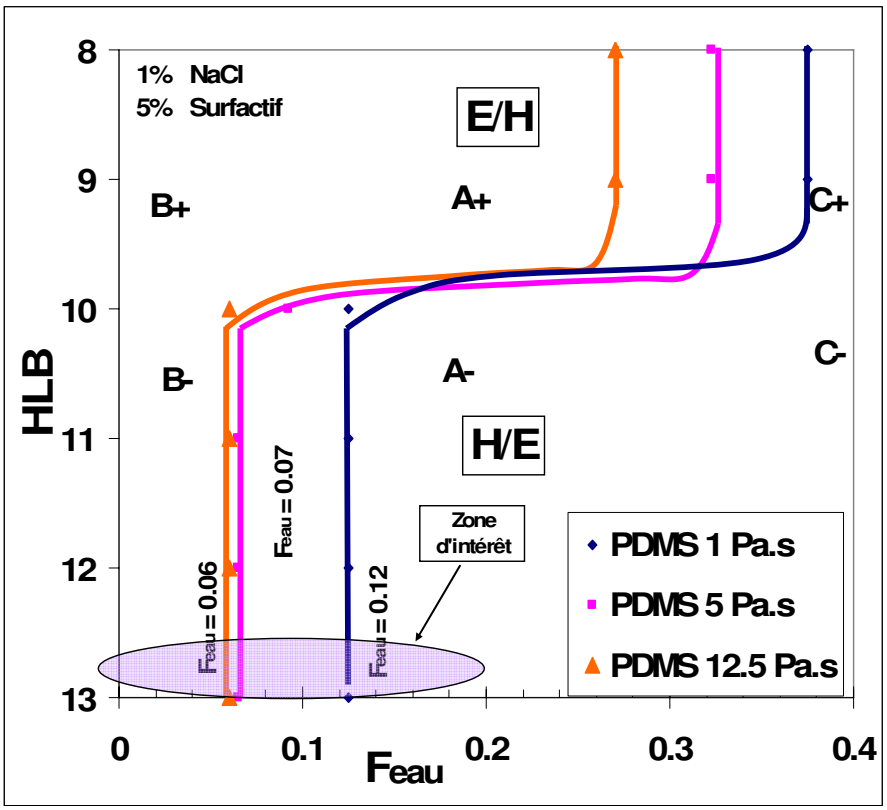


Figure 3.1Influence de la viscosité de la phase huileuse sur la position de la ligne d'inversion standard dans un protocole d'émulsification directe

3.1.2. Influence du système surfactif et de la concentration

3.1.2.1. Protocole expérimental

Nous avons également établi l'influence du type de mélange de surfactifs et sa concentration sur la position de la frontière d'inversion. Pour cela, nous avons réalisé un balayage de formulation en utilisant uniquement un mélange d'Igepal CO210 et d'Igepal CO720 pour toutes les valeurs HLB comprises entre 8 et 14 (donc sans utiliser l'Igepal CO520), pour des fractions de phase dispersées comprises entre 0,04 et 0,5, et ce pour les trois huiles de silicone. Pour toutes ces expériences, la concentration en surfactif est maintenue constante et égale à 5 % massique sur la masse totale de l'émulsion.

Puis, pour évaluer l'influence éventuelle de la concentration de surfactif, nous avons réalisé les mêmes balayages de formulation - composition que celui décrit initialement (cf. 3.1.1.1), pour les trois huiles, mais avec seulement 2% massique de surfactif.

3.1.2.2. Localisation de la ligne d'inversion sur la carte bidimensionnelle de formulation- composition

La modification de la composition du mélange de surfactifs pour obtenir une valeur HLB donnée n'a pas induit de variation notable des lignes d'inversion transitionnelle et catastrophique. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas eu de partition des surfactifs entre les phases aqueuse et huileuse comme conséquence de la non-solubilité du mélange surfactif dans les huiles siliconées.

Une réduction de la concentration de surfactif à 2% massique n'a pas conduit à une modification de la ligne d'inversion catastrophique dans la région B^-/A^-. Par contre, une influence significative est apparue dans la zone A^+/C^+. Dans cette région, les frontières se sont déplacées vers des valeurs plus faibles en termes de fractions de phase dispersée pour les trois huiles de silicone. Notons cependant que l'établissement de ces frontières est délicat, car la faible solubilité du surfactif dans l'huile rend les émulsions E/H moins stables, *a fortiori* à faibles concentrations en surfactif.

3.1.3. Influence de la présence d'un co-surfactif

3.1.3.1. Protocole expérimental

Nous avons évalué l'effet de l'ajout d'un co-surfactif, le butan-2-ol, sur la position de la frontière d'inversion. Un balayage des valeurs HLB comprises entre 8 et 14, et un balayage de la fraction de phase dispersée entre 0,04 et 0,5, pour l'huile de silicone de viscosité égale à 1 Pa.s ont été réalisés. Comme mélange surfactif, nous avons utilisé un mélange d'Igepal CO210 et d'Igepal CO520 pour des valeurs de HLB entre 8 et 9, de l'igepal CO520 seul pour un valeur de HLB égale à 10, et pour les valeurs HLB comprises entre 11 et 14, un mélange d'Igepal CO520 et d'Igepal CO720. La concentration de surfactif est maintenue constante et égale à 5 % de la masse totale de l'émulsion. Nous avons ajouté le butan-2-ol dans la phase aqueuse à une concentration de 5% massique de la masse totale de l'émulsion. La phase saline et le protocole d'émulsification sont identiques aux protocoles précédemment décrits.

3.1.3.2. Localisation de la ligne d'inversion sur la carte bidimensionnelle de formulation- composition

Les co-surfactifs, comme les alcools, sont des amphiphiles peu efficaces. Une fraction des molécules d'alcool va s'insérer entre les molécules de surfactif constitutives du film interfacial, tandis que le reste se répartit entre les phases aqueuse et huileuse selon leur affinité relative. Les alcools à chaîne courte (éthanol, propanol et isopropanol) sont plutôt hydrophiles et accroissent légèrement

l'affinité du surfactif pour la phase aqueuse, tandis que les alcools à chaînes plus longues (pentanol, hexanol) se localisent principalement dans la phase huileuse et augmentent l'affinité du surfactif pour l'huile. L'ajout d'un co-surfactif comme le butan-2-ol, à chaîne intermédiaire ramifiée, a pour but d'empêcher la formation de cristaux liquides à l'interface et de faciliter la mise à l'équilibre du système. En effet, le butan-2-ol, peu hydrophile, se positionne à l'interface avec le surfactif, modifiant ainsi les interactions[55, 87]. En rendant l'interface plus flexible, il favorise la formation des émulions H/E. Nous avons évalué cette influence pour l'huile de viscosité égale à 1 Pa.s, afin de mettre en évidence l'effet du co-surfactif sur le déplacement de la ligne d'inversion.

Les résultats montrent un déplacement de la frontière d'inversion catastrophique vers des valeurs de fraction de phase dispersée plus faibles, en favorisant l'obtention d'une émulsion de type H/E plus rapidement dans la zone B^-/A^- (Figure 3.2). Les émulsions obtenues dans la région A^+/C^+ présentent le même comportement trouvé lors de la réduction de la concentration en surfactif, c'est-à-dire que les émulsions deviennent plus instables. Notons le non-déplacement de la ligne d'inversion transitionnelle, ce qui confirme le fait que le butan-2-ol ne modifie pas la formulation générale du système.

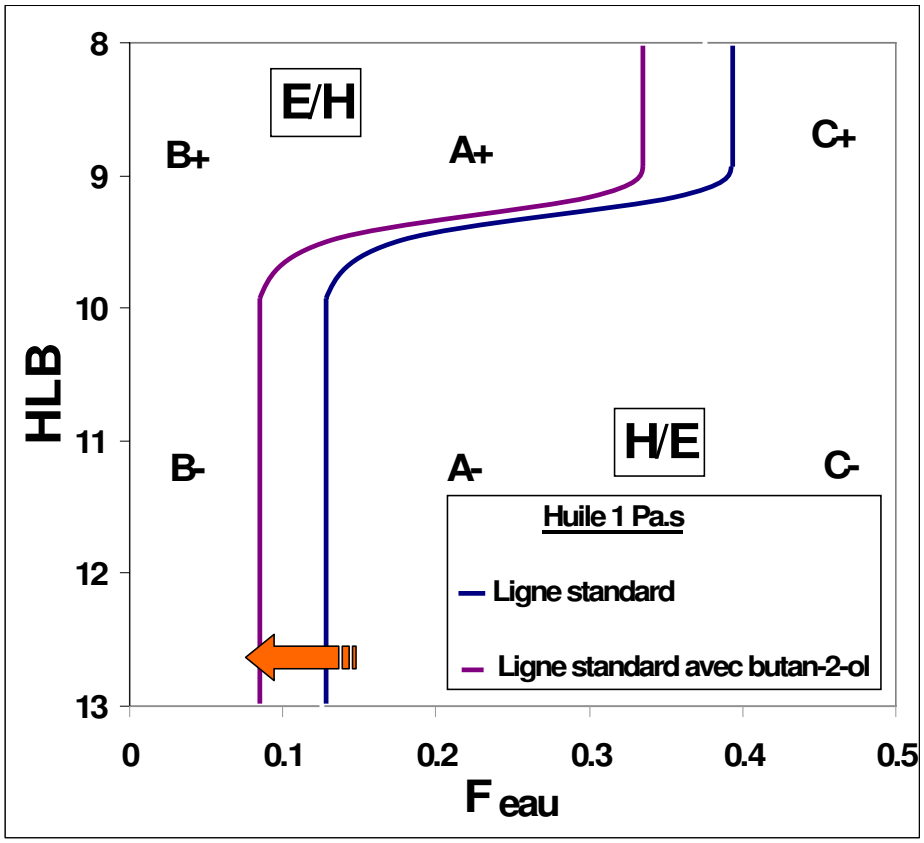


Figure 3.2 Influence de la présence de butan-2-ol sur la position de la ligne d'inversion standard dans un protocole d'émulsification directe

3.2. Influence de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne sur l'inversion de phase catastrophique en fonction de la viscosité de l'huile

La fraction de phase dispersée à laquelle l'inversion de phase a lieu résulte de l'interaction entre les variables de formulation et de procédé. Cette fraction, que nous appelons le **point d'inversion de phase** (**PIP**), représente la quantité de phase aqueuse ajoutée pour laquelle le phénomène d'inversion se produit et sera dénommé F_{eau} ou **PIP**. Nous examinerons, pour les trois viscosités de la phase huileuse, l'influence des conditions d'agitation et du débit d'addition de phase sur le point d'inversion de phase. Nous regarderons aussi l'effet de ces variables de procédé lors de la modification de la composition du mélange de surfactif ou lors de la présence d'un co-surfactif.

La vitesse d'agitation et le débit d'addition de phase interne sont dépendants dans la mesure où la vitesse doit être suffisante pour homogénéiser la dispersion en fonction du débit d'incorporation de phase interne. Ainsi, les caractéristiques d'une dispersion provenant d'une addition rapide de phase interne, par exemple, seront différentes en fonction de la vitesse à laquelle la phase dispersée a été rajoutée. Le processus d'inversion de phase catastrophique, résultat de la coalescence totale de la phase dispersée[27], prend en compte l'état de la dispersion dans la mesure où les phénomènes de coalescence sous agitation sont d'autant plus favorisés que les contacts entre les gouttes dispersées sont fréquents et la concentration de la dispersion importante. Les valeurs moyennes du point d'inversion de phase en fonction du débit, de la vitesse et de la viscosité de l'huile sont illustrées sur la figure 3.6. De manière globale, nous constatons une réduction du point d'inversion de phase avec l'augmentation du débit d'addition de phase, cette influence s'atténuant, cependant, avec l'augmentation de la viscosité de l'huile

3.2.1. Protocole expérimental

Des émulsions H/E sont préparées en utilisant un protocole d'émulsification par inversion de phase catastrophique. La phase aqueuse est une solution saline (NaCl 1% massique), et la phase huileuse de l'huile de silicone. Le système surfactif est un mélange d'Igepal CO720 (HLB = 14) et d'Igepal CO520 (HLB = 10), avec une valeur HLB globale de 13 pour une concentration de 5% massique dans chacune des phases. L'inversion de phase catastrophique est obtenue en ajoutant, sous agitation, la phase aqueuse jusqu'au point d'inversion, puis l'agitation est maintenue pendant 600 s pour homogénéiser l'échantillon, aux mêmes conditions de procédé. Les vitesses d'agitation (**N**) utilisées sont 100, 300 et 500 rpm, et les débits d'addition de la phase aqueuse (Q_{eau}) sont 0,1, 0,5 et 1,0 $g.min^{-1}$.

3.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

Nous avons utilisé une agitation en régime laminaire avec un ruban hélicoïdal afin de favoriser la circulation à l'intérieur du volume et éviter les pertes d'énergie. La cuve du rhéo-réacteur tournait dans le sens des aiguilles d'une montre pour favoriser le pompage axial et la circulation du bas vers le haut[107]. Si la circulation du haut vers le bas est plus efficace pour l'homogénéisation du fluide[108], nous avons constaté que la circulation en sens inverse réduisait l'incorporation d'air lors du procédé du mélange.

La fraction de phase aqueuse à laquelle l'inversion a lieu est le résultat de l'interaction entre la vitesse d'agitation et le débit d'addition de phase interne. Les valeurs moyennes du point d'inversion de phase en fonction du débit, de la vitesse et de la viscosité de l'huile sont illustrées sur la Figure 3.3. De manière globale, nous constatons une réduction du point d'inversion de phase (diminution de F_{eau}) avec l'augmentation du débit d'addition de phase, cette influence s'atténuant, cependant, avec l'augmentation de la viscosité de l'huile.

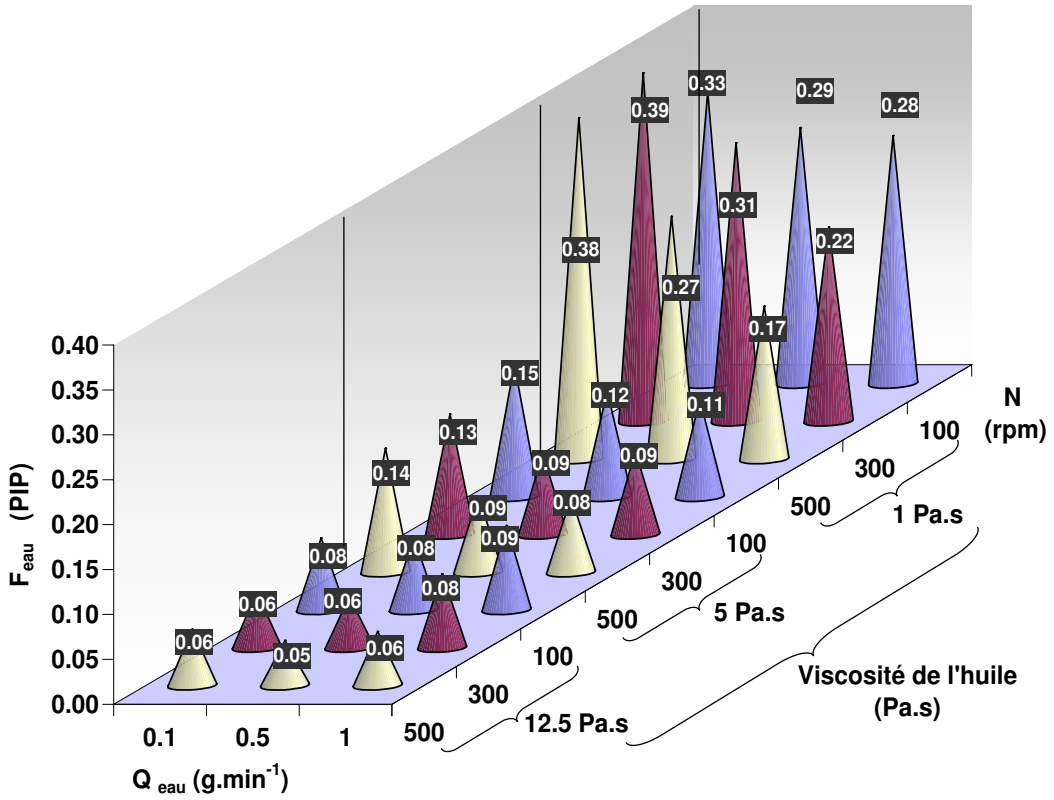


Figure 3.3 Valeurs moyennes du point d'inversion de phase en fonction du débit d'addition de phase Q_{eau} [g.min^{-1}], de la vitesse d'agitation N [rpm], et de la viscosité de l'huile [Pa.s]

La Figure 3.4 illustre l'effet « isolé » de la vitesse d'agitation pour les trois viscosités d'huile, avec un débit d'addition de phase constant égal à 0,5 g.min^{-1} (valeur intermédiaire dans la gamme des débits étudiés). Les points du graphique représentent la valeur moyenne pour les expériences réalisées (avec un intervalle de confiance de 95 %). Nous constatons une faible influence de la vitesse d'agitation sur la valeur moyenne du point d'inversion de phase (F_{eau}) pour une viscosité donnée. Or, l'effet de la viscosité de l'huile est beaucoup plus remarquable sur le point d'inversion de phase, et la fraction de phase aqueuse à laquelle l'inversion se produit diminue de façon dramatique avec l'augmentation de la viscosité de l'huile. Sachant que le domaine de vitesses testées est étroit, il est possible d'observer une réduction du PIP avec l'augmentation de la vitesse. *Ce comportement est contraire à la tendance notée avec des systèmes moins visqueux*[22] .

Le domaine de vitesses évaluées a été choisi entre la valeur minimale (100 rpm) qui garantit un minimum d'homogénéité « visuelle » au sein du système et la valeur maximale (500 rpm) pour laquelle se produit une « prise en masse » du volume de fluide « prisonnier » du ruban hélicoïdal, résultant en une très forte ségrégation du point de vue macromélange. Avec la vitesse minimale testée, nous avons constaté que les émulsions préparées avec de l'huile de viscosité 1 Pa.s, étaient peu homogènes pendant tout le procédé. A partir de cette analyse, nous avons choisi une vitesse d'agitation (N) « optimale » égale à 300 rpm, pour toutes les viscosités d'huile.

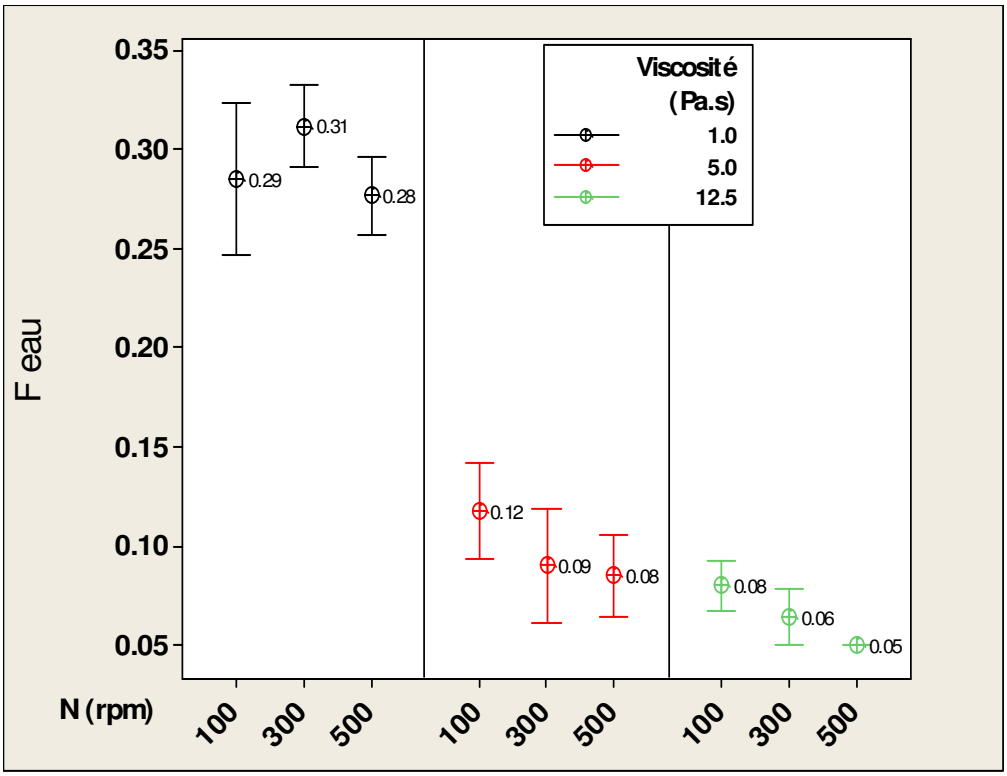


Figure 3.4 Valeurs moyennes du point d'inversion de phase, en fonction de la vitesse d'agitation, N, pour Q_{eau}= 0,5 g.min^{-1}

3.2.3. Influence du débit d'addition de phase interne

Le débit d'addition de phase interne, du point de vue du procédé, permet de contrôler le taux d'augmentation de la fraction de phase dispersée. L'interaction entre ce taux et la quantité d'énergie ajoutée pour réaliser la dispersion (vitesse d'agitation) est à l'origine du mécanisme qui permet d'atteindre une fraction d'empilement critique, *via* l'augmentation de la fraction effective de phase dispersée, par la formation des émulsions multiples, ou *via* l'ajout de phase interne. Si l'addition est « lente », la formation d'émulsions multiples est favorisée, car le surfactif a le temps de migrer aux interfaces pour atteindre sa courbure spontanée, ce qui n'est pas le cas dans une addition dite « rapide » (cf. paragraphe 1.4.5.2)[22, 30, 33].

Les débits d'addition de phase interne (Q_{eau}) ont été choisis en prenant en compte la viscosité du système pendant le procédé d'émulsification et les vitesses d'agitation utilisées, à savoir : 0,1, 0,5 et 1,0 $g.min^{-1}$. Ces débits permettent d'atteindre une dispersion homogène sans une consommation d'énergie excessive ou inutile. Par rapport aux travaux précédents, cette gamme de débits peut être considérée comme des additions "lentes", où la formation des émulsions multiples est favorisée[22, 30, 33].

La vitesse d'agitation « optimale » choisie dans le paragraphe précédent va nous permettre de comparer les résultats obtenus en faisant varier le débit d'addition de phase interne. La Figure 3.5 présente les valeurs moyennes du point d'inversion de phase (F_{eau}), (à un intervalle de confiance de 95%) pour une vitesse d'agitation (N) égale à 300 rpm, pour les trois débits d'addition de phase. Nous constatons une réduction statistiquement représentative (les intervalles de confiance ne se superposent pas) du point d'inversion de phase avec l'augmentation du débit d'addition de phase interne pour l'huile de viscosité 1 Pa.s. L'augmentation du débit d'addition de phase en dehors de cette gamme (pour des débits compris entre 1 et 4 $g.min^{-}1$) a conduit à une fraction de phase aqueuse dispersée au moment de l'inversion, très proche de la valeur trouvée lors du protocole d'émulsification statique (cf paragraphe 3.1).

La réduction de la valeur de la fraction de phase aqueuse dispersée (F_{eau}) avec l'augmentation du débit d'addition de phase pour l'huile de viscosité 1 Pa.s est un comportement qui n'avait pas été décrit dans la littérature jusqu'à présent. L'augmentation de la viscosité de la phase huileuse diminue l'effet du débit d'addition de phase interne. L'influence du débit d'addition de phase était plus notable dans le cas de l'huile de viscosité 1 Pa.s, que dans le cas des huiles de viscosités 5 et 12,5 Pa.s (Figure 3.5), les différences entre les moyennes pouvant être attribuées aux erreurs expérimentales.

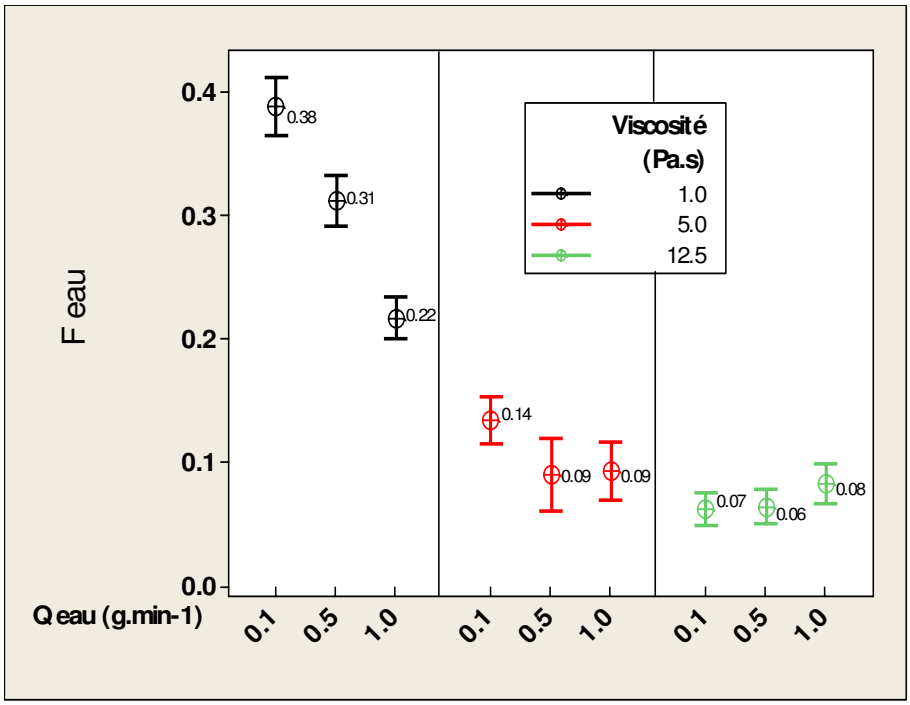


Figure 3.5 Valeurs moyennes du point d'inversion de phase, en fonction du débit d'addition de phase, Q_{eau} pour N =300 rpm

Lors de travaux précédents[22, 30, 33, 81], il a été montré un déplacement du point d'inversion de phase en fonction de la formulation du système et de l'énergie ajoutée. Si le débit d'addition est « lent » et si l'agitation est « forte », la phase interne (la phase aqueuse) est dispersée rapidement et l'émulsion existante (E/H) n'est pas affectée par le changement de composition. Si par contre le débit d'addition est « rapide », de zones ayant une forte proportion locale d'eau peuvent se former, favorisant la formation de l'émulsion H/E (favorisée par la formulation).

Nos résultats montrent que les deux effets opposés ne sont pas favorisés de la même façon suivant la viscosité de l'huile. Sachant que la gamme de débits évalués dans notre étude correspond à des additions «lentes », le comportement observé peut être expliqué par l'efficacité de l'agitation et le caractère dilué de la dispersion. Sous une addition « lente », le système favorise la formation d'émulsions multiples ; mais le temps de formation de ces émulsions est plus long, car le contact entres les gouttes dispersées est faible (en raison du nombre de gouttes ajoutées par unité de temps). Ainsi, si le débit d'addition augmente, le nombre de gouttes dans le milieu augmente également, accélère la formation des émulsions multiples et favorise une inversion plus rapide. Lorsque la viscosité de la phase continue augmente (la phase huileuse), le transfert de quantité de mouvement vers la phase interne (phase aqueuse) devient plus efficace et augmente l'efficacité de l'agitation, mais seulement jusqu'à un certain point si, d'un autre côté, la formulation favorise la coalescence rapide[73, 82, 83].

3.3. Influence du système surfactif sur le point d'inversion de phase catastrophique pour l'huile de viscosité 1 Pa.s

Lorsqu'un changement dans la formulation du système survient, le point d'inversion de phase est également affecté, car le système se déplace sur la carte formulation – composition. Cette variation peut être plus ou moins importante en fonction de la sensibilité de la formulation aux interactions surfactif – phase aqueuse – phase huileuse, ou de la proximité de la formulation optimale. Le changement de la viscosité de l'huile, un paramètre considéré comme paramètre de formulation, a montré jusqu'à présent une influence assez importante sur la fraction à laquelle l'inversion se produit.

3.3.1. Influence de la concentration en surfactif et du type de mélange du surfactif

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'effet de la variation du système surfactif sur le procédé d'inversion de phase catastrophique d'une émulsion E/H vers une émulsion H/E. D'abord, nous avons évalué l'influence de la concentration en surfactif sur le point d'inversion de phase pour les trois huiles siliconées. Les résultats de travaux précédents, au sujet de l'effet de la concentration de surfactif sur le point d'inversion de phase pour des systèmes de faibles viscosités (allant au maximum jusqu'à 0,2 Pa.s), montrent qu'en général l'augmentation de la concentration en surfactif favorise l'inclusion de la phase continue et accélère le processus d'inversion[19, 22, 80]. Nous avons réduit la concentration en surfactif de 5% à 2% massique dans chacune des phases, en gardant la valeur HLB constante. Les résultats expérimentaux n'ont pas montré de variation notable du point d'inversion de phase avec le changement de la concentration en surfactif. Ceci peut être dû au fait que les concentrations testées ne sont pas très différentes entre elles ou que l'effet de la viscosité a masqué le résultat obtenu. Mais il est plus probable que ce comportement soit une conséquence du fait que le mélange surfactif n'est pas soluble dans l'huile.

D'autre part, nous avons testé l'influence du type de mélange de surfactif, pour évaluer une éventuelle partition, où le surfactif plus lipophile se disperserait dans la phase huileuse et le surfactif plus hydrophile dans la phase aqueuse, réduisant ainsi la concentration de surfactif aux interfaces. Nous avons utilisé un mélange de surfactifs ayant des valeurs HLB de 10 et 14, afin d'obtenir une valeur HLB moyenne de 13. Sachant que le HLB requis pour obtenir une émulsion huile de silicone-dans-eau est égal à 11 et est égal à 8.5 pour obtenir une émulsion E/H[98], nous avons changé le type de mélange de surfactif pour mettre en avant l'effet de la partition du surfactif. Pour cela, nous avons remplacé l'Igepal CO520 (HLB=10), par un surfactif plus lipophile, l'Igepal CO210 (HLB=4) en gardant la valeur HLB moyenne égale à 13. Un deuxième groupe d'expériences a été réalisé, en utilisant un seul surfactif, l'igepal CO720 avec un HLB égal à 14. L'ensemble des résultats obtenus ne nous a pas permis de montrer une influence statistiquement représentative des variations du système surfactif sur le point d'inversion de phase. Ce comportement peut être expliqué par la faible solubilité du surfactif dans la phase huileuse.

3.3.2. Influence de la présence d'un co-surfactif, le butan-2-ol

Lors de l'établissement de la carte bidimensionnelle de formulation - composition, nous avons discuté l'influence de l'ajout du butan-2-ol, afin d'éviter la formation de gels[55]. Dans cette section, nous avons évalué l'effet de l'ajout d'alcool sur le point d'inversion de phase catastrophique en fonction du débit d'addition de phase interne, à une vitesse d'agitation égale à 300 rpm, et ce pour une formulation contenant 5% massique de butan-2-ol dans la phase aqueuse dans laquelle le système surfactif et la phase huileuse du système demeurent inchangés.

La Figure 3.6 illustre le changement du point d'inversion de phase (F_{eau}) sous l'effet de l'ajout de l'alcool, pour l'huile de viscosité 1 Pa.s et la Figure 3.7, le déplacement des lignes d'inversion standard et dynamique pour une formulation avec et sans alcool. Les valeurs moyennes du point d'inversion de phase (ou F_{eau}) en fonction du débit d'addition de phase interne diminuent en présence de l'alcool. Les molécules du butan-2-ol, en se positionnant à l'interface du film intergouttelettes, modifient les interactions intermoléculaires, l'élasticité du film et sa courbure pour donner une plus grande mobilité aux molécules de surfactif. Ainsi, le comportement observé peut être attribué à un fractionnement de la phase interne plus effectif comme résultat de l'ajout d'alcool. Ceci devrait permettre une dispersion plus fine de la phase interne, augmenterait la probabilité de rencontre entre les gouttes et déclencherait ainsi l'inversion plus rapidement.

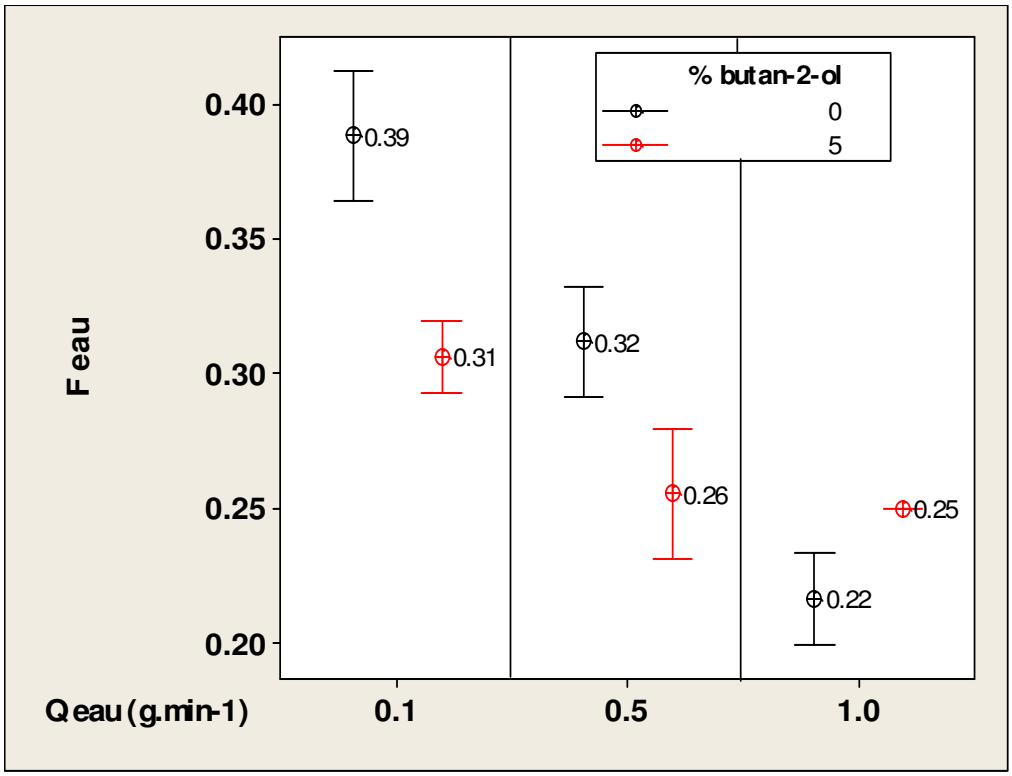


Figure 3.6 Influence de l'ajout de 5% massique de butan-2-ol sur le point d'inversion de phase pour une huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm,

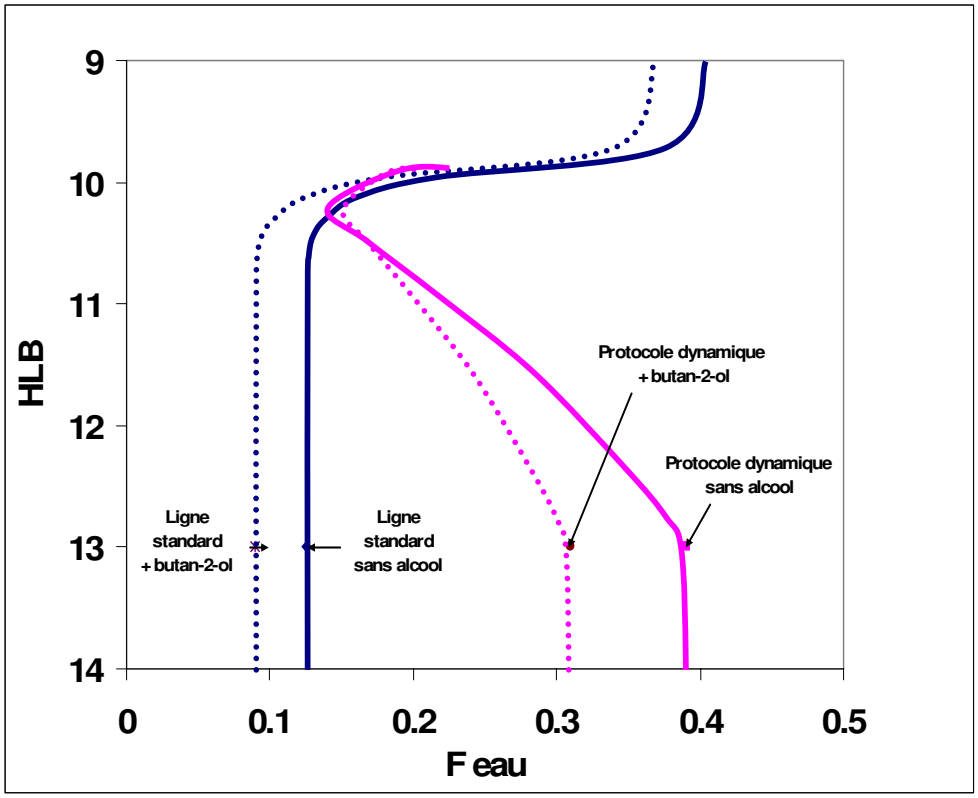


Figure 3.7 Influence de la présence de butan-2-ol sur le positionnement de la ligne d'inversion de phase catastrophique, (inversion standard et inversion dynamique)

3.4. Consommation énergétique du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique

La fragmentation de la phase dispersée est un phénomène inhérent au processus de mélange du système lors d'un procédé d'émulsification. Le but de l'opération de mélange est de créer des zones de déformation (cisaillement ou élongation) intense pour détruire les hétérogénéités du système et de développer un écoulement convectif de circulation dans tout le volume afin d'éviter la formation de zones stagnantes. La consommation d'énergie mécanique dans ces procédés est fonction des caractéristiques du fluide (notamment sa viscosité), du régime d'écoulement (turbulent ou laminaire) et de la géométrie du système d'agitation.

L'énergie consommée pendant une opération d'agitation ou d'homogénéisation peut être calculée *via* la consommation de puissance pendant la durée d'agitation (équation 3-1). La consommation de puissance est égale au produit du couple transmis par la vitesse de cisaillement effective dans le volume agité (équation 3-2). Ces paramètres du procédé constituent des paramètres clés lors de changement d'échelle, spécialement lors de la conception de réacteurs agités. Ils

permettent aussi d'avoir une indication de l'énergie requise pour obtenir une qualité d'émulsion donnée. Le montage utilisé dans nos expériences, un rhéomètre à vitesse imposée, permet de suivre la variation du couple tout au long du procédé et de calculer directement la consommation de puissance à l'aide de l'analogie Couette (voir Annexe II).

$$E = \int_0^{t_a} P(t)dt \qquad \textbf{3-1}$$

$$P = C(t).\dot{\theta} \qquad \textbf{3-2}$$

où

E	énergie consommée [J]
P	puissance consommée [W]
t_a	temps d'agitation [s]
C	couple [N.m]
$\dot{\theta}$	vitesse angulaire de rotation [s^{-1}]

La valeur d'énergie obtenue peut être normalisée par rapport au volume total du fluide sous agitation (équation 3-3). Ce paramètre, appelé densité d'énergie, est une transformation très utilisée dans l'analyse de procédés, afin d'obtenir une valeur extrapolable ou une constante de proportionnalité lors d'un changement d'échelle. Dans notre cas, la densité d'énergie est influencée également par le débit d'addition de phase qui détermine le temps d'agitation (t_a) ; ainsi, la densité de puissance, E ($W.m^{-3}$) (équation 3-4), c'est-à-dire la puissance consommée par unité de volume, devient un paramètre plus représentatif.

$$E_v = \int_0^{t_a} \frac{C(t)}{V(t)}.\dot{\theta}.dt \qquad \textbf{3-3}$$

$$\mathrm{E} = \frac{E_v}{t_a} = \frac{1}{t_a}\int_0^{t_a} \frac{C(t)}{V(t)}.\dot{\theta}.dt \qquad \textbf{3-4}$$

où

E_V	densité d'énergie [$J.m^{-3}$]
C	couple [N.m]
V	volume total [m^3]
t_a	temps d'agitation [s]
E	densité de puissance [$W.m^{-3}$]

La Figure 3.8 représente la consommation énergétique du procédé jusqu'au point d'inversion de phase, en termes de densité de puissance. Ce paramètre tient compte du volume du système et du temps d'agitation écoulé jusqu'à l'inversion. Nous constatons une augmentation de la densité de puissance avec l'augmentation de la vitesse d'agitation (Figure 3.8), mais, pour une vitesse d'agitation donnée, la densité de puissance diminue avec l'augmentation du débit d'addition de phase. L'effet du changement de viscosité de la phase huileuse est plus notable avec ce paramètre. Ainsi, pour un débit et une vitesse donnés, la densité de puissance pour l'huile de viscosité 12,5 Pa.s est environ cinq fois plus grande que celle trouvée pour l'huile de viscosité 1 Pa.s, et dans les cas de l'huile de viscosité 5 Pa.s, elle est environ 3 fois plus grande par rapport à l'huile de viscosité 1 Pa.s. En résumé l'augmentation du débit d'addition de phase induit une réduction en la consommation d'énergie, mais celle-ci augmente avec la vitesse d'agitation, pour une viscosité de l'huile donnée.

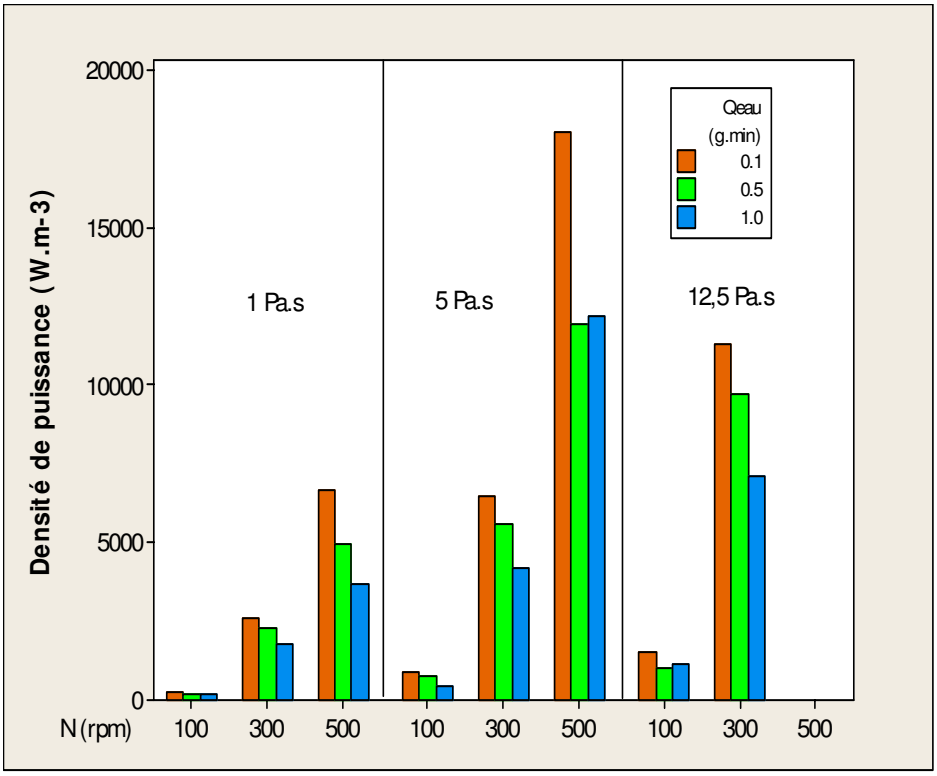


Figure 3.8 Consommation énergétique du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique, influence des paramètres du procédé sur la densité de puissance

Pour l'huile de viscosité 1 Pa.s, la vitesse d'agitation semble être le paramètre le plus significatif, mais sachant que nous avons choisi une vitesse « optimale » de 300 rpm, la variation du débit d'addition de phase n'entraîne pas de variations représentatives sur la densité de puissance.

Pour les huiles de viscosité 5 et 12,5 Pa.s, une vitesse d'agitation de 100 rpm permet d'obtenir un système homogène et d'aboutir à une inversion de phase catastrophique avec une très faible consommation énergétique.

Lors de l'analyse de l'influence de la vitesse d'agitation sur le PIP, nous n'avons pas trouvé de résultats significatifs. L'analyse de la consommation énergétique à partir de la densité de puissance permet de déduire qu'il existe des couplages entre la vitesse d'agitation et le débit d'addition de phase. Cependant, nous ne pouvons pas corréler la formation des émulsions multiples avec la consommation énergétique, car si leur formation consomme de l'énergie, elle accélère également le phénomène d'inversion de phase.

3.5. Aboutissement partiel ou complet du processus d'inversion de phase catastrophique

La formation des émulsions multiples tout au long du procédé d'inversion de phase est le résultat du fait que les gouttes d'eau (la phase initialement dispersée) sont capables d'incorporer des gouttelettes d'huile (la phase initialement continue) en accord avec l'affinité du surfactif pour stabiliser une courbure H/E. Ces émulsions multiples ne sont pas des structures stables, mais transitoires, car elles disparaissent normalement après l'inversion de phase pour conduire à une émulsion H/E simple[18, 22, 30, 33, 80, 109, 110]. Cependant, compte tenu de la viscosité du milieu, une agitation supplémentaire après la détection de l'inversion s'avère nécessaire pour permettre aux surfactifs de se positionner aux interfaces en fonction de la courbure spontanée de l'interface liée à la nature surfactif[20, 31, 89, 104].

Nous avons montré, au cours des paragraphes précédents, que l'influence de la vitesse d'agitation sur le point d'inversion de phase n'était pas très importante par rapport à l'influence du débit d'addition de phase interne. De plus, c'est principalement la viscosité de la phase huileuse qui permet de différencier les systèmes. Il s'agit à présent d'étudier les caractéristiques des émulsions obtenues après l'inversion de phase catastrophique, en fonction des paramètres de procédé et de formulation et en particulier de vérifier l'aboutissement complet ou partiel de l'émulsification par inversion.

Nous parlerons ici d'une inversion complète lorsque l'émulsion finale est une émulsion simple H/E, en d'autres termes : la différence entre la fraction de phase dispersée théorique et celle calculée à partir de l'équation de Bruggeman est pratiquement nulle. Par contre, si l'écart relatif entre ces deux fractions est supérieur à 10 %, nous considérerons qu'il s'agit d'une inversion partielle. L'écart entre les mesures de conductivité théorique et expérimentale indiquera la quantité de phase continue externe, dans ce cas la phase aqueuse, piégée à l'intérieur de la phase dispersée.

3.5.1. Influence de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne

Lors de nos expériences, nous avons observé la persistance d'émulsions multiples du type e/H/E après l'inversion de phase. La Figure 3.9 schématise cette inversion partielle. Si, avant l'inversion de phase, il existe des émulsions supermultiples de type e/h/E/H, le processus d'inversion de phase catastrophique débute par la rupture (coalescence) du film externe des émulsions supermultiples pour donner des émulsions du type e/H/E. Lors de l'inversion, des gouttelettes multiples du type h/E sont libérées et l'homogénéisation sous les mêmes conditions d'agitation, après l'inversion, n'arrive pas à les détruire.

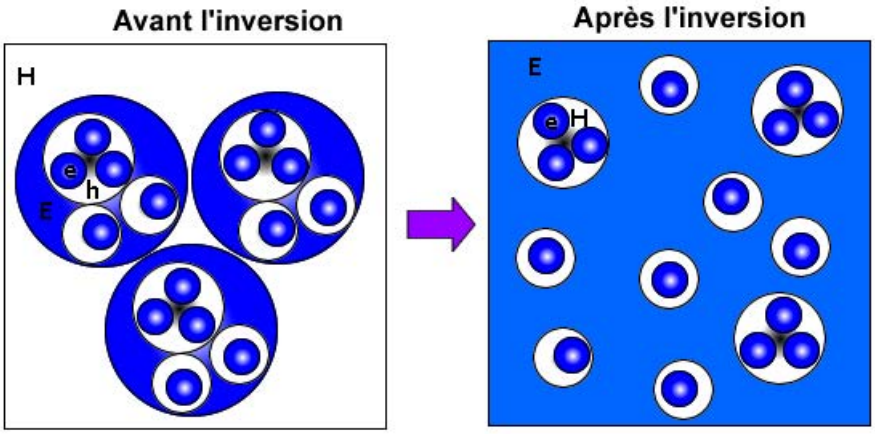


Figure 3.9 Coalescence de gouttes multiples – aboutissement partiel de l'inversion de phase catastrophique

Cette inversion partielle a été particulièrement nette lors de l'inversion avec l'huile de viscosité 1 Pa.s. La Figure 3.10 illustre la différence entre la quantité de phase aqueuse ajoutée (phase interne avant le PIP) et la quantité de phase aqueuse qui reste en tant que phase externe (continue) après le PIP. Ces valeurs ont été estimées à l'aide de l'équation de Bruggeman et des mesures de conductivité. A partir de la quantité de phase aqueuse ajoutée, nous avons estimé une conductivité théorique de l'émulsion après l'inversion, puis nous avons comparé cette mesure avec la conductivité réelle de l'émulsion à la fin du procédé. La différence entre ces deux valeurs est alors la quantité de phase aqueuse qui reste piégée dans la phase dispersée (dans le cas d'émulsions multiples du type e/H/E). Sur la Figure 3.10, la hauteur totale de chaque colonne représente la fraction de phase aqueuse ajoutée jusqu'au PIP. La partie inférieure (en bleu) de ces colonnes représente la fraction de phase dispersée réelle (mesurée à la fin du procédé), tandis que la partie supérieure (en mauve) des colonnes correspond à la fraction de phase aqueuse se trouvant piégée dans la phase dispersée huileuse (à la fin du procédé).

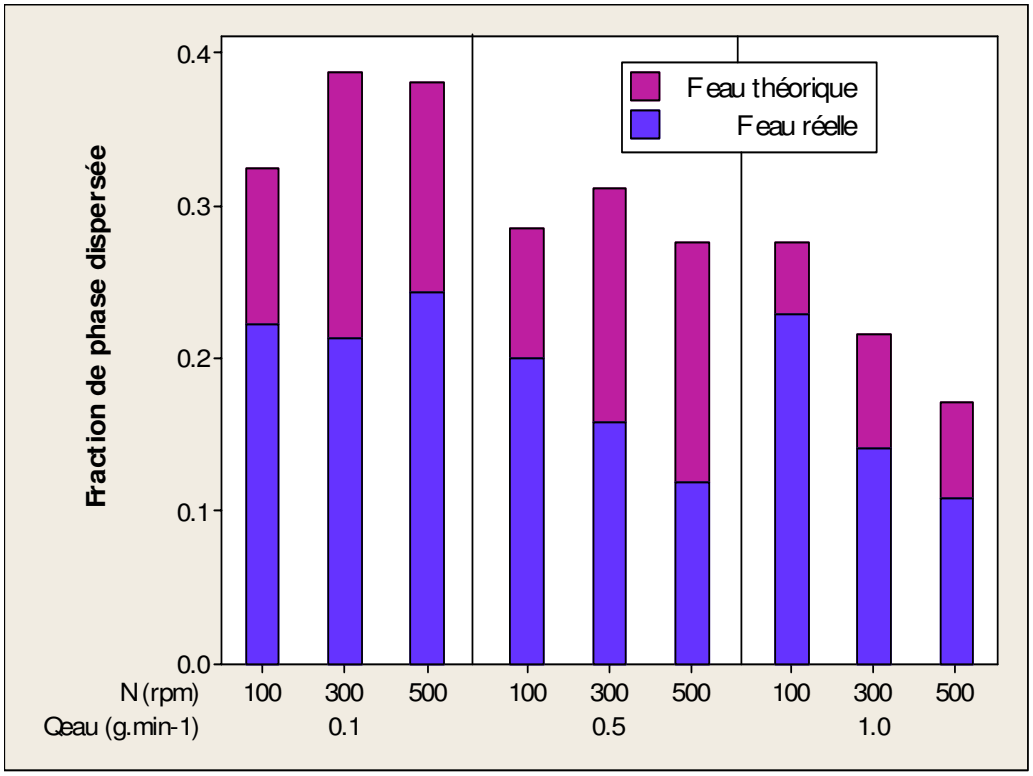


Figure 3.10 Contenu des émulsions multiples pour les émulsions obtenues avec l'huile de viscosité 1 Pa.s

La fraction de phase aqueuse contenue dans les émulsions multiples varie entre 10 et 20% pour une vitesse d'agitation de 100 rpm, et entre 30 et 60 % pour des vitesses de 300 et 500 rpm, la vitesse de 300 rpm conduisant aux pourcentages les plus élevés. Ceci indique que le processus d'inversion n'est pas complètement abouti, et que l'émulsion suit une évolution du type E/H → h/E/H → e/h/E/H→ e/H/E. L'origine de ces émulsions multiples peut être attribuée à la formation d'émulsions supermultiples ou multiples complexes (des émulsions multiples dont les gouttelettes internes contiennent elles aussi une phase dispersée) avant le PIP.

Pour les émulsions préparées aves les huiles de viscosité 5 et 12,5 Pa.s, les différences entres les valeurs théoriques de la conductivité et les valeurs réelles sont nettement inférieures à 15% et peuvent être attribuées à l'erreur expérimentale (Figure 3.11). Pour ces émulsions, il s'agit d'une inversion de phase complète, où les émulsions évoluent suivant un schéma du type E/H → h/E/H → H/E, la formation d'émulsions multiples complexes n'ayant probablement pas lieu.

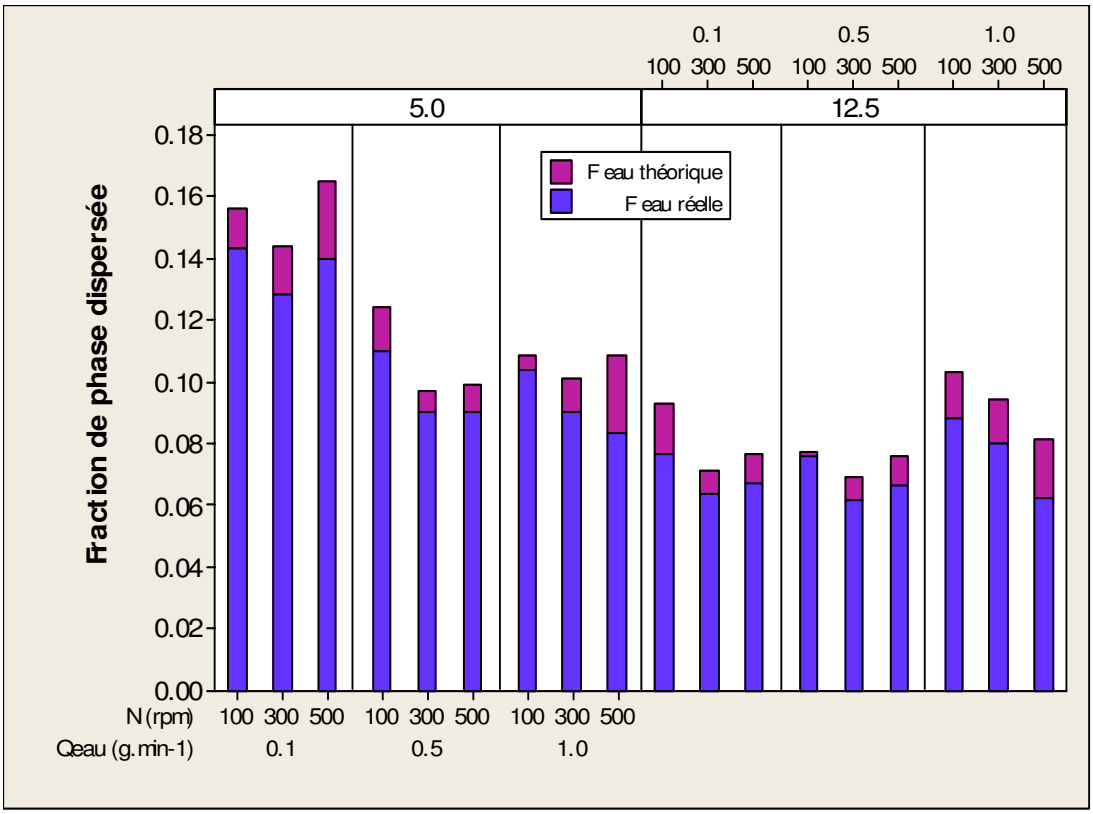


Figure 3.11 Contenu de phase interne pour les émulsions obtenues avec les huiles de viscosité 5 et 12,5 Pa.s

Les émulsions multiples qui persistent après le phénomène d'inversion de phase dans le cas de l'huile de viscosité 1 Pa.s, n'étant pas stabilisées par la formulation, devraient être détruites lors de l'étape d'homogénéisation après le PIP. La persistance de ces émulsions peut être attribuée à la fois à une agitation inefficace après le processus d'inversion et à un phénomène de stabilisation lié au rapport de viscosités, qui ralentirait les processus de coalescence à l'intérieur des émulsions multiples[21].

Nous avons examiné la stabilité de ces émulsions multiples à l'aide de mesures de conductivité effectuées sur une durée d'environ 3 mois. Nous n'avons constaté aucune destruction des émulsions multiples. Sachant qu'il s'agit d'émulsions multiples avec une formulation qui ne peut pas stabiliser l'interface E/H, l'effet stabilisateur est donc le rapport de viscosités R_V (η_d/η_c)[25]. En effet, lorsque la phase dispersée devient visqueuse, le processus de coalescence à l'intérieur des gouttes multiples est fortement ralenti. Nous avons, également, essayé d'augmenter l'énergie ajoutée pendant l'étape d'homogénéisation sans trouver pour autant un résultat satisfaisant. Ainsi, même si une augmentation de l'énergie d'agitation peut entraîner une réduction de la taille des gouttes, les gouttelettes de phase aqueuse piégées dans la phase huileuse dispersée ne percevront pas l'effet des contraintes de cisaillement.

3.5.2. Influence de l'ajout d'un co-surfactif sur la présence et la stabilité des émulsions multiples

Nous avons aussi étudié l'effet de l'ajout de butan-2-ol dans la phase aqueuse, à une concentration de 5 % massique du total de l'émulsion, pour évaluer la présence et persistance des émulsions multiples dans le cas de l'huile de viscosité 1 Pa.s après l'inversion de phase. La Figure 3.12 illustre la différence entre la quantité de phase aqueuse ajoutée (avant le PIP) et la quantité de phase aqueuse qui se trouve comme phase continue après le PIP. Si l'on compare avec les expériences réalisées sans alcool (Figure 3.10), la différence est beaucoup plus faible et tombe dans l'erreur expérimentale. En conséquence, même si l'effet de l'ajout de l'alcool n'a pas d'influence « significative » sur le point d'inversion de phase, sa présence diminue notoirement la persistance des émulsions multiples après l'inversion de phase.

Si nous considérons que l'ajout d'alcool affecte les interactions intermoléculaires du film interfacial, sa présence ne réduira probablement pas la formation d'émulsions supermultiples, mais facilitera la mobilité des molécules de surfactifs dans le milieu. Autrement dit, les molécules de butan-2-ol (ni très hydrophiles, ni très lipophiles) adsorbées à l'interface peuvent écarter les molécules de surfactif pour réduire la concentration adsorbée de celui-ci et la résistance du film interfacial. Or, après le PIP, les gouttelettes d'eau piégées à l'intérieur des gouttes d'huile (phase dispersée) peuvent coalescer plus facilement avec l'interface de la goutte d'huile, permettant l'aboutissement complet du procédé, c'est-à-dire une évolution du type E/H → h/E/H → h/E/H → H/E.

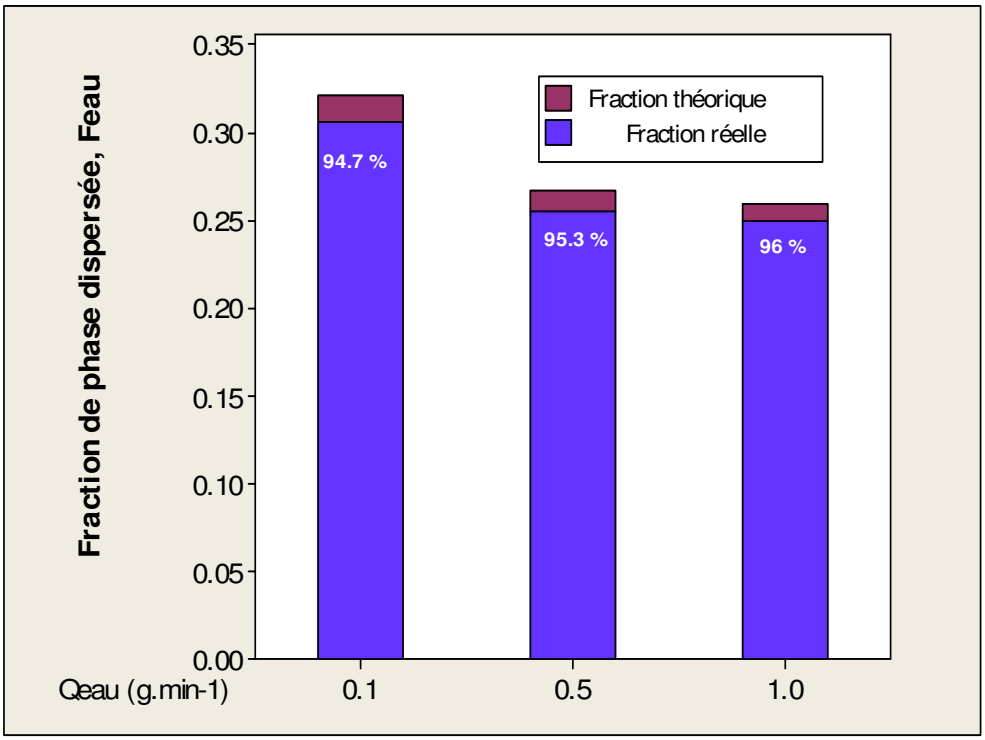


Figure 3.12 Contenu de phase interne pour les émulsions obtenues avec l'huile de viscosité 1 Pa.s et 5% massique de butan-2-ol, à N = 300 rpm

3.5.3. Influence de la viscosité de l'huile de silicone sur la signature granulométrique des émulsions obtenues après l'inversion de phase

La taille et la distribution de la taille des gouttes dans une émulsion, pour une formulation donnée, sont corrélées à la quantité d'énergie mécanique ajoutée pendant le procédé d'émulsification (cas d'un procédé d'émulsification directe). Ainsi, un procédé plus énergétique (à condition qu'il soit efficace) permettra d'obtenir une émulsion plus fine avec une distribution serrée[47, 54]. Dans le cas d'une émulsification par inversion de phase catastrophique, la taille des gouttes n'est pas directement reliée à la quantité d'énergie ajoutée au cours du procédé. Rappelons d'ailleurs l'intérêt de l'obtention d'une émulsion avec des gouttes fines et une distribution serrée sans avoir recours à un procédé très énergétique pour la mise en émulsion d'huiles visqueuses.

3.5.3.1. Protocole expérimental

A la fin de chaque protocole d'inversion, nous avons analysé un échantillon de l'émulsion finale à l'aide d'un granulomètre laser (Mastersizer 2000, Malvern instruments) afin de déterminer la distribution de taille des gouttes après la dispersion de l'émulsion dans l'eau. Sachant que l'instrument caractérise la dispersion à partir de la diffraction laser, il est nécessaire de supposer que la dilution n'altère ni la taille des gouttes ni sa distribution. Comme nous sommes en présence d'émulsions multiples ou complexes, les résultats peuvent être biaisés par des phénomènes secondaires. C'est pourquoi nous parlerons plutôt d'une signature granulométrique de l'émulsion finale pour mettre en évidence l'influence de la viscosité de l'huile.

3.5.3.2. Influence de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne

La Figure 3.13 illustre l'effet de la viscosité de l'huile sur la distribution de taille des gouttes pour un débit donné de 0,5 $g.min^{-1}$ et une vitesse d'agitation de 300 rpm. Nous pouvons apprécier le caractère bimodal de la distribution pour l'huile de viscosité 1 Pa.s, ainsi que la présence d'un seul pic pour les deux autres huiles. Compte tenu de l'analyse réalisée à partir des mesures de conductivité, ce résultat confirme le fait que les émulsions obtenues avec l'huile de viscosité 1 Pa.s sont des émulsions multiples, où probablement le pic le plus petit correspond à la taille moyenne de gouttes simples H/E et le plus grand à la taille moyenne des gouttes multiples e/H/E. Dans le cas des émulsions obtenues avec les huiles de viscosités 5 et 12,5 Pa.s, la présence d'un seul pic est la preuve du caractère simple des émulsions. L'ensemble des mesures réalisées montrent les mêmes tendances, mais la technique ne permet pas d'extraire des données quantitatives.

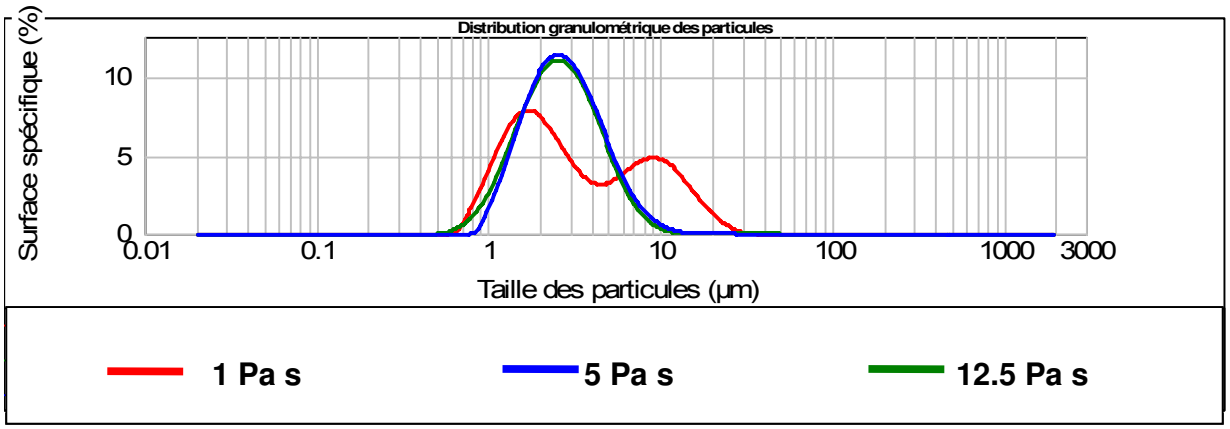


Figure 3.13 Variation de la distribution de taille des gouttes avec la viscosité de l'huile, N = 300 rpm et Qeau = 0,5 g.min^{-1}

3.6. Caractérisation rhéologique des émulsions finales : module élastique (G') et module visqueux (G'')

Le comportement rhéologique d'une émulsion est fortement influencé par la fraction de phase dispersée, la distribution de taille des gouttes, la viscosité de chacune des phases, ainsi que la forme et la déformabilité des gouttes dans la phase dispersée[111]. Lors du procédé d'émulsification par inversion de phase, nous avons obtenu des émulsions ayant des fractions de phase dispersée comprises entre 0,75 et 0,95, donc des émulsions très concentrées ou émulsions-gels.

3.6.1. Protocole expérimental

Les caractéristiques rhéologiques des émulsions obtenues ont été mesurées à la fin du procédé d'émulsification, en réalisant deux types de tests : un balayage en contrainte (τ) de cisaillement oscillatoire de faible amplitude (viscoélasticité linéaire) entre 0,01 Pa et 200 Pa, pour une fréquence (ω) de 1 rad.s^{-1} à une température de 27° C, et un test de balayage en fréquence (ω) entre 0,1 et 500 rad.s^{-1}, dans les mêmes conditions de température.

3.6.2. Comportement rhéologique des émulsions finales en fonction de la viscosité de l'huile

La Figure 3.14 présente la variation du module élastique G', en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée pour le cas d'une addition lente et une vitesse d'agitation « optimale ». En ce qui concerne les émulsions préparées avec les huiles de viscosité 5 et 12,5 Pa.s, le comportement rhéologique exhibé lors du test en balayage de contrainte est caractéristique de celui des émulsions-

gels (ou mousse biliquides), tel que décrit dans l'annexe I. Dans le cas des émulsions préparées avec l'huile de viscosité 1 Pa.s, le balayage en contrainte révèle des différences significatives qu'il serait intéressant d'étudier d'avantage si nous considérons qu'une différence fondamentale entre les deux types d'émulsions-gels est que cette dernière contient des gouttes multiples. Le domaine de viscoélasticité linéaire est considérablement réduit d'une part et le domaine quasi-élastique laisse entrevoir des réarrangements sous contrainte de cisaillement relativement plus complexes d'ordre topologique

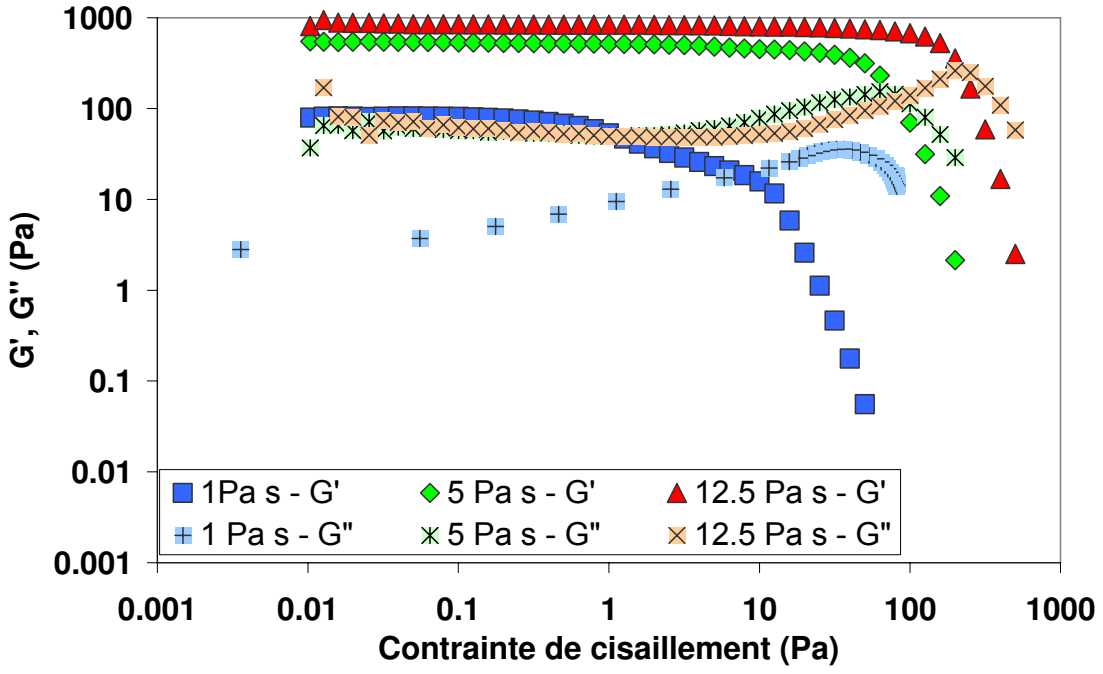


Figure 3.14 Evolution du module élastique (G') et du module visqueux (G") dans un balayage en contrainte, avec la viscosité de l'huile de silicone, pour N= 300 rpm et Q_{eau}= 0,5 g.min^{-1}

La Figure 3.15 présente les spectres mécaniques correspondants. Ces spectres sont sur la plage de fréquence examinée, caractéristiques des émulsions-gels, avec environ un ordre de grandeur de différence entre les modules élastiques et visqueux et une indépendance de ces modules avec la fréquence. Dans ces conditions, le module élastique G' est considérée comme la grandeur rhéologique caractéristique. Ce module est bien entendu supérieur d'un à deux ordres de grandeur à celui des mousses, mais reste faible pour un milieu qui se comporte comme un solide sous faible contrainte, et ce en raison du fait que le module reste une propriété de surface (due à la tension interfaciale).

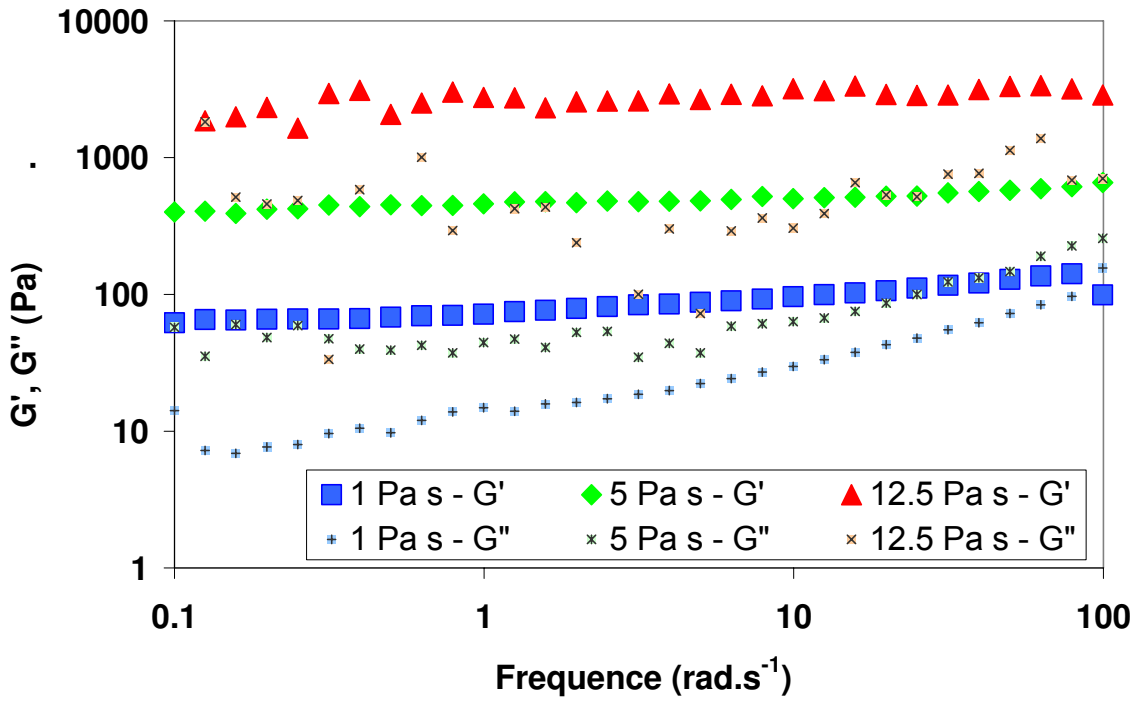


Figure 3.15 Variation du module élastique (G') et du module visqueux (G''), dans un balayage en fréquence pour des émulsions préparées avec les huiles de viscosité 1, 5 et 12,5 Pa.s, N= 300 rpm et Q_{eau}= 0,5 g.min^{-1}

3.6.3. Relations entre le module élastique des émulsions finales et les paramètres de procédé

La Figure 3.16 présente la variation du module élastique, G', avec les paramètres de procédé. Nous constatons une augmentation de la valeur moyenne du module élastique avec : l'augmentation de la fraction de phase dispersée (augmentation de la viscosité de la phase huileuse), l'augmentation de la vitesse d'agitation et l'augmentation du débit d'addition de phase interne.

Pour les émulsions préparées avec l'huile de viscosité 1 Pa.s, la valeur moyenne de G' augmente sensiblement avec le débit d'addition de phase interne et la vitesse d'agitation. Les émulsions préparées avec les huiles de viscosité 5 et 12,5 Pa.s sont beaucoup plus sensibles aux paramètres de procédé. Pour ces émulsions, la densité de puissance consommée lors de leur fabrication s'était avérée beaucoup plus importante. Les caractéristiques élastiques de ce type d'émulsion étant reliées à la taille moyenne des gouttes, nous pouvons facilement en déduire que les émulsions-gels fabriquées avec les huiles de 5 et 12,5 Pa.s ont de tailles moyennes de gouttes nettement plus petites que les émulsions-gels élaborées avec l'huile de 1 Pa.s.

Dans la littérature, la relation de Princen[112-115], relie le module élastique à l'inverse de la taille moyenne de gouttes. Cependant, récemment il a été montré que le module élastique était inversement proportionnel au carré de cette taille moyenne, en particulier lorsque la fraction volumique de la phase dispersée était particulièrement élevée[116]. Sans mesure fiable de la taille moyenne de gouttes des émulsions, il n'est pas possible de trancher et par voie de conséquence de déduire la taille moyenne des gouttes des émulsions préparées à partir de la mesure du module élastique G'. Ce point mériterait une étude approfondie.

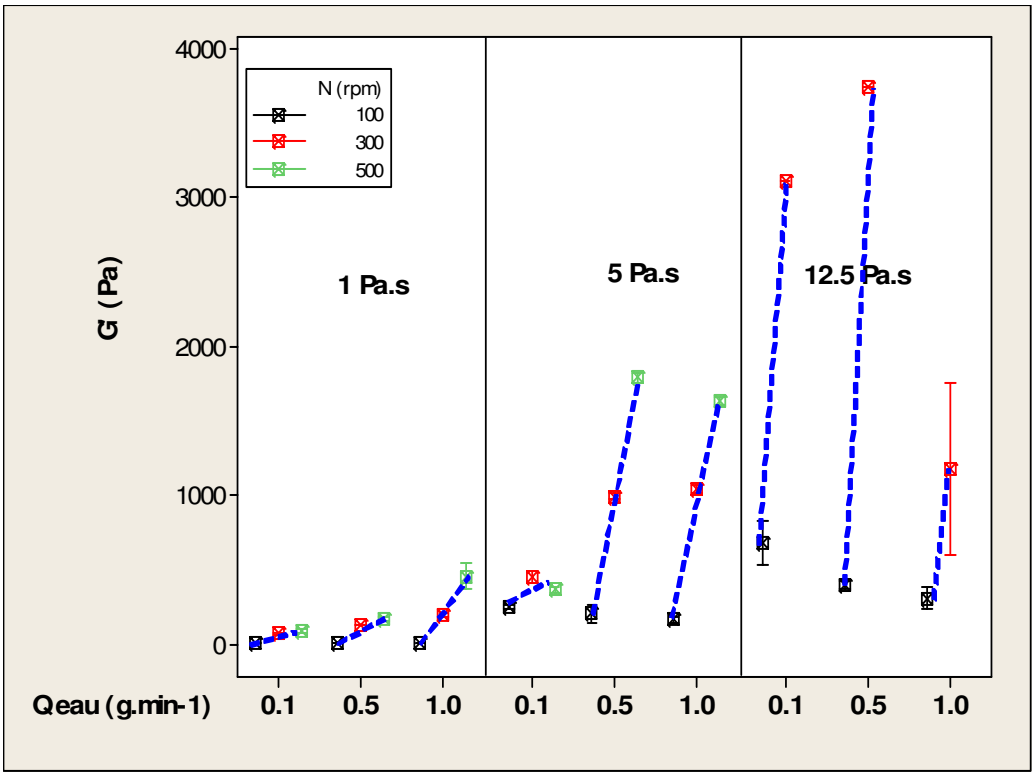


Figure 3.16 Evolution du module élastique (G') en fonction des paramètres de procédé, N (rpm) et Q_{eau} (g.min^{-1})

La Figure 3.17 illustre la relation entre le module élastique des émulsions-gels produites et la densité de puissance consommée pour les produire. Les méthodes conventionnelles rapportent une relation du type[117] :

$$G' \propto E_V^{0.6} \qquad \textbf{3-5}$$

où

G' module élastique [Pa]

E_V densité d'énergie [J.m^{-3}]

Le procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique s'avère donc à la fois moins consommateur et moins sensible à la dépense énergétique, en particulier pour les huiles de 1 et 5 Pa.s.

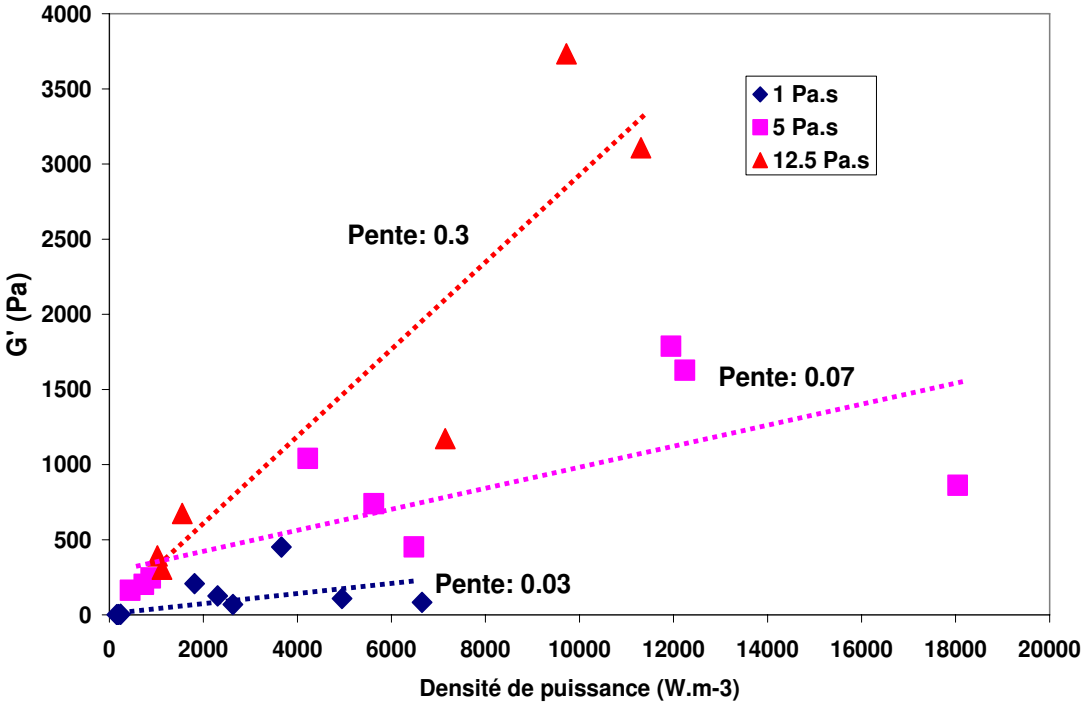


Figure 3.17 Module élastique, G', en fonction de la densité de puissance.

CONCLUSIONS

Au cours de ce chapitre nous avons pu apprécier les différentes interactions entre les paramètres de procédé et de formulation et leurs effets sur le point d'inversion de phase et les propriétés des émulsions finales. Nous avons pu constater, au travers des différentes analyses réalisées, que la viscosité de la phase huileuse contrôle le phénomène d'inversion de phase catastrophique (passage d'une émulsion E/H anormale à une émulsion H/E normale), et c'est le rapport de viscosités de phases qui détermine le point d'inversion de phase et donc la fraction de phase dispersée de l'émulsion résultante. Ceci est d'autant plus intéressant que les travaux de la littérature ont montré jusqu'à présent que ce sont les paramètres de procédé qui influent sur l'inversion plus que la viscosité. Nous avons constaté également l'effet de la viscosité sur la formation des émulsions multiples en cours de procédé, formation qui accélère le processus d'inversion.

A partir de l'établissement de la carte formulation - composition, un déplacement de la frontière d'inversion standard vers des fractions plus faibles a été mis en évidence lors de l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse. Cette frontière d'inversion est restée peu sensible aux changements de la concentration de surfactif et du type de mélange de surfactifs. Néanmoins, dans le cas de l'huile de viscosité 1 Pa.s, l'ajout d'un agent co-surfactif, le butan-2-ol, en modifiant les interactions moléculaires intergouttelettes, a permis de décaler la frontière d'inversion dans la zone B^-/A^- (E/H vers H/E) pour favoriser la formation d'une émulsion du type H/E à des fractions de phase dispersée plus faibles.

Les effets de la vitesse d'agitation et du débit d'addition de phase interne dépendent de la viscosité de l'huile. Pour l'huile la moins visqueuse, une vitesse d'agitation intermédiaire (300 rpm) est optimale. Au fur et à mesure que la viscosité du système augmente, une agitation plus lente permet une transmission plus efficace des contraintes de cisaillement. Le débit d'addition de phase interne est le paramètre qui a le plus d'influence sur le point d'inversion de phase, mais son effet s'atténue avec l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse. Pour l'huile de viscosité 1 Pa.s, chaque débit a conduit à un point d'inversion de phase (PIP) moyen statistiquement différent des autres. Ce n'est pas le cas pour les huiles plus visqueuses, où les intervalles de confiance des valeurs expérimentales se sont superposés entre eux, rendant plus difficile l'identification d'une différentiation concrète.

L'analyse de la consommation énergétique du procédé d'inversion de phase à partir du calcul de la densité de puissance a confirmé le caractère peu énergétique du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique. Une analyse simultanée des résultats obtenus à partir de l'influence de la vitesse d'agitation sur le point d'inversion de phase et de la consommation énergétique du procédé d'inversion, a permis de conclure que même si la vitesse n'a pas d'effet significatif sur le point d'inversion de phase, elle peut réduire la consommation énergétique du procédé, tout en garantissant l'obtention d'une émulsion homogène. Cette sélection des conditions « optimales » est d'autant plus intéressante lorsque la viscosité de l'huile augmente, car les différences entre les consommations énergétiques pour chaque vitesse sont assez représentatives,

avec une transmission de contraintes de cisaillement plus efficace pour des vitesses d'agitation plus faibles.

L'aboutissement de l'inversion de phase catastrophique est favorisé par l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse, car l''inversion se produit plus rapidement sans la formation d'émulsions supermultiples du type e/h/E/H. Pour le cas de l'huile siliconée de viscosité 1 Pa.s, les émulsions obtenues ne sont pas complètement inversées. L'ajout d'un agent co-surfactif comme le butan-2-ol, a permis de limiter la persistance des émulsions multiples à la fin du procédé et d'achever les processus d'inversion.

Les émulsions obtenues avec des huiles visqueuses par inversion de phase catastrophique ont un comportement rhéologique caractéristique des émulsions-gels, avec toutefois des différences sensibles lorsque ces émulsions-gels comportent des gouttes multiples.

Chapitre 4.

MECANISMES D'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE : EFFET DE LA VISCOSITE DE LA PHASE HUILEUSE SUR L'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE L'EMULSION

Un des objectifs de ce travail est l'étude du mécanisme d'inversion de phase catastrophique d'émulsions eau-dans-huile vers des émulsions huile-dans-eau, via des émulsions multiples, et en particulier l'influence de la viscosité de la phase huileuse sur l'obtention d'une inversion complète ou seulement partielle. Jusqu'à présent, les différents mécanismes d'inversion de phase proposés ont été établis suite à des interprétations du phénomène d'inversion de phase. En effet, la mise en évidence expérimentale de ce processus est rendue difficile car les émulsions multiples formées par la concurrence entre la morphologie dictée par la composition et celle prévue par la formulation sont extrêmement instables.

Dans notre travail, la différence de viscosité entre la phase huileuse et la phase aqueuse conduit à l'obtention de structures suffisamment stables pour être observées en microscopie optique, permettant ainsi le suivi de l'évolution de l'inversion.

Il s'agit dans ce chapitre de suivre l'évolution de la morphologie de l'émulsion lors du procédé d'inversion de phase catastrophique par addition de phase dispersée, en fonction des conditions de procédé et de formulation. Nous décrirons alors le mécanisme d'inversion à la vue des résultats expérimentaux. Nous ferons le point sur les différents mécanismes de fragmentation de la phase dispersée en régime visqueux et l'effet de la viscosité sur les phénomènes d'agrégation et de coalescence, phénomènes responsables de l'inversion de phase précoce ou tardive, et de la formation des émulsions multiples. Une analyse plus approfondie de chaque mécanisme sera également, exposée, de façon à comprendre l'influence particulière de chaque paramètre étudié sur le processus d'inversion.

La compréhension physique de l'inversion de phase catastrophique permet d'établir une approche théorique, permettant une modélisation et une interprétation basique du phénomène, susceptible d'être mise en œuvre lors d'applications industrielles précises[31, 89].

Lors du chapitre précédent, nous avons étudié l'influence des paramètres de procédé et de formulation sur le point d'inversion de phase (PIP) et sur les caractéristiques physico – chimiques des émulsions obtenues. En fonction de la viscosité de la phase huileuse, nous avons constaté que l'inversion de phase pouvait être complète ou partielle. Ce comportement n'a pas pu être expliqué entièrement à partir des informations relevées. C'est pourquoi nous avons réalisé un suivi au microscope optique de l'évolution de la morphologie de l'émulsion afin de proposer différents mécanismes d'inversion de phase catastrophique, tout en nous appuyant sur la littérature existante[20, 21, 27, 30, 31, 76, 109, 118-121].

L'inversion de phase catastrophique peut être déclenchée par l'addition continue de phase interne, procédé semi batch, ou par l'agitation continue d'un système anormal, procédé batch[20, 29, 30, 87]. La formation de structures intermédiaires, comme les émulsions multiples, permet dans le premier cas d'aboutir à une inversion de phase à des fractions de phase dispersée plus faibles que la fraction d'empilement critique et, dans le deuxième cas, de déplacer la ligne d'inversion standard de façon à achever l'inversion sans addition de phase interne[29, 87].

Dans le cas d'un procédé semi batch, le mécanisme d'inversion est le résultat d'interactions entre les paramètres de procédé et de formulation. La réponse du système face à ces interactions est indiquée par le point d'inversion de phase (PIP) (cf. paragraphe 1.4.4). Pour l'inversion d'une émulsion de la zone B^- vers la zone A^-, le mécanisme rapporté dans la littérature : E/H → h/E/H → H/E, décrit la formation d'émulsions multiples comme une étape intermédiaire avant l'inversion de phase catastrophique. Néanmoins, lorsque la viscosité de la phase huileuse augmente, il est possible de trouver aussi des émulsions multiples après l'inversion et d'observer alors un mécanisme du type : E/H → h/E/H → e/H/E → H/E[20, 31, 104, 121].

Les résultats observés dans notre système modèle peuvent être analysés en fonction de trois aspects : l'effet de la nature physico-chimique du système, le régime d'écoulement et la viscosité de la phase huileuse.

Il est important, à ce niveau, de préciser certains termes que nous utiliserons au cours de ce chapitre afin d'éviter toutes confusions. Les associations de gouttes dans le système fluide seront nommées « agglomérats » : en effet, ce sont des interactions de van der Waals, à caractère réversible, qui maintiennent les objets liés les uns aux autres. Lorsque ces associations sont composées d'un nombre élevé de gouttes, nous les appellerons « amas », et si ces amas ne sont pas

compacts, nous dirons qu'il s'agit d'amas de type fractal. Par rapport aux types des émulsions que nous allons trouver tout au long du procédé, nous ferons la différence entre trois types : 1) des émulsions simples, huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), 2) des émulsions multiples, à savoir des gouttes dispersées contenant des gouttelettes de phase continue, et 3) des émulsions multiples complexes ou supermultiples, c'est-à-dire des émulsions multiples, pour lesquelles les gouttelettes internes sont elles mêmes multiples.

4.1. Protocole Expérimental

L'émulsification par inversion de phase catastrophique est réalisée dans le rhéo-réacteur en procédé semi-batch. La phase aqueuse est ajoutée sous agitation, à un débit constant donné (0,1, 0,5 ou 1,0 $g.min^{-1}$) jusqu'à ce que le point d'inversion soit repéré par l'augmentation de la conductivité au-delà de 0,1 $mS.cm^{-1}$. L'agitation du système (100, 300 ou 500 rpm) est maintenue constante tout au long du procédé. La viscosité et la conductivité en ligne sont suivies à l'aide de la méthodologie Couette virtuel et d'une sonde de conductivité plongée dans le système, respectivement. Dans le système modèle, le système surfactif est composé d'un mélange d'Igepal CO720 et d'Igepal CO520, de HLB moyenne égale à 13. Une concentration de 5% en surfactif est présente dans chacune des phases dès le début du procédé. La phase huileuse, composée d'huile de silicone est testée à trois viscosités différentes : 1, 5 et 12,5 Pa.s. La phase aqueuse est une solution saline (NaCl 1% massique).

Le suivi en microscopie optique du mécanisme d'inversion de phase, avec les objectifs de grossissement de 20X et 100X, est effectué par des prélèvements ponctuels de l'émulsion. Ces prélèvements sont déposés soigneusement sur une lame porte-objet et sont ensuite recouverts avec une lamelle couvre-objet (Figure 4.1) Cette manipulation génère un écoulement de compression, ou « squeezing flow » entre les lames, permettant d'observer et de suivre les phénomènes d'agglomération et de coalescence au sein de l'émulsion. Dans cette expérience, compte tenu du fait que l'écoulement de compression est essentiellement généré par le poids extrêmement faible de la lamelle couvre-objet, l'écoulement entre la plaque et la lamelle peut être assimilé à un écoulement radial d'une part et, sur un intervalle de temps faible par rapport au temps total de la compression, à un écoulement pseudo-stationnaire d'autre part, où la déformation dominante est une déformation de cisaillement. En première approximation, il n'est pas irraisonnable de considérer que les sollicitations mécaniques engendrées reproduisent quelque peu ce qu'un élément de volume du système émulsionné subit sous l'effet de l'agitation (en régime laminaire) dans le rhéo-réacteur.

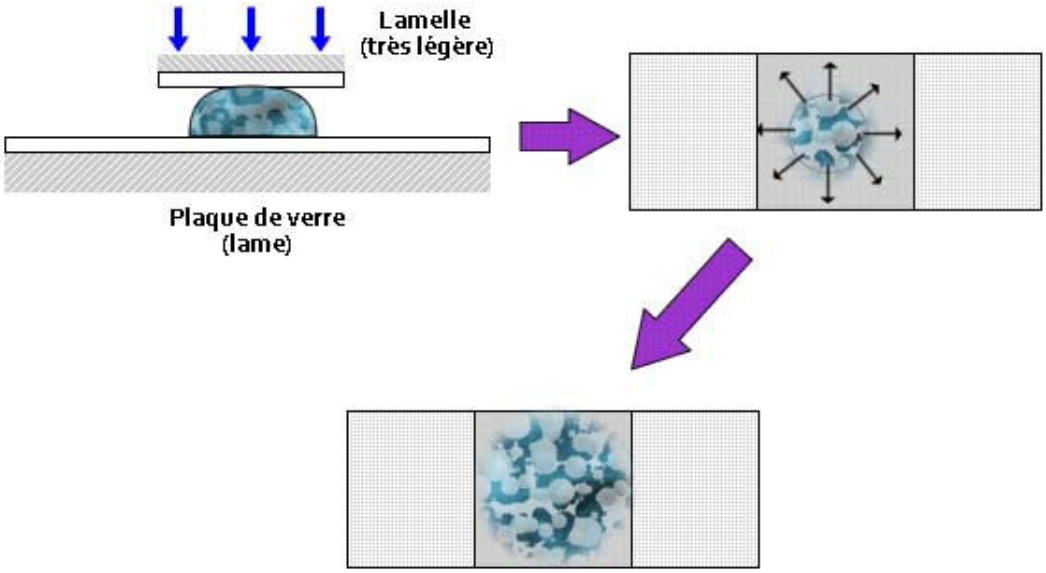


Figure 4.1. Ecoulement de compression ou « squeezing flow »

4.2. Mécanisme d'agglomération – coalescence

4.2.1. Influence du régime d'écoulement

L'établissement d'un régime d'écoulement résulte des interactions entre les contraintes mécaniques liées au mouvement du fluide. Ces contraintes, qui agissent pour réduire la taille des gouttes de la phase dispersée, perçoivent l'opposition au mouvement de la part de la phase interne avec une amplitude proportionnelle à la viscosité induite par le gradient de vitesse[46].

Les conditions de procédé et la viscosité de la phase huileuse permettent l'établissement d'un régime d'écoulement laminaire, adéquat pour l'obtention d'un mélange homogène sans une consommation d'énergie trop importante. Le nombre de Reynolds, Re, varie entre 0,1 et 15 tout au long du procédé[49].

Au fur et à mesure de l'augmentation de la fraction de phase dispersée, le système devient viscoélastique. Dans ces conditions, les forces visqueuses exercent un champ de pression autour des gouttes en les déformant en exerçant une pression opposée à la pression de Laplace[85, 122, 123]. Les gouttes s'étirent et s'amincissent pour acquérir une géométrie de type « filament ». Compte tenu de

l'effet Gibbs-Marangoni, il se développe à la surface des gouttes un gradient de concentration de surfactif. Quand le diamètre des filaments devient suffisamment petit, les perturbations tendent à fractionner les pointes, là où la tension interfaciale est devenue plus faible due à la mobilité réduite des molécules de surfactif[52, 124].

Dans ce mécanisme, la taille moyenne des gouttes de la dispersion diminue avec l'augmentation de la viscosité, puisque la contrainte de cisaillement (la contrainte visqueuse, dans ces conditions) est proportionnelle à la viscosité de l'émulsion. De plus, le nombre de gouttelettes filles, issues de la fragmentation de la phase interne, augmente largement avec la réduction du rapport de viscosités, R_v (le rapport de la viscosité de la phase dispersée à la viscosité de la phase continue) surtout dans la plage [10^{-2} vers 10^{-3}][48, 125].

4.2.2. Influence de la nature physico-chimique du système

Le haut poids moléculaire des huiles de silicone utilisées et le caractère non siliconé du surfactif empêchent la solubilisation du surfactif dans la phase huileuse et la formation de micelles[96]. Si le surfactif est présent à 5 % en poids dans chacune des phases, il se trouve initialement dans la phase huileuse sous forme d'une dispersion de gouttelettes dans l'huile.

Au début du procédé, l'huile de silicone (quasiment pure) coexiste avec des gouttelettes de surfactif dispersées, puis, lors de l'addition d'eau, le système présente deux types de phases dispersées dans l'huile : la phase aqueuse et le surfactif (Figure 4.2). Compte tenu de l'affinité du surfactif pour la phase aqueuse, les gouttelettes d'eau tendent à solubiliser rapidement le surfactif qui se trouve dans leur voisinage. Ce processus favorise une augmentation localisée de la concentration en surfactif dans la phase aqueuse, les gouttelettes d'eau variant leur concentration en surfactif de 10 à 80 % selon l'étape du procédé et la fraction à laquelle l'inversion de phase se produit. Cette condition induit une augmentation de la viscosité des films interfaciaux (les films qui recouvrent les gouttes de la phase dispersée) en ralentissant le phénomène de drainage, car le film devient plus rigide et résistant à la coalescence[125].

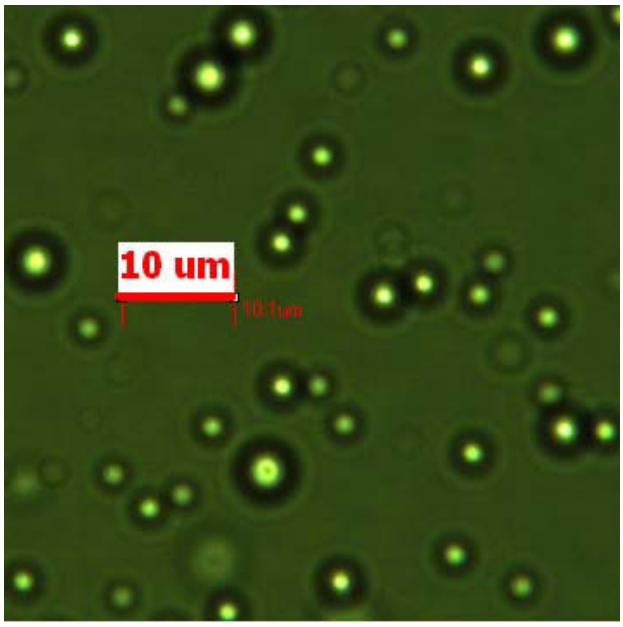


Figure 4.2 Dispersion du surfactif dans la phase huileuse
(huile de silicone + 5 % du mélange de surfactifs) - grossissement 100X

4.2.3. Description générale du mécanisme d'inversion observée

Cette description suivante est valable pour toutes les viscosités d'huile testées, mais les clichés microscopiques ont été pris pour une émulsion réalisée avec de l'huile de viscosité 1 Pa.s, à un débit d'addition de phase de 0.1 $g.min^{-1}$ et une vitesse d'agitation de 300 rpm.

Le mécanisme d'inversion de phase catastrophique est un procédé issu de la coalescence de la phase dispersée. Cette coalescence, quasi simultanée de toutes les gouttes, ne peut avoir lieu que lorsque la fraction de phase dispersée du système dépasse une valeur « critique » au-delà de laquelle le taux de coalescence est plus rapide que le taux de fragmentation de la phase dispersée. Cette valeur critique est une caractéristique du système et du type de régime d'écoulement, car la coalescence ne peut se produire que si le temps de contact entre les gouttes est supérieur au temps requis pour le drainage de la phase confinée entre les gouttes.

L'état d'empilement critique peut être atteint non seulement par l'augmentation de la fraction de phase dispersée lors de l'ajout de phase interne, mais aussi par la formation d'émulsions multiples qui, en encapsulant de la phase continue, conduisent à un gonflement de la phase dispersée apparente perçue par le système. Dans le cas d'un procédé d'inversion de phase catastrophique en mode semi-batch, les deux phénomènes peuvent se produire simultanément ou l'un d'entre eux peut dominer selon les conditions du procédé.

Au mécanisme d'encapsulation et de formation de gouttes multiples s'oppose l'échappement de la phase interne encapsulée. Ce processus a lieu lors du cisaillement de la goutte (Figure 4.3.a), ou lors de la coalescence de la gouttelette piégée avec la phase externe de la goutte qui la contient (Figure 4.3.b)[21, 80, 109, 121, 126].

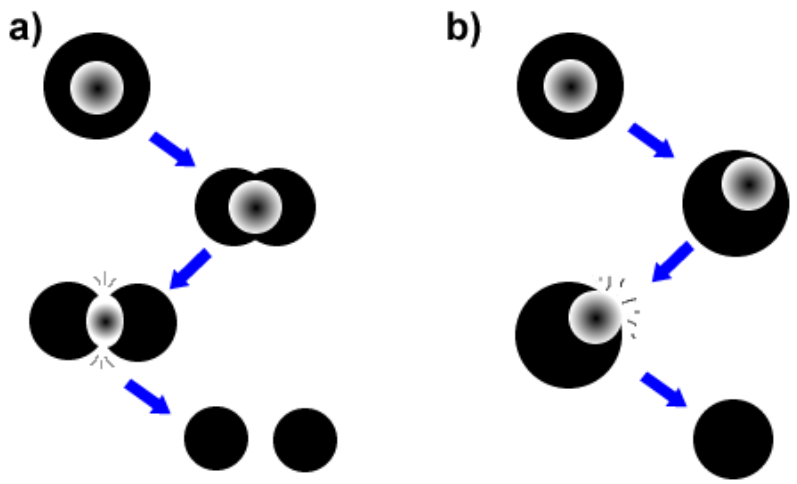


Figure 4.3 Mécanisme d'échappement des gouttes de la phase interne, a) par cisaillement, b) par coalescence

L'utilisation d'huiles visqueuses permet de mettre en évidence les différentes étapes qui se produisent au cours du mécanisme d'inversion. Dans la littérature, les différents travaux réalisés montrent l'effet de la formation de gouttes multiples sur le processus d'inversion de phase par l'augmentation de la fraction de phase dispersée apparente. Cependant, la description et la compréhension du processus de formation de ces gouttes restent encore peu développées.

Sur la base du suivi par microscopie optique du phénomène d'inversion de phase, nous proposons un mécanisme d'inclusion efficace simultané à un mécanisme d'échappement limité que nous nous proposons d'appeler « **mécanisme d'agglomération – coalescence** ».

Au début du procédé, le surfactif forme une dispersion dans la phase huileuse et la phase aqueuse ajoutée, en se dispersant, dissout le surfactif présent au voisinage des gouttes d'eau. Ce processus augmente la viscosité localisée du film interfacial des gouttes dispersées, car le rapport surfactif/eau peut être très important (égal à 8 en début de procédé). Au sein de cette émulsion très diluée, les collisions sont peu nombreuses et se produisent seulement par groupes de deux ou trois gouttes se trouvant à proximité les unes des autres (Figure 4.4). A cause du caractère laminaire du

régime d'agitation, ces collisions induisent une étape d'agglomération avant la coalescence (coagulation rapide de Smoluchowski).

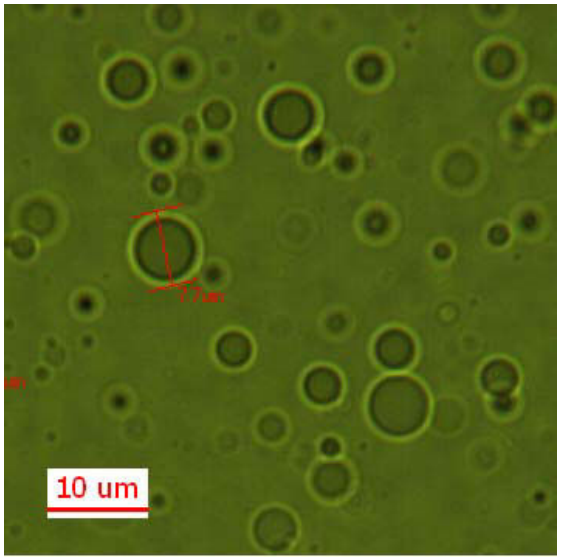


Figure 4.4 Collisions des gouttes à faible fraction de phase dispersée - grossissement 100X

Une augmentation de la viscosité du film interfacial et donc de sa résistance à la déformation, peut favoriser l'agglomération des gouttes lors des collisions sans qu'il y ait de coalescence ou fusion. En effet, la viscosité interfaciale s'oppose au phénomène de coalescence en rendant le drainage intergoutte plus difficile. Le drainage du film interfacial est affecté par l'amplitude et la durée des forces de collision. Dans une première approche, l'augmentation des forces de collision conduit à un drainage du film plus rapide. Cependant, l'augmentation de ces forces promeut également l'aplatissement de la goutte et l'accumulation localisée de pression qui conduit à la séparation des gouttes après qu'elles soient entrées en contact[125].

Au cours de l'étape d'agglomération, les gouttes qui rentrent en collision restent agglomérées les unes aux autres à cause des forces d'interaction intermoléculaire (cf. 1.1.2) (Figure 4.5)[35]. La formation de ces agglomérats soutient l'effet Marangoni, le drainage lent du film intergoutte et la coalescence a posteriori des gouttes[126]. Pendant ce processus, il y a possibilité d'encapsulation d'une faible quantité de phase continue à travers un mécanisme d'inclusion par bicollision décrit par Sajjadi *et Coll.*[27] (cf. paragraphe 1.4.4).

Le nombre et la fréquence des collisions entre les gouttes augmentent progressivement au fur et à mesure du procédé d'émulsification compte tenu de l'augmentation de la fraction de phase dispersée et de l'augmentation de la viscosité de l'émulsion. De plus, la formation d'agglomérats non-

sphériques augmente la probabilité de collision entre les gouttes[40]. Par conséquent, il en résulte la formation d'amas fractals peu compacts issus des collisions entre plusieurs gouttes (Figure 4.6). La coalescence de ces structures donne lieu également à la formation d'émulsions multiples par un processus de collision multiple décrit par Sajjadi *et Coll.*[27] (cf. paragraphe 1.4.4), où la phase continue, piégée dans les interstices de l'amas, devient la phase encapsulée lors de la coalescence de l'agglomérat.

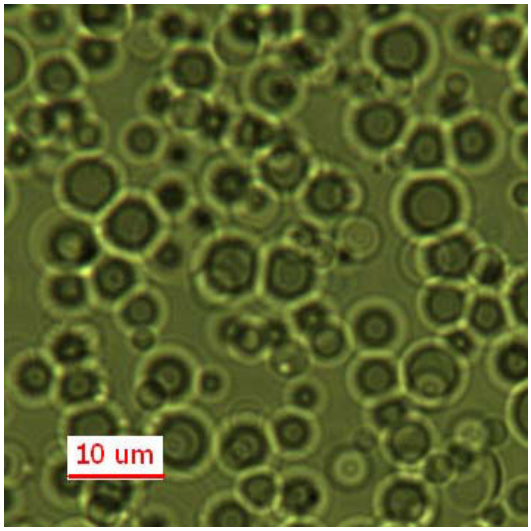


Figure 4.5 Agglomération des gouttes pendant le processus d'inversion de phase - grossissement 100X

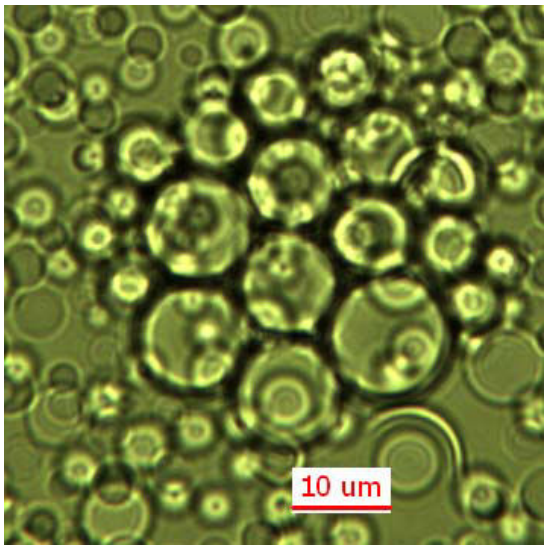


Figure 4.6 Formation d'amas - grossissement 100X

Ces agglomérats formés de gouttes simples et multiples grossissent mais atteignent une taille maximale, déterminée par le régime d'écoulement et le rapport de viscosités[46]. Au-delà de cette taille, les agglomérats sont détruits et les gouttes multiples sont fractionnées. Cette division des gouttes multiples donne lieu à des gouttes filles, présentant une concentration moyenne de gouttelettes internes similaire, mais il est possible que certaines soient plus remplies que d'autres. Bien qu'il soit possible que cette division induise la libération d'une partie de la phase encapsulée (cf. 1.4.4), la viscosité de la phase huileuse restreint ce phénomène. De plus, la phase aqueuse peut récupérer toute l'énergie de l'agitation et la phase huileuse encapsulée reste protégée du cisaillement externe.

La croissance du nombre de gouttes multiples, liée aussi à l'ajout de phase interne, induit une augmentation plus rapide de la fraction de phase dispersée apparente (Figure 4.7). Quand le système atteint une fraction d'empilement dite critique, l'inversion se déclenche là où la concentration de gouttes multiples est la plus importante. Sous l'effet de l'agitation, cette inversion localisée se propage à travers le milieu et la phase continue devient rapidement la phase dispersée (Figure 4.8).

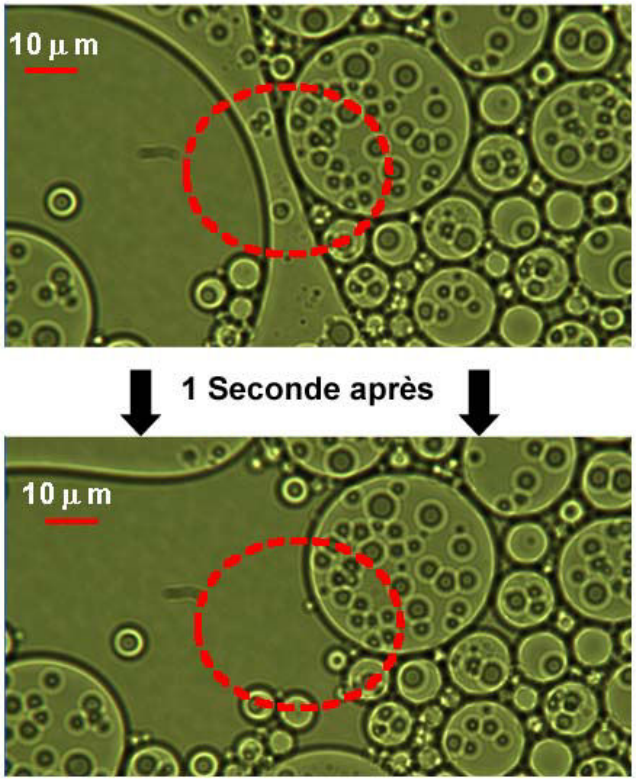


Figure 4.7 Formation des émulsions supermultiples - grossissement 100X

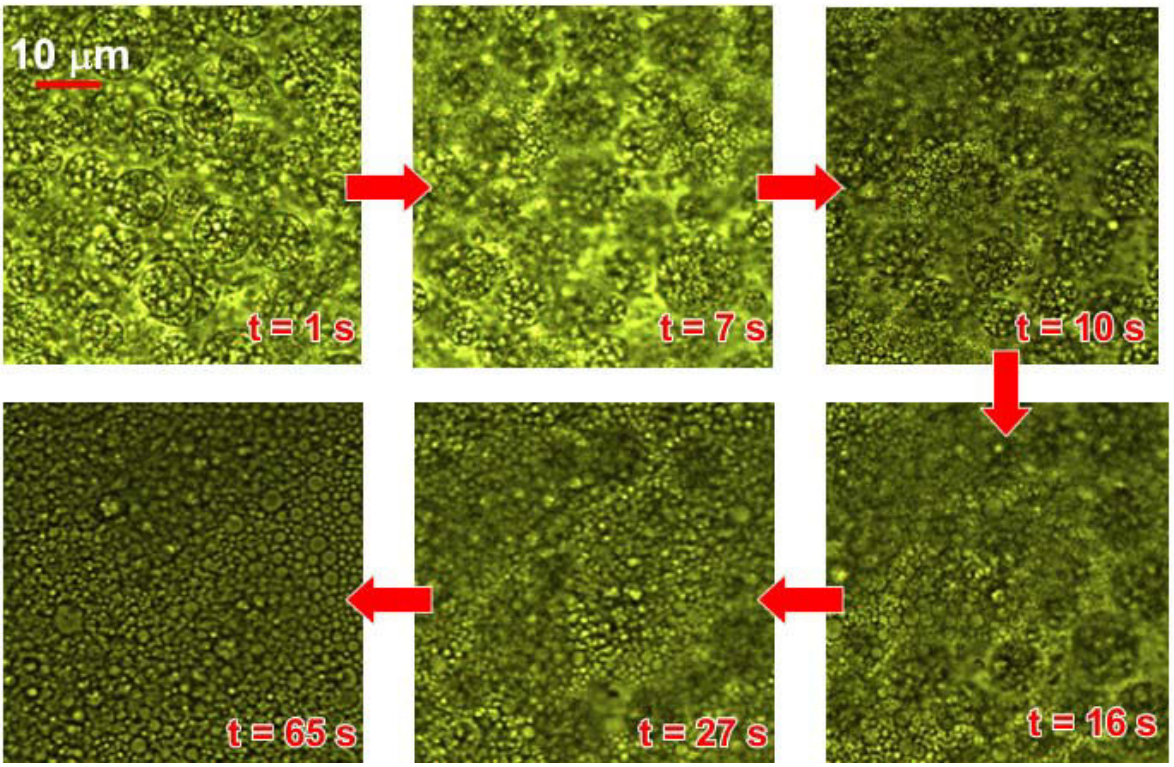


Figure 4.8 Inversion de phase catastrophique et propagation du phénomène (propagation, t=70 s) - grossissement 100X

4.3. Paramètres affectant le mécanisme d'inversion

4.3.1. Influence de la viscosité de la phase huileuse

Les phénomènes d'agglomération, coalescence et échappement des gouttes sont contrôlés par l'effet Gibbs-Maragoni et les processus hydrodynamiques propres au système. Parmi les paramètres qui caractérisent ces processus, la viscosité de la phase continue et le rapport de viscosités sont les variables les plus influentes sur la vitesse de drainage du film interfacial[20, 82, 126]. En effet, une augmentation de la viscosité de la phase continue induit une immobilisation partielle de l'interface goutte-liquide, réduisant la vitesse de drainage du film interfacial et augmentant ainsi sa résistance[32, 125].

4.3.1.1. Cas des huiles de silicones de viscosités de 5 et 12.5 Pa.s

Nous avons vu au cours du précédent chapitre que lors de l'utilisation des huiles de viscosités de 5 et 12,5 Pa.s, il était possible d'obtenir des émulsions H/E très concentrées, c'est-à-dire à plus de 90% en poids de phase dispersée, par inversion de phase catastrophique d'émulsions E/H

diluées (environ 10% de phase aqueuse). De plus, l'établissement d'un régime laminaire avec les conditions d'agitation utilisées permet d'avoir un procédé de très faible consommation énergétique.

La viscosité élevée de la phase huileuse (la phase continue au début du procédé) augmente les cisaillements résultants des contraintes visqueuses et permet d'obtenir une dispersion fine de la phase dispersée (phase aqueuse ajoutée). Cette dispersion, composée au début du procédé d'un grand nombre de gouttes de surfactif et de gouttes d'eau (ces dernières solubilisant rapidement les gouttes de surfactif) constitue le début du processus d'inversion. Puis, compte tenu de l'augmentation du nombre de gouttes dispersées, les phénomènes de coalescence entre paires de gouttes (éventuellement multiples) peuvent apparaître.

La rigidité du film interfacial et la distribution du surfactif à l'interface des gouttes, lors de la collision d'une paire de gouttes, permet d'obtenir la formation d'une zone en forme de fossette appelée « dimple » entre les interfaces (cf. paragraphe 1.1.3.5), qui encapsule la phase continue comme phase dispersée pendant la coalescence de l'agglomérat. Le volume de phase piégée par ce mécanisme reste peu important par rapport au volume des gouttes. Dans la Figure 4.9, nous pouvons observer la collision de deux gouttes multiples, où la plus petite, celle qui possède la plus forte pression, déverse son contenu dans la plus grande. La gouttelette de phase huileuse piégée contribue pour la même occasion à augmenter le contenu de gouttelettes encapsulées dans la goutte réceptrice.

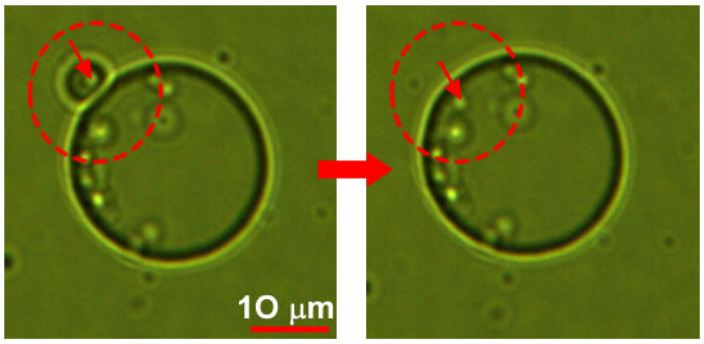


Figure 4.9 Collision entre paire de gouttes multiples - grossissement 100X

L'addition en continu de phase aqueuse augmente le nombre de gouttes dispersées et, par conséquent, la probabilité de rencontres et de collisions. La Figure 4.10 illustre cela et montre, également, le caractère multiple des gouttes obtenues pendant la progression du processus d'inversion. Nous pouvons clairement voir des gouttes de taille d'environ 10 micromètres, remplies de fines gouttelettes de phase continue, provenant du mécanisme d'inclusion décrit dans le paragraphe précédent (Figure 4.10.a). Il est possible de noter aussi, le début de la formation d'agglomérats (Figure 4.10.b).

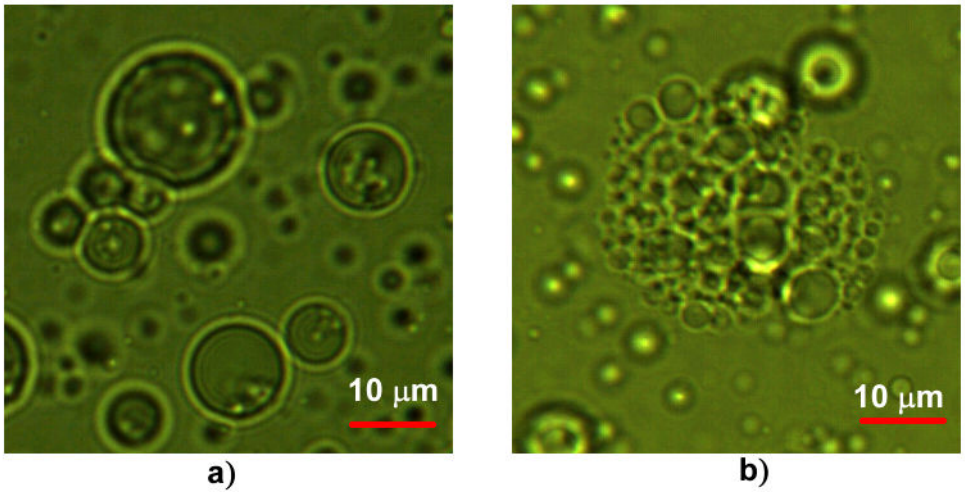


Figure 4.10 Formation des agglomérats pendant le processus d'inversion,
a) gouttes multiples, b) agglomérat de gouttes - grossissement 100X

Sous l'effet de l'agitation, ces agglomérats coalescent et encapsulent de la phase dispersée sous forme de gouttelettes. La persistance de ces agglomérats (pour lesquels le système surfactif devrait favoriser la coalescence plutôt que la floculation) peut être justifiée par l'effet d'un transfert de matière de surfactif incomplet, comme conséquence de la viscosité de la phase huileuse. Ainsi, il semblerait que les films intergouttes doivent être soumis à un effort ou à une déformation pour se rompre, même s'ils correspondent à une formulation défavorable. Nous retrouvons donc, au fur et à mesure que le processus avance, des gouttes multiples de plus en plus remplies (Figure 4.11). Si le mécanisme d'inclusion par bicollision est toujours présent, l'incorporation par collision (multiple) entre plus de deux gouttes à la fois est de plus en plus probable.

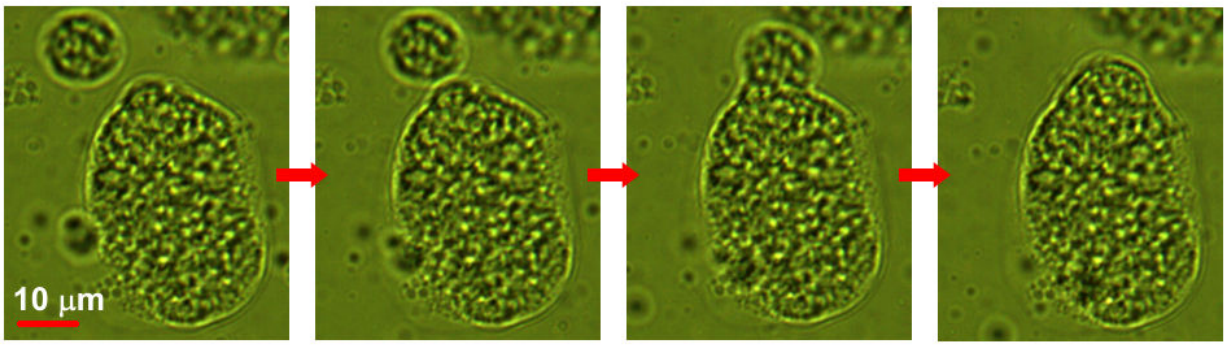


Figure 4.11 Concentration des gouttes multiples - grossissement 100X

Ces gouttes multiples deviennent par la suite tellement concentrées que la tension interfaciale du système ne permet plus l'obtention d'objets sphériques (Figure 4.12). Cette condition favorise la formation de corps non-sphériques de forme irrégulière, qui augmentent la probabilité de rencontre et de collision. Comme résultat, nous avons observé que la cinétique de coalescence est nettement accélérée, car toutes les collisions deviennent efficaces et le système peut donc former de

gros amas de gouttes multiples (zones d'émulsion du type H/E, c'est-à-dire zones où l'inversion s'est produite) (Figure 4.13).

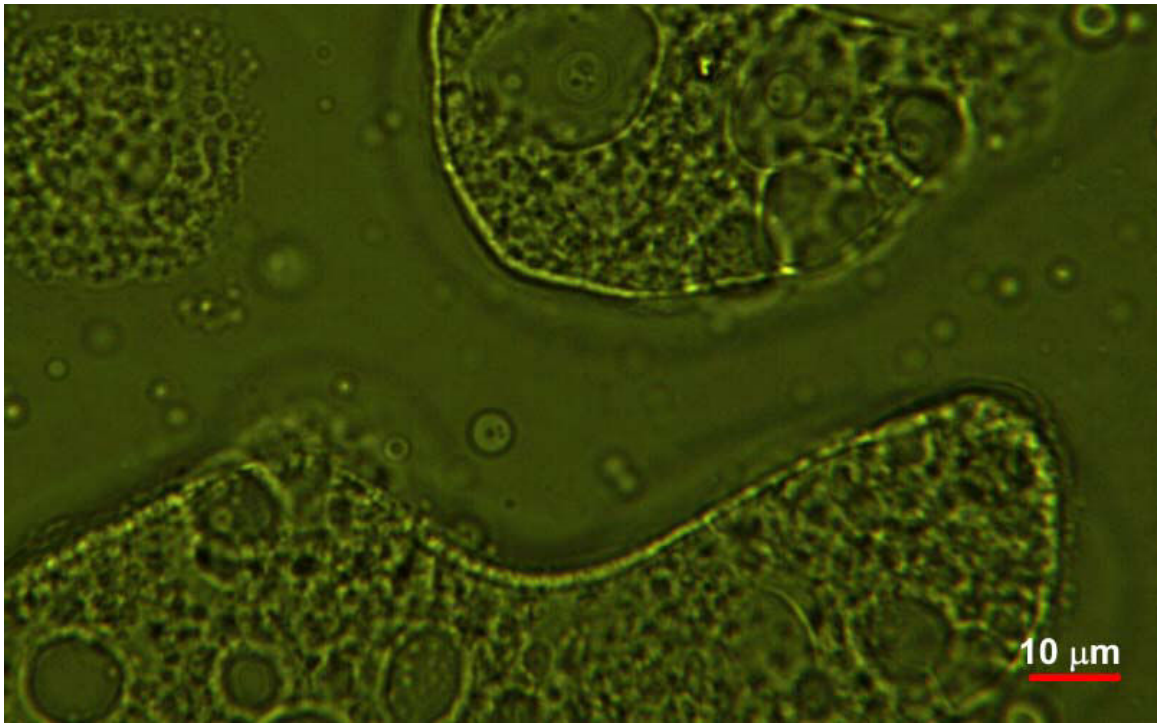


Figure 4.12 Formation de corps asymétriques - grossissement 100X

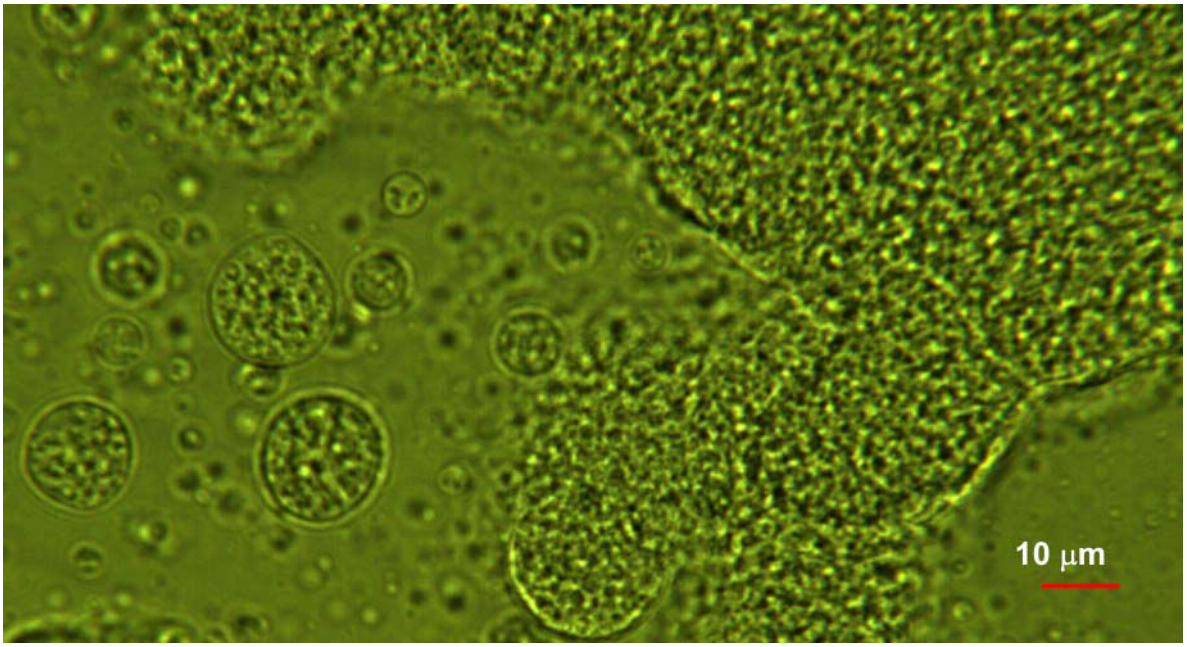


Figure 4.13 Formation d'amas de gouttes multiples - grossissement 100X

Ces corps irréguliers, que nous appelons amas, construisent un réseau microscopique dans l'ensemble du système. Ce réseau est composé par des gouttes multiples sous forme d'agglomérats

qui, sous l'effet d'un drainage lent de leur film interfacial, finissent par coalescer avec les agglomérats voisins. L'addition de phase aqueuse et la réduction de la circulation à l'intérieur du milieu favorisent la courbure de type H/E, par l'augmentation localisée de la fraction de phase dispersée, et par conséquent, l'inversion est déclenchée à l'intérieur de ces amas pour être ensuite propagée dans l'ensemble du système à travers le réseau établi. Ce dernier point est un élément clé dans le processus de compréhension du mécanisme d'inversion car, jusqu'à présent, le phénomène a été décrit généralement comme un phénomène instantané et non comme un événement qui se propage de façon graduelle. Cette observation est en accord avec d'autres travaux comme ceux de Liu *et Coll.*[121], qui ont mis en évidence la propagation de l'inversion dans un système composé de liquides immiscibles en l'absence de surfactif. Les clichés de la Figure 4.14 résument l'évolution de l'émulsion au cours du processus et la Figure 4.15 l'illustre de façon schématique.

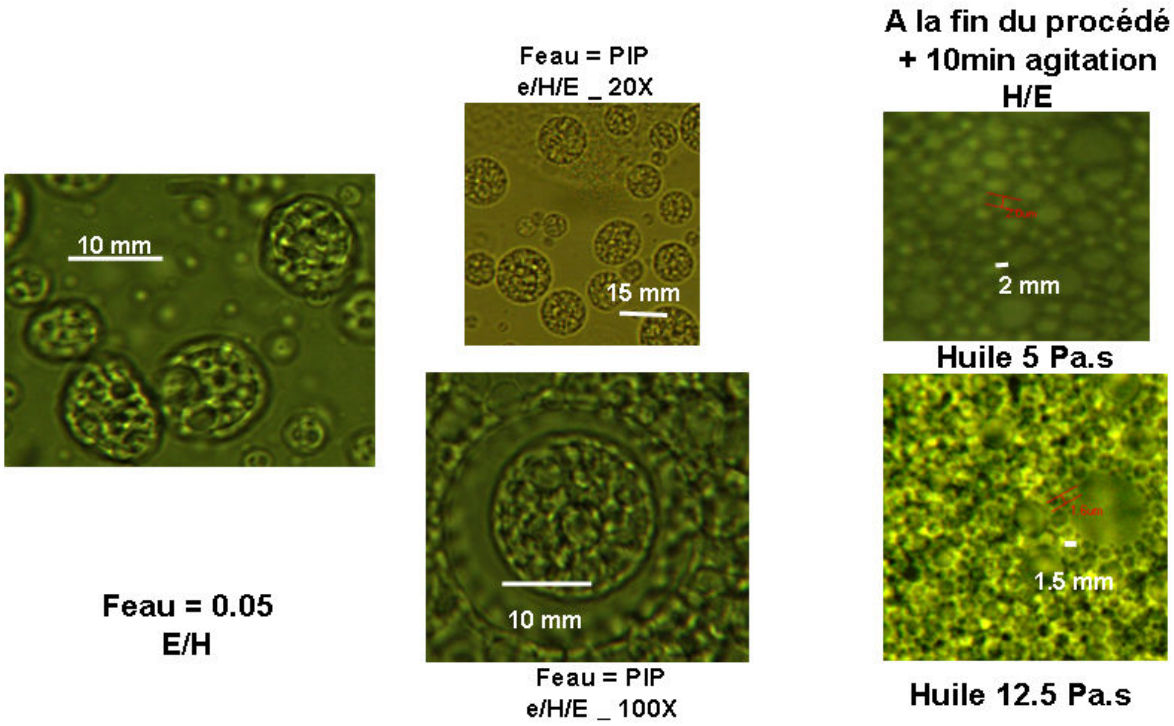


Figure 4.14 Evolution de la morphologie de l'émulsion
pour une huile de 5 ou 12 Pa.s pendant le processus d'inversion de phase

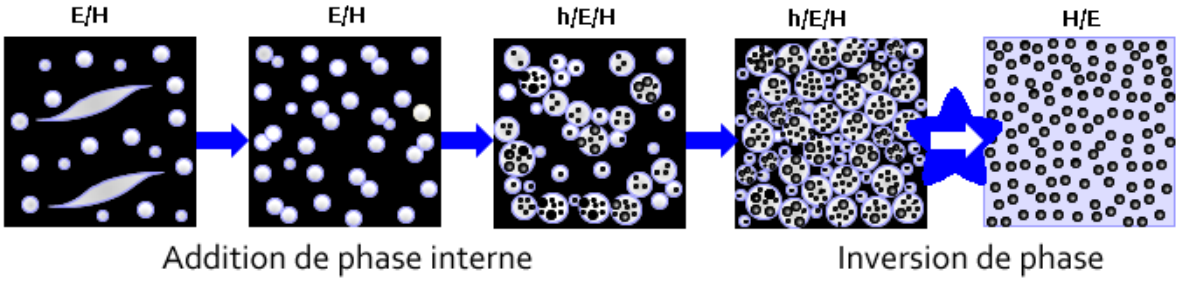


Figure 4.15 Représentation schématique du mécanisme d'inversion
pour une huile de viscosité égale à 5 ou 12 Pa.s

4.3.1.2. Cas de l'huile de silicone de viscosité 1 Pa.s

Nous avons constaté, au cours de nos expériences, que le processus d'inversion était d'autant plus rapide que la viscosité de la phase huileuse était élevée. A partir de nos observations, nous avons attribué ce comportement à l'efficacité du système pour former des gouttes multiples concentrées et pour créer des réseaux intergouttes qui induisent le déclenchement de l'inversion. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons analyser les mécanismes d'inversion dans le cas d'une huile de silicone présentant une viscosité moins élevée, mais toujours considérée comme une huile visqueuse.

L'influence de la viscosité de la phase huileuse sur le milieu peut être soulignée à travers deux facteurs : les contraintes de cisaillement en régime laminaire et la réduction de la mobilité des gouttes dans le milieu. Donc, dans un système moins visqueux, les premières différences observées seront : une taille moyenne de goutte plus grande et une distribution de taille de gouttes plus étalée, ainsi qu'une mobilité de la phase dispersée plus importante, mais tout en limitant le phénomène d'échappement.

Le système, au début du procédé, est composé également d'une dispersion de surfactif dans la phase huileuse. Cependant, l'étape de solubilisation de cette dispersion est moins favorable dans ces conditions, en raison d'un nombre moindre de gouttes (puisque plus grandes) qui ralentit le mécanisme[40]. Par conséquent, il est nécessaire d'ajouter une quantité plus importante de phase dispersée pour induire les collisions dans le milieu.

Le régime d'agitation laminaire conduit à des collisions douces, moins énergétiques, avec moins de rebondissements[125]. Néanmoins, si le temps de contact entre les gouttes n'est pas suffisant pour l'établissement d'interactions, les gouttes peuvent se séparer. Nous avons choisi de nommer ces structures « agglomérats intermédiaires ». Il s'agit d'une forme de flocs présentant une certaine déformation et une forte résistance des films intergouttes (Figure 4.16).

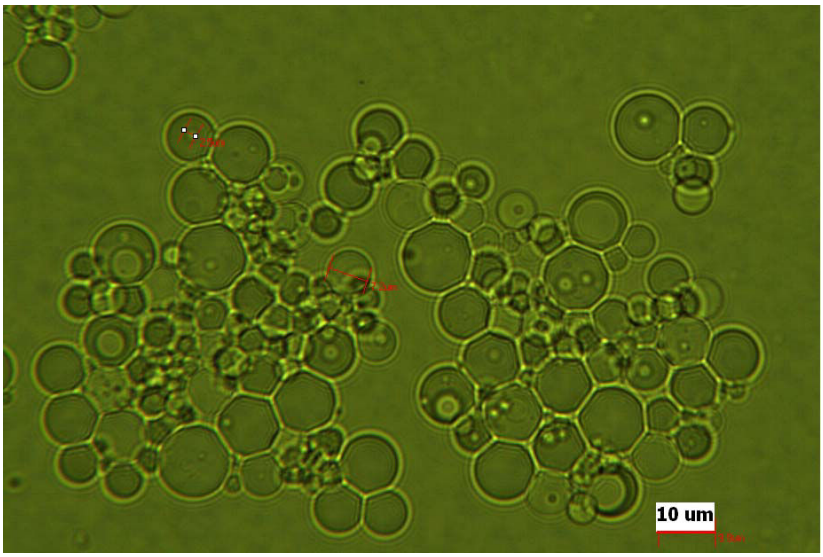


Figure 4.16 Formation d'agglomérats intermédiaires

L'inclusion de phase interne au cours du processus de bicollision est moins importante dans ces conditions (Figure 4.17), car le drainage du film interfacial est plus rapide que celui trouvé dans le cas des huiles plus visqueuses. Il se forme, malgré tout, des gouttes multiples, présentant une distribution de taille étalée, ainsi que des gouttes multiples supermultiples, si la collision se produit entre gouttes déjà multiples (Figure 4.18). La formation des émulsions multiples se produit de façon localisée en différents points du milieu (Figure 4.19)

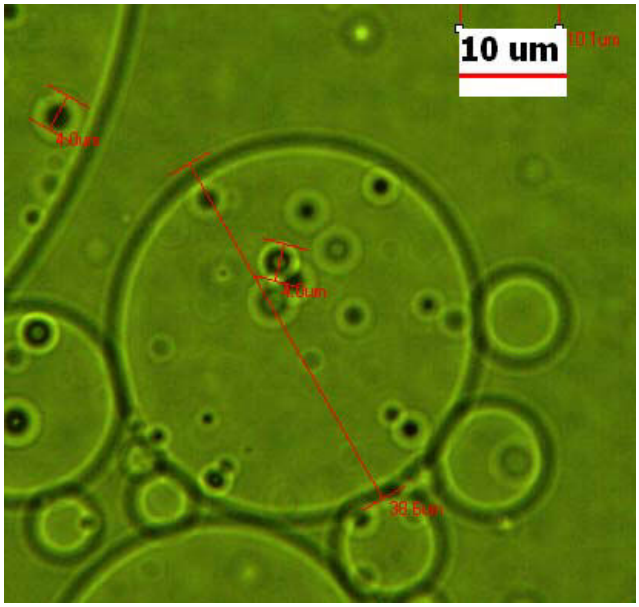


Figure 4.17 Inclusion de phase continue par bicollision – Cas de l'huile de 1 Pa.s - grossissement 100X

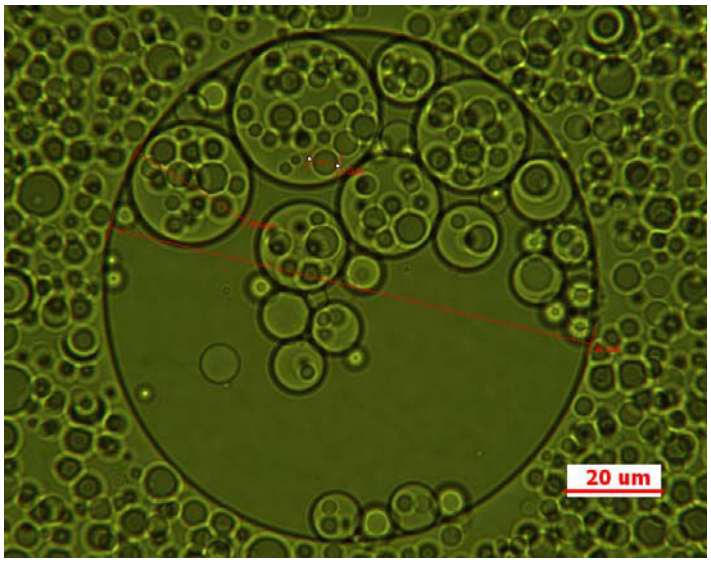


Figure 4.18 Formation des émulsions multiples complexes (super multiples) - grossissement 100X

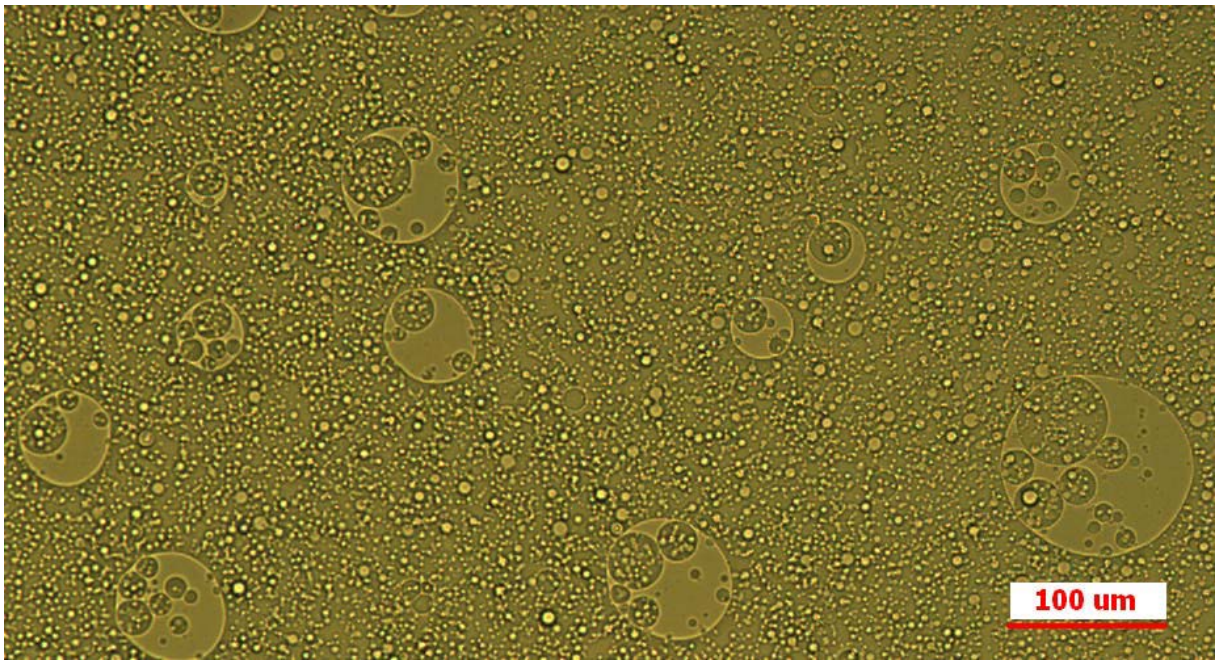


Figure 4.19 Formation localisée d'émulsions multiples localisées au sein du milieu - grossissement 20X

Sous l'effet de l'agitation, les gouttes multiples grossissent, mais atteignent une taille maximale (établie par le nombre capillaire critique[46], cf. paragraphe 1.2), à laquelle elles sont fragmentées.

Les gouttes multiples, qui grandissent de plus en plus, sont relativement peu concentrées et leurs surfaces, peu courbées, sont facilement déformables[25, 27]. L'effet de la formulation favorise un type d'inclusion du type « engloutissement », où une grande goutte déformée par effet de l'agitation, peut « engloutir » une autre goutte plus petite dans son voisinage (Figure 4.20)[121]

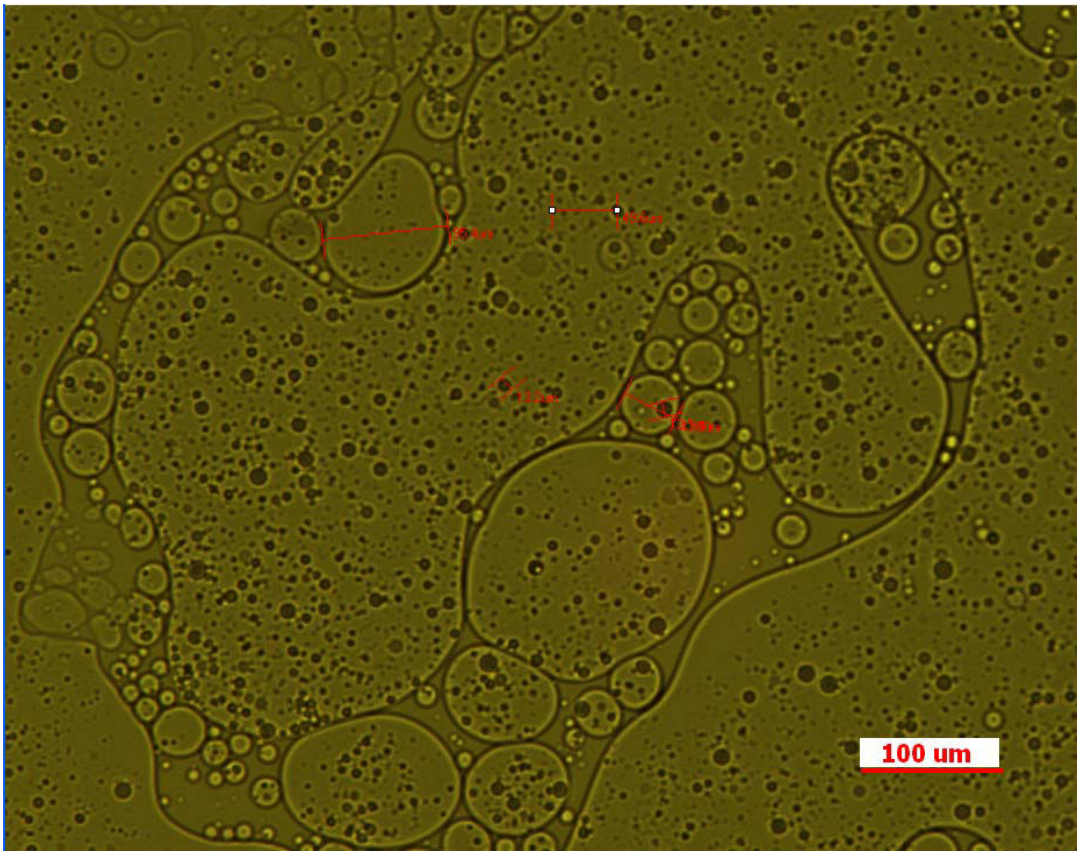


Figure 4.20 Inclusion par engloutissement - grossissement 20X

Au voisinage de la fraction d'empilement critique, la probabilité de contact entre les gouttes devient si importante que les gouttes multiples sont des germes pour la propagation de l'inversion (Figure 4.21). Le système, présentant une morphologie du type e/h/E/H avant l'inversion, évolue en une émulsion multiple du type e/H/E après celle-ci. Au cours du phénomène d'inversion, le film le plus externe des gouttes participe au processus et les conditions d'agitation ne permettent pas de détruire les structures résultantes. De plus, la viscosité de la phase huileuse stabilise ces émulsions du type e/H/E avec un effet plus important que celui de la formulation qui ne devrait conduire qu'à des émulsions simples H/E (Figure 4.22). La Figure 4.23 montre l'évolution de l'émulsion pendant le procédé d'émulsification et la Figure 4.24 schématise cette évolution.

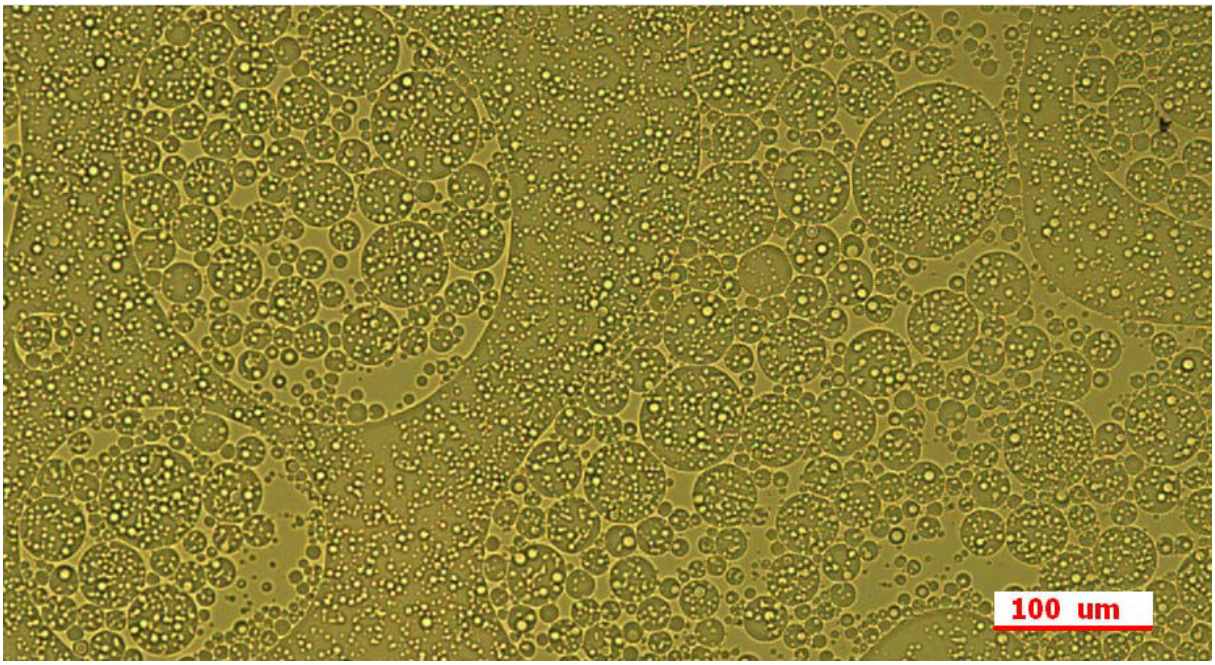


Figure 4.21 Propagation du phénomène d'inversion à travers le milieu - cas d'une huile de 1 Pa.s - grossissement 20X

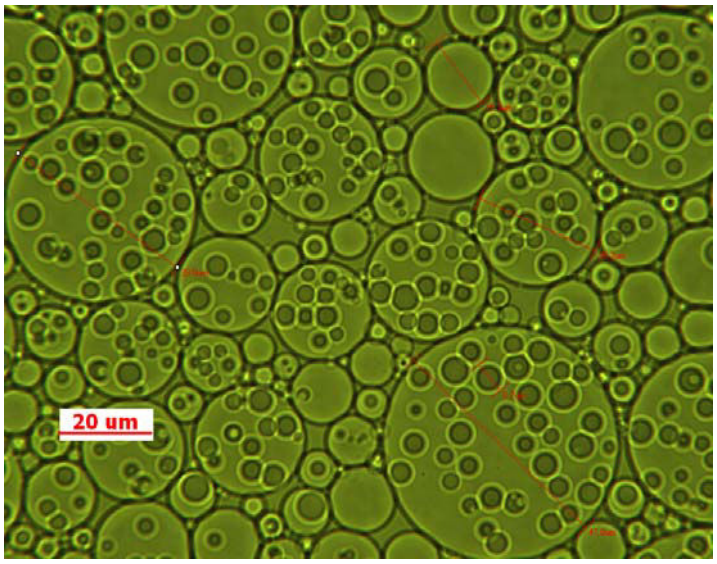


Figure 4.22 Emulsion multiple du type e/H/E, après l'inversion - grossissement 100X

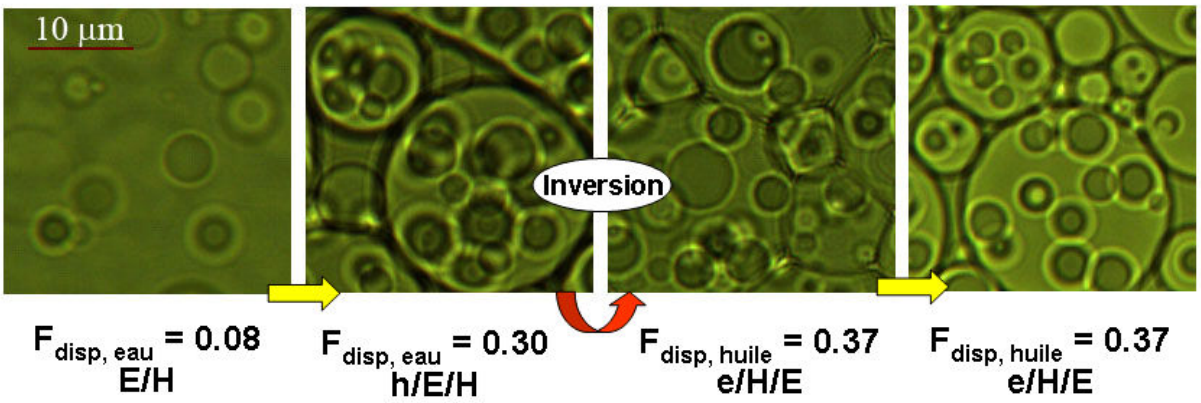


Figure 4.23 Evolution de la morphologie de l'émulsion
pour une huile de 1 Pa.s pendant le procédé d'inversion de phase

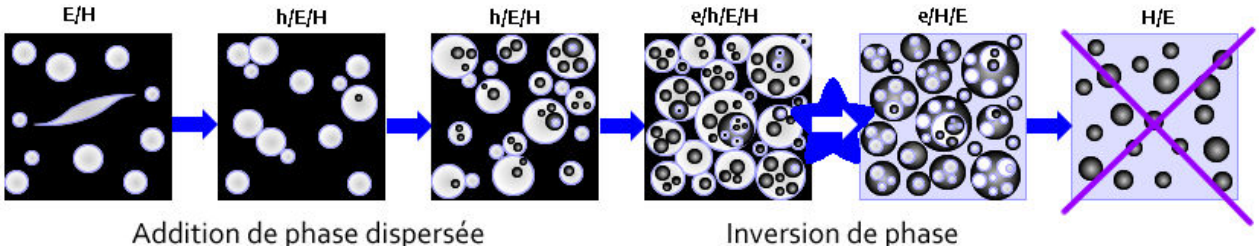


Figure 4.24 Représentation schématique du mécanisme d'inversion - huile de viscosité 1 Pa.s

4.3.2. Influence de la vitesse d'agitation – cas particulière d'une faible agitation pour l'huile de silicone de 1 Pa.s

La qualité d'une agitation peut être jugée par le niveau d'homogénéité au sein du système et la qualité d'une émulsion par la taille de gouttes de la phase dispersée. Dans les expériences réalisées, nous avons trouvé qu'une vitesse de 100 rpm était adéquate pour l'agitation des huiles de 5 ou 12,5 Pa.s, mais pas pour celle de l'huile de 1 Pa.s, où nous avons obtenu un système très hétérogène. En effet, à cette viscosité, l'émulsion était composée de gouttes visibles à l'œil nu pendant tout le procédé, mais nous avons, néanmoins, observé une inversion de phase.

Ce cas particulier est probablement la conséquence d'un système où les conditions d'agitation ne permettent pas la formation de corps sphériques et où la distribution de tailles de gouttes est étalée sur plusieurs ordres de grandeurs. L'inversion dans ces conditions résulte d'un mécanisme de bicollision[27]. Les gouttes, compte tenu de leurs tailles, ont une surface qui peut être considérée comme plane localement et où la présence d'un gradient de concentration de surfactif s'avère important. Cette condition permet l'encapsulation de phase continue par la formation de zones

concaves et convexes dans le film, lors du rapprochement et de la coalescence entre les gouttes. Ceci conduit à la formation d'émulsions multiples remplies de petites gouttes (Figure 4.25).

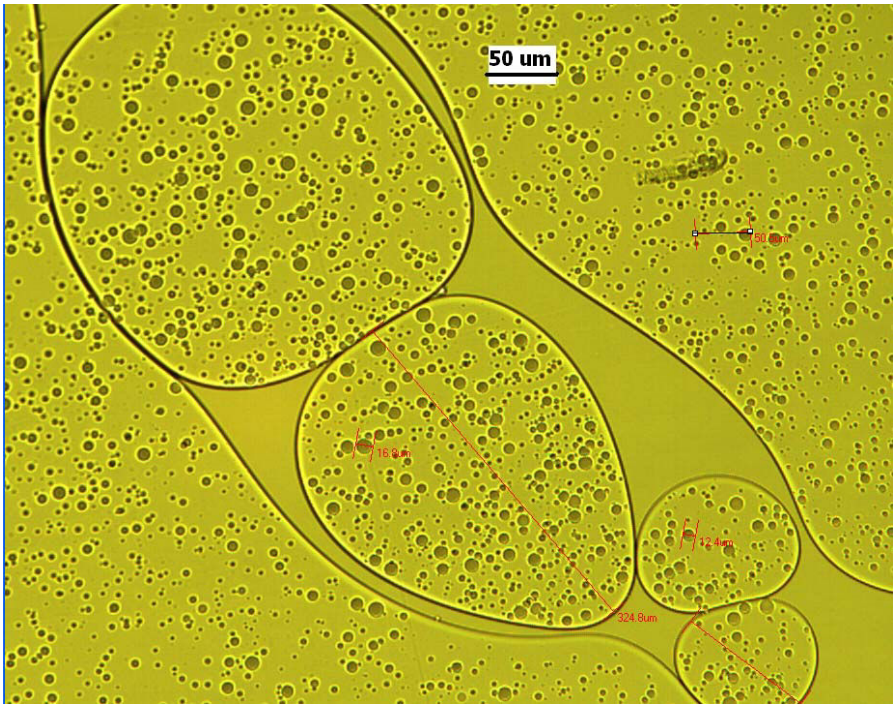


Figure 4.25 Gouttes multiples caractéristiques d'un système sous faible agitation - grossissement 20X

Etant donné que l'agitation ne limite pas la taille des gouttes et que les courbures sont faciles à déformer, les gouttes s'étalent dans l'ensemble du milieu, favorisant leur coalescence et propageant les zones d'inversion (Figure 4.26).

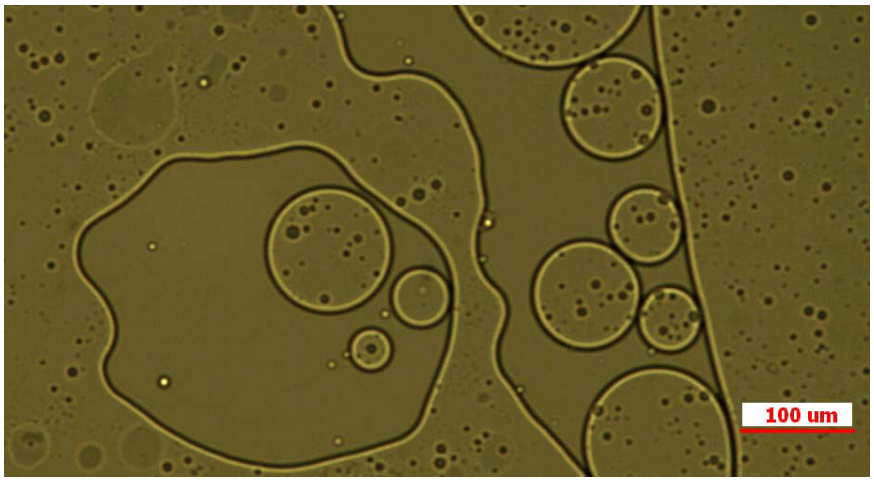


Figure 4.26 Propagation de l'inversion dans un système peu agité - grossissement 20X

Après l'inversion, l'émulsion résultante est toujours multiple, mais avec une taille moyenne de goutte plus élevée et une distribution de tailles de gouttes plus étalée que pour des vitesses

d'agitation plus élevées, probablement en raison du fait que le faible cisaillement du système est incapable de réduire la taille de gouttes de l'émulsion résultante (Figure 4.27).

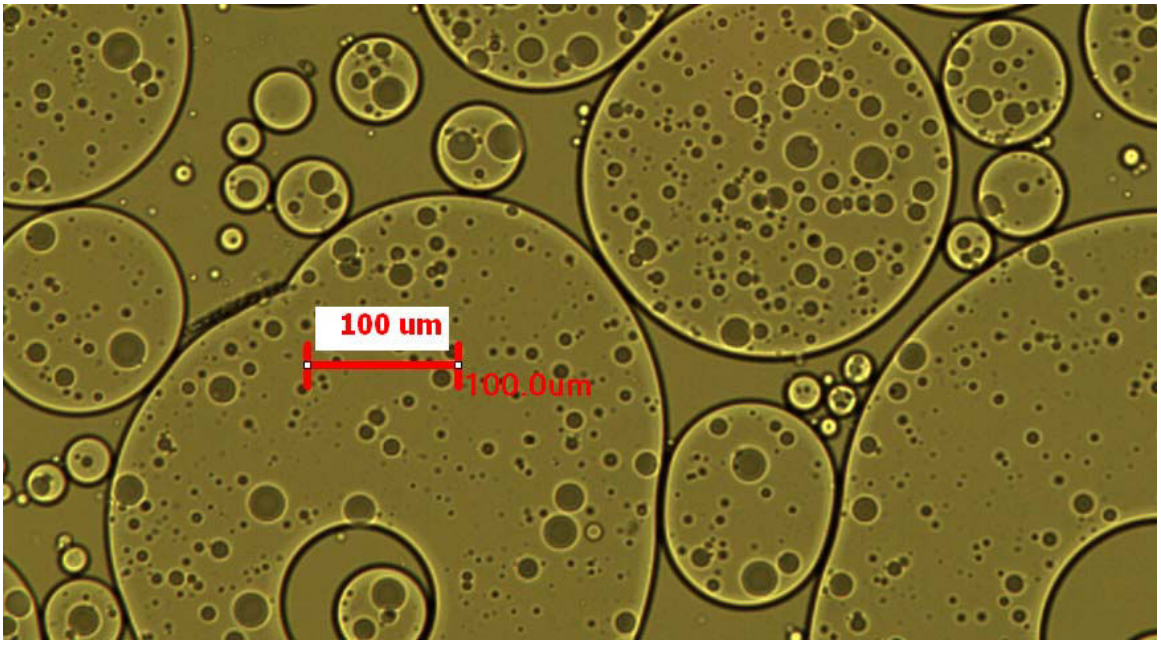


Figure 4.27 Emulsion après l'inversion dans un système peu agité - grossissement 20X

4.3.3. Influence de la concentration et de la composition du système surfactif

Comme nous venons de le décrire, nous n'avons pas pu obtenir, dans le cas de l'huile de viscosité 1 Pa.s, d'émulsions H/E simples après l'inversion, avec les conditions de procédé et de formulation utilisées. Afin de déstabiliser les émulsions e/H/E obtenues, nous avons décidé de modifier le système surfactif.

4.3.3.1. Influence de la concentration en surfactif

Pour évaluer l'influence de la concentration en surfactif, nous avons réduit la concentration de 5% à 2% massique. Les résultats obtenus ne montrent pas de différence ni dans l'évolution de la morphologie, ni sur le point d'inversion de phase. Ceci peut être dû au fait que c'est la viscosité de la phase huileuse qui domine sur la vitesse de drainage des films interfaciaux.

Guérin, G., a établi un diagramme ternaire pour une formulation similaire (eau, huile de silicone, surfactif non ionique) (Figure 4.28)[96]. Dans ce diagramme, la frontière d'inversion, représentée par une ligne noire, sépare les zones de formulation où l'inversion n'est pas possible. De plus, une taille de gouttes finale de l'émulsion est indiquée pour chaque formulation évaluée dans les régions où il est possible de trouver une inversion de phase. La ligne d'inversion ne présente pas de changements significatifs quand le rapport eau / surfactif est plus petit que 90/10, mais lorsqu'il

dépasse cette limite, l'inversion se produit à des fractions de phase aqueuse plus élevées. Ce comportement peut être attribué, à nouveau, à la faible interaction entre le surfactif et la phase huileuse. Si la concentration en surfactif diminue, l'effet de la formulation est réduit et il est nécessaire d'ajouter plus de phase dispersée pour s'opposer au type d'émulsion imposé par la composition. Toutefois, nous pouvons constater que cette ligne d'inversion n'évolue pas pour les concentrations que nous avons testées, 2 et 5% en masse de surfactif sur le total de la masse de l'émulsion, mais qu'une réduction plus importante de la concentration de surfactif pourrait peut être déplacer le point d'inversion de phase vers des fractions plus élevées de phase aqueuse pour réduire l'effet de la composition.

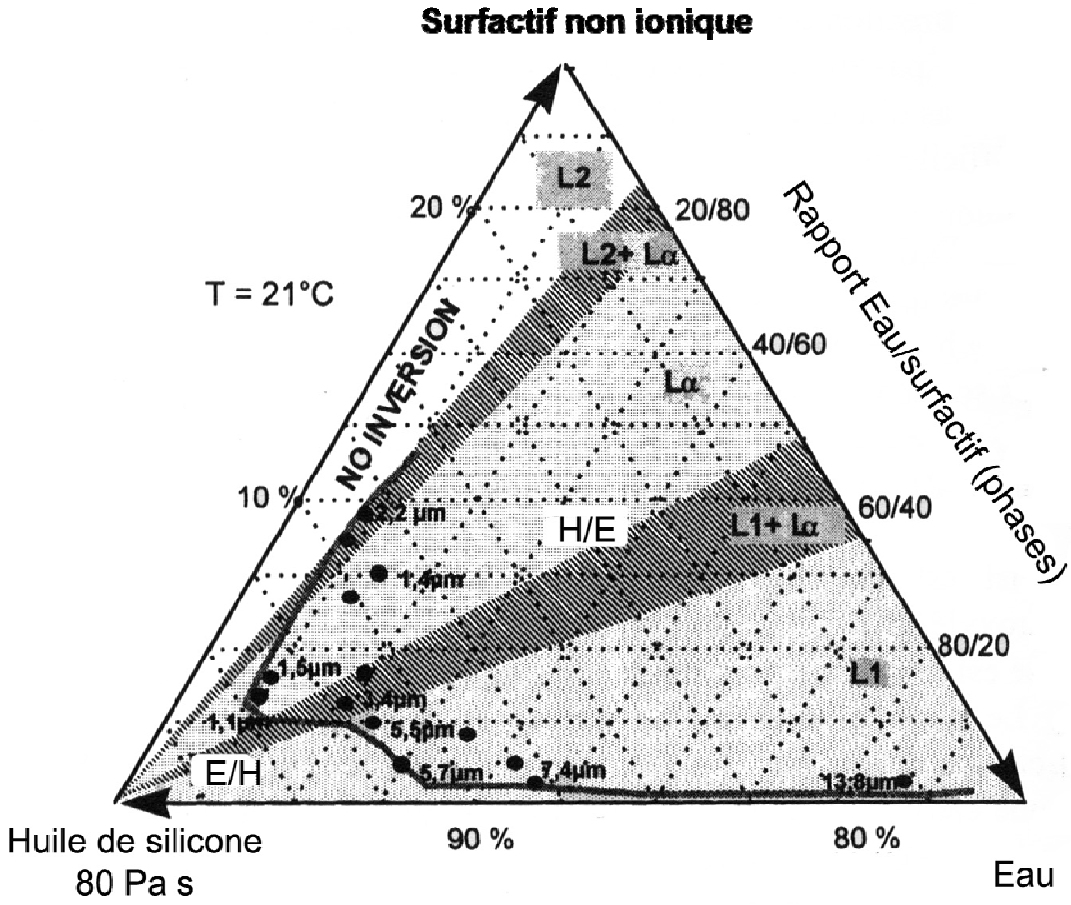


Figure 4.28 Localisation de la ligne d'inversion de phase catastrophique pour un système eau - Rhodorsil 48V80000 – surfactif non ionique - (Adaptée de Guerin, G.,[96])

4.3.3.2. Influence de la composition du surfactif

La valeur moyenne de HLB du mélange de surfactifs utilisés est de 13, établie à partir de deux surfactifs de HLB égal à 10 et 14. La littérature indique que le HLB requis pour la stabilisation d'une émulsion eau-dans-huile de silicone est de 8.5[98]. Nous pouvons donc supposer que le surfactif possédant le HLB le plus bas dans notre mélange, à savoir 10, présente une certaine aptitude à

stabiliser l'interface la plus interne de l'émulsion multiple e/H/E finale. Ainsi, nous avons utilisé un seul surfactif, hydrophile, présentant une valeur de HLB de 14, afin de ne pas avoir de surfactif apte à stabiliser la courbure inverse E/H. Nous avons trouvé une légère influence dans les caractéristiques des émulsions multiples à la fin du procédé (Figure 4.29). Le système est toujours multiple, mais avec des gouttes un peu plus grandes, remplies de gouttelettes de très petite taille. Nous avons constaté, également, l'absence d'émulsions supermultiples ou multiples complexes (c'est-à-dire des émulsions multiples où les gouttelettes encapsulées contiennent aussi d'autres petites gouttelettes piégées) au cours du procédé, comme celles rencontrées dans les autres formulations.

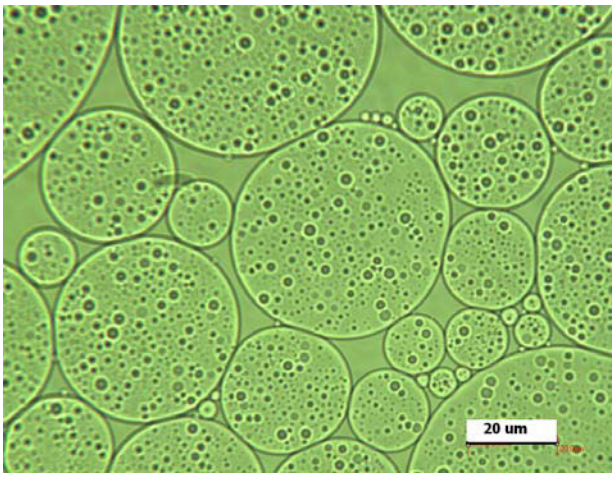


Figure 4.29 Emulsion multiple après l'inversion avec un HLB = 14 - grossissement 100X

Nous avons donc utilisé un surfactif plus lipophile, à savoir possédant un HLB égal à 4, pour accentuer l'effet de partition du surfactif dans la formulation, et peut-être ainsi, favoriser la morphologie de type E/H, et trouver une formation plus importante d'émulsions multiples. Nous n'avons pas observé d'effets significatifs.

4.3.3.3. Influence de la présence d'un co-surfactif dans la formulation

Nous avons utilisé un co-surfactif afin de modifier la distribution des molécules de surfactif à l'interface des gouttes, pour prévenir l'éventuelle formation de cristaux liquides et pour assouplir le film interfacial, avec l'objectif de favoriser l'échappement au sein des gouttes multiples. Dans ce but, nous avons employé un alcool, le butan-2-ol, reporté dans d'autres travaux pour sa faible influence sur la formulation physico-chimique du système[87].

Les résultats obtenus montrent clairement un effet sur la morphologie des émulsions, dans la mesure où les émulsions multiples disparaissent dans la plupart des cas (Figure 4.30). De plus, rappelons que l'ajout de cet alcool n'a pas d'influence significative sur le point d'inversion de phase lors du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique en mode semi batch.

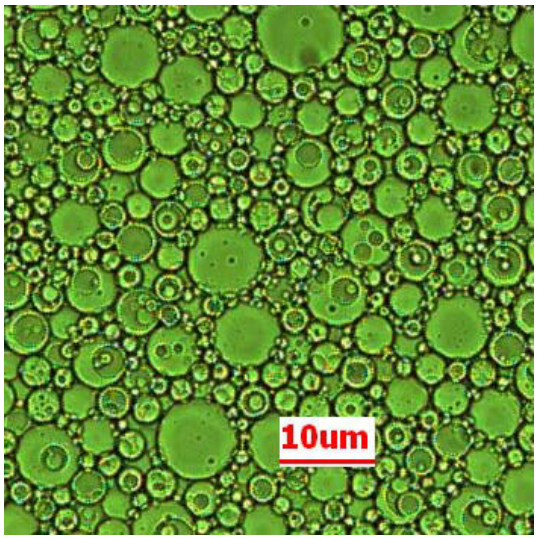


Figure 4.30 Effet de l'ajout de l'alcool sur les émulsions multiples après l'inversion - grossissement 100X

CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, il s'est agit d'étudier l'influence de la viscosité de la phase huileuse, sur l'évolution de la morphologie tout au long du procédé d'inversion de phase catastrophique. Même si certaines conditions de procédé et de formulation rendent difficile l'observation au microscope (comme la haute concentration de phase dispersée dans le système), nous avons pu suivre et interpréter de façon globale les différents mécanismes d'inclusion de phase continue et le phénomène d'inversion de phase.

Les observations expérimentales montrent bien que l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse améliore le processus de formation des émulsions multiples, h/E/H et favorise une inversion de phase à faible fraction de phase aqueuse. Cette inversion est l'issue d'un mécanisme d'agglomération-coalescence qui, en établissant un réseau au sein du milieu, induit la propagation de l'inversion dans l'ensemble du système à l'approche de la fraction d'empilement critique.

Nous avons pu observer l'aboutissement complet ou partiel du phénomène d'inversion. Cette condition est liée à la distribution de tailles de gouttes avant l'inversion et à la présence d'émulsions supermultiples ou multiples complexes (émulsions multiples où les gouttelettes encapsulées contiennent, elles aussi, d'autres petites gouttelettes piégées). En effet, une distribution étalée favorise l'agglomération et la coalescence de petites et grandes gouttes (multiples ou pas), mais les plus petites ne participent pas au phénomène d'inversion car elles restent piégées dans la phase continue encapsulée lors de la coalescence des autres gouttes. L'utilisation d'huiles de haute viscosité prévient ce phénomène au travers de deux effets. D'une part, la viscosité du système permet la formation de petites gouttes ayant une distribution étroite. D'autre part, même si la viscosité de la phase continue réduit la vitesse de drainage du film interfacial, cette viscosité empêche le détachement des gouttes des agglomérats et prévient les phénomènes d'échappement de phase interne lors du cisaillement du système.

La persistance des émulsions multiples après l'inversion dans le cas du système le moins visqueux est le résultat d'une stabilisation par la viscosité de la phase dispersée (la phase huileuse) qui consomme toute l'énergie provenant du cisaillement et qui protège les gouttelettes internes contre l'échappement.

L'influence des changements de formulation testés, est peu significative par rapport à l'influence de la viscosité de la phase huileuse. Toutefois, il est important de souligner l'effet de la présence d'un co-surfactif, le butan-2-ol, qui dans le cas de l'huile de viscosité 1 Pa.s, facilite l'inversion complète en inhibant la formation de gouttes multiples après l'inversion de phase

L'étude du phénomène d'inversion de phase s'est développée depuis une trentaine d'années avec des travaux portant sur l'influence de la formulation et sur des approches mathématiques à travers la théorie des catastrophes[6, 8, 9, 12, 68, 127-131]. Les résultats ont montré la forte dépendance du phénomène avec les conditions de procédé et de formulation. Du point de vue de la compréhension du phénomène, les premières études ont essayé de modéliser le processus et de prédire la fraction à laquelle l'inversion aurait lieu. Cependant, ces résultats sont restés propres aux systèmes étudiés[5, 14,

[16, 129]. D'autres auteurs ont choisi plutôt de comprendre directement le phénomène d'inversion, en proposant des mécanismes d'inversion. Ainsi, la formation des émulsions multiples tout au long du procédé d'inversion de phase a été mise en évidence, tout comme son influence sur le point d'inversion de phase[19, 20, 22, 25-30, 33, 80, 87, 99, 118, 132-135]. Parallèlement, du côté industriel, ce procédé a été rapidement apprécié. Grâce à la faible consommation énergétique de ce protocole, relativement à des procédés directs, et compte tenu des propriétés finales des émulsions. En particulière, l'industrie a adopté ce procédé pour l'émulsification des huiles visqueuses, comme pour le cas des résines alkydes, des résines époxydes ou des huiles siliconées[31, 88-91, 93-95, 98, 106]. Toutefois la compréhension du phénomène est restée empirique et les développements répondaient aux besoins particuliers de chaque formulation.

L'étude du phénomène d'inversion réalisée toute au long de ce chapitre contribue à la description et à la compréhension de l'évolution de l'émulsion au cours du processus d'inversion de phase. Jusqu'à présent, il était admis qu'il s'agissait d'un processus d'inclusion / fuite à l'intérieur des émulsions multiples à travers duquel la fraction de phase dispersée apparente augmentait jusqu'à atteindre une fraction d'empilement critique, au dessus de laquelle l'émulsion s'inverse[21, 22, 25, 27, 30, 33, 87]. Ces mécanismes ont été proposés pour des systèmes de faible viscosité (< 0,5 Pa.s). Avec notre étude nous avons voulu aller plus loin pour faire le lien entre les travaux développées au sein des laboratoires et les applications industrielles. Nos résultats ont montré deux comportements différents au fur et à mesure de l'augmentation de la viscosité. Ainsi, nous avons mis en avant un mécanisme d'agglomération - coalescence au lieu d'un mécanisme d'inclusion / fuite. Nos résultats ne sont pas pour autant en désaccord avec ce derniers, car lorsque le rapport de viscosité est peu élevée, c'est le mécanisme d'inclusion / fuite qui domine. Cependant, ce phénomène d'échappement se voit limité avec l'augmentation de la viscosité de la phase continue, pour favoriser un processus d'agglomération avant la formation des émulsions multiples.

Chapitre 5.

DEVELOPPEMENT D'UN MODELE NUMERIQUE DE DESCRIPTION DU PHENOMENE D'INVERSION DE PHASE CATASTROPHIQUE PAR LES BILANS DE POPULATION

La description du mécanisme d'inversion de phase catastrophique, ainsi que l'influence des paramètres de procédé et de formulation sur ce processus ont fait l'objet des chapitres précédents de ce manuscrit. Dans ce cadre, les phénomènes d'agglomération et de coalescence ont permis de décrire d'une façon générale l'influence de la viscosité sur le mécanisme d'inversion de phase.

Dans ce dernier chapitre, nous allons nous intéresser à la description numérique du processus d'inversion de phase catastrophique en mode semi batch, par l'utilisation des bilans de population pour décrire l'évolution de la distribution de la taille de gouttes d'une population subissant des phénomènes d'agglomération et de coalescence.

Le phénomène d'inversion de phase (sous agitation) est le résultat d'un déséquilibre entre les processus de fragmentation et de coalescence des gouttelettes de la phase dispersée. Ainsi, au fur et à mesure que la fraction de phase dispersée augmente, au-delà d'une valeur critique, l'équilibre entre les phénomènes de fragmentation et de coalescence n'est plus assuré et les gouttes grossissent indéfiniment. La coalescence dominant, elle devrait conduire à une séparation de phase, sauf si au moment de l'inversion, il y a une condition de formulation qui permet la stabilisation de l'autre type d'émulsion. Dans ce chapitre, nous allons modéliser uniquement la première partie du phénomène, à savoir la coalescence de la phase dispersée et la formation des émulsions multiples.

Les phénomènes de fragmentation et de coalescence de la phase dispersée, dépendent des interactions entre les gouttes et la phase continue. Ils sont fonction, notamment, de la vitesse d'agitation et de la fraction de phase dispersée. La fragmentation de la phase dispersée est une conséquence de nombreux phénomènes mécaniques, comme l'élongation des gouttes dans un écoulement laminaire. Le phénomène de coalescence, pour sa part, se produit après rencontre entre deux gouttelettes puis drainage d'un film fin de phase continue entre les deux gouttes agglomérées. Le drainage peut être donc, une conséquence d'une force d'attraction ou de l'impact de collision[125]. Nous distinguerons ainsi dans ce chapitre l'agglomération, qui décrit la rencontre de deux gouttelettes, de leur coalescence, qui décrit leur fusion pour donner une goutte de volume plus important.

5.1. Etat de l'art sur la compréhension et modélisation du phénomène d'inversion de phase

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire numériquement le phénomène d'inversion de phase. Parmi les plus importants, nous pouvons citer les travaux de Coulaloglou et Tavlarides[5], de Sovova[129], de Tsouris et Tavlarides[136], de Vaessen *et Coll*[16], et celui de Nienow[23].

5.1.1. Modèle proposé par Coulaloglou et Tavlarides[5]

Ce modèle analyse les phénomènes de fragmentation et coalescence de la phase dispersée en régime turbulent, pour des gouttes déformables, à l'aide d'un modèle de bilan de population basé sur les interactions entre gouttes générées par les fluctuations de pression dans le film interfacial.

La théorie d'isotropie locale de Kolmogorov permet d'estimer la fréquence de fragmentation de la phase dispersée comme le produit de l'inverse du temps de fragmentation et de la fraction de

gouttes capables de se fragmenter. Ainsi, le taux de fragmentation augmente avec la vitesse d'agitation, mais diminue avec l'augmentation de la fraction de phase dispersée.

Le phénomène de coalescence, pour sa part requiert que les gouttes, après collision, restent attachées entre elles un temps suffisant pour permettre aux phénomènes de drainage et de rupture du film intergoutte de se réaliser sur la période de temps où se produisent les fluctuations de pression. Ainsi, la fréquence de coalescence a été estimée à partir du produit de la fréquence de collision entre deux gouttes et la fraction de collisions de gouttes conduisant à une fusion. Dans ce modèle, le drainage du film intergoutte entre deux gouttes déformables est la conséquence d'une force de compression de gouttes. La résistance au processus de drainage augmentant avec la taille de la goutte, elle diminue ainsi la probabilité de coalescence.

L'efficacité du phénomène de coalescence dans ce modèle diminue donc considérablement avec la taille des gouttes, qui sont ici supposées être toutes de la même taille. Ainsi, le système atteint un équilibre dynamique pour de faibles fractions (critiques) de phase dispersée, et dans cet état le modèle ne permet pas de prédire le phénomène d'inversion de phase.

5.1.2. Modèle proposé par Sovova, H.[129]

Dans le travail de Sovova[129], l'expression du taux de fragmentation reste inchangée par rapport à celle établie par Coulaloglou et Tavlarides[5]. Par contre, l'efficacité de coalescence a été décrite comme le rapport entre l'énergie interfaciale et l'énergie de collision. La fréquence de collision augmente donc avec la vitesse d'agitation et la fraction de phase dispersée, et l'efficacité de la coalescence augmente avec la taille de gouttes.

Ce modèle a été proposé pour la coalescence de gouttes indéformables. Ainsi, la taille de gouttes tend vers l'infini près du point d'inversion de phase.

5.1.3. Modèle proposé par Tsouris et Tavlarides[136]

Les expressions proposées dans cette approche sont similaires à celles décrites par Sovova[129], avec la différence que ce modèle prend en compte des hétérogénéités présentes dans un réacteur parfaitement agité, en divisant le système en deux zones : la zone près de l'outil de cisaillement et la zone de circulation, chacune avec un propre taux de dissipation d'énergie.

L'efficacité de la coalescence déterminée à partir de ce modèle tend vers l'unité pour les tailles de gouttes très grandes. Toutefois, ces expressions ne sont pas capables de décrire une taille de gouttes infinie pour la fraction critique de phase dispersée. Ainsi, à la fraction critique de phase

dispersée, la taille des gouttes tend vers un état d'équilibre dynamique entre fragmentation et coalescence et le modèle ne peut donc expliquer le phénomène d'inversion.

5.1.4. Modèle proposé par Vaessen *et Coll.* [16]

Ce modèle décrit d'une part le taux de coalescence comme le produit de la fréquence de collision et du carré du nombre de gouttes par unité de volume et d'autre part, le taux de fragmentation comme le produit entre la fréquence de fragmentation et le nombre de gouttes par unité de volume. Ainsi, les taux de fragmentation et de coalescence sont fonction de la fraction de phase dispersée et de la vitesse d'agitation. Cette approximation permet l'obtention de gouttes de taille infinie, indiquant l'inversion de phase pour une fraction critique de phase dispersée. Ce modèle considère toutefois l'efficacité de coalescence égale à l'unité pour toutes les gouttes, ce qui implique que toutes les collisions induisent la coalescence.

5.2. Méthodologie de simulation numérique du phénomène d'inversion de phase catastrophique

Nous nous proposons ici de développer un modèle numérique de description des phénomènes de fragmentation et de coalescence des gouttes lors de l'addition d'une phase aqueuse (dispersée) à une phase huileuse continue. Ceci conduit à la formation d'émulsions multiples, et la coalescence des gouttes peut induire un phénomène d'inversion de phase. Il est important de préciser que la coalescence dépend de la formulation. Ainsi, pour une émulsion normale, il y a une coalescence très rapide au voisinage de la formulation optimale. Par contre, pour des émulsions anormales et donc instables, le rôle de la formulation n'est pas clairement défini.

Nous décrirons tout d'abord les bilans de population, puis le développement d'un modèle permettant de décrire les expériences réalisées, pour terminer avec les résultats obtenus.

5.2.1. Le Bilan de Population

Le bilan de population est une série d'outils mathématiques qui permet de décrire l'évolution d'une population d'entités distribuées. Il est donc tout à fait adapté à la description de l'évolution, dans le temps, de la distribution de la taille de gouttes d'une émulsion.

Les bilans de population traduisent l'apparition et la disparition de gouttes de taille donnée (ou de classe de tailles) par entrée, sortie, croissance, coalescence de gouttes de plus faible taille, ou encore fragmentation de gouttes de plus grosse taille. La Figure 5.1 illustre schématiquement ces phénomènes[125].

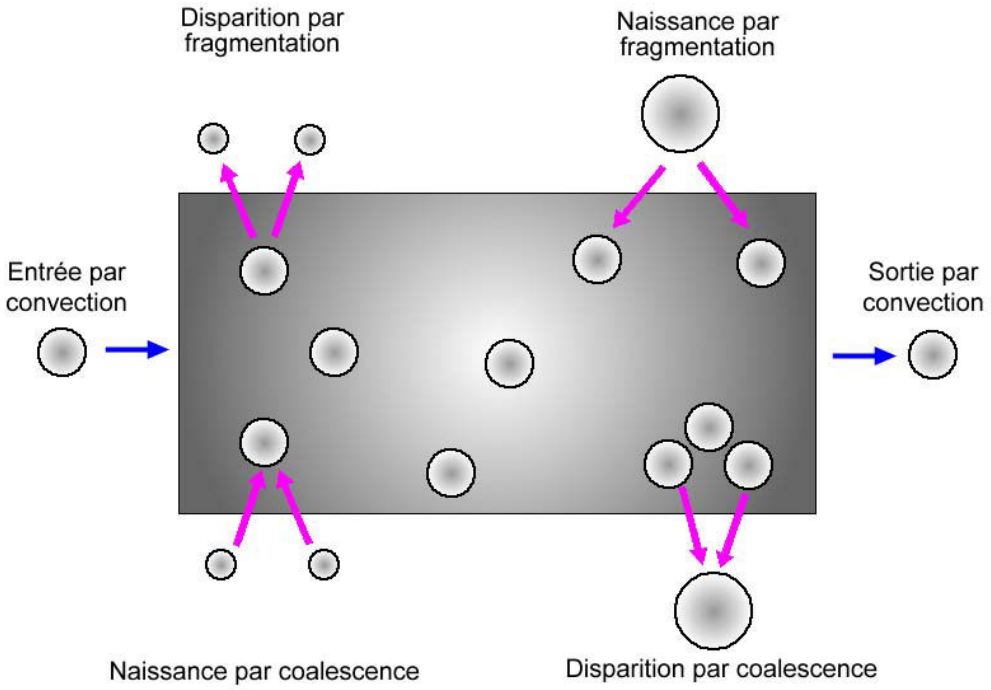


Figure 5.1 Représentation schématique du bilan de population

L'analyse est ensuite étendue à l'ensemble des classes de tailles, ce qui conduit à l'équation 5-1, qui décrit d'une façon générale le bilan de population. Pour une taille de gouttes donnée, n_d est le nombre de gouttes, $\dot{B}_d$ le taux de naissance, $\dot{D}_d$ le taux de disparition et $\overline{U}$ la vitesse de croissance des gouttes[5, 125].

$$\frac{\partial \boldsymbol{n_d}}{\partial \boldsymbol{t}} + \nabla.(\overline{\boldsymbol{U}}\boldsymbol{n_d}) - \dot{\boldsymbol{B}}_{\boldsymbol{d}} + \dot{\boldsymbol{D}}_{\boldsymbol{d}} = 0 \qquad \textbf{5-1}$$

N'ayant que très peu d'information sur les phénomènes de coalescence et de fragmentation au sein de nos émulsions, et n'ayant pas cherché à les mesurer directement, nous avons choisi ici, de décrire uniquement la coalescence effective des gouttes de l'émulsion multiple, résultant de la compétition entre coalescence vraie et fragmentation. Le paragraphe suivant portera donc uniquement sur la description des phénomènes d'agrégation et coalescence.

5.2.2. Modélisation du phénomène d'agglomération

Dans une dispersion colloïdale, le phénomène d'association des particules peut être appelé agglomération ou agrégation, selon le type de forces qui sont mises en œuvre (voir chapitre synthèse bibliographique). Ainsi, les termes d'agrégation ou de coagulation sont utilisés pour définir les

associations des particules, où les interactions électrostatiques fortes (correspondant au minimum primaire de la théorie DLVO) agissent pour maintenir l'ensemble homogène, celui-ci se comportant alors comme une particule unique. L'agglomération ou la floculation concerne la réunion de particules maintenues entre elles par de faibles forces d'interaction, correspondant au minimum secondaire de la théorie DLVO. L'analyse fondamentale de ces phénomènes a été développée par Von Smoluchowski dès 1917. La vitesse d'agrégation ou d'agglomération de particules de taille *i*, est donnée, pour une population discrète, par l'équation 5-2 :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1}\beta_{i,j}n_j n_{i-j} - n_i\sum_{j=1}^{\infty}\beta_{i,j}n_j \qquad \textbf{5-2}$$

Dans cette expression, Smoluchowski a distingué, pour l'expression du noyau d'agrégation ($\beta_{i,j}$), l'agrégation péricinétique due au mouvement brownien, de l'agrégation orthocinétique observée lorsque la suspension est soumise à une forme de turbulence ; ainsi, le paramètre $\beta_{i,j}$ varie selon les cas[38, 40].

5.2.2.1. Agrégation péricinétique

Le terme colloïde désigne généralement des particules insensibles aux fluctuations de contraintes au sein du liquide, c'est-à-dire dont la taille est inférieure à la micro échelle de Kolmogoroff pour un régime turbulent, ou au nombre capillaire critique pour un régime laminaire[46]. Ainsi, quand ces particules sont dans un liquide (en l'absence d'un électrolyte), les forces d'attraction de van der Waals sont bien plus faibles que les forces de répulsion électrostatiques, ce qui confère aux suspensions colloïdales leur remarquable stabilité.

Cependant, en présence d'un électrolyte dans la solution, les particules colloïdales peuvent se charger superficiellement, et les ions de signe opposé aux charges superficielles qui bordent les particules peuvent réduire la barrière énergétique. Pour les fortes charges ioniques, le système perd sa stabilité, et les particules s'entrechoquent pour former des agrégats dont la taille augmente avec le temps. Dans ce cas, l'agrégation des particules est seulement fonction du nombre de collisions : et il s'agit d'agrégation limitée par la diffusion (ou DLA)[38, 137-139].

5.2.2.2. Efficacité des collisions

Pour les plus faibles charges ioniques, il arrive fréquemment que toutes les collisions ne soient pas efficaces, et l'agrégation est dite limitée par la réaction (ou RLA). La théorie DLVO quantifie la stabilité du système par la compétition entre les interactions attractives de van der Waals et les

interactions répulsives de type électrostatique. Ainsi, lorsque la barrière d'énergie est réduite (comme par exemple suite à l'addition d'un électrolyte), toutes les collisions deviennent efficaces et conduisent à la formation d'un agrégat[38, 137-139].

5.2.2.3. Agrégation orthocinétique

Lorsque les particules sortent du domaine colloïdal, elles deviennent sensibles à la turbulence, et leur fréquence de collision peut s'exprimer selon le gradient de vitesse[38, 137-139].

Par la suite, n'ayant pas accès à l'efficacité des collisions entre gouttes, pouvant conduire à la coalescence, nous ferons la même hypothèse que Vaessen *et Coll.*[16] et confondrons agglomération et coalescence.

5.2.3. Résolution du bilan de population en mode semi fermé

Le bilan de population, dans notre cas, est utilisé pour décrire l'évolution d'une population de gouttes dispersées subissant des phénomènes d'agglomération. Dans ces conditions, nous ne considérerons pas le terme de disparition par fragmentation des agglomérats, et l'équation de bilan de population décrivant l'évolution temporelle de la densité de population de particules de volume v pourra être décrite par l'équation 5-3 :

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \frac{1}{2}\int_0^v n(v-v',t).n(v',t).\beta(v-v',v')dv' - \int_0^\infty n(v,t).n(v',t).\beta(v,v')dv' \qquad \textbf{5-3}$$

où

n (v, t)	est la distribution de volumes de gouttes. Le produit n(v,t)dv est donc le nombre de particules de volume compris entre v et (v+dv) à l'instant t.
β (v, v')	est la distribution de fréquences d'agrégation de gouttes de volume v et de volume v' pour former un agglomérat de volume (v+v')

Ainsi, dans l'équation 5-3, le premier terme (« positif » car correspondant à l'apparition de gouttes de volume v) décrit tous les événements où une goutte de volume (v-v') s'agglomère avec une autre goutte de volume v', pour donner un agglomérat de volume v. En effet, les particules de volume (v-v') et v' ont une fréquence d'agglomération β(v-v',v') pendant l'intervalle de temps dt.

Le produit n(v-v',t).n(v',t). β(v-v',v') est donc bien la densité de population de particules de volume v apparaissant par agglomération des particules de volume v' et (v-v'). L'intégrale entre 0 et v

permet de sommer le nombre de particules de volume v provenant de l'agglomération de toutes les particules de volume v' inferieur à v. Le facteur ½ permet d'éviter de compter deux fois le même événement.

Le second terme (« négatif » car correspondant à la disparition de particules de volume v) décrit tous les cas où une particule de volume v s'associe avec une autre de volume v' en une particule de volume (v+v'). Les particules de volume v ont une probabilité de s'agglomérer avec les particules de volume v' égale à $\beta(v,v')$. La densité de population des particules de volume v disparaissant par agglomération avec les particules de volume, v' est donc bien le produit $n(v,t).n(v',t).\beta(v,v')$.

La résolution numérique du bilan de population est notoirement délicate, et de nombreuses méthodes ont été développées. Nous pouvons retrouver ici les collocations orthogonales, les méthodes des classes, les méthodes des pivots ou encore des méthodes de Monte-Carlo. Elles sont toutes basées sur la conservation du volume par agrégation, et donnent de très bons résultats pour les plus récentes d'entre elles[125]. Toutefois, si le volume est bien préservé durant l'agrégation ou la brisure de particules denses, il n'en est pas de même pour des particules très poreuses[140], ou bien dans notre cas, pour des gouttes d'une émulsion multiple. Ainsi, nous avons déjà remarqué que lorsque les gouttes simples s'agglomèrent, elles piègent de la phase continue dans les interstices en formant une émulsion multiple lors de la coalescence (Figure 5.2). Le volume de la nouvelle goutte est plus important que la somme des volumes des gouttes la constituant. Dans ces conditions, seule la masse de la phase dispersée est conservée, et le bilan de population doit donc être exprimé et résolu en ayant, comme paramètre de conservation, la masse des gouttes et non leur volume.

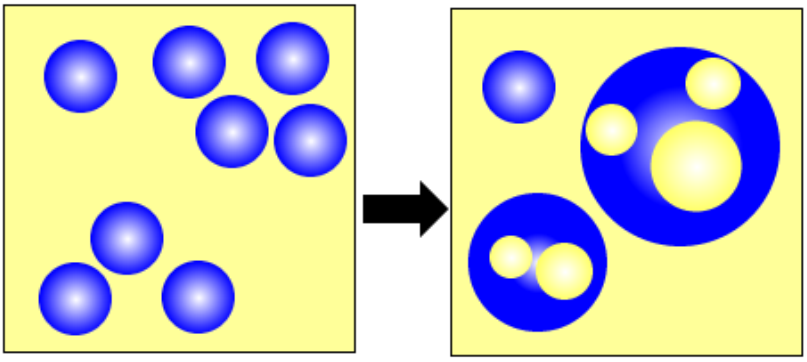


Figure 5.2 Schéma de la formation d'une goutte multiple

Par la suite, nous allons décrire la méthode de traitement des données permettant d'effectuer la résolution du bilan de population en conservant la masse de particules lorsque leur densité varie et que seul leur volume peut être mesuré[140, 141].

5.2.3.1. Variation de la masse volumique

Le concept de dimension fractale, proposé par Mandelbrot[142] et appliqué à des particules poreuses ou des gouttes d'émulsion multiple, conduit à une relation entre masse et taille (équation 5-4):

$$M \propto R_x^{D_{fr}} \qquad \textbf{5-4}$$

Où M est la masse de la particule ou de la goutte et R_x est une mesure de la taille (rayon de giration, rayon hydrodynamique, ou rayon de la plus petite sphère englobant l'agrégat ou la goutte[143, 144]).

Suivant Neimark[145], ce rayon est ici choisi égal à la dimension spatiale du système : la taille de gouttes. Dans ce cas, la densité d'une goutte d'émulsion multiple est proportionnelle au nombre d'éléments de taille L_o présentant un caractère fractal dans chaque goutte (équation 5-5) :

$$\rho_a = \rho_d \left(\frac{L}{L_o} \right)^{D_{fr}-3} \qquad \textbf{5-5}$$

où

ρ_a	masse volumique apparente des gouttes [kg.m^{-3}]
ρ_d	masse volumique de la phase dispersée [kg.m^{-3}]
L	diamètre de la goutte d'émulsion multiple [m]
L_o	diamètre moyen des éléments présentant un caractère fractal.[m]

A partir de cette analyse, nous pouvons estimer la dimension fractale des émulsions observées (même si cette analyse est limitée dans le domaine de taille de gouttes). En sachant que, dans notre système, le processus d'agglomération est suivi du phénomène de coalescence, et que ce dernier est à l'origine de la formation des émulsions multiples, nous avons calculé la dimension fractale de nos émulsions multiples à partir de photographies. A titre d'illustration, trois d'entre elles sont proposées Figure 5.3. Ainsi, en mesurant individuellement chaque gouttelette à l'intérieur de la goutte mère, nous pouvons estimer un diamètre moyen L_0 et calculer D_{fr}, à partir de l'équation 5-5 (voir développement dans l'équation 5-6). Les paramètres caractéristiques obtenus sont présentés dans le Tableau 5.1. Nous pouvons constater que la valeur de la dimension fractale est restée très voisine pour chaque taille de gouttes, alors que les échelles analysées sont assez distinctes.

$$\frac{\rho_a}{\rho_d} = \left(\frac{L}{L_o}\right)^{D_f - 3} = \frac{V_{huile}}{V_{total}} = \frac{\sum V_{huile,i}}{V_{total}} = \frac{\sum L_i^3}{L^3} \qquad 5\text{-}6$$

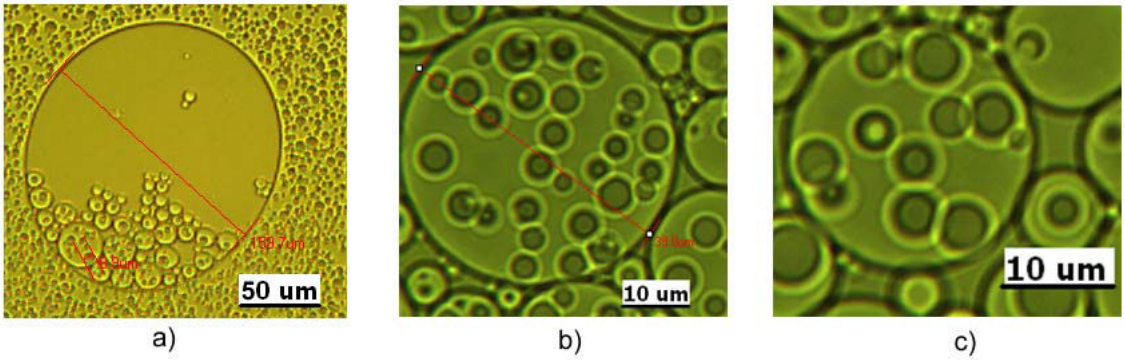


Figure 5.3 Dimension fractale dans les émulsions multiples

Tableau 5.1 Estimation de la dimension fractale dans les émulsions multiples

	L (micromètres)	L_o (micromètres)	D_{fr}
Photographie a)	160	9.0	1.6
Photographie b)	40	4.2	1.5
Photographie c)	24	3.3	1.4

Nous supposerons donc une dimension fractale égale à 1.5 pour l'ensemble des simulations. De plus, la taille caractéristique L_0 sera elle aussi supposée constante (même si elle varie légèrement) et égale à 10 µm.

5.2.3.2. Distribution des tailles de gouttes

L'évolution des tailles de gouttes dans notre système peut être suivie par observations au microscope de l'émulsion au cours du procédé d'émulsification. Cependant, il est primordial de convertir les données observées (en volume ou en taille) en données utilisables pour le calcul (en masse). Ainsi, les données utilisées pour le calcul sont ici les nombres de gouttes dans chaque classe N_i.

Nous allons considérer une grille d'observation géométrique de raison 1/s (s étant en général égale à 6) pour les tailles. Ainsi, si L_i, v_i, et m_i sont respectivement les tailles, volumes et masse limites de chaque classe, nous obtenons :

$$L_{i+1} = 2^{1/s} L_i \qquad \textbf{5-7}$$

$$v_{i+1} = \Phi_v L_{i+1}^{\ 3} = 2^{3/s} \Phi_v L_i^{\ 3} = 2^{3/s} v_i \qquad \textbf{5-8}$$

où

L_i	taille d'une goutte dans la classe i [m]
s	raison géométrique
Φ_v	facteur de forme volumique ($\pi/6$ pour des sphères)
v_i	volume d'une goutte dans la classe i [m^3]

Ce qui conduit aussi à une grille géométrique pour les masses :

$$m_{i+1} = \rho_{i+1} v_{i+1} = \rho_d \Phi_v (L_o)^{3-D_{fr}} L_{i+1}^{\ D_{fr}} = 2^{D_{fr}/s} m_i \qquad \textbf{5-9}$$

où

m_i	masse d'une goutte de la classe i [kg]
ρ_i	masse volumique de la classe i [$kg.m^{-3}$]
v_i	volume d'une goutte dans la classe i [m^3]
ρ_d	masse volumique de la phase dispersée [$kg.m^{-3}$]
Φ_v	facteur de forme volumique
L_o	diamètre moyen d'une goutte interne [m]
D_{fr}	dimension fractale

Soient n(L), n(v), et n(m) les fonctions de distribution en taille, volume et masse respectivement. Le nombre total de particules dans chaque classe, N_i, est défini par :

$$N_i = \int_{L_i}^{L_{i+1}} n(L)dL = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v)dv = \int_{m_i}^{m_{i+1}} n(m)dm \qquad \textbf{5-10}$$

Enfin, si la distribution est supposée concentrée aux tailles, volumes ou masses moyennes, les fonctions de distributions peuvent s'exprimer par :

$$n(L) = \sum_{k=1}^{M} N_k \delta\left(L - \overline{L}_k\right) \qquad \textbf{5-11}$$

$$n(v) = \sum_{k=1}^{M} N_k \delta(v - \overline{v}_k) \qquad \textbf{5-12}$$

$$n(m) = \sum_{k=1}^{M} N_k \delta(m - \overline{m}_k) \qquad \textbf{5-13}$$

où δ est la fonction de DIRAC et où les tailles, volumes et masses moyennes sont calculées par :

$$\overline{L}_i = (L_{i-1} * L_i)^{1/2} \qquad \textbf{5-14}$$

$$\overline{v}_i = (v_{i-1} * v_i)^{1/2} \qquad \textbf{5-15}$$

$$\overline{m}_i = (m_{i-1} * m_i)^{1/2} \qquad \textbf{5-16}$$

Les relations 5.11, 5.12 et 5.13, permettent de calculer les fonctions de distribution ou les nombres de particules dans chaque classe.

5.2.3.3. Conversion des données expérimentales

Les appareils de mesure de taille de gouttes indiquent généralement une fraction volumique, In_i :

$$In_i = \frac{\int_{v_i}^{v_{i+1}} v.n(v)dv}{\int_0^{\infty} v.n(v)dv} = \frac{\overline{v}_i \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v)dv}{\Phi} = \frac{\overline{v}_i N_i}{\Phi} \qquad \textbf{5-17}$$

La donnée invariante de la mesure est la masse de l'échantillon ou sa concentration massique :

$$C_{solid} = \int_0^{\infty} \rho.v.n(v)dv = \int_0^{\infty} \rho.v \sum_{k=1}^{M} N_i \delta(v - \overline{v}_k)dv = \sum_{k=1}^{M} \overline{\rho}_k \overline{v}_k N_k \qquad \textbf{5-18}$$

La combinaison des équations 5-17 et 5-18 permet d'exprimer la fraction volumique ϕ pour un prélèvement donné, et ainsi le nombre de particules Ni, dans chaque classe :

$$N_i = \frac{In_i}{\overline{v}_i} \frac{C_{solid}}{\sum_{k=1}^{M} \overline{\rho}_k In_k} \qquad \textbf{5-19}$$

Les valeurs de N_i peuvent ainsi être déduites d'observations expérimentales. L'équation 5-19 montre que ces nombres dépendent de la masse volumique.

5.2.4. Bilan de population par conservation de la masse et non du volume

Le bilan de population est alors exprimé en fonction de la masse de particules :

$$\frac{\partial n(m)}{\partial t} = \frac{1}{2}\int_0^m n(m-m',t).n(m',t).\beta(m-m',m')dm' - \int_0^\infty n(m,t).n(m',t)\beta(m,m')dm' \qquad \textbf{5-20}$$

Ce bilan est résolu numériquement par la méthode de Kumar[10], qui permet de préserver le nombre et la masse de particules :

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j,k}^{j\geq k} (1 - \tfrac{1}{2}\delta_{j,k})\overline{\eta}\beta_{j,k}N_j,N_k - N_i\sum_{k=1}^{M}\beta_{i,k}N_k \qquad \textbf{5-21}$$

où β, représente le noyau d'agglomération et $\overline{\eta}$ est défini par :

$$\overline{\eta} = \begin{cases} \dfrac{\overline{m}_{i+1} - m}{\overline{m}_{i+1} - \overline{m}_i}, & \overline{m}_i \leq m \leq \overline{m}_{i+1} \\ \\ \dfrac{m - \overline{m}_{i-1}}{\overline{m}_i - \overline{m}_{i-1}}, & \overline{m}_{i-1} \leq m \leq \overline{m}_i \end{cases} \qquad \textbf{5-22}$$

Ce programme est mis en place sur Matlab ®. Il est fourni dans l'annexe IV et répond à l'algorithme décrit dans la Figure 5.4. Cet algorithme est détaillé ci-dessous.

- Etape 1 :

Nous introduisons les paramètres caractéristiques du système comme la masse volumique de chaque phase, le débit d'addition de phase interne, la valeur de la dimension fractale et la taille des agglomérats. Nous définissons aussi le nombre de classes que le système va calculer et le nombre de pas pour l'intégration dans le temps.

- Etape 2 :

A partir de la taille de gouttes la plus petite du système, l'algorithme crée une distribution géométrique des tailles de gouttes, en tenant compte du caractère fractal du système.

- Etape 3 :

L'algorithme transforme la distribution volumique des tailles de gouttes obtenue dans l'étape antérieure, en une distribution massique.

- Etape 4 :

Comme la masse est la grandeur conservée, tous les calculs se font sur la masse moyenne de chaque classe i.

- Etape 5 :

Le noyau d'agglomération est défini par un paramètre β_0 que multiplie une fonction qui représente la vitesse de coalescence du système.

- Etape 6 :

Les variations de Ni en fonction du temps sont résolues numériquement par la méthode de Gear (ode15s de Matlab) et la fraction de phase dispersée apparente est calculée tout au long du temps d'intégration. Le phénomène d'inversion est considéré comme se produisant lorsque la fraction de phase dispersée apparente est supérieure de 0.64. Au-delà de cette valeur, l'addition de phase interne est arrêtée.

- Etape 7 :

Si le temps d'inversion calculé après la modélisation du phénomène d'inversion de phase ne correspond pas au temps expérimental observé, le paramètre $\beta_{0,}$ est ajusté jusqu'à l'obtention d'une valeur correcte.

- Etape 8 : Tracer :

  - En fonction du temps et en 3 dimensions, l'évolution de la distribution des tailles de gouttes.

  - En fonction du temps, l'évolution de la fraction de phase dispersée apparente ainsi que l'ajout de phase interne.

  - En fonction du temps, la variation de la viscosité de l'émulsion (calculée à partir de l'équation de Krieger-Dougherty[146]).

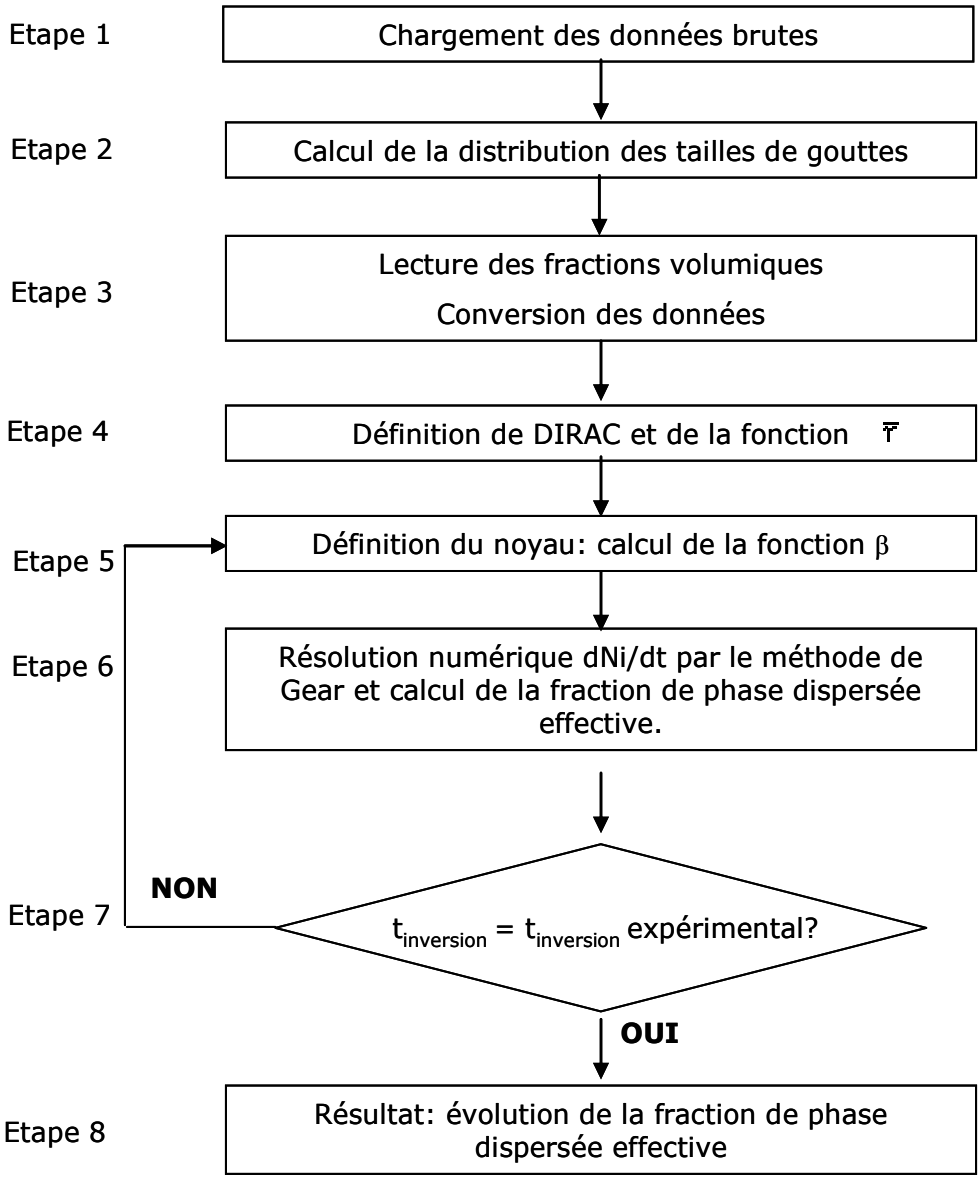


Figure 5.4 Algorithme de simulation numérique d'agglomération par la méthode de Kumar[10]

5.3. Résultat de simulations

La résolution de l'équation 5-21 permet de suivre l'évolution de la distribution des tailles de gouttes ainsi que le changement de la fraction apparente de phase dispersée au cours du procédé d'émulsification. A partir des expériences réalisées, nous avions déjà observé un temps d'inversion en fonction de la vitesse d'agitation, du débit d'addition de phase et de la viscosité de la phase huileuse. Rappelons toutefois que la variation de la viscosité de la phase huileuse était le paramètre le plus influent sur le point d'inversion de phase, PIP.

Sachant que l'algorithme de simulation ne tient pas compte des conditions de procédé, mais uniquement de la viscosité de la phase huileuse, nous avons choisi, comme expériences de référence et pour comparaison des résultats, celles réalisées avec un débit d'addition de phase interne de 0,5 $g.min^{-1}$ et une vitesse d'agitation égale à 300 rpm (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 Expériences de référence

Viscosité [Pa.s]	Débit [$g.min^{-1}$]	PIP	$t_{inversion}$ [s]
1	0,5	0,32	870
5	0,5	0,09	180
12,5	0,5	0,06	145

Nous avons alors effectué des simulations, en cherchant à décrire les phénomènes de coalescence et d'inversion de phase, pour différentes conditions expérimentales et différentes formes du noyau d'agglomération. La forme du noyau d'agglomération caractérise la dépendance du phénomène de coalescence vis-à-vis de la taille des particules. Nous avons testé 4 formes de noyau d'agglomération, dont la puissance par rapport à la taille varie de -1 (noyau de Schmoluschovski) à 2 (noyau surface). A chaque fois, nous avons ajusté la valeur du paramètre β_0, jusqu'à obtenir un temps d'inversion, ($t_{inversion,\ théorique}$) égal au temps d'inversion expérimental.

Le

Tableau 5.3 présente pour chaque expression, la valeur du paramètre β_0, ainsi que le PIP obtenu à partir de la simulation et le temps d'inversion correspondant.

Tableau 5.3 Valeurs du paramètre β_0, en fonction de l'expression du noyau d'agglomération et de la viscosité de la phase huileuse

Viscosité (Pa.s)		Noyau d'agglomération			
		$\beta_0(1/L_i+1/L_j)$	β_0	$\beta_0(L_i+L_j)$	$\beta_0(L_i^2+L_j^2)$
1	β_0	4,0 e-13	3,0 e-18	1,3 e-8	1,0 e-3
	PIP calculé	0,32	0,32	0,33	0,32
	$t_{inversion,\ théorique}$	854	864	881	864
5	β_0	3,0 e-11	5,0 e-16	5,0 e-7	2,0 e-2
	PIP calculé	0,09	0,09	0,08	0,09
	$t_{inversion,\ théorique}$	183	183	169	186
12.5	β_0	3,0 e-11	5,0 e-16	3,5 e-7	1,3 e-2
	PIP calculé	0,07	0,07	0,07	0,07
	$t_{inversion,\ théorique}$	137	143	148	148

Les résultats de la simulation numérique sont illustrés sur les Figure 5.5, Figure 5.6 et Figure 5.7 pour un noyau du type $\beta_0(L_i+L_j)$, et une viscosité de la phase huileuse de 1 Pa.s.

L'évolution de la taille de gouttes est illustrée sur la Figure 5.5. Au début du procédé, l'addition de la phase interne génère une distribution initiale de tailles de gouttes autour d'un diamètre moyen de trois micromètres. Au fur et à mesure de l'addition de phase interne, la fraction de phase dispersée du système augmente, les particules coalescent et, au-delà d'une certaine taille et donc d'une fraction dispersée critique, le milieu favorise la formation des émulsions multiples, ce qui se traduit par une augmentation rapide de la taille moyenne des gouttes.

En sachant que nous modélisons la situation où l'émulsion est détruite à cause du déséquilibre entre la fragmentation et la coalescence, l'algorithme numérique s'arrête au moment de l'inversion et il n'est pas possible de prédire la formation du nouveau type d'émulsion, ni la distribution des tailles de gouttes inversées.

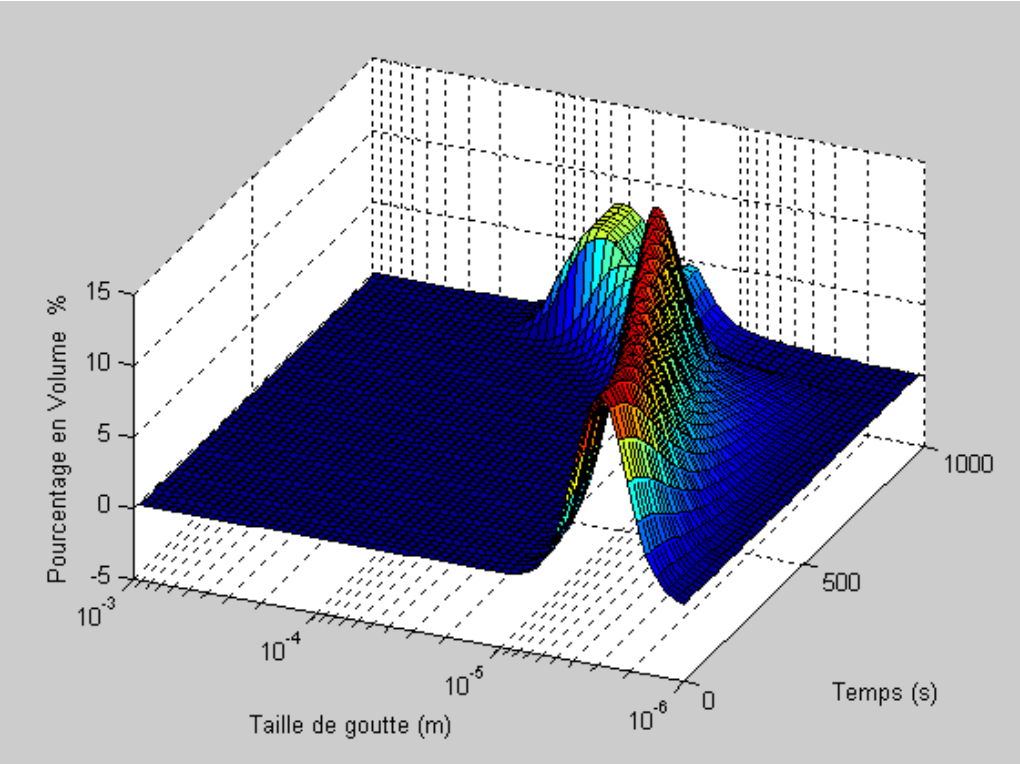


Figure 5.5 Evolution de la taille de gouttes pendant le procédé d'émulsification, huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, Q = 0,5 g.min^{-1} (avant l'inversion, émulsion h/E/H)

L'évolution de la fraction de phase dispersée apparente et l'évolution de la fraction réelle sont présentées dans la Figure 5.6. Dans cette figure, la ligne pointillée représente la quantité de phase interne ajoutée pendant la durée du procédé. La ligne continue, pour sa part, représente l'évolution de la fraction de phase dispersée apparente. Cette fraction tient compte de la formation des émulsions multiples, d'où la différence avec la ligne pointillée. L'algorithme a été écrit pour que le système recalcule la fraction de phase dispersée en fonction de la formation des émulsions multiples (calcul qui tient compte de la dimension fractale, cf. paragraphe 5.2.3.1.). Quand la fraction de phase dispersée apparente dépasse une valeur critique (établie à 0.64 pour ce système), le phénomène d'inversion de phase se produit et la simulation s'arrête.

Les évolutions de fraction de phase dispersée apparente en fonction du temps pour différentes expressions du noyau d'agglomération sont illustrées dans les figures suivantes (Figure 5.7, Figure 5.8, Figure 5.9) pour les trois viscosités d'huile de silicone. Dans chaque figure, nous présentons la fraction de phase interne ajoutée et la fraction de phase dispersée apparente obtenue à partir des noyaux d'agglomération présentés dans le Tableau 5.3.

Dans l'ensemble, nous pouvons constater que l'effet du noyau d'agglomération augmente avec la viscosité de l'huile, car l'inversion se produit plus rapidement pour des viscosités de phase continues plus élevées[20, 82]. Plus précisément, pour l'huile de viscosité de 1 Pa.s (Figure 5.7), la

formation des émulsions multiples démarre quasiment toujours à la même fraction de phase interne ajoutée, et près du PIP, quel que soit le noyau considéré.

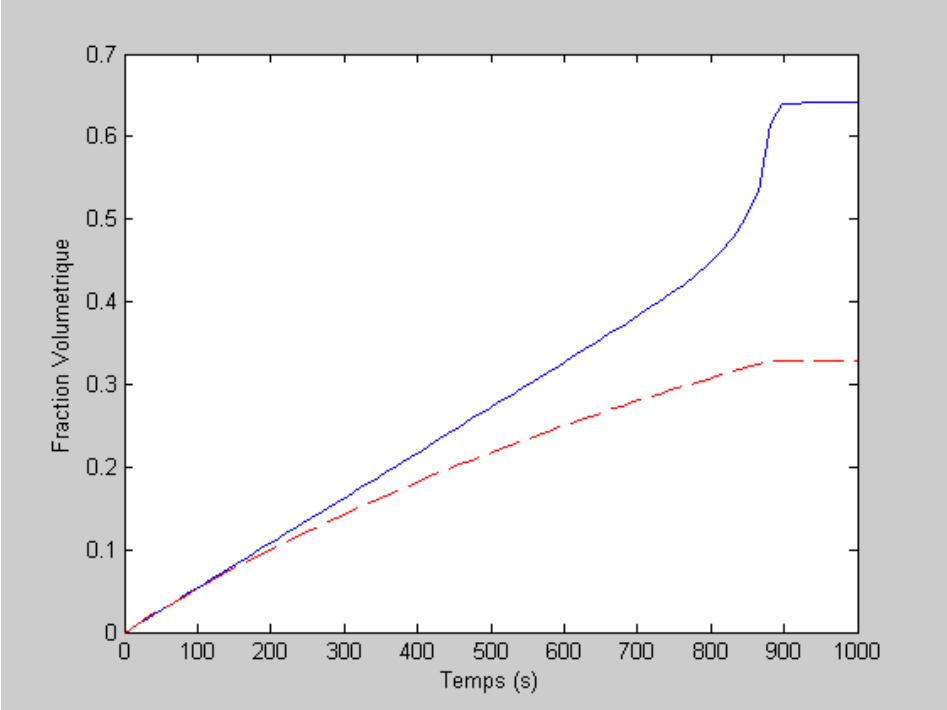


Figure 5.6 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente (ligne continue) et de la fraction de phase interne ajoutée (ligne pointillée), huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, Q = 0,5 g.min^{-1}

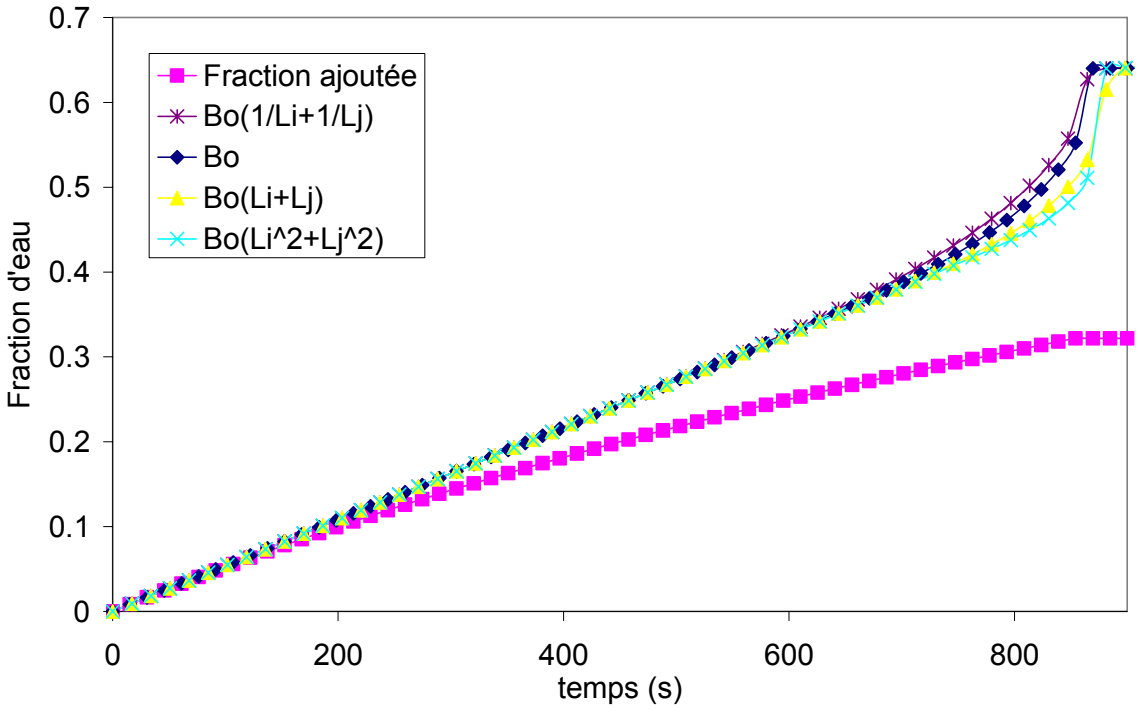


Figure 5.7 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente selon l'expression du noyau d'agglomération pour le cas de l'huile de 1 Pa.s

Pour des viscosités de phase continue plus importantes (Figure 5.8 et Figure 5.9), nous pouvons remarquer que le noyau d'agglomération de Schmoluschovski ($\beta_0(1/L_i+1/L_j)$), est celui qui permet le développement le plus rapide des émulsions multiples, suivi d'une évolution plus homogène de la fraction dispersée apparente, jusqu'à l'atteinte de la fraction d'empilement critique. En revanche le noyau de surface, $\beta_0(L_i^2+L_j^2)$, présente une augmentation importante de la fraction dispersée apparente uniquement près du point d'inversion de phase.

A partir des expériences réalisées, nous ne disposons pas d'un suivi précis de l'évolution de la taille de gouttes, mais nous savons que la formation des émulsions multiples a lieu assez rapidement lors de l'émulsification des huiles de 5 et 12.5 Pa.s. Donc, pour discuter de la validité de chacune des expressions du noyau d'agglomération, il serait nécessaire de disposer d'informations plus détaillées sur l'évolution de la taille de gouttes au cours du procédé d'émulsification, et particulièrement au début de la formation des émulsions multiples au sein du milieu. Toutefois les expressions du type β_0 et $\beta_0(1/L_i+1/L_j)$ décrivent d'une meilleure façon le comportement expérimental observé, c'est-à-dire la formation assez rapide des émulsions multiples.

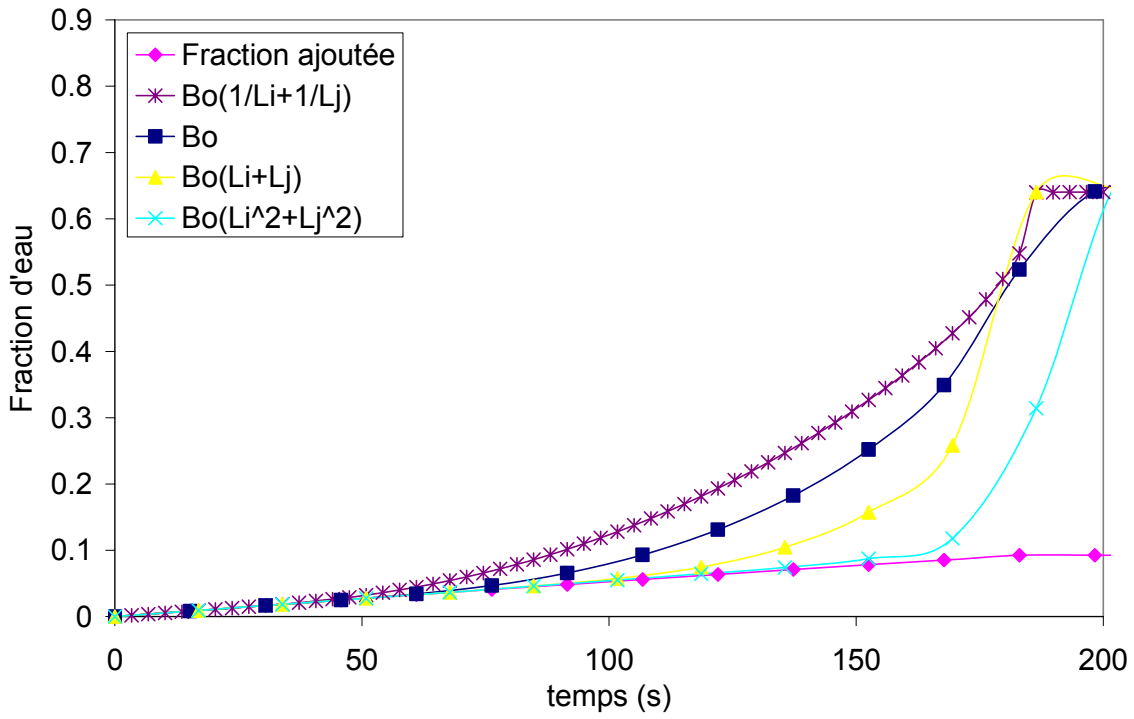


Figure 5.8 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente selon l'expression du noyau d'agglomération pour le cas de l'huile de 5 Pa.s

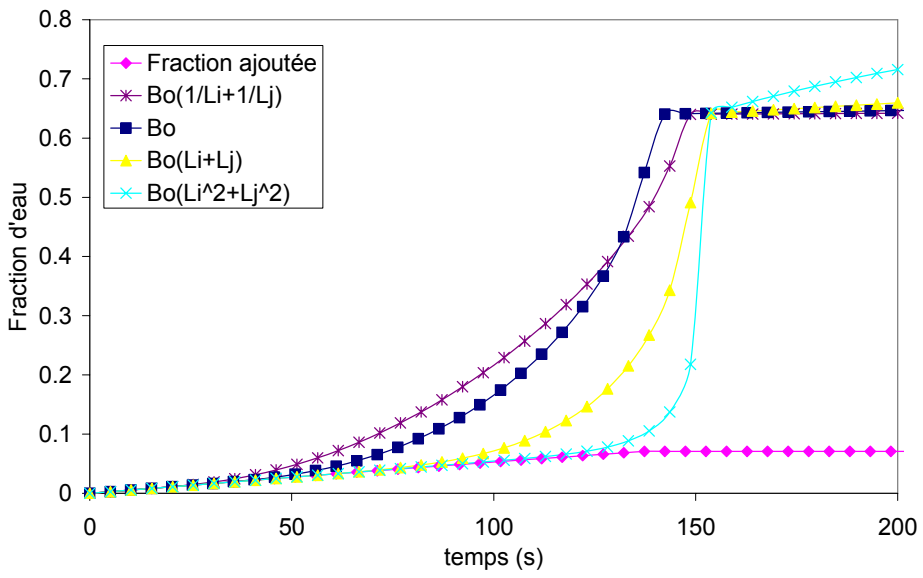


Figure 5.9 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente selon l'expression du noyau d'agglomération pour le cas de l'huile de 12.5 Pa.s

Enfin, la Figure 5.10 illustre l'évolution de la viscosité du système au cours du procédé. Cette viscosité est calculée à partir de la fraction de phase dispersée apparente, en utilisant l'équation de Krieger-Dougherty[146]. Dans cette figure, l'augmentation de la viscosité du système est le résultat de l'augmentation de la fraction de phase dispersée mais aussi de la formation des émulsions multiples. Lors de nos expériences, nous avons vérifié un comportement similaire (Figure 5.11). Ainsi, même si cette viscosité correspond à la viscosité au repos ou « zero-shear viscosity », son comportement nous permet de corroborer qualitativement notre modèle avec nos résultats expérimentaux, l'évolution de la viscosité dynamique lors du procédé d'émulsification[147].

Expérimentalement, nous avons suivi l'évolution du procédé d'émulsification à l'aide des mesures en continu de la viscosité et de la conductivité. Sachant qu'il s'agit d'une inversion depuis la zone B^- vers la zone A^- (E/H vers H/E), nous ne pouvons pas estimer la formation des émulsions multiples avant le point d'inversion (car la conductivité de la phase aqueuse est nulle, cf. paragraphe 1.2.1) et c'est seulement l'évolution de la viscosité qui nous permet d'avoir un indice de l'évolution de la structure de l'émulsion. Lors du phénomène d'inversion de phase, nous reconnaissons le passage d'une émulsion E/H à une émulsion H/E, par une augmentation nette de la conductivité du système (conductivité > 0,1 $mS.cm^{-1}$) et une chute **brutale** de la mesure de viscosité du système[29, 30, 148]. Au cours du procédé, la viscosité augmente par conséquence de l'addition de phase interne, mais aussi à cause de la formation des émulsions multiples qui accroissent la fraction de phase dispersée apparente, procurant au système une viscosité plus importante que celle attendue en fonction de la quantité de phase interne ajoutée. La Figure 5.11 illustre ce comportement. Au début du procédé, l'augmentation de la viscosité est plutôt linéaire, ce qui correspond à l'ajout progressif de phase interne. Puis l'évolution présente une pente plus prononcée près du point d'inversion de phase, prouvant l'augmentation de la fraction de phase dispersée apparente. Après le phénomène

d'inversion, la chute brutale de la viscosité est la preuve du changement de la phase externe, la phase aqueuse, en devenant la phase continue, réduit la viscosité globale du milieu.

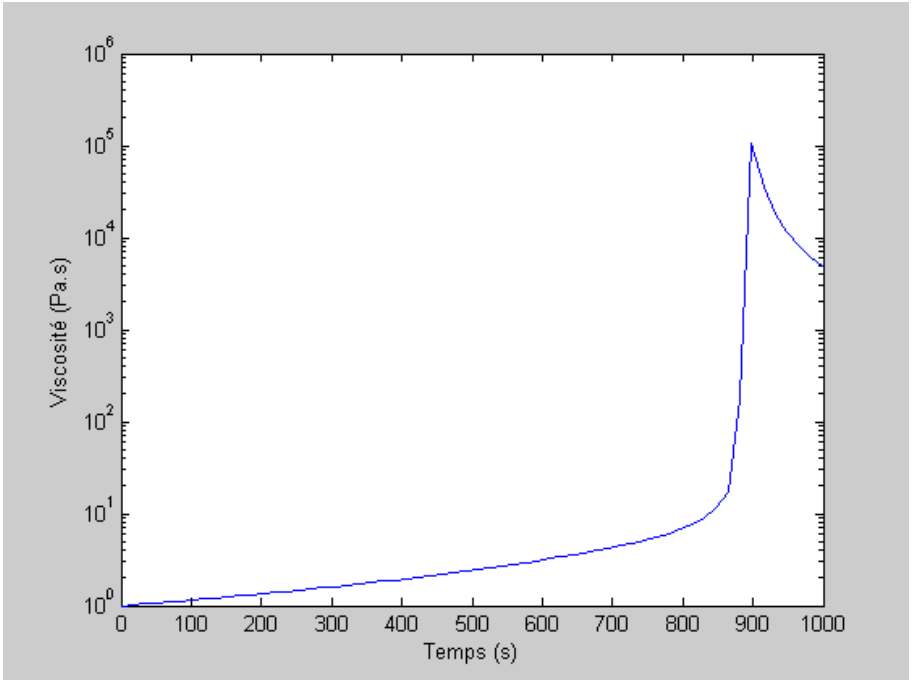


Figure 5.10 Evolution de la viscosité de l'émulsion pendant le procédé d'émulsification, huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, Q = 0,5 g.min^{-1}

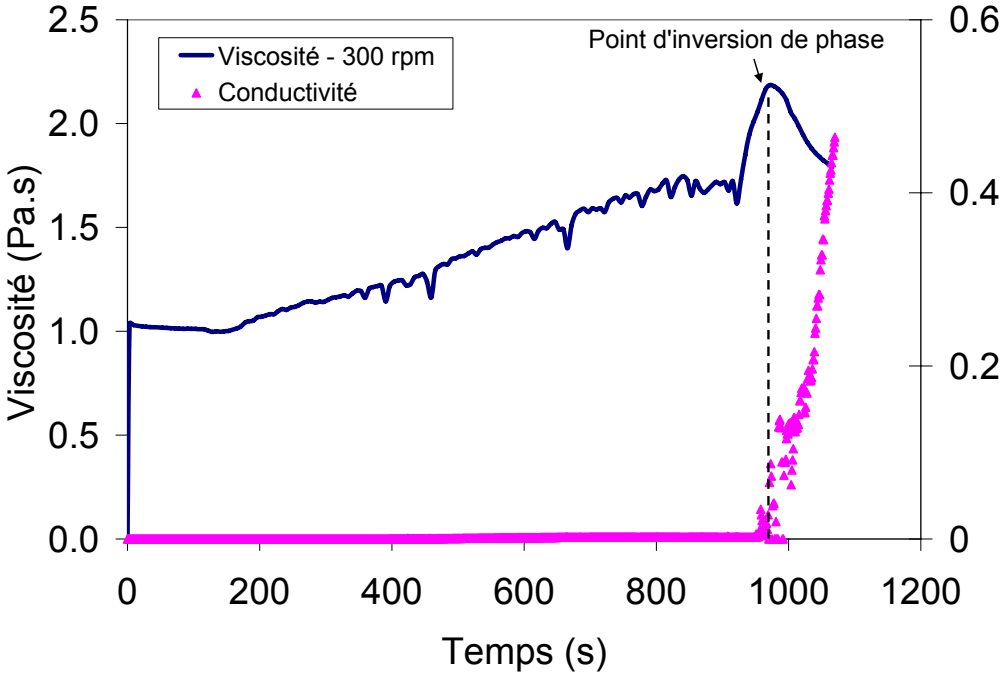


Figure 5.11 Evolution de la viscosité et de la conductivité de l'émulsion pendant le procédé d'inversion de phase catastrophique par ajout de phase interne, huile de viscosité de 1 Pa.s et N = 300 rpm et Q_{eau} = 0,5 g.min^{-1}

CONCLUSION

Depuis les années 1970, de nombreux travaux de simulation ont été réalisés pour comprendre et expliquer les observations expérimentales du phénomène d'inversion de phase [5, 8, 16, 78, 118, 129, 136, 149]. Cependant, les modèles proposés pour la prédiction de l'inversion ne permettent pas de décrire les phénomènes observés, surtout en ce qui concerne la valeur du point d'inversion de phase.

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthode originale de traitement des données qui permet de prendre en compte la formation des émulsions multiples à travers leur caractère fractal, pour estimer l'évolution de la fraction de phase dispersée apparente au cours du procédé d'émulsification. L'algorithme numérique proposé est basé sur un mécanisme d'agglomération avec une efficacité de coalescence unité. Ce modèle nous a permis de simuler le temps d'inversion en fonction de la viscosité de la phase huileuse et, même si le phénomène de fragmentation des gouttes pour les émulsions multiples formées n'a pas été modélisé formellement, les résultats obtenus sont en accord avec les expériences réalisées.

L'utilisation d'une dimension fractale, qui n'a jamais été reportée dans la littérature pour la description de la coalescence des émulsions multiples, nous a permis de décrire l'évolution de la fraction apparente de phase dispersée et de prédire ainsi le phénomène d'inversion de phase.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Nous avons mené, dans ce travail de thèse, une étude détaillée du phénomène de l'inversion de phase catastrophique pour l'émulsification de produits visqueux. L'addition continue, sous agitation, d'une phase aqueuse à une phase huileuse, les deux contenant des surfactifs, permet le passage d'une émulsion eau-dans-huile instable (ou anormale) vers une émulsion huile-dans-eau stable (ou normale). Ce processus est connu et utilisé industriellement comme une alternative aux protocoles d'émulsification standard, afin d'obtenir des émulsions de tailles de gouttes fines à moindre coût énergétique. Cependant, il s'agit d'un phénomène dont le mécanisme n'est pas clairement déterminé, ce qui entraîne un réel manque de contrôle des paramètres induisant ou empêchant l'inversion.

Afin de suivre l'évolution du processus d'émulsification et en particulier de détecter l'inversion de phase, nous avons utilisé des mesures in situ simultanées et en continu de la viscosité et de la conductivité. Après avoir sélectionné un système modèle composé d'huiles de silicone de différentes viscosité, d'une phase aqueuse saline et de surfactifs non ioniques polyéthoxylés, nous avons étudié l'effet de variables de procédé et de formulation sur le point d'inversion de phase, à savoir la fraction d'eau ajoutée à laquelle l'inversion se produit.

Dans la gamme de viscosité considérée soit de 1 à 12,5 Pa.s, nous avons tout d'abord pu confirmer le fait que plus une phase est visqueuse par rapport à une autre, plus sa tendance à devenir la phase dispersée est élevée, c'est qui est en accord avec les travaux de Selker, A.[82] et de Brooks, B. et Richmond, H.[20]. Ceci est valable aussi bien dans les conditions d'établissement de la carte formulation-composition, à savoir à l'équilibre, que lors d'une inversion de phase dynamique (ajout progressif d'une phase dans l'autre). Ainsi, au fur et à mesure que la viscosité de l'huile augmente, la fraction d'eau nécessaire pour induire l'inversion diminue.

Du point de vue procédé, la vitesse d'agitation apparaît comme un paramètre relativement négligeable comparé au débit d'addition de la phase aqueuse. En effet, le débit accélère ou ralentit le phénomène d'inversion, dans la mesure où il permet ou non la formation d'émulsions multiples h/E/H. Ces dernières induisent une fraction de phase dispersée apparente supérieure à celle réellement ajoutée, et donc l'atteinte plus rapide d'un empilement critique déclenchant l'inversion du système.

Afin de comprendre les mécanismes se produisant tout au long du processus d'inversion, nous avons suivi l'émulsification en microscopie optique en réalisant un écoulement de compression lente (squeezing flow) entre lame et lamelle. Cette approche originale a été rendue possible grâce à la viscosité des huiles utilisées qui permet la formation d'émulsions anormales E/H ou h/E/H relativement stables et donc observables. Cette approche nous a permis de comprendre pourquoi, dans le cas de l'huile la moins visqueuse (1 Pa.s), l'inversion conduisait à des émulsions multiples e/H/E, alors que, pour le cas des huiles plus visqueuses (5 et 12.5 Pas.), l'inversion aboutissait à la formation d'émulsions simples H/E.

Sous un régime d'écoulement laminaire, les contraintes de cisaillement augmentent avec la viscosité de la phase continue, ici l'huile, ce qui conduit à l'obtention d'une dispersion plus fine de la phase aqueuse ajoutée. La petite taille de ces gouttes, et donc leur grand nombre, ainsi que leur faible mobilité dans une phase très visqueuse favorisent la formation d'agglomérats peu compacts, qui, au

moment de la fusion des films interfaciaux, encapsulent de la phase continue, formant ainsi des émulsions multiples h/E/H. Ce caractère multiple très marqué augmente la fraction de phase dispersée apparente de manière notable, ce qui induit une inversion pour de faibles ajouts de phase aqueuse et l'obtention d'émulsions simples H/E très concentrées (entre 80 et 95 % en volume).

Lorsque la viscosité de la phase huileuse diminue, les contraintes de cisaillement sont moins importantes et les gouttes de phase dispersée sont plus grosses et plus mobiles. La probabilité de collision intergoutellettes diminuant, la formation d'émulsions multiples est ralentie. La présence de gouttes simples et de gouttes multiples peu remplies induit la formation de structures complexes, de type e/h/E/H, que nous avons définies comme supermultiples. Après l'inversion, les émulsions résultantes de la fusion complète des films externes des gouttes sont du type h/E/H et sont très stables compte tenu de la relative viscosité de l'huile. Nous avons tout de même pu obtenir un aboutissement complet de l'inversion, et donc la formation d'émulsions H/E simples, par l'ajout de quelques pourcents d'alcool dans la formulation qui permet de mobiliser le surfactif aux interfaces, stabilisant ainsi uniquement la courbure spontanée (celle en accord avec la règle de Bancroft).

Le processus d'agglomération et de coalescence que nous avons pu observer et décrire lors de l'addition de la phase dispersée semble en premier lieu différent des mécanismes proposées dans la littérature, lesquels décrivent un phénomène d'encapsulation et de fuite lié à la coalescence et à la rupture des gouttes sous agitation. Dans le cadre de notre étude, le rapport de viscosité entre les phases huileuse et aqueuse favorise l'agglomération des gouttes et limite la fuite des gouttelettes encapsulées.

L'observation de l'ensemble du processus offrant la possibilité de caractériser les émulsions multiples en cours de procédé, nous avons pu ensuite établir un modèle mathématique basé sur les bilans de population et le caractère fractal du phénomène. Même si notre modèle reste relativement simple par rapport à la complexité du phénomène de l'inversion de phase, il permet de décrire l'évolution de la taille des gouttes multiples, ainsi que la valeur de la fraction de phase dispersée ajoutée à laquelle l'inversion se produit.

L'ensemble de notre travail, et en particulier la démarche originale de suivi microscopique de l'inversion, permet une réelle avancée sur la description et la compréhension des processus mis en jeu lors des phénomènes d'inversion de phase catastrophique. Afin de conforter un certain nombre de points, nous pourrions envisager à présent de suivre l'évolution des émulsions au cours du procédé à partir de techniques granulo-polarimétriques adaptées à la mesure des tailles moyennes de gouttes en milieu concentré et opaque. Ces caractérisations permettraient d'enrichir notre modèle mathématique pour le rendre plus prédictif.

Enfin, du point de vue procédé, notre approche pourrait être développée pour l'émulsification par inversion de phase catastrophique sous agitation lors d'un protocole en mode discontinu.

NOMENCLATURE

Lettres latines

A^-	émulsion normale H/E
A^+	émulsion normale E/H
ACN	nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane
A_{E-E}	énergie d'interaction moléculaire entre les molécules d'eau [$J.m^{-2}$]
A_{H-H}	énergie d'interaction moléculaire entre les molécules d'huile [$J.m^{-2}$]
A_{SE-E}	énergie d'interaction moléculaire entre la tête hydrophile du surfactif et les molécules d'eau [$J.m^{-2}$]
A_{SE-SE}	énergie d'interaction moléculaire entre les têtes hydrophiles du surfactif [$J.m^{-2}$]
A_{SH-H}	énergie d'interaction moléculaire entre les chaînes lipophiles du surfactif et les molécules d'huile [$J.m^{-2}$]
A_{SH-SH}	énergie d'interaction moléculaire entre les chaînes lipophiles du surfactif [$J.m^{-2}$]
a_T	constante empirique qui dépend de la nature du système - calcul HLD [K^{-1}]
b	constante empirique qui dépend de la nature du système - calcul HLD [K^{-1}]
B^+	émulsion normale E/H
B^-	émulsion anormale E/H
$\dot{B}_d$	taux de naissance
C	couple [N.m]
C^-	émulsion normale H/E
C^+	émulsion anormale H/E
Ca	nombre capillaire
$Ca_{critique}$	nombre capillaire critique
C_{el}	concentration en électrolyte [M]
C_{solid}	concentration massique [$kg.m^{-3}$]
c_T	constante empirique qui dépend de la nature du système - calcul HLD [K^{-1}]
d	diamètre de la goutte d'attraction [m]
d'	diamètre de gouttes [m]
d_{32}	diamètre de sauter [m]
D	longueur caractéristique du système d'écoulement [m]
$\dot{D}_d$	taux de disparition
D_f	coefficient de diffusion [$m^2.s$]
D_{fr}	dimension fractale
e	charge élémentaire [C]
E	énergie consommé [J]

EON	nombre de groups « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques éthoxylés
E_V	densité d'énergie [$J.m^{-3}$]
f(A)	fonction du type de l'alcool et de sa concentration massique
F_{eau}	fraction aqueuse de phase aqueuse ajoutée jusqu'au point d'inversion
g	pesanteur [$m.s^{-2}$]
G	gradient de vitesse [$m.s^{-1}$]
G*	vitesse de déformation [s^{-1}]
G_*	module complexe de cisaillement
G'	module élastique [Pa]
G''	module visqueux [Pa]
G_1	enthalpie libre de l'émulsion [J]
G_2	enthalpie libre des deux phases séparées de l'émulsion [J]
h	distance entre deux gouttes [m]
H	hauteur du système Couette [m]
HLB	balance hydrophile lipophile
HLD	différence hydrophile lipophile
I	probabilité de rencontre de particules [s^{-1}]
J	probabilité de rencontre de particules due au gradient de vitesse [$m^{-2}.s^{-1}$]
k	constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$]
k'	constante empirique qui dépend de la nature du système - calcul HLD [K^{-1}]
k''	indice de consistance [$Pa.s^{n]}$
K_p	coefficient de partition du surfactif entre la phase huileuse et la phase aqueuse
$K_{p,\ ref}$	coefficient de partition du surfactif entre la phase huileuse et la phase aqueuse à la formulation optimale
$K_{\dot{\gamma}}$	constate géométrique [m^{-3}]
K_{τ}	constate géométrique [rad^{-1}]
L	diamètre de la goutte d'émulsion multiple [m]
L_a	hauteur de l'agitateur [m]
L_i	taille d'une goutte dans la classe i [m]
ln_i	fraction volumique
L_o	diamètre moyen des éléments présentant un caractère fractal.[m]
M	masse de la particule [kg}
m_i	masse d'une goutte dans la classe i [kg]
n	concentration de particules à l'instant donné [m^{-3}]
N	Vitesse d'agitation [rpm]

n (v, t)	distribution de volumes de gouttes [m^{-6}]
n'	indice d'écoulement
n''	Indice d'écoulement extrême
N_a	vitesse angulaire [$rad.s^{-1}$]
n_d	nombre de gouttes
N_i	nombre total de particules dans la classe i
n_o	nombre d'ions par unité de volume de chaque type dans la solution mère [m^{-3}]
n_p	nombre de particules à l'instant donné
N_{vi}	nombre de viscosité
P	puissance consommé [W]
PDMS	polydiméthylsiloxane
PIP	point d'inversion de phase
PIT	température d'inversion de phase [K]
Q_{eau}	débit d'addition de phase aqueuse [$g.min^{-1}$]
r	rayon de goutte [m]
R	constante des gaz idéal parfait [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]
r*	valeur particulière du rayon dans le système Couette [m]
Re	nombre de Reynolds
R_e	rayon de la cuve d'agitation [m]
R_i	rayon interne du système Couette virtuel [m]
R_v	rapport de viscosités
R_W	rapport de Winsor
R_x	mesure caractéristique de la taille de goutte [m]
s	raison géométrique
S	salinité de l'eau en pourcentage massique
s_∞	solubilité de la phase dispersée [$mol.m^{-3}$]
SAD	différence d'affinité du surfactif [$J.mol^{-1}$]
SAD_{ref}	SAD à la formulation optimale [$J.mol^{-1}$]
T	température [k]
T_0	température de référence [K]
t*	temps caractéristique [s]
t_a	temps d'agitation [s]
$t_{inversion}$	temps d'inversion requise pour atteindre l'inversion [s]
U	vitesse d'agitation [$m.s^{-1}$]
$\overline{U}$	vitesse de croissance de gouttes

V	volume total [m^{-3}]
V_0	potentiel électrostatique de surface [V]
v_i	volume d'une goutte dans la classe i [m^3]
v_m	volume molaire de la phase diffusé [$m^3.mol^{-1}$]
v_s	vitesse de sédimentation [$m.s^{-1}$]
We	nombre de Weber
$We_{critique}$	nombre de Weber critique
z_i	valence d'ions

Lettres grecques

α	paramètre caractéristique de la structure du surfactif
β	constante de dispersion de London [$J.m^6$]
β (v, v')	fréquence d'agrégation [s^{-1}]
β_0	paramètre d'ajustement pour le noyau d'agrégation
β_{ij}	noyau d'agrégation [$m^4.s^{-1}$]
γ	tension interfaciale [$N.m^{-1}$]
Γ	couple [N.m]
$\gamma_{(t)}$	déformation au temps t
γ_0	amplitude de la déformation imposée
γ_{12}	tension interfaciale entre la phase continue (1) et la phase dispersée (2) [$N.m^{-1}$]
γ_c	déformation critique
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement [s^{-1}]
δ	fonction de DIRAC
δ'	angle de déphasage
ΔA	variation de l'aire interfaciale [m^2]
$\Delta G_{demixtion}$	enthalpie libre de démixtion [J]
$\Delta G_{entropique}$	variation de l'énergie entropique [J]
$\Delta G_{formation}$	enthalpie libre de formation [J]
ΔG_{int}	enthalpie libre d'interaction [J]
$\Delta G_{surface}$	enthalpie libre de surface [J]
$\Delta\rho$	différence de la masse volumique entre la phase dispersée et la phase continue [$kg.m^{-3}$]
ΔS	variation entropique su système [$J.K^{-1}$]
ε	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulent [$J.s^{-1}.kg^{-1}$]

E	densité de puissance [$W.m^{-3}$]
ε_0	permittivité du vide [$F.m^{-1}$]
ε_c	constante diélectrique de la phase continue
ε_d	constante diélectrique de la phase continue
η	viscosité du milieu [Pa.s]
η_∞	viscosité limite à cisaillement élevé [Pa.s]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
η_d	viscosité de la phase dispersée [Pa.s]
η_e	viscosité de l'émulsion [Pa.s]
η_O	viscosité limite à cisaillement faible [Pa.s]
$[\eta]$	viscosité intrinsèque
$\dot{\theta}$	vitesse angulaire de rotation [s^{-1}]
κ	longueur de Debye-Hückel [m^{-1}]
κ_{em}	conductivité théorique de l'émulsion [S]
$\kappa_{em,R}$	conductivité réelle de l'émulsion [S]
κ_{ext}	conductivité de la phase externe (phase aqueuse) [S]
λ_K	taille de l'échelle de Kolmogorov [m]
μ^*_E	potentiel chimique de la phase aqueuse [$J.mol^{-1}$]
μ^*_H	potentiel chimique de la phase huileuse [$J.mol^{-1}$]
ρ	masse volumique [$kg.m^{-3}$]
ρ_a	masse volumique apparente des gouttes [$kg.m^{-3}$]
ρ_c	masse volumique de la phase continue [$kg.m^{-3}$]
ρ_d	masse volumique de la phase dispersée [$kg.m^{-3}$]
ρ_i	masse volumique de la classe i [$kg.m^{-3}$]
ρ_m	masse volumique du mélange [$kg.m^{-3}$]
σ	paramètre caractéristique de la structure du surfactif
τ	contrainte de cisaillement [Pa]
$\tau_{(t)}$	contrainte imposée au temps t [Pa]
τ_0	amplitude de la contrainte imposée [Pa]
τ_C	contrainte critique [Pa]
ϕ_{disp}	fraction de phase dispersée
ϕ_E	fraction massique de phase aqueuse
ϕ_{ext}	fraction volumique de la phase externe (phase aqueuse)
ϕ_{int}	fraction de phase aqueuse interne
ϕ_m	fraction volumique d'empilement maximale

ϕ_T	fraction de phase aqueuse totale
Φ_v	facteur de forme volumique
Ψ_{el}	potentiel électrique [J]
Ψ_{vdw}	potentiel d'attraction de van der Waals [J]
ω	fréquence d'oscillation [s^{-1}]
ϖ_m	taux de mûrissement [$m^3.s^{-1}$]

REFERENCES

1. Ostwald, W., *Beitrage zur Kenntnis der Emulsionen,* Kolloid Z, 1910**,** 6, 103.
2. Ostwald, W., *Beitrage zur kolloidchemie des kautschuks, II weitere bemerkungen zur theorie der vulkanisation,* Kolloid Z, 1910**,** 7, 64.
3. Bancroft, W. D., *The theory of emulsification, V,* Journal of Physical Chemistry, 1913**,** 17, 501-520.
4. Bancroft, W. D., *Theory of emulsification, VI,* Journal of Physical Chemistry, 1913**,** 19, 275-309.
5. Coulaloglou, C. A., Tavlarides, L. L., *Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions,* Chemical Engineering Science, 1977**,** 32 (11), 1289.
6. Lin, T. J., *Low-energy emulsification - I - Principles and applications,* Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1978**,** 29, 117 - 125.
7. Lin, T. J., Kurihara, H., Ohta, H., *Effects of phase inversion and surfactant location on the formation of O/W emulsions,* Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1975**,** 26, 121 - 139.
8. Dickinson, E., *Interpretation of emulsion phase inversion as a cusp catastrophe,* Journal of Colloid and Interface Science, 1981**,** 84 (1), 284-287.
9. Arashmid, M., Jeffreys, G. V., *Analysis of the phase inversion characteristics of liquids-liquids dispersions,* AIChE Journal, 1980**,** 26 (1), 51 - 55.
10. Kumar, S., *On phase inversion characteristics of stirred dispersions,* Chemical Engineering Science, 1996**,** 51 (5), 831 - 834.
11. Kumar, S., Kumar, R., Gandhi, K. S., *Influence of wetting characteristics of the impeller on phase inversion,* Chemical Engineering Science, 1991**,** 46 (9), 2365 - 2367.
12. Matsumoto, S., *Development of W/O/W-type dispersion during phase inversion of concentrated W/O emulsions,* Journal of Colloid and Interface Science, 1982**,** 94 (2), 362 - 368.
13. Pacek, A. W., Nienow, A. W., Moore, I. P. T., *On the structure of turbulent liquid - liquid dispersed flows in an agitated vessel,* Chemical Engineering Science, 1994**,** 49 (20), 3485 - 3498.
14. Vaessen, G. E. J., Stein, H. N., In *Modelling catastrophic phase inversion on the basis of coalescence kinetics*, First World Congress on Emulsions, Paris, 1993; EDS, Ed. Paris, 1993; pp 1-30-102.
15. Vaessen, G. E. J., Stein, H. N., *The applicability of catastrophe theory to emulsion phase inversion,* Journal of Colloid and Interface Science, 1995**,** 176 (2), 378 - 387.
16. Vaessen, G. E. J., Visschers, M., Stein, H. N., *Predicting catastrophic phase inversion on the basis of droplet coalescence kinetics,* Langmuir, 1996**,** 12 (4), 875 -882.
17. Akay, G., *Flow-induced phase inversion in the intensive processing of concentrated emulsions,* Chemical Engineering Science, 1998**,** 53 (2), 203 - 223.
18. 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 (1 - 3), 11 - 17.

19. Brooks, B. W., Richmond, H. N., *Phase inversion in non-ionic surfactant - oil - water systems - II. Drop size studies in catastrophic inversion with turbulent mixing,* Chemical Engineering Science, 1994**,** 49 (7), 1065 - 1075.
20. 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 (11), 1843-1853.
21. Groeneweg, F., Agterof, W. G. M., Jaeger, P., Janssen, J. J. M., Wieringa, J. A., Klahn, J. K., *On the mechanism of the inversion of emulsions,* Chemical Engineering Research and Design, 1998**,** 76 (A1), 55-63.
22. Mira, I., Zambrano, N., Tyrode, E., Marquez, L., Pena, A. 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 & Engineering Chemistry Research, 2003**,** 42 (1), 57 - 61.
23. Nienow, A. W., *Break-up, coalescence and catastrophic phase inversion in turbulent contactors,* Advances in Colloid and Interface Science, 2004**,** 108 -109, 95-103.
24. 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 (1 - 3), 319 -323.
25. Rondon-Gonzalez, M., Madariaga, L. F., Sadtler, V., Choplin, L., Marquez, L., Salager, J. L., *Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 6. Effect of the phase viscosity on the inversion produced by continuous stirring,* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007**,** 46 (11), 3595.
26. Sajjadi, S., *Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions,* Chemical Engineering Science, 2006**,** 61, 3009 - 3017.
27. Sajjadi, S., Zerfa, M., Brooks, B. W., *Dynamic behaviour of drops in oil/water/oil dispersions,* Chemical Engineering Science, 2002**,** 57, 663 - 675.
28. Sajjadi, S., Zerfa, M., Brooks, B. W., *Morphological change in drop structure with Time for abnormal polymer/water/surfactant dispersions,* Langmuir, 2000**,** 16 (26), 10015 -10019.
29. 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,* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005**,** 44 (1), 67 - 74.
30. Tyrode, E., Mira, I., Zambrano, N., Marquez, L., Rondon-Gonzalez, M., Salager, J.-L., *Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. Conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes,* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003**,** 42 (19), 4311 -4318.
31. Yang, Z. Z., Xu, Y. Z., Zhao, D. L., Xu, M., *Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique. 2. Theoretical consideration of the phase-inversion process,* Colloid & Polymer Science, 2000**,** 278 (11), 1103 - 1108.

32. Yeo, L. Y., Matar, O. K., Perez De Ortiz, E. S., Hewitt, G. F., *Phase inversion and associated phenomena,* Multiphase Science and Technology, 2000**,** 12 (1), 51.
33. Zambrano, N., Tyrode, E., Mira, I., Marquez, L., Rodriguez, 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 & Engineering Chemistry Research, 2003**,** 42 (1), 50 - 56.
34. Salager, J.-L., *2 Formulation concepts for the emulsion maker,* In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Nielloud, F.,Marti-Mestres, G., Eds. Marcel Dekker: New York, 2000; pp 19 - 72.
35. Tadros, T. F., *Applied surfactants: principles and applications,* Wiley - VCH, Weinheim, 2005.
36. Ruckenstein, E., *Thermodynamic insights on macroemulsion stability,* Advances in Colloid and Interface Science, 1999**,** 79 (1), 59.
37. Derjaguin, B., *A theory of interaction of particles in presence of electric double layers and the stability of lyophobe colloids and disperse systems,* Progress in Surface Science, 1993**,** 43, 1-14.
38. Rosen, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena,* 3 ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 2004.
39. Hamaker, H. C., *The London-van der Waals attraction between spherical particles,* Physica IV, 1937**,** 4 (10), 1058 - 1072.
40. Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R., *Principles of colloid and surface chemistry,* 3 ed., Marcel Dekker, New York, 1997.
41. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces,* 2 ed., Academic Press, London, 1991.
42. Bothorel, P., *Introduction a l'étude des émulsions,* In Phénomènes d'interface Agents de surface: principes et modes d'action, Briant, J., Ed. Technip et Institut Français de Pétrole: Paris, 1989; pp 209 - 279.
43. Brochette, P., *Emulsification: élaboration et étude des émulsions,* In Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 1999; Vol. J 2 150.
44. Dickinson, E., Stainsby, G., *Colloids in food,* Applied Science Publishers, London and New York, 1982.
45. Boeglin, J.-C., *Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble,* In Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2002; Vol. G 1 270.
46. Choplin, L., Marchal, P., Sadtler, V., Della Valle, D., *Emulsification,* In Mise en oeuvre des matières agroalimentaires 1, Colonna, P.,Della Valle, G., Eds. Lavoisier: Paris, 2006; pp 189 - 302.
47. Walstra, P., *Principles of emulsion formation,* Chemical Engineering Science, 1993**,** 48 (2), 333 - 349.
48. Grace, H. P., *Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems,* Chemical Engineering Communications, 1982**,** 14, 225-277.
49. Taylor, G. I., *The formation of emulsions in definable fields of flow,* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1934**,** 146 (858), 501 - 523.

50. Brujin, R. A. D., *Tipstreaming of Drops in Simple Shear Flows,* Chemical Engineering Science, 1993**,** 48 (2), 277 - 284.
51. Mason, T. G., Bibette, J., *Emulsification in Viscoelastic Media,* Physical Review Letters, 1996**,** 77 (16), 3481-3484.
52. Stone, H. A., *Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids,* Annual Review of Fluids Mechanics, 1994**,** 26, 65 - 102.
53. Janssen, J. J. M., Boon, A., Agterof, W. G. M., *Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow,* AIChE Journal - Fluid Mechanics and Transport Phenomena, 1994**,** 40 (12), 1929 - 1939.
54. Walstra, P., Smulders, P. E. A., *Emulsion formation,* In Modern aspects of emulsion science, Binks, B. P., Ed. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998; pp 56 - 99.
55. Salager, J.-L., Anton, R., Anderez, J. M., Aubry, J.-M., *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD,* In Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2001; Vol. J 2 157.
56. Salager, J.-L., Anton, R., Aubry, J.-M., *Formulation des émulsions par la methode du HLD,* In Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2006; Vol. J 2 158 -1.
57. Griffin, W. C., *Classification of surface-active agents by HLB,* Journal of the Society of Cosmetics Chemists, 1949**,** 12, 311 - 326.
58. Choplin, L., Marchal, P., *La rhéologie systèmique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et de produits,* Rhéologie, 2007**,** 12, 9 - 18.
59. Davies, J. T., *A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent,* Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces, 1957.
60. Winsor, P. A., *Hydrotropy, solubilisation and related emulsification process. Part I,* Transaction of the Faraday Society, 1947**,** 44, 376 - 382.
61. Winsor, P. A., *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds.,* Butterworth, London, 1954.
62. Shinoda, K., Arai, H., *The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier,* Journal of Physical Chemistry, 1964**,** 68 (12), 3485-3490.
63. Förster, T. H., Schambil, F., Tesmann, H., *Emulsification by the phase inversion temperature method: the role of self-bodying agents and the influence of oil polarity,* International Journal of Cosmetic Science, 1990**,** 12, 217 - 227.
64. Marquez, L., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J.-L., Zambrano, N., *Hysteresis behaviour in temperature-induced emulsion inversion,* Polymer International, 2003**,** 52, 590-593.
65. Lee, J.-M., Lim, K.-H., *Changes in morphology of three-phase emulsions with temperature in ternary amphiphile/oil/water systems,* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004**,** 248, 57-65.
66. Lim, K.-H., Zhang, W., Smith, G. A., Smitha, D. H., *Temperature dependence of emulsion morphologies and the dispersion morphology diagram: Two-phase emulsions of the system C6H13(OC2H4)2OH/n-tetradecane/"water",* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005**,** 264 (1-3), 43-48.

67. 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.

68. Dokic, P., Sherman, P., *Study on thermal induced phase inversion of concentrated O/W emulsions stabilized by various tween emulsifiers,* Colloid & Polymer Science, 1980**,** 258 (10), 1159 - 1163.

69. Salager, J.-L., Antón, R. E., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., Acosta, E. J., Tolosa, L. I., *Enhancing solubilization in microemulsions - State of the art and current trends,* Journal of Surfactants and Detergents, 2005**,** 8 (1), 3 - 21.

70. Salager, J. L., Antón, R. E., Briceño, M. I., Choplin, L., Márquez, L., Pizzino, A., Rodriguez, M. P., *The emergence of formulation engineering in emulsion making - transferring know-how from research laboratory to plant,* Polymer International, 2003**,** 52 (4), 471-478.

71. 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 Journal, 1979**,** 19, 107-115.

72. Anton, R. E., Garces, N., Yajure, A., *A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems,* Journal of Dispersion Science and Technology, 1997**,** 18 (5), 539-555.

73. Salager, J. L., Miñana-Perez, M., M. Pérez-Sánchez, Ramirez-Gouveia, M., Rojas, C. I., *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part III: the two kinds of emulsion inversion,* Journal of Dispersion Science and Technology, 1983**,** 4 (3), 313 - 329.

74. Grossiord, J.-L., Seiller, M., *Multiple emulsions: structure, properties and applications,* Editions de Santé: Paris, 1998.

75. Miñana-Perez, M., Jarry, P., Pérez-Sánchez, 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.

76. Salager, J.-L., *Emulsion phase inversion phenomena,* In Emulsions and Emulsion Stability, Second ed.; Sjöblom, J., Ed. CRC, Taylor & Francis: New York, 2006; Vol. 132, pp 185 - 226.

77. Shinoda, K., Lindman, B., *Organized surfactant systems: microemulsions,* Langmuir, 1987**,** 3 (2), 135 - 149.

78. Salager, J.-L., *Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory,* In Encyclopedia of emulsion technology, Becher, P., Ed. Marcel Dekker: New York, 1988; Vol. 3, pp 79 - 134.

79. Salager, J.-L., *2 Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory,* In Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications, Becher, P., Ed. Marcel Dekker: New York - Basel, 1988; Vol. 3, pp 79 - 134.

80. Sajjadi, S., Jahanzad, F., Brooks, B. W., *Phase inversion in abnormal O/W/O emulsions: I. effect of surfactant concentration,* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002**,** 41 (24), 6033 -6041.

81. Brooks, B. W., Richmond, H. N., *Dynamics of liquid - liquid phase inversion using non-ionic surfactants,* Colloids and Surfaces, 1991**,** 58 (1-2), 131 - 148.

82. Selker, A. H., Jr, C. A. S., *Factors affecting which phase will disperse when immiscible liquids are stirred together,* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1965**,** 43, 298 - 301.

83. Salager, J. L., Lopéz-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.

84. Salager, S. E., Tyrode, E. C., 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,* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001**,** 40 (22), 4808-4814.

85. Rumscheidt, F. D., Mason, S. G., *Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow,* Journal of Colloid Science, 1961**,** 16 (3), 238 - 261.

86. Torza, S., Cox, R. G., Mason, S. G., *Particle motions in sheared suspensions: XXVII transient and steady deformation and burst of liquid drops,* Journal of Colloid and Interface Science, 1972**,** 38 (2), 395 - 411.

87. Rondon-Gonzalez, 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,* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006**,** 45 (9), 3074 -3080.

88. Yang, Z., Xu, Y., Wang, S., Yu, H., Cai, W., *Preparation of waterborne ultrafine particles of epoxy resin by phase inversion technique,* Chinese Journal of Polymer Science, 1997**,** 15 (1), 92 - 96.

89. Yang, Z. Z., Xu, Y. Z., Zhao, D. L., Xu, M., *Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique. 1. Experimental study on the phase-inversion process,* Colloid & Polymer Science, 2000**,** 278 (12), 1164 - 1171.

90. Yang, Z.-Z., Xu, Y.-Z., Zhao, D.-L., *Rheological behavior of epoxy resin waterborne dispersions,* Chinese Journal of Polymer Science, 2001**,** 19 (5), 471 - 476.

91. Yang, Z.-Z., Zhao, D.-L., *Preparation of bisphenol a epoxy resin waterbone dispersion by the phase inversion emulsification technique,* Chinese Journal of Polymer Science, 2000**,** 18 (1), 33-38.

92. Watson, D. J., Mackley, M. R., *The rheology of aqueous emulsions prepared by direct emulsification and phase inversion from a high viscosity alkyd resin,* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002**,** 196 (2 - 3), 121 - 134.

93. Weissenborn, P. K., Motiejauskaite, A., *Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions,* Progress in Organic Coatings, 2000**,** 40 (1 - 4), 253 - 266.

94. Östberg, G., Bergebst, B., *Emulsification of alkyds for industrial coatings,* Journal of Coatings Technology, 1996**,** 68 (858), 39 - 45.

95. Ostberg, G., Bergenstahl, B., Hulden, M., *Influence of emulsifier on the formation of alkyd emulsions,* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995**,** 94 (2-3), 161.

96. Guerin, G., *Un problème pratique associé aux émulsions de la chimie de spécialités: mise en émulsion de produits visqueux. A practical problem concerning specialty chemicals:*

emulsification of viscous oils., Deuxième Congres Mondial de l'Emulsion - Congress Proceedings, 1997**,** 4 (1), 338 - 344.

97. Lee, S. J., Chun, B. C., Ahn, K. H., Lee, S. J., *Time evolution of rubber particle size distribution in bulk polymerization of high impact polystyrene,* Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004**,** 37, 217-223.
98. Rouvière, J., *Stabilisation d'émulsions "huile dans eau" par formation de multicouches de tensioactifs: cas des huiles de silicone,* Informations Chimie, 1991**,** 325, 158 - 164.
99. Zhou, X., Tu, W., Hu, J., *Preparation and characterization of two-component waterborne polyurethane comprised of water-soluble acrylic resin and HDI biuret,* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006**,** 14 (1), 99 - 104.
100. Schorsch, G., In *Silicones et composés fluorés: des produits aux propiétés d'usage*, Formulation des composés siliconés et fluorés, Lyon, France, 2004, 2002; Lanteri, P.,Bordes, C., Eds. SFC Group Formulation: Lyon, France, 2002; pp 3 - 21.
101. Rouvière, J., Razakarison, J. L., Marignan, J., Brun, B., *Rheological and X-ray Studies on nonionic surfactant emulsions involving hydrocarbon or silicon oil,* Journal of Colloid and Interface Science, 1989**,** 133 (2), 293 - 301.
102. Aït-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A. S., Bousmina, M., *Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy,* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2002**,** 80 (6), 1166-1174.
103. Salager, J.-L., *3 Emulsion properties and related know-how to attain them,* In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Nielloud, F.,Marti-Mestres, G., Eds. Marcel Dekker: New York, 2000; pp 73 - 125.
104. Zhenzhong Yang, D. Z. M. X. Y. X., *Mechanistic investigation on the formation of epoxy resin multi-hollow spheres prepared by a phase inversion emulsification technique,* Macromolecular Rapid Communications, 2000**,** 21 (9), 574-578.
105. Zhenzhong Yang, D. Q. J. L., *Waterborne Dispersions of a Polymer-Encapsulated Inorganic Particle Nanocomposite by Phase-Inversion Emulsification,* Macromolecular Rapid Communications, 2002**,** 23 (8), 479-483.
106. Xu, J., Jamieson, A. M., Qutubuddin, S., Gopalkrishnan, P. V., Hudson, S. D., *Catastrophic emulsification of epoxy resin using pluronic block copolymers: preinversion behavior,* Langmuir, 2001**,** 17 (4), 1310 - 1313.
107. Chhabra, R. P., Richardson, J. F., *Non-newtonian flow in the process industries, fundamentals and engineering applications,* Butterworth Heinemann, Oxford, 1999.
108. Brito-De_La_Fuente, E., Leuliet, J. C., Choplin, L., Tanguy, P. A., *On The Role of Elasticity on Mixing with a Helical Ribbon Impeller,* Trans. IChemE (Chemical Engineering Research and Design), 1991**,** 69 (Part A), 324 - 331.
109. Klahn, J. K., Janssen, J. J. M., Vaessen, G. E. J., Swart, R. d., Agterof, W. G. M., *On the escape process during phase inversion of an emulsion,* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002**,** 210 (2-3), 167-181.

110. Salager, J.-L., Forgiarini, A., Márquez, L., Peña, A., Pizzino, A., Rodriguez, M. P., Rondón-González, M., *Using emulsion inversion in industrial processes,* Advances in Colloid and Interface Science, 2004**,** 108 - 109, 259 - 272.

111. Briceno, M. I., *16 Rheology of suspesions and emulsions,* In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Nielloud, F.,Marti-Mestres, G., Eds. New York - Basel, 2000; pp 557 - 607.

112. Princen, H. M., Kiss, D., *Rheology of foams and highly concentrated emulsions, IV. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions,* Journal of Colloid and Interface Science, 1989**,** 128 (1), 176 -187.

113. Princen, H. M., Kiss, D., *Rheology of foams and highly concentrated emulsions, III Static shear modulus,* Journal of Colloid and Interface Science, 1986**,** 112 (2), 427 - 437.

114. Princen, H. M., *Rheology of foams and highly concentrated emulsions, II. Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions,* Journal of Colloid and Interface Science, 1985**,** 105 (1), 150 - 171.

115. Princen, H. M., *Rheology of foams and highly concentrated emulsions, I. Elastic properties and yield stress of a cilyndrical model system,* Journal of Colloid and Interface Science, 1983**,** 91 (1), 160 - 175.

116. Mougel, J., Alvarez, O., Baravian, C., Caton, F., Marchal, P., Stèbe, M. J., Choplin, L., *Aging of an unstable w/o gel emulsion with a nonionic surfactant,* Rheologica Acta, 2006**,** 45 (5), 555 - 560.

117. Alvarez, O., *Emulsions inverses très concentrées: influence de la formulation sur leurs propiétés rheologiques,* Thése INPL, spécialité: génie des procèdes et des produits, INPL, 2006.

118. Sajjadi, S., *Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension; a comparative study,* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007**,** 299 (1 - 3), 73 - 78.

119. Matsumoto, S., Kang, W. W., *Formation and applications of multiples emulsions,* Journal of Dispersion Science and Technology, 1989**,** 10 (4 - 5), 455 - 482.

120. Lee, J.-M., Lim, K.-H., Smith, D. H., *Formation of two-phase multiple emulsions by inclusion of continuous phase into dispersed phase,* Langmuir, 2002**,** 18, 7334-7340.

121. Liu, L., Matar, O. K., De Susana Perez Ortiz, E., Hewitt, G. F., *Experimental investigation of phase inversion in a stirred vessel using LIF,* Chemical Engineering Science, 2005**,** 60 (1), 85.

122. Godfrey, J. C., *Chapter 11: Mixing of high-viscosity fluids,* In Mixing in the process industries, Butterworth & Co: London, 1985.

123. Rumscheidt, F. D., Mason, S. G., *Break-up of stationary liquid threads,* Journal of Dispersion Science and Technology, 1962**,** 17, 260 - 269.

124. De Bruijn, R. A., *Tipstreaming of drops in simple shear flows,* Chemical Engineering Science, 1993**,** 48 (2), 277 - 284.

125. Leng, D. E., Calabrese, R. V., *Immiscible liquid - liquid systems,* In Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, Paul, E. L.,Atiemo-Obeng, V. A.,Kresta, S. M., Eds. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, Usa, 2004.

126. Yeo, L. Y., Matar, O. K., Perez de Ortiz, E. S., Hewitt, G. F., *Film drainage between two surfactant-coated drops colliding at constant approach velocity,* Journal of Colloid and Interface Science, 2003**,** 257 (1), 93.

127. Salager, J. L., Miñana-Pérez, M., Andérez, J. M., Grosso, J. L., Rojas, C. I., *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part II: viscosity of emulsified systems,* Journal of Dispersion Science and Technology, 1983**,** 4 (2), 161 - 173.

128. Salager, J. L., Loaiza-Maldonado, I., Miñana-Perez, M., Silva, F., *Surfactant oil -water systems near the affinity inversion - Part I: relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability,* Journal of Dispersion Science and Technology, 1982**,** 3, 279-292.

129. Sovova, H., *Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel - 2. Comparison of model and experiments,* Chemical Engineering Science, 1981**,** 36 (9), 1567.

130. Lin, T. J., Akabori, T., Tanaka, S., Shimura, K., *Low-energy emulsification Part III: Emulsification in high α range,* Cosmetics & Toiletries, 1980**,** 95 (12), 33 - 39.

131. Sherman, P., Parkinson, C., *Mechanism of temperature induced phase inversion in O/W emulsions stabilised by O/W and W/O emulsifier blends,* Progress in Colloid and Polymer Science, 1978**,** 63, 10 - 14.

132. Sajjadi, S., Zerfa, M., Brooks, B. W., *Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span 20/Tween 20),* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003**,** 218 (1 - 3), 241 - 254.

133. Sajjadi, S., Jahanzad, F., Yianneskis, M., Brooks, B. W., *Phase inversion in abnormal O/W/O emulsions. 2. Effect of surfactant hydrophilic-lipophilic balance,* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003**,** 42 (15), 3571 -3577.

134. Sajjadi, S., Jahanzad, F., Yianneskis, M., *Catastrophic phase inversion of abnormal emulsions in the vicinity of the locus of transitional inversion,* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004**,** 240 (1 - 3), 149 - 155.

135. Brooks, B. W., Richmond, H. N., *Phase inversion in non-ionic surfactant - oil - water systems - I. The effect of transitional inversion on emulsion drop sizes,* Chemical Engineering Science, 1994**,** 49 (7), 1053 - 1064.

136. Tsouris, C., Tavlarides, L. L., *Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions,* AICHE Journal, 1994**,** 40 (3), 395 - 406.

137. Weitz, D. A., Lin, M. Y., Huang, J. S., *Fractals and scaling in kinetic colloid aggregation,* In Physics of complex and supermolecular fluids, Safran, S. A.,Clark, N. A., Eds. Wiley Interscience: New York, 1987; pp 509 - 549.

138. Urbina-Villalba, G., Lozsan, A., Toro-Mendoza, J., Rahn, K., Garcia-Sucre, M., *Aggregation dynamics in systems of coalescing non-deformable droplets,* Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2006**,** 769 (1-3), 171.

139. Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T. D., *Aggregate properties in relation to aggregation conditions under various applied shear environments,* International Journal of Mineral Processing, 2004**,** 73 (2-4), 295.

140. Schaer, E., Guizani, S., Choplin, L., *Model development for the description of silica particles dispersion in silicone polymer,* Chemical Engineering Science, 2006**,** 61 (17), 5664.

141. Schaer, E., *Réactions en mode ferme: des milieux homogènes aux milieux complexes,* Thése ENSIC - INPL - HDR spécialité: génie des procèdes et des produits, Nancy, France, 2006.

142. Gouyet, J.-F., *Physique et structures fractales,* Masson, Paris, 1992.

143. Bushell, G. C., Yan, Y. D., Woodfield, D., Raper, J., Amal, R., *On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates,* Advances in Colloid and Interface Science, 2002**,** 95 (1), 1.

144. Lattuada, M., Wu, H., Morbidelli, M., *A simple model for the structure of fractal aggregates,* Journal of Colloid and Interface Science, 2003**,** 268 (1), 106.

145. Neimark, A. V., *Fractal analysis,* In Handbook of Porous Solids, Schüth, F.,Sing, K. S. W.,Weitkamp, J., Eds. Wiley-VCH: 2002; Vol. 1, pp 81 - 132.

146. Barnes, H. A., *A handbook of elementary rheology,* University of Wales - Institute of Non-Newtonian Fluid, 2000.

147. Michaut, F., Perrin, P., Hebraud, P., *Interface composition of multiple emulsions: rheology as a probe,* Langmuir, 2004**,** 20, 8576 -8581.

148. 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.

149. Chesters, A. K., *Modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions. A review of current understanding,* Chemical Engineering Research and Design, 1991**,** 69 (4), 259 - 270.

150. Dagréou, S., Mendiboure, B., Allal, A., Marin, G., Lachaise, J., Marchal, P., Choplin, L., *Modeling of the linear viscoelastic properties of oil-in-water emulsions,* Journal of Colloid and Interface Science, 2005**,** 282 (1), 202-211.

151. Quemada, D., *Modélisation rhéologique structurelle, dispersions concentrées et fluides complexes,* Lavoisier, 2006.

152. Larson, R. G., *The structure and rheology of complex fluids,* Oxford University Press, New York, 1999.

153. Babak, V. G., Stébé, M.-J., *Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation,* Journal of Dispersion Science and Technology, 2002**,** 23 (1-3), 1 - 22.

154. Lissant, K. J., *The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions,* Journal of Colloid and Interface Science, 1966**,** 22, 462 - 468.

TABLE DES FIGURES

Figure 1.1 Différents types d'émulsions : a) émulsions simples, b) émulsions multiples 17
Figure 1.2 Interaction de van der Waals entre deux sphères identiques 20
Figure 1.3 Interactions entre deux particules identiques suivant la théorie DLVO..... 23
Figure 1.4 Mécanismes de déstabilisation d'émulsions 24
Figure 1.5 Représentation schématique de la coalescence..... 28
Figure 1.6 Formation d'une fossette lors du contact entre gouttes 29
Figure 1.7 Nombre capillaire critique (Adaptation de Janssen et Coll.) [53] 32
Figure 1.8 Modes de déformation et rupture en régime laminaire (Adaptation de Choplin et Coll.) [46]. 33
Figure 1.9 Interactions moléculaires au sein des interfaces selon Winsor 37
Figure 1.10 Diagrammes de Winsor selon la valeur du rapport R_W 37
Figure 1.11 Types d'émulsions selon leur localisation dans la carte formulation - composition..... 40
Figure 1.12 Déplacement de la ligne d'inversion standard avec la variation des variables de composition, formulation et procédé 41
Figure 1.13 Schéma des différents types d'inversion..... 42
Figure 1.14 Fraction de phase dispersée apparente..... 44
Figure 1.15 Présentation schématique de la formation des gouttelettes internes par : a) Inclusion par coalescence - cas de plusieurs corps b) Inclusion par coalescence - cas de deux gouttes c) Inclusion par déformation de goutte (Adaptation de Sajjadi, S., *et Coll.*[27]) 46
Figure 1.16 Mécanismes d'échappement dans les émulsions multiples 46
Figure 1.17 Effet de la formulation sur l'inversion de phase catastrophique de la zone C^+ vers A^+. (Vitesse d'agitation = 1500 rpm et débit d'addition de phase = 50 $ml.min^{-1}$) (Adaptation de Tyrode *et Coll.* [30]) 48
Figure 1.18 Variation de la position de la ligne d'inversion standard en fonction de l'augmentation de la viscosité de la phase huileuse (Adaptation de Salager *et Coll.*[83]) 49
Figure 1.19 Evolution des morphologies lors d'un procédé d'inversion de phase ($B^- \rightarrow A^-$) (Adaptation de Tyrode, *et Coll.*[29]) 50
Figure 1.20 Effet de l'intensité de l'agitation sur l'inversion de phase catastrophique de la zone C^+ vers A^+. (HLB = 7.1 et débit d'addition de phase = 50 $ml.min^{-1}$) (Adaptation de Mira et Coll.,[22]) 51
Figure 2.1 Molécule de polydiméthylsiloxane : a) Formule semi-développée b) représentation 3D..... 57
Figure 2.2 Localisation sur la carte composition – formulation de la région B^- 61
Figure 2.3 Schéma du rhéo – réacteur..... 62
Figure 2.4 Rhéomètre RFS II, Rheometric Scientific (aujourd'hui TA instruments), à vitesse imposée. 63
Figure 2.5 Diagramme bloc du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique 64
Figure 2.6 Détermination du contenu de phase aqueuse interne dans une émulsion multiple du type e/H/E..... 65
Figure 2.7 Rhéomètre AR2000 (TA Instruments), à contrainte imposée 67
Figure 2.8 Granulomètre Malvern Mastersizer et échantillonneur Hydro SM 68
Figure 2.9 Schéma de principe du granulomètre Malvern Mastersizer 2000..... 69
Figure 2.10 Microscope Olympus BX 51 70

Figure 3.1Influence de la viscosité de la phase huileuse sur la position de la ligne d'inversion standard dans un protocole d'émulsification directe 76
Figure 3.2 Influence de la présence de butan-2-ol sur la position de la ligne d'inversion standard dans un protocole d'émulsification directe 78
Figure 3.3 Valeurs moyennes du point d'inversion de phase en fonction du débit d'addition de phase Q_{eau} [g.min^{-1}], de la vitesse d'agitation N [rpm], et de la viscosité de l'huile [Pa.s] 80
Figure 3.4 Valeurs moyennes du point d'inversion de phase, en fonction de la vitesse d'agitation, N, pour Q_{eau}= 0,5 g.min^{-1} 81
Figure 3.5 Valeurs moyennes du point d'inversion de phase, en fonction du débit d'addition de phase, Q_{eau} pour N =300 rpm 83
Figure 3.6 Influence de l'ajout de 5% massique de butan-2-ol sur le point d'inversion de phase pour une huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, ... 85
Figure 3.7 Influence de la présence de butan-2-ol sur le positionnement de la ligne d'inversion de phase catastrophique, (inversion standard et inversion dynamique) 86
Figure 3.8 Consommation énergétique du procédé d'émulsification par inversion de phase catastrophique, influence des paramètres du procédé sur la densité de puissance..... 88
Figure 3.9 Coalescence de gouttes multiples – aboutissement partiel de l'inversion de phase catastrophique 90
Figure 3.10 Contenu des émulsions multiples pour les émulsions obtenues avec l'huile de viscosité 1 Pa.s..... 91
Figure 3.11 Contenu de phase interne pour les émulsions obtenues avec les huiles de viscosité 5 et 12,5 Pa.s..... 92
Figure 3.12 Contenu de phase interne pour les émulsions obtenues avec l'huile de viscosité 1 Pa.s et 5% massique de butan-2-ol, à N = 300 rpm 93
Figure 3.13 Variation de la distribution de taille des gouttes avec la viscosité de l'huile, N = 300 rpm et Qeau = 0,5 g.min^{-1} 95
Figure 3.14 Evolution du module élastique (G') et du module visqueux (G'') dans un balayage en contrainte, avec la viscosité de l'huile de silicone, pour N= 300 rpm et Q_{eau}= 0,5 g.min^{-1} 96
Figure 3.15 Variation du module élastique (G') et du module visqueux (G''), dans un balayage en fréquence pour des émulsions préparées avec les huiles de viscosité 1, 5 et 12,5 Pa.s, N= 300 rpm et Q_{eau}= 0,5 g.min^{-1} 97
Figure 3.16 Evolution du module élastique (G') en fonction des paramètres de procédé, N (rpm) et Q_{eau} (g.min^{-1}) 98
Figure 3.17 Module élastique, G', en fonction de la densité de puissance. 99
Figure 4.1. Ecoulement de compression ou « squeezing flow » 107
Figure 4.2 Dispersion du surfactif dans la phase huileuse (huile de silicone + 5 % du mélange de surfactifs) – grossissement 100X 109
Figure 4.3 Mécanisme d'échappement des gouttes de la phase interne, a) par cisaillement, b) par coalescence..... 110
Figure 4.4 Collisions des gouttes à faible fraction de phase dispersée - grossissement 100X 111

Figure 4.5 Agglomération des gouttes pendant le processus d'inversion de phase - grossissement 100X 112
Figure 4.6 Formation d'amas - grossissement 100X..... 112
Figure 4.7 Formation des émulsions supermultiples - grossissement 100X..... 113
Figure 4.8 Inversion de phase catastrophique et propagation du phénomène (propagation, t=70 s) - grossissement 100X..... 114
Figure 4.9 Collision entre paire de gouttes multiples - grossissement 100X 115
Figure 4.10 Formation des agglomérats pendant le processus d'inversion, a) gouttes multiples, b) agglomérat de gouttes - grossissement 100X..... 116
Figure 4.11 Concentration des gouttes multiples - grossissement 100X..... 116
Figure 4.12 Formation de corps asymétriques - grossissement 100X..... 117
Figure 4.13 Formation d'amas de gouttes multiples - grossissement 100X 117
Figure 4.14 Evolution de la morphologie de l'émulsion pour une huile de 5 ou 12 Pa.s pendant le processus d'inversion de phase 118
Figure 4.15 Représentation schématique du mécanisme d'inversion pour une huile de viscosité égale à 5 ou 12 Pa.s..... 118
Figure 4.16 Formation d'agglomérats intermédiaires..... 120
Figure 4.17 Inclusion de phase continue par bicollision – Cas de l'huile de 1 Pa.s - grossissement 100X 120
Figure 4.18 Formation des émulsions multiples complexes (super multiples) - grossissement 100X 121
Figure 4.19 Formation localisée d'émulsions multiples localisées au sein du milieu - grossissement 20X 121
Figure 4.20 Inclusion par engloutissement - grossissement 20X..... 122
Figure 4.21 Propagation du phénomène d'inversion à travers le milieu - cas d'une huile de 1 Pa.s - grossissement 20X 123
Figure 4.22 Emulsion multiple du type e/H/E, après l'inversion - grossissement 100X 123
Figure 4.23 Evolution de la morphologie de l'émulsion pour une huile de 1 Pa.s pendant le procédé d'inversion de phase..... 124
Figure 4.24 Représentation schématique du mécanisme d'inversion - huile de viscosité 1 Pa.s..... 124
Figure 4.25 Gouttes multiples caractéristiques d'un système sous faible agitation - grossissement 20X 125
Figure 4.26 Propagation de l'inversion dans un système peu agité - grossissement 20X..... 125
Figure 4.27 Emulsion après l'inversion dans un système peu agité - grossissement 20X 126
Figure 4.28 Localisation de la ligne d'inversion de phase catastrophique pour un système eau - Rhodorsil 48V80000 – surfactif non ionique - (Adaptée de Guerin, G.,[96]) 127
Figure 4.29 Emulsion multiple après l'inversion avec un HLB = 14 - grossissement 100X 128
Figure 4.30 Effet de l'ajout de l'alcool sur les émulsions multiples après l'inversion - grossissement 100X 129
Figure 5.1 Représentation schématique du bilan de population 138
Figure 5.2 Schéma de la formation d'une goutte multiple 141
Figure 5.3 Dimension fractale dans les émulsions multiples 143

Figure 5.4 Algorithme de simulation numérique d'agglomération par la méthode de Kumar[10] 148
Figure 5.5 Evolution de la taille de gouttes pendant le procédé d'émulsification, huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, Q = 0,5 $g.min^{-1}$ (avant l'inversion, émulsion h/E/H) 151
Figure 5.6 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente (ligne continue) et de la fraction de phase interne ajoutée (ligne pointillée), huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, Q = 0,5 $g.min^{-1}$ 152
Figure 5.7 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente selon l'expression du noyau d'agglomération pour le cas de l'huile de 1 Pa.s 152
Figure 5.8 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente selon l'expression du noyau d'agglomération pour le cas de l'huile de 5 Pa.s 153
Figure 5.9 Evolution de la fraction de phase dispersée apparente selon l'expression du noyau d'agglomération pour le cas de l'huile de 12.5 Pa.s 154
Figure 5.10 Evolution de la viscosité de l'émulsion pendant le procédé d'émulsification, huile de viscosité 1 Pa.s, N = 300 rpm, Q = 0,5 $g.min^{-1}$ 155
Figure 5.11 Evolution de la viscosité et de la conductivité de l'émulsion pendant le procédé d'inversion de phase catastrophique par ajout de phase interne, huile de viscosité de 1 Pa.s et N = 300 rpm et Q_{eau} = 0,5 $g.min^{-1}$ 155
Figure I.1 Evolution de la viscosité d'une dispersion composée de sphères 188
Figure I.2 Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple 191
Figure I.3 Réponse mécanique type pour une émulsion très concentrée lors d'un balayage en déformation..... 193
Figure II.1 Analogie Couette pour une géométrie non conventionnelle 196
Figure II.2 Ajustement mathématique des valeurs expérimentales des constantes géométriques 199

Annexe I

RHEOLOGIE DES EMULSIONS

La viscosité d'une émulsion (dispersion) dépend de plusieurs facteurs comme : la viscosité de la phase externe (η_c), la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_{disp}), la taille de gouttes de la phase dispersée, la viscosité de la phase dispersée (η_d), et les interactions entre gouttes suite à l'utilisation d'un surfactif. Ainsi, la réponse mécanique est déterminée par la structure interne de l'émulsion. Pour illustrer cette notion, un système modèle composé de sphères dures supposées être toutes de la même taille, sans interactions autres que hydrodynamiques, dispersées dans un fluide newtonien de viscosité η_c, permet d'analyser la relation structure - concentration dans les émulsions[150, 151]. La figure I.1 illustre schématiquement la distribution statistique des gouttelettes au sein de l'émulsion.

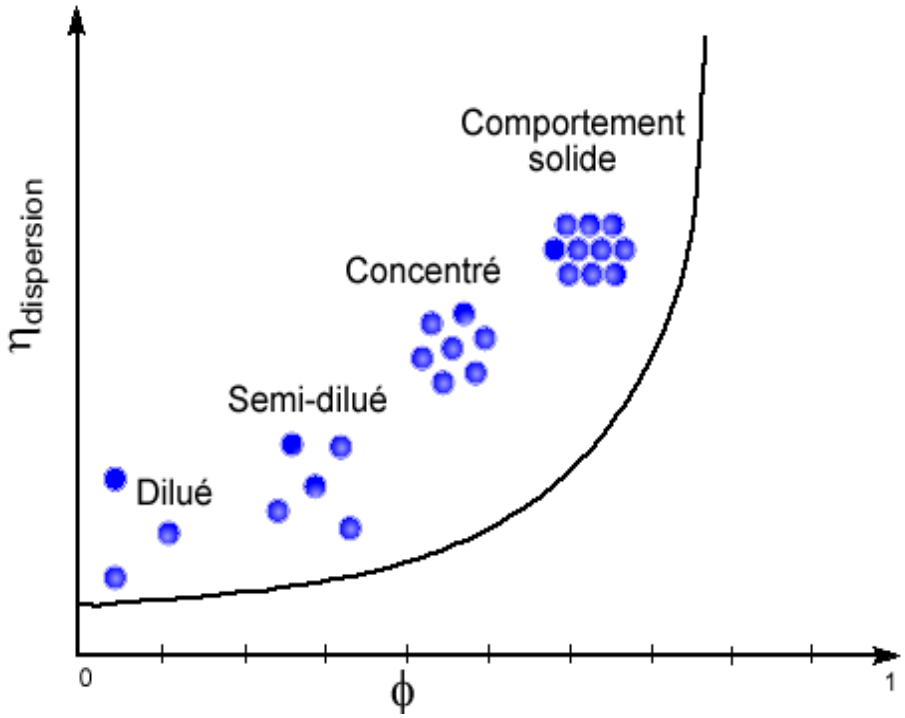


Figure I.1 Evolution de la viscosité d'une dispersion composée de sphères

Le régime dilué correspond à une fraction de phase dispersée telle que la distance moyenne entre particules est grande comparée à leur rayon. Les particules sont donc capables de se déplacer librement sous l'action de forces browniennes. Lorsque la fraction de phase dispersée augmente, les interactions hydrodynamiques et la probabilité de collision entre particules deviennent importantes et l'émulsion est alors considérée comme semi-diluée. A des valeurs de fraction de phase dispersée plus élevées, l'émulsion devient concentrée, puisque le mouvement de chaque particule est gêné par la présence de ses voisines ; le système devient plus visqueux. Pour des fractions de phase dispersée supérieure à de 0,58, les particules sont confinées dans la « cage » transitoire formée par ses plus proches voisines. A partir de cette fraction, les particules ne sont plus soumises à leur propres vibrations jusqu'à l'atteinte de la fraction d'empilement critique de 0,74 (pour un empilement hexagonal compact)[151].

I.1 Relation viscosité (à faible cisaillement) - fraction volumique de la phase dispersée

L'équation de Kreiger-Dougherty (équation I.1) est une expression empirique générale pour déterminer la viscosité des suspensions composées de particules sphériques, ainsi les paramètres de l'équation sont calculés en fonction des caractéristiques des particules[111, 152].

$$\eta_e = \eta_c \left(1 - \frac{\phi_{disp}}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \qquad \text{I-1}$$

ou

η_e	viscosité de l'émulsion [Pa.s]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
$[\eta]$	viscosité intrinsèque (la valeur pour des sphères est égale à 5/2)
ϕ_{disp}	fraction volumique de phase dispersée
ϕ_m	fraction volumique d'empilement maximale

I.2. Relation viscosité – vitesse de cisaillement

Les émulsions ont un comportement newtonien lorsque la fraction volumique de phase dispersée, ϕ_{disp}, reste inférieure à environ 0,3, car les interactions entre les gouttes sont négligeables et la viscosité de l'émulsion reste proche de celle de la phase continue. Pour une fraction volumique comprise entre 0,3 et 0,68, la viscosité de l'émulsion augmente, mais son comportement demeure newtonien. Au-delà de 0,68, les interactions intergouttelettes deviennent importantes et l'émulsion acquiert un caractère viscoélastique ; elle est capable d'emmagasiner l'énergie de déformation et de reprendre sa forme initiale (tel un solide élastique) en dissipant une partie de cette énergie (comportement de type fluide visqueux). Dans le cas d'émulsions très concentrées (ϕ_{disp}> 0.90), le comportement est similaire à celui des gels forts[153, 154].

En régime laminaire, l'écoulement des émulsions peu concentrées obéit à la loi de Newton de la viscosité:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \qquad \text{I-2}$$

ou

τ contrainte de cisaillement [Pa]

$\dot{\gamma}$ vitesse de cisaillement ou gradient de vitesse [s^{-1}]

η viscosité [Pa.s]

Lorsque l'émulsion devient concentrée, son comportement est du type non newtonien, c'est-à-dire que, à une température donnée, la viscosité dépend non seulement du fluide mais également des conditions d'écoulement (τ ou $\dot{\gamma}$) et éventuellement de la durée d'application des contraintes[146, 152].

Le modèle le plus simple est la loi de puissance (d'Ostwald-De Waele) :

$$\tau = k''\dot{\gamma}^{n'} \qquad \text{I-3}$$

ou

k'' indice de consistance [$Pa.s^n$]

n' indice d'écoulement ou de comportement

Toutefois, l'équation I.3 ne rend pas compte des comportements newtoniens observés expérimentalement à faibles et très forts gradients de vitesse. Des nombreux modèles ont été proposés, comme le modèle de Carreau (équation I.4)[146].

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (t^*\dot{\gamma})^2\right]^{\frac{n-1}{2}} \qquad \text{I-4}$$

ou

η viscosité [Pa.s]

η_∞ viscosité limite à cisaillement élevé [Pa.s]

η_O viscosité limite à cisaillement faible [Pa.s]

t^* temps caractéristique [s]

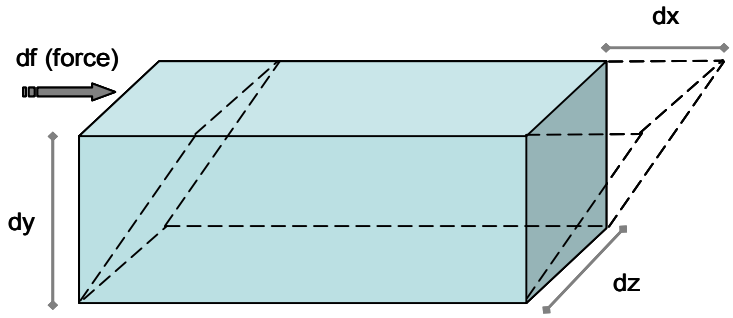
I.3. Etablissement des fonctions matérielles pour matériaux viscoélastiques

Les principaux tests rhéologiques utilisés sont décrits ci-dessous.

I.3.1. Test de cisaillement simple

La viscosité est déterminée à partir de l'application d'une déformation de cisaillement simple dans des géométries axisymétriques (figure I.2).

La réalisation d'une mesure de viscosité consiste alors à imposer un couple et à mesurer le déplacement angulaire qui en résulte en régime permanent. Connaissant le couple et les caractéristiques géométriques de la cellule, il est possible de déterminer la contrainte de cisaillement définie comme la force tangentielle par unité de surface qui s'exerce sur un élément de volume du matériau considéré. L'application d'une telle contrainte provoque une déformation de cisaillement définie comme le gradient de déplacement. La déformation est déterminée à partir de la mesure du déplacement angulaire et des caractéristiques géométriques de la cellule. La déformation permet d'évaluer la vitesse de déformation (de cisaillement). Le rapport de la contrainte à la vitesse de déformation n'est autre que la viscosité[146, 152].



Contrainte imposée: τ = df/ds; ds = dx.dz
Déformation: γ = dx/dy
Vitesse de cisaillement: $\dot{\gamma}$ = d γ/dt

Figure I.2 Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple

I.3.2. Test de cisaillement oscillatoire de faible amplitude

La déformation imposée est sinusoïdale (fréquence, ω), et est de la forme (écriture dans le domaine complexe) :

$$\gamma_{(t)} = \gamma_0 e^{i\omega t} \qquad \text{I-5}$$

où

$\gamma_{(t)}$	Déformation au temps t
γ_0	Amplitude de la déformation imposée
ω	Fréquence [rad.s^{-1}]
t	temps [s]

La contrainte (τ) accompagnant cette déformation présente en général un déphasage (δ') par rapport à $\gamma_{(t)}$ et s'écrit :

$$\tau_{(t)} = \tau_0 e^{i(\omega t+\delta')} \qquad \text{I-6}$$

où

$\tau_{(t)}$	contrainte imposée au temps t [Pa]
τ_0	amplitude de la contrainte imposée [Pa]
δ'	Angle de déphasage

A partir de la contrainte $\tau_{(t)}$ et de la déformation $\gamma_{(t)}$, une grandeur complexe appelée module complexe de cisaillement (G_*) est définie comme:

$$G_* = \frac{\tau_{(t)}}{\gamma_{(t)}} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t+\delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\cos\delta + i\sin\delta) \qquad \text{I-7}$$

avec $G_* = G' + iG''$, et :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\cos\delta) \qquad \text{I-8}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\sin\delta) \qquad \text{I-9}$$

Où G' est le module élastique ou module de conservation ; il traduit la réponse élastique et reflète l'énergie stockée et recouvrable de l'échantillon. G" est le module visqueux ou module de perte ; il traduit la réponse visqueuse et reflète l'énergie dissipée.

La figure I.3 présente le comportement rhéologique typique pour les émulsions concentrées et très concentrées soumises à un cisaillement oscillatoire de faible amplitude. A très faible déformation, les modules sont constants. Cette plage de déformation est appelée domaine de viscoélasticité linéaire. G' est largement supérieure à G'', lequel exprime la dissipation visqueuse dans les films séparent les gouttes. Lorsque la déformation augmente, G' reste essentiellement constant tandis que G'' augmente. Cette augmentation est le signe de ruptures mécaniques au sein de l'émulsion ainsi que de quelques réarrangements topologies. Dans cette plage, le domaine est dit quasi-linéaire. La limite de cette plage dans la quelle G' reste constante est assez délicate à déterminer, aussi préfère-t-on généralement utiliser comme limite la valeur de la déformation $\gamma_c' \geq \gamma_c$, pour laquelle les courbes de deux modules se croisent. Cette valeur sert à définir une contrainte critique $\tau_c (\equiv G'_{\gamma \approx \gamma_c'} . \gamma_c')$, qui en réalité est très voisine d'une contrainte seuil, caractéristique de ce type d'émulsions. Au-delà de γ_c', les modules décroisent simultanément, c'est le domaine plastique.

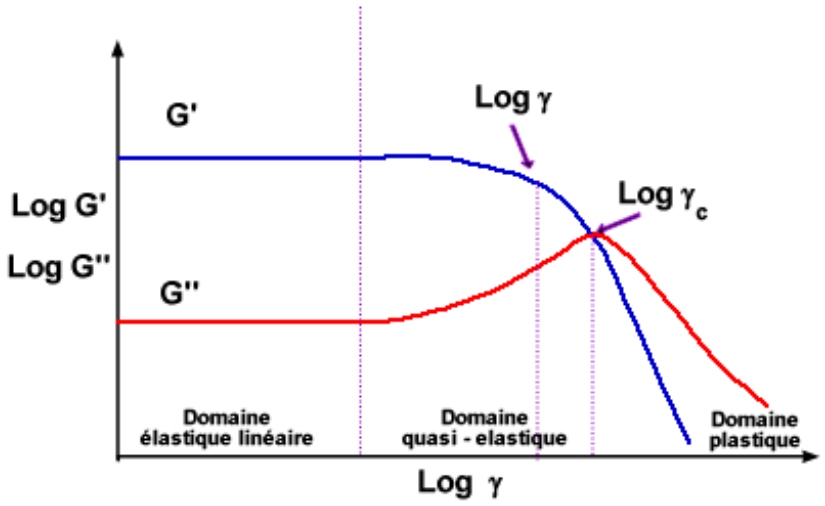


Figure I.3 Réponse mécanique type pour une émulsion très concentrée lors d'un balayage en déformation.

Annexe II

ANALOGIE COUETTE

La méthode permettant de déterminer les propriétés rhéologiques vraies à partir du couple et de la vitesse de rotation du réacteur a été développée au laboratoire GEMICO (Centre de génie chimique de milieux rheologiquement complexes)[58, 102]. Le principe de la méthode repose sur une analogie entre la géométrie du réacteur et un système Couette de rayon interne Ri, de rayon externe Re, et de hauteur égale à celle du réacteur. Cette analogie permet d'extraire à partir des données expérimentales du couple (Γ) et de la vitesse angulaire (N_a), des rhéogrammes visqueux dans des géométries non conventionnelles (figure II.1)

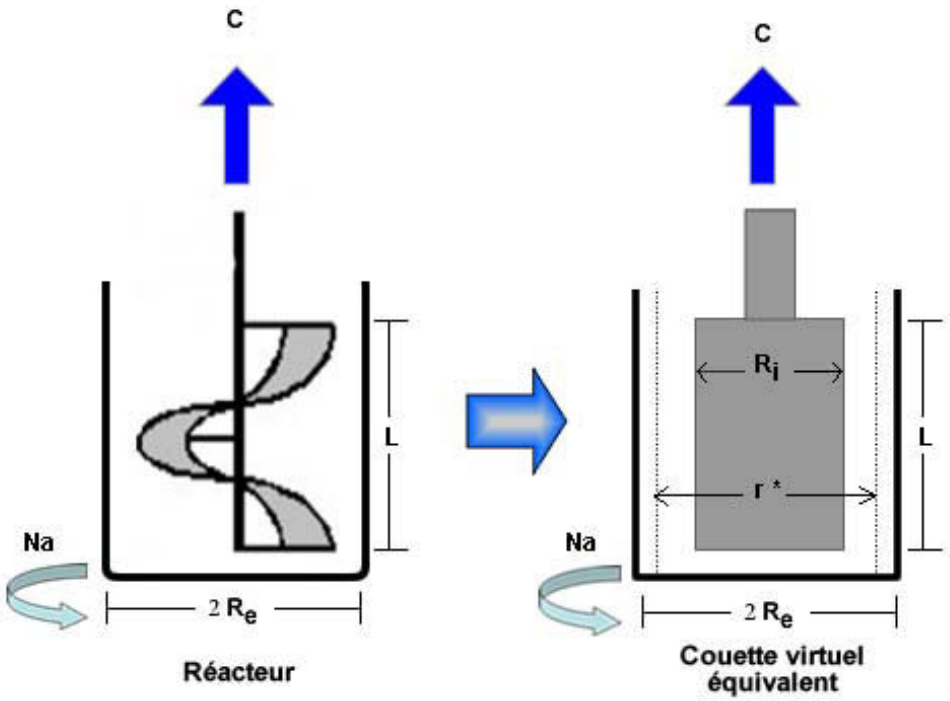


Figure II.1 Analogie Couette pour une géométrie non conventionnelle

La résolution des équations de conservation dans cette géométrie Couette virtuel pour un fluide obéissant au modèle de la loi de puissance, permet de déterminer le rayon R_i qui donne la même couple (Γ) pour la même vitesse angulaire (N) que dans le réacteur :

$$Ri = \frac{Re}{\left(1 + \frac{4\pi N_a}{n}\left(\frac{2\pi K L_a Re^2}{\Gamma}\right)^{\frac{1}{n}}\right)^{\frac{n}{2}}} \qquad \text{II-1}$$

où

Re	rayon de la cuve d'agitation [m]
N_a	vitesse de rotation angulaire [rad.s^{-1}]
Γ	couple [N.m]
n'	indice d'écoulement
k''	indice de consistance de la loi de puissance [Pa.s]
L_a	hauteur de l'agitateur [m]

L'indice de consistance de la loi de puissance est défini par l'équation I.3.

Ainsi, R_i peut être calculé pour le cas d'un fluide Newtonien (n=1), car l'équation II.1 est une fonction faible de n.

Connaissant R_i, il est possible de déterminer le champ de contrainte τ(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 système Couette virtuel. Dans le cas d'un fluide obéissant à la loi de puissance (équation I.7), τ (r) s'écrit:

$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi L r^2} \qquad \textbf{II-2}$$

et $\dot{\gamma}$ (r) s'écrit:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\frac{4\pi}{n}\left(\frac{Ri}{r}\right)^{\frac{2}{n}}}{1-\left(\frac{Ri}{Re}\right)^{\frac{2}{n}}} \right) N \qquad \textbf{II-3}$$

sachant que:

$$\tau = k_\tau \Gamma \qquad \textbf{II-4}$$

et que:

$$\dot{\gamma} = k_{\dot{\gamma}} N_a \qquad \text{II-5}$$

où, $k_{\dot{\gamma}}$ et k_{τ} sont des fonctions de la position r dans l'entrefer.

Il est possible de montrer qu'il existe une position $r = r^*$, pour laquelle $k_{\dot{\gamma}}$ est essentiellement indépendant de l'indice d'écoulement, n'. 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 :

$$r^* = \left[\frac{n''}{n'} * \frac{\left(\frac{Re}{Ri}\right)^{\frac{2}{n''}} - 1}{\left(\frac{Re}{Ri}\right)^{\frac{2}{n'}} - 1} * Re^{\left(\frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)} \right]^{\left(\frac{1}{\left(\frac{2}{n'} - \frac{2}{n''}\right)}\right)} \qquad \text{II-6}$$

Ainsi, il est possible de calculer $k_{\dot{\gamma}}$ ainsi que k_{τ}, et d'en déduire le rhéogramme visqueux $\tau(\dot{\gamma})$, pour une valeur de r^* donnée, dans une géométrie non conventionnelle. Ces deux « constantes », étant liées au taux de remplissage de la cuve, doivent être ajustées pendant le procédé semi-fermé utilisé. Par conséquent, le rapport entre la contrainte de cisaillement, τ, et la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$, définissent une viscosité de cisaillement pour un gradient de vitesse donné. Les équations II.7 et II.8, définissent, les constantes géométriques en fonction de la géométrie agitateur – cuve. La viscosité est calculée à l'aide de l'équation II.9.

$$k_{\tau} = \frac{1}{2\pi H r^*} \qquad \text{II-7}$$

$$k_{\dot{\gamma}} = 4\pi \left(\frac{Ri}{r^*}\right)^2 \left(\frac{1}{1 - \left(Ri/Re\right)^2}\right) \qquad \text{II-8}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \text{II-9}$$

où

k_{τ}	constante géométrique [rad^{-1}]
$k_{\dot{\gamma}}$	constante géométrique [m^{-3}]
H	hauteur du système Couette [m]
r^*	valeur particulière du rayon dans le système Couette [m]
Ri	rayon du cylindre intérieur du système Couette [m]

Re	rayon du cylindre extérieur du système Couette [m]
τ	contrainte de cisaillement [Pa]
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement [s^{-1}]
Γ	couple angulaire [N.m]
N_a	vitesse de rotation angulaire [$rad.s^{-1}$]

La figure II.2 illustre l'ajustement mathématique des valeurs des constantes géométriques prises expérimentalement en fonction de la quantité de produit dans la cuve. De cette manière, les constantes géométriques sont corrigées tout au long du procédé avec la variation de la quantité de produit dans la cuve. Les équations II.10 et II.11 donnent les expressions pour faire le calcul.

$$K\tau = 277400 * e^{-(0.1539*Q)} + 43500 \qquad \textbf{II-10}$$

$$K_{\dot{\gamma}} = \left(\frac{1}{0.4926 * e^{-(0.09671*Q)} + 0.43} \right) \qquad \textbf{II-11}$$

où

K_τ	constante géométrique [rad^{-1}]
$K_{\dot{\gamma}}$	constante géométrique [m^{-3}]
Q	quantité de produit dans la cuve [g]

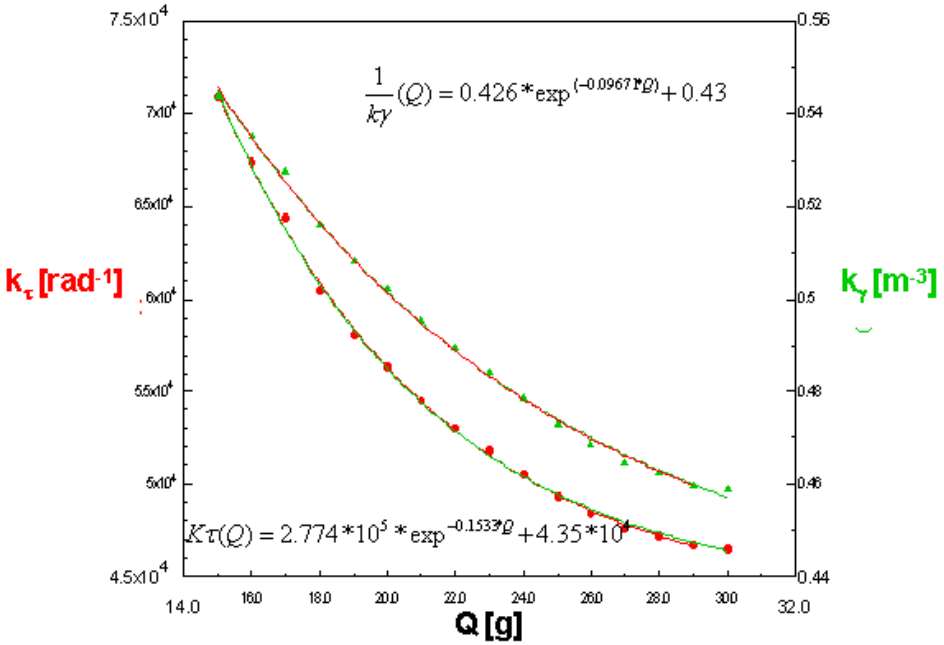


Figure II.2 Ajustement mathématique des valeurs expérimentales des constantes géométriques

Annexe III

DIMENSIONS DE LA CUVE DU RHEO-REACTEUR ET DE L'OUTIL D'AGITATION

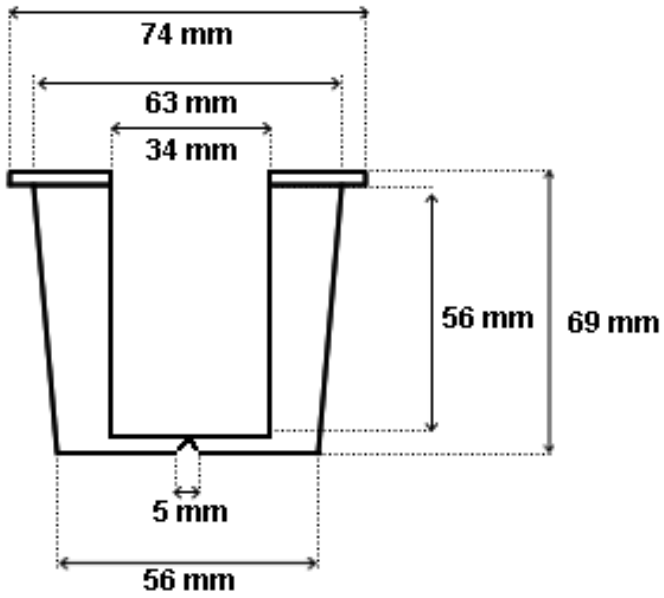


Figure III.1 Cuve du rhéo-réacteur

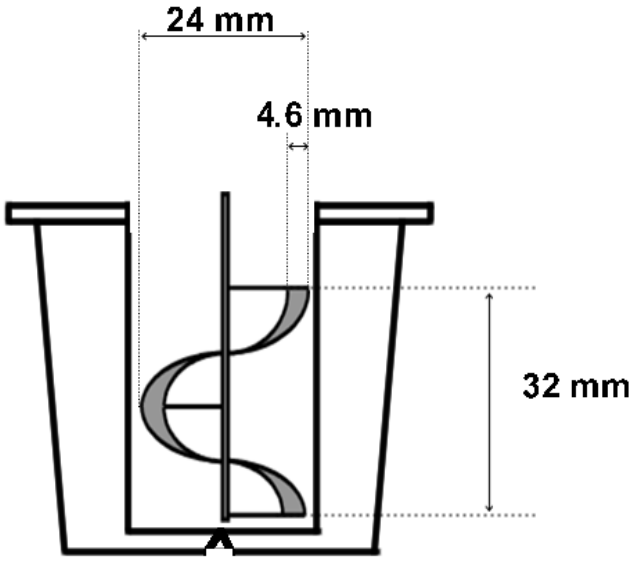


Figure III.2 Ruban hélicoïdal

Annexe IV
PROGRAMME
DE SIMULATION NUMERIQUE

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%PROGRAMME PRINCIPAL DE SUIVI D'AGGLOMERATION PAR LE MODELE DE KUMAR          %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

clear all;
p=path;
path('C:\MATLAB6p5\work\Emulsions',p);
global vm rhom b eta delta nclasses N_init rho_eau rho_huile debit_eau m_huile mu_0

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                    Données brutes, à modifier éventuellement                    %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

nclasses=60;
d_agregat=2e-5;
rho_eau=1000;
rho_huile=970;
m_huile=0.015;
debit_eau=5e-4/60;
mu_0=1;
Dm=1.5;
ntemps=60;
temps_final=1000;
s=6; %raison géométrique Li+1=Li*2^(1/s)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   TAILLES VOLUMES MASSES ET MASSES VOLUMIQUES                                  %
%   Bornes, nclasses+1                                                           %
%   L(i) = Diamètre de la particule (en µm)                                      %
%   v(i) = volume de la particule                                                %
%   rho(i) = masse volumique de la particule de diamètre L(i)                    %
%          = rho_emulsion*(L(i)/d_agregat)^(Dm-3)                                %
%   m(i) = masse de la particule = rho(i)*v(i)                                   %
%   Classes, nclasses                                                            %
%   Lm(i) = taille moyenne = (L(i)*L(i+1))^0.5                                   %
%   vm(i) = volume moyen = (v(i)*v(i+1))^0.5                                     %
%   mm(i) = masse moyenne = (m(i)*m(i+1))^0.5                                    %
%   rhom(i) = masse volumique moyenne                                            %
%         = rho_silice*(Lm(i)/d_agregat)^(Dm-3)                                  %
%   vm(i), mm(i), Lm(i) et rhom(i) représentent la classe i                      %
%   v(i), m(i), rho(i), vm(i), mm(i) et rhom(i) sont en USI                      %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

v(1)=pi/6*1e-18;
L(1)=1e-6;
m(1)=rho_eau*v(1);
for i=2:nclasses+1;
   v(i)=(v(1))*2^((i-1)*3/s);
   L(i)=(L(1))*2^((i-1)/s);
    if L(i)>d_agregat
       rho(i)=rho_eau*(L(i)/d_agregat)^(Dm-3);
   else
       rho(i)=rho_eau;
   end
   m(i)=rho(i)*v(i);
end

for i=1:nclasses;
       vm(i)=(v(i)*v(i+1))^(1/2);
       mm(i)=(m(i)*m(i+1))^(1/2);
       Lm(i)=(L(i)*L(i+1))^(1/2);
```

```
       rhom(i)=(rho(i)*rho(i+1))^(1/2);
end

v=v';
L=L';
m=m';
rho=rho';
Lm=Lm';
vm=vm';
mm=mm';
rhom=rhom';

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   LECTURE DES FRACTIONS VOLUMIQUES INDIQUEES PAR LES MALVERN          %
%   ET CONVERSION EN DONNES UTILISEES POUR LE CALCUL                    %
%      DTP Initiale en nombres par kilos                                %
%      à multiplier par la masse d'eau                                  %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Loi LOG NORMALE pour la DTP initiale                                  %

L0=3e-6;
Sigma0=1.4;
for i=1:nclasses;
       In(i)=1/((2*pi)^0.5*log10(Sigma0))*exp(-(log10(Lm(i))-log10(L0))^2/(2*(log10(Sigma0))^2));
end
somme1=sum(In(:));
for i=1:nclasses
   In(i)=In(i)*100/somme1;
end

%figure(1)
%semilogx(Lm,In)
%xlabel('Taille');
%ylabel('Fraction volumique');
somme2=sum(rhom(:).*In(:));

for i=1:nclasses;
    N_init(i)=(In(i)/vm(i))*(1/somme2);
    N0(i)=0;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%          DEFINITION DES DIRAC ET DES PROBABILITES                     %
%             La masse est la grandeur conservée,                       %
%         c'est donc sur mm que portent les conditions                  %
%                        de calcul                                      %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Calcul des etas, conservation de la masse et du nombre                 %
for i=2:nclasses-1;
   for j=1:nclasses;
       for k=1:j;
          if (mm(i-1)<=(mm(j)+mm(k)))&&((mm(j)+mm(k))<=mm(i));
             eta(i,j,k)=(mm(j)+mm(k)-mm(i-1))/(mm(i)-mm(i-1));
          elseif (mm(i)<=(mm(j)+mm(k)))&&((mm(j)+mm(k))<=mm(i+1));
             eta(i,j,k)=(mm(i+1)-(mm(j)+mm(k)))/(mm(i+1)-mm(i));
          else eta(i,j,k)=0.;
          end
       end
   end
end
for j=1:nclasses;
```

```
      for k=1:j;
         if (mm(nclasses-1)<=(mm(j)+mm(k)))&&((mm(j)+mm(k))<=mm(nclasses));
            eta(nclasses,j,k)=(mm(j)+mm(k)-mm(i-1))/(mm(i)-mm(i-1));
         else eta(nclasses,j,k)=0.;
         end
      end
end

%Definition des Dirac
for i=1:nclasses;
   for j=1:nclasses;
      delta(i,j)=0.;
   end
   delta(i,i)=1.;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%              DEFINITION DU NOYAU                                   %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Définition du noyau

bo=1.3e-8;

for i=1:nclasses;
   for j=1:nclasses;
       b(i,j)=bo*((Lm(i))+(Lm(j)));
   end;
end;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%            DEFINITION DU TEMPS D'INTEGRATION                       %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

tspan=linspace(0,temps_final,ntemps);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                 INTEGRATION DU SYSTEME                             %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

[t,Y] = ode15s('equation',tspan,N0);
Y=Y';
N=Y(1:nclasses,1:ntemps);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                  CONVERSION ET AFFICHAGE                           %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul des fractions volumiques In_calc=f(classe,temps)            %

tinv=1;
PhiInv=0;

for j=1:ntemps;
   Intos(j)=sum(N(:,j).*vm(:));
   for i=1:nclasses
      In_calc(i,j)=100*N(i,j)*vm(i)/Intos(j);
      numerateur(i,j)=vm(i)*N(i,j);
      denominateur(i,j)=(rhom(i)/rho_huile).*vm(i)*N(i,j);
   end
   phi(j)=sum(numerateur(:,j))/(m_huile/rho_huile+sum(numerateur(:,j))-sum(denominateur(:,j)));
   mu(j)=mu_0*(1-phi(j)/0.64)^(-2.5*0.64);
end
```

```
% Calcul de la taille L1,0
for j=1:ntemps;
   Num(j)=sum(N(:,j).*Lm(:));
   Denom(j)=sum(N(:,j));
   Taille_moyenne(j)=Num(j)/Denom(j);
   Volume_moyen(j)=sum(N(:,j).*vm(:))/sum(N(:,j));
end

jmax=0;
for j=1:ntemps;
   if phi(j)<0.64;
      Phiaj(j)=debit_eau*tspan(j)/(m_huile+debit_eau*tspan(j));
      jmax=j;
   else
       Phiaj(j)=debit_eau*tspan(jmax)/(m_huile+debit_eau*tspan(jmax));
       tinv=tspan(jmax);
       PhiInv=Phiaj(jmax);
   end
end

tinv=tspan (jmax)
PhiInv=Phiaj(jmax)


%3D
figure(2)
clf;
surf(tspan,Lm,In_calc);
xlabel('Temps (s)');
ylabel('Taille de goutte (m)');
zlabel('Pourcentage en Volume  %');

%affichage des resultats

figure(3)
clf;
semilogx(Lm,In_calc(:,ntemps));
xlabel('Taille L');
ylabel('Distribution normée');
hold on;
plot(Lm,In(:),'o');
plot(Lm,In_calc(:,1),'red');
plot(Lm,In_calc(:,2),'green');
plot(Lm,In_calc(:,3),'yellow');
plot(Lm,In_calc(:,jmax),'black');
figure(5)
clf;
plot(tspan,phi);
hold on
plot(tspan,Phiaj,'-- red');
xlabel('Temps (s)');
ylabel('Fraction Volumetrique');

figure(6)
clf;
plot(tspan,mu);
xlabel('Temps (s)');
ylabel('Viscosité (Pa.s)');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%                    SYSTEME DEQUATIONS DIFFERENTIELLES                    %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function sd = equation(t,N)
global vm rhom b eta delta nclasses N_init rho_eau rho_huile debit_eau m_huile mu_0

numerateur=0;
denominateur=0;
for i=1:nclasses
   numerateur=numerateur+vm(i)*N(i);
   denominateur=denominateur+(rhom(i)/rho_huile).*vm(i)*N(i);
end
phi=numerateur/(m_huile/rho_huile+numerateur-denominateur);
if phi<0.64
   mu=mu_0*(1-phi/0.64)^(-2.5*0.64);
   debit_in=debit_eau;
else
   mu=1e-1*mu_0;
   debit_in=0;
end


for j=1:nclasses;
dum(j)=b(1,j)*N(j)*mu;
end
dNdt(1)=-N(1)*sum(dum)+N_init(1)*debit_in;
M1=0;
M4=0;
for i=2:nclasses;
   for j=1:nclasses;
      for k=1:j;
         M1(j,k)=(1-1/2*delta(j,k))*eta(i,j,k)*b(j,k)*N(k)*N(j)*mu;
      end
   end;
   for j=1:nclasses;
      M4(j)=b(i,j)*N(j)*mu;
   end;
    dNdt(i)=sum(sum(M1))-N(i)*sum(M4)+N_init(i)*debit_in;
 end;
 sd=[dNdt]';
```

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Dominique LANGEVIN, Directeur de Recherche, LPS, Université Paris-Sud, Orsay

Monsieur Jean LACHAISE, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau

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

Madame GALINDO ALVAREZ Johanna Maria

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

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux"

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 05 mars 2008
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55