



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**UNIVERSITE DE LORRAINE**  
**Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques**  
**Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UPR 3349 CNRS)**  
**Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO)**  
**Ecole Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement**

**THESE**

Présentée en vue d'obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

Discipline : Génie des procédés et des produits

Par

**Ronald Alfonso Mercado Ojeda**

***ALTERNATIVES DE RUPTURE D'UNE EMULSION CATIONIQUE PAR  
HETEROFLOCCULATION OU PAR CHANGEMENT DE pH***

Directeur de thèse

**Lionel CHOPLIN**

Co-directrice de thèse

**Véronique SADTLER**

*Date de soutenance: le 3 Juillet 2012*

**JURY**

Mme. Dominique LANGEVIN Présidente

Mme Conxita SOLANS Rapporteur

Mme Véronique SCHMITT Rapporteur

M. Jean-François ARGILLIER Examineur

M. Lionel CHOPLIN Examineur

Mme. Véronique SADTLER Examineur

M. Philippe MARCHAL Invité







## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu pour la force qu'il m'a donné pour surmonter toutes les épreuves vécues au cours de cette thèse. Je remercie spécialement toute ma famille qui m'a toujours soutenue dans tous mes objectifs. Merci maman, papa, Walezka et Xandra. Tout ce que je suis est grâce à tout l'amour et le soutien que vous m'avez donné.

Ce travail de thèse s'est déroulé au Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO). Je tiens à remercier Monsieur Lionel Choplin, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je le remercie également en tant que directeur de thèse, pour m'avoir confié ce travail et guidé tout au long de ces années.

Je tiens également à remercier Madame Véronique Sadtler, pour avoir co-encadré avec justesse et exigence ce travail. Je tiens ici à lui adresser un merci tout particulier pour sa disponibilité et ses conseils lors de l'interprétation des résultats et son apport scientifique. De la même manière, je tiens à remercier notamment Monsieur Philippe Marchal pour ses précieux conseils scientifiques et son intérêt à me guider et former sur le complexe domaine de la rhéologie.

Je voudrais remercier spécialement le Professeur Jean-Louis Salager, fondateur et directeur adjoint du laboratoire FIRP, pour avoir apporté généreusement ses connaissances et conseils lors des nombreuses discussions que nous avons eues tout au long de cette recherche. J'apprécie énormément son travail de formation des jeunes enseignants vénézuéliens.

Merci à tous les permanents du GEMICO pour leur soutien et leurs encouragements. Je remercie Christophe et Cécile pour leurs orientations et discussions partagées pendant les pauses café. Un grand merci aussi à Josiane pour avoir été toujours disponible dans toutes mes démarches administratives.

Plus généralement, je tiens à dire combien j'ai apprécié de travailler en compagnie de toutes les personnes du laboratoire: Alexandre, Yao, Edeluc, Edward, Jhoanna. Notamment à Vincent, Hala, Emilio, Amandine et Amal qui m'ont accordé leur amitié tout au long de cette aventure. De plus, une pensée particulière aux stagiaires qui ont contribué aux démarches expérimentales, Minmin, Amandine et Diana.

Je suis très honoré par la présence dans le jury de Madame Conxita Solans, Directrice de recherche à "l'Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (IIQAB)", de Madame Véronique Schmitt, du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Bordeaux et de Monsieur François Argillier, Chef de Projet à l'IFP Energies Nouvelles (IFPEN). Je les remercie pour leur disponibilité. Je remercie également Mme Dominique Langevin, du laboratoire de Physique des Solides à l'Université Paris Sud, qui a accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier également le financement qui m'a été accordé par le Programme de Bourses dirigé aux enseignants de l'Universidad de Los Andes à Mérida, Venezuela.

Enfin, un merci infiniment à Deysi avec qui je partage ma vie. Merci de m'avoir toujours soutenu et encouragé avec autant de force, d'amour et de gentillesse. Este trabajo te pertenece igualmente mi vida.

<b>Remerciements.....</b>	<b>5</b>
<b>Indice.....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I. Synthèse Bibliographique.....</b>	<b>15</b>
I.1. Les émulsions. Généralités.....	16
I.1.1. Définition.....	16
I.1.2. Catégories.....	16
I.1.3. Stabilité des émulsions.....	17
I.1.4. Mécanismes de rupture des émulsions.....	17
I.2. Formulation des émulsions.....	20
I.2.1. Variables de formulation, composition et procédé.....	20
I.2.2. Carte formulation - composition.....	20
I.2.3. Rapport R de Winsor.....	22
I.2.4. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB).....	24
I.2.5. Température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda.....	25
I.2.6. Corrélations empiriques de formulation.....	26
I.2.7. Formulation optimale et propriétés des émulsions.....	29
I.3. Phénomènes électriques aux interfaces.....	29
I.3.1. Origine de la charge présente aux interfaces.....	30
I.3.2. Stabilité des colloïdes et stabilité des émulsions selon la theorie DLVO.....	31
I.4. Adsorption des tensioactifs à l'interface solide-liquide.....	33
I.4.1. Nature de l'interaction adsorbat-adsorbant.....	34
I.4.2. Modèle de Langmuir.....	34
I.4.3. Influence des interactions latérales et autres modèles.....	35
I.4.4. Mécanismes d'adsorption.....	37
I.4.5. Isothermes et cinétiques d'adsorption.....	37
I.5. Rhéologie des émulsions.....	41
I.5.1. Définitions.....	41
I.5.2. Comportement rhéologique des émulsions.....	42
I.6. Les émulsions de bitume.....	43
I.6.1. Généralités.....	43
I.6.2. Fabrication.....	44
I.6.3. Propriétés.....	44
I.6.4. Granulats.....	45
I.6.5. Mise en œuvre.....	46
I.6.6. Hétérofloculation.....	47
I.7. Conclusions.....	49
I.8. Références du Chapitre I.....	51

<b>Chapitre II. Matériels et Méthodes.....</b>	<b>57</b>
II.1. Produits utilisés.....	58
II.1.1. Composition des émulsions.....	58
II.1.2. Sable de Fontainebleau.....	59
II.2. Protocoles d'émulsification.....	60
II.2.1. Fabrication des émulsions avec l'Ultra-turrax.....	60
II.2.2. Fabrication des émulsions par des procédés haute énergie.....	61
II.3. Méthodes.....	63
II.3.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique par conductimétrie.....	63
II.3.2. Détermination de la température de Krafft par conductimétrie.....	63
II.3.3. Purification et hydrophobisation du sable.....	64
II.3.4. Quantification de la teneur du tensioactif en solution.....	65
II.3.5. Mesure de la stabilité des émulsions.....	66
II.3.6. Caractérisation de la granulométrie des émulsions.....	66
II.3.7. Caractérisation rhéologique des émulsions.....	68
II.3.8. Rupture de l'émulsion par l'addition de sable.....	68
II.3.9. Rupture de l'émulsion par remontée du pH.....	69
II.3.10. Cinétique d'adsorption du tensioactif sur le sable.....	70
II.3.11. Cinétique de désorption du tensioactif de l'interface eau/huile vers la solution..	71
II.3.12. Isotherme d'adsorption du tensioactif sur le sable.....	72
II.3.13. Isotherme d'adsorption du tensioactif à l'interface eau/huile.....	73
II.3.14. Adhésivité entre le sable de Fontainebleau et l'huile de vaseline.....	75
II.4. Références du Chapitre II.....	75
<b>Chapitre III. Formulation des émulsions cationiques.....</b>	<b>77</b>
III.1. Emulsions stabilisées avec le Chlorure de Cetylpyridinium.....	78
III.2.1. Concentration Micellaire Critique.....	78
III.2.2. Température de Krafft.....	79
III.2.3. Formulation et préparation des émulsions par Ultra-turrax.....	80
III.2.4. Formulation et préparation des émulsions par microfluidisation.....	84
III.2.5. Formulation et préparation des émulsions par sonication.....	86
III.2. Emulsions stabilisées avec la Dodecylamine.....	87
III.2.1. Calcul du pH d'émulsification.....	87
III.2.2. Concentration Micellaire Critique.....	88
III.2.3. Effet des paramètres de formulation sur la granulométrie de l'émulsion.....	88
III.3. Conclusions.....	93
III.4. Références du Chapitre III.....	94

<b>Chapitre IV. Adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau et à l'interface</b>	
<b>huile/eau.....</b>	<b>97</b>
IV.1. Caractérisation du sable de Fontainebleau.....	98
IV.1.1. Taille de particules et distribution.....	98
IV.1.2. Calcul de l'aire superficielle du sable de Fontainebleau.....	99
IV.2. Cinétique d'adsorption du CPC sur le sable.....	100
IV.3. Cinétique de désorption du CPC du sable vers la solution.....	102
IV.4. Isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.....	102
IV.5. Hydrophobisation du sable et adhésivité entre le solide et l'huile.....	104
IV.6. Cinétique de désorption du CPC de la surface des gouttes vers la phase continue.....	107
IV.7. Isothermes d'adsorption à la surface des gouttes d'huile.....	107
IV.8. Conclusions.....	108
IV.9. Références du Chapitre IV.....	109
<b>Chapitre V. Hétérofloculation d'une émulsion cationique de CPC sur le</b>	
<b>sable de Fontainebleau.....</b>	<b>111</b>
V.1. Expériences préliminaires.....	112
V.2. Hétérofloculation des émulsions. Suivi rhéologique, granulométrique et de la teneur en tensioactif dans la phase continue de l'émulsion.....	116
V.2.1. Résumé de la publication.....	116
V.2.2. Publication.....	120
V.3. Recherche des condition favorables à l'hétérofloculation et à l'adhésion.....	131
V.4. Modèle Proposé.....	134
<b>Chapitre VI. Déstabilisation d'une émulsion d'huile de vaseline-dans-eau</b>	
<b>par remontée de pH.....</b>	<b>139</b>
VI.1. Suivi rhéologique du processus de déstabilisation par remontée du pH.....	140
VI.2. Effets de formulation sur les systèmes sensibles au pH.....	145
VI.3. Références du Chapitre VI.....	147
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>149</b>
<b>Principales notations employées.....</b>	<b>153</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>157</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>161</b>



# Introduction

*Les émulsions bitumineuses sont définies comme des gouttes de bitume dispersées dans l'eau stabilisées par un tensioactif. Le revêtement routier s'effectue, le plus souvent, au moyen d'une émulsion de bitume répandue sur la chaussée et qui se rompt sous l'addition d'un granulats routier. De manière générale, les émulsions bitumineuses ont été créées afin de mettre à profit les propriétés du bitume, sous une forme beaucoup plus facilement manipulable. L'application de ces émulsions dans l'industrie routière est de plus en plus utilisée; actuellement près du quart du bitume routier est consommé sous forme d'émulsion en France. Ce type d'émulsions a vu sa technologie évoluer depuis son invention au point qu'elles sont utilisées pour des applications de plus en plus diverses.*

*Le premier brevet en ce concernant les émulsions de bitume date de 1922 et a été déposé par le chimiste anglais Hugh Alan Mackay (brevet n° 202.021). Cet événement a marqué le point de départ d'une nouvelle génération de liants routiers qui va, en quelques années, modifier profondément la technique des revêtements superficiels. En réalité, les techniques classiques reposent sur le chauffage direct du bitume à des hautes températures ou la dilution du bitume avec des solvants organiques afin de diminuer la viscosité. En revanche, ces techniques impliquent une demande d'énergie bien plus importante ou la pollution de l'air à cause de l'évaporation des solvants. Les routes fabriquées au moyen des émulsions présentent des meilleures propriétés et leur durabilité est plus longue. C'est la raison pour laquelle l'utilisation des émulsions supprime le dépôt direct de bitume.*

*Les émulsions bitumineuses ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Elles ont à la fois été étudiées du point de vue de la formulation, afin de fabriquer des émulsions suffisamment stables, mais aussi du point de vue de leur déstabilisation, afin d'améliorer les techniques de mise en œuvre. Ainsi en ce qui concerne leur stabilité, il a été démontré que les émulsions de bitume suivent la théorie DLVO [1, 2]. En effet, la stabilité de ces émulsions dépend directement de la formulation, car la nature et la concentration du tensioactif jouent un rôle très important sur la double couche ionique interfaciale des gouttes [3, 4]. L'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée du tensioactif permet aussi d'améliorer leur stabilité au stockage [5].*

*Le comportement rhéologique des émulsions bitumineuses et leur processus de rupture ont aussi fait l'objet de plusieurs travaux. Le caractère non-Newtonien de ces émulsions augmente avec la diminution de la taille moyenne des gouttes et avec l'augmentation de la concentration de la phase dispersée [6]. Les travaux de Bourrel et collaborateurs sur la déstabilisation des émulsions de bitume [7], ont montré que la rupture pouvait avoir lieu suivant différents mécanismes. Ainsi ils ont proposé la rupture par l'addition d'un granulats due à l'adsorption du tensioactif sur la surface minérale, la rupture par la remontée de pH induit par le granulats, et la rupture par l'évacuation de l'eau.*

*Notamment dans le cas de la rupture des émulsions par l'addition d'un granulats, d'autres travaux [8] semblent indiquer que l'on peut s'attendre à ce que la désorption du tensioactif de*

*l'interface bitume-eau soit plus lente que sa cinétique d'adsorption sur le granulat. Dans ce cas, l'adhésion directe des gouttes de bitume sur la surface minérale pourrait être le mécanisme prédominant, suivi de la coalescence des gouttes à la surface solide. Cette discordance nous a donc incité à étudier plus profondément les phénomènes physicochimiques ayant lieu pendant la déstabilisation des émulsions par addition d'un substrat solide, et proposer ainsi un modèle représentatif des situations pouvant se présenter lors de l'hétérofloculation. D'autre part, Legrand et al [9] ont étudié la vitesse de la déstabilisation des émulsions bitumineuses par addition de la silice en mélangeant le système sous cisaillement contrôlé. Ils ont conclu que les émulsions se rompent plus rapidement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Néanmoins, aucune expérience ne permet de proposer un modèle des phénomènes impliqués.*

*La rupture des émulsions de bitume par remontée de pH a été aussi étudiée par Bourrel et collaborateurs. Les résultats concernent la cinétique de rupture avec l'hypothèse de la disparition des répulsions électrostatiques due à la déprotonation du tensioactif utilisé. Malgré ces résultats, aucun modèle permettant de mieux comprendre ce phénomène n'a été proposé. Nous avons donc décidé d'étudier l'évolution du comportement visqueux des émulsions en fonction du pH par addition de solutions d'hydroxyde de sodium.*

*Le bitume est constitué d'une grande variété de composants aliphatiques, aromatiques et naphthéniques, sa composition peut varier selon son origine. Une formulation adéquate dépend donc du type de bitume à émulsifier. Afin de simplifier le système, nous avons choisi l'huile de vaseline en tant que phase dispersée et deux types de tensioactifs cationiques (un ammonium quaternaire et une amine) pour l'étude de deux situations différentes: l'hétérofloculation d'une émulsion par addition du sable de Fontainebleau et la déstabilisation d'une émulsion par remontée de pH.*

*La rhéologie et la granulométrie ont été les principales méthodes pour la caractérisation des émulsions tout au long des procédés. D'autres expériences qui nous permettent de valider et mettre en évidence nos hypothèses telles que des études cinétiques d'adsorption et de désorption seront également reportées. Ces techniques, ainsi que les produits et les méthodes de caractérisation des émulsions étudiées au cours de ce travail, seront détaillés dans le chapitre II.*

*La préparation des émulsions demande d'étudier l'influence de certaines variables mécaniques, de formulation et de composition sur leur stabilité et la granulométrie. Dans le chapitre III, nous mettrons en place une série d'expériences permettant d'optimiser ces variables pour la préparation des émulsions suffisamment stables et présentant des granulométries bien définies.*

*Le chapitre IV sera consacré à l'étude de l'adsorption du tensioactif du type ammonium quaternaire sur le sable de Fontainebleau et sur les gouttes d'huile de vaseline. Nous décrirons les propriétés granulométriques du sable de Fontainebleau et le calcul de son aire*

*superficielle. De plus, nous proposerons une méthode rhéologique pour évaluer facilement l'hydrophobisation du granulat et l'adhésivité de l'huile sur le sable.*

*Le chapitre V sera dédié à la recherche des conditions opératoires permettant d'étudier l'hétérofloculation des émulsions préparées avec l'ammonium quaternaire, en ajoutant du sable de Fontainebleau. Nous suivrons l'hétérofloculation au travers de l'évolution du comportement visqueux et de la granulométrie des émulsions pendant l'addition de sable. Nous étudierons des émulsions présentant plusieurs tailles de gouttes et nous suivrons aussi la teneur en tensioactif dans la phase aqueuse pendant la rupture des émulsions. Enfin, nous discuterons les conditions les plus favorables à la rupture des émulsions et à la bonne adhésivité de l'huile de vaseline sur la surface solide du sable et proposerons un modèle décrivant les étapes du processus d'hétérofloculation des émulsions cationiques au contact du sable de Fontainebleau. Ce chapitre sera rédigé partiellement sous la forme d'une publication soumise.*

*Enfin, la déstabilisation des émulsions par remontée de pH fera l'objet du sixième et dernier chapitre. Nous y analyserons le comportement rhéologique et la granulométrie d'une émulsion cationique stabilisée par une amine, lors de l'élévation du pH de la phase continue par l'addition d'hydroxyde de sodium. Nous montrerons l'influence de la formulation sur les propriétés et spécialement sur la stabilité de ce type d'émulsion en insistant sur la complexité notable liée à la composition de ces systèmes.*

1. Salou, M., Siffert, B., Jada, A.: Study of the stability of bitumen emulsions by application of DLVO theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 142, 9–16 (1998).
2. Rodríguez-Valverde, M.A., Cabrerizo-Vílchez, M.A., Páez-Dueñas, A., Hidalgo-Álvarez, R.: Stability of highly charged particles: Bitumen-in-water dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 222, 233–251 (2003).
3. Jada, A., Florentin, C., Mariotti, S.: Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis. *Advances in Colloid and Interface Science*. 108-109, 127–132 (2004).
4. Acevedo, S., Gutierrez, X., Rivas, H.: Bitumen-in-water emulsions stabilized with natural surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 242, 230–238 (2001).
5. Al-Sabagh, A.M.: The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 204, 73–83 (2002).
6. Romero, N., Cárdenas, A., Henríquez, M., Rivas, H.: Viscoelastic properties and stability of highly concentrated bitumen in water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 204, 271–284 (2002).
7. Bourrel, M., Verzaro, F.: Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction. *Actualité Chimique*. 42–48 (1996).
8. Castillo-Cotrino, P.: Contribution de l'Adsorption de Tensioactifs Cationiques à la Stabilité de Bitume et à leur Hétérofloculation sur la Quarzite, (1989).
9. Legrand, J., Chamerois, M., Placing, F., Poirier, J.E., Bibette, J., Leal-Calderon, F.: Solid colloidal particles inducing coalescence in bitumen-in-water emulsions. *Langmuir*. 21, 64–70 (2005).

# **Chapitre I.**

# **Synthèse Bibliographique**

## I.1. Les émulsions. Généralités

### I.1.1. Définition

Les émulsions sont des dispersions de gouttes d'une phase liquide dans une autre phase liquide partiellement ou totalement immiscible. Ces systèmes sont instables du point de vue thermodynamique du fait que leur énergie libre de formation est positive. Les émulsions sont stabilisées par la présence de molécules amphiphiles nommés émulsifiants, dont le rôle va être d'abaisser la tension à l'interface et ainsi réduire l'énergie libre du système.

### I.1.2. Catégories

Il est possible de distinguer les émulsions sur la base de nombreux critères comme la nature des phases, la taille des gouttes, la concentration en phase dispersée et l'émulsifiant utilisé. Toutefois, d'une manière très courante, les émulsions sont classées par rapport à la nature des deux phases liquides. Les émulsions étant généralement à base d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse, celles ayant une phase continue aqueuse et une phase dispersée huileuse sont dites émulsions directes, notées O/W (Oil-in-Water emulsion, voir figure I-1). Par exemple, le lait, les peintures acryliques (sans odeurs), les crèmes dites de jour en cosmétique et les émulsions de bitume appartiennent à cette catégorie.

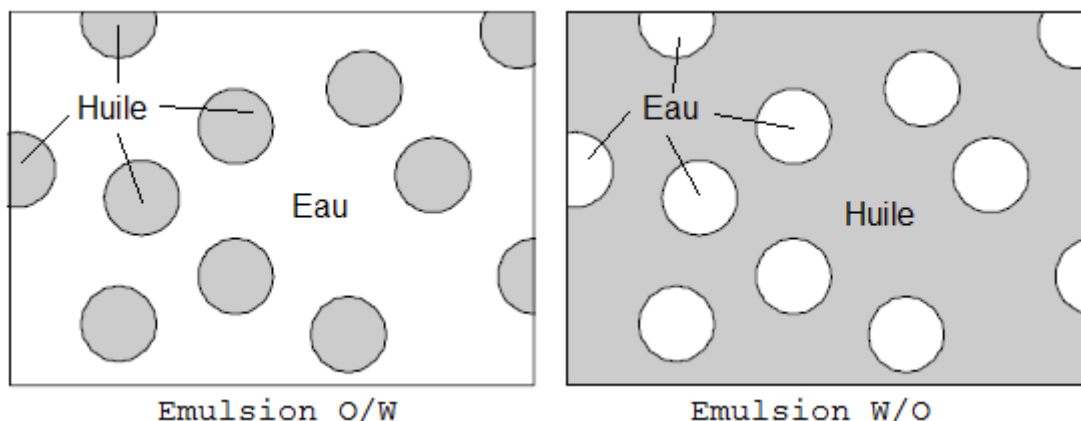


Figure I-1. Représentation schématique d'une émulsion O/W et W/O.

Les émulsions de phase continue huileuse et phase dispersée aqueuse sont appelées émulsions inverses et notées W/O (Water-in-Oil emulsion, figure I-1). Le beurre et la margarine, les crèmes de nuit en cosmétique, les graisses lubrifiantes et fluides de coupes, relèvent de cette catégorie. En réalité, les émulsions ont bien souvent des morphologies plus complexes et la phase dispersée peut être elle-même, de manière contrôlée ou non, une émulsion. On parle alors d'émulsion double ou d'émulsion multiple. Selon la phase continue, une émulsion eau-dans-huile elle-même en émulsion dans l'eau sera notée W/O/W (eau-dans-huile-dans-eau) et, de manière équivalente, une émulsion huile-dans-eau elle-même en émulsion dans l'huile sera notée O/W/O (huile-dans-eau-dans-huile); ce type d'émulsion multiple est schématisé sur la figure I-2.

Ces systèmes connaissent un intérêt commercial grandissant dans des applications cosmétiques et pharmaceutiques car ils permettent d'encapsuler des principes actifs dissous dans la phase la plus interne. Les émulsions de bitume sont quasiment toujours, en réalité, des émulsions doubles W/O/W avec quelques pourcents d'eau dans le bitume [1].

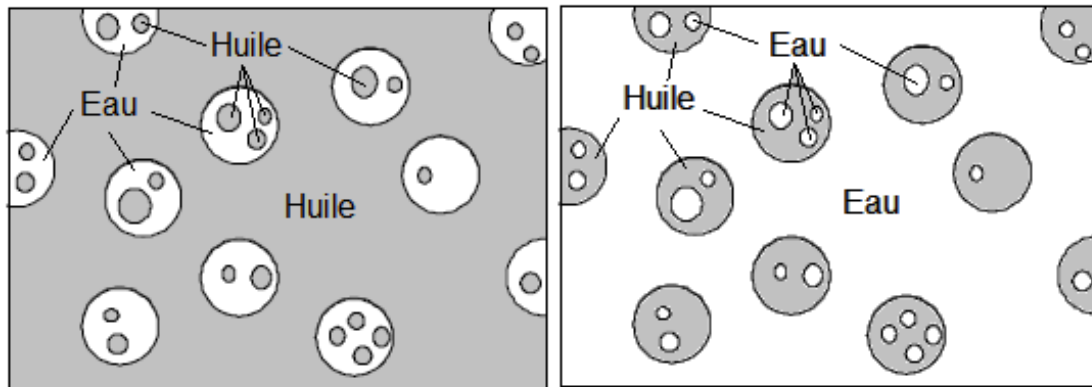


Figure I-2. Représentation schématique d'une émulsion O/W/O et W/O/W.

### I.1.3. Stabilité des émulsions

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables, c'est-à-dire qu'à terme les deux phases liquides se sépareront afin de réduire l'aire interfaciale et donc l'énergie libre de Gibbs.

Le suivi de la stabilité des émulsions est réalisé par diverses techniques comme la granulométrie, la rhéologie, la spectroscopie infrarouge [2, 3]. L'observation de la séparation macroscopique de la phase dispersée en fonction du temps est aussi la plus utilisée (figure I-3).

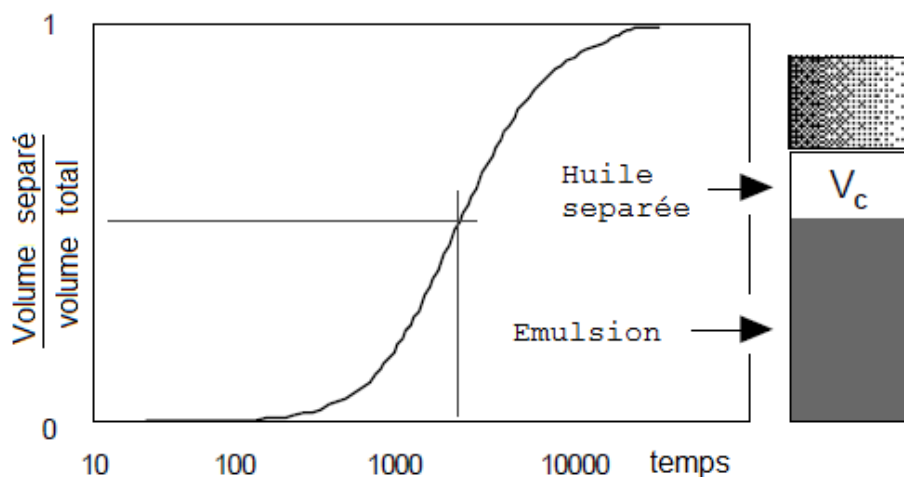


Figure I-3. Fraction de volume séparé en fonction du temps.

### I.1.4. Mécanismes de déstabilisation des émulsions

Si la thermodynamique induit une séparation de phase inéluctable, la stabilité des émulsions et leur persistance sont relatives 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 phases (figure I-4). La vitesse de ces mécanismes dépend des cas, c'est-à-dire du rôle du tensioactif qui varie considérablement avec la formulation comme nous en discuterons plus loin.

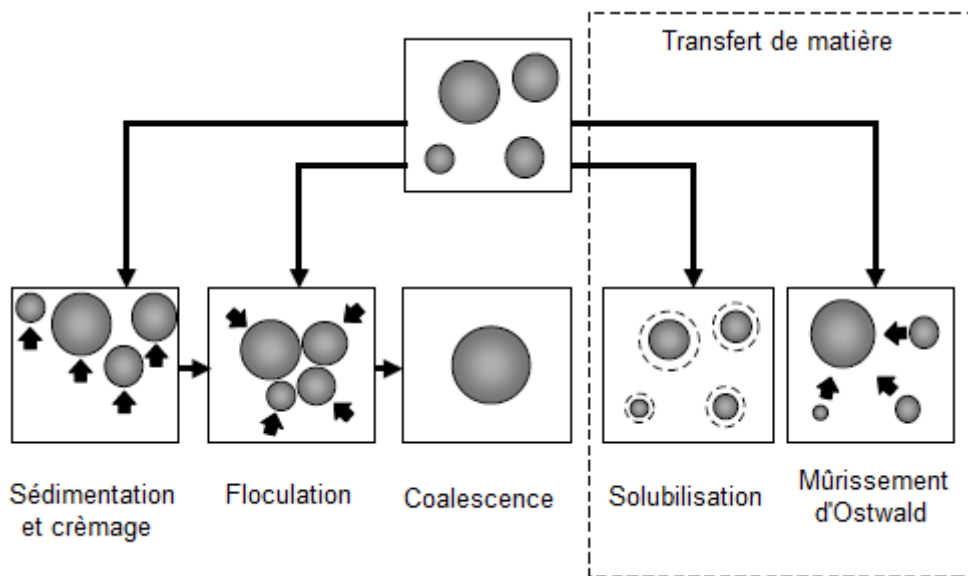


Figure I-4. Mécanismes de déstabilisation des émulsions

### 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 de densité de deux phases et de la pesanteur terrestre. Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue.

### 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, se rapprochent et s'agglomèrent. 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  $\Delta G_{\text{int}}(h)$  entre deux gouttes ( $\Delta G_{\text{int}} \rightarrow 0$ , quand la distance entre gouttes,  $h$  tend vers l'infini). Par ailleurs, 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 ( $\Delta G_{\text{int}} < 0$ ) [4, 5].

### Floculation irréversible ou agrégation

Lorsque le potentiel d'interaction dans un système devient assez important pour dépasser la barrière énergétique décrite dans la théorie DLVO, les gouttes forment des agrégats, où les distances internes sont de l'ordre des dimensions atomiques. Cependant, l'agrégation (aussi

appelée coagulation) dans une émulsion peu concentrée, est divisée en deux processus fondamentaux: le rapprochement de particules et l'éventuel contact et adhésion entre elles.

### 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 I-5), 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'extérieur (figure I-5).

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

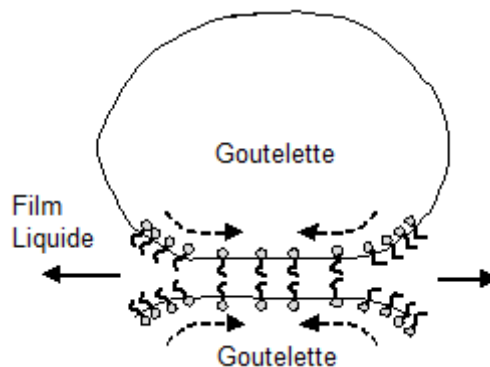


Figure I-5. Représentation schématique de la coalescence.

Les théories de Gibbs et Marangoni permettent alors de comprendre comment le tensioactif 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 tensioactifs adsorbés aux interfaces par la phase continue), induit un retour des tensioactifs vers les zones appauvries en ces molécules. Ce mouvement superficiel tend à ramener le liquide de la phase continue entre les gouttes et à restaurer ainsi leur séparation [4, 6, 7].

### Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald ou la diffusion moléculaire est un processus irréversible qui résulte de la différence de pression à l'intérieur de gouttes voisines de dimensions différentes. 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 intergouttelette soit nécessaire. La théorie de

Lifshitz–Slesov–Wagner permet de décrire le taux de mûrissement dans le cas d'émulsions peu concentrées [5, 7].

## I.2. Formulation

### I.2.1. Variables de formulation, composition et procédé

Il existe trois catégories de variables qui influencent le type d'émulsion [8]:

Variables de formulation physico-chimique: Ce sont les variables intensives (indépendantes des concentrations) associées à l'état d'équilibre du système. Il s'agit de tous les paramètres physiques ou chimiques comme la température, la pression, la nature des constituants, le type d'électrolyte, les alcools.

Variables de composition: Ce sont les variables extensives associées aux quantités et proportions des composants principaux du système: l'eau, l'huile et le tensioactif. Les deux variables les plus communément utilisées sont la concentration en tensioactif et le rapport eau/huile (ou rapport WOR, de l'Anglais, Water in Oil Ratio).

Variables mécaniques: Ce sont les variables associées au protocole d'émulsification comme l'ordre d'incorporation des composants, la géométrie du dispositif d'agitation, la vitesse d'agitation ou l'énergie mécanique fournie. Elles sont en lien avec le procédé de fabrication de l'émulsion.

### I.2.2. Carte formulation-composition

Même si les systèmes émulsifiés contiennent de nombreux ingrédients, trois types de composants ou pseudo-composants peuvent être définis: la phase aqueuse, la phase huileuse et le système surfactif. Ceci permet une représentation graphique en deux dimensions de ces systèmes et de leurs propriétés en fonction de la formulation qui est une troisième dimension. Des représentations en deux dimensions, correspondant aux différentes coupes du graphique en 3D, sont souvent plus faciles à représenter et à exploiter (Figure I-6).

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

Formulation constante: c'est un diagramme ternaire, avec deux variables indépendantes, la concentration en surfactif et la proportion eau/huile (figure I-6a).

Proportion eau/huile constante : c'est la représentation de la concentration de surfactif en fonction de la formulation (Figure I-6b). Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Poisson.

Concentration de tensioactif constante (Figure I-6c) : ce type de représentation correspond à la formulation en fonction de la composition ou de la proportion de phase aqueuse, proposé par Salager en 1983 [9]. Ce choix résulte du fait qu'il s'agit des deux variables les plus représentatives du système, et généralement, de celles que le formulateur a la liberté de modifier. La concentration de surfactif n'est pas prise en

compte de façon prioritaire car, dans la pratique, seulement une très faible variation est permise. Le surfactif doit être en quantité suffisante pour stabiliser la dispersion, mais il ne doit pas être présent en trop grande concentration à la fois pour des questions de coût et de toxicité, mais aussi pour conserver une structure biphasique et non pas monophasique.

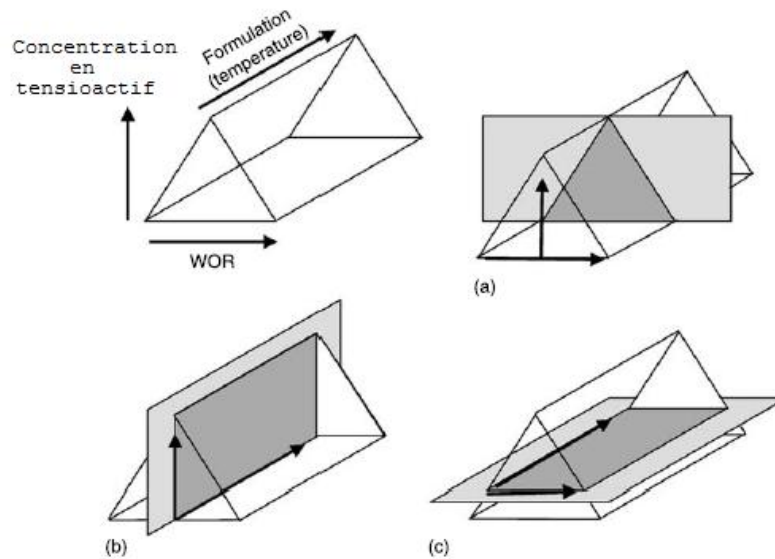


Figure I-6. Différentes coupes dans la représentation en trois dimensions du système eau-huile-tensioactif, adapté de [10].

Sur la représentation de la formulation en fonction de la composition (figure I-7), il existe différentes zones suivant le type d'émulsion formée. En fonction de la formulation, apparaissent une partie supérieure (+), correspondant aux systèmes globalement lipophiles, et une partie inférieure (-) pour laquelle le surfactif présente une affinité prépondérante pour la phase aqueuse. Au travers du terme formulation, il s'agit de représenter une variable telle que la salinité, la température, le HLB, sous forme d'une seule, généralisée, appelée le HLD (concept développé ultérieurement).

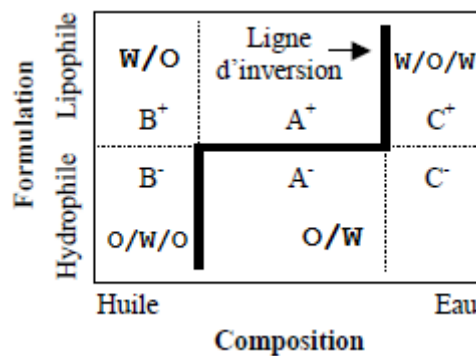


Figure I-7 : Carte formulation-composition

La composition (en abscisse) correspond soit au rapport eau/huile, soit à la fraction de phase aqueuse. Cette variable divise la carte en trois zones A, B et C. La zone A est celle où la fraction de phase aqueuse présente des valeurs intermédiaires et le rapport

eau/huile est proche de l'unité. Les zones B et C correspondent aux zones pour lesquelles la fraction de phase aqueuse est très faible ou très élevée, respectivement, conduisant à des rapports eau/huile très faibles ou très élevés. Ainsi, 6 zones peuvent être identifiées, et en fonction de la zone, un type d'émulsion est formé [9]:

Zones B<sup>+</sup> et A<sup>+</sup> : des émulsions simples et normales du type W/O.

Zones B<sup>-</sup> et C<sup>-</sup> : des émulsions O/W simples et normales.

Zone C<sup>+</sup> : des émulsions multiples et anormales du type W/O/W.

Zone B<sup>-</sup> : des émulsions multiples et anormales du type O/W/O.

Les émulsions normales sont celles qui respectent la règle de Bancroft, à savoir celles pour laquelle le tensioactif est préférentiellement soluble dans la phase continue. Les régions où des émulsions de phase externe aqueuse sont formées sont séparées des zones de phase externe huileuse par une ligne d'inversion.

### I.2.3. Rapport R de Winsor

En 1954, Winsor propose un nouveau concept de formulation, le rapport R, qui traduit les interactions des molécules de tensioactif situées à l'interface avec les molécules voisines d'eau ( $A_{CW}$ ) et d'huile ( $A_{CO}$ ). Il est exprimé par l'équation suivante:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad \text{équation I-1.}$$

où A correspond aux interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale, et les indices W, O et C se réfèrent respectivement à l'eau, l'huile et le tensioactif. De cette relation, un changement de valeur de  $R < 1$  à  $R > 1$  est associé à un changement de comportement de phase et à un changement d'une grande variété de propriétés [11, 12]. Relativement à la valeur du rapport R, les systèmes peuvent être représentés au travers de diagrammes de phase appelés diagrammes de Winsor I, II, III ou IV, présentés dans la figure I-8 qui sont coupés à formulation constante dans la figure I-6.

Diagramme de Winsor Type I: ce diagramme correspond aux conditions physicochimiques pour lesquelles les interactions du tensioactif avec la phase aqueuse ( $A_{TW}$ ) prédominent sur les interactions avec la phase huileuse ( $A_{TO}$ ) ; R est alors inférieur à 1. Si le système se situe sous la frontière binodale (zone  $2\phi$ ), à l'équilibre il se séparera en une microémulsion riche en tensioactif et une phase huileuse presque pure. La structure de la microémulsion est de type micellaire S1 qui solubilise la phase huileuse. L'inclinaison de la ligne de partage est liée à l'affinité préférentielle du tensioactif pour la phase aqueuse.

Diagramme de Winsor Type II: pour ce diagramme, les conditions physico-chimiques correspondent à une situation où les interactions du tensioactif avec la phase huileuse ( $A_{TO}$ ) prédominent sur les interactions avec la phase aqueuse ( $A_{TW}$ ) ; R est alors supérieur à 1. Dans ce cas, la structure de la microémulsion est de type micellaire S<sub>2</sub>, solubilisant la phase

aqueuse. A l'équilibre et sous la frontière binodale, il y a deux phases: une microémulsion riche en tensioactif et une phase aqueuse presque pure.

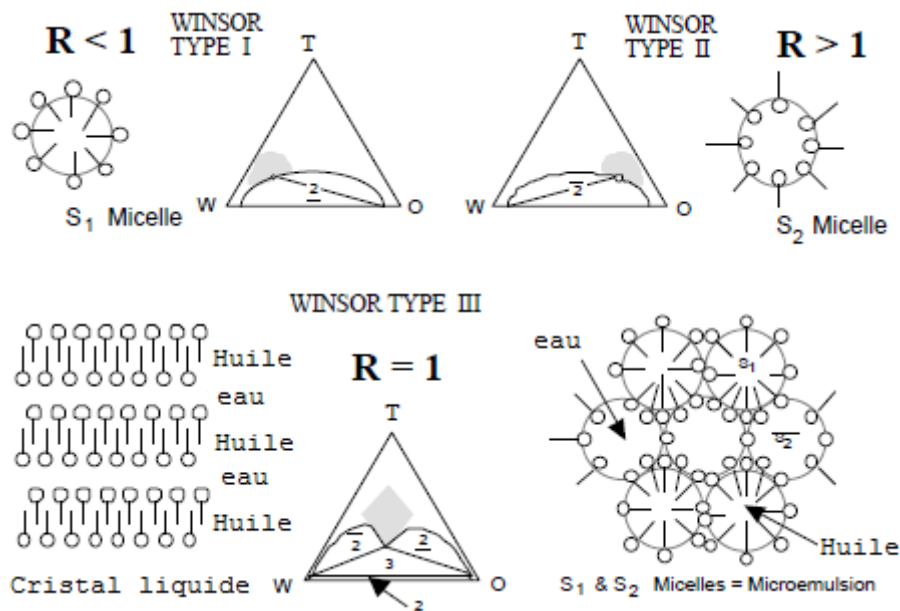


Figure I-8. Diagrammes ternaires, comportement de phase et type d'émulsion correspondant aux trois système eau-huile-tensioactif proposés par Winsor.

Diagramme de Winsor Type III: dans ce cas, les interactions du tensioactif avec les deux phases sont égales, donc  $R = 1$ . Dans le diagramme, il existe une région de comportement triphasique (zone  $3\phi$ ) qui est entourée de trois régions biphasiques. Tout système dans la zone  $3\phi$ , à l'équilibre, se séparera spontanément en trois phases : une microémulsion qui contient presque tout le tensioactif et qui solubilise à la fois de la phase aqueuse et de la phase huileuse, en équilibre avec les phases huileuse et aqueuse presque pures. La microémulsion riche en tensioactif est définie comme étant la phase « moyenne », parce que celle-ci apparaît entre les phases aqueuse et huileuse et qu'elle ne peut pas être diluée par l'une ni par l'autre. La structure est du type micellaire  $S_1$  et  $S_2$  en transition, c'est-à-dire une microémulsion bicontinue [13].

Diagramme de Winsor Type IV: ce diagramme correspond à une situation pour laquelle  $R = 1$  et la concentration en tensioactif est élevée. Le système se trouve au-dessus de la frontière binodale où existe une seule phase (zone  $1\phi$ ) qui solubilise le tensioactif et les phases aqueuse et huileuse. Ces systèmes monophasiques peuvent être du type "cristal liquide".

Les travaux de Winsor et la relation proposée sont très importants à la fois d'un point de vue fondamental, mais aussi pratique, puisqu'ils permettent de représenter la formulation physico-chimique par une seule variable de formulation généralisée. Cependant, la valeur du rapport  $R$  de Winsor ne peut être ni calculée ni déterminée expérimentalement. C'est pourquoi cette relation ne peut pas être utilisée pour une estimation quantitative des effets de la formulation physico-chimique.

#### I.2.4. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La balance hydrophile-lipophile (de l'anglais hydrophilic-lipophilic balance HLB) a été introduite par Griffin en 1949 et constitue la première méthode pour quantifier l'affinité du surfactif pour les phases [14]. Due à sa simplicité, elle constitue encore la méthode la plus utilisée pour caractériser les molécules amphiphiles et exprimer leur hydrophilie ou lipophilie.

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

##### Additivé

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

$$HLB_{mélange} = \sum_{i=1}^n x_i HLB_i \quad \text{equation I-2}$$

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

##### HLB requis

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

##### Détermination du HLB

###### *i) Pour des surfactifs non ioniques*

En 1954, Griffin a publié une équation permettant de calculer la valeur de HLB pour les surfactifs non ioniques polyéthoxylés [15]:

$$HLB = \frac{E(\%)}{5} \quad \text{équation I-3}$$

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

ii) *Pour des surfactifs de type ester*

Griffin a également proposé une équation permettant de calculer le HLB de surfactifs non ioniques de type ester [15]:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A}\right) \quad \text{équation I-4}$$

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

iii) *Méthode incrémentielle (Davies)*

Davies a proposé en 1957 une méthode incrémentale qui consiste à calculer le HLB des tensioactifs en utilisant la somme des contributions des différents groupes, hydrophiles et lipophiles, présents dans la molécule [16]. L'équation proposée est la suivante:

$$HLB = 7 + \sum \text{groupes hydrophiles} - \sum \text{groupes lipophiles} \quad \text{équation I-5}$$

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

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

#### I.2.5. Température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda.

En 1964 Shinoda et Arai ont proposé le concept de température d'inversion de phase [17] (Phase Inversion Température: *PIT*). La *PIT* est définie comme la température à laquelle l'affinité dominante d'un surfactant non ionique polyéthoxylé change de l'eau à l'huile. Plus tard, ce concept a évolué légèrement pour devenir la température à laquelle une émulsion formée avec un surfactant non-ionique s'inversait, alors que la température d'inversion du comportement de phase devenait la "température-HLB".

Finalement ce concept est devenu "température optimale", qui n'est autre qu'un cas particulier de la formulation optimale que l'on discutera plus loin.

Même si la *PIT* est limitée aux surfactants non ioniques polyéthoxylés et à la plage de températures dans laquelle l'eau est liquide, ce concept est un précurseur des concepts actuels, car il tient compte de tous les paramètres de formulation issus d'une méthodologie expérimentale définie.

### I.2.6. Corrélations Empiriques de Formulation

Le balayage unidimensionnel de formulation est une méthode utilisée pour la détermination de la formulation dite "optimale" et la construction des cartes bidimensionnelles formulation-composition. Cette méthode consiste à préparer une série de systèmes eau/huile/tensioactif identiques, à l'exception d'une des variables de formulation appelée variable de balayage. Le comportement de phase est ensuite observé après mise à l'équilibre. La Figure I.9 montre les diagrammes d'une série de tubes à essais contenant les différents systèmes correspondant à un balayage unidimensionnel, où la variable est la salinité de la phase aqueuse.

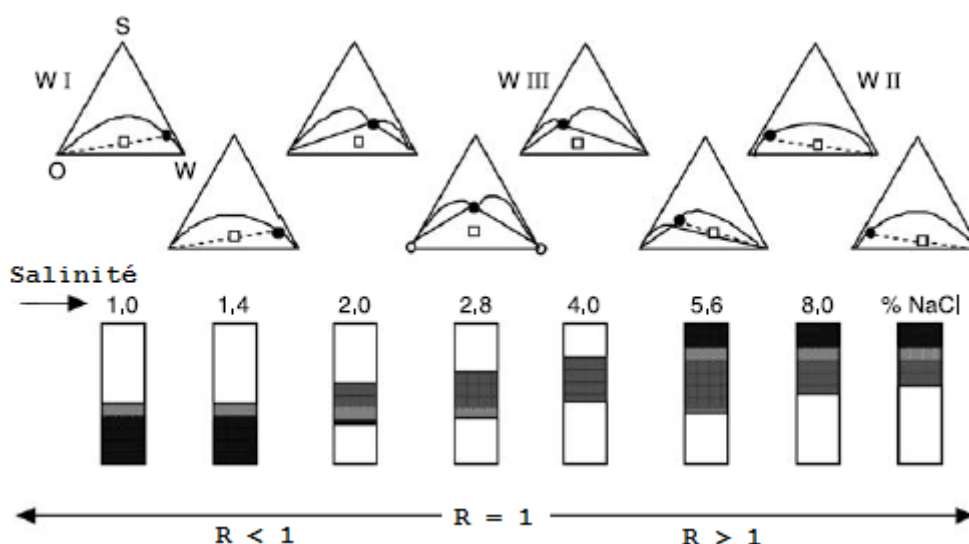


Figure I-9: Exemple d'un balayage de salinité.

Le carré sur les diagrammes de phase représente le système global de composition constante. Quand la salinité augmente, le système évolue d'un diagramme type Winsor I jusqu'à un Winsor type II, en passant par un diagramme de type Winsor III. Cette préparation des balayages unidimensionnels permet d'identifier la formulation "optimale", définie comme la formulation à laquelle les interactions du tensioactif avec les phases aqueuse et huileuse sont égales.

Lors d'un balayage unidimensionnel, le système correspondant à la formulation optimale est celui pour lequel les volumes des phases huileuse et aqueuse en équilibre avec la microémulsion bicontinue (phase moyenne) sont égaux. Pour l'exemple donné dans la figure I-9, il s'agit du système préparé à une salinité égale à 2,8 wt. % NaCl. La dénomination "optimale" a son origine dans le domaine de recherche sur la récupération du pétrole. En effet, dans ce contexte, une tension interfaciale entre le pétrole et une microémulsion devait être la

plus faible possible afin de récupérer le maximum de pétrole piégé par les forces de capillarité dans les pores du gisement [11].

De nombreuses expériences de balayages unidimensionnels de formulation effectués tant pour des systèmes avec des tensioactifs ioniques que non ioniques, ont permis d'étudier l'influence de chaque variable de formulation. La comparaison des effets respectifs a permis d'établir des équivalences numériques entre ces variables pour différents systèmes eau/huile/tensioactif. A partir de ces travaux, des corrélations empiriques ont été développées entre les variables de formulation décrivant la physico-chimie du système [11].

Pour un système avec un tensioactif ionique, la corrélation s'exprime par:

$$\ln(S) - K.ACN - f(A) + \sigma - a_T.\Delta T = 0 \quad \text{équation I-6}$$

où  $S$  est la salinité de la phase aqueuse (exprimée en pourcentage massique),  $K$  est la pente du logarithme de la formulation optimale en fonction de l' $ACN$ ,  $a_T$  est un coefficient de température caractéristique du tensioactif,  $ACN$  est le nombre de carbones de la chaîne alkyle de l'huile,  $f(A)$  est une fonction qui dépend du type d'alcool et de sa concentration.  $\sigma$  est un paramètre caractéristique du tensioactif,  $\Delta T$  est la différence de température par rapport à la température de référence (25 °C).

Pour un système avec un tensioactif non ionique, Bourrel et al. (1980) ont proposé la corrélation similaire suivante [18]:

$$\alpha - EON + b.S - K.ACN - \phi(A) + c_T.\Delta T = 0 \quad \text{équation I-7}$$

où  $\alpha$  est un paramètre caractéristique de la partie lipophile du tensioactif,  $EON$  est le nombre moyen de groupes "oxyde d'éthylène" par molécule de tensioactif,  $b$  est une constante caractéristique du type d'électrolyte éventuellement ajouté,  $\phi(A)$  est une fonction qui dépend du type d'alcool et de sa concentration,  $K$  et  $c_T$  sont des constantes caractéristiques pour un type de tensioactif donné.

Par la suite, Salager (1985) a introduit un modèle thermodynamique basé sur des potentiels chimiques. Ce modèle a été appelé "Différence d'affinité du tensioactif" (de l'Anglais, Surfactant Affinity Difference, SAD). Ce concept se base sur le fait qu'à la formulation optimale, le tensioactif a la même affinité pour les phases aqueuse et huileuse. Donc, la différence de ces affinités peut s'écrire:

$$SAD = -\mu_o^\circ - (-\mu_w^\circ) = \mu_w^\circ - \mu_o^\circ \quad \text{équation I-8}$$

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

identique pour les deux phases. Il a été démontré que les équations I-4 et I-5 sont équivalentes à l'expression de SAD [19].

Pour des tensioactifs ioniques:

$$\frac{SAD}{R.T} = \sigma + \ln(S) - K.ACN - f(A) - a_T . \Delta T \quad \text{équation I-9}$$

Pour des tensioactifs non ioniques:

$$\frac{SAD}{R.T} = \alpha - EON + b.S - K.ACN - \phi(A) + c_T . \Delta T \quad \text{équation I-10}$$

Le paramètre *SAD* est très utile du point de vue pratique, puisqu'il représente le même concept que le rapport *R* de Winsor mais est exprimé en des termes expérimentalement quantifiables. Pour les conditions physico-chimiques dans lesquelles les interactions du tensioactif avec la phase aqueuse prédominent sur les interactions avec la phase huileuse,  $R < 1$  et  $SAD < 0$ . En revanche, quand l'affinité du tensioactif est plus importante pour la phase huileuse,  $R > 1$  et  $SAD > 0$ . Pour le cas où les interactions du tensioactif avec les deux phases sont égales,  $R = 1$  et  $SAD = 0$ .

Finalement, Salager et al. ont introduit le concept de "Différence hydrophile-lipophile" (de l'Anglais, Hydrophilic Lipophilic Deviation, *HLD*) [20]. Le *HLD* est un nombre adimensionnel ( $HLD = SAD/RT$ ) qui représente aussi le concept du rapport *R* de Winsor. Il prend en compte toutes les contributions physico-chimiques des différentes variables de formulation, avec des termes qui peuvent être quantifiables et déterminés expérimentalement. Les expressions en fonction du type de tensioactif utilisé sont:

Pour des tensioactifs ioniques:

$$HLD = \sigma + \ln(S) - K.EACN + t . \Delta T + a.A \quad \text{équation I-11}$$

Pour des tensioactifs non ioniques:

$$HLD = \alpha - EON + b.S - K.EACN + t . \Delta T + a.A \quad \text{équation I-12}$$

où *S* est la salinité de la phase aqueuse, *EACN* est le nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane équivalent,  $\Delta T$  est la différence de température par rapport à la température de référence (25 °C),  $\sigma$ ,  $\alpha$ , *K* et *t* sont des paramètres caractéristiques du tensioactif considéré, *EON* est le nombre moyen de groupes "oxyde d'éthylène" par molécule de tensioactif, *b* est une constante caractéristique du type d'électrolyte éventuellement ajouté, *a* est une constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif, *A* est le pourcentage d'alcool éventuellement ajouté.

Le *HLD* est une expression numérique qui permet de faire des calculs, contrairement au rapport de Winsor, et de prédire les compensations entre les effets des différentes variables de formulation. Les termes qui augmentent la valeur du *HLD* accroissent l'affinité du tensioactif

pour la phase huileuse, tandis que les termes qui la diminuent, augmentent l'affinité pour la phase aqueuse.

### I.2.7. Formulation optimale et propriétés des émulsions.

On appelle formulation optimale la valeur de la variable de formulation qui dans un balayage, correspond exactement à un équilibre entre l'affinité du surfactant pour les phases aqueuse et huileuse. Du fait que n'importe quelle variable de formulation peut être utilisée comme variable de balayage, on peut donc avoir de nombreux cas de formulation optimale.

En ce qui concerne ces systèmes émulsifiés, on constate que la formulation optimale est associée à divers phénomènes, dont les plus importants sont d'une part le changement de morphologie et d'autre part une très faible stabilité. La dépendance de cette dernière propriété à la formulation optimale a été particulièrement bien étudiée dans des travaux précédents. Au début des années 70, Saito et Shinoda ont été les premiers à observer une vitesse de coalescence très rapide près de la *PIT* [21]. Des autres travaux consacrés à l'étude des propriétés des émulsions à la formulation optimale [22–26], ont montré qu'au voisinage de la formulation optimale, les systèmes à l'équilibre présentent des propriétés caractéristiques: une tension interfaciale minimale très basse, une transition à un comportement de phase triphasique, une très faible stabilité, une augmentation de la taille des gouttes et une diminution de la viscosité (figure I-10). Ce comportement peut être expliqué grâce à la forte solubilisation de l'eau et de l'huile dans une microémulsion ou dans un cristal liquide, par conséquent on peut dire comme explication simple que le tensioactif disparaît de l'interface liquide-liquide et que les gouttes coalescent [27]. Si dans la pratique le tensioactif n'est pas présent à l'interface, il est évident qu'aucun des mécanismes stabilisateurs d'une émulsion peut entrer en jeu et avoir un effet, puisqu'ils correspondent tous à un effet dû au tensioactif adsorbé. D'autres explications à ce phénomène comme la percolation et la formation de trous de nucléation au niveau des films intergouttes ont été aussi proposés [28–30].

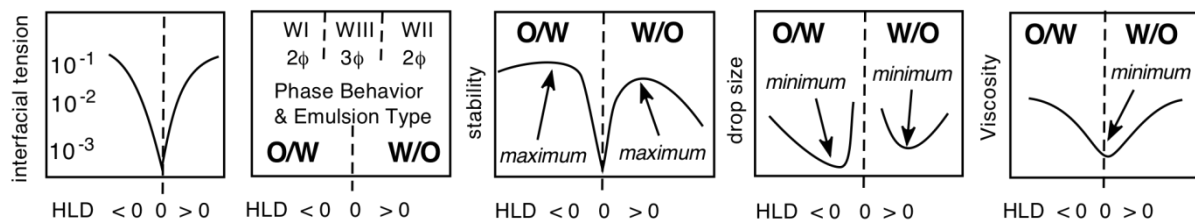


Figure I-10. Balayage de formulation qui montre les propriétés des émulsions au voisinage de la formulation optimale, adapté de [31].

### I.3. Phénomènes électriques aux interfaces

Les phénomènes électriques ayant lieu aux interfaces ont déjà fait l'objet de nombreuses études [32–35]. Ces phénomènes, souvent liés à l'adsorption de tensioactifs, jouent un rôle

important sur les interactions entre particules chargées et ils gouvernent la stabilité des émulsions.

### I.3.1. Origine de la charge présente aux interfaces

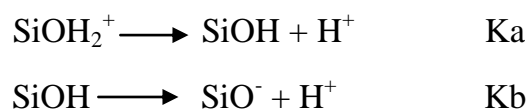
En mettant en contact un solide ou un liquide non polaire avec une solution aqueuse, on observe en général l'apparition d'une charge interfaciale. Deux cas différents sont à considérer, à savoir s'il y a présence ou absence de tensioactif.

#### Interface solide-liquide

La charge superficielle d'un solide immergé dans l'eau est due à:

- Des emplacements isomorphiques dans le réseau superficiel du solide. Dans ce cas, la valeur de la charge est indépendante du pH de l'eau.
- Un déficit ou un excès superficiel d'ions constitutifs du réseau.
- La formation d'acides faibles sur la surface, conséquence de l'hydratation du solide. Dans ce cas, la charge superficielle sera contrôlée par le pH de l'eau.

La formation d'acides faibles par hydratation du solide est typique des minéraux siliceux comme le sable de Fontainebleau utilisé au cours de ce travail de thèse. Les équilibres qui gouvernent la dissociation des sites superficiels de ce minéral peuvent s'écrire:



Les valeurs des constantes de dissociation  $K_a$  et  $K_b$  déterminent l'état des sites, caractérisés par le signe de leur charge. La variation de la charge superficielle en fonction du pH peut être calculée à partir de la connaissance de la densité superficielle  $D_0$  des sites et des valeurs des constantes de dissociation, grâce au modèle suivant [36]:

Pour un domaine homogène de surface unité, le nombre des sites s'écrit:

$$D_0 = [\text{SiOH}] + [\text{SiOH}_2^+] + [\text{SiO}^-] \quad \text{équation I-13}$$

Les relations d'équilibre de dissociation des sites conduisent à:

$$\frac{[\text{SiOH}][\text{H}^+]}{[\text{SiOH}_2^+]} = 10^{-pK_a} \quad \text{équation I-14}$$

$$\frac{[\text{SiO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SiOH}]} = 10^{-pK_b} \quad \text{équation I-15}$$

où  $pK_a$ ,  $pK_b$  et pH sont respectivement les cologarithmes décimaux des constantes de dissociation  $K_a$  et  $K_b$  de la concentration en ion  $\text{H}^+$ .

La densité superficielle de charge  $\sigma_0$  du domaine considéré est de la forme:

$$\sigma_0 = e [\text{SiOH}_2^+] - e [\text{SiO}^-] \quad \text{équation I-16}$$

où  $e$  est la charge élémentaire ( $1,6 \times 10^{-19}$  C)

Par combinaison des quatre équations précédentes, on obtient l'expression de  $\sigma_o$  en fonction du pH:

$$\sigma_o = eD_o \frac{10^{pka-pH} - 10^{pH-pkb}}{1 + 10^{pka-pH} + 10^{pH-pkb}} \quad \text{équation I-17}$$

La valeur du pH pour laquelle  $\sigma_o = 0$  est appelée point de charge nulle (PCN). A ce pH, le nombre de sites négatifs est égal au nombre de sites positifs. Cette valeur du pH peut être mesurée par titration potentiométrique [37]. Sa valeur théorique déduite de l'équation est:

$$PCN = \frac{pKa + pkb}{2} \quad \text{équation I-18}$$

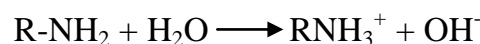
Par exemple, dans le cas de la quartzite, les valeurs de pKa et pKb trouvées dans la littérature sont respectivement 0,35 et 2,75 [36].

Dans ces conditions, le PCN est égal à 1,55. On en déduit donc, qu'à pH supérieur à 1,55, la surface de la quartzite présente une charge négative. Pour un pH donné, la valeur numérique de  $\sigma_o$  pourrait être calculée au moyen de l'équation I-5, sachant que pour la quartzite  $D_o$  est typiquement de l'ordre de  $4 \times 10^{14}$  sites/cm<sup>2</sup>.

Quant le solide est en contact, non pas avec de l'eau pure, mais avec une solution contenant des molécules de tensioactif, ce dernier peut contribuer à la charge superficielle. Les mécanismes de cette adsorption sont, d'une part, la compétition entre la surface aire/liquide et l'interface solide/liquide pour attirer la partie non polaire et polaire du tensioactif respectivement, et d'autre part, l'effet électrostatique. Ce dernier est favorable à l'adsorption quand les charges de surface sont de signe opposé à celles du tensioactif.

### Interface liquide-liquide

Si on considère un liquide non polaire en contact avec une solution aqueuse d'un tensioactif cationique, la charge interfaciale provient en partie de l'adsorption de ce dernier. Ces molécules s'orientent de telle manière que leur partie hydrophobe soit dans la phase organique et leur groupe hydrophile dans la phase aqueuse. Par exemple, les amines s'ionisent suivant:



Le groupe  $RNH_3^+$  reste à l'interface et l'ion hydroxyle  $OH^-$  reste dans la phase aqueuse. L'interface acquiert donc une charge positive.

### I.3.2. Stabilité des colloïdes et stabilité des émulsions selon la théorie DLVO

La théorie de DLVO du nom de ses auteurs, Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, permet de rendre compte de la stabilité de nombreux systèmes colloïdaux [38, 39]. Elle permet par exemple d'expliquer l'influence prépondérante de la valence des électrolytes sur la concentration critique de coagulation décrite par la loi de Shultz-Hardy. Associée au modèle

cinétique de collision brownienne de Smoluchowski, elle rend compte de la cinétique de coagulation des particules colloïdales.

La théorie DLVO est également utilisée pour expliquer la déstabilisation des émulsions, mais on doit s'interroger sur cette approche.

En effet, le calcul de la contribution des forces attractives vis-à-vis de la barrière de potentiel, effectué pour des particules de quelques dizaines d'angströms de diamètre n'est pratiquement plus valable pour des gouttes de quelques micromètres de diamètre. Par ailleurs, l'agitation brownienne responsable, selon Smoluchowski, du rapprochement des particules colloïdales n'est certainement plus aussi efficace pour les gouttes d'émulsions beaucoup plus grosses, alors que les forces de gravité vont jouer un rôle important, ce qui n'est pas le cas pour les particules colloïdales. Pour la plupart des gouttes, les forces de gravitation ne sont pas les seules forces qui entrent en jeu dans le processus. Dans les faits, la déstabilisation d'une émulsion ordinaire comprend les trois étapes suivantes:

- Rapprochement des gouttes les unes des autres
- Amincissement et drainage du film inter-goutte
- Rupture du film mince et coalescence

#### Rapprochement des gouttes les unes des autres

Quand sous l'action de la gravité, du mouvement brownien ou d'une autre force (par exemple, électrostatique) deux gouttes s'approchent à une distance nettement inférieure à leur diamètre, elles ont tendance à s'aplatir et un film liquide se forme et est drainé sous l'action de la force de rapprochement.

La vitesse de rapprochement peut être extrêmement faible. C'est le cas pour la sédimentation gravitationnelle ou le crémage, quand la différence de densité des fluides est presque nulle, la viscosité de la phase externe est très grande, et la taille des gouttes très faible. C'est ce qu'il se produit dans les émulsions eau-bruts lourds, pour lesquelles il faut avoir recours à une autre force de séparation, comme un champ électrostatique, la centrifugation ou l'énergie thermique. Toutefois, on peut dire en général qu'en jouant sur les facteurs caractéristiques de cette première étape on peut retarder la rupture de l'émulsion mais pas la bloquer.

#### Amincissement et drainage du film inter-goutte

Quand le film est suffisamment mince pour que les interfaces qui se trouvent de part et d'autre commencent à interagir, les phénomènes dominants sont de nature interfaciale [7]. A l'attraction de van de Waals s'opposent des répulsions de type électrostatique (surfactants ioniques) ou stériques (surfactant non ioniques, polymères, gels). D'autres phénomènes sont aussi susceptibles de ralentir le drainage du film. L'ensemble des effets est représenté sur la figure I-11.

Le premier phénomène est la répulsion électrostatique s'exerçant entre doubles couches électriques de même signe (figure I-11a). Cette répulsion tend à éloigner les interfaces; elle relâche la pression agissant sur le film [40].

Le second phénomène agit dans le même sens que le premier. Il est dû aux répulsions stériques apparaissant entre les groupes hydrophiles des tensioactifs dans le cas d'émulsion O/W. Cette répulsion existe aussi si les tensioactifs possèdent des groupes polaires fortement solvatés ou s'ils sont de grandes dimensions moléculaires (chaîne polyoxyéthylénée par exemple), voir figure I-11b.

Le troisième phénomène est l'électroviscosité (figure I-11c). Elle existe quand le drainage du film produit une délocalisation des contre-ions de la double couche. Le champ électrique créé a tendance à empêcher cette délocalisation, ce qui induit une force électrique opposée au drainage [6].

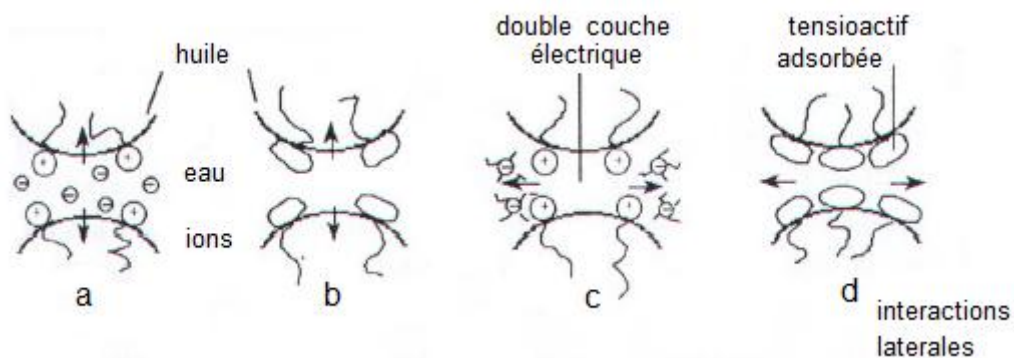


Figure I-11. Effets retardateurs du drainage du film intergouttes dus à la présence de tensioactifs à l'interface eau-huile.

Enfin, le quatrième phénomène résulte des interactions latérales s'exerçant entre molécules adsorbées entre elles et avec les molécules de la phase continue. Ces interactions, souvent relativement fortes, donnent au film une viscosité plus grande que celle de l'eau et créent une viscosité interfaciale goutte-film qui s'oppose également au drainage [7].

#### Rupture du film mince et coalescence

Quand le film est trop mince ou qu'il n'est pas suffisamment stabilisé, un trou se produit localement et il s'étend très rapidement. Cette dernière étape est donc en général très rapide à cause de l'excès de pression de Laplace autour de la perforation du film [40].

#### **I.4. Adsorption des tensioactifs à l'interface solide-liquide**

L'adsorption des tensioactifs à l'interface solide-liquide a été discutée dans un grand nombre de publications. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les phénomènes physicochimiques mis en jeu dans ce processus. Le modèle de Langmuir a été le premier d'entre eux, mais il ne peut rendre compte des surfaces hétérogènes ou de l'existence de plusieurs couches moléculaires car il néglige les interactions latérales. D'autres modèles ont alors été proposés pour lever ces difficultés.

#### I.4.1. Nature de l'interaction adsorbat-adsorbant

L'interaction adsorbat-adsorbant responsable de l'adsorption dépend de la nature des forces mises en jeu. Elle peut être de nature chimique (liaisons de covalence ou d'électrovalence; on parle alors de chimisorption), ou physique (liaisons de van der Waals; on parle alors de physisorption) [41].

La physisorption est influencée par les facteurs suivants:

- Nature de la surface solide: densité de sites d'adsorption, hétérogénéité superficielle et charge électrique superficielle.
- Structure moléculaire du tensioactif: ionique, non ionique, nature du groupe hydrophile, longueur de la chaîne aliphatique ou aromatique.
- Environnement de la phase aqueuse: pH de la solution, température, force ionique du milieu.

#### I.4.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que le solide est parfaitement homogène; il suppose en outre qu'il n'y a pas d'interaction latérale entre molécules adsorbées.

La vitesse d'adsorption  $V_{ad}$  est considérée comme proportionnelle à la concentration de  $C_e$  de tensioactif dans la phase liquide (appelée concentration d'équilibre) et à la fraction de surface solide non recouverte ou disponible  $(1-\theta)$ .

$$V_{ad} = k_1 C_e (1-\theta) \quad \text{équation I-19}$$

La vitesse de désorption  $V_d$  est proportionnelle à la fraction de surface solide recouverte (appelée aussi degré de recouvrement,  $\theta$ ).

$$V_d = k_2 \theta \quad \text{équation I-20}$$

$k_1$  et  $k_2$  sont des constantes de vitesse dont la dépendance en fonction de la température est du type Arrhenius. A l'équilibre  $V_d = V_{ad}$  soit,

$$\theta = \frac{C_e}{\frac{k_1}{k_2} + C_e} \quad \text{équation I-21}$$

ou encore

$$kT \ln(C_e) = kT \ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] - kT \ln \frac{k_1}{k_2} \quad \text{équation I-22}$$

avec  $k$ : Constante de Boltzmann

et  $T$ : Température absolue.

### I.4.3. Influence des interactions latérales et autres modèles

Le modèle de Langmuir ne peut rendre compte des surfaces hétérogènes ou de l'existence de plusieurs couches moléculaires car il néglige les interactions latérales. D'autres modèles ont alors été proposés pour lever ces difficultés.

En explicitant les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  en fonction de l'énergie d'adsorption  $E_1$  et l'énergie de désorption  $E_2$ :

$$k_1 = k_{10} e^{\left(\frac{-E_1}{kT}\right)}$$

$$k_2 = k_{20} e^{\left(\frac{-E_2}{kT}\right)}$$

et en posant  $W_a = \frac{k_{10}}{k_{20}}$  et  $E_1 - E_2 = \varphi_a$

l'expression I-22 s'écrit:

$$kT \ln(C_e) = kT \ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] - kT \ln(W_a) - \varphi_a \quad \text{équation I-23}$$

$\varphi_a$  est l'énergie nette d'adsorption par molécules. L'introduction des interactions latérales revient à poser:

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + \theta \omega \quad \text{équation I-24}$$

où  $\omega$  est l'énergie totale des liaisons latérales de la molécule adsorbée avec ses voisines quand la surface est recouverte d'une monocouche ( $\theta = 1$ ).  $\varphi_a^0$  est le travail qu'il faut fournir pour rompre les liaisons d'une molécule adsorbée avec la surface.

L'équation I-25 montre que les interactions latérales sont d'autant plus élevées que le recouvrement de la surface est complet. Il en résulte qu'une molécule sera d'autant plus difficile à désorber que le recouvrement est important, ce qui paraît intuitivement raisonnable.

En substituant I-24 dans I-26 on trouve:

$$kT \ln(C_e) = kT \ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] - \varphi_a^0 - \omega \theta - kT \ln(W_a) \quad \text{équation I-25}$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme condensée:

$$\frac{C_e}{B} = \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] e^{-\frac{\omega \theta}{kT}} \quad \text{équation I-26}$$

avec

$$B = \frac{1}{W_a} \exp \left[ \frac{\varphi_a^0}{kT} \right]$$

Les valeurs de  $\omega$  déterminant le type d'isotherme (figure I-12) sont:

- $\omega = 0$  on retrouve l'isotherme de Langmuir. Cette isotherme a sa concavité dirigée vers le bas: l'adsorption est d'autant plus difficile que  $\theta$  est grand.

- $\omega < 4kT$  l'isotherme obtenue est l'isotherme de Temkin. Cette isotherme présente un point d'inflexion: à faible recouvrement l'adsorption est difficile, à fort recouvrement, l'adsorption est facilitée par les interactions latérales.
- $\omega > 4kT$  l'isotherme obtenue est l'isotherme de Frumkin-Fowler. La forme de la courbe indique qu'il pourrait y avoir 3 valeurs de  $\theta$  pour une valeur de  $C_e$ , ce qui est physiquement impossible. Le système passe d'un état très dilué ( $\theta \approx 0$ ) à un état très condensé ( $\theta \approx 1$ ) probablement par la formation d'amas autour des molécules adsorbées et favorisé par les interactions latérales. Ce phénomène est appelé condensation bidimensionnelle car il rappelle la condensation d'une valeur après nucléation.

L'isotherme de Frumkin Fowler présente l'allure d'une marche d'escalier, cette marche étant située à la concentration caractéristique  $C_e^*$ .

D'autres modèles ont été proposés pour expliquer l'adsorption des composants organiques à partir des solutions aqueuses. Par exemple, Sigg et Stumm [42] considèrent l'adsorption comme la formation complexe d'un ion adsorbat avec une surface chargée qui ne tient pas compte des interactions latérales. Par ailleurs, le modèle proposé par Müller et al [43] est concentré sur les hétérogénéités superficielles. De la même manière, les modèles proposés par Fuerstenau, Healy, Ottewill et autres, ont permis de développer une équation dite de Stern-Grahame pour décrire la densité d'adsorption [44–46]. Finalement, les équations proposées à partir des travaux de Keizer et Lyklema [47], ainsi que de Luuk et al. [48], prennent en compte des interactions latérales et sont moins limitées que les précédentes.

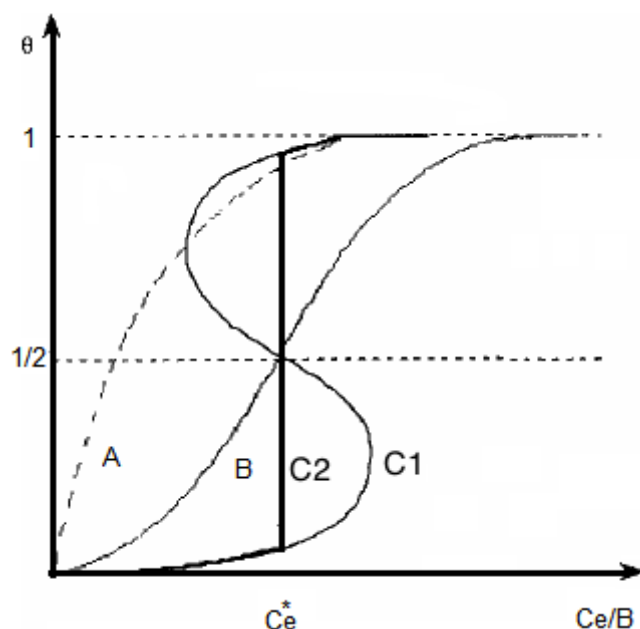


Figure I-12. Allure de l'isotherme d'adsorption en fonction des interactions latérales. A: Langmuir, B: Temkin; C1: Frumkin-Fowler théorique, C2: Frumkin-Fowler expérimental.

#### I.4.4. Mécanismes d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes par lesquels les molécules de tensioactifs d'une solution aqueuse peuvent s'adsorber sur les substrats hydrophiles [49]. En général, l'adsorption des tensioactifs implique des monomères plutôt que des micelles [50].

1. Échange d'ions: Il s'agit du remplacement des contre-ions adsorbés sur le substrat à partir de la solution aqueuse par des ions similaires de tensioactifs chargés.
2. Appariement d'ions: l'adsorption de la tête polaire ionique des tensioactifs qui se trouvent en solution sur des sites de charges opposées inoccupés par des contreions.
3. Adsorption par polarisation d'électrons  $\pi$ : C'est le cas quand le surfactant contient des cycles aromatiques riches en électrons et l'adsorbant solide des sites fortement positifs.
4. Adsorption par les forces de dispersion: L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant due aux forces de London-van der Waals augmente avec la chaîne hydrocarbonée de l'adsorbat.
5. Interactions hydrophobes: l'adsorption se produit par ce mécanisme, lorsqu'il y a une interaction entre le groupe hydrophobe de la molécule adsorbée et celui de la molécule présente dans la solution aqueuse.

#### I.4.5. Isothermes et cinétiques d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont traditionnellement déterminées par des méthodes dites d'épuisement en tensioactif de la solution [41]. Les expériences d'épuisement sont effectuées par le mélange d'une solution de surfactant avec une masse donnée d'adsorbat de surface connue. Après la mise à l'équilibre, la quantité de surfactant est déterminée par le changement de sa concentration en solution. Afin de faciliter la mesure des concentrations dans la solution aqueuse, les tensioactifs contenant des groupes chromophores, détectables par spectroscopie, sont souvent (mais pas toujours) employés. Une série d'expériences menées à des concentrations de tensioactif appropriées permettent la détermination de l'isotherme d'adsorption [51].

Une grande partie de la littérature concernant les isothermes d'adsorption décrivent les différentes méthodes pour déterminer la morphologie de la couche de tensioactif adsorbée [41]. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la forme caractéristique de l'isotherme, particulièrement le taux de recouvrement de la surface solide ou la quantité de tensioactif adsorbée. Souvent, ces modèles décrivent les phénomènes d'adsorption en fonction de monocouche simple et de double couche. En contraste, les recherches plus récentes suggèrent, dans de nombreux cas, une agrégation de tensioactifs au niveau de la surface. Cependant, l'analyse de l'isotherme ne conduit pas à la compréhension du processus d'adsorption, particulièrement au-dessous de la Concentration Critique d'Agrégation Superficielle (CCAS). Dans cette région de l'isotherme, mêmes les méthodes expérimentales les plus récentes ne donnent que des indices non concluants sur la structure de la couche adsorbée. Les isothermes d'adsorption peuvent fournir des renseignements particulièrement

utiles concernant les interactions électrostatiques qui se produisent à des concentrations de tensioactif faibles et montrent également la manière dont la charge superficielle s'adapte lorsque les conditions de la solution et la quantité de tensioactif adsorbée sont altérées.

### Le modèle à deux plateaux

Lorsqu'elles sont représentées sur une échelle linéaire, les isothermes d'adsorption affichent généralement deux plateaux [52] et une forte augmentation de la quantité de tensioactif adsorbée près de la Concentration Micellaire Critique (CMC). La figure I-13 montre un exemple classique.

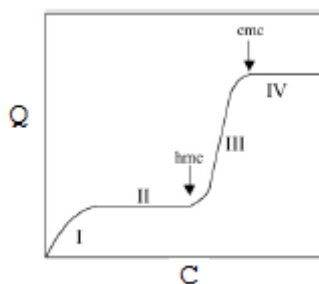


Figure I-13. Modèle à deux plateaux pour l'adsorption d'un tensioactif cationique sur la quartzite.

De nombreuses descriptions des isothermes à deux plateaux sont disponibles dans la littérature pour une grande variété de combinaisons tensioactifs-adsorbant [46, 53–56]. Dans les travaux publiés avant l'application de la Microscopie à Force Atomique dans l'imagerie des couches de surfactant adsorbées en 1994 [57], la forme de l'isotherme est souvent interprétée comme indicative d'une monocouche sur les surfaces hydrophobes et d'une bicouche sur les surfaces hydrophiles.

Une exception notable est le travail de Gao et al. [46]. Dans leur étude de l'adsorption des halogénures d'alkylpyridinium sur la silice, ils ont déterminé deux plateaux dans l'isotherme d'adsorption. Les plateaux se produisaient à teneurs faibles en tensioactif (avant l'apparition d'hémimicelle) et le plateau au niveau de la saturation était observé au-dessus de la CMC. Cela a conduit à la proposition d'un modèle à deux étapes pour l'adsorption, comme illustré sur la figure I-13. Les régions suggérées sont: une région à faible quantité de tensioactif adsorbée (I), la région du premier plateau (II), une région d'interaction hydrophobe (III), et l'apparition d'un deuxième plateau (IV).

Il a été suggéré que, dans la région (I), le tensioactif est adsorbé par des interactions électrostatiques avec le substrat siliceux. L'excès superficiel est déterminé principalement par la charge superficielle. L'adsorption est faible, donc les interactions entre les molécules de tensioactif adsorbées sont négligeables. Dans la région (II), la charge superficielle du substrat a été neutralisée. Néanmoins, l'activité de la solution de tensioactif n'est pas suffisante pour conduire à la formation d'agrégats à l'interface, donc les tensioactifs sont encore adsorbés comme des monomères. L'augmentation abrupte de l'adsorption à la Concentration de Hémimicelle (CHM) désigne l'apparition de la région (III). Dans cette région, la

concentration de tensioactif dans la solution est suffisante pour conduire à des interactions hydrophobes entre monomères. Les monomères qui ont été adsorbés dans la région (II) semblent agir comme des "ancres" (ou sites de nucléation) pour la formation d'hémimicelles. Une hémimicelle a été définie comme une structure sphérique plus ou moins aplatie formée par des tensioactifs groupés par les groupes polaires et en contact à la fois avec le substrat solide et la solution [46]. Plus récemment, ce type de structure a été redéfini comme une admicelle. Dans la région (III) l'admicelle n'est pas nécessairement complètement formée, permettant ainsi une adsorption supplémentaire. La région (IV) a lieu au-dessus de la CMC, avec la formation d'agrégats complètement formés et avec des niveaux de saturation dans la couverture superficielle.

### Le modèle à quatre-régions

Alors que ce type d'analyse (à deux plateaux) permet d'expliquer de nombreuses isothermes d'adsorption, ce n'est pas la seule méthode d'appréciation disponible. Somasundaran et Fuerstenau proposent le modèle d'orientation à quatre-régions ou "modèle d'orientation inverse" pour l'interprétation des isothermes d'adsorption de tensioactif en l'utilisant sur une échelle log-log [58]. Cette méthode a démontré être particulièrement réussie pour modéliser le comportement d'adsorption des tensioactifs sur l'alumine et le rutile [58, 59]. L'avantage principal d'utiliser l'échelle log-log, c'est qu'elle amplifie les caractéristiques de l'isotherme aux faibles quantités de tensioactif adsorbée. La forme générale des isothermes tracées de cette manière et la morphologie des structures adsorbées associées à chaque région sont représentées schématiquement dans la figure I-14.

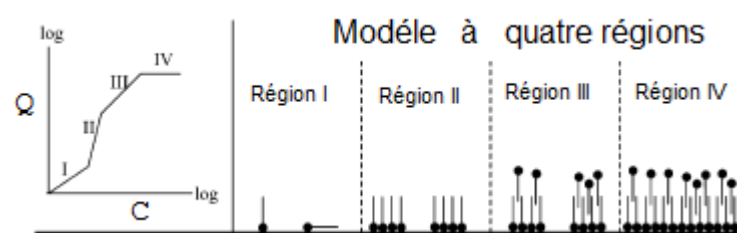


Figure I-14. Modèle d'adsorption de quatre régions.  
Adapté à partir de [60].

Dans la région (I) de l'isotherme, les monomères de tensioactif sont adsorbés électrostatiquement sur le substrat, avec les groupes polaires en contact avec la surface. Les groupes non polaires peuvent interagir avec les zones hydrophobes du substrat. La région (II) implique des fortes interactions latérales entre les monomères adsorbés, entraînant à la formation des premiers agrégats. Utilisant des techniques telles que la spectroscopie Raman, la spectroscopie de fluorescence, la résonance paramagnétique électronique et la mesure de l'angle de contact, Somasundaran et al. [61, 62] ont montré que les tensioactifs sont adsorbés avec les groupes polaires dirigés vers la surface tandis que les chaînes hydrocarbonées (groupes non polaires) sont dirigées vers la solution. Ceci crée des "patches" ou amas hydrophobes sur la surface. Dans le modèle à quatre-régions, ce type d'agrégat est décrit

comme une hémimicelle qui cette fois se réfère à une "demi"-micelle plutôt qu'une micelle aplatie. L'augmentation de l'excès superficiel dans la région (III) semble résulter de la croissance des structures formées dans la région (II), formation de micelle aplatie sans augmentation du nombre d'agrégats superficiels. La présence de groupes polaires en contact avec la solution rend la surface à nouveau hydrophile. La transition entre la région (II) et (III) est censée être due à la neutralisation de la charge superficielle.

Enfin, dans la région (IV), la morphologie de la surface est supposée être celle d'une bicouche complètement formée. De nouvelles augmentations de la concentration de tensioactif dans la solution n'induisent aucune augmentation supplémentaire de l'excès superficiel.

### Cinétiques d'adsorption

Les études traitant de la cinétique d'adsorption des tensioactifs à l'interface solide-liquide sont limitées par rapport aux études sur l'interface liquide-liquide. Les observations de la cinétique d'adsorption ou de désorption de tensioactif à partir d'une solution aqueuse vers une surface solide, ont été menées principalement avec l'oxyde de silicium (silice) [63–69]. Des cinétiques d'adsorption sur le coton [70] et sur le charbon actif [71] ont aussi été réalisées. Elles peuvent être divisées en trois régimes différents: (I) augmentation linéaire de l'adsorption avec le temps, (II) régime de transition quand la vitesse d'adsorption ralentie et (III) régime de plateau, figure I-15. La gamme sur laquelle s'étendent les régions varie avec la teneur en tensioactif dans la solution aqueuse, avec la nature du tensioactif, avec la présence de sel, etc. La nature de la surface solide (hydrophobe ou hydrophile), et les interactions électriques jouent un rôle important dans la cinétique d'adsorption de tensioactif à l'interface solide-liquide.

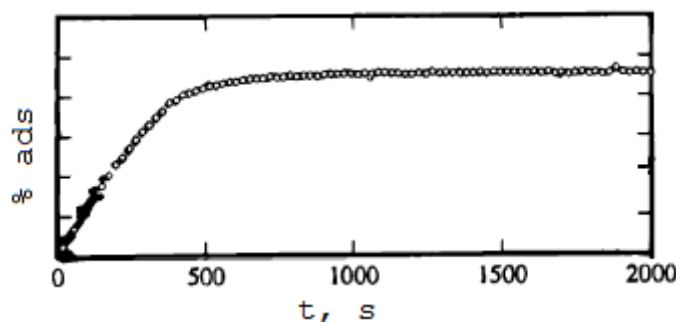


Figure I-15. Cinétique modèle de l'adsorption de tensioactif sur la quartzite, tiré de [64].

### Cinétique d'adsorption de tensioactifs ioniques

Biswas et Chatteraj [69] ont étudié l'adsorption de tensioactifs cationiques (C16TAB, C14TAB, C12TAB) à l'interface eau-silice à différentes concentrations, pH, forces ioniques, températures et nature d'électrolytes. L'adsorption suit un processus en deux étapes avec deux constantes de vitesse différentes. Par ailleurs, Paria et collaborateurs [72] ont étudié la cinétique d'adsorption de tensioactifs anioniques, cationiques et non-ioniques à l'interface cellulose-eau. Comme la surface de la cellulose est chargée négativement en solution aqueuse,

la cinétique d'adsorption des tensioactif cationiques est très rapide, et la quantité finale adsorbée est plus élevée par rapport au cas des tensioactifs anioniques et non ioniques. La cinétique d'adsorption des tensioactifs anioniques sur le coton par formation d'un complexe [70] montre que le temps total d'équilibre est d'environ 2 à 3 heures. Néanmoins, au moins 50 % de l'adsorption complète a lieu en 10 min. De la même manière, les résultats ont démontré que l'adsorption est plus rapide en augmentant la température. Biawas et Chattoraj [69] ont également observé cet effet sur la vitesse d'adsorption du bromure de cetyl triméthylammonium et du Bromure de decyl triméthylammonium sur le silice.

## I.5. Rhéologie des émulsions

### I.5.1. Définitions

La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler [73]. Plus grande est la viscosité, plus grande sera la résistance à l'écoulement. L'écoulement de cisaillement simple est celui où le fluide est confiné entre deux plans parallèles infinis (figure I-16); l'un des plans (par exemple le plan inférieur) est immobile, l'autre se déplace à vitesse uniforme  $V_y$  sous l'action d'une force tangentielle  $F_y$ .

Si la force motrice agissant sur un élément d'aire  $dA = dx \cdot dy$  est égale à la force de frottement visqueux, on obtient la loi de Newton:

$$\frac{dF_y}{dA} = \eta \frac{dV_y}{dz} \quad \text{équation I-27}$$

soit  $\tau = \eta \dot{\gamma}$

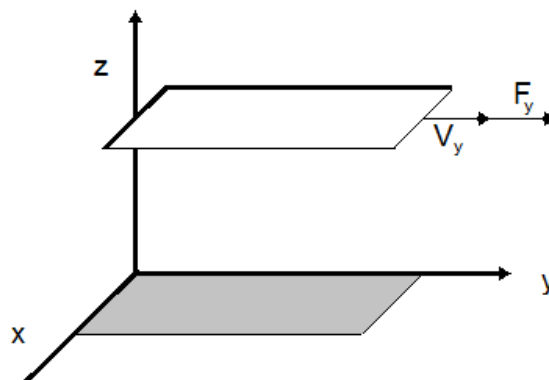


Figure I-16. Plans parallèles

L'expression ainsi obtenue relie la contrainte de cisaillement  $\tau = dF_y/dA$  au gradient de vitesse  $\dot{\gamma} = dV_y/dz$ , appelé aussi vitesse de cisaillement, et à la viscosité dynamique  $\eta$  (plus souvent appelée simplement viscosité). La relation I-31 sert à définir la viscosité, mais elle n'est valable que si l'écoulement est laminaire, c'est-à-dire si les couches fluides glissent effectivement les unes sur les autres.

Les fluides vérifiant l'équation I-27 et pour lesquels  $\eta$  est indépendante de  $\dot{\gamma}$  (et donc de  $\tau$ ) sont appelés fluides newtoniens. C'est le cas des liquides purs micromoléculaires (eau,

solvants, glycérol, etc.). Pour les autres fluides, dits non-newtoniens, la viscosité est une fonction de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte. Si la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement ou la contrainte, ils sont appelés rhéofluidifiants et si la viscosité augmente avec le cisaillement (ou la contrainte), ils sont appelés rhéoépaississants.

La température se trouve parmi les paramètres influant fortement la viscosité des fluides. La viscosité est également fonction de la nature chimique du fluide, de la concentration en soluté dans le cas des solutions, ou de la fraction de l'une des phases dans le cas des fluides diphasiques (suspensions, émulsions). La viscosité des liquides croît faiblement avec la pression; cette variation est souvent négligeable. Pour des polymères, la viscosité augmente avec la masse molaire et la concentration, et pour les dispersions avec la fraction volumique (solide-liquide, liquide-liquide ou gaz-liquide) en phase dispersée.

Du point de vue de la contrainte de cisaillement, on peut trouver les fluides rhéofluidifiants dont la viscosité diminue avec  $\tau$  et les fluides plastiques caractérisés par une contrainte de cisaillement seuil  $\tau_c$  au-dessous de laquelle l'écoulement est impossible. Les types de fluides non-newtoniens peuvent être élargis si l'on ajoute les non-newtoniens dépendants du temps (avec hystérèse) et les fluides viscoélastiques qui possèdent à la fois des propriétés visqueuses et élastiques.

La viscosité peut aussi varier en fonction du temps, combinée avec la vitesse de cisaillement. On distingue donc les liquides thixotropes pour lesquelles à contrainte de cisaillement constante, la viscosité décroît lorsque la durée du cisaillement augmente, et les liquides antithixotropes pour lesquels la viscosité croît avec la durée du cisaillement [74].

### I.5.2. Comportement rhéologique des émulsions

La viscosité d'une émulsion (dispersion) dépend de plusieurs facteurs comme: la viscosité de la phase externe ( $\eta_c$ ), la fraction volumique ( $\phi_{disp}$ ) et la viscosité ( $\eta_d$ ) de la phase dispersée, la taille et la distribution de taille de gouttes, et les interactions entre gouttes suite à l'utilisation d'un tensioactif. 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  $\eta_c$ , permet d'analyser la relation structure-concentration dans les émulsions [75, 76]. La figure I-17 illustre schématiquement la distribution statistique des gouttelettes au sein de l'émulsion.

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 ou hydrodynamiques. 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, le mouvement de chaque particule est gêné par la présence de ses voisines.

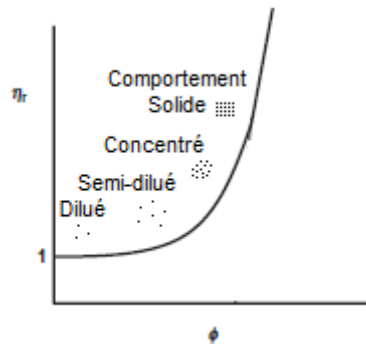


Figure I-17. Evolution de la viscosité d'une dispersion composée de sphères

De manière générale, les émulsions ont un comportement newtonien lorsque la fraction volumique de phase dispersée,  $\phi_{disp}$ , reste inférieure à environ 0,3, car les interactions entre les gouttes sont négligeables, 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, figure I-18; 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 ( $\phi_{disp} > 0.90$ ), le comportement est similaire à celui des gels forts [77, 78].

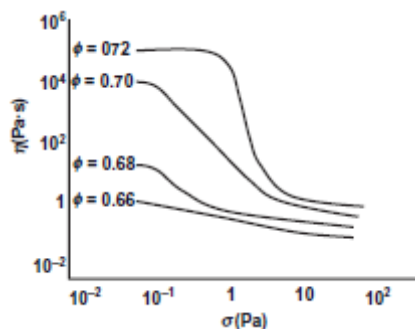


Figure I-18. Effet de la concentration de la phase dispersée sur le comportement visqueux d'une émulsion. Adapté de [79]

## I.6. Les émulsions de bitume

### I.6.1. Généralités

Cette technologie permet de mettre à profit les propriétés du bitume, tant en le manipulant plus aisément sous une forme émulsifiée. Les émulsions de bitume ont vu leur technologie évoluer depuis leur invention. En particulier, la nature des tensioactifs, initialement anionique, est maintenant majoritairement cationique. De même, le liant de base composé de bitume pur à l'origine, a été adapté aux nombreuses applications auxquelles les émulsions sont destinées, par exemple par ajout d'additifs comme les polymères pour améliorer la force compressive des enrobés bitumineux [80].

La première application est le revêtement routier en utilisant différents types de tensioactif bien que les plus utilisés sont des tensioactif cationiques. Parmi d'autres applications, nous pouvons citer la stabilisation en association avec des liants hydrauliques, l'injection pour l'étanchéité de retenues d'eau, l'enrobage de boues radioactives [81], l'enrobage de déchets des armements de destruction [82], etc.

Dans les émulsions cationiques, la phase aqueuse est constituée d'eau, de tensioactifs cationiques en milieu acide (généralement l'acide chlorhydrique) et, selon les formulations et propriétés requises, des agents épaississants ou des sels, comme le chlorure de calcium, peuvent être ajoutés.

Les molécules de tensioactif chargées positivement s'adsorbent à l'interface huile/eau avec la partie lipophile vers le bitume et le groupement polaire dans l'eau. Les gouttes de bitume se chargent donc à l'interface, ce qui va permettre la stabilité au stockage de l'émulsion par répulsion électrostatique. Au contact du granulats, la rupture de l'émulsion se produit en raison du partage du tensioactif entre toutes les phases.

Les émulsifiants les plus présents pour la fabrication des émulsions bitumineuses sur le marché français sont [1]: les propylènes-diamines de suif, les amido-amines de suif, les ammoniums quaternaires et les propylènes-polyamines de suif.

### I.6.2. Fabrication

La fabrication industrielle des émulsions fait appel à des appareils ou dispositifs appropriés réalisant des dispersions de finesse et de stabilité plus ou moins grandes. La fabrication des émulsions en continu peut être réalisée par enrichissement progressif de la phase dispersée, à l'aide de moulins colloïdaux ou à l'aide de mélangeurs statiques.

### I.6.3. Propriétés

Utiliser des émulsions de bitume comme moyen de réaliser des couches de chaussées implique d'en maîtriser les propriétés d'usage. Selon la Section des Fabricants des Emulsions Routières de Bitume (SFERB), on distingue essentiellement [1]:

#### La stabilité au stockage

Il faut que l'émulsion puisse être stockée sur une durée suffisante, compatible avec les conditions de commercialisation ou d'exploitation, en particulier les aléas de la réalisation du chantier.

#### La stabilité pendant le transport

En général, l'émulsion n'est pas transportée sur des longues distances. En France, le réseau des centres de production d'émulsion est suffisamment dense pour que la distance moyenne soit de l'ordre d'une cinquantaine de kilomètres. En revanche, il peut arriver que l'émulsion soit transportée sur plusieurs centaines de kilomètres quand il s'agit d'une fabrication

particulière. Dans tous les cas, le transport ne doit pas altérer les caractéristiques de l'émulsion.

### La viscosité

L'émulsion produite doit pouvoir être pompée et manipulée. Mais il faut également que cette viscosité soit conforme aux spécifications en vigueur et que son comportement à l'écoulement, soit adapté aux conditions d'usage. L'émulsion doit être assez fluide pour permettre le pompage et l'épandage, mais être assez visqueuse pour ne pas s'écouler vers le bas-côtés ou dans les pentes.

La viscosité d'une émulsion de bitume varie avec la température, la fraction de phase dispersée, la nature de l'émulsifiant, la viscosité de la phase aqueuse et du bitume et la granulométrie des gouttes.

### La vitesse de rupture

Mise au contact avec les granulats, l'émulsion doit se rompre afin que le bitume qu'elle contient serve de liant entre les granulats. Cette vitesse de rupture doit être adaptée au type d'application visée pour l'émulsion.

### L'adhésivité du bitume

La formulation de l'émulsion doit assurer que le bitume qu'elle contient adhère bien sur la surface des granulats avec lesquels il est mis en contact et cela dès la mise en place de la chaussée, mais aussi à long terme. Le choix du tensioactif permet de formuler l'émulsion afin d'obtenir une bonne adhésivité.

## I.6.4. Granulats

Les granulats utilisés dépendent de l'application. De manière générale, ceux utilisés pour la fabrication des enduits superficiels transmettent les contraintes générées par la circulation des véhicules au matériau qu'ils recouvrent, servent d'élément d'usure et favorisent l'adhérence entre la chaussée et les pneumatiques. Afin d'assurer l'ensemble de ces fonctions, ils doivent être durs, de formes appropriées et adhérer au bitume. Les caractéristiques des granulats dépendent, soit du choix du gisement (caractéristiques intrinsèques), soit de leur fabrication.

Les caractéristiques intrinsèques sont mesurées par la résistance à la fragmentation, la résistance à l'usure et la pérennité de la microrugosité [1]. Les principales caractéristiques de fabrication ayant une influence sur les performances des enduits superficiels sont la taille des grains, l'angularité, la forme, la propreté et la charge en milieu aqueux.

Les émulsions cationiques adhèrent bien, de façon générale, à tous les types de granulats, sous réserve qu'ils soient propres. Techniquement, il est nécessaire d'avoir des granulats dont la qualité est conforme aux spécifications, mais le coût, dépendant surtout des distances de transport, sera aussi déterminant. Le choix du granulat dépend de la rugosité recherchée, de la

structure d'enduit choisi (monocouche, monocouche à double gravillonnage, bicouche ou sandwich) et de l'environnement (confort et bruit de roulement).

#### I.6.5. Mise en œuvre

La mise en œuvre des émulsions bitumineuses dépend des applications. Elle peut varier d'une à l'autre. On distingue de manière générale:

##### Le nettoyage de la chaussée

Le balayage préalable est indispensable pour assurer une bonne adhérence de l'enduit au support. Il est nécessaire sur les chaussées déjà revêtues, afin de les débarrasser des corps étrangers et surtout pour dégager les bordures de la poussière accumulée. L'opération de balayage doit être effectuée suffisamment tôt pour ne pas freiner le rythme de l'équipe et suffisamment tard pour éviter toute pollution avant le répandage du liant.

##### L'épandage de l'émulsion

L'épandage doit être homogène, tant transversalement que longitudinalement, et respecter le dosage fixé. Les points singuliers (joints, reprises de répandage) ne doivent pas constituer des points faibles.

En fonction de l'émulsion choisie (masse volumique à la température d'épandage), de la largeur d'épandage (nombre de jets ouverts) et du dosage recherché, l'automatisme de la répandeuse détermine les conditions de fonctionnement adaptées: vitesse d'avancement et débit de la pompe.

##### L'épandage des granulats

Comme l'émulsion, le granulat doit être mis en œuvre au dosage fixé, avec la plus grande régularité possible, aussi bien dans le sens transversal que longitudinal. Or, la précision recherchée est obtenue moins facilement avec un matériau solide et granulaire qu'avec un liquide.

##### Le compactage de l'enduit

Le compactage d'un enduit superficiel assure la mise en place des granulats et leur enchâssement dans le film de liant. Les compacteurs à pneus assurent parfaitement ces fonctions, ils s'adaptent aux irrégularités de la chaussée et n'écrasent pas les gravillons.

##### Le ramassage du rejet

Le rejet est constitué, d'une part par les granulats roulants qui ne se sont pas accrochés, et d'autre part, par ceux qui sont arrachés par la première circulation.

### I.6.6. Hétérofloculation

Quand une émulsion de bitume est mise en présence d'une quantité suffisante de granulats solides, elle se rompt suivant un processus appelé hétérofloculation [83]. Il est nécessaire que le bitume mouille la surface solide pour que, à l'issue de ce processus, il adhère au solide.

Plusieurs mécanismes de rupture ont été proposés pour expliquer l'origine de la rupture des émulsions de bitume routier mises au contact d'agrégats minéraux [84]. Selon les circonstances, c'est l'un ou l'autre de ces mécanismes qui sera prépondérant.

#### L'adsorption du tensioactif et des gouttelettes sur la surface minérale

L'utilisation de tensioactifs cationiques pour émulsifier le bitume confère une charge électrique positive aux gouttes de bitume. L'interaction de ces dernières est donc attractive avec les matériaux siliceux (à charge de surface négative) qui constituent une large part des minéraux employés dans la réalisation des routes et conduit donc à une rupture rapide de l'émulsion.

En fait, une partie du tensioactif introduit dans le système ne se trouve pas à l'interface bitume-eau mais est dissoute dans la phase continue de l'émulsion (tensioactif "libre"). La discussion de l'interaction de l'émulsion avec la surface minérale doit donc prendre en compte la possibilité d'une compétition entre l'adsorption du tensioactif libre et le dépôt (appelé souvent adsorption) des gouttes de bitume. Deux processus peuvent donc avoir lieu: d'un côté une partie du tensioactif peut migrer dès la phase continue de l'émulsion et dès la surface des gouttes de bitume vers la surface solide produisant la coalescence à cause de la réduction de la répulsion électrique entre les gouttes. Ces transferts moléculaires provoquent un changement de mouillabilité de la surface solide, qui passe d'hydrophile à hydrophobe, favorisant l'adhésion du bitume sur la surface du sable, voir figure I-19.

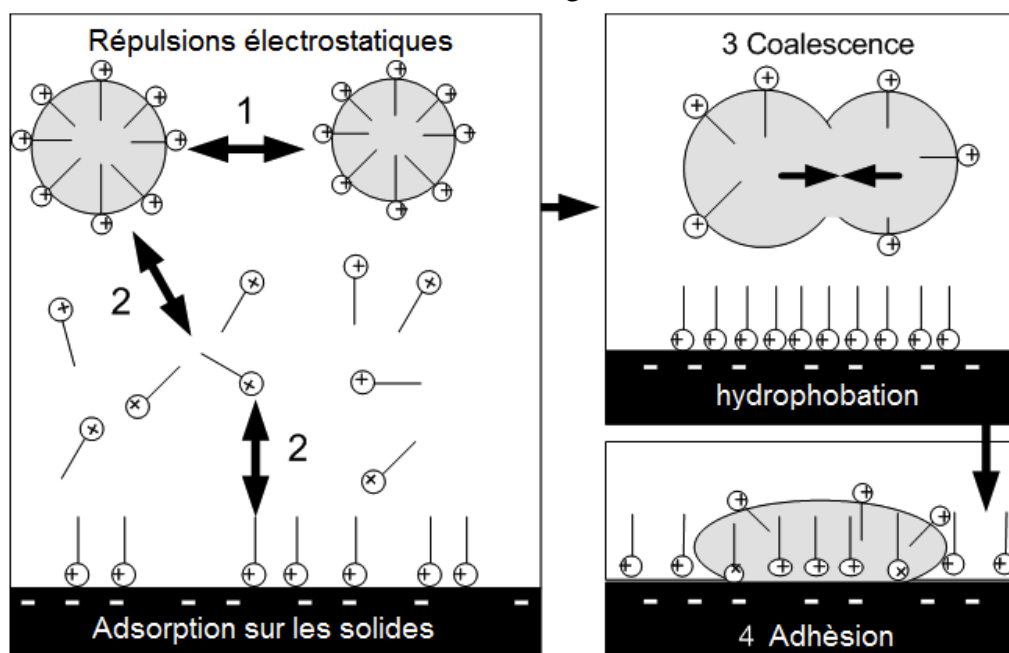


Figure I-19. Désorption du tensioactif de l'interface bitume-eau suivie par la coalescence des gouttes et adhésion du bitume sur les solides.

Cependant, des expériences rapportées dans des travaux plus anciens [85] semblent indiquer que l'on peut s'attendre à ce que la désorption du tensioactif de l'interface huile-eau soit plus lente que sa cinétique d'adsorption sur le granulat. Dans ce cas, l'adhésion directe des gouttes de bitume sur la surface minérale pourrait être le mécanisme prédominant, suivi de la coalescence des gouttes à la surface du solide (voir figure I-20). Néanmoins, ces hypothèses n'ont pas été entièrement vérifiées.

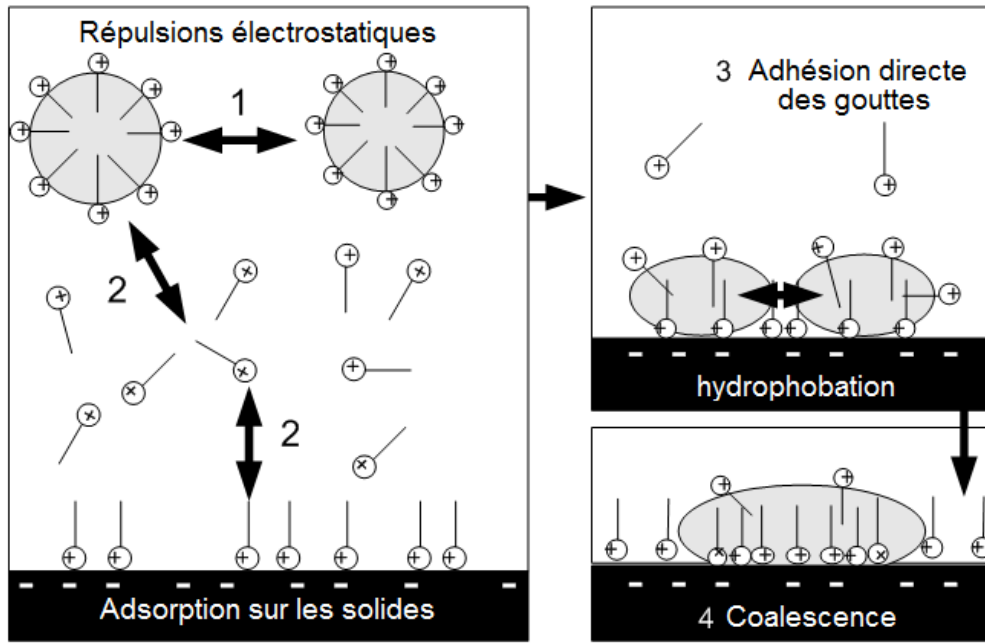


Figure I-20. Adsorption directe des gouttes sur la surface partiellement hydrophobisée suivi par la coalescence des gouttes.

La remontée de pH induite par le granulat

La remontée de pH est opérante dans le cas d'émulsions stabilisées par des amines grasses et dépend de la nature du granulat. Dans ce cas, les émulsions cationiques sont formulées à pH acide pour provoquer l'ionisation des amines qui présentent alors un caractère tensioactif cationique et permettent de stabiliser l'émulsion.

Dans ce cas-là, une augmentation du pH conduit à la déprotonation de l'ammonium et à sa désactivation comme stabilisant d'une émulsion huile-dans-eau, entraînant la rupture de l'émulsion, figure I-21. L'échelle de temps peut être de quelques secondes dans certains cas, éventuellement trop courte pour enrober correctement les granulats.

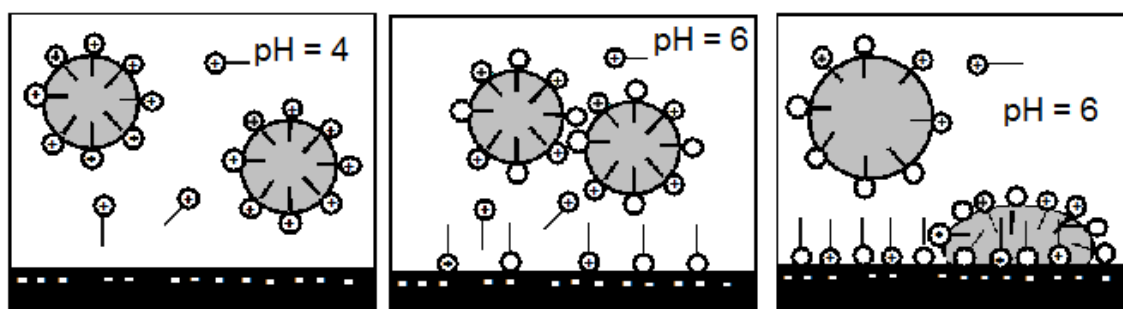


Figure I-21. Rupture de l'émulsion par la remontée de pH

### L'évacuation de l'eau

L'évacuation de l'eau, en provoquant le rapprochement des gouttes de bitume (figure I-22), constitue également un mécanisme de rupture de l'émulsion [84]. La coalescence des gouttes peut être bien sûr retardée par l'existence de répulsions électrostatiques, stériques ou d'autres mécanismes dynamiques provenant du tensioactif adsorbé. Elle nécessite, cependant, toujours une déformation des globules au moment de la "fusion" de deux gouttes pour n'en former qu'une seule.

L'évacuation de l'eau, par drainage ou évaporation s'opère dans tous les cas. Elle peut nécessiter de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures. Elle dépend beaucoup des conditions de température et d'humidité du chantier.

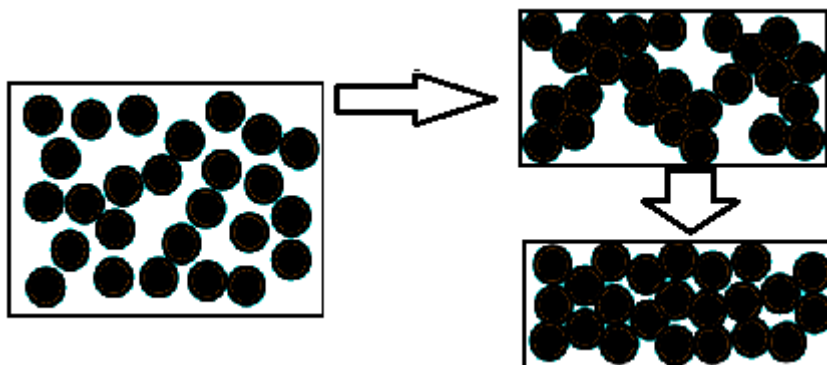


Figure I-22. Rupture de l'émulsion par évacuation de l'eau. Formation d'une émulsion gel.

## **I.7. Conclusions**

Ce premier chapitre nous permet de dresser un bilan relatif aux principales caractéristiques des phénomènes concernant la stabilité des émulsions, en particulier, les phénomènes électriques aux interfaces et les notions fondamentales de formulation, particulièrement lorsque nous approchons de la formulation dite optimale. Certaines propriétés y évoluent considérablement comme la tension interfaciale, la viscosité et la stabilité du système. Nous pouvons passer d'un comportement Winsor I vers Winsor III et Winsor II, en fonction de la variable de formulation.

Le but de ce travail est l'étude des phénomènes impliqués dans la déstabilisation des émulsions cationiques par deux protocoles différents: l'addition d'un granulats siliceux comme le sable de Fontainebleau sur une émulsion stabilisée par un ammonium quaternaire, et l'addition d'une solution alcaline, comme NaOH, sur une émulsion stabilisée par une amine. Il s'agit aussi de l'extrapolation de ces expériences aux applications des émulsions bitumineuses. Néanmoins, compte tenu que le bitume est constitué d'une grande variété de composants, nous avons décidé de simplifier le système en choisissant l'huile de vaseline en tant que phase dispersée. Les techniques employées, ainsi que les produits et les méthodes de caractérisation des émulsions étudiées au cours de ce travail, seront détaillées dans le chapitre II. De plus, la formulation des émulsions demande une étude approfondie de l'influence de

certaines variables mécaniques, de formulation et de composition sur leur stabilité et granulométrie. Dans le chapitre III, nous décrirons une série d'expériences permettant d'optimiser ces variables pour la préparation des émulsions suffisamment stables et présentant des granulométries bien définies.

L'adsorption des molécules tensioactives sur un substrat minéral dépend des interactions adsorbat-adsorbant. Des isothermes peuvent être obtenus en portant le taux de recouvrement en fonction de la concentration résiduelle de la solution. La rupture des émulsions est un phénomène complexe où les interactions électriques ne représentent qu'une partie des interactions mises en jeu. Ceci est d'autant plus vrai lorsque la rupture doit se produire par contact avec un substrat minéral. La répartition du tensioactif entre la phase continue, l'interface liquide-liquide et la surface solide joue un rôle fondamental. Dans le chapitre IV, nous étudierons les mécanismes et cinétiques d'adsorption d'un tensioactif du type ammonium quaternaire sur le sable de Fontainebleu et à la surface eau/huile. Il s'agira de déterminer quels phénomènes ont lieu plus rapidement et les concentrations nécessaires pour obtenir une surface solide et une interface liquide-liquide complètement hydrophobisées.

Notamment dans le cas de la rupture des émulsions par l'addition d'un granulat, des expériences rapportées dans d'autres travaux [83, 85] semblent indiquer que l'on peut s'attendre à ce que la désorption du tensioactif de l'interface bitume-eau soit plus lente que sa cinétique d'adsorption sur le granulat. Dans ce cas, l'adhésion directe des gouttes de bitume sur la surface minérale pourrait être le mécanisme prédominant, suivi de la coalescence des gouttes à la surface solide. Cette discordance nous a donc incité à étudier plus profondément les phénomènes physicochimiques ayant lieu pendant la déstabilisation des émulsions par addition d'un substrat solide. La recherche d'une technique qui permet le suivi de l'évolution du comportement visqueux en fonction de l'addition d'un granulat solide ou bien de l'addition d'une solution basique, pourrait nous aider à mieux comprendre les phénomènes ayant lieu tout au long de l'hétérofloculation d'une émulsion modèle d'huile de paraffine dans eau. Le chapitre V sera donc dédié au suivi rhéologique et granulométrique de l'hétérofloculation des émulsions par addition de sable. Nous y proposerons un modèle permettant d'expliquer les différents phénomènes ayant lieu et nous analyserons les conditions les plus favorables pour une bonne adhésivité entre le liant et le granulat.

La rupture des émulsions de bitume par remontée de pH a été aussi étudiée par Bourrel et collaborateurs [84]. Ces résultats concernent la cinétique de rupture avec l'hypothèse de la disparition des répulsions électrostatiques due à la déprotonation du tensioactif utilisé. Cependant, aucun modèle permettant de mieux comprendre ce phénomène n'a été proposé. Nous avons donc décidé de réaliser une étude plus approfondie en suivant l'évolution du comportement visqueux des émulsions en fonction du pH. C'est l'objet du sixième chapitre, consacré à l'étude du pH comme variable de formulation et son effet sur la déstabilisation des émulsions, tout en gardant la rhéologie comme outil fondamental pour le suivi de la rupture.

## I.8. Références du chapitre I

1. SFERB: Les émulsions de bitume. RGRA (2006).
2. Terray, M., Thevenet, M.: La granulométrie laser : outil de contrôle de la stabilité des émulsions chimiques ou alimentaires : Granulométrie. Spectra 2000 analyse. 24, 39-43.
3. Aubry, J.-M., Sebag, H.: Formulation cosmétique: Matières premières, concepts et procédés innovants. EDP Sciences (2006).
4. Phénomènes d'interface, agents de surface: principes et modes d'action. Editions TECHNIP (1989).
5. Brochette, P.: Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur. J2150, (1999).
6. Dickinson, E., Stainsby, G.: Colloids in food. Applied Science, London ; New York (1982).
7. Tadros, T.F.: Applied Surfactants: Principles and Applications. Wiley-VCH (2005).
8. Salager, J.: Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them dans Pharmaceutical Emulsions and Suspensions. Marcel Dekker Inc (2000).
9. Salager, J.L., Miñana-Pérez, M., Pérez-Sánchez, M., Ramfrez-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. 4, 313-329 (1983).
10. Salager, J.-L.: Emulsion Phase Inversion Phenomena. In: Sjöblom, J. (éd.) Emulsions and Emulsion Stability. p. 185-226. CRC Press (2005).
11. 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. 19, 107-115 (1979).
12. Bourrel, M., Schechter, R.S.: Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties. M. Dekker (1988).
13. Salager, J.: Microemulsions dans Handbook of Detergents. Marcel Dekker (1999).
14. Griffin, W.: Classification of Surface-Active Agents by HLB. Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 311-326 (1949).
15. Griffin, W.: Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 5, 249-256 (1954).
16. Davies: A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, (1957).
17. Shinoda, Arai: The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. The journal of Physical Chemistry. 68,

- 3485-3490 (1964).
18. Bourrel, M., Salager, J., Schechter, R., Wade, W.: A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 75, 451-461 (1980).
  19. Salager, J.L.: Proceedings, 1st Int. Symp. Enhanced Oil Recovery. Présenté à , Maracaibo - Venezuela février 19 (1985).
  20. Salager, J.-L., Anton, R., Anderez, M., Aubry, J.-M.: Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'ingénieur, traité de genie de procedés* (2001).
  21. Saito, H., Shinoda, K.: The stability of W/O type emulsions as a function of temperature and of the hydrophilic chain length of the emulsifier. *Journal of Colloid and Interface Science*. 32, 647-651 (1970).
  22. Boyd, J., Parkinson, C., Sherman, P.: Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept. *Journal of Colloid and Interface Science*. 41, 359-370 (1972).
  23. Bourrel, M., Graciaa, A., Schechter, R.S., Wade, W.H.: The relation of emulsion stability to phase behavior and interfacial tension of surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 72, 161-163 (1979).
  24. Salager, J.: Properties of surfactant/oil/water emulsified systems in the neighborhood of the three-phase transition. *Journal of Colloid and Interface Science*. 77, 288-289 (1980).
  25. Milos, F.S., Wasan, D.T.: Emulsion stability of surfactant systems near the three phase region. *Colloids and Surfaces*. 4, 91-96 (1982).
  26. Baldauf, L., Schechter, R., Wade, W., Graciaa, A.: The relationship between surfactant phase behavior and the creaming and coalescence of macroemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 85, 187-197 (1982).
  27. Antón, R.E., Salager, J.-L.: Emulsion instability in the three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 111, 54-59 (1986).
  28. Hazlett, R.D., Schechter, R.S.: Stability of macroemulsions. *Colloids and Surfaces*. 29, 53-69 (1988).
  29. Kabalnov, A., Wennerström, H.: Macroemulsion stability : the oriented wedge theory revisited. *Langmuir*. 12, 276-292.
  30. Kabalnov, A., Weers, J.: Macroemulsion stability within the Winsor III region : Theory versus experiment. *Langmuir*. 12, 1931-1935.
  31. Salager, J.L., Rondón, M., Tolosa, L., Pizzino, A., Bullón, J.: Emulsion Formulation Engineering for the Practitioner. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition*. p. 1-16. Taylor & Francis (2007).

32. Davies, J.T., Rideal, S.E.K.: *Interfacial phenomena*. Academic Press (1963).
33. Sherman, P.: *Emulsion science*. Academic Press (1968).
34. Hunter, R.J.: *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press (1988).
35. Lyklema, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Particulate colloids*. Morgan Kaufmann (2005).
36. Poirier, J.E.: *Etudes des mécanismes accompagnant l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur les solides, dans le cas des systèmes à interactions faibles*. Thèse INPL- Nancy., (1984).
37. Bourikas, K., Kordulis, C., Lycourghiotis, A.: Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr)oxides by one titration curve. *Environmental Science and Technology*. 39, 4100-4108 (2005).
38. Adamson, A.W., Gast, A.P.: *Physical chemistry of surfaces*. Wiley (1997).
39. Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R.: *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker (1997).
40. Bothorel, P.: *Introduction à l'étude des émulsions*. Editions TECHNIP (1989).
41. Parfitt, G.D., Rochester, C.H.: *Adsorption From Solution at the Solid/Liquid Interface*. Academic Press (1983).
42. Sigg, L., Stumm, W.: The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ( $\text{FeOOH}$ ) surface. *Colloids and Surfaces*. 2, 101-117 (1981).
43. Müller, G., Radke, C., Prausnitz, J.: Adsorption of weak organic electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH. *Journal of Physical Chemistry*. 84, 369-376 (1980).
44. Ottewill, R.H., Rastogi, M.C.: The stability of hydrophobic sols in the presence of surface-active agents. Part 3.—An examination by microelectrophoresis of the behaviour of silver iodide sols in the presence of cationic surface-active agents. *Trans. Faraday Soc.* 56, 880-892 (1960).
45. Han, K., Healy, T., Fuerstenau, D.: The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 44, 407-414 (1973).
46. Gao, Y., Du, J., Gu, T.: Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel-water interface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 83, 2671-2679 (1987).
47. De Keizer, A., Lyklema, J.: Adsorption of tetraalkylammonium ions at the silver iodide-

- electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 75, 171-184 (1980).
48. Koopal, L.K., Keltjens, L.: Adsorption of ionic surfactants on charged solids. Adsorption models. *Colloids and Surfaces*. 17, 371-388 (1986).
  49. Rosen, M.J.: *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley and Sons (2004).
  50. Griffith, J., Alexander, A.: Equilibrium adsorption isotherms for wool/detergent systems: I. The adsorption of sodium dodecyl sulfate by wool. *Journal of Colloid and Interface Science*. 25, 311-316 (1967).
  51. Atkin, R., Craig, V.S.J., Wanless, E.J., Biggs, S.: Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 103, 219-304 (2003).
  52. Bijsterbosch, B.H.: Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 186-198 (1974).
  53. Golub, T.P., Koopal, L.K.: Adsorption of Cationic Surfactants on Silica Surface: 2. Comparison of Theory with Experiment. *Colloid Journal*. 66, 44-47 (2004).
  54. Rupprecht, H., Gu, T.: Structure of adsorption layers of ionic surfactants at the solid/liquid interface. *Colloid & Polymer Science*. 269, 506-522 (1991).
  55. Thibaut, A., Misselyn-Bauduin, A.M., Broze, G., Jérôme, R.: Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone)/Surfactant(s) Mixtures at the Silica/Water Interface: A Calorimetric Investigation. *Langmuir*. 16, 9841-9849 (2000).
  56. Gu, T., Huang, Z.: Thermodynamics of hemimicellization of cetyltrimethylammonium bromide at the silica gel/water interface. *Colloids and Surfaces*. 40, 71-76 (1989).
  57. Manne, S., Cleveland, J.P., Gaub, H.E., Stucky, G.D., Hansma, P.K.: Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer. *Langmuir*. 10, 4409-4413 (1994).
  58. Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W.: Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface. *J. Phys. Chem.* 70, 90-96 (1966).
  59. Bohmer, M.R., Koopal, L.K.: Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces. 1. Charge effects and structure of the adsorbed layer. *Langmuir*. 8, 2649-2659 (1992).
  60. Atkin, R., Craig, V.S.J., Wanless, E.J., Biggs, S.: Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 103, 219-304 (2003).
  61. Fan, A., Somasundaran, P., Turro, N.J.: Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina. *Langmuir*. 13, 506-510 (1997).

62. Chandar, P., Somasundaran, P., Turro, N.J.: Fluorescence probe studies on the structure of the adsorbed layer of dodecyl sulfate at the alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 117, 31-46 (1987).
63. Brinck, J., Jönsson, B., Tiberg, F.: Kinetics of nonionic surfactant adsorption and desorption at the silica-water interface: one component. *Langmuir*. 14, 1058–1071 (1998).
64. Brinck, J., Jönsson, B., Tiberg, F.: Kinetics of nonionic surfactant adsorption and desorption at the silica-water interface: Binary systems. *Langmuir*. 14, 5863–5876 (1998).
65. Tiberg, F.: Physical characterization of non-ionic surfactant layers adsorbed at hydrophilic and hydrophobic solid surfaces by time-resolved ellipsometry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 531–538 (1996).
66. Tiberg, F., Joensson, B., Tang, J., Lindman, B.: Ellipsometry studies of the self-assembly of nonionic surfactants at the silica-water interface: Equilibrium aspects. *Langmuir*. 10, 2294–2300 (1994).
67. Pagac, E.S., Prieve, D.C., Tilton, R.D.: Kinetics and mechanism of cationic surfactant adsorption and coadsorption with cationic polyelectrolytes at the silica-water interface. *Langmuir*. 14, 2333–2342 (1998).
68. Partyka, S., Zaini, S., Lindheimer, M., Brun, B.: The adsorption of non-ionic surfactants on a silica gel. *Colloids and surfaces*. 12, 255–270 (1984).
69. Biswas, S., Chattoraj, D.: Kinetics of Adsorption of Cationic Surfactants at Silica-Water Interface. *Journal of colloid and interface science*. 205, 12–20 (1998).
70. Fava, A., Eyring, H.: Equilibrium and Kinetics of Detergent Adsorption a Generalized Equilibration Theory. *The Journal of Physical Chemistry*. 60, 890–898 (1956).
71. Gurses, A., Yalcin, M., Sozbilir, M., Dogar, C.: The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel processing technology*. 81, 57–66 (2003).
72. Paria, S., Khilar, K.C.: A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 110, 75-95 (2004).
73. Woff, C., Dupuis, D.: *Viscosité. Techniques de l'ingénieur* (1982).
74. Barnes, H.A.: *A handbook of elementary rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics (2000).
75. 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*. 282, 202-211 (2005).
76. Quémada, D.: *Modélisation rhéologique structurale: dispersions concentrées et fluides*

- complexes. Editions TEC & DOC (2006).
77. Babak, V.G., Stébé, M.J.: Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation. *Journal of dispersion science and technology*. 23, 1–22 (2002).
78. Rajinder, P.: Rheology of high internal phase ratio emulsions. *Food Hydrocolloids*. 20, 997-1005 (2006).
79. Tadros, T.F.: *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH (2010).
80. Chávez-Valencia, L.E., Alonso, E., Manzano, A., Pérez, J., Contreras, M.E., Signoret, C.: Improving the compressive strengths of cold-mix asphalt using asphalt emulsion modified by polyvinyl acetate. *Construction and Building Materials*. 21, 583-589 (2007).
81. Bednarik, V., Vondruska, M., Koutny, M.: Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 139-145 (2005).
82. Cervinkova, M., Vondruska, M., Bednarik, V., Pazdera, A.: Stabilization/solidification of munition destruction waste by asphalt emulsion. *Journal of Hazardous Materials*. 142, 222-226 (2007).
83. Salager, J-L, Castillo P, Graciaa, Lachaise: Breaking of an Asphalt Emulsion on a Mineral Aggregate: Phenomenology, Modeling and Optimization. Paper 3-3-096-01/06. *Proceedings*. , Bordeaux, France (1997).
84. Bourrel, M., Verzaro, F.: Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction. *Actualite Chimique*. 42-48 (1996).
85. Castillo-Cotrino, P.: Contribution de l'Adsorption de Tensioactifs Cationiques à la Stabilité des Emulsions de Bitume et à leur Hétérofloculation sur la Quartzite. Université de Pau et des Pays de L'Adour, Pau (1989).

# **Chapitre II.**

## **Matériels et Méthodes**

## Chapitre II. Matériels et Méthodes

Dans ce deuxième chapitre nous présentons, dans un premier temps, les composants choisis pour la préparation des émulsions de notre système modèle, puis nous décrivons le matériel et les protocoles utilisés pour l'émulsification ainsi que les techniques employées pour la caractérisation finale des émulsions obtenues. Dans un deuxième temps, nous présentons les méthodes expérimentales que nous avons mises en œuvre pour suivre et caractériser la rupture des émulsions.

### II.1. Produits utilisés

#### II.1.1. Composition des émulsions

Les émulsions préparées font partie d'un système dit modèle. Nous avons étudié deux types d'émulsions cationiques. Tout d'abord, nous avons utilisé un tensioactif de type ammonium quaternaire pour la fabrication des émulsions dont nous suivrons la rupture en ajoutant un granulat solide. Puis, nous avons utilisé un tensioactif de type amine pour la préparation des émulsions dont nous étudierons la rupture par changement de pH.

#### Phase Aqueuse

La phase aqueuse est de l'eau purifiée par un système Milli-Q (Millipore).

#### Phase Huileuse

La phase dispersée des émulsions est de l'huile de vaseline ou paraffine liquide, fournie par VWR International. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures saturés, obtenu à partir du pétrole, avec une gamme de points d'ébullition entre 300 et 500 °C (données fournisseur). La densité relative de cette huile est de 0,86. Son comportement rhéologique correspond à un fluide newtonien dont la viscosité est 0,018 Pa.s à 30 °C.

#### Tensioactifs

Etant donné que la formulation actuelle des émulsions bitumineuses implique majoritairement des tensioactifs cationiques [1], nous avons décidé d'utiliser des tensioactifs de ce type.

Le premier est le chlorure de cetylpyridinium (CPC) de 98% de pureté et fourni par Sigma-Aldrich. Il est connu aussi sous le nom de chlorure d'hexadecylpyridinium ou chlorure 1-palmitylpyridinium et possède une masse molaire de 339,99 g/gmol. La concentration micellaire critique de ce tensioactif est 0,95 mM, mesurée à 30 °C [2].

De part le groupement pyridinium dans sa structure moléculaire, (figure II-1), le CPC est capable d'absorber dans le rayonnement ultraviolet. La présence d'un maximum d'absorbance à 255 nm [3] sur un balayage spectral nous permet de le doser par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire dans l'ultraviolet.

L'aire superficielle par molécule de CPC, déterminée à 30 °C est 42 Å<sup>2</sup> [2].

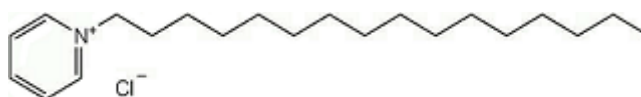


Figure II-1. Structure chimique du chlorure de cetylpyridinium.

Le deuxième tensioactif utilisé a été la dodecylamine (DDA) de 98 % de pureté, fournie par Sigma-Aldrich. Aussi connue sous le nom de laurylamine ou 1-aminododecane, il s'agit d'une amine primaire (figure II-2), de masse molaire égale à 185,35 g/gmol.

L'ionisation de la DDA dépend du pH du milieu, c'est la raison pour laquelle la CMC dépend aussi du pH. Elle est de  $1,3 \times 10^{-2}$  M à pH 6 [4] et  $1 \times 10^{-4}$  M à pH 11 [5].



Figure II-2. Structure chimique de la dodecylamine.

### II.1.2. Sable de Fontainebleau

Il s'agit d'un sable modèle fourni par Labogros, séché à l'air libre et tamisé. Les particules sont composées à plus de 99 % par de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), voir table II-1. La taille des grains ne dépasse pas 200  $\mu\text{m}$ , en accord avec les mesures réalisées sur un appareil de diffraction laser Malvern Instruments.

Tableau II-1. Composition chimique du sable de Fontainebleau, adapté de [6]

Component	% masse
Si	45,03
O	52,18
C	< 0,3
H	< 0,3
Ca	100 mg/l
Al	185 mg/l
Mg	< 10 mg/l
Na	< 50 mg/l
Fe	150 mg/l

D'après les travaux de Kieffer et collaborateurs, l'aire superficielle du sable de Fontainebleau est  $0,0634 \text{ m}^2/\text{g}$  [7]. Le point isoélectrique, ou point de charge nulle PCN, se trouve à un pH de 2,44 (figure II-3). Dans les spécifications techniques données par le fournisseur, le sable a une densité apparente comprise entre 1,5 et 1,6  $\text{g}/\text{cm}^3$  et une densité absolue entre 2,635 et 2,660  $\text{g}/\text{cm}^3$  [8]. Le sable a été lavé à l'eau dionisée et séché pour son utilisation ultérieure.

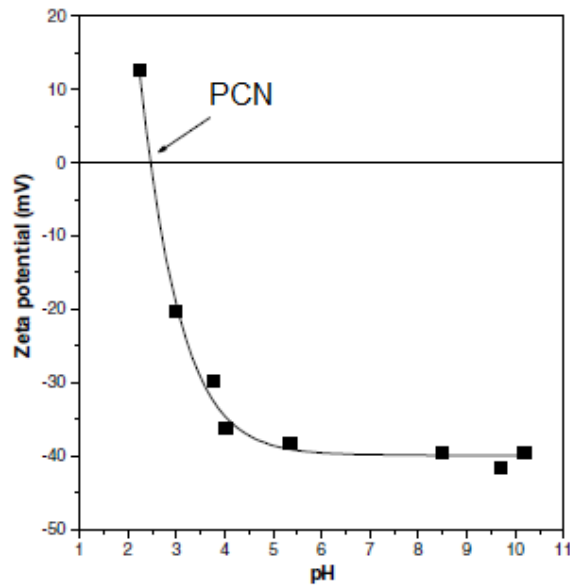


Figure II-3. Potentiel Zêta du sable de fontainebleau en fonction du pH de la solution. Adaptée de [9].

## II.2. Protocoles d'émulsification

Dans la pratique, la plupart des émulsions bitumineuses ont une composition en bitume résiduel de 60%, ce qui signifie que 60% du volume de l'émulsion est composé de bitume dispersé dans 40% d'eau [10]. Le pourcentage de bitume peut, toutefois, varier entre 30% et 70%, mais des concentrations supérieures à 70% ne sont pas recommandées car l'émulsion devient trop visqueuse, plus difficile à pomper et il est plus difficile d'en recouvrir le granulat. Dans le but de préparer un système modèle, c'est-à-dire simplifié mais le plus semblable possible aux émulsions de bitume, les émulsions préparées dans cette étude sont de type huile-dans-eau avec un rapport WOR (Water Oil Ratio) en masse de 40/60 respectivement, correspondant à un rapport WOR en volume d'environ 36/64.

Il existe différents procédés pour fabriquer une émulsion. Du point de vue industriel, les émulsions de bitume sont préparées par des méthodes dites à haute énergie. En sachant que le procédé d'émulsification influence les caractéristiques finales de l'émulsion, les émulsions ont été préparées en suivant un protocole spécifique qui permet d'obtenir les tailles de gouttes désirées. Pour notre travail, trois méthodes différentes ont été utilisées pour réaliser des émulsions avec des tailles de gouttes ciblées.

### II.2.1. Fabrication des émulsions avec l'Ultra-turrax

#### Emulsions de 15 et 52 $\mu\text{m}$ stabilisées par le CPC

Toutes les émulsions ont été préparées dans des flacons en verre transparent (rapport hauteur/diamètre égal à 2,75) de contenance égale à 30 ml. L'agent tensioactif utilisé étant aussi un agent moussant, l'étrécissement du récipient permet de réduire la quantité de mousse formée au cours de l'émulsification par la limitation de la surface de contact air/eau. A 9 g d'huile de vaseline ont été ajoutés 3 g d'une solution de CPC (phase aqueuse). Le mélange a

ensuite été émulsifié avec un homogénéiseur-disperseur de type rotor/stator IKA Ultra-Turrax T25 Digital (voir figure II-4). Ensuite, l'émulsion a été diluée avec 3 g d'eau pour obtenir un WOR de 40/60. L'ensemble a été thermostaté dans un bain-marie (Bioblock Scientific, modèle 86620) durant l'émulsification. Dans le chapitre III, nous décrivons les paramètres utilisés (vitesse de dispersion, température et temps d'émulsification, teneur en tensioactif, etc.) pour obtenir spécifiquement des émulsions de 15 et 52  $\mu\text{m}$ .

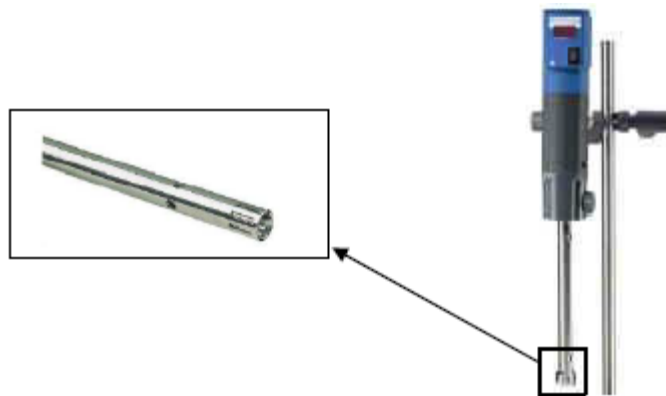


Figure II-4. Homogénéiseur-disperseur IKA Ultra-Turrax T25 Digital

#### Emulsions de 8 $\mu\text{m}$ stabilisées par la DDA

Les émulsions utilisant la DDA comme tensioactif ont été préparées dans les mêmes flacons en verre utilisés pour la préparation des émulsions précédentes. Pour ce faire, dans des flacons ont été pesés tout d'abord 9 g d'huile de vaseline auxquels ont été ajoutés 3 g d'une solution de DDA. Le mélange a ensuite été émulsifié avec un Ultra-Turrax. Ensuite, l'émulsion a été diluée avec 3 g d'eau pour obtenir le rapport WOR désiré (40/60). L'ensemble a été thermostaté dans un bain-marie durant l'émulsification. Les effets de plusieurs paramètres de procédés et formulation sur la granulométrie des émulsions ont été étudiés afin de préparer une émulsion stable dont la taille des gouttes est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Cet étude sera présentée également dans le chapitre III.

#### II.2.2. Fabrication des émulsions par des procédés haute énergie

##### Emulsions de 1,5 $\mu\text{m}$ par microfluidisation, stabilisées par le CPC

Pour fabriquer des émulsions plus fines nous avons eu recours à un homogénéisateur haute pression (Microfluidiseur MSR 9 de Watts Fluidair Inc, modèle B-12-04DJM3 avec un Compresseur Mauguier incorporé). Pour cela, nous avons préparé une pré-émulsion en mélangeant dans un bécher de 250 ml, 120 g d'huile de vaseline avec 80 g de solution aqueuse de tensioactif. Ensuite, nous avons pré-émulsifié le système à l'aide d'un Ultra-turrax pendant 8 minutes à 10000 r.p.m. Le résultat est une émulsion grossière qui sera passé ultérieurement par le microfluidiseur, figure II-5. Le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant:

- La partie "amont" de l'appareil permet de générer de très fortes pressions. Pour cela, un compresseur entraîne un large piston, qui lui-même pousse un piston de section plus faible. Ce dernier, en effectuant des va-et-vient, va pomper puis pousser le mélange. La pression qui s'exerce sur le piston large est considérablement amplifiée lorsqu'elle est transférée sur le piston de section plus faible. Cela permet d'obtenir un facteur assez important entre la pression d'air appliquée au moteur et la pression effective appliquée au mélange.
- La partie "aval" de l'appareil est constituée de microcanaux et d'une chambre de mélange (pat. No 4533254 H10Z 100  $\mu\text{m}$  en céramique). La pré-émulsion est poussée à très forte pression à travers ces canaux et est alors soumise à des forces de cisaillement, des collisions et de la cavitation. L'absence de parties mobiles à l'intérieur des canaux et de la chambre de mélange assure une très bonne reproductibilité des conditions de fragmentation. Il en résulte, après plusieurs passages du mélange à travers le circuit, une dispersion de gouttes très fines, inférieures au micromètre et avec une distribution de taille de gouttes resserrée.

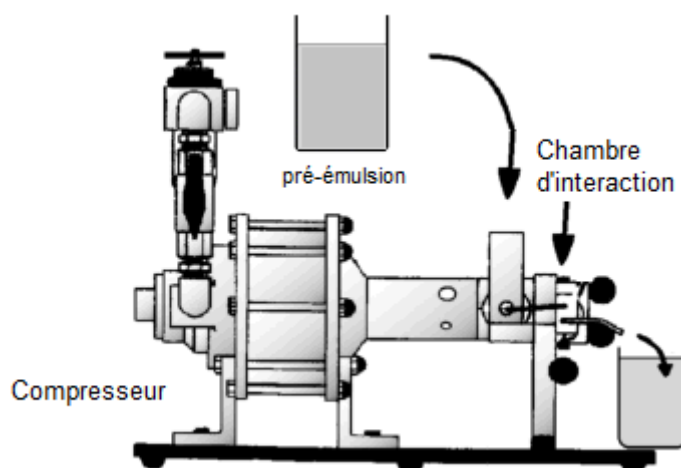


Figure II-5. Schéma du système microfluidiseur-compresseur utilisé.

### Emulsions de 1,5 $\mu\text{m}$ par sonication, stabilisées par le CPC

Nous n'avons pas pu préparer des émulsions stables à des teneurs faibles en tensioactif à l'aide du microfluidiseur. Nous avons donc utilisé une deuxième technique pour la réalisation d'émulsions dans la gamme de 1,5  $\mu\text{m}$ , cette fois à l'aide d'un sonicateur. Cet appareillage permet de transformer l'énergie électrique en vibrations mécaniques longitudinales le long d'une sonde. La sonde permet d'émulsifier une pré-émulsion qui a été préparée précédemment dans un flacon en plastique transparent de contenance égale à 50 ml (rapport hauteur/diamètre égal 4). Pour cela, dans le flacon ont été pesés tout d'abord 18 g d'huile de vaseline auxquels ont été ajoutés 12 g de phase aqueuse (contenant le tensioactif), puis l'émulsification a été réalisée à l'aide d'un Ultra-Turrax à 10000 r.p.m. pendant 5 minutes. Cette pré-émulsion a ensuite été émulsifiée avec un système de sonication Bioblock Scientific, modèle 600W. La puissance de sortie a été fixée en 15 W et la sonication a été faite en trois cycles de 120 secondes.



Figure II-6. Schéma du Sonicateur utilisé.

## II.3. Méthodes

### II.3.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique du CPC par conductimétrie

Le CPC étant un tensioactif ionique, sa CMC peut être déterminée par conductimétrie [11]. En solution aqueuse, un changement important de la conductivité de la solution est attendu à partir de l'agrégation, ce point correspond à la CMC. Pour sa détermination, nous avons préparé des solutions de CPC à différentes concentrations. Chaque solution a été placée dans un bécher de contenance 100 ml, placée sur un agitateur magnétique chauffant. La solution a été agitée et chauffée jusqu'à 40 °C, puis laissée refroidir. Un conductimètre de Radiometer analytical, modèle CDM210 (voir figure II-7) a été utilisé pour la mesure de la conductivité électrolytique des solutions à 35, 30 et 25 °C.



Figure II-7. Conductimètre Radiometer Analytical, modèle CDM210

### II.3.2. Détermination de la température de Krafft du CPC par conductimétrie

Comme nous pouvons le voir à la figure II-8, la température de Krafft correspond à la température minimale à laquelle le tensioactif forme des micelles et à l'augmentation de la solubilité du tensioactif dans l'eau.

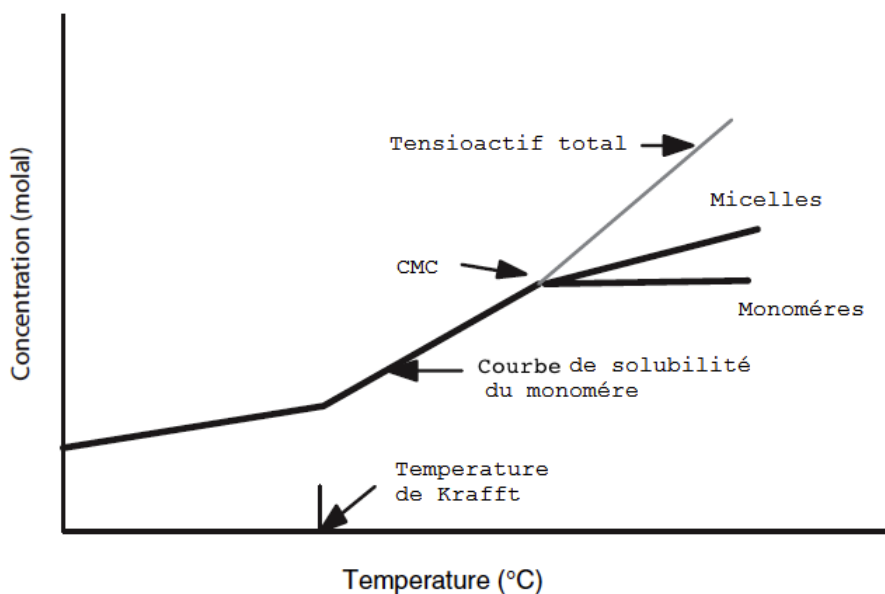


Figure II-8. Solubilité des tensioactifs ioniques en fonction de la température. Adapté de [12].

Nous avons utilisé une technique conventionnelle pour la détermination de la température Krafft à partir des mesures de conductivité [13, 14]. Pour cela, des solutions de CPC à différentes concentrations (entre 0,1 mM et 24 mM) ont été placées dans des béchers de 100 ml et gardées dans un réfrigérateur à 5 °C pendant 24 heures pour que la précipitation du tensioactif ait lieu. Chaque solution a été placée, sous agitation dans un bain thermostaté. La conductivité électrique des solutions ( $\kappa$ ) a été suivie au cours de l'augmentation progressive de la température de 5 °C à 26 °C (1 °C/3 min). Avec cette technique, la température de Krafft correspond au changement abrupt de la pente sur le graphique de conductivité en fonction de la température [15, 16].

### II.3.3. Purification et hydrophobisation du sable

Le sable de Fontainebleau a été lavé plusieurs fois avec de l'eau purifiée, afin d'éliminer des traces de différents composés solubles dans l'eau. Puis, le sable a été placé et stocké dans une étuve à 30 °C pendant au moins 72 heures avant son utilisation afin de le sécher.

Pour certaines expériences, nous avons utilisé du sable ayant été hydrophobisé. L'hydrophobisation a été faite en plaçant le sable et une solution de CPC dans un rapport en masse de 1/10 respectivement dans un flacon de stockage en verre de 500 ml. Le récipient bouché a été agité avec un agitateur à rouleaux Stuart Scientific SRT1 (figure II-9) à une vitesse de 35 r.p.m. pendant 24 heures, bien au-delà du temps de mise à l'équilibre du système qui a été déterminé à l'aide de la cinétique d'adsorption (voir figure II-10). La concentration de la solution de CPC dépend du niveau d'hydrophobisation désiré, en sachant que nous avons utilisé une teneur en CPC de 1mM pour l'hydrophobisation complète de la surface. Cette valeur a été choisie à partir de l'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau qui sera présentée au le chapitre IV.



Figure II-9. Rouleaux Stuart Scientific SRT1.

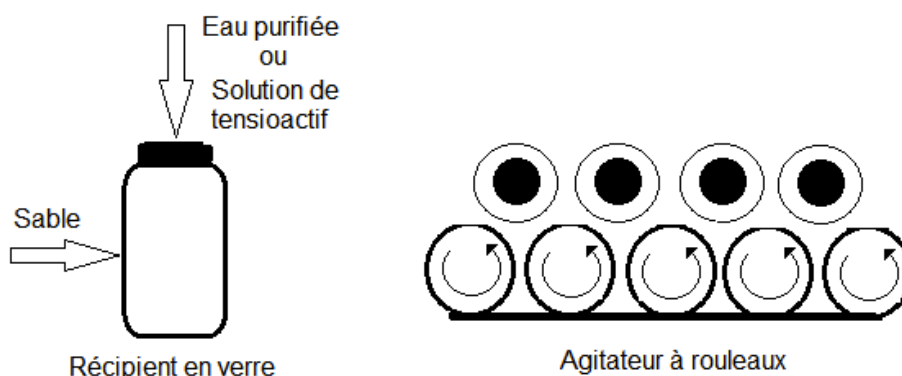


Figure II-10. Procédé de purification et hydrophobisation du sable.

#### II.3.4. Quantification de la teneur du tensioactif en solution

La détermination de la concentration du CPC dans des solutions aqueuses a été effectuée par spectrométrie UV, à une longueur d'onde de 259 nm (Varian, Inc., modèle Cary® 50 UV-Vis, figure II-11).



Figure II-11. Spectrophotomètre Varian, Cary® 50 UV-Vis.

Un balayage dans la région UV permet identifier les deux maxima d'absorbance de ce tensioactif, 215 nm et 259 nm (figure II-12). En effet, la première valeur correspond au maximum d'absorbance due à l'excitation des électrons  $\pi$  qui font partie des liaisons doubles conjuguées du groupe pyridinium; la deuxième à l'aromaticité du même groupe pyridinium.

La courbe étalon a été obtenue par la mesure de l'absorbance à 259 nm de solutions de CPC comprises entre 0 et 250  $\mu\text{M}$ , ce qui permet de rester dans le domaine de linéarité (voir figure II-13) correspondant à la loi de Beer-Lambert [17].

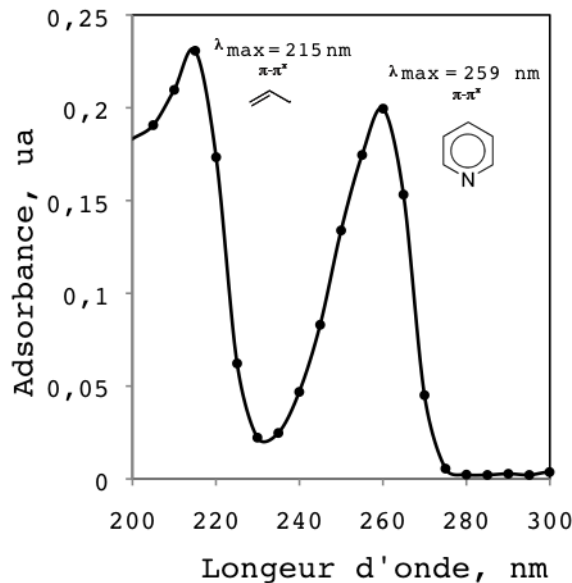


Figure II-12. Balayage du CPC dans la région Ultraviolet.

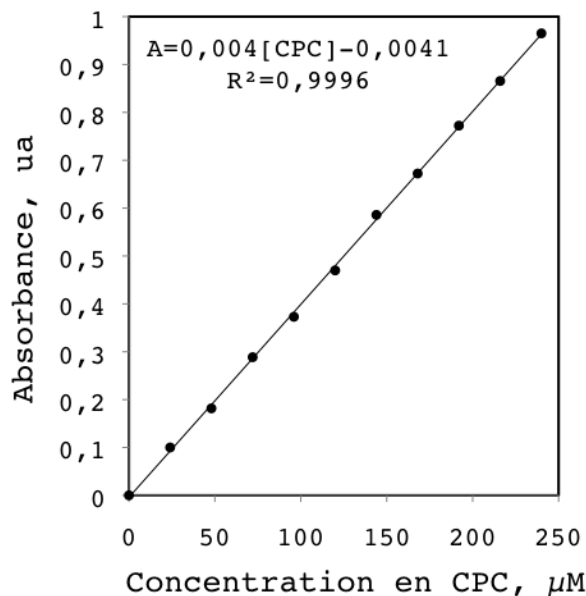


Figure II-13. Courbe d'étalonnage du CPC à 259 nm.

### II.3.5. Mesure de la stabilité des émulsions

Nous ne nous sommes pas intéressés à fabriquer des émulsions trop stables, car elles devront se rompre rapidement lors de l'addition soit du sable, soit de la soude. Nous avons suivi l'évolution granulométrique et le comportement rhéologique afin de déterminer la stabilité des émulsions préparées, sur une période d'une semaine.

### II.3.6. Caractérisation de la granulométrie des émulsions

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 Malvern Instruments, modèle Malvern Mastersizer 2000, et un échantillonneur Hydro SM (Figure II-14). 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. 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, et 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.



Figure II-14. Granulomètre à diffraction laser Malvern Mastersizer 2000.

L'analyse est réalisée grâce à deux longueurs d'ondes provenant de deux sources différentes: 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.

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:

- 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).
- 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.
- 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.

### II.3.7. Caractérisation rhéologique des émulsions

Le comportement visqueux en fonction de la vitesse de cisaillement a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics RSF II (aujourd'hui TA Instruments), (voir figure II-15), avec une géométrie à cylindres concentriques dont les dimensions sont décrites à la figure II-16.



Figure II-15. Rhéomètre RSF II de TA Instruments.

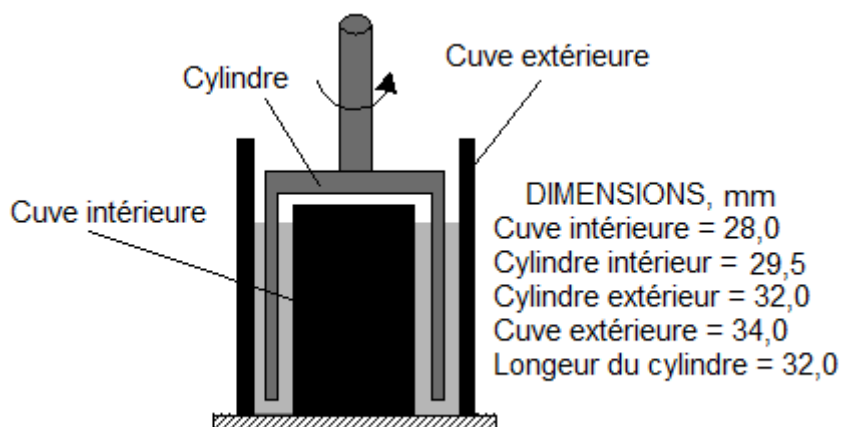


Figure II-16. Géométrie à cylindres concentriques.

### II.3.8. Rupture de l'émulsion par l'addition de sable

L'appareillage utilisé est schématisé à la figure II-17. Initialement, 20 g d'émulsion ont été ajoutés dans une cuve. Nous avons utilisé une géométrie hélicoïdale à plusieurs pales pour mélanger le système. En effet, nous nous sommes servi de la rhéologie systémique [18] pour

INPL-ENSIC-LRGP-GEMICO

le mélange des composants (émulsion et solides), de même que la mesure de sa viscosité en parallèle. Ensuite, une quantité déterminée de sable a été ajoutée à l'émulsion, entre 4 et 32 g (les rapports en masse sable/émulsion varient entre 0,2 et 1,6 selon l'émulsion). Le système composé d'émulsion et de sable a été agité pendant 120 minutes à une vitesse de cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$ , puis l'ensemble a été transféré dans un tube à essai et laissé au repos jusqu'à la séparation des phases. Ensuite, l'émulsion résiduelle a été séparée des solides sédimentés et de l'huile libre se trouvant à la surface (voir figure II-17). Des mesures rhéologiques ainsi que granulométriques ont été effectuées sur toutes les émulsions résiduelles.

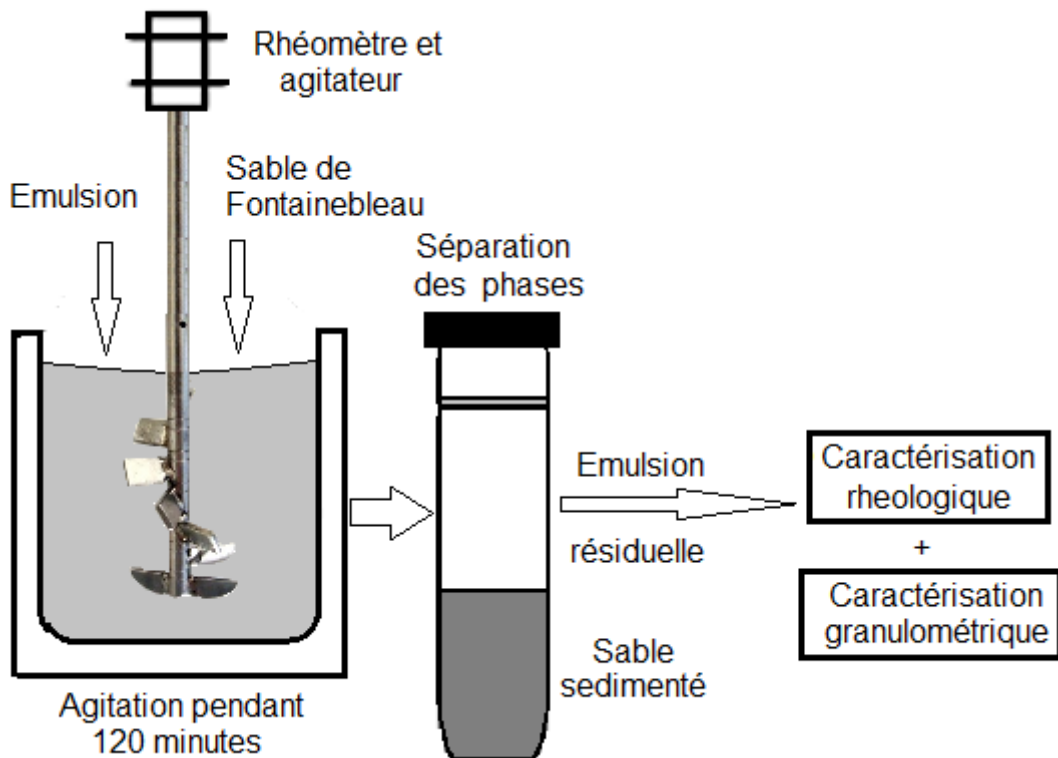


Figure II-17. Appareillage utilisé et schéma de procédé suivi pour l'étude de la rupture des émulsions par addition de sable.

### II.3.9. Rupture de l'émulsion par remontée du pH

De la même manière que dans le cas précédent, les émulsions ont été placées dans la cuve d'un réacteur, avec une géométrie hélicoïdale à plusieurs pales. En agitant l'émulsion à  $50 \text{ s}^{-1}$ , nous avons ajouté des volumes déterminés de solutions de NaOH à des concentrations entre 1 M et 0,1 M afin d'augmenter le pH sans modifier d'une manière significative le rapport huile/eau. Un pH-mètre Bioblock Scientif, modèle 93517 a été installé pour suivre en continu la valeur du pH de l'émulsion (voir figure II-18). L'évolution de la viscosité sous agitation a été également fait à l'aide de la rhéologie systémique. Nous avons augmenté progressivement la valeur de pH de l'émulsion de 2,5 à 6,2. Pour chaque incrément de pH, la granulométrie et la rhéologie de l'émulsion ont été déterminées, jusqu'à la rupture complète de l'émulsion (pH 6,2).

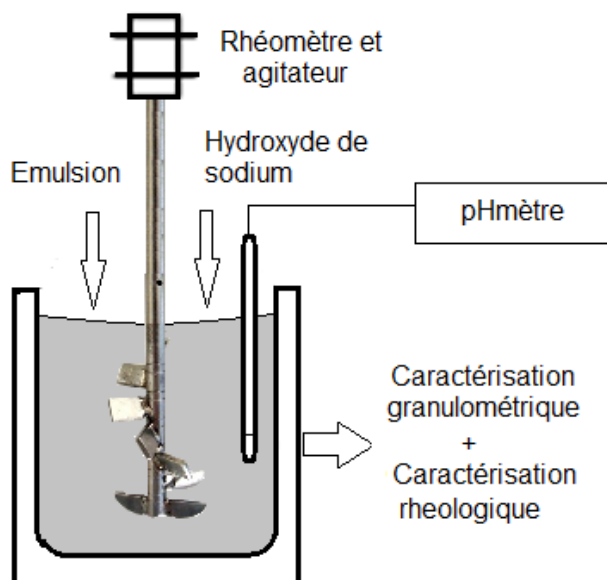


Figure II-18. Procédé de rupture des émulsions par remontée du pH

### II.3.10. Cinétique d'adsorption du tensioactif sur le sable

Il s'agit de mesurer l'absorbance par spectrométrie UV d'une solution contenant le tensioactif en contact avec du sable. La solution a été placée dans un bécher dans un bain marie sur un agitateur magnétique chauffant (voir figure II-19). La température a été réglée de façon à maintenir l'émulsion à 30 °C. Une sonde à fibre optique a été plongée dans la solution et reliée au spectrophotomètre (figure II-20). Une des applications du logiciel utilisé (Cary WinUV fournie par Varian, Inc. Analytical Instruments) permet la mesure de l'absorbance en fonction du temps, et donc de suivre la cinétique d'adsorption. Afin d'empêcher le sable d'interférer dans la zone de mesure de la fibre optique, nous l'avons entouré d'un papier filtre.

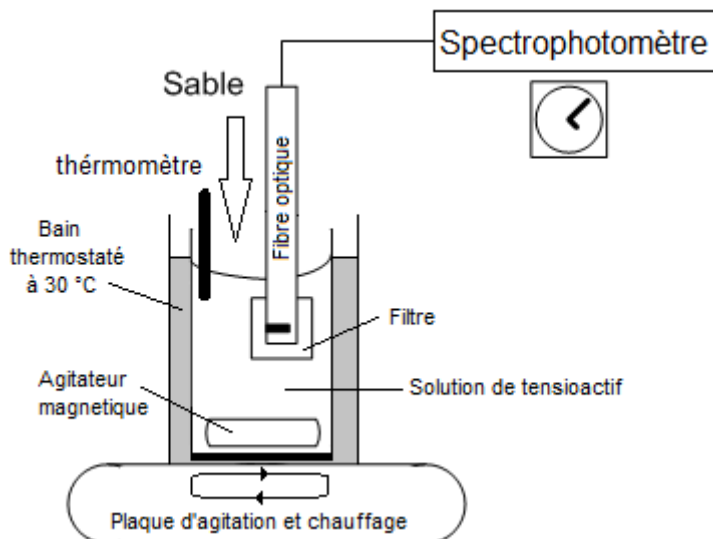


Figure II-19. Procédé pour l'étude de la cinétique d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.

30 ml de solution de CPC ont été placés dans le bécher, sous agitation magnétique, pendant 30 min environ jusqu'à atteindre la température constante de 30 °C. Puis 3 g de sable de

Fontainebleau ont été ajoutés, toujours sous agitation, et l'absorbance de la solution a été mesurée en continu. La valeur d'absorbance zéro a été obtenue avec l'eau purifiée.

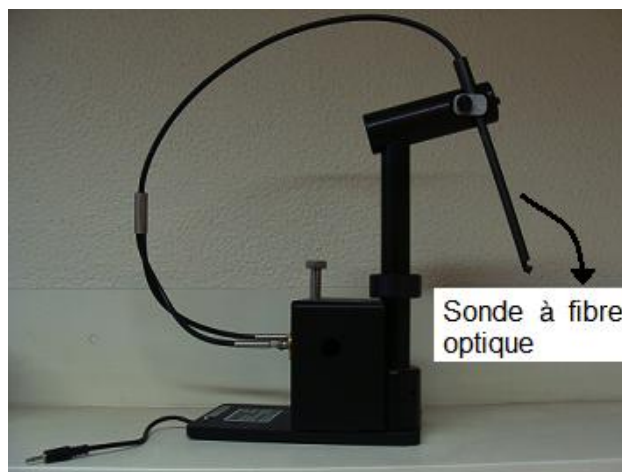


Figure II.20. Sonde à fibre optique raccordée au spectrophotomètre.

Afin d'étudier l'effet de la concentration du tensioactif dans la solution, plusieurs teneurs en CPC ont été utilisées. Pour chaque concentration, trois échantillons ont été préparés et mesurés. Nous avons validé cette méthode en continu en faisant des mesures sur une solution de CPC sans l'utilisation de la sonde à fibre optique (mesures intermittentes). Cette méthode consiste en un prélèvement des échantillons à l'aide d'une seringue à des temps bien précis et à leur dosage ultérieur.

### II.3.11. Cinétique de désorption du tensioactif de l'interface eau/huile vers la solution

Le montage est similaire au cas précédent, figure II-21. 30 ml d'eau purifiée ont été placés dans le flacon au verre de contenance 50 ml, sous agitation magnétique pendant 30 minutes pour atteindre la stabilisation du système à 30 °C puis la valeur d'absorbance a été mise à zéro. Ensuite, nous avons ajouté 3 ml d'une émulsion qui était stockée dans une étuve à 30 °C. L'application pour la mesure de l'absorbance en fonction du temps a été déclenchée dès l'ajout de l'émulsion.

Cette méthode a été vérifiée à nouveau par le prélèvement et la mesure de l'absorbance du système. Etant donné que les échantillons sont composés de gouttes d'huile et de la phase continue aqueuse, nous les avons filtrés avec un système de filtration à seringue (filtres Analypore en PCDF de 0,2  $\mu\text{m}$ , avec un diamètre de 33 mm) et puis dosés dans la cuve du spectrophotomètre UV-vis.

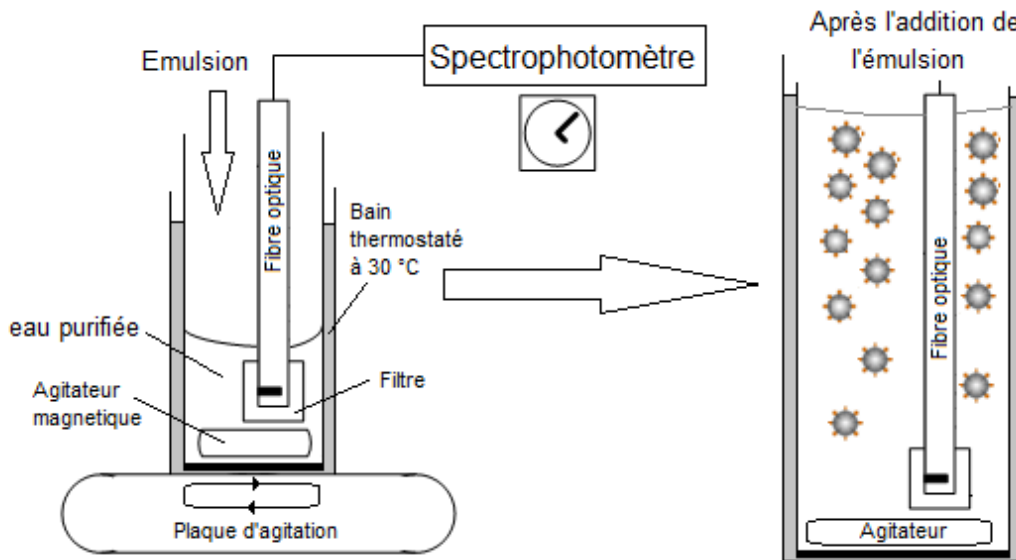


Figure II-21. Procédé pour l'étude de la cinétique de désorption des l'interface vers la solution.

### II.3.12. Isotherme d'adsorption du tensioactif sur le sable

L'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau a été construite à partir d'un bilan de matière qui permet calculer le tensioactif adsorbé sur la surface des solides (voir figure II-22). Pour ceci, plusieurs solutions ont été préparées en plaçant 10 ml d'une solution aqueuse de tensioactif de concentration initiale déterminée au contact de 1 g de sable de Fontainebleau. Les échantillons ont été placés à l'étuve et agités avec un agitateur à rouleaux Stuart Scientific SRT1 à une vitesse de 35 r.p.m. pendant 24 heures, bien au-delà du temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption. Tous les échantillons et témoins ont été dosés par spectrophotométrie UV.

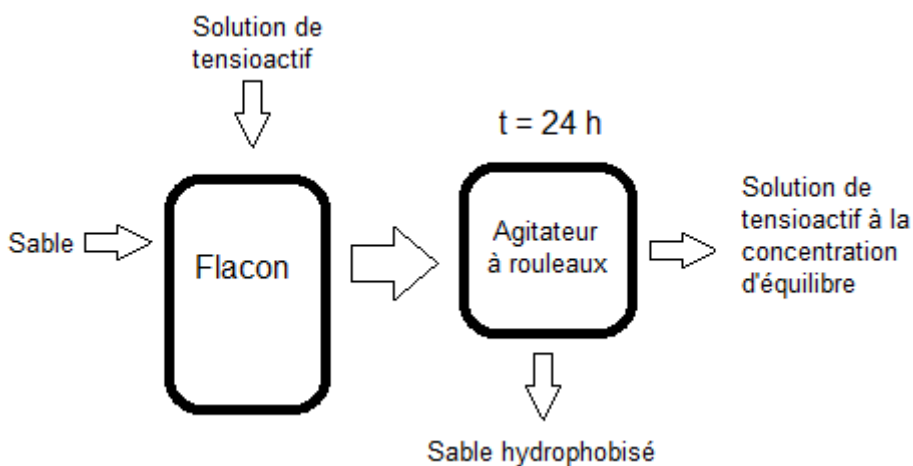


Figure II-22. Schéma du bilan de matière pour la détermination de l'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.

Le bilan de matière peut être estimé de façon suivante:

$$CPC_{\text{en solution de tensioactif}} = CPC_{\text{sur sable hydrophobisé}} + CPC_{\text{en solution de tensioactif à la concentration d'équilibre}}$$

En utilisant la concentration de chaque solution, la quantité de CPC adsorbée sur le sable peut être calculée à partir de l'équation II-1:

$$Q_a = \frac{(C_i - C_e)V}{m_s} \quad \text{équation II-1}$$

Où

$Q_a$  : Quantité de tensioactif adsorbé par masse de sable, mol/g.

$C_i$  : Concentration en CPC dans la solution de tensioactif, mol/l.

$C_e$  : Concentration en CPC dans la solution de tensioactif à l'équilibre, mol/l.

$V$  : Volume de solution de tensioactif, l.

$m_s$  : Masse de sable, g.

Le taux de recouvrement de la surface de sable peut être calculé de la façon suivante selon l'équation II-2:

$$\theta = \frac{N_A \cdot a_t \cdot Q_a}{S_s} \quad \text{équation II-2}$$

Où

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface du sable, adimensionnel.

$N_A$  : Numéro d'Avogadro,  $6,02 \times 10^{23}$  molécules/mol.

$a_t$  : Surface spécifique du tensioactif,  $m^2/\text{molécule}$ .

$S_s$  : Surface spécifique des grains de sable,  $m^2/g$ .

### II.3.13. Isotherme d'adsorption du tensioactif à l'interface eau/huile.

Nous avons préparé une émulsion dont la concentration initiale en tensioactif dans la phase aqueuse avant l'émulsification est  $C_i$  (mol/l). Dans l'émulsion, une partie du tensioactif est adsorbée sur les gouttes d'huile, l'autre partie se trouvant dans la phase continue. 15 g d'émulsion ont été dilués avec 20 g d'une solution de tensioactif de concentration définie ( $C_s [=]$  mol/l). L'émulsion diluée a été laissée en repos pendant 24 heures afin d'atteindre un état de pseudo-équilibre, en considérant la vitesse d'adsorption du tensioactif comme plus rapide que les phénomènes de déstabilisation de l'émulsion.

Gouttes et phase continue ont été séparées par filtration à l'aide d'une seringue. Les filtres utilisés sont du type PVDF de porosité  $0,2 \mu\text{m}$  fournis par Analytore et de 33 mm de diamètre. La concentration de la phase continue de l'émulsion ( $C_{\varphi e} [=]$  mol/l) a été déterminée par dosage UV suivant la méthode décrite au paragraphe II.3.4. La quantité de tensioactif adsorbée sur les gouttes d'huile de vaseline a été déterminée en faisant le bilan de matière suivant la figure II-23:

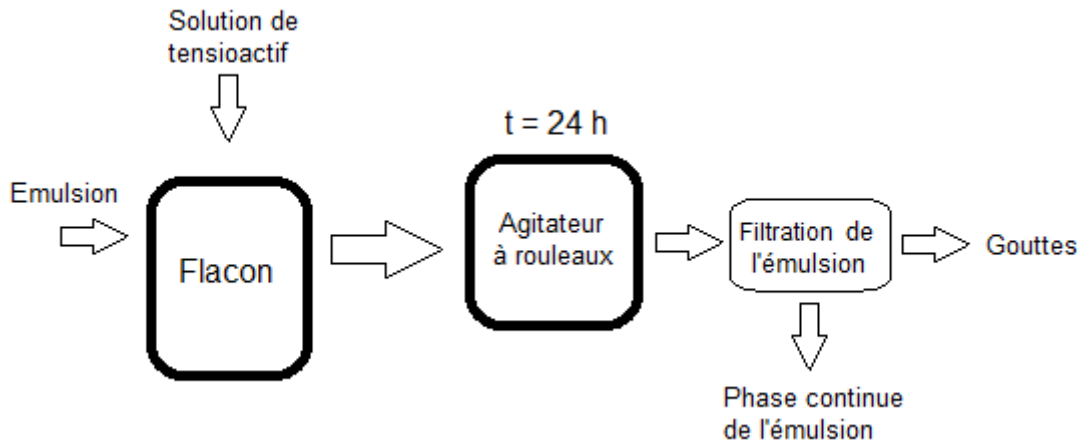


Figure II-23. Schéma du bilan de matière pour la détermination de l'isotherme d'adsorption du CPC sur les gouttes d'huile de vaseline.

Bilan de matière:

$$CPC_{\text{ en émulsion }} + CPC_{\text{ en solution de tensioactif }} = CPC_{\text{ sur les gouttes }} + CPC_{\text{ en phase continue de l'émulsion }}$$

La quantité de tensioactif adsorbée sur les gouttes d'huile peut être calculée selon l'équation II-3 :

$$T_h = \frac{C_i \cdot V_{ce} + C_s V_s - C_{\phi e} (V_{ce} + V_s)}{M_h} \quad \text{équation II-3}$$

Où

$T_h$  : Quantité de tensioactif adsorbée par masse d'huile, mol/g.

$C_i$  : Concentration en CPC dans la phase aqueuse de l'émulsion avant l'émulsification, mol/l.

$C_s$ : Concentration en CPC de la solution de tensioactif ajoutée, mol/l

$C_{\phi e}$ : Concentration en CPC dans la phase continue d'émulsion à l'équilibre, mol/l.

$V_s$ : Volume de la solution de tensioactif ajoutée, l.

$V_{ce}$ : Volume de la phase aqueuse de l'émulsion, l.

$M_h$ : Masse d'huile de vaseline dans l'émulsion, g.

De même, le taux de recouvrement des gouttes peut être aussi calculé par l'équation II-4:

$$\theta_h = \frac{N_a \cdot \hat{a}_g \cdot T_h}{S_g} \quad \text{équation II-4}$$

Où

$\theta_h$  : Taux de recouvrement de la surface des gouttes d'huile, adimensionnel.

$\hat{a}_g$  : Surface spécifique des gouttes d'huile, m<sup>2</sup>/g.

### II.3.14. Adhésivité entre le sable de Fontainebleau et l'huile de vaseline

Du sable, a été hydrophobisé à partir d' une solution de CPC à 1 mM, selon la méthode décrite à la section 3.4, puis placé dans une étuve et séché à 30 °C jusqu'à l'atteinte d' un poids constant. Ensuite, 16 g de sable hydrophobisé et 12 g d'huile de vaseline ont été rajoutés dans la cuve du réacteur à géométrie hélicoïdale à plusieurs pales. Les mesures rhéologiques ont été faites en utilisant l'analogie Couette [18].

## II.4. Références du chapitre II

1. SFERB: Les émulsions de bitume. RGRA (2006).
2. Varade, D., Joshi, T., Aswal, V.K., Goyal, P.S., Hassan, P.A., Bahadur, P.: Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 259, 95–101 (2005).
3. Vladimirova, T.V., Ramenskaya, L.M.: Ionic associates of ascorbic acid with cetylpyridinium chloride. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 80, 836–837 (2006).
4. Ralston, A.W.: *Fatty acids and their derivatives*. J. Wiley (1948).
5. Lord, D., Demond, A., Hayes, K.: Effects of organic base chemistry on interfacial tension, wettability, and capillary pressure in multiphase subsurface waste systems. *Transport in porous media*. 38, 79–92 (2000).
6. Jada, A., Ait Akbour, R., Douch, J.: Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere*. 64, 1287–1295 (2006).
7. Kieffer, B., Jové, C.F., Oelkers, E.H., Schott, J.: An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63, 3525–3534 (1999).
8. Grosseron: Fiche Technique sable dit de Fontainebleau, <http://www.grosseron.com/oo/Assets/client/FTP/GROSSERON/FT/FT902010.pdf>, (2010).
9. Jada, A., Ait Akbour, R., Douch, J.: Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere*. 64, 1287–1295 (2006).
10. Rivera, G.: *Emulsiones Asfálticas*. Alfaomega Grupo Editor (1998).
11. Anouti, M., Jones, J., Boisset, A., Jacquemin, J., Caillon-Caravanier, M., Lemordant, D.: Aggregation behavior in water of new imidazolium and pyrrolidinium alkylcarboxylates protic ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 340, 104–111 (2009).
12. Myers, D.: *Surfactant science and technology*. John Wiley and Sons (2006).
13. Bakshi, M.S., Kaur, I., Sood, R., Singh, J., Singh, K., Sachar, S., Singh, K.J., Kaur, G.: Mixed micelles of benzyltrimethyltetradecylammonium chloride with tetradecyltrimethylammonium and tetradecyltriphenylphosphonium bromides: A head

- group contribution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 271, 227–231 (2004).
14. Fergoug, T., Bendedouch, D., Aicart, E.: Characterization of the 1-heptodecafluorodecylpyridinium iodide in solution: Partial phase diagram and micellar properties from conductivity and surface tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 237, 95–103 (2004).
  15. Moroi, Y.: *Micelles: theoretical and applied aspects*. Springer (1992).
  16. Tsujii, K.: *Surface activity: principles, phenomena, and applications*. Academic Press (1998).
  17. Skoog, F.J.H., Stanley R. Crouch Douglas A.: *Principles of Instrumental Analysis*. Brooks/Cole Pub Co (2006).
  18. 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*. 80, 1166–1174 (2002).

# **Chapitre III.**

## **Formulation des Emulsions Cationiques**

### Chapitre III. Formulation des émulsions cationiques

Il s'agit de préparer des émulsions présentant des propriétés similaires aux émulsions de bitume en terme de rapport de phases, de granulométrie et de type de tensioactif. Pour cela nous avons étudié différents paramètres de formulation et de procédé afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées. Nous avons choisi des émulsions directes avec un rapport WOR de 40/60 en masse, ce qui correspond aux émulsions dites à rupture rapide utilisées pour les revêtements routiers.

Le bitume est composé d'une vaste gamme des produits, parmi eux les hydrocarbures de masses molaires élevées, aliphatiques, aromatiques ou naphtériques. Il peut contenir aussi des surfactants naturels comme dans le cas des bitumes vénézuéliens [1].

Evidemment, cette vaste composition fait de la formulation des émulsions bitumineuses une tâche beaucoup plus complexe que la formulation d'un système modèle à partir des composants bien précis. Les sels dissous dans le bitume, ainsi que tous les autres composants jouent un rôle important dans la formulation des émulsions. Nous avons choisi un type d'émulsion beaucoup plus simple, composé d'huile de vaseline (connue aussi sous le nom de paraffine liquide) dont les hydrocarbures sont essentiellement aliphatiques. Le but de ce travail n'est pas une formulation du système, mais l'étude des phénomènes qui ont lieu lors de la rupture ou l'hétérofloculation de l'émulsion, afin d'extrapoler ces connaissances aux émulsions bitumineuses.

Les émulsions à fabriquer seront donc des émulsions assez visqueuses, relativement stables sur une période d'une semaine pour l'étude de la rupture, présentant une taille moyenne de 10  $\mu\text{m}$  avec une distribution monomodale. Le fait d'utiliser deux sortes de tensioactifs permettra d'étudier deux situations différentes: l'hétérofloculation des émulsions par addition d'un granulat solide et la rupture des émulsions par remontée du pH.

#### III.1. Emulsions de chlorure de cetylpyridinium

Il s'agit pour ce type d'émulsion, d'utiliser un tensioactif cationique. En effet les émulsions devront se déstabiliser par interaction avec des granulats chargés négativement en surface. Le choix du CPC résulte de sa structure chimique que le rend facilement dosable en spectrophotométrie UV.

##### III.1.1. Concentration Micellaire Critique

La détermination de cette propriété est fondamentale pour notre étude. Elle a été faite grâce aux mesures de la conductivité de solutions de CPC à plusieurs concentrations (figure III-1). La conductivité de la solution augmente avec la teneur en CPC, compte tenu du caractère ionique de ce tensioactif. Le suivi de la conductimétrie en fonction de la concentration du tensioactif présente une rupture de pente nette lors du passage du tensioactif de l'état monomère à l'état micellaire [2]. A 30 °C, nous avons déterminé la CMC à 0,95 mM.

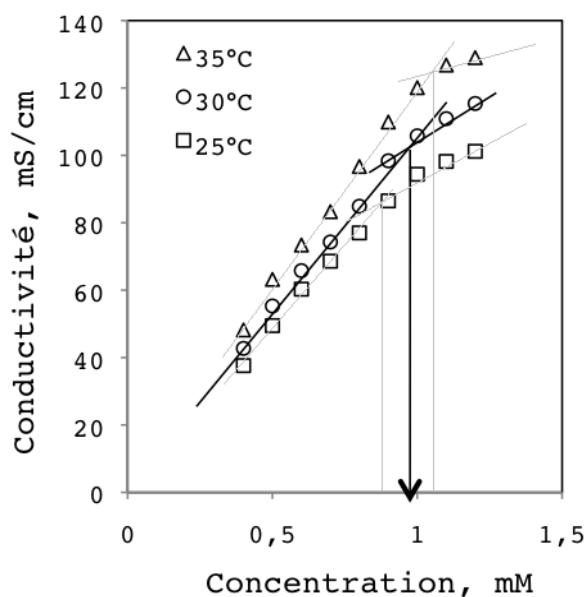


Figure III-1. Détermination de la CMC du CPC par conductimétrie.

L'élévation de la température, en augmentant la solubilité de la tête polaire ionique, se traduit par une légère augmentation de la CMC de manière attendue (de 0,8 à 1,1 mM entre 25 et 35 °C).

Des autres travaux réalisés par Favoriti et Treiner [3], Askvik et al. [4], Varade et al. [5], Chatterjee et al.[6] confirment notre valeur de la CMC déterminée par conductimétrie.

### III.1.2. Température de Krafft

La solubilité des tensioactif ioniques augmente avec la température [2]. Si la température d'une solution assez concentrée en tensioactif se trouve en dessous de la température de Krafft, la solution est considérée comme une solution saturée contenant seulement des monomères [7]. En effet, il a été observé que la solubilité augmente très rapidement dans une gamme étroite de température lorsque la solution atteint la température de Krafft [8].

Nous avons mesuré la conductivité d'une solution de CPC de concentration très supérieure à la CMC en fonction de la température. La figure III-2 montre une augmentation importante de la conductivité sur une étroite gamme de température (de 77,5 à 245  $\mu$ S/cm entre 12 et 16 °C), ce qui est directement lié à l'augmentation de la solubilité du tensioactif. La dernière température (16 °C) a été prise comme la température de Krafft ( $T_k$ ), car c'est au-dessus de cette valeur que le tensioactif est suffisamment soluble pour s'organiser et produire des micelles. Au-delà de la température de Krafft, la formation de micelles implique un changement de la pente de conductivité attribuée à une diminution de la mobilité des micelles.

En appliquant la même méthode aux solutions de CPC à différentes concentrations (60, 24 et 1 mM), nous remarquons que le comportement est similaire dans tous les cas. De plus, la clarification des solutions correspond toujours à la  $T_k$ . Finalement, afin que le CPC agisse de la manière la plus efficace comme un agent tensioactif, nous devons l'utiliser au-dessus de sa  $T_k$ .

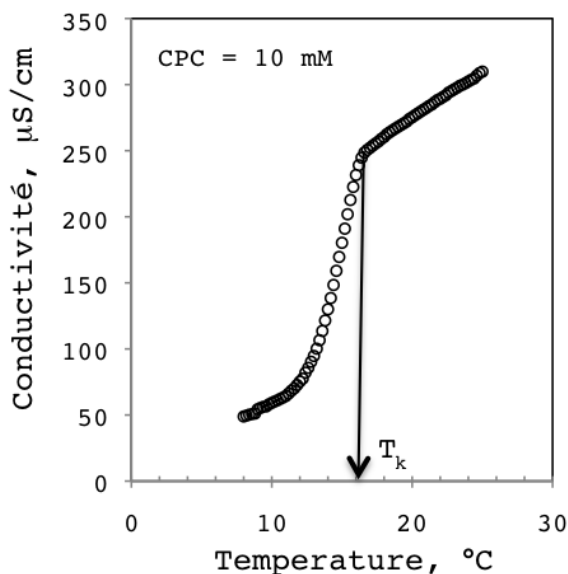


Figure III-2. Détermination par conductimétrie de la température Krafft du CPC.

### III.1.3. Formulation et préparation des émulsions par Ultra-turrax

Nous avons ciblé une taille de 15  $\mu\text{m}$  pour s'approcher des tailles de gouttes des émulsions bitumineuses, puis une taille de 50  $\mu\text{m}$  pour étudier l'effet de ce diamètre de goutte sur le processus d'hétérofloculation. Ces émulsions doivent être assez stables d'un point de vue granulométrique et rhéologique, sur une durée d'une semaine.

Les applications routières des émulsions bitumineuses nécessitent l'optimisation de la teneur en tensioactif pour la fabrication des émulsions. Une teneur en excès conduit à des émulsions qui pourraient ne pas se déstabiliser au contact d'un liant granulaire, en plus de l'augmentation du prix de production. Cependant, une concentration trop faible conduit à des émulsions insuffisamment stables pour le stockage et la mise en œuvre au chantier.

Etant donné que le CPC est un tensioactif du type ammonium quaternaire, son ionisation ne dépend pas du pH. Du point de vue du procédé, le fait d'utiliser un disperseur de type rotor-stator pour la fabrication des émulsions, implique l'étude de plusieurs paramètres: le temps et la température d'émulsification, la vitesse de dispersion, le protocole pour préparer l'émulsion et la teneur en tensioactif.

#### Effet du protocole de préparation de l'émulsion

Nous avons testé plusieurs protocoles pour la fabrication des émulsions. La méthode qui consiste à ajouter goutte à goutte l'huile de vaseline dans la phase continue contenant le tensioactif n'a pas permis d'abaisser la taille finale des gouttes par rapport à l'émulsification directe de tous les composants.

Il faut préciser que le CPC implique la production de mousse abondante lors de l'émulsification. Cela conduit à la migration du tensioactif vers l'interface air/liquide en ayant comme conséquence la fabrication des émulsions non stables. D'autres expériences nous ont conduit à limiter cette formation de mousse grâce à une augmentation de la viscosité des

échantillons, en préparant une émulsion beaucoup plus concentrée (WOR initial égal à 25/75) et en la diluant avec de l'eau purifiée afin d'atteindre un WOR final de 40/60.

La figure III-3 permet de comparer les granulométries des émulsions ayant été préparées avec et sans dilution à plusieurs concentrations de CPC. Dans ce cas là, la concentration du tensioactif est définie par rapport à l'eau totale de l'émulsion. Ainsi, nous avons pu réduire de moitié la taille des gouttes. En effet, la plus grande viscosité de l'émulsion à 25/75 permet à la fois de travailler à une vitesse de 24000 r.p.m. sans formation de mousse et permet une plus grande efficacité du cisaillement par rapport à la préparation directe des émulsions à WOR 40/60.

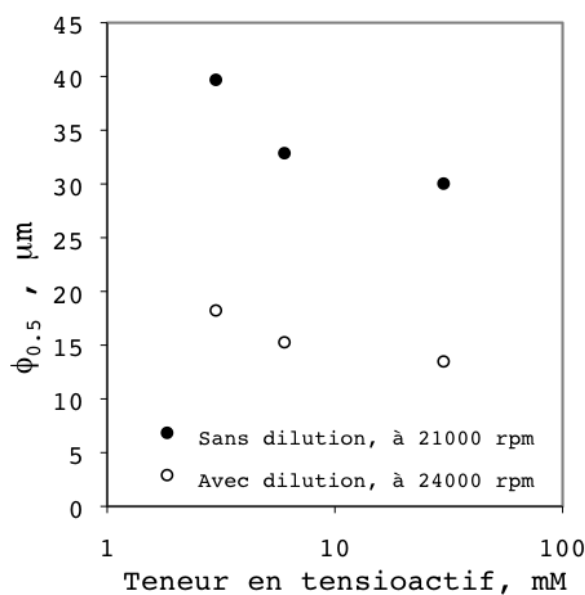


Figure III-3. Effet et du protocole d'émulsification sur la taille de goutte des émulsions

#### Effet de la vitesse de dispersion

Les émulsions ont été préparées à différentes vitesses de dispersion, les autres paramètres étant fixés (voir figure III-4). La teneur en tensioactif (6 mM) est celle de la solution aqueuse avant préparation de l'émulsion.

La figure III-4 montre l'effet de la vitesse de l'Ultra-Turrax sur la granulométrie des émulsions. Les émulsions les plus grossières (110 µm) crèment très vite et se cassent en moins de 24 h. L'augmentation de la vitesse de dispersion implique la diminution de la taille des gouttes compte tenu du fort cisaillement. La taille moyenne passe d'environ 50 µm à 15 µm lorsque la vitesse de l'Ultra-turrax augmente de 15000 à 24000 r.p.m.

Finalement, même si le système nécessite de forts cisaillements pour produire des fines gouttes et des émulsions homogènes, l'augmentation de la vitesse de dispersion doit être réalisée doucement jusqu'à l'obtention de la vitesse désirée, en empêchant de cette manière la production de mousse au début de l'émulsification.

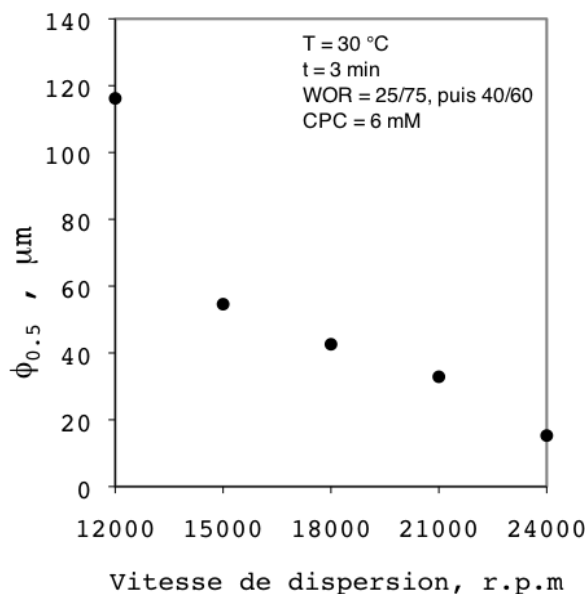


Figure III-4. Effet de la vitesse de dispersion de l'Ultra-Turrax sur la taille des gouttes de l'émulsion.

#### Effet du temps d'émulsification

Les émulsions ont été préparées en ne faisant varier que la durée d'émulsification. Tous les autres paramètres ont été fixés (figure III-5). Dès 2 minutes de dispersion, nous avons pu atteindre une taille moyenne de gouttes d'environ 15 micromètres.

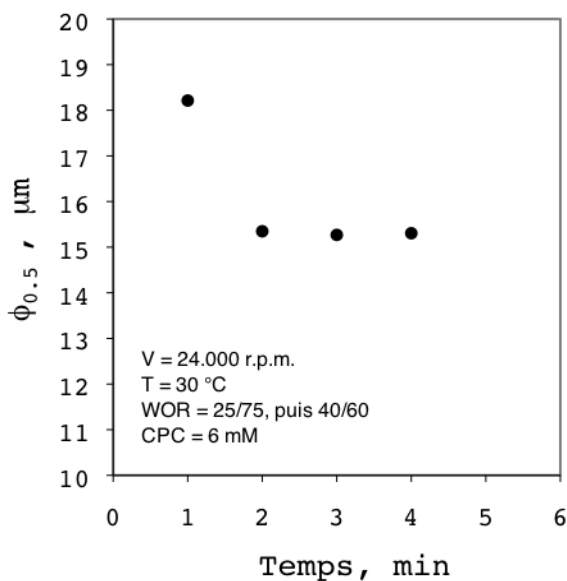


Figure III-5. Effet du temps d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

Cependant, l'émulsification pendant 3 minutes permet de resserrer la distribution de taille de gouttes (figure III-6). En revanche, les distributions obtenues après 3 minutes de dispersion sont similaires. C'est pourquoi nous considérons que ce temps d'émulsification est le plus approprié pour la fabrication des émulsions modèles.

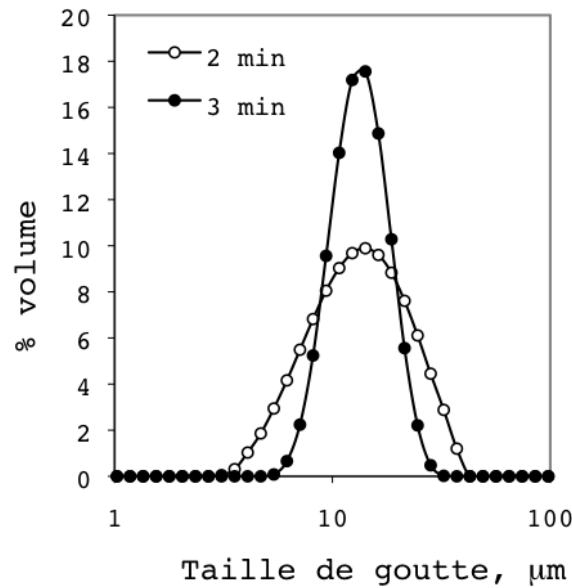


Figure III-6. Effet du temps d'émulsification sur la distribution de taille des gouttes de l'émulsion.

#### Effet de la température d'émulsification

Les émulsions ont été préparées à différentes températures. L'évolution du diamètre moyen des gouttes est représentée sur la figure III-7.

Le changement le plus important apparaît entre 15 °C et 25 °C, ce qui correspond à l'augmentation de la solubilité du CPC et donc de son activité interfaciale lors du passage au dessus de la température de Krafft.

Puis la suite la taille diminue légèrement, en raison de la baisse de viscosité de la paraffine. A l'appui de ces résultats, nous avons fait le choix de réaliser l'ensemble de nos expériences à 30 °C.

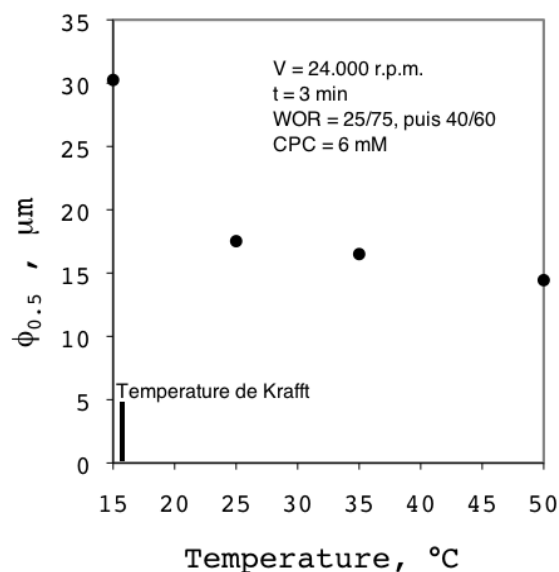


Figure III-7. Effet de la température d'émulsification sur la taille des gouttes de l'émulsion.

### Effet de la teneur en tensioactif

Nous observons sur la figure III-8 que la taille des gouttes diminue avec l'augmentation de la teneur en tensioactif. Il se produit dans un premier temps, une diminution très forte de la taille des gouttes en augmentant la concentration de tensioactif entre 1 et 3 mM, puis une diminution beaucoup moins importante entre 3 et 30 mM.

Toutes les émulsions préparées par dispersion présentent un phénomène de crémage. Ceci est principalement dû à la différence de densité entre l'eau et l'huile de paraffine. Cependant, l'homogénéité de la dispersion peut être récupérée par simple agitation manuelle. Ce phénomène est d'autant plus important que la taille des gouttes est importante.

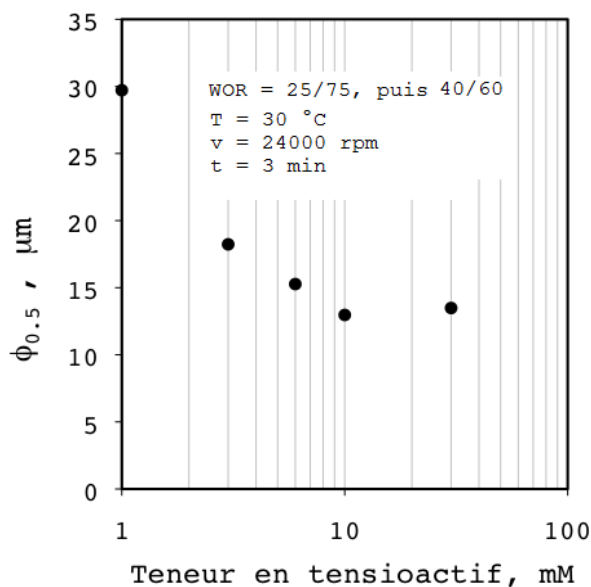


Figure III-8. Effet de la teneur totale en CPC

En résumé, les émulsions à 15 μm sont préparées à une valeur WOR initial de 25/75 en dispersant les composants à 24000 r.p.m pendant 3 minutes à 30 °C. La concentration de CPC est de 6 mM par rapport à la phase aqueuse avant de faire la dilution jusqu'à l'obtention du WOR désiré (40/60). De la même façon, des émulsions à 52 μm sont préparées en suivant exactement le même protocole, avec la même teneur en CPC, mais à une vitesse de dispersion de 15000 r.p.m. Le fait d'avoir deux émulsions préparées avec la même teneur en tensioactif et présentant des granulométries différentes, nous permettra d'étudier l'effet de la concentration de CPC dans la phase continue de l'émulsion sur le processus d'hétérofloculation, en sachant que les émulsions les plus fines (et donc présentant une plus grande aire interfaciale eau/huile) ont une concentration de CPC dans la phase continue plus faible que celles à taille de gouttes plus grandes.

#### III.1.4. Formulation et préparation des émulsions par microfluidisation

Afin de préparer des émulsions avec des gouttes de l'ordre du micromètre, nous avons utilisé un microfluidiseur. Pour cela, nous avons préparé une pré-émulsion faite par dispersion avec

l'Ultra-turrax comme nous l'avons décrit au chapitre II, puis nous avons passé cette pré-émulsion au travers d'un microfluidiseur.

La diminution de la taille des gouttes est très significative par rapport aux pré-émulsions comme nous pouvons l'observer à la figure III-9. Cependant, la granulométrie et la stabilité des émulsions dépendent du nombre de passages de l'émulsion au travers des chambres d'homogénéisation et de la quantité de tensioactif utilisée. Ainsi, la fabrication des émulsions stables avec une teneur en CPC de 3 et 6 mM n'a pas été possible par microfluidisation.

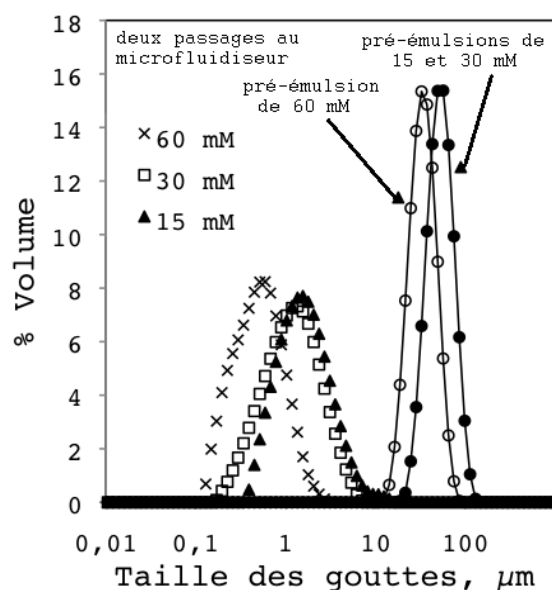


Figure III-9. Taille des gouttes des émulsions préparées par microfluidisation.

En revanche, les émulsions ayant été préparées à 15, 30 et 60 mM sont suffisamment stables, et ce pendant plusieurs semaines. Il est important de remarquer que la granulométrie des émulsions préparées à 15 et 30 mM ne varie pas beaucoup. Au contraire, les émulsions avec une teneur en CPC encore plus importante, à 60 mM, présentent une diminution significative de la taille moyenne des gouttes (0,5 µm par rapport à 1,2 µm pour 30 mM de CPC).

Un seul passage au travers du microfluidiseur résulte en une fabrication d'émulsions avec des distributions de taille de gouttes très larges et bimodales (voir figure III-10). En appliquant trois passages nous observons la production d'émulsions plus fines mais également bimodales (figure III-10). En conclusion, le nombre de passages est de deux pour que l'émulsion soit fine et de distribution resserrée.

Finalement nous avons fait le choix de ne pas étudier l'émulsion à 60 mM de CPC car la taille submicronique (500 nm) la classe dans le domaine des nanoémulsions, généralement très stables, donc difficiles à rompre. Nous étudierons uniquement celles à 1,5 et 1,2 µm pour le processus d'hétérofloculation.

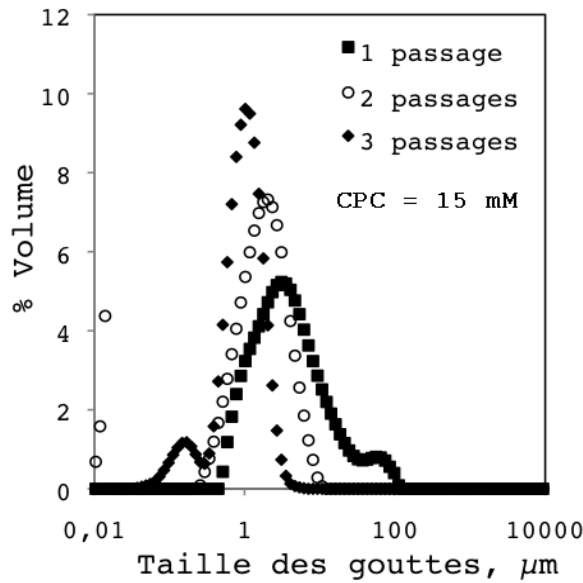


Figure III-10. Effet du nombre des passages au travers du microfluidiseur sur la granulométrie des émulsions.

### III.1.5. Formulation et préparation des émulsions par sonication

Il s'agit de préparer des émulsions de l'ordre du micromètre mais en limitant la quantité de tensioactif. Nous avons donc utilisé plusieurs concentrations de CPC en gardant les mêmes conditions d'opération, à savoir la puissance de sortie, le temps d'émulsification et le nombre de cycles.

En augmentant la teneur en tensioactif, la taille des gouttes diminue, figure III-11. La taille moyenne des émulsions à 6, 8 et 10 mM est toujours au-dessus de 1 μm. En revanche, celles ayant été préparées à 12, 14 et 20 mM, pourraient être classées dans le domaine des nanoémulsions.

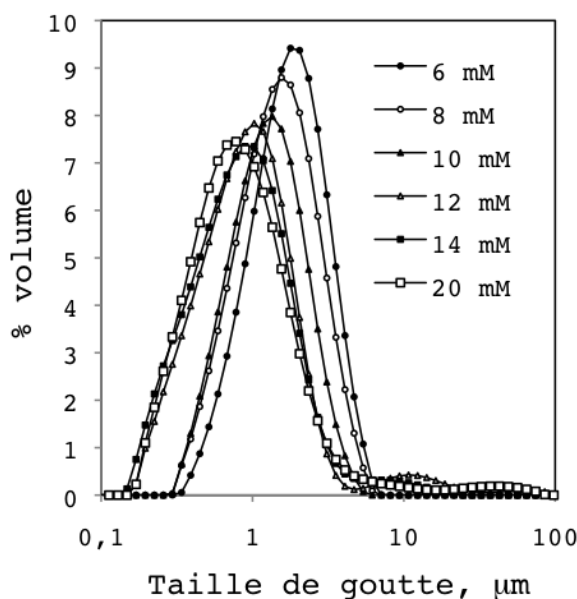


Figure III-11. Taille de goutte des émulsions préparées à différentes concentrations de CPC via une émulsification par sonication.

Au niveau de la stabilité, les émulsions préparées à l'aide du système de sonication sont stables pendant plusieurs semaines, à la différence de celles préparées par microfluidisation (avec des teneurs en tensioactif faibles). Cela ne veut pas forcément dire que toutes les émulsions ont une réserve suffisante de tensioactif dans la phase continue, mais que les résultats qui déterminent la stabilité des émulsions, ne montrent aucune évolution indiquant la déstabilisation de ces émulsions.

Or, nous avons choisi l'émulsion préparé à 6 mM pour l'étude d'hétérofloculation, en sachant qu'elle présente une granulométrie proche de celle des émulsions choisies et préparées par microfluidisation, ce qui nous permettra d'étudier l'effet de la teneur en tensioactif sur le processus d'hétérofloculation.

### III.2. Emulsions stabilisées avec la Dodecylamine

Il s'agit dans cette partie de préparer des émulsions de paraffine dans l'eau en utilisant un tensioactif donc le caractère ionique dépend du pH. Nous avons choisi la dodecylamine qui permet de préparer des émulsions huile-dans-eau quand la tête polaire est ionique, mais qui devient trop hydrophobe quand cette tête prend un caractère non ionique, provoquant la non stabilité de l'émulsion.

#### III.2.1. Calcul du pH d'émulsification.

L'ionisation de la Dodecylamine dépend directement du pH de la solution aqueuse selon :



Où  $K_b$  est la constante de basicité de l'amine et peut être exprimée en fonction des concentrations de tous les composants en solution selon l'équation III-1.

$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]} \quad \text{équation III-1}$$

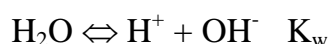
Ou bien, selon d'autres auteurs comme Castro et al. [9], l'ionisation de l'amine peut être écrite en fonction de l'acidité de l'ion  $R-NH_3^+$  selon:



Où  $K_a$  est définie comme la constante d'acidité. Sa valeur est de  $10^{-10,63}$  [9] et peut être déterminée en fonction des espèces en solution suivant l'équation III-2 :

$$K_a = \frac{[H^+][R-NH_2]}{[R-NH_3^+]} \quad \text{équation III-3}$$

Nous pouvons donc passer d'une équation à l'autre en considérant la constante d'ionisation de l'eau ( $K_w$ ) de la façon suivante :



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][OH^-][R-NH_2]}{[OH^-][R-NH_3]} = \frac{[H^+][R-NH_2]}{[R-NH_3^+]} = K_a \quad \text{équation III-4}$$

Alors, l'équation III-4 nous permet de calculer la valeur de la constante de basicité de la DDA:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,512 \times 10^{-11}} = 3,98 \times 10^{-4}$$

Cette valeur correspond à celle trouvée dans les travaux de Gaudin et al. [10], où la constante de basicité a été déterminée égale à  $4,3 \times 10^{-4}$ .

Pour notre étude, nous cherchons le pH le plus approprié afin de préparer des émulsions, à savoir la valeur de pH pour laquelle la concentration de l'espèce  $R-NH_3^+$  prédomine sur la concentration de l'ion  $R-NH_2$ . De manière générale, ceci est vrai pour un rapport  $[RNH_3^+]/[RNH_2]$  égal à  $10^6$  [11].

Ainsi, nous pouvons calculer la valeur de pH qui correspond à ce rapport à partir de l'équation III-3, selon :

$$[H^+] = \frac{K_a [R-NH_3^+]}{[R-NH_2]} = \frac{2,512 \times 10^{-11}}{10^{-6}} = 2,512 \times 10^{-5}$$

Soit:

$$pH = -\text{Log}_{10} [H^+] = 4,6$$

En conclusion, à pH 4,6 la concentration de l'amine est négligeable par rapport à la teneur en ion  $R-NH_3^+$ . Aussi la DDA se présente comme un tensioactif ionique suffisamment hydrophile pour préparer des émulsions directes huile-dans-eau. En conséquence, cette valeur sera utilisée pour la préparation des premières émulsions.

### III.2.2. Concentration Micellaire Critique.

Plusieurs auteurs ont déterminé la CMC de la DDA en fonction du pH. Bleier et collaborateurs ont reporté des valeurs de  $1,58 \times 10^{-5}$  à pH 8 et  $5,89 \times 10^{-6}$  à pH 10 [12].

### III.2.3. Effet des paramètres de formulation sur la granulométrie de l'émulsion.

Nous avons décidé de préparer des émulsions stabilisées par la DDA présentant des tailles de gouttes autour de 10  $\mu\text{m}$ . Pour cela, nous avons réalisé l'émulsification par dispersion au moyen d'un Ultra-turrax, et comme pour les émulsions réalisées avec le CPC, nous avons étudié les paramètres influençant la granulométrie, à savoir la vitesse de dispersion, le temps d'émulsification, la température, la concentration en tensioactif et l'effet du pH.

### Effet de la Vitesse de dispersion

De même que pour les émulsions avec le CPC, nous avons décidé de préparer des émulsions concentrées (WOR=25/75) et puis de les diluer jusqu'au rapport WOR désiré (40/60) afin d'empêcher la production excessive de mousse.

Si la taille des gouttes des émulsions diminue en augmentant la vitesse de cisaillement, (voir figure III-12), les émulsions fabriquées à 24000 r.p.m. présentent une quantité de mousse importante. C'est pour cela que nous avons préféré limiter la vitesse de dispersion à 18000 r.p.m.

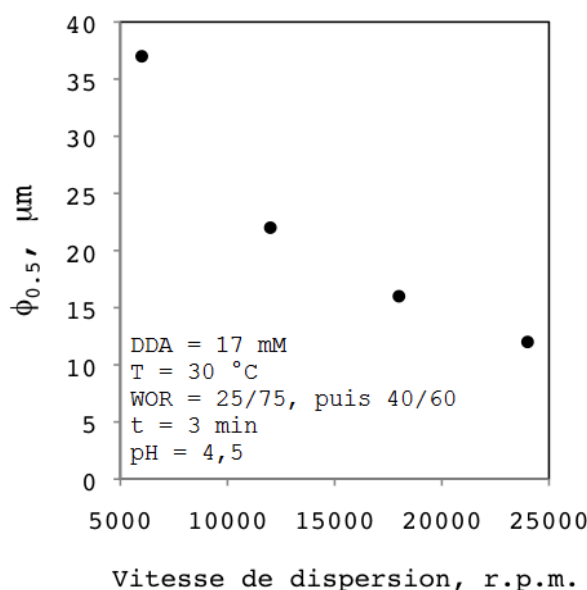


Figure III-12. Effet de la vitesse de dispersion de l'Ultra-Turrax sur la taille de goutte de l'émulsion.

### Effet de la Température d'émulsification

Pour des températures inférieures à 13 °C, la DDA précipite en solution aqueuse (à pH 4,5), ce phénomène est probablement lié à la température de Krafft.

Puis, entre 15 °C et 40 °C, il n'y a que peu d'effet de la température sur la taille finale des gouttes de l'émulsion, (figure III-13). Cependant, à 40 °C la production de mousse en parallèle de l'émulsification devient trop importante. C'est pourquoi nous avons décidé de fixer la température d'étude à 30 °C.

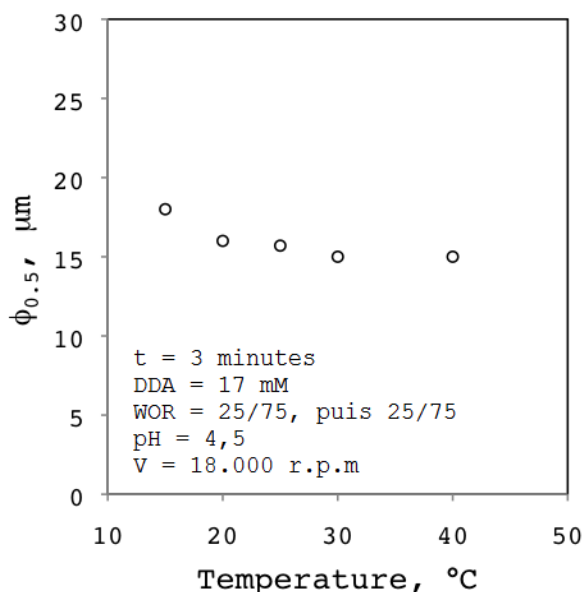


Figure III-13. Effet de la température d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

#### Effet du temps d'émulsification

A la vitesse de 18000 r.p.m, il y a une faible diminution de la granulométrie de l'émulsion quand la durée de l'émulsification passe de 1 à 4 min (18 μm à 13 μm respectivement). La distribution de tailles de gouttes se resserre entre 1 et 2 min, puis n'évolue plus, (voir figure III-14). Par conséquent, nous avons limité à 2 min le temps d'émulsification.

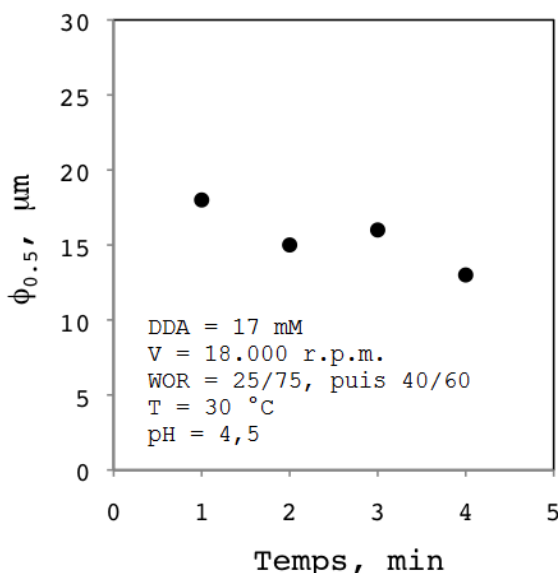


Figure III-14. Effet du temps d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

#### Effet du pH de la phase aqueuse avant l'émulsification

Le pH est un paramètre essentiel à maîtriser pour un tensioactif de type amine. Nous avons déjà montré précédemment par le calcul, la valeur du pH la plus appropriée pour obtenir une ionisation majoritaire de l'ion  $R-NH_3^+$  par rapport à l'espèce  $R-NH_2$ . Cette valeur théorique

calculée est de pH 4,6, c'est pourquoi nous l'avons choisie pour la préparation des premières émulsions avec la DDA.

Nous pouvons observer une diminution de la granulométrie des émulsions avec l'abaissement du pH (figure III-15). La taille moyenne des gouttes obtenue à pH 4,5 (19  $\mu\text{m}$ ) décroît jusqu'à 14  $\mu\text{m}$  ou 15  $\mu\text{m}$  en émulsifiant à pH 2,5 ou 3,3 respectivement.

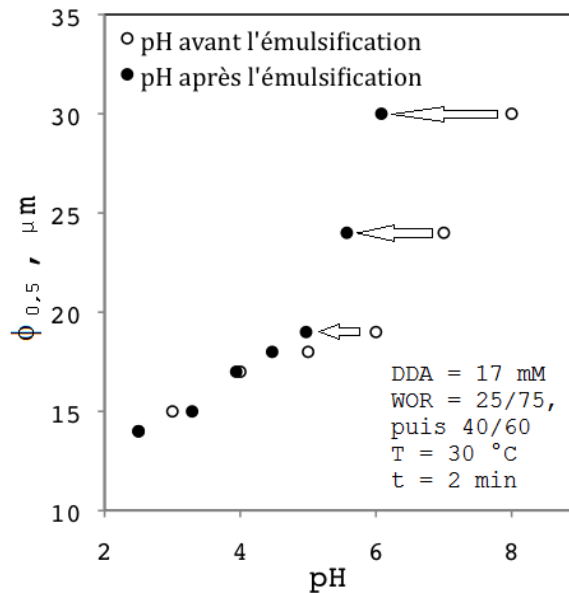


Figure III-15. Effet du pH de la phase aqueuse sur la taille des gouttes de l'émulsion.

En observant les distributions de tailles de gouttes de ces émulsions, nous constatons que celle préparée à pH 3, présente une distribution plus resserrée que celle préparée à pH 2,5, (voir figure III-16). Ceci nous permet d'établir un pH d'émulsification de 3,3 comme étant le pH le plus adapté pour la fabrication des émulsions.

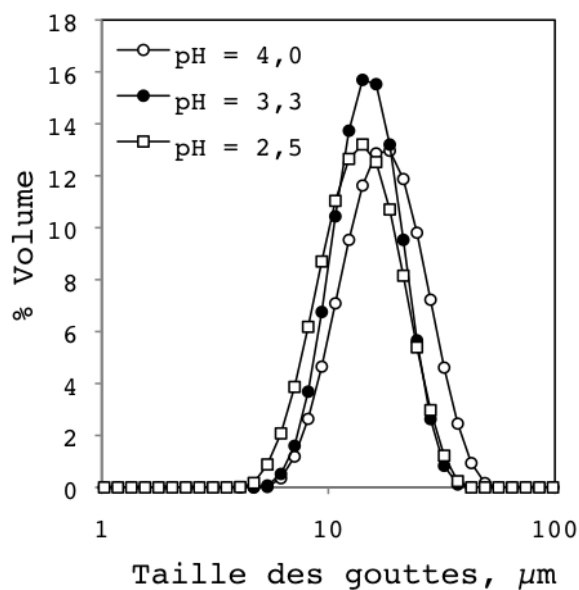


Figure III-16. Distribution des gouttes des émulsions ayant été préparées à pH acides.

Par ailleurs, il est très important de signaler que le pH de la phase aqueuse avant l'émulsification ne correspond pas au pH de la phase continue des émulsions après fabrication, (voir figure III-15). Ceci est d'autant plus vrai que le pH initial est élevé. Ce phénomène est principalement dû au partage des molécules de DDA non chargées et de l'ion  $R-NH_3^+$  entre les deux phases (voir figure III-17).

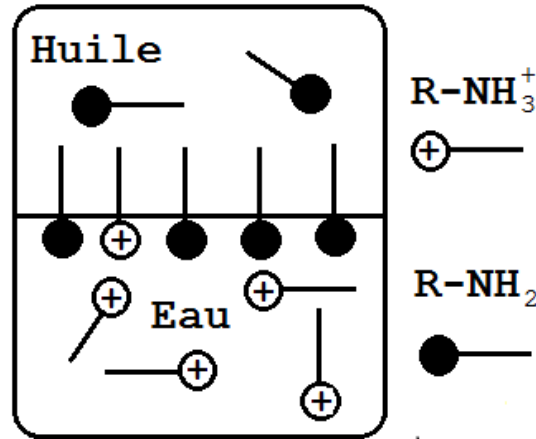


Figure III-17. Répartition des molécules de DDA et de l'ion  $R-NH_3^+$  avant l'émulsification.

En effet, le comportement de phase des systèmes tensioactif-eau-huile dépend des interactions hydrophile-lipophile à l'interface [13]. Dans les systèmes qui dépendent du pH, le tensioactif est en général un mélange de deux espèces différentes: une non-ionisée, telle une amine grasse comme la DDA, qui est en général très lipophile, et l'autre un sel ionisé, comme l'ion  $R-NH_3^+$ , qui est très hydrophile. Par conséquent, si la concentration de l'ion est très supérieure à la concentration de l'amine, par exemple à pH 2,5, il n'y a aucune différence entre les valeurs de pH avant et après l'émulsification (la quasi totalité des molécules se présentent sous la forme d'ions). Au contraire, à valeurs supérieures de pH, par exemple à pH 5, le rapport  $RNH_3^+/DDA$  diminue. Par conséquent, le nombre des molécules de DDA augmente et elles migrent vers l'interface en raison de leur affinité avec l'huile de vaseline, pendant que les ions  $RNH_3^+$  restent préférentiellement en solution (figure III-18). Cet effet implique une diminution du pH de l'émulsion par rapport au pH initial de la phase aqueuse avant préparation.

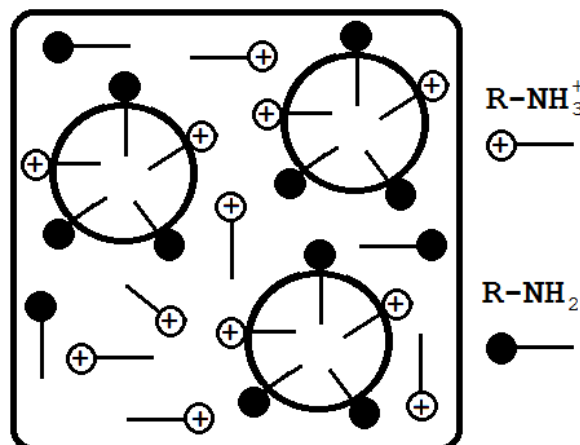


Figure III-18. Répartition des molécules de DDA et de l'ion  $R-NH_3^+$  dans les phases de l'émulsion.

### Effet de la concentration de DDA

La teneur en DDA joue un rôle important sur la granulométrie des émulsions préparées. A la figure III-19 nous observons, dans un premier temps, une diminution très forte de la taille des gouttes en augmentant la concentration de tensioactif entre 1,25 et 12,5 mM. Puis, une diminution beaucoup moins importante se produit entre 12,5 et 50 mM. Cependant, en suivant la stabilité de toutes les émulsions préparées, elles ne sont stables pendant une semaine qu'à partir d'une teneur de 25 mM en DDA, ce qui correspond aux émulsions avec une taille de gouttes de 8  $\mu\text{m}$ . Ce sont donc ces émulsions préparées à 25 mM de DDA que nous avons choisies pour étudier leur rupture par remontée de pH.

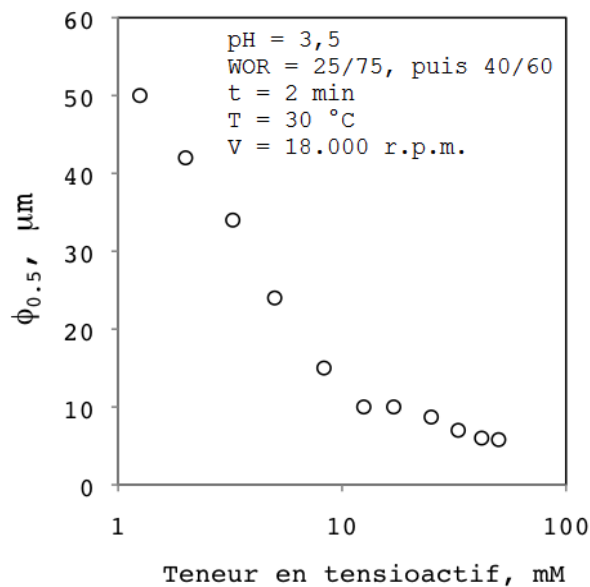


Figure III-19. Effet du teneur en DDA sur la taille de goutte de l'émulsion.

### III.3. Conclusions

Nous avons pu réaliser une variété d'émulsions présentant des caractéristiques différentes au niveau de la taille moyenne de goutte, de la teneur en tensioactif et de la nature du tensioactif. Ce sont toutes des émulsions très stables sur une période d'une semaine. Le tableau III-1 résume les propriétés granulométriques de ces émulsions, la méthode de préparation et la méthode à utiliser pour l'étude de leur rupture.

Tableau III-1. Résumé des émulsions à étudier ultérieurement.

Tensioactif	Concentration, mM	Taille moyenne des gouttes, $\mu\text{m}$	Méthode de préparation	Méthode pour la rupture
CPC	3	15	Dispersion	Addition du sable de Fontainebleau
CPC	3	52	Dispersion	Addition du sable de Fontainebleau
CPC	6	1,7	Sonication	Addition du sable de Fontainebleau
CPC	15	1,5	Microfluidisation	Addition du sable de Fontainebleau
CPC	30	1,2	Microfluidisation	Addition du sable de Fontainebleau
DDA	25	8	Dispersion	Addition de la soude caustique

### III.4. Références du Chapitre III

1. Didier, L.: The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*. 145, 42–82 (2009).
2. Rosen, M.J.: *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley and Sons (2004).
3. Favoriti, P., Treiner, C.: Binding of aromatic anions to cetylpyridinium aggregates either adsorbed at silica/water, alumina/water, titanium dioxide/water interfaces or in solution. *Langmuir*. 14, 7493–7502 (1998).
4. Askvik, K.M., Are Gundersen, S., Sjöblom, J., Merta, J., Stenius, P.: Complexation between lignosulfonates and cationic surfactants and its influence on emulsion and foam stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 159, 89–101 (1999).
5. Varade, D., Joshi, T., Aswal, V.K., Goyal, P.S., Hassan, P.A., Bahadur, P.: Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 259, 95–101 (2005).
6. Chatterjee, A., Moulik, S.P., Sanyal, S.K., Mishra, B.K., Puri, P.M.: Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: A critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. *Journal of Physical Chemistry B*. 105,

- 12823–12831 (2001).
7. Fergoug, T., Bendedouch, D., Aicart, E.: Characterization of the 1-heptodecafluorodecylpyridinium iodide in solution: Partial phase diagram and micellar properties from conductivity and surface tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 237, 95–103 (2004).
  8. Tadros, T.F.: *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH (2005).
  9. Castro, S.H., Vurdela, R.M., Laskowski, J.S.: The surface association and precipitation of surfactant species in alkaline dodecylamine hydrochloride solutions. *Colloids and Surfaces*. 21, 87–100 (1986).
  10. Gaudin, A.M., Decker, T.G.: Contact angles and adsorption in the system quartz-water-dodecane modified by dodecyl ammonium chloride. *Journal of Colloid And Interface Science*. 24, 151–158 (1967).
  11. Skoog, F.J.H., Stanley R. Crouch Douglas A.: *Principles of Instrumental Analysis*. Brooks/Cole Pub Co (2006).
  12. Bleier, A., Goddard, E.D., Kulkarni, R.D.: Adsorption and critical flotation conditions. *Journal of Colloid And Interface Science*. 59, 490–504 (1977).
  13. Anton, R.E, Salager, J-L: Phase Behavior of pH-dependent Systems Containing Oil-Water and Fatty Acid, Fatty Amine or Both. Présenté à 4th World Surfactants Congress (Barcelona, Spain, June 3-7, 1996) Proceedings , Barcelona (1996).



## **Chapitre IV.**

# **Adsorption du Chlorure de Cetylpyridinium sur le Sable de Fontainebleau et à l'interface huile/eau**

## **Chapitre IV. Adsorption du Cetylpyridinium sur le sable de Fontainebleau et à l'interface huile/eau**

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau et sur les gouttes d'huile de vaseline. La première partie du chapitre traite des propriétés granulométriques du sable de Fontainebleau et du calcul de son aire superficielle.

La seconde partie porte sur la cinétique d'adsorption et de désorption ainsi que sur la détermination et l'interprétation de l'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable. Dans une troisième partie, nous proposons une méthode rhéologique pour évaluer facilement l'hydrophobisation du granulat et l'adhésivité de l'huile sur le sable.

Enfin, nous rapportons et interprétons nos résultats expérimentaux concernant les isothermes d'adsorption du tensioactif sur des gouttes de l'huile de paraffine. Nous y étudions l'adsorption sur des gouttes d'huile de différentes tailles.

### **IV.1. Caractérisation du sable de Fontainebleau**

Plusieurs propriétés telles que la taille des particules, la distribution des grains ainsi que l'aire superficielle du sable de Fontainebleau sont évidemment très importantes pour les calculs liés à l'isotherme d'adsorption du CPC sur ce granulat.

#### **IV.1.1. Taille de particules et distribution**

La mesure de cette propriété a été réalisée à l'aide d'un appareil de diffraction de rayonnement laser. Le pyrophosphate de potassium est un excellent agent antifloculant [1], nous l'avons utilisé afin de maintenir en suspension les particules solides.

La figure IV-2 montre la distribution granulométrique du sable de Fontainebleau. Le diamètre moyen des particules a été déterminé à 198  $\mu\text{m}$ . Nous remarquons aussi que la distribution des particules est relativement serrée et ne présente qu'une seule population. De cette mesure, en considérant les grains comme sphériques, et connaissant la densité du sable, nous avons calculé une surface spécifique de 0,0322  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le calcul de la surface spécifique ne tient pas compte de l'éventuelle porosité des particules. Ce type de granulat peut présenter des porosités même au-dessus de 15 % [2, 3], c'est la raison pour laquelle nous avons eu recours à une méthode beaucoup plus pertinente pour la détermination de cette caractéristique.

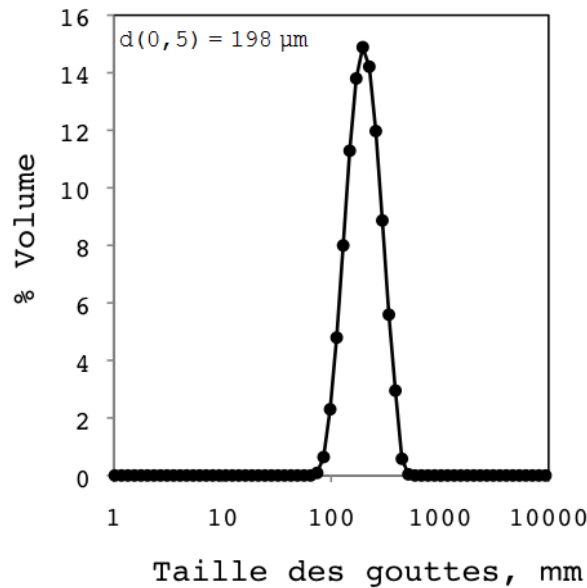


Figure IV-1. Granulométrie du sable de Fontainebleau.

#### IV.1.2. Calcul de l'aire superficielle du sable de Fontainebleau

Il s'agit de réaliser l'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau et faire le calcul à partir de cette isotherme. Cette méthodologie a été largement utilisée pour le calcul des surfaces spécifiques de granulats [4]. Pour cela, nous avons calculé la quantité molaire du CPC adsorbée par gramme du granulat utilisé ( $Qa$ ). La mesure a été réalisée suivant le protocole suivant:

Une masse  $m_s$  (g) de poudre de sable de Fontainebleau a été introduite dans un volume  $V$  (l) de solution aqueuse qui contient le CPC à une concentration initiale  $C_i$  (mmol/l). La température étant fixée, l'ensemble a été laissé en contact jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Grains de sable et solution aqueuse ont été ensuite séparés par décantation. La concentration résiduelle du tensioactif de la phase aqueuse, c'est-à-dire la concentration d'équilibre  $C_e$ , a été déterminée par dosage au moyen de la méthode spectrométrique décrite dans le paragraphe II.3.4.

$Qa$  est alors fournie par l'équation II-1:

$$Qa = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m_s} [=] \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Les résultats de cette expérience sont présentés à la figure IV-2. Nous observons qu'à une concentration à l'équilibre de CPC égale à 0,01 mM, il y a la formation d'une monocouche de tensioactif sur le granulat, c'est-à-dire qu'à cette concentration, le recouvrement de la surface du sable est complète et le sable atteint l'hydrophobisation maximale. La surface spécifique du sable peut être calculée à partir de l'équation IV-2.

$$S_s = Qa \cdot a_t \cdot N_A [=] \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \quad \text{équation IV-1}$$

où  $Q_a$  est la quantité de tensioactif adsorbé,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $A_t$  la surface occupée par une molécule tensioactive à la surface du minéral, et  $S_s$  l'aire spécifique du sable de Fontainebleau. Le résultat du calcul fait apparaître une valeur d'aire superficielle spécifique ( $A_t$ ) égale à  $0,1402 \text{ m}^2/\text{g}$ .

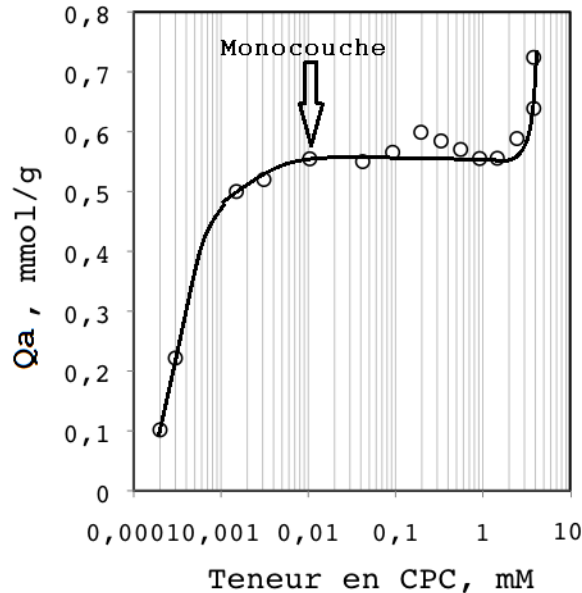


Figure IV-2. Tensioactif adsorbé sur le sable de Fontainebleau en fonction de la concentration résiduelle de la solution de CPC à l'équilibre.

## IV.2. Cinétique d'adsorption du CPC sur le sable

L'adsorption a lieu facilement grâce aux interactions coulombiennes entre la tête polaire cationique du tensioactif et la surface chargée négativement des grains de sable. La figure IV-3 présente la variation de la concentration d'une solution de tensioactif en contact avec le granulat solide en fonction du temps. La concentration diminue tant que les molécules de CPC s'adsorbent sur la surface de sable. De plus, la figure IV-3 montre que l'agitation du système facilite le contact entre le solide et le tensioactif, produisant plus rapidement l'adsorption. D'autre part, en laissant le système sans agitation, la cinétique d'adsorption dépendra de la vitesse de diffusion du CPC et des variables qui affectent normalement les processus de diffusion d'un soluté en solution. L'agitation a été effectuée à l'aide d'un agitateur à rouleaux comme nous l'avons décrit dans le paragraphe II.3.10.

L'adsorption peut être représentée en fonction du pourcentage de tensioactif adsorbé tout au long d'une période définie. Pour cela, il suffit de déterminer l'absorbance de la solution lorsque l'équilibre physicochimique a été atteint, c'est-à-dire lorsque est atteinte une valeur stable d'absorbance. Le calcul du pourcentage d'adsorption peut être fait à partir de l'équation IV-3.

$$\% \text{ adsorption} = \frac{\text{Absorbance} - \text{absorbance initiale}}{\text{Absorbance à l'équilibre} - \text{absorbance initiale}} \times 100 \quad \text{équation IV-3}$$

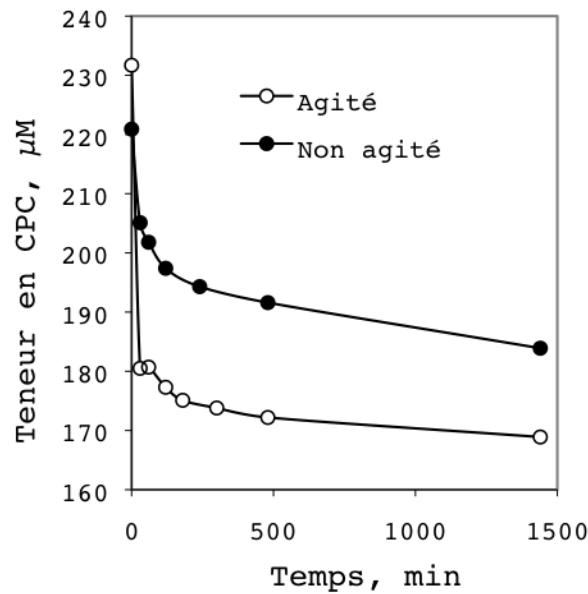


Figure IV-3. Cinétique d'adsorption du CPC sur le Sable de Fontainebleau.

Comparaison entre un système agité et non agité (point par point par prélèvement et dosage).

L'étude cinétique indique que l'adsorption est relativement rapide, 80 % de l'adsorption étant atteinte en quelques minutes, (voir figure IV-4). De la même manière, nous pouvons remarquer aussi la présence d'un palier au bout de 100 minutes qui correspond à l'équilibre d'adsorption. Notons que cette expérience a été réalisée en utilisant une solution de CPC de concentration initiale de 0,2 mM. La tendance est la même avec des solutions de concentrations supérieures ou inférieures.

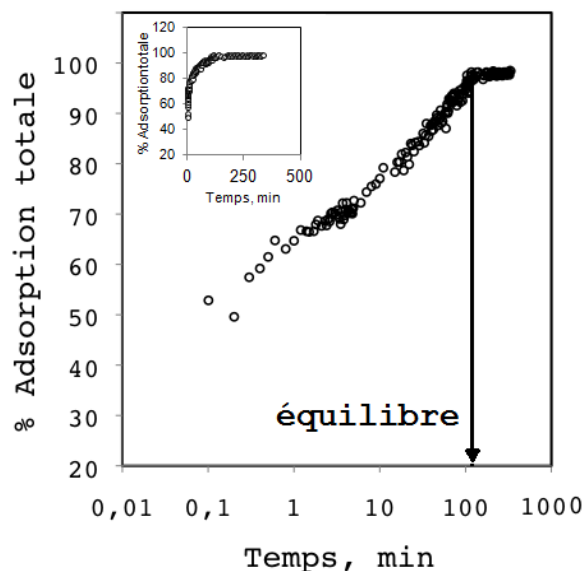


Figure IV-4. Cinétique d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.

Adsorption totale en fonction du temps (en temps réel par spectrophotométrie UV).

La cinétique d'adsorption peut être décrite suivant deux régimes. Le CPC est d'abord attiré fortement par la surface de sable chargée négativement, ce qui correspond au 80 % d'adsorption en moins de 10 min. Puis l'adsorption est ralentie de par l'encombrement stérique

et par la diminution de la charge de surface. Ce deuxième régime est de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes et l'équilibre est atteint à environ 100 min.

### IV.3. Cinétique de désorption du CPC du sable vers la solution

L'équilibre de désorption est atteint très rapidement. Nous avons étudié un granulat entièrement hydrophobisé mis au contact avec de l'eau purifiée (figure IV-5). Le pourcentage de désorption est calculé en fonction de l'absorbance tout au long du temps, suivant l'équation IV-4:

$$\% \text{ désorption} = \frac{\text{Absorbance} - \text{absorbance initiale}}{\text{Absorbance finale} - \text{absorbance initiale}} \times 100 \quad \text{équation IV-4}$$

Le spectrophotomètre, ayant été étalonné avec de l'eau purifiée, permet de mesurer une absorbance initiale égale à zéro lorsque nous utilisons de l'eau purifiée au contact avec le granulat hydrophobisé. Cette méthode a été décrite dans le paragraphe II.3.11.

Les cinétiques d'adsorption sur le sable de Fontainebleau et de désorption du CPC vers l'eau nous permettent d'affirmer qu'il s'agit de mécanismes très rapides. En quelques minutes, plus de 80% de CPC est adsorbé ou désorbé.

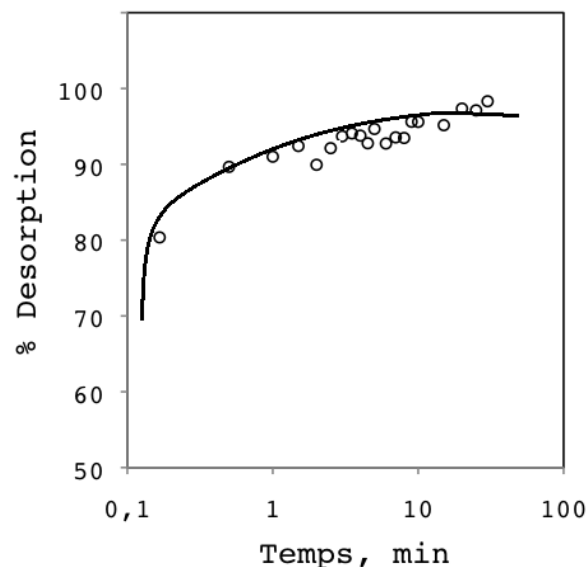


Figure IV-5. Cinétique de désorption du CPC depuis la surface du sable vers la solution aqueuse.

### IV.4. Isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau

L'isotherme d'adsorption a été déterminée par la méthode de l'épuisement en tensioactif de la solution. Les expériences d'épuisement ont été effectuées par le mélange d'une solution de tensioactif avec une masse donnée d'adsorbat, de surface connue. Cette méthode a été décrite dans le paragraphe II.3.12. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre a été déterminé à partir de la cinétique d'adsorption, à savoir 100 min. En revanche, nous avons utilisé un temps plus important afin d'assurer l'équilibre pour tous les échantillons. Après la mise à l'équilibre, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) a été déterminé suivant l'équation II-2:

$$\theta = \frac{N_A \cdot a_t \cdot Qa}{S_s}$$

Où  $N_a$  est le Numéro d'Avogadro,  $a_t$  la surface spécifique du tensioactif,  $Qa$  est la quantité de tensioactif adsorbé et  $S_s$  la surface spécifique des grains de sable. Quand  $a_t$  et  $S_s$  sont connus, la valeur de  $\theta$  se déduit simplement de la mesure de  $Qa$  au moyen de l'équation IV-1.

Le tensioactif cationique est attiré par la surface de la silice, grâce à des forces d'interactions coulombiennes [5]; toutefois, ce processus peut être lent. La forme générale de l'isotherme et la morphologie des structures adsorbées associées à chaque région sont représentées schématiquement à la figure IV-6.

Initialement, à des concentrations de CPC faibles et dans la région I de l'isotherme, l'adsorption est très légère, les monomères de tensioactif sont adsorbés par attractions électrostatiques sur le substrat, avec les groupes polaires en contact avec la surface. Puis, nous pouvons observer un plateau indiquant la formation d'une monocouche à partir d'une concentration d'environ 0,01 mM. Cette région II est marquée par de fortes interactions latérales entre les molécules de tensioactif adsorbées et les empêchements stériques ne permettent pas un recouvrement complet de la surface minérale. Fan et collaborateurs ont démontré que les tensioactifs s'adsorbent avec leurs groupes polaires vers la surface, tandis que la chaîne est orientée vers la solution [6], formant des hémimicelles, qui peuvent être considérées comme des "patches" sur la surface.

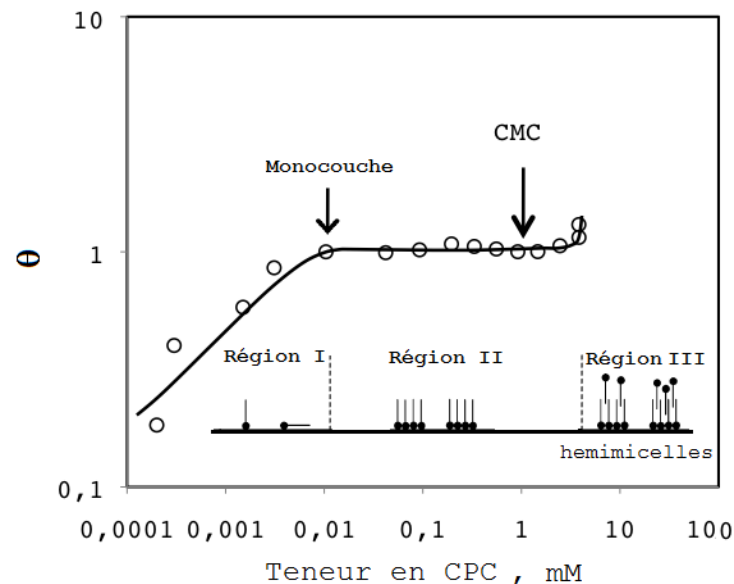


Figure IV-6. Isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.

Taux de recouvrement en fonction de la concentration résiduelle de CPC à l'équilibre

Dans la zone III la formation d'hémimicelles augmente mais sans augmentation du nombre de molécules de tensioactif adsorbées sur la surface. La présence des groupes polaires du tensioactif vers la solution, restitue le caractère hydrophile au solide. La transition entre les zones II et III est due à la neutralisation de la charge superficielle. Si nous comparons ce comportement avec d'autres cas d'adsorption de tensioactif sur des surfaces minérales, la

deuxième couche apparaît dans notre cas bien au-dessus de la CMC [7]. La formation de micelles en solution est favorisée mais il faut attendre environ 3 fois la CMC pour que démarre la formation d'une couche supplémentaire adsorbée. Ceci s'explique par le fait que les molécules de tensioactif doivent, pour s'adsorber, vaincre un potentiel de répulsion électrostatique très élevé imposé par les molécules qui font partie de la première couche.

Finalement, en augmentant la concentration en CPC, une deuxième couche complète pourrait se former sur la surface. Dans ce cas, l'adsorption ne serait plus possible, même en augmentant la concentration de tensioactif dans la solution. Etant donné que nous ne travaillerons pas à des concentrations aussi importantes, nous avons limité l'étude de l'isotherme au début de la formation de la zone III.

En résumé, l'hydrophobisation complète de la surface minérale est possible à partir d'une teneur en CPC au-dessus de 0,01 mM dans la phase aqueuse. Au-dessous de cette valeur, il n'y aura pas d'attractions entre le granulat et l'huile de paraffine et par conséquent l'adhésion ne sera pas favorable. C'est pour cela que pour l'hydrophobisation du sable telle que décrite au paragraphe II.3.3, nous avons utilisé une solution de CPC de 1 mM pour un rapport solution/sable égal à 10 en masse.

#### **IV.5. Hydrophobisation du sable et adhésivité entre le solide et l'huile**

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer l'hydrophobisation du sable à partir des caractérisations rhéologiques et de tester l'adhésivité entre le solide et l'huile de vaseline.

Nous avons mesuré le comportement visqueux de deux systèmes: le premier composé de sable lavé et d'eau purifiée, le second de sable ayant été hydrophobisé et d'eau purifiée. Nous avons utilisé un rapport 1/1 en masse entre le granulat et l'eau dans les deux cas.

L'examen de la figure IV-7 montre que le comportement visqueux entre les deux systèmes est différent, surtout lorsque la vitesse de cisaillement est faible. Au contact avec de l'eau, la formation d'acides faibles sur la surface des grains de sable a par conséquent l'hydratation du solide et la charge de la surface (voir paragraphe I.3.1). Les grains de sable ont tendance donc à se repousser. Au fur et à mesure que les molécules de tensioactif s'adsorbent sur la surface, la charge superficielle diminue et la nature change d'hydrophile à hydrophobe. Sous faible cisaillement, il se produit un effet de lubrification entre les grains impliquant une diminution de la viscosité du système. En revanche, si le cisaillement est plus important, l'énergie fournie aux particules permet de négliger les forces de répulsion entre les grains chargés et en conséquence l'effet de lubrification est de moins en moins remarquable.

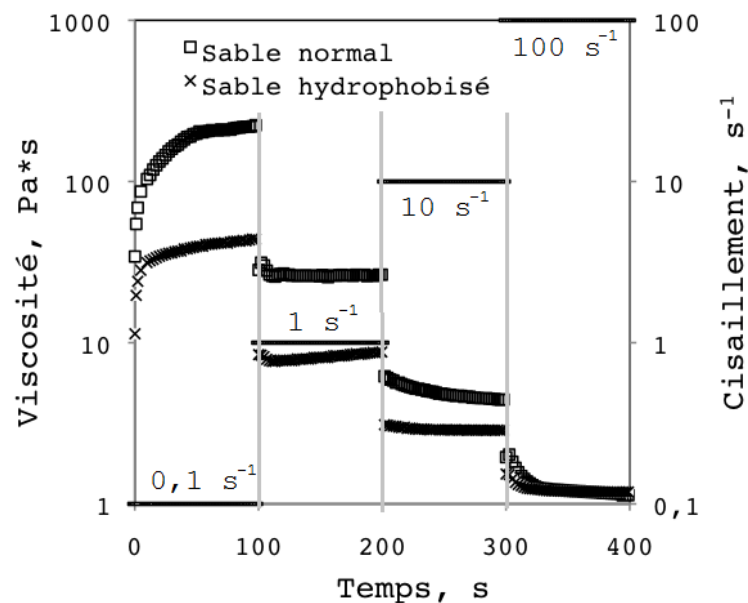


Figure IV-7. Comparaison de la viscosité des suspensions de sable hydrophobisé et de sable lavé en fonction de la vitesse de cisaillement, rapport solution/sable égal à 1/1.

L'adhésivité entre l'huile de vaseline et le sable de Fontainebleau a aussi été étudiée. Tout d'abord, il faut mentionner que la rhéologie de suspensions dépend du bilan entre plusieurs forces: les interactions hydrodynamiques et les forces interparticulaires [8]. Ces forces dépendent de la concentration volumique des particules, la taille et distribution, ainsi que du bilan entre les forces attractives et répulsives.

La figure IV-8 permet d'observer l'effet de l'adsorption du tensioactif sur la viscosité d'un système composé de 43 % d'huile de paraffine et 57 % de particules de sable (pourcentages en masse). Tout d'abord, il faut préciser que le sable lavé n'est pas mouillable à l'huile, les particules ont donc tendance à occuper un volume effectif plus grand en raison de sa porosité. De plus, les frictions entre particules sont plus importantes et le système présente une viscosité supérieure. Le système présente aussi un phénomène de rhéofluidification, typique des suspensions concentrées [8], jusqu'à une vitesse de cisaillement de  $40 \text{ s}^{-1}$  où la viscosité tend à se stabiliser.

Si les particules de sable sont partiellement hydrophobisées, le volume effectif des particules diminue et les frictions entre les particules commencent à s'affaiblir grâce à l'effet "lubrifiant", ce qui se traduit par une diminution de la viscosité comme c'est le cas du sable ayant été hydrophobisé à des teneurs entre 0,01 et 0,1 mM, (voir figure IV-8).

L'hydrophobisation complète du sable est atteinte avec une solution 1 mM. Le sable devient entièrement mouillable à l'huile de vaseline. Dans ce cas, le système atteint une viscosité minimale grâce à la diminution maximale du volume effectif des particules et à une lubrification optimale. Au niveau des déterminations rhéologiques, l'effet est notablement remarquable à cisaillement faible.

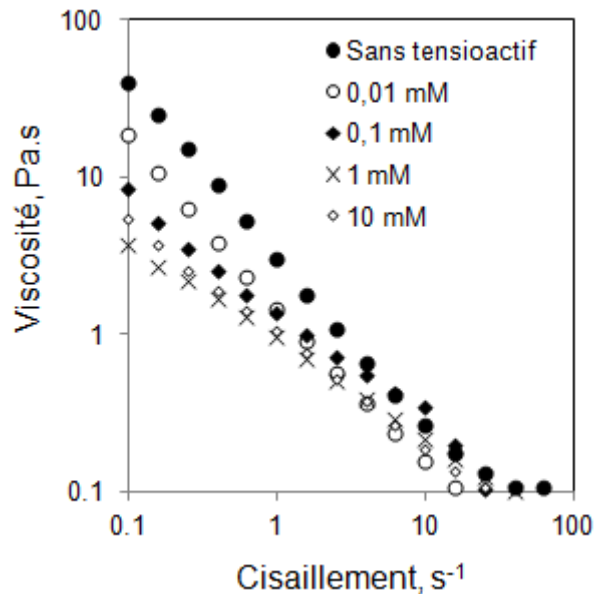


Figure IV-8. Comportement visqueux du système sable hydrophobisé/huile de vaseline en fonction du cisaillement.

Cet effet peut être aussi observé visuellement en comparant les deux systèmes: le premier composé du sable lavé et de l'huile de vaseline; le deuxième composé des mêmes quantités d'huile de vaseline et de sable, celui-ci ayant été hydrophobisé avec une solution 1 mM de CPC, (voir figure IV-9). Nous voyons que le sable lavé occupe un volume supérieur relativement au sable hydrophobisé, compte tenu de l'affinité de ce dernier avec la paraffine liquide.

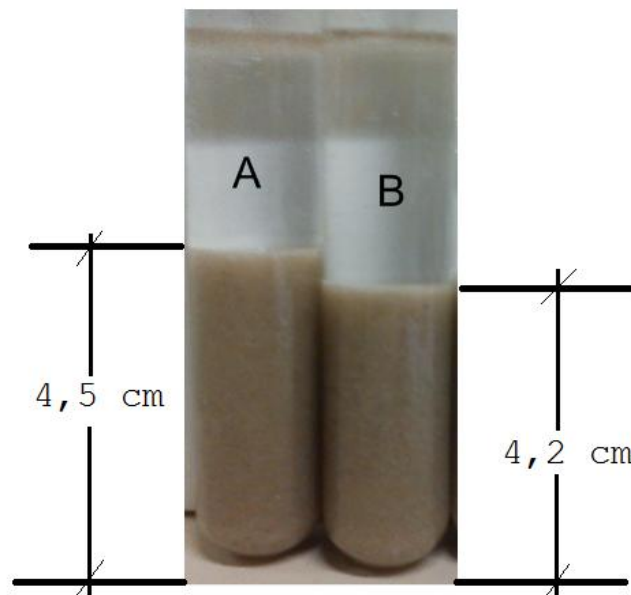


Figure IV-9. Comparaison entre deux systèmes composés par les mêmes quantités de sable et d'huile de vaseline. A: Sable lavé. B: Sable hydrophobisé avec une solution 1 mM en CPC.

Finalement, si le sable est mis en contact avec une solution en CPC de 10 mM une deuxième couche de tensioactif peut être formée. Ceci rend le solide hydrophile à nouveau. En effet, nous observons sur la figure IV-8 que la viscosité de ce système augmente par rapport au cas où le sable est entièrement hydrophobe. Ce comportement est lié à la nouvelle augmentation

du volume effectif des grains de sable et au fait que les frictions entre les particules reprennent de l'importance.

L'adhésivité entre l'huile de paraffine et le sable de Fontainebleau peut être associée à ces résultats. Si les grains de sable sont mouillables à l'huile, l'adhésivité entre eux augmente, et par conséquent l'huile aura tendance à rester fixée sur la surface solide. Ces expériences nous montrent que la rhéologie peut être un outil simple et efficace pour la détermination des interactions entre granulats et liants.

#### IV.6. Cinétique de désorption du CPC de la surface des gouttes vers la phase continue

L'étude de la cinétique de désorption des molécules de tensioactif depuis l'interface liquide-liquide vers la phase continue de l'émulsion, nous permet de mieux comprendre la dynamique du tensioactif et pour la suite de notre étude d'interpréter les résultats obtenus lors de l'hétérofloculation des émulsions par l'addition du sable de Fontainebleau et de proposer un modèle de mécanisme.

A la figure IV-10, nous observons que la désorption du CPC a lieu lentement. 80% de la désorption est atteinte au bout de 210 min, tandis que la désorption est complète après environ 500 min. Il apparaît une étape initiale de latence où aucune désorption n'est mesurable. Puis la désorption démarre au bout de 10 min et se poursuit rapidement pour atteindre 60% de désorption après 100 min. Par la suite, compte tenu de la teneur en CPC dans l'eau, le potentiel chimique diminue, ralentissant la vitesse de désorption.

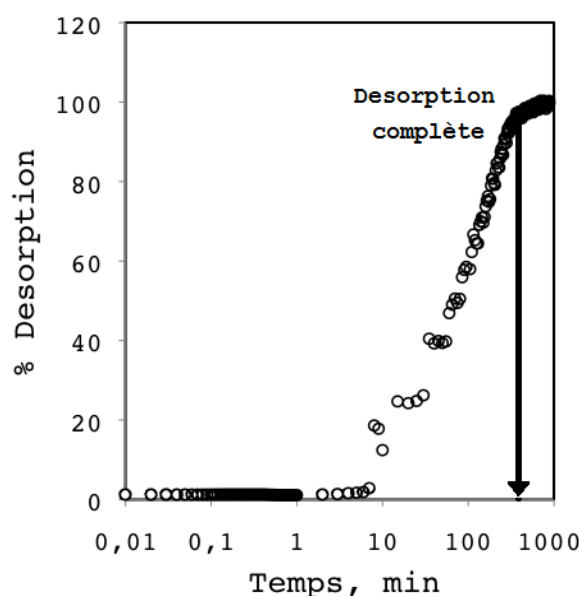


Figure IV-10. Cinétique de désorption du CPC dès l'interface liquide-liquide vers la phase continue (aqueuse) de l'émulsion.

#### IV.7. Isothermes d'adsorption à la surface des gouttes d'huile

Dans cette partie du chapitre, nous exposons nos résultats et interprétations relatifs à l'adsorption du CPC à l'interface des gouttes d'émulsion d'huile de paraffine. La quantité de

tensioactif adsorbée sur les gouttes d'huile, ainsi que le taux de recouvrement ont été déterminés en suivant les calculs décrits au paragraphe II.3.13.

L'isotherme d'adsorption du CPC à la surface des gouttes d'huile de paraffine de taille moyenne de 1,5  $\mu\text{m}$  est présentée à la figure IV-11-A. L'adsorption augmente avec la concentration en tensioactif jusqu'à la CMC, soit 0,95 mM. Au-delà de cette concentration, nous remarquons l'apparition d'un palier, avec un taux de couverture de la surface proche de 1. En d'autres termes, l'adsorption du tensioactif à l'interface huile/eau augmente jusqu'à la formation d'une monocouche.

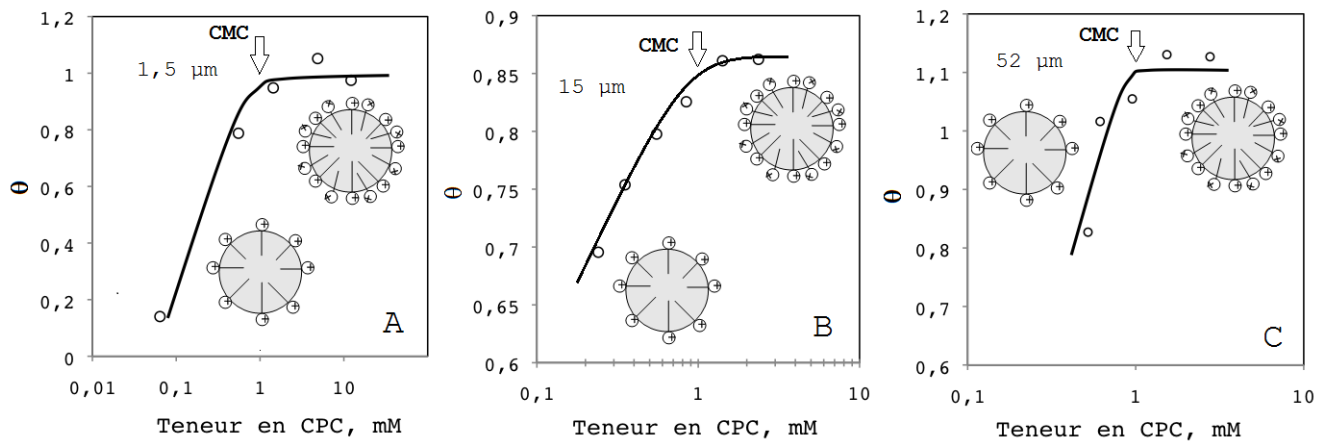


Figure IV-11. Isothermes d'adsorption du CPC sur des gouttes d'huile de vaseline.

A: Gouttes de 1,5  $\mu\text{m}$ ; B: Gouttes de 15  $\mu\text{m}$ ; C: Gouttes de 52  $\mu\text{m}$

La figure IV-11-B montre la variation du recouvrement de l'interface liquide-liquide dans le cas des émulsions à 15  $\mu\text{m}$  en fonction de la concentration en tensioactif dans la phase continue et à l'équilibre. Dans les conditions de l'expérience, il existe un bon accord entre l'isotherme d'adsorption du tensioactif et l'évolution du degré de recouvrement avec la concentration. Nous pouvons donc dire que le degré de recouvrement de l'interface liquide augmente avec la concentration du tensioactif. Nous remarquons que l'apparition d'un plateau à partir de la CMC correspond bien à la formation d'une monocouche de tensioactif.

Finalement, nous observons la même tendance d'adsorption pour les émulsions de tailles de gouttes de 52  $\mu\text{m}$  (voir figure IV-11-C). De la même façon que pour les autres émulsions, le recouvrement augmente progressivement avec la concentration de CPC à l'équilibre jusqu'à la formation d'une monocouche, ce qui se rencontre dans tous les cas à la CMC.

## IV.8. Conclusions

Nous avons étudié dans ce chapitre, les phénomènes d'adsorption se produisant aux deux interfaces: le premier à la surface liquide-solide du système sable de Fontainebleau et solution de CPC, et le deuxième à l'interface liquide-liquide des émulsions. Pour le premier système, nous avons déterminé que les cinétiques d'adsorption et désorption du CPC sur le sable, et du sable vers la solution respectivement, sont très rapides. 80% de l'adsorption a lieu en 11 min, tandis que la désorption est pratiquement instantanée.

Au niveau de la désorption du CPC de l'interface liquide-liquide vers la solution, nous avons constaté qu'il s'agit d'un processus beaucoup plus lent, ce qui confirme les résultats du travail de Castillo et collaborateurs réalisés sur le bitume [9]. En effet, 80% de la désorption a lieu en 500 min (environ 50 fois moins rapide que le processus d'adsorption du CPC sur le sable).

L'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau montre qu'à partir d'une teneur de solution résiduelle égale à 0,01 mM, il y a formation d'une monocouche de tensioactif sur la surface minérale. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption du CPC sur l'huile de vaseline (à l'interface liquide-liquide), montrent la formation d'une monocouche de tensioactif à partir d'une concentration résiduelle en tensioactif correspondant à la CMC.

Enfin, nous avons pu étudier l'effet de l'hydrophobisation du sable de Fontainebleau sur le comportement rhéologique d'un mélange composé sable/huile de vaseline. Les résultats montrent que la viscosité diminue en fonction du niveau d'hydrophobisation de la surface minérale. Ceci peut être lié à l'adhésivité entre les grains de sable et la paraffine liquide.

#### IV.9. Références du Chapitre IV

1. Rajesh, P.: Parenteral Suspensions: An overview. *International Journal of Current Oharmaceutical Research*. 2, 4–13 (2010).
2. Zhu, W., Wong, T.: The transition from brittle faulting to cataclastic flow: Permeability evolution. *J. Geophys. Res.* 102, PP. 3027–3041.
3. Zhu, W., Wong, T.: Network modeling of the evolution of permeability and dilatancy in compact rock. *J. Geophys. Res.* 104, PP. 2963–2971.
4. Kalb, G.W., Curry, R.B.: Determination of surface area by surfactant adsorption in aqueous suspension-I. Dodecylamine hydrochloride. *Clays and Clay Minerals*. 17, 47–57 (1969).
5. Papirer, E.: *Adsorption on Silica Surfaces*. CRC Press (2000).
6. Fan, A., Somasundaran, P., Turro, N.J.: Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina. *Langmuir*. 13, 506–510 (1997).
7. Atkin, R., Craig, V.S.J., Wanless, E.J., Biggs, S.: Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 103, 219–304 (2003).
8. Tadros, T.F.: *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH (2010).
9. Castillo-Cotrino, P.: Contribution de l'Adsorption de Tensioactifs Cationiques à la Stabilité des Emulsions de Bitume et à leur Hétérofloculation sur la Quartzite. Université de Pau et des Pays de L'Adour, Pau (1989).



**Chapitre V.**  
**Hétérofloculation d'une émulsion cationique  
stabilisée par le Chlorure de  
Cetylpyridinium sur le sable de  
Fontainebleau**

## **Chapitre V. Hétérofloculation d'une émulsion cationique stabilisée par le Cetylpyridinium sur le sable de Fontainebleau**

La première partie du chapitre est consacrée à la recherche des conditions opératoires permettant d'étudier l'hétérofloculation des émulsions préparées avec le CPC, en ajoutant du sable de Fontainebleau.

Dans la seconde partie, nous suivons l'hétérofloculation au travers de l'évolution du comportement visqueux et de la granulométrie des émulsions pendant l'addition de sable. Nous étudierons des émulsions présentant plusieurs tailles de gouttes et nous suivrons aussi la teneur en tensioactif dans la phase aqueuse pendant la rupture des émulsions de 15  $\mu\text{m}$  et 52  $\mu\text{m}$ .

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous discuterons les conditions les plus favorables à la rupture des émulsions et à la bonne adhésivité de l'huile de vaseline sur la surface solide du sable. Ensuite, nous proposerons un modèle décrivant les étapes du processus d'hétérofloculation des émulsions cationiques au contact avec du sable de Fontainebleau.

### **V.1. Expériences préliminaires**

Si la rupture des émulsions de bitume au contact de granulats est largement utilisée, le processus d'hétérofloculation est très peu étudié d'un point de vue fondamental. De plus, le suivi expérimental de cette rupture n'est pas décrit dans la littérature. Nous avons fait le choix de suivre l'évolution du comportement rhéologique de l'émulsion au fur et à mesure de l'addition du sable. Cette approche n'étant pas conventionnelle, il nous a fallu mettre au point les conditions expérimentales de notre étude. D'un part, nous avons eu recours à la rhéologie systémique pour suivre le système émulsion plus sable, puis à une géométrie Couette pour caractériser l'émulsion résiduelle après séparation de phase. Ces expériences préliminaires ont été réalisées avec les émulsions préparées à une concentration de CPC de 6 mM, et présentant une taille moyenne de gouttes de 15  $\mu\text{m}$ .

Pour une première approche de la mesure de la viscosité du système en continu, nous avons eu recours à une géométrie hélicoïdale à plusieurs pales, (voir figure V-1). La viscosité croît proportionnellement avec l'addition du sable jusqu'à l'apparition d'une brutale augmentation, ce point correspondant à la rupture complète de l'émulsion (figure V-2). Ceci a été vérifié visuellement par la séparation complète des phases.



Figure V-1. Géométrie 1: Agitateur hélicoïdal à plusieurs pales.

Effectivement, dès l'addition de la première quantité de granulat, des transferts moléculaires commencent à produire l'hétérofloculation de l'émulsion. Cependant, ces mesures rhéologiques ne peuvent pas détecter directement les phénomènes qui ont lieu tout au long de la rupture de l'émulsion, tels que l'adsorption du tensioactif sur le granulat ou bien l'adhésion entre le solide et l'huile. En effet, l'addition des particules solides dans une émulsion implique certainement l'augmentation de la viscosité du système. Cette limitation nous impose de changer la géométrie de mesure qui nous sert aussi d'outil de mélange du système, de façon à pouvoir mesurer la viscosité de l'émulsion résiduelle tout au long des additions de sable.

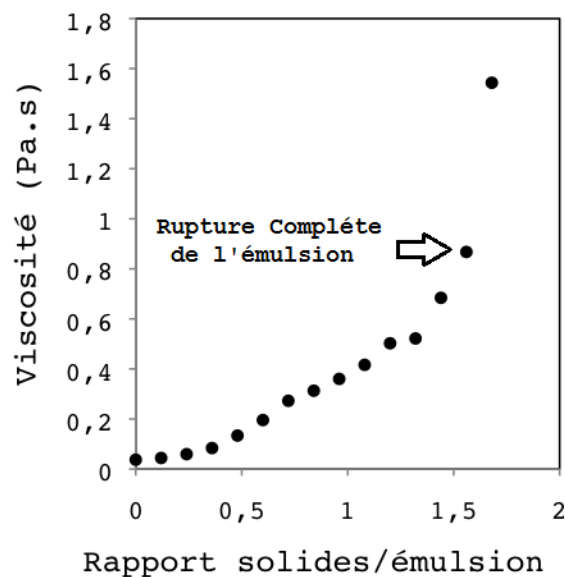


Figure V-2. Addition continue des solides. Viscosité mesurée avec la géométrie hélicoïdale à plusieurs pales (géométrie 1).

Nous avons donc eu recours à une deuxième géométrie, cette fois-ci à quatre pales (voir figure V-3A). Toutes les mesures réalisées avec cette géométrie ont été faites en plongeant

complètement les pales juste en dessous du niveau de l'émulsion résiduelle, c'est-à-dire, qu'à chaque addition de sable, nous adaptons la géométrie afin d'éviter les interférences sur les mesures. De cette manière, le sable ayant interagi avec l'émulsion sédimente au fond de la cuve et n'intervient plus dans les mesures, (voir figure V-3B).

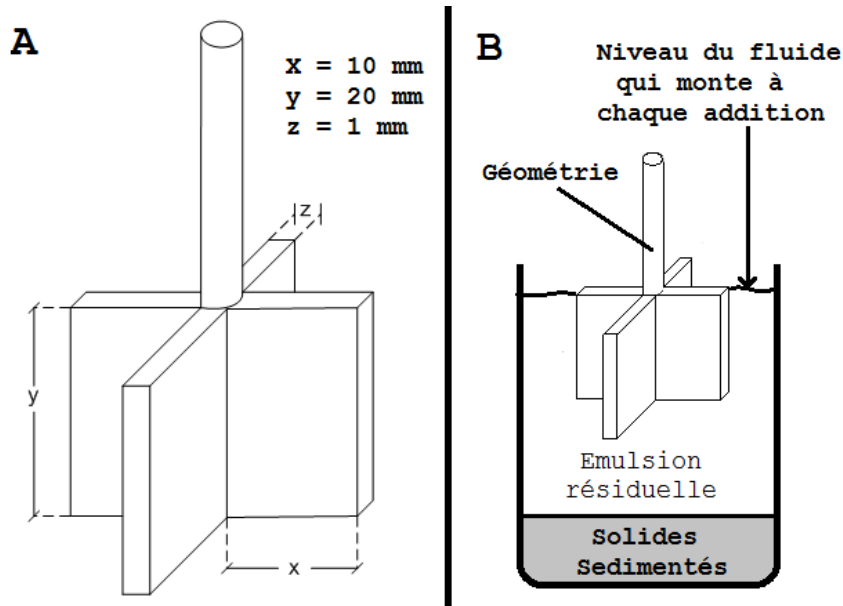


Figure V-3. A: Géométrie 2: Agitateur à 4 pales.

B: Étalonnage du système.

Sur la figure V-4, nous observons l'évolution de la viscosité avec l'addition de sable. Cette viscosité dite "viscosité locale" de l'émulsion nous permet de mieux comprendre le comportement de l'émulsion en interaction avec les solides. Nous remarquons une augmentation progressive de la viscosité, puis une baisse lorsque le rapport massique solides/émulsion atteint environ 1. Ceci peut être lié à la sédimentation soudaine des floccs composés par des particules solides mouillées par l'huile. Aussi, la viscosité augmente tant que les solides interagissent avec les gouttes d'huile de l'émulsion, l'hétérofloculation commence et l'huile adhère à la surface minérale des particules. Celles-ci s'attirent et forment des floccs. Les floccs grandissent progressivement jusqu'à ce qu'ils sédimentent. Puis, la viscosité continue d'augmenter compte tenu des nouveaux solides qui sont ajoutés. En dernière étape, un changement important de la viscosité indique la rupture finale de l'émulsion, ce qui a également été vérifié visuellement.

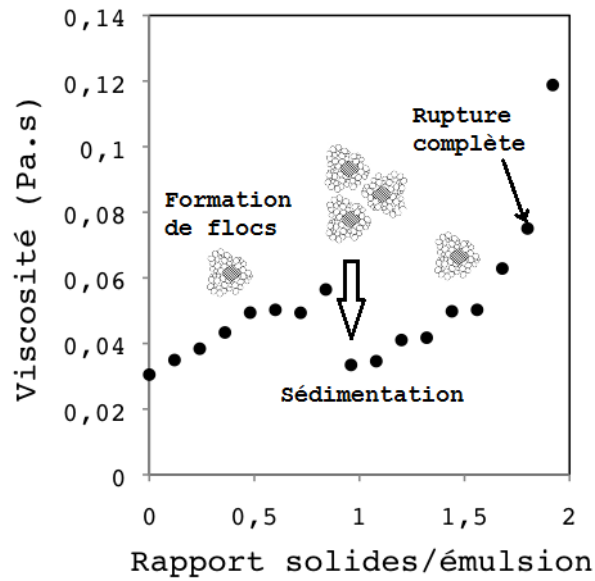


Figure V-4. Addition continue des solides. Viscosité mesurée avec une géométrie à 4 pales (géométrie 2).

Une troisième géométrie avec des pales plus petites a été utilisée afin de valider ce comportement, en suivant la même méthodologie que dans les cas précédents, les dimensions sont spécifiées sur la figure V-5.

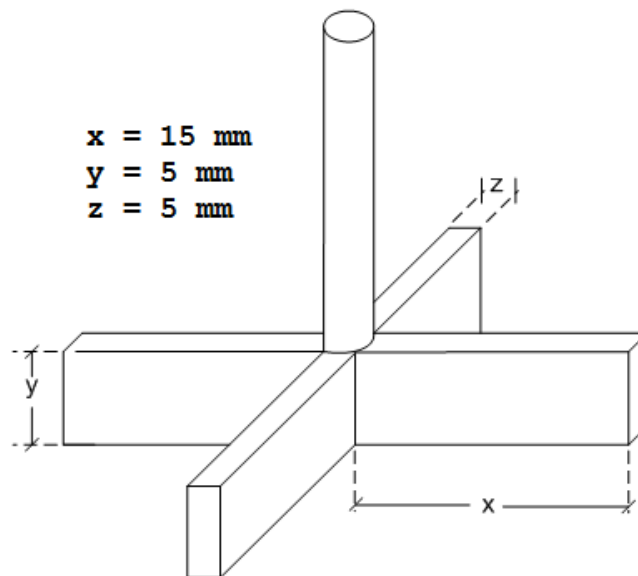


Figure V-5. Géométrie 3: Agitateur à 4 pales.

Sur la figure V-6, nous observons à nouveau une augmentation progressive du comportement visqueux de l'émulsion. Cette fois l'accroissement est bien plus remarquable et se produit jusqu'à l'obtention d'un rapport solide/émulsion légèrement supérieur à 1. Puis la chute de viscosité est importante. Ce comportement peut être expliqué de la même manière que dans le cas précédent par la formation de floccs qui sédimentent. L'utilisation de cette géométrie est plus adaptée car elle permet d'apprécier plus clairement le moment où la sédimentation des floccs se produit.

Le suivi rhéologique en continu du processus d'hétérofloculation des émulsions cationiques, permet de déterminer la masse de solides nécessaire pour la déstabilisation complète de l'émulsion. L'utilisation d'une géométrie adaptée permet d'identifier, au travers de la viscosité locale des émulsions résiduelles, le moment où la sédimentation a lieu. Cependant, cette méthodologie ne nous fournit pas suffisamment de données pour bien comprendre les phénomènes ayant lieu tout au long de la rupture de l'émulsion. C'est la raison pour laquelle nous avons eu recours à une deuxième méthode.

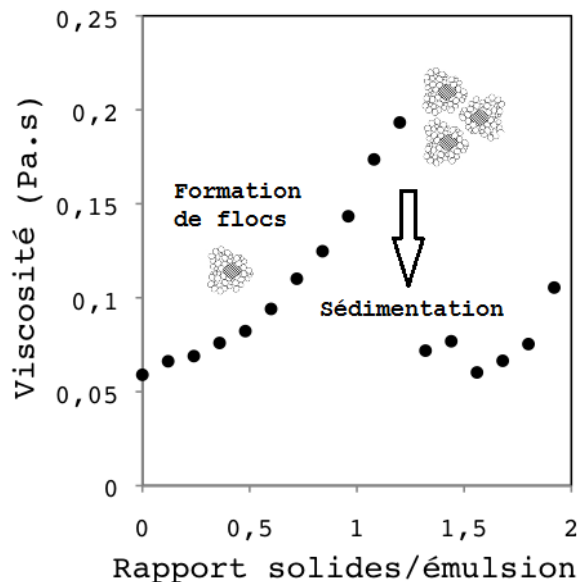


Figure V-6. Addition continue des solides. Viscosité mesurée avec une géométrie à 4 pales (géométrie 3).

## V.2. Hétérofloculation des émulsions: Suivi rhéologique, granulométrique et de la teneur en tensioactif dans la phase continue de l'émulsion.

La méthodologie suivie a été décrite dans le chapitre II (paragraphe II.3.8). Il s'agit de l'addition de différentes quantités déterminées de sable sur 20 g d'émulsion, pour atteindre différents rapports solides/émulsion, puis de mesurer le comportement rhéologique des émulsions résiduelles uniquement puisque les grains de sable n'interfèrent pas dans les mesures. De plus, des mesures granulométriques, ainsi que la quantification du tensioactif dans la phase aqueuse de chaque émulsion, peuvent être réalisées en disposant d'un volume d'échantillon suffisant pour chaque rapport solides/émulsion. Par conséquent, nous avons utilisé cette méthodologie pour une approche plus précise du processus d'hétérofloculation des émulsions avec l'addition de sable de Fontainebleau.

Ces résultats sont présentés sous la forme d'une publication dont les principaux résultats sont résumés ci dessous.

### V.2.1. Résumé de la Publication.

Nous avons étudié des émulsions huile de paraffine dans eau, à 60% de phase dispersée, présentant trois tailles moyennes de gouttes: celles de 15  $\mu\text{m}$ , 52  $\mu\text{m}$  et d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ . Toutes les émulsions, présentent un comportement rhéofluidifiant classique d'émulsions

INPL-ENSIC-LRGP-GEMICO

concentrées. Le système composé du sable de Fontainebleau et de l'émulsion (avec des rapports massiques solides/émulsion variables) est agité pendant 60 minutes, puis laissé au repos pendant deux heures. Toutes les phases ont été séparées après la sédimentation complète du sable.

Évolution de la rhéologie des émulsions résiduelles de 15  $\mu\text{m}$  et 52  $\mu\text{m}$  pendant l'hétérofloculation.

Pour les émulsions de 15  $\mu\text{m}$ , les résultats montrent que la viscosité des émulsions résiduelles diminue avec l'addition de granulat à tel point que le comportement visqueux des émulsions ayant un rapport sable/émulsion de 0,8 est quasi Newtonien.

Dans une première étape, il y a interaction électrostatique entre la surface du sable et le tensioactif en solution. La teneur en CPC diminue jusqu'à 0,46 mM, puis ne varie plus, quelle que soit la quantité de sable. Cette concentration est donc considérée comme la concentration finale en tensioactif de la phase continue, indiquant qu'il n'y a plus d'adsorption de CPC sur le sable.

De plus pour ces émulsions, ni la taille moyenne de gouttes de l'émulsion résiduelle, ni la distribution n'évoluent avec l'addition de sable. En considérant qu'il n'y a pas de perte d'eau pendant le processus, nous pouvons affirmer que la diminution de la viscosité est due exclusivement à la diminution du nombre de gouttes (phase dispersée) dans les émulsions résiduelles. En général, la diminution de la phase dispersée implique non seulement la diminution du comportement visqueux des émulsions (ce qui peut être remarqué plus facilement à cisaillement faible), mais aussi la disparition du comportement non-Newtonien.

Dans le cas des émulsions de taille moyenne de gouttes de 52  $\mu\text{m}$ , la concentration initiale de CPC dans la phase aqueuse est plus importante que pour les émulsions de 15  $\mu\text{m}$  (2,1 mM). En effet ces émulsions ont été préparées avec la même teneur en tensioactif initiale mais elles présentent une aire interfaciale eau/huile bien plus faible. Cette concentration diminue proportionnellement avec l'addition de sable due à l'hydrophobisation du granulat. En sachant que la concentration initiale de CPC est nettement supérieure à la CMC, le système requiert un rapport sable/émulsion beaucoup plus important que dans le cas précédent pour que la concentration en tensioactif atteigne une valeur inférieure à la CMC.

Le comportement rhéologique des émulsions à 52  $\mu\text{m}$  n'évolue que lorsque le rapport sable/émulsion atteint une valeur de 0,8. Dans ce dernier cas, la concentration en CPC dans la phase continue correspond à une valeur de 0,58 mM (inférieure à la CMC). Nous suggérons donc que l'hétérofloculation commence toujours quand la concentration de la phase continue atteint une valeur de concentration dite critique. Compte tenu que pour les deux émulsions (15  $\mu\text{m}$  et 52  $\mu\text{m}$ ), la distribution et la taille de gouttes n'évoluent pas pendant l'addition de sable, nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas coalescence des gouttes d'huile au sein de

l'émulsion mais adsorption directe des gouttes sur la surface solide du minéral. La rupture des émulsions se produit donc à la surface des granulats.

#### Evolution de la rhéologie des émulsions de 1,5 $\mu\text{m}$ pendant l'hétérofloculation.

Des émulsions présentant des gouttes à 1,5  $\mu\text{m}$ , ont été préparées en utilisant des quantités plus importantes de tensioactif (6, 15 et 30 mM de CPC dans la phase aqueuse avant l'émulsification). Ces émulsions ont été préparées par sonication et microfluidisation.

Les émulsions préparées à 6 mM de CPC présentent une diminution très importante de la viscosité avec l'addition de sable. La rupture commence dès le premier ajout de solides et continue tout au long des additions suivantes. L'émulsion est presque entièrement déstabilisée pour un rapport solides/émulsion égal à 0,8. Le comportement visqueux de l'émulsion est alors Newtonien. Cependant, en observant le système final, nous remarquons que l'adhésivité entre le sable et l'huile n'est pas suffisante, les deux phases restent séparées (l'huile en haut, et le sable au fond du récipient).

Un comportement similaire se produit pour l'émulsion préparée à une concentration de 15 mM de CPC. Dans ce cas, la diminution de la viscosité est beaucoup moins importante pour les rapports solides/émulsion faibles. L'émulsion finale résiduelle montre un léger comportement Newtonien. Néanmoins, nous remarquons également la présence d'huile libre à la surface indiquant que l'adhésivité entre l'huile et le sable n'est pas optimale.

L'émulsion préparée à la teneur en tensioactif la plus élevée (30 mM), ne montre quasiment pas d'évolution de son comportement à des rapports solides/émulsion faibles (entre 0,2 et 0,8). Il faut atteindre une valeur égale à 1,6, pour que la viscosité de l'émulsion résiduelle diminue considérablement, tout en gardant ses propriétés non Newtoniennes. Il n'y a pas d'huile libre observée en haut du récipient pour tous les rapports solides/émulsion étudiés, ce qui confirme la bonne adhésivité entre les phases.

En effet, nous avons pu constater qu'une bonne adhésivité entre l'huile et le sable n'a lieu qu'à condition que la surface solide initialement hydrophile, devienne hydrophobe. En réalité, l'hydrophobisation complète des solides est possible au-dessus d'une concentration en tensioactif de 0,01 mM comme cela a été montré par l'isotherme d'adsorption (chapitre IV). Si la teneur en tensioactif n'est pas suffisante, la faible hydrophobisation du sable ne permet l'adhésion entre ce dernier et l'huile. La déstabilisation des gouttes au contact avec la surface solide hydrophile se produit mais l'huile ne reste pas collée à la surface minérale.

#### **Validation de la méthodologie suivie.**

Différentes expériences ont été réalisées afin de valider la méthodologie de notre étude. Nous avons ainsi montré que le système d'agitation qui permet par la suite de favoriser le contact sable/émulsion ne déstabilise pas l'émulsion.

Nos résultats indiquent également qu'une durée d'agitation de 1 heure est suffisante pour assurer que l'équilibre et le transfert de matière entre l'émulsion et le sable puisse se faire, quel que soit le rapport massique émulsion/sable.

Finalement, des expériences supplémentaires nous permettent d'affirmer que si le sable est préalablement hydrophobisé, il n'y aura aucune déstabilisation des émulsions. Ceci implique que les émulsions se déstabilisent grâce aux transferts physicochimiques entre le solide et l'émulsion et non à cause des collisions entre les grains et les gouttes produites par l'agitation mécanique.

V.2.2. Publication soumise dans le journal "Industrial & Engineering Chemistry Research".

# Heteroflocculation of a Cationic Oil-in-Water Emulsion resulting from Fontainebleau's Sandstone Powder Addition and its Implication with Asphalt Emulsion Break-up

*Ronald A. Mercado*<sup>1,2</sup>, *Véronique Sadtler*<sup>1</sup>, *Philippe Marchall*, *Lionel Choplin*<sup>1</sup>, *Jean L. Salager*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LRGP-GEMICO, Ecole National Supérieur des Industries Chimiques (ENSIC), Nancy, France

<sup>2</sup>Laboratorio FIRP, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida, Venezuela

Heteroflocculation of an Emulsion by Sand Addition

LRGP-GEMICO-ENSIC. 1, rue Grandville BP 20451. 54001 Nancy Cedex France.

Tel +33 (3)83 17 51 90. Fax +33 (3)83 32 29 75

ronald.mercado@ensic.inpl-nancy.fr

## ABSTRACT

The use of asphalt emulsions for road fabrication is rapidly gaining in importance mainly due to energy savings, less environmental impact and better properties of the final product. However, the formulation of these emulsions still requires a better understanding, particularly concerning their breaking phenomena.

When a cationic model emulsion is contacted with a solid having a negative-charged surface, physicochemical driving forces result in the emulsion destabilization. As a consequence, a viscosity reduction of the remaining emulsion is observed, as well as the emulsion break-up through a heteroflocculation mechanism provided the solid surface is large enough. Emulsion systems at equilibrium, containing Cetylpyridinium Chloride (CPC), paraffin oil and Fontainebleau's sandstone powder and having different droplet sizes are studied.

The results show that the dispersed oil fraction decreases after each addition of sandstone aliquots, and this depends on the concentration of CPC in the continuous phase of the emulsion. As the droplet size and distribution remain constant during the process, it is assumed that the emulsion heteroflocculation is the result of direct oil droplets adhesion on the sand surface, followed by their coalescence around the sand particles.

**KEYWORDS.** Heteroflocculation, Rheology, Cationic Emulsion, CPC, Adhesion, Sandstone.

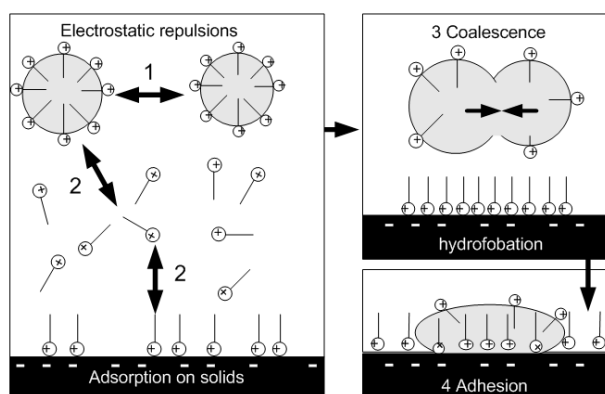
## 1. Introduction

An asphalt emulsion is a system composed by fine asphalt dispersed drops in water and stabilized by an emulsifying agent. This system can be stable or not depending on some

formulation variables and on storage conditions. The asphalt emulsions were originally developed to solve construction difficulties related to the use of hot asphalts, as

well as for more specific applications, for instance the stabilization of sands<sup>1</sup>. Today, almost 10 MT of asphalt emulsion is annually produced worldwide<sup>2</sup>, and this quantity will continue to increase. This is firstly due to the better adhesion between asphalt and binder, thanks to the change of the solid surface wettability from hydrophilic to hydrophobic, and secondly because of the minor environment impact compared with traditional technologies. Beyond the typical road pavement application, lastly, they can be used in many other specific fields like stabilization of galvanic sludges<sup>3</sup>, stabilization of munitions destruction waste<sup>4</sup> or coating of radioactive steam<sup>2</sup>.

Some mechanisms have been proposed to explain the break-up phenomena of asphalt emulsions through the contact with mineral aggregates<sup>5</sup>. One of these mechanisms concerns the surfactant adsorption on the solid surface followed by the droplets coalescence produced by the reduction of the overall electric repulsion and further adhesion on the hydrophobated mineral surface (Fig. 1).

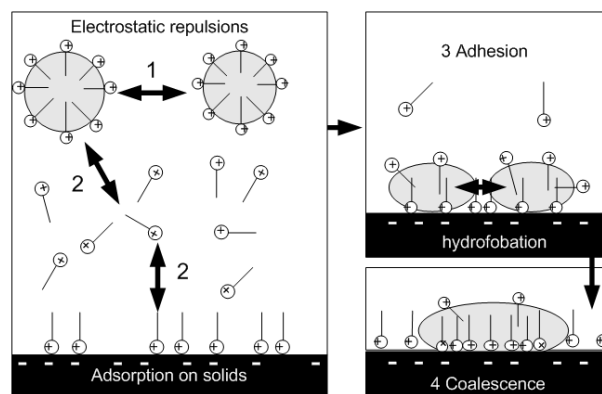


**Figure 1.** Mechanism of surfactant desorption and further droplets coalescence

However, if the desorption kinetics of the surfactant from the interface is a slow process compared with the surfactant adsorption kinetics onto the solid surface<sup>6</sup>, the direct droplet adhesion on the mineral surface could be the predominant mechanism (Fig. 2).

Nevertheless, these theories have not been entirely verified.

This work aims to study a model emulsion in the presence of a mineral surface in order to elucidate the mechanism taking place during the heterofloculation process. For this purpose, we have chosen a viscous paraffin oil-in-water emulsion, stabilized by a cationic surfactant, the cetylpyridinium chloride. The choice of a cationic surfactant was dictated by the fact that in most road pavement applications, solids have negatively charged surfaces. We have followed-up the evolution of characteristic parameters such as viscosity, mean droplet size and distribution, and surfactant concentration in the continuous phase during the addition of a mineral aggregate, the Fontainebleau's sandstone.



**Figure 2.** Mechanism of direct droplets adsorption on mineral surface.

## 2. Experimental Procedures

### 2.1. Materials

Paraffin oil (provided by VWR International) was used as the dispersed phase for emulsion fabrication; its viscosity at 30 °C was 20 mPa.s and its boiling point rank was reported between 300 – 500 °C by the same provider. The cetylpyridinium chloride (CPC) of 98% purity (supplied by Sigma-Aldrich) was used as emulsifier. This surfactant has a reported critical micellar concentration (CMC) in water

of  $0.95 \text{ mM}^7$  at  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . We have verified this value by conductimetry mesures.

Fontainebleau's sandstone (provided by Grosseron) has a monominerallic (up to 99 % quartz), well rounded and well sorted/homogeneous grain size<sup>8</sup>. Some experiments have shown that its isoelectric point is attained below a 3.8 pH value<sup>9</sup>, and we have determined its surface area (BET) at  $0.1402 \text{ m}^2/\text{g}$ . Its average particle diameter was measured to be about  $200 \text{ }\mu\text{m}$ , with a monomodal size distribution. The sand was washed several times with distilled water and dried for further use.

## 2.2. Emulsification process and formulation of the cationic emulsions

Paraffin oil, distilled water and CPC were used as dispersed phase, continuous phase and surfactant respectively. A final 40/60 Water/Oil Ratio (WOR) was established for all emulsions. An IKA ultra-turrax® tool was used for the fabrication of  $15 \text{ }\mu\text{m}$  and  $52 \text{ }\mu\text{m}$  mean droplet size emulsions.

The  $15 \text{ }\mu\text{m}$ -emulsions were obtained by the emulsification of a 25/75 WOR at 24000 rpm and  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  during 3 minutes. This emulsion was further diluted to the value of 40/60 WOR (this will be a value of reference for all emulsion used in this work). On the other hand, emulsions of  $52 \text{ }\mu\text{m}$  were prepared following the same procedure but using a lower dispersion speed (15000 rpm) during 3 minutes at a constant temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperature was kept constant using a thermostatic bath, and a pH value of 6.5 was measured in all emulsions. Both  $15 \text{ }\mu\text{m}$  and  $52 \text{ }\mu\text{m}$ -emulsions were prepared incorporating the same CPC quantity.

Otherwise,  $1,7 \text{ }\mu\text{m}$ -emulsions were prepared directly with a 40/60 WOR using a Bioblock Scientific Sonication System (model 600W).

INPL-ENSIC-LRGP-GEMICO

The output power was set in 15 W and emulsification was made in several 120 seconds cycles. The surfactant concentration in the aqueous phase was set in 6 mM before emulsification.

Finally,  $1,2$  and  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ -emulsions were prepared using a high-pressure microfluidization system (Watts Fluidair, model B-12-04DJM3). Surfactant concentrations were set to 15 mM and 30 mM respectively.

## 2.3. Droplet size and rheological measurements.

The emulsion droplet size and its distribution were determined by a laser light scattering equipment (Malvern Mastersizer 2000). Rheological data were obtained using a Fluids Rheometer (Rheometrics RSF II, now TA Instruments), equipped with several measurement cells. A double wall Couette (dwc) geometry was used for emulsion characterization, and a specific helicoidal multi-vane geometry (Fig. 3), for mixing and monitoring the rheological behavior of emulsion during the addition of solids, using the Couette analogy methodology<sup>10</sup>. This geometry was used in order to ensure a good dispersion of solid particles and an efficient mixing.



**Figure 3.** Special helicoidally multi-vane geometry

## 2.4. Surfactant concentration in aqueous solution.

The CPC concentration was estimated through spectrometry measurement using a Varian INC spectrometer (model Cary® 50 UV-Vis), at the wavelength of the maximum absorbance for CPC, i.e. at 259 nm.

### 2.5. Adsorption kinetics and isotherm of surfactant on sand

To study the adsorption kinetics of CPC on Fontainebleau's sandstone, a surfactant solution was mixed with powdered sand in a glass recipient during several hours. A Stuart Scientific roller agitation system (SRT1) was used to improve the system homogenization at 35 rpm. The isotherm data were obtained using the same protocol taking samples after an equilibration time of 24 hours. Every sample was composed by solids and solution at a constant 1/10 mass ratio. The adsorbed surfactant amount was deduced from mass balances. In all cases, temperature was maintained constant at 30 °C.

### 2.6. Surfactant on paraffin oil desorption kinetics.

Desorption dynamics were studied following the evolution of surfactant concentration in the continuous phase after emulsion dilution with distilled water, maintaining temperature constant at 30°C. A magnetic agitator was used for homogenization. All samples were taken and filtered using a syringe filtration system. Filters, provided by Fisher Scientific, are of the PVDF sterile membrane type, with a pore size and filter diameter of 0.45 µm and 33 mm respectively.

### 2.7. Flocculation procedure and validation of the methodology.

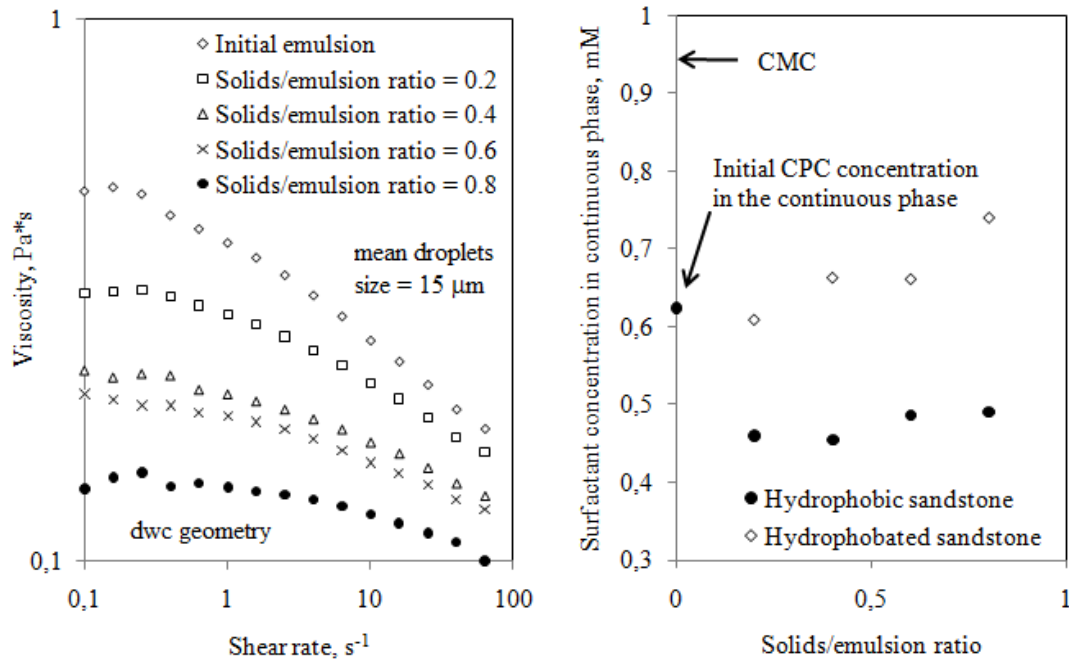
Several Fontainebleau's sand aliquots were added separately to 20 grams of emulsion.

Each solid/emulsion mixture (0.2, 0.4, 0.6 and 0.8) was mixed at 50 s<sup>-1</sup> by a four-paddles rotating vane during 60 minutes. Mixing resulted in a multiphase system composed usually by sedimented solids (on the bottom), the remaining emulsion (in the middle) and sometimes free paraffin oil (on the top). The remaining emulsion was collected and rheological measurements were made using a double wall Couette geometry. This geometry has been carefully selected because of its effectiveness to avoid creaming at low shear stress values. In order to validate the heteroflocculation methodology, an experience to study the impact of solid-particles drops collisions on the system evolution was carried out. The Fontainebleau's sandstone was hydrophobated by contact with a CPC solution during 2 hours in a glass recipient. This specific time and the concentration of 1mM were selectively chosen to ensure a total hydrophobation of the mineral surface; arguments for this choice will be presented in section 3.4. The solid/solution mass ratio was established at 1/10 according to the adsorption isotherm methodology. The solid was dried and added up to emulsions according to the same protocol as described before.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Rheological and droplets evolution during the heteroflocculation of 15 µm and 52 µm droplet size emulsions.

A 15 µm droplet size emulsion was prepared and rheologically characterized. The viscosity decreases as the shear rate increases (Fig. 4A). In other words, the emulsion exhibits a classical pseudoplastic behavior <sup>2</sup>.

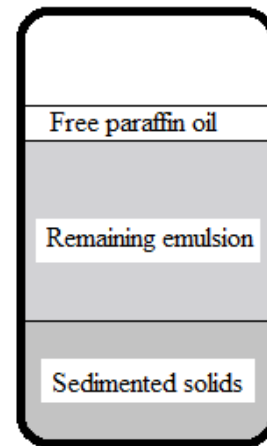


**Figure 4.** Heteroflocculation of a 15  $\mu\text{m}$  mean droplets size emulsion. A: Viscosity evolution with solids addition; B: CPC evolution in the continuous phase with solids addition

The different sandstone/emulsion mixtures (mass ratios from 0.2 to 0.8) were agitated during 60 minutes and then left at rest during 2 hours. After sedimentation, all phases (oil, remaining emulsion and sand, see Fig 5) were entirely and carefully separated. Figure 4A indicates that the remaining emulsion viscosity decreases with the increase of the solids/emulsion ratio, down to a quasi-Newtonian behavior for the highest value.

The initial 0.64 mM free CPC concentration in the continuous phase is indicated in figure 4B. This concentration is below to the CMC, but high enough to assume that this emulsion is stable thanks to the resulting electrical repulsions among the drops. Nevertheless, this concentration decreases after the first aliquot addition. We can suppose that, in a first step, the incorporated fresh sandstone adsorbs some of the surfactant present in the continuous phase of the emulsion. Then, the CPC concentration in the continuous phase remains almost unchanged when increasing the solid/emulsion mass ratio and is supposed to be the "final" concentration since

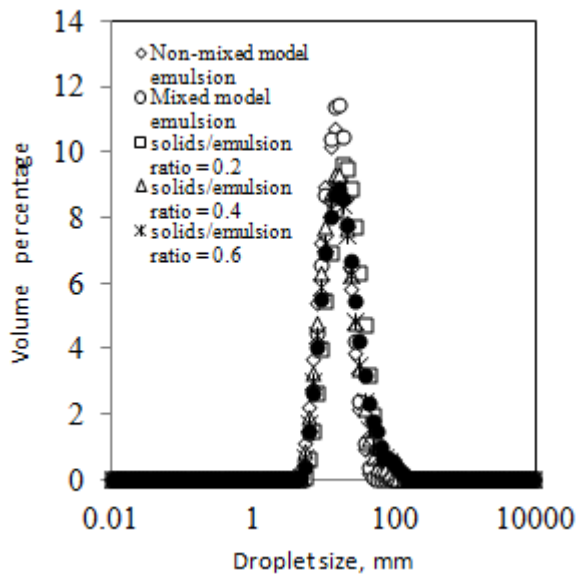
heteroflocculation takes place. This means that once this concentration is reached, no further adsorption of surfactant on solids surface is expected.



**Figure 5.** Separated phases after left 2 hours at rest.

The mean droplet size and distribution of the remaining emulsions were measured. Figure 6 results clearly indicate that both characteristics are not really altered. According to this and to the fact that there is no water removal during the process, the emulsion viscosity decrease is exclusively due to the diminution of the disperse phase concentration. Consequently, droplets are supposed to be attracted by the

hydrophobated solid surface, then to sediment to the bottom of the recipient and are therefore separated from the remaining emulsion. This results not only in a decrease of viscosity (better noticed at low shear rates), but also in the disappearance of the non-Newtonian behavior<sup>11</sup>. This process corresponds to phenomena exposed previously in figure 2.

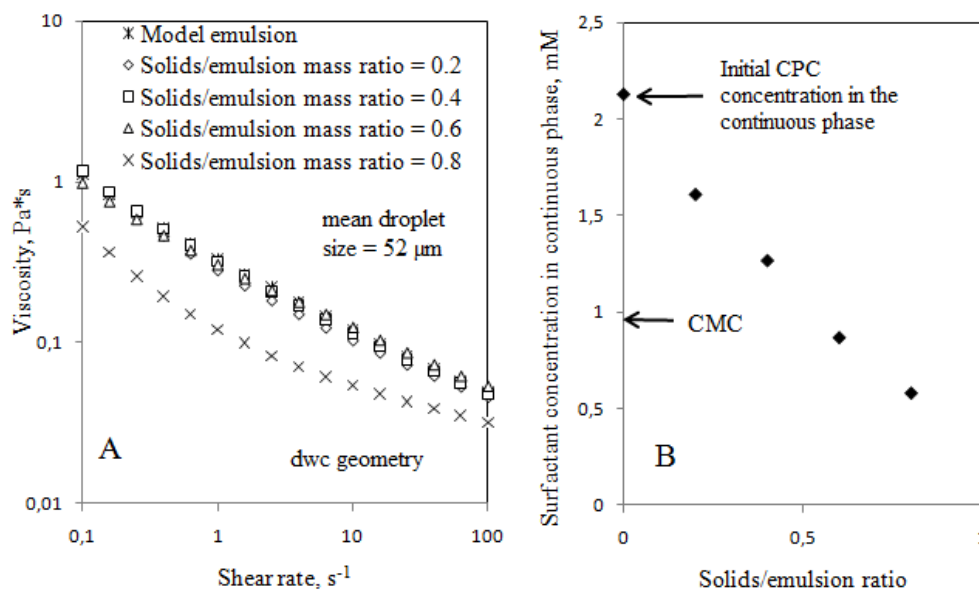


**Figure 6.** Evolution of the droplet size of the remaining emulsions after solids addition and mixing.

For the 52  $\mu\text{m}$ -emulsion, since the oil-water interface surface area is lower, a major initial

free CPC concentration in the continuous phase is found, see figure 7B. The CPC concentration decreases proportionally with sandstone addition due to fresh added solids hydrophobization. The initial free CPC concentration in the continuous phase is greater than the CMC and a larger solid/emulsion mass ratio is needed to reach a diminution of concentration under this value.

Figure 7A shows that the viscous behavior of the emulsion does not exhibit any significant change, except when a 0.8 solid/emulsion mass ratio has been reached. This corresponds to a CPC concentration of 0.58 mM, below the CMC. This suggests that heterofloculation starts only below a critical surfactant concentration, in other words, when solid-liquid surfactant coverage is appropriate for oil adhesion. Because, at the same time, the mean droplet size remains unchanged, it may be assumed that the direct adhesion of the droplet on the solid surface is the most probable phenomenon taking place.



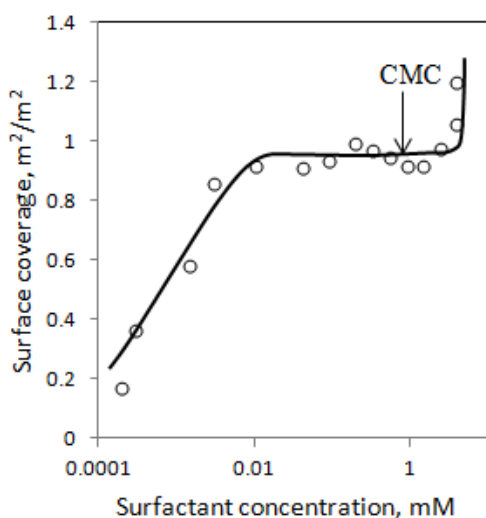
**Figure 7.** Heterofloculation of a 52 $\mu\text{m}$  mean droplets size emulsion. A: Viscosity evolution with solids addition; B: Evolution of CPC concentration in the continuous phase with solids addition

### 3.2. Adsorption of CPC on Fontainebleau's sandstone.

Sandstone surface may gain or lose a proton depending on the pH value of the aqueous phase. The powdered Fontainebleau sandstone has an isoelectric (IEP) point at a solution pH value of 2.449. Other authors have observed similar IEP for quartz sandstones in aqueous media<sup>12-14</sup>. At higher pH values, the sandstone surface is negatively charged, which is the case at pH 6.5, therefore the attraction between the surfactant and the solid surface becomes very significant.

The adsorption of CPC on powdered sandstone is studied for a better understanding of solid-oil adhesion.

Figure 8 exhibits clearly a progressive adsorption into the studied surfactant concentration range. The plateau indicates that a monolayer coverage of the surface is obtained and the solid surface can be considered totally hydrophobated beyond a concentration of 0,01 mM. Beyond the CMC, a steep increase in adsorption corresponds to the formation of a bilayer. When a second layer adsorbs on top of the first one, we can assume that the surface becomes hydrophilic again.



**Figure 8.** Adsorption isotherm of CPC on powdered Fontainebleau's sandstone at 30°C.

Compared with other cases of surfactant adsorption on solids<sup>15</sup>, the second layer seems to appear well above the CMC. This is probably a consequence of a very high adsorption driving force due to an elevated monolayer charge.

Comparing the initial and the final surfactant concentration in the continuous phase during the solids addition to the 15  $\mu\text{m}$  and 52  $\mu\text{m}$  emulsions, the heteroflocculation process appears to be concentration dependent. In fact, heteroflocculation never takes place when a bilayer coverage is supposed to exist on solid surface. Heteroflocculation starts to occur if the surfactant concentration in the continuous phase is lower than the CMC value. This is possible because of the total hydrophobation of the solids surface which is quite favorable to oil-sand attractions.

### 3.3. Rheological evolution during the heteroflocculation of about 1,5 $\mu\text{m}$ droplet size emulsions.

Emulsions with droplets size from 1,2 to 1,7  $\mu\text{m}$  were prepared increasing the surfactant concentration and using a sonication and high pressure microfluidization system as described in section 2.2. Their droplet sizes do not change during several weeks.

As seen in figure 9A, a dramatic change in viscous behavior is observed with the addition of solid particles at low 6 mM CPC concentration. We assume that heteroflocculation starts with the first solid aliquot addition. Even if emulsions are almost totally destabilized when a solid/emulsion ratio of 0.8 is reached (low viscous Newtonian behavior), it seems that adhesion between oil and solid is not strong. This can be deduced because an important quantity of free oil is observed at the top of the system after mixing. Effectively, adhesion is not guaranteed if solids

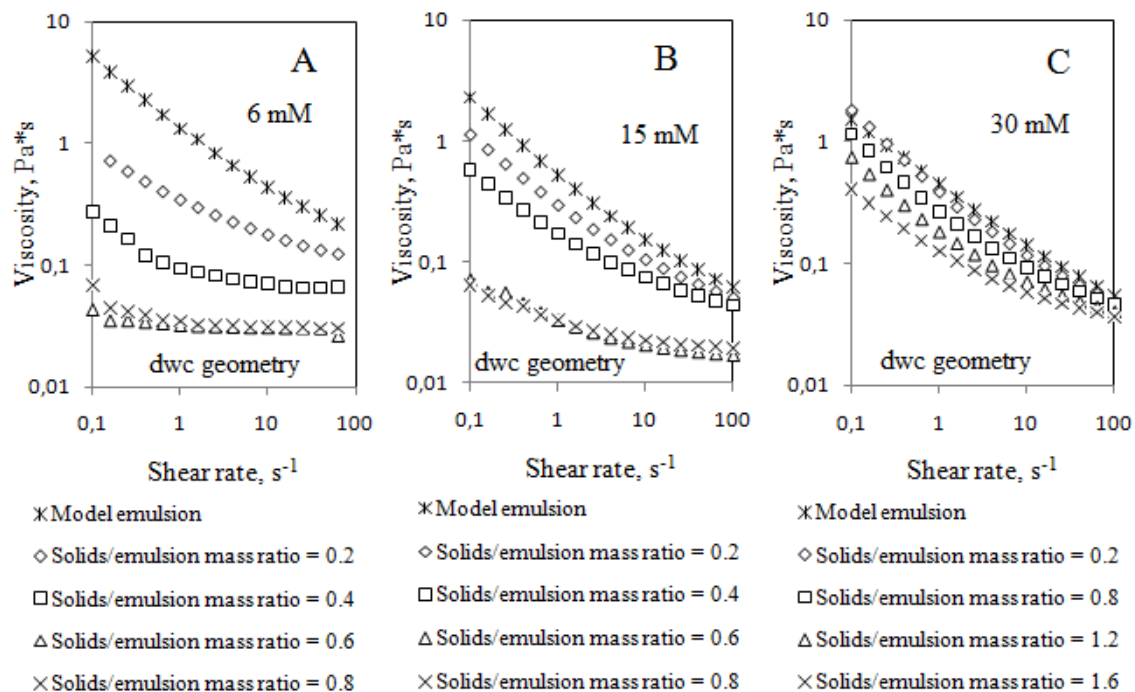
are not hydrophobated, the upward migration and further droplets coalescence occur instead of solids-oil adhesion and further sedimentation. This can be explained by the fact that essentially, all the surfactant molecules are used for stabilizing the small droplets of oil. A similar behavior is shown with the 1,5  $\mu\text{m}$ -emulsion prepared with a surfactant concentration of 15 mM (Fig. 9B). In this case, the change in viscous behavior during the first solid addition is less pronounced and the final remaining emulsion exhibits a slight non-Newtonian behavior. Even though, the presence of free oil is also clearly observed at the top of the system.

For the emulsion fabricated with the highest surfactant concentration (30 mM), the viscous behavior is hardly modified with first solid additions (Fig. 9C). Even when a solid/emulsion mass ratio equal to 1,6 is added,

the non-Newtonian character is maintained and no free oil is observed at the top of the system.

These results indicate that adhesion between solids and the paraffin oil depends on the surfactant concentration. Actually, the total hydrophobation of the solids surface is possible beyond a CPC concentration of 0,01 mM (Fig. 8). When the surfactant concentration is lower, there are no solid-oil attractions and adhesion does not take place as a consequence of these unfavorable conditions.

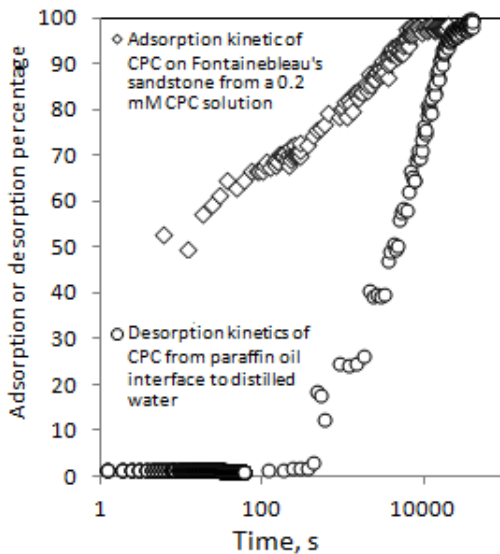
The droplet size evolution and distribution are also monitored after each mineral addition for all emulsions with different CPC concentration. In all cases, the droplet size diameter does not change and a monomodal distribution is always measured. This might suggest that a direct droplet adhesion on the sandstone surface is the dominating phenomenon in all studied cases.



**Figure 9.** Viscosity evolution of 1,5  $\mu\text{m}$  mean droplets size emulsions prepared with different CPC concentrations in the continuous phase. A: 6 mM; B: 15 mM; C: 30 mM

3.4. Kinetics of surfactant adsorption on powdered sandstone and surfactant desorption from liquid-liquid interface.

The CPC adsorption dynamics on the mineral surface from a 0.2 mM CPC solution and the CPC desorption dynamics from the liquid-liquid interface to distilled water were analyzed. The kinetics indicates that CPC adsorption on Fontainebleau's sandstone takes place much faster than CPC desorption from the paraffin oil interface to the continuous phase (Fig. 10). Similar results (not shown here) are obtained for both kinetics by changing the surfactant concentration (decreasing the CPC concentration for adsorption kinetics and increasing the CPC concentration in the continuous phase for desorption kinetics).



**Figure 10.** Adsorption kinetics of CPC on Fontainebleau's sandstone and desorption kinetics of CPC from paraffin oil interface

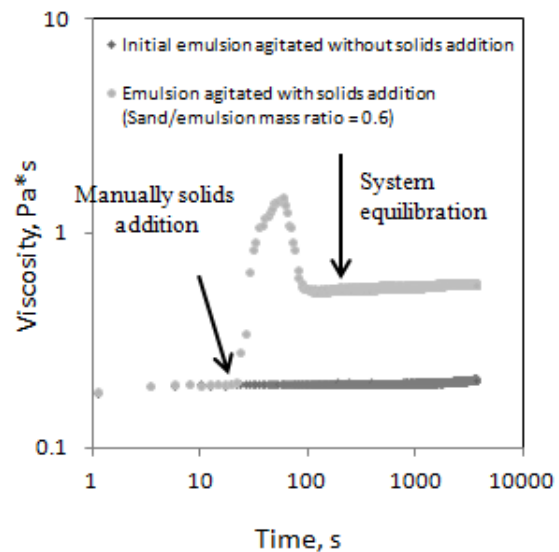
Therefore, in most cases, it may be assumed that adsorption is essentially instantaneous, at least when compared with the time scale of desorption from the paraffin oil interface to the continuous phase.

Finally, even if the adsorption kinetics of the surfactant onto the solid is a fast process, our results allow us to assume that the

heterofloculation occurs through the mechanism presented in figure 2.

3.5. Validation of the heterofloculation procedure.

In order to validate the proposed procedure, some parameters have been studied. The 15  $\mu\text{m}$ -emulsion was agitated using a special helicoidal multi-vane geometry (the same geometry used for mixing solids and emulsions). The rheological data were monitored using the Couette analogy and the viscosity was recorded against time at 50  $\text{s}^{-1}$  (Fig. 11). Agitation was found not to have a direct effect on model emulsion viscosity. The viscosity remains constant after 1 hour. The shear stress used is convenient for mixing and sample homogeneity, and at the same time prevents from emulsion creaming. In addition, droplet size and distribution are not influenced.

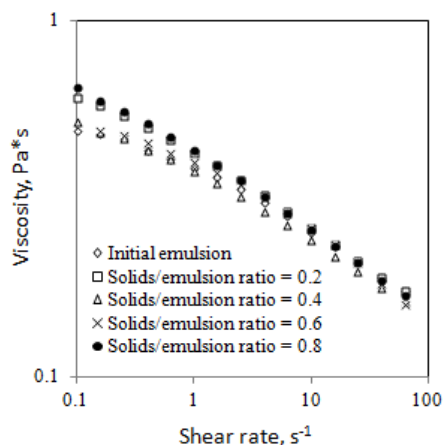


**Figure 11.** Mixing effect on a 15  $\mu\text{m}$  mean droplet size emulsion and its viscosity evolution with sand addition at 50  $\text{s}^{-1}$

The addition of solid particles to the emulsions has an instantaneous effect on the entire system viscosity<sup>16</sup>. This evolution may be noticed also in figure 11. It is important to mention that the measured viscosity is not the remaining emulsion viscosity but the viscosity of the multiphase system (free oil, remaining emulsion and solids-adhered oil). Thus, for this

study, an aliquot of powdered sandstone is manually added some seconds after mixing starts to get a mass ratio of 0.6 grams of solids per gram of emulsion. An overshoot in viscosity is observed with particle addition and equilibrium takes place after about 200 seconds. It is supposed that all material exchanges and physicochemical phenomena as hydrophobisation, adsorption, desorption and adhesion take place during this time. This behavior is similar for other solid/emulsion ratios (0,2; 0,4 and 0,8), thus a prudential mixing time of 3600 seconds is adequate to ensure that equilibrium is attained.

The adsorption isotherm (Fig. 8) allows an adequate choice of 1 mM CPC concentration to ensure a total hydrophobation of sandstone surface particles. Several aliquots of hydrophobated solids were separately added up to 20 g of emulsion (solids/emulsion mass ratios from 0,2 to 0,8). The remaining emulsions do not exhibit any significant viscosity change with sand addition (Fig. 12). This is due to the saturation of the mineral surface. It is assumed that neither collisions, nor physicochemical exchanges between solids and emulsion droplets are produced during mixing, validating the followed experimental procedure.



**Figure 12.** Rheological evolution of a 15  $\mu\text{m}$  mean droplets size emulsion with hydrophobated solids addition.

#### 4. Conclusions

It may be concluded that when the model oil-in-water emulsion is contacted with an hydrophilic solid, physicochemical driving forces result in the surfactant adsorption from the aqueous phase onto the solid surface, that becomes oil-wettable. Then, it can be assumed that droplets go directly onto the mineral surface thanks to this change of wettability. A very significant rheological evolution is observed. Viscosity decreases as a consequence of the diminution in the disperse oil phase concentration. Although surfactant desorption from the liquid-liquid interface to the aqueous phase is a possible mechanism, it is found to take place too slowly to be significant. This was verified through the unchanged droplet size and droplet distribution of all remaining emulsions.

The surfactant concentration in the continuous phase is a very significant parameter in heterofloculation. A substantial amount of hydrophilic solids is needed to start heterofloculation at high surfactant concentration and on the other hand, adhesion between solids and oil does not take place at very low concentration.

#### ACKNOWLEDGMENT

RAM thanks Los Andes University Scholarship PhD Program for financial support.

#### REFERENCES

- (1) George, K. P. Stabilization of sands by asphalt emulsion. Transportation Research Record 1976, 51–56.
- (2) SFERB Les émulsions de bitume; RGRA, 2006.
- (3) Bednarik, V.; Vondruska, M.; Koutny, M. Stabilization/solidification of galvanic

sludges by asphalt emulsions. *Journal of Hazardous Materials* 2005, 122, 139–145.

(4) Cervinkova, M.; Vondruska, M.; Bednarik, V.; Pazdera, A. Stabilization/solidification of munition destruction waste by asphalt emulsion. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 142, 222–226.

(5) Bourrel, M.; Verzaro, F. Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction. *Actualite Chimique* 1996, 42–48.

(6) Castillo-Cotrino, P. Contribution de l'Adsorption de Tensioactifs Cationiques à la Stabilité de Bitume et à leur Hétérofloculation sur la Quarzite, Centre Universitaire de Recherche Scientifique, 1989.

(7) Varade, D.; Joshi, T.; Aswal, V. K.; Goyal, P. S.; Hassan, P. A.; Bahadur, P. Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2005, 259, 95–101.

(8) Kieffer, B.; Jové, C. F.; Oelkers, E. H.; Schott, J. An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999, 63, 3525–3534.

(9) Jada, A.; Ait Akbour, R.; Douch, J. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere* 2006, 64, 1287–1295.

(10) 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, 1166–1174.

(11) Tadros, T. F. *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*; Wiley-VCH, 2010.

(12) Kosmulski, M.; Mączka, E.; Janusz, W.; Rosenholm, J. B. Multiinstrument study of the electrophoretic mobility of quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002, 250, 99–103.

(13) Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 275, 214–224.

(14) Kosmulski, M. Positive electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998, 208, 543–545.

(15) Atkin, R.; Craig, V. S. J.; Wanless, E. J.; Biggs, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science* 2003, 103, 219–304.

(16) Yaghi, B. Rheology of oil-in-water emulsions containing fine particles. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2003, 40, 103–110.

### V.3. Recherche des conditions favorables à l'hétérofloculation et à l'adhésion.

Nous recherchons, dans ce paragraphe, les conditions les plus favorables pour l'hétérofloculation d'une émulsion d'huile de paraffine sur le sable de Fontainebleau, mais aussi pour une bonne adhésivité entre l'huile et le granulat.

Lorsque nous mélangeons du sable de Fontainebleau à une émulsion d'huile dans l'eau stabilisée par du CPC, les molécules de tensioactif se répartissent entre l'interface liquide, la surface minérale et la phase aqueuse (continue) de l'émulsion. Ces molécules peuvent former des micelles si la concentration est supérieure à la CMC.

De manière générale, les émulsions peuvent se déstabiliser facilement au contact d'un granulat solide comme le sable de Fontainebleau. Cependant, la rupture de l'émulsion n'implique forcément pas une bonne adhésivité entre l'huile de vaseline et la surface solide. En effet, elle dépend de la teneur en CPC utilisée pour préparer l'émulsion.

Nous observons sur la figure V-7 un schéma général représentant ces situations. Sur cette figure nous représentons l'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau et le comportement général de l'isotherme d'adsorption du CPC sur les gouttes d'huile de vaseline. Nous trouvons donc un premier domaine (1) où la teneur en tensioactif ne favorise pas l'adhésivité entre l'huile et le sable, puis un deuxième domaine (2) où l'adhésivité est garantie et finalement un dernier domaine (3) où la rupture de l'émulsion n'a pas lieu. Les concentrations précises limitant les domaines 1 et 2, n'ont pas été déterminées et ne sont indiquées sur la figure que pour illustrer le phénomène. Effectivement, pour définir cette zone de concentration, il faudrait faire un balayage en concentration de tensioactif bien précis.

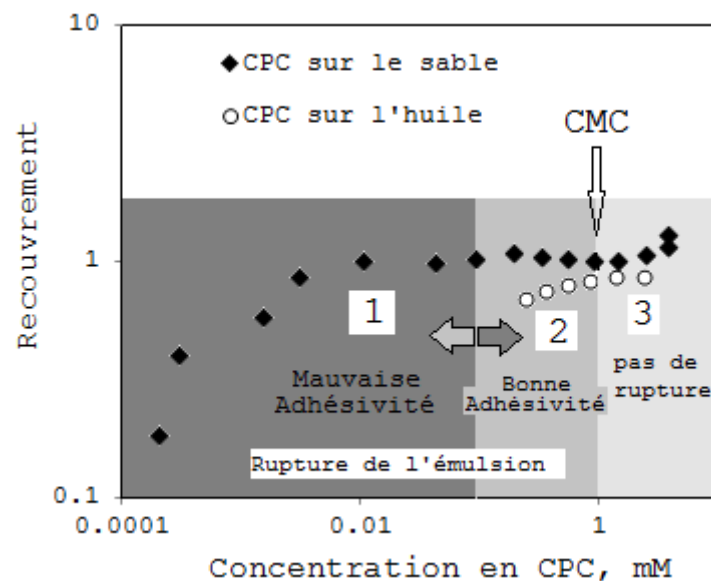


Figure V-7. Adhésivité entre l'huile et le sable en fonction de la teneur en tensioactif dans la phase continue de l'émulsion.

## Situation N° 1:

La concentration d'équilibre dans la phase aqueuse de l'émulsion ou de l'émulsion résiduelle (après avoir ajouté le sable), est trop faible par rapport à la CMC. Ceci peut se produire quand l'émulsion est préparée avec une teneur en tensioactif très faible. Cette situation se retrouve dans le cas des émulsions de 1,7  $\mu\text{m}$ , formulées à une teneur de CPC de 6 mM.

L'émulsion est stable sur une semaine. Les gouttes sont très petites, et sont soumises au mouvement brownien, figure V-8-A. L'hydrophobisation de la surface minérale n'est pas possible compte tenu de la faible concentration de tensioactif dans la phase continue de l'émulsion (voir figure V-8-B). A la surface du sable, les gouttes interagissent et l'hétérofloculation se produit, mais la faible adhésivité entre l'huile et le solide ne permet pas qu'ils restent en contact (Figure V-5-C). Nous observons donc un système composé de plusieurs phases. D'abord, en haut du récipient, nous trouvons de l'huile libre qui n'adhère pas aux solides. De plus, nous observons une émulsion résiduelle de très faible concentration en gouttes d'huile au milieu, et finalement des solides toujours hydrophiles en bas du récipient, voir figure V-8-D.

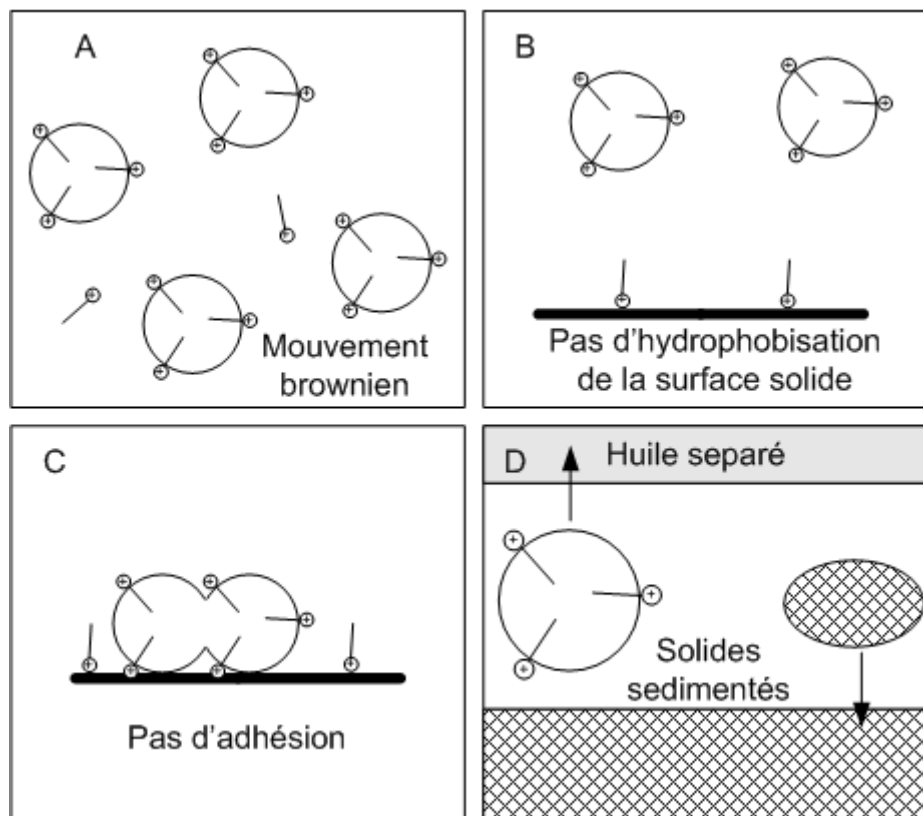


Figure V-8. Rupture de l'émulsion avec l'addition de solides lorsque la concentration en tensioactif est trop faible.

## Situation N° 2:

La concentration de tensioactif dans la phase continue de l'émulsion est légèrement inférieure à la CMC (après avoir ajouté les solides), l'interface liquide-liquide n'est pas saturée en molécules de tensioactif et ces dernières sont présentes sous la forme de monomères dans la

phase continue (voir Figure V-9-A), ce qui est le cas des émulsions préparées avec une taille moyenne de gouttes de 15  $\mu\text{m}$ . La quantité de tensioactif adsorbée est suffisante pour changer la nature du minéral (d'hyphophile à hydrophobe). Les molécules de tensioactif se mobilisent de manière continue entre la surface minérale et la phase aqueuse de l'émulsion, tant que les gouttes sont mises au contact avec la surface solide sous l'effet de l'agitation (figure V-9-B). Lorsque les gouttes sont au contact avec le solide, l'hétérofloculation de gouttes se produit sur la surface minérale (figure V-9-C). Grâce à la nature hydrophobe de la surface solide, l'huile de vaseline reste collée (figure V-9-D). Nous observons donc un système composé par des solides "huileux" qui sédimentent au fond du récipient.

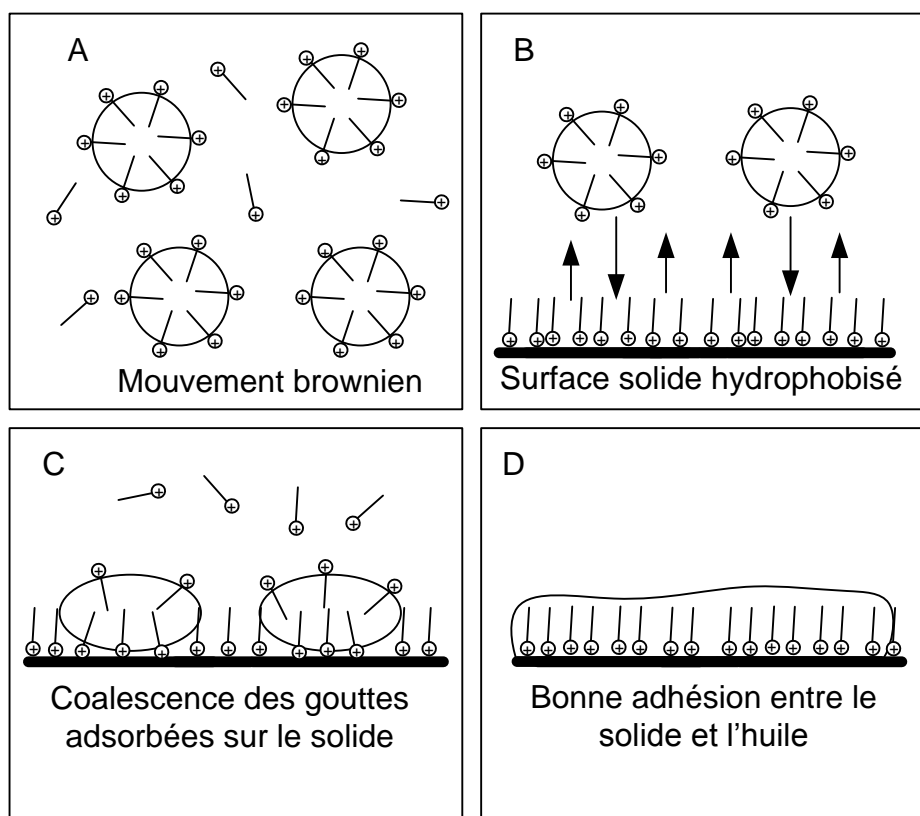


Figure V-9. Hétérofloculation de l'émulsion sur le sable de Fontainebleau lorsque la concentration en tensioactif est favorable à l'adhésion.

Si la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse de l'émulsion est supérieure à la CMC, l'interface liquide-liquide est entièrement saturée en tensioactif impliquant aussi la présence des micelles dans la phase continue, (figure V-10-A). La surface solide peut être donc recouverte d'une bicouche et est alors hydrophile mais chargée positivement (figure V-10-B). Nous sommes ici, dans le cas le moins favorable à l'hétérofloculation car le sable n'est plus mouillable par l'huile et les répulsions électrostatiques entre les gouttes et les solides empêchent le rapprochement huile/sable. C'est le cas des émulsions de taille de gouttes de 52  $\mu\text{m}$  après l'ajout des premières quantités de sable. Ce phénomène est observé aussi dans les émulsions de 1,5  $\mu\text{m}$  ayant été préparées avec une concentration de CPC de 30 mM.

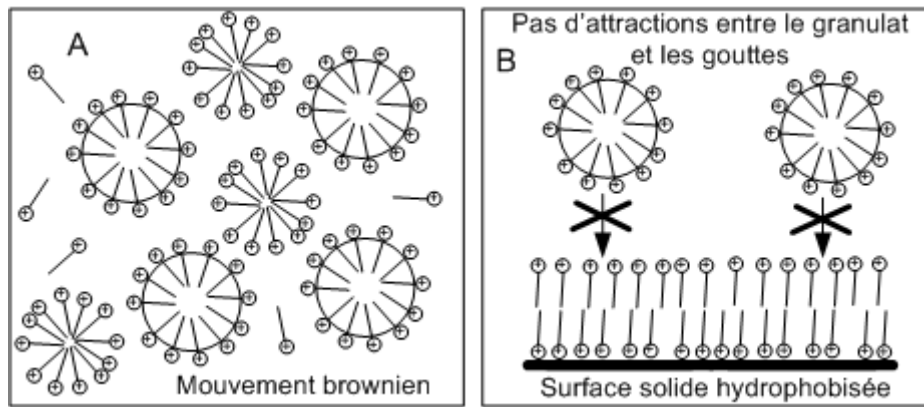


Figure V-10. Interaction entre le sable de Fontainebleau et l'émulsion d'huile de paraffine lorsque la teneur en tensioactif est trop concentrée.

#### V.4. Modèle Proposé.

Les résultats obtenus nous permettent de proposer un modèle concernant les phénomènes ayant lieu tout au long de l'hétéroflocculation. Nous raisonnons sur des émulsions stables et formulées avec suffisamment de tensioactif pour garantir la bonne adhésivité entre le granulat solide et l'huile.

Initialement, nous pouvons avoir des émulsions où la concentration en tensioactif dans la phase continue est inférieure ou supérieure à la CMC. Dans le premier cas, les molécules de tensioactif ne formeront pas de micelles et le recouvrement à la surface des gouttes ne sera pas complet (voir figure V-11-A). Au contraire, si la teneur en tensioactif est supérieure à la CMC, nous trouverons des micelles dans la phase continue de l'émulsion et la surface des gouttes seront entièrement saturées, (figure V-11-B).

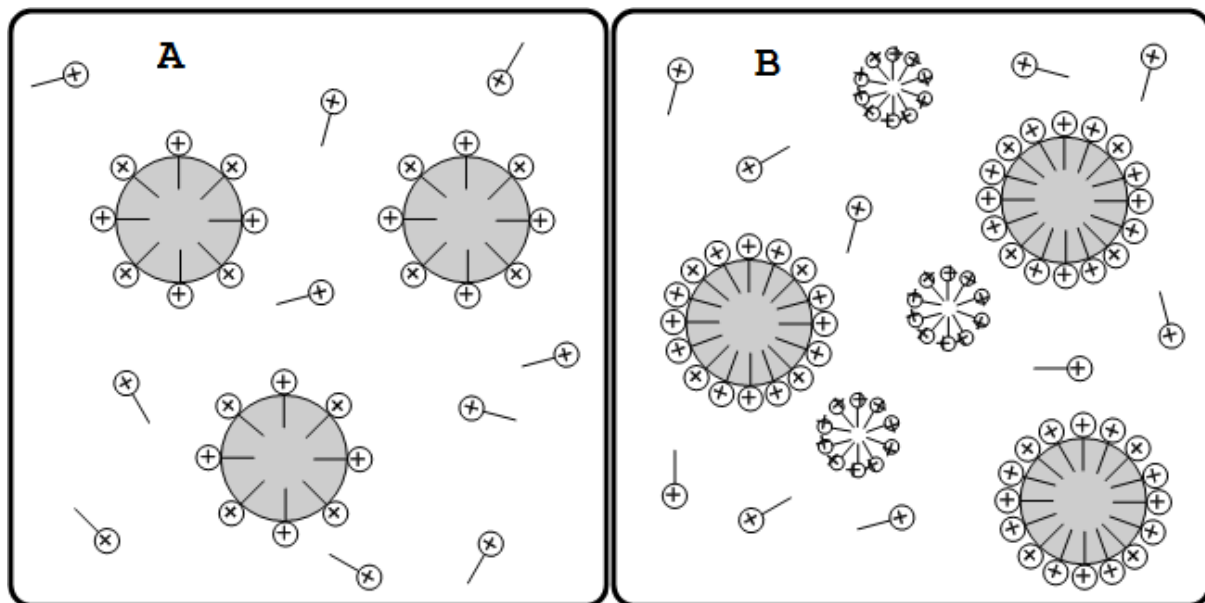


Figure V-11. Emulsions cationiques avant l'addition du granulat.

A: Emulsion avec une teneur en tensioactif dans la phase continue inférieure à la CMC.

B: Emulsion avec une teneur en tensioactif dans la phase continue supérieure à la CMC.

Les grains de sable présentent une charge de surface négative au contact de l'eau. C'est à partir de l'addition de ce composant que l'hétérofloculation peut commencer ou pas en fonction de la teneur en tensioactif dans la phase continue. Nous proposons donc quatre phénomènes à partir de ce moment, à savoir: l'appauvrissement de la phase continue de l'émulsion, l'adsorption directe des gouttes sur la surface minérale, leur coalescence et leur adhésion sur la surface solide.

#### A. Appauvrissement de la phase continue de l'émulsion.

Avec l'ajout de sable, les molécules de tensioactif migrent rapidement vers la surface minérale où elles sont adsorbées, en changeant la mouillabilité du sable d'hydrophile à hydrophobe. Cette étape dépend de la teneur en tensioactif dans la phase continue. Si cette concentration est un peu inférieure, égale ou supérieure à la CMC, la vitesse d'adsorption des molécules de tensioactif est très rapide. Par conséquent, la concentration en tensioactif dans la phase continue de l'émulsion diminue jusqu'à atteindre une concentration que nous choisissons de définir comme concentration initiale d'hétérofloculation. C'est à partir de cette concentration que se produit une compétition entre les molécules de tensioactif et les gouttes pour migrer vers la surface solide et s'adsorber. Si la concentration initiale de tensioactif dans la phase continue est inférieure à la CMC, la phase continue passe d'une solution concentrée à une solution diluée, où la surface des gouttes n'est pas entièrement recouverte de tensioactif, (voir figure V-12-A). En revanche si la concentration initiale est supérieure à la CMC, la phase continue passe d'une solution micellaire à une solution de monomères où la surface des gouttes est entièrement saturée en molécules de tensioactif, (voir figure V-12-B).

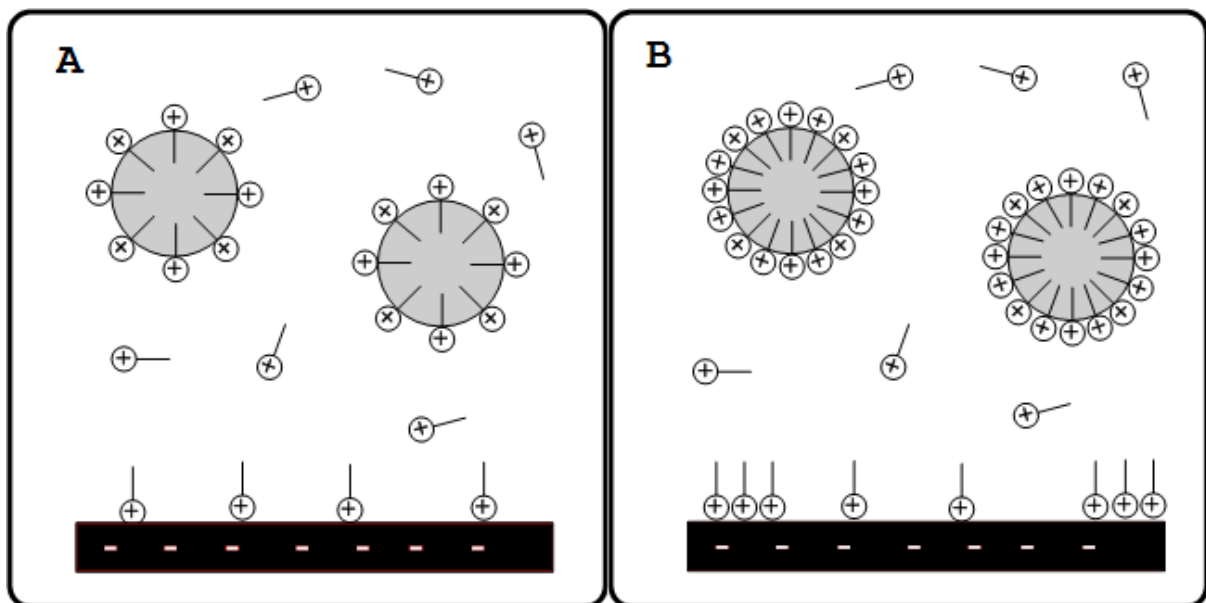


Figure V-12. Appauvrissement de la phase continue de l'émulsion en partant d'une phase continue composée d'une solution moléculaire (A) et d'une solution micellaire (B).

Nous avons pu constater dans le chapitre précédent, que la désorption de tensioactif de l'interface huile/eau vers la phase continue de l'émulsion est un processus très lent. C'est la

raison pour laquelle nous favorisons le passage d'une solution micellaire à une solution de monomères en gardant le même taux de recouvrement au niveau de la surface des gouttes.

### B. Adsorption directe des gouttes sur la surface minérale

A partir de la concentration maximale d'hétéroflocculation, les molécules de tensioactif en solution et les gouttes d'huile migrent simultanément vers la surface minérale pour s'y adsorber. Nous pouvons donc affirmer que dans cette étape, les gouttes et les molécules de tensioactif s'adsorbent et que la concentration en tensioactif dans la phase continue diminue jusqu'à atteindre une concentration que nous appellerons concentration finale d'hétéroflocculation. C'est à partir de cette concentration que l'adsorption des gouttes sur la surface solide est favorisée au détriment de l'adsorption des molécules de tensioactif. Cette concentration reste stable jusqu'au terme de l'hétéroflocculation.

De la même manière, nous avons pu constater dans le chapitre précédent que même si l'adsorption du tensioactif sur les grains de sable est un processus très rapide, le temps pour que l'adsorption soit complète est de 100 min. C'est-à-dire que même si les conditions au niveau de la concentration de la phase continue de l'émulsion sont favorables pour hydrophobiser complètement la surface minérale, la cinétique est ralentie à partir d'un certain recouvrement de la surface solide. En d'autres termes, lorsque les gouttes migrent vers la surface minérale, la surface minérale ne sera pas entièrement hydrophobisée. Cet effet favorise l'adsorption des gouttes compte tenu de l'attraction coulombienne entre ces dernières et les "patches" chargés sur la surface. A la figure V-13, nous observons la migration et l'hétéroflocculation des gouttes sur la surface des grains de sable. Les cas A et B correspondent à l'adsorption des gouttes partiellement et entièrement recouvertes de tensioactif respectivement.

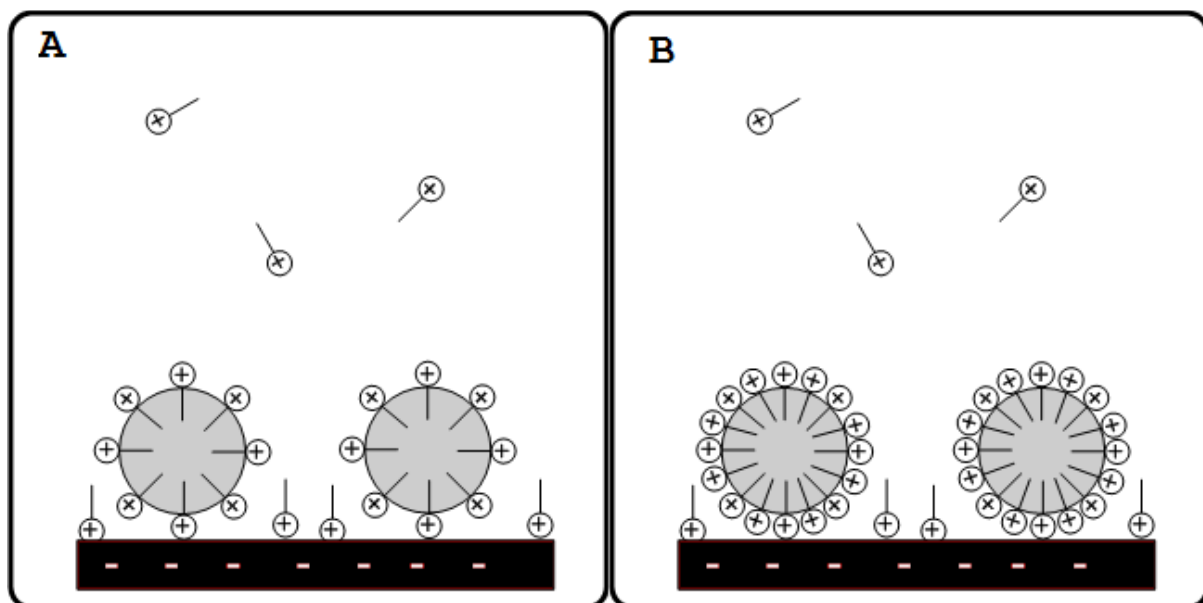


Figure V-13. Adsorption directe des gouttes sur la surface minérale. A: Gouttes partiellement recouvertes en tensioactif. B: Gouttes complètement recouvertes.

### C. Coalescence des gouttes et leur adhésion sur la surface solide

La surface des grains étant hydrophobe, les gouttes s'étalent à la surface, et coalescent avec les gouttes voisines, (figure V-14). La coalescence des gouttes a donc lieu à la surface du solide et induit la formation d'une couche d'huile autour des grains de sable (voir figure V-15).

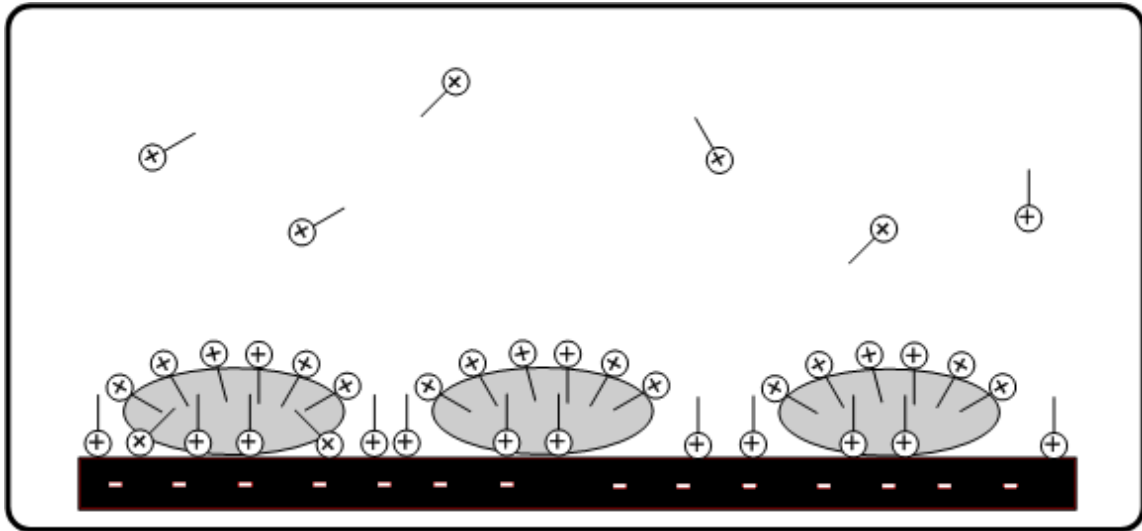


Figure V-14. Coagulation des gouttes sur la surface minérale.

Afin d'améliorer l'hétérofloculation, il doit y avoir un bon compromis entre les quantités d'émulsion, de tensioactif pour la stabiliser et le sable ajouté. Le formulateur doit donc optimiser la concentration de tensioactif à utiliser pour la fabrication de l'émulsion. Une émulsion surconcentrée implique une augmentation dans le coût de fabrication, mais aussi sa non rupture par hétérofloculation. De même, au travers d'une bonne formulation, nous assurons la bonne adhésivité entre l'huile et les solides, ce qui implique une meilleure qualité du produit final: la route.

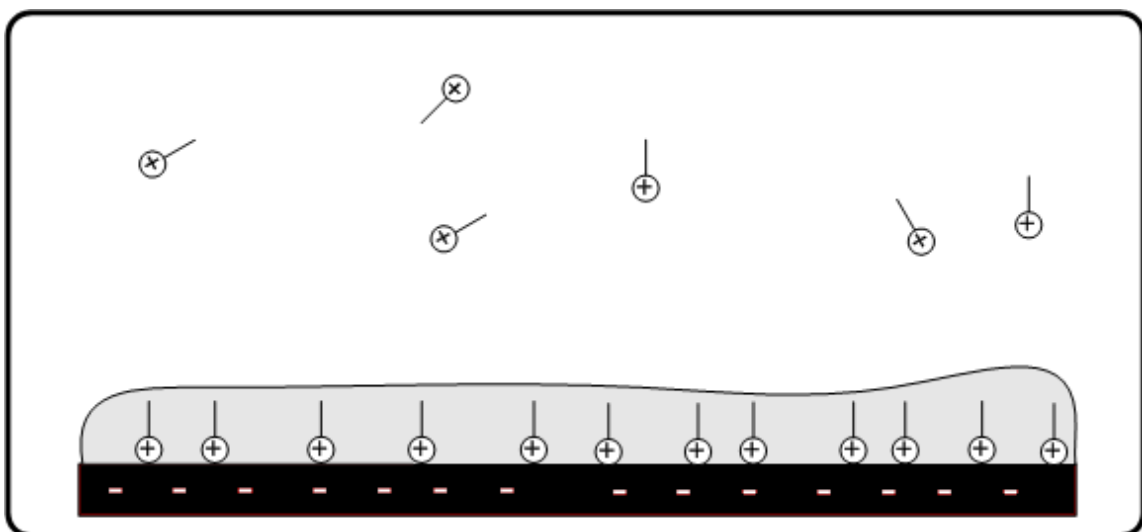


Figure V-15. Formation d'une monocouche autour de la surface minérale.

Finalement, quand le système atteint l'équilibre physicochimique, les grains de sable avec l'huile enrobant leur surface sédimentent. C'est à partir de ce moment que l'évaporation de

l'eau (phase continue de l'émulsion) est censée commencer pour laisser place uniquement à la phase huileuse.

**Chapitre VI.**  
**Déstabilisation d'une émulsion d'huile de**  
**vaseline-dans-eau par remontée de pH**

## **Chapitre VI. Déstabilisation d'une émulsion d'huile de vaseline-dans-eau par remontée de pH**

Toutes les applications ne demandent pas l'addition d'un granulat solide pour déstabiliser l'émulsion de bitume (l'imperméabilisation des toits et le recouvrement des tuyaux par exemple). Même dans l'industrie routière, certaines applications demandent l'utilisation directe des émulsions, sans addition de granulats, comme c'est le cas de l'imprégnation à l'émulsion (introduction du bitume dans une assise de chaussée non traitée), les couches de cure, etc. La déstabilisation de ce type d'émulsions suit donc d'autres mécanismes, comme l'évacuation d'eau par évaporation ou la déstabilisation par remontée de pH dans le cas d'émulsions stabilisées en utilisant des amines grasses. Il est courant que le ciment fasse partie des composants minéraux de certaines applications comme les enrobés coulés à froid [1]. Ainsi, la nature alcaline du ciment permet la remontée de pH au sein de l'émulsion, ce qui se traduit par une rupture plus rapide.

Les conditions atmosphériques conditionnent aussi la façon d'induire la rupture d'une émulsion de bitume. Pendant les saisons froides et dans des pays où la température ambiante ne permet pas la déstabilisation des émulsions par évacuation d'eau *via* évaporation, la remontée de pH est le mécanisme le plus approprié. Une bonne compréhension de ce processus permet d'améliorer les techniques employées, d'optimiser la formulation et de réduire les coûts.

Ce chapitre est consacré à l'analyse du comportement rhéologique et de la granulométrie d'une émulsion cationique stabilisée par une amine, lors de la variation de pH de la phase continue par l'addition d'hydroxyde de sodium.

Dans une première partie, nous étudierons l'évolution de la viscosité et des propriétés granulométriques tout au long de la déstabilisation de l'émulsion, en faisant un bilan de tous les paramètres impliqués. Dans la seconde partie, nous montrerons que dans la pratique nous pouvons affronter une complexité notable.

### **VI.1. Suivi rhéologique du processus de déstabilisation par remontée de pH**

La fabrication des émulsions à partir des amines de suif est un procédé courant dans l'industrie des émulsions bitumineuses [1]. La phase aqueuse cationique est constituée d'eau et d'un tensioactif de type amine salifiée par un acide (généralement l'acide chlorhydrique). Le caractère cationique est accentué en milieu acide et l'ionisation de la molécule en phase aqueuse va permettre, au cours de l'émulsification, l'adsorption du tensioactif cationique à l'interface eau/huile, (voir figure VI-1). De ce fait, la surface des gouttes d'huile se charge positivement, ce qui permet la stabilité au stockage de l'émulsion par répulsion électrostatique.

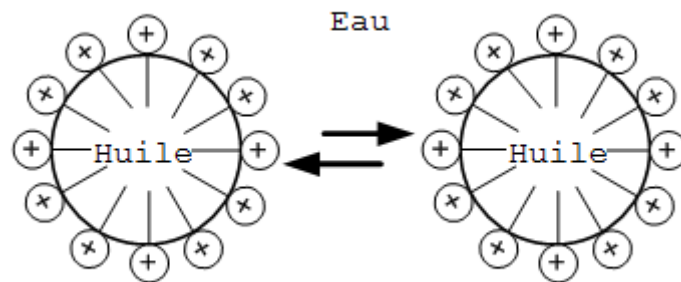


Figure VI-1. Répulsion électrostatique entre deux gouttes grâce à la charge superficielle.

Pour formuler des émulsions sensibles au pH, nous avons utilisé la dodecylamine (DDA). Le mécanisme d'ionisation de ce tensioactif en solution aqueuse est le suivant:



La DDA en milieu acide gagne un proton pour former le sel correspondant qui est un tensioactif hydrophile, alors que l'amine est nettement hydrophobe. Pour faciliter la compréhension des figures ultérieurement, nous pouvons schématiser l'équation précédente sous la forme suivante:



La constante d'ionisation  $K_b$  est de  $4 \times 10^{-4}$  (voir chapitre III), nous pouvons donc affirmer qu'à un  $\text{pOH} = 4$  ( $\text{pH} = 10$ ) il y a, dans la phase aqueuse, 50% d'amine et 50% de sel. En revanche, dans le cas d'une émulsion, la répartition de l'amine et du sel à l'interface n'est pas proportionnelle [2, 3], c'est-à-dire qu'il y a plus d'amine que de sel et le pH doit être beaucoup plus bas que 10 pour qu'il y ait réellement une proportion égale d'amine lipophile et de sel hydrophile à l'interface. Le pH de la phase continue est donc une condition pour déstabiliser l'émulsion que nous discuterons plus loin.

Nous sommes partis sur la base d'une émulsion dite modèle, préparée à une valeur de pH de 2,5. Compte tenu de la constante de basicité (paragraphe III.3.1), la majorité des molécules à l'interface et au sein de la phase aqueuse de l'émulsion sont chargées positivement, c'est-à-dire qu'elles se présentent sous la forme de sels. Le rapport WOR de l'émulsion a été fixé à 40/60 comme pour les émulsions stabilisées par le CPC. Les émulsions sont stables pendant plusieurs semaines au stockage (mesures granulométriques et rhéométriques).

Le comportement rhéologique de ces émulsions est présenté sur la figure VI-2. Nous observons un comportement rhéofluidifiant, caractéristique des émulsions concentrées [4]. Même si nos émulsions ne sont pas très concentrées, se rajoute l'effet probablement lié aux interactions entre les gouttes et à leur capacité de déformation. La taille des gouttes d'huile est d'environ  $9 \mu\text{m}$  et la distribution est monomodale.

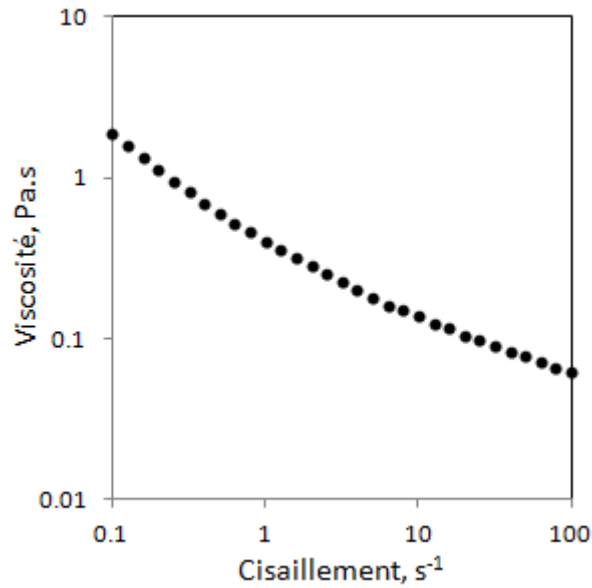


Figure VI-2. Rhéogramme de la DDA à pH = 2,5.

Lorsque une solution d'hydroxyde de sodium (concentration entre 1 et 0,1 N) est ajoutée goutte à goutte à l'émulsion, le mélange à la phase externe de l'émulsion est quasiment instantané et l'équilibre chimique interfacial, c'est-à-dire la formulation, est rapidement perturbé. Nous observons une diminution progressive de la viscosité de l'émulsion jusqu'à sa déstabilisation complète (voir figure VI-3). Nous avons mesuré l'évolution de la taille moyenne des gouttes tout au long de la remontée de pH. Les résultats montrent que cette caractéristique reste stable tout au long du processus. De la même manière, nous ne remarquons pas de séparation des phases, c'est-à-dire que le rapport WOR de l'émulsion reste stable. C'est seulement lorsque le système atteint une valeur de pH de 6,2 que l'émulsion se rompt brusquement et que nous observons une séparation de phases très rapide (de l'ordre de quelques secondes).

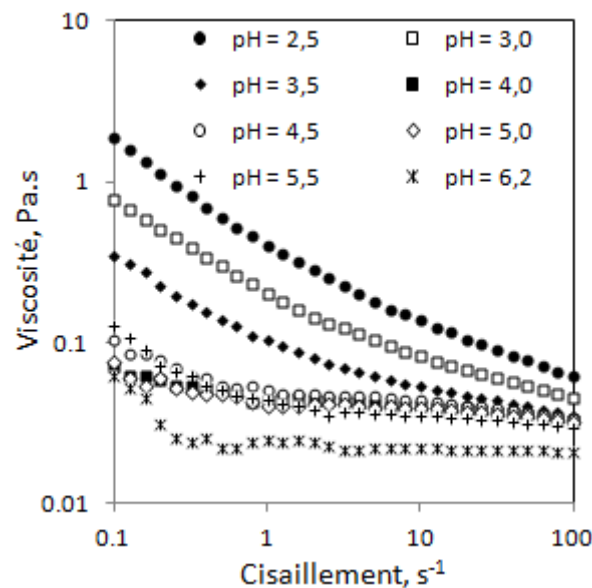


Figure VI-3. Evolution du comportement visqueux avec la montée de pH de l'émulsion.

La stabilité de la taille moyenne et de la distribution des gouttes ainsi que la non évolution du rapport WOR nous permettent de dire que la chute de la viscosité de l'émulsion résulte de la réduction de la charge totale positive à l'interface liquide-liquide conjointement à l'augmentation de la force ionique dans la phase aqueuse de l'émulsion. Effectivement, si la charge interfaciale est assez importante, le volume effectif des gouttes augmente, impliquant une augmentation de la fraction de phase dispersée apparente et donc de la viscosité de l'émulsion (voir figure VI-4). La disparition du comportement rhéofluidifiant par élévation du pH est due principalement à la diminution du volume effectif des gouttes et à la diminution de la tension interfaciale, ce qui permet aux gouttes de s'allonger sous l'effet d'un cisaillement donné, normalement à partir de  $1 \text{ s}^{-1}$ .

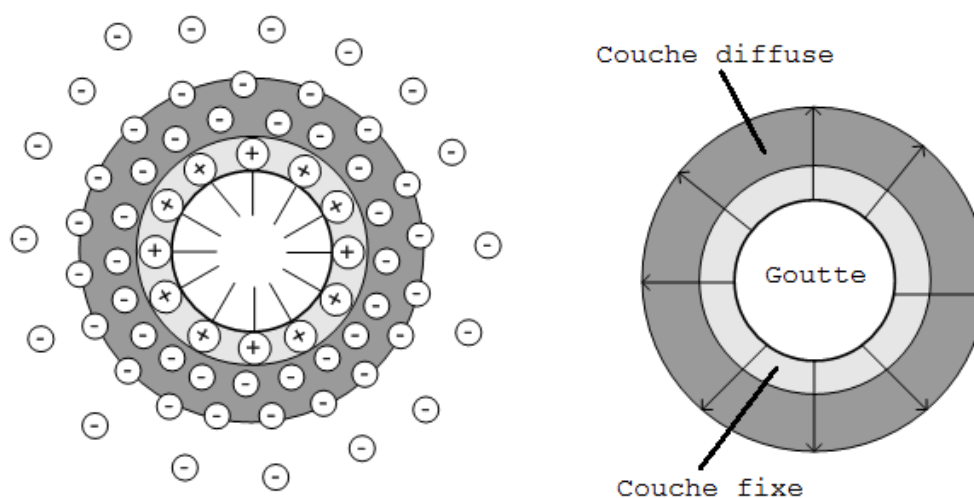


Figure VI-4. Augmentation du volume effectif des gouttes grâce à l'augmentation de la couche diffuse.

Néanmoins, ces paramètres électrocinétiques ne suffisent pas à expliquer la déstabilisation aussi brutale de l'émulsion à pH 6,2. Il nous faut aussi examiner les propriétés des émulsions en fonction de la formulation généralisée (SAD ou HLD) dont les notions de bases ont été abordées dans le chapitre I, et seulement dans un deuxième temps ce qui concerne les facteurs liés aux phénomènes électrocinétiques [5].

Qutubuddin et collaborateurs ont été les premiers à noter que le changement de pH conduit à une évolution de la formulation et au changement des propriétés de l'émulsion. La tension interfaciale diminue considérablement à l'approche de la formulation optimale, ce qui entraîne la déstabilisation de l'émulsion [6]. Quand le pH varie de 2,5 à 6, nous changeons considérablement la formulation en modifiant le caractère cationique de l'émulsion en passant d'une valeur HLD nettement négative à une valeur proche de la formulation optimale. En effet, à pH 2,5 seul l'alkylammonium hydrophile est présent ( $\text{HLD} < 0$ ) et donc le comportement de phase est de type Winsor I et l'émulsion O/W. En augmentant le pH, le système bascule vers la production d'amine au détriment de l'ammonium, ce qui accroît la valeur de HLD du mélange interfacial. Quand le système arrive très près de  $\text{HLD} = 0$  (pH 6 ici), nous obtenons un comportement de phase Winsor III lié à la formulation optimale et la

stabilité de l'émulsion O/W devient donc très faible et elle se casse très rapidement (figure VI-5).

Une vitesse de déstabilisation aussi rapide a été également mesurée à la formulation optimale dans différentes études comme celle des émulsions de kérosène stabilisées par des sulfonates de pétrole [3]. D'autres travaux ont également montré un changement du comportement de phase en fonction du pH de l'émulsion. Anton et collaborateurs [2, 7] ont démontré un pH de formulation optimale, dit  $\text{pH}^*$  dans le cas des émulsions stabilisées par des acides d'alkylammonium, ou dit  $\text{pOH}^*$  dans le cas d'émulsions stabilisées par des amines. La valeur de pH ici trouvée (6,0) correspond bien à la relation qu'ils ont proposée pour le calcul du pH à la formulation optimale, c'est-à-dire le pH où nous trouvons 50% de molécules d'amine et d'ammonium à l'interface huile/eau:

$$\text{pOH}^* = \log_{10}(P_b/K_b) \quad \text{équation VI-2}$$

ou bien,

$$\text{pH}^* = 14 - \text{p}K_b - \log_{10}(P_b) \quad \text{équation VI-3}$$

Dans cette relation,  $P_b$  est le coefficient de partage de l'amine entre l'huile et la solution aqueuse, et  $K_b$  la constante de basicité de l'amine (dans notre cas  $4 \times 10^{-4}$ , voir chapitre III).

Afin d'induire la rupture de l'émulsion, il nous faut donc élever le pH à des valeurs égales ou légèrement supérieures à 6. Cependant, une augmentation trop importante du pH, probablement à partir de 8, induirait un comportement de phase de type Winsor III, qui sous agitation conduirait à la formation d'une émulsion eau-dans-huile très visqueuse dans le cas d'émulsion préparée avec du bitume. Ainsi l'élévation du pH induit, sous agitation, la formation d'une émulsion initialement O/W à pH 2,5, qui se déstabilise à pH de 6 et s'inverse en émulsion W/O à pH 8 (voir figure VI-5). C'est-à-dire que si nous agitons les systèmes durant le changement de pH et la transition de comportement de phase Winsor I (pH 2,5) → Winsor III (pH 6) → Winsor II (pH 8) on obtient l'inversion O/W (pH 2,5) → instable (pH 6) → W/O (pH 8).

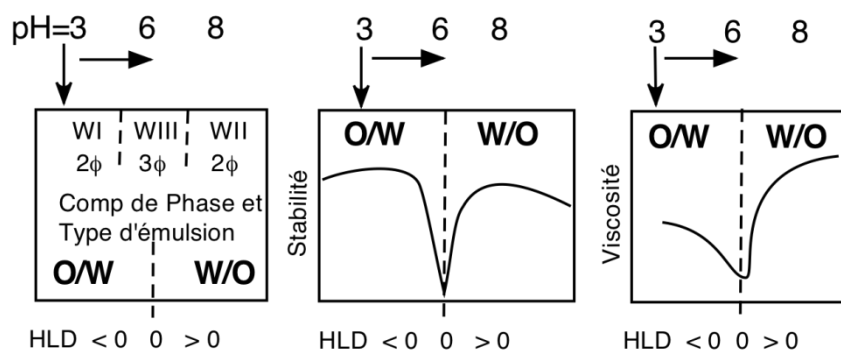


Figure VI-5. Variation du comportement de phase, de la stabilité et de la viscosité d'une émulsion en fonction de la formulation.

## VI.2. Effets de formulation sur les systèmes sensibles au pH.

Dans ce dernier paragraphe, nous avons souhaité mener une réflexion plus large sur les effets de la formulation dans le cas de la rupture des émulsions de bitume par remonté de pH.

En effet, il est courant de trouver des acides organiques dans les bitumes. Des pH entre 9 et 11 induisent l'ionisation de l'acide (qui est hydrophobe, non dissocié, à pH inférieur, disons  $\text{pH} < 10$ ) en sel de sodium (ionique, hydrophile, à pH disons supérieur à 10). On a donc à l'équilibre la transition WII (pH 8)  $\rightarrow$  WIII (pH 10)  $\rightarrow$  WI (pH 11) qui, sous agitation, est associée à une inversion de l'émulsion W/O (pH 8)  $\rightarrow$  instable (pH 10)  $\rightarrow$  O/W (pH 11), voir figure VI-6. Ces changements déjà décrits [3, 6, 7] sont à la base des procédés de récupération assistée du pétrole par drainage Alcalin-tensioactif-polymère.

Nous pouvons envisager un autre changement en continuant à ajouter un composé alcalin. Au delà de pH 11 (où  $\text{HLD} < 0$ ) tout l'acide est dissocié en sel hydrophile et l'augmentation de pH ne modifie pas le tensioactif hydrophile. Toutefois, l'ajout de NaOH, qui est un électrolyte, implique aussi une augmentation de salinité ( $\text{Na}^+$ ), et donc sur un système ionique une augmentation de HLD, qui peut ainsi passer de  $\text{HLD} < 0$  à pH 11, à  $\text{HLD} = 0$  à pH 12, et  $\text{HLD} > 0$  à pH 13 par exemple. Cette transition (appelée ici rétrograde car elle est en sens contraire de la précédente - voir référence [8]) est donc de type WI (pH 11)  $\rightarrow$  WIII (pH 12)  $\rightarrow$  WII (pH 13), et sous agitation elle correspond à l'inversion O/W (pH 11)  $\rightarrow$  instable (pH 12)  $\rightarrow$  W/O (pH 13), voir figure VI-6.

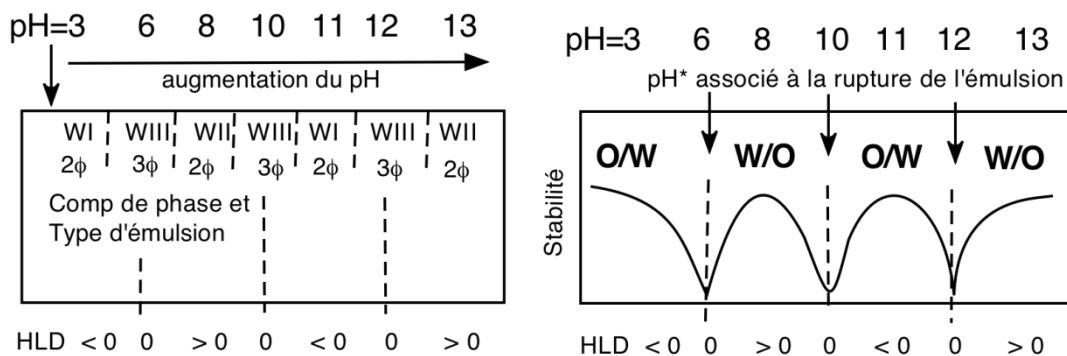


Figure VI-6. Comportement de phase et stabilité en fonction de la formulation.

Ainsi, pour un système contenant une amine (dans la phase aqueuse) et un acide (dans la phase huileuse), une addition importante d'alcali susceptible de faire passer le pH de 3 à 13 peut produire une série de 3 transitions consécutives, qui sous agitation, conduit à trois inversions de l'émulsion et trois ruptures. Avec les valeurs de pH utilisés dans notre démarche, nous avons donc les transitions:

WI(pH 3) $\rightarrow$ WIII(pH 6) $\rightarrow$ WII(pH 8) $\rightarrow$ WIII(pH 10) $\rightarrow$ WI(pH 11) $\rightarrow$ WIII(pH 12) $\rightarrow$ WII(pH 13)

associées à l'inversion de l'émulsion en zone d'instabilité (inst)

O/W(pH 3) $\rightarrow$ inst(pH 6) $\rightarrow$ W/O(pH 8) $\rightarrow$ inst(pH 10) $\rightarrow$ O/W(pH 11) $\rightarrow$ inst(pH 12) $\rightarrow$ W/O(pH 13)

Les valeurs de  $\text{pH}^*$  auxquels se produisent un comportement de phase WIII et l'inversion de l'émulsion en zone instable (flèches verticales sur la figure VI-6) dépendent évidemment de  $K_a$  et  $K_b$ , ainsi que des coefficients de partages  $P_a$  et  $P_b$  (voir modèle d'Anton et collaborateurs [9]).

La tendance est que, plus la chaîne grasse de l'amine est longue, plus bas est le premier  $\text{pH}^*$  et plus le groupement hydrophobe de l'acide est long plus élevé est le deuxième  $\text{pH}^*$ . En ce qui concerne le troisième  $\text{pH}^*$  produit par l'augmentation de la salinité sur un système anionique, il dépend de la combinaison de l'amine et de l'acide avec un troisième tensioactif insensible au pH. Par exemple, un sulfonate ou un alkylglucoside, modifiant le paramètre caractéristique du mélange de tensioactifs dans l'équation  $\text{HLD} = 0$ , de façon à ce que la transition due à la salinité ( $\text{WI} \rightarrow \text{WIII} \rightarrow \text{WII}$ ) soit à une valeur correspondante à un troisième  $\text{pH}^*$  plus élevé que le deuxième.

On constate donc, sur ces graphiques, que si on ajoute un composé alcalin en quantité notable, l'augmentation du pH jusqu'à de fortes valeurs peut produire une variété de situations, difficiles à envisager de façon simple. Par contre, cette étonnante séquence confère au formulateur qui comprend cette complexité, un avantage considérable pour obtenir une solution à la carte quelle que soit l'issue désirée.

Si le  $\text{pH}^*$  de la transition ammonium  $\rightarrow$  amine (ici à pH 6) est plus élevé que celui de la transition acide  $\rightarrow$  sel d'acide (ici à pH 10), on a entre les deux premiers  $\text{pH}^*$ , non pas quatre substances (amine, ammonium, acide et son sel) en équilibre mais 5, car si les deux espèces ioniques (ammonium et sel d'acide) s'associent, elles produisent un tensioactif amphotère très lipophile (catanionique) de type carboxylate d'ammonium qui favorise la formation d'un comportement de phase WII et d'une émulsion W/O. Ceci se produit avec un acide et une amine courte [2] (8 carbones ou moins dans la chaîne hydrophobe), figure VI-7.

Il s'agit donc de situations extrêmement difficiles à maîtriser, qui peuvent rendre la manipulation des émulsions de bitume très complexes.

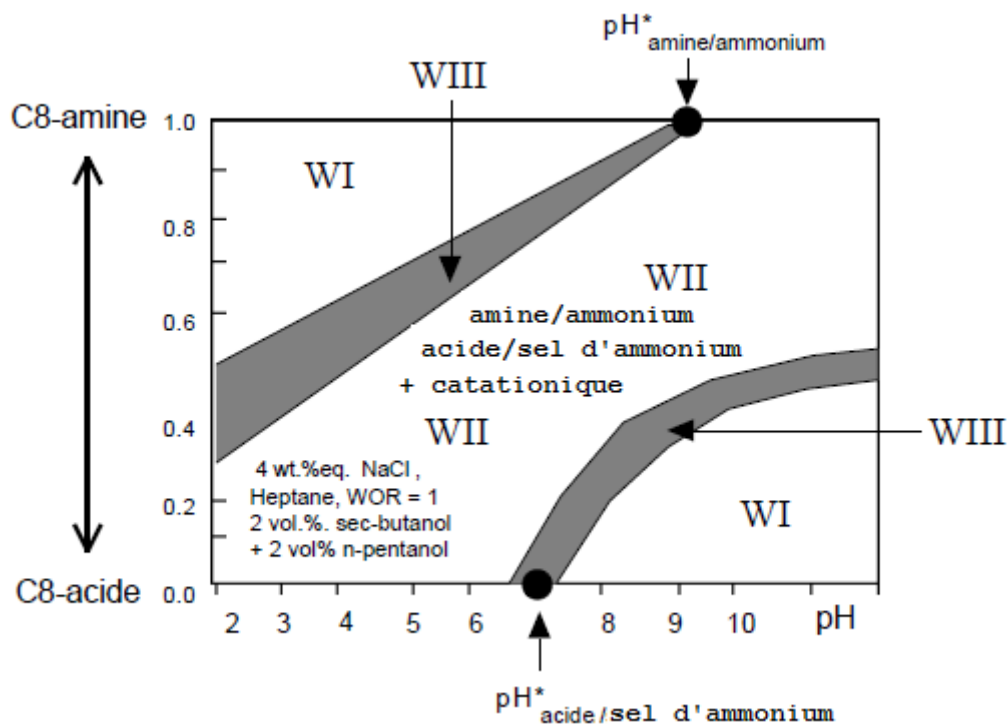


Figure VI-7. Comportement de phase le mélange de deux tensioactif sensibles au pH, adapté de [2].

### VI.3. Références du Chapitre VI

1. SFERB: Les émulsions de bitume. RGRA (2006).
2. Anton, R.E, Salager, J-L: Phase Behavior of pH-dependent Systems Containing Oil-Water and Fatty Acid, Fatty Amine or Both. Présenté à 4th World Surfactants Congress (Barcelona, Spain, June 3-7, 1996) Proceedings , Barcelona (1996).
3. Antón, R.E., Salager, J.-L.: Emulsion instability in the three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 111, 54-59 (1986).
4. Tadros, T.F.: *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH (2010).
5. Salager, J.L., Rondón, M., Tolosa, L., Pizzino, A., Bullón, J.: *Emulsion Formulation Engineering for the Practitioner*. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Second Edition. p. 1-16. Taylor & Francis (2007).
6. Qutubuddin, S., Miller, C., Fort Jr., T.: Phase behavior of pH-dependent microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 101, 46-58 (1984).
7. Mendez, Z., Anton, R.E., Salager, J.-L.: Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XI. pH sensitive emulsions containing carboxylic acids. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 20, 883-892 (1999).
8. Salager, J.L., Anton, R.: Ionic Microemulsion dans *Handbook of Microemulsion Science and Technology* - CRC Press Book.

9. Anton, R.E., Anderez, J.M., Bracho, C., Vejar, F., Salager, J.-L.: Practical Surfactant Mixing Rules Based on the Attainment of Microemulsion-Oil-Water Three-Phase Behavior Systems. *Advances in polymer science*. 218, 83-113.

## **Conclusions et Perspectives**

*Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les processus d'hétérofloculation des émulsions d'huile de vaseline-dans-eau par l'addition de sable de Fontainebleau et leur déstabilisation par remontée de pH au travers de l'ajout d'hydroxyde de sodium. Pour cela, nous avons appliqué une démarche originale consistant en la mesure du comportement rhéologique et le suivi granulométrique des émulsions. Nous avons aussi étudié la cinétique de certains phénomènes interfaciaux afin de valider nos hypothèses de départ et proposer un modèle physicochimique pour chacune des deux situations différentes lors de la déstabilisation des émulsions cationiques.*

*Afin de mieux comprendre le processus en jeu dans la déstabilisation des émulsions de bitume lors des applications ordinaires comme la fabrication des routes et l'imperméabilisation des surfaces solides, nous avons choisi un système simplifié composé d'huile de vaseline comme phase dispersée. Les deux tensioactifs cationiques utilisés pour la préparation des émulsions sont: un ammonium quaternaire, le chlorure de cetylpyridinium (CPC) pour l'étude de l'hétérofloculation par addition de sable de Fontainebleau, et la dodécylamine (DDA) pour l'étude de la déstabilisation par remontée de pH.*

*La formulation et fabrication des émulsions dépendent de différents paramètres. Nous avons cherché à obtenir des émulsions de tailles contrôlées, avec une distribution de taille de gouttes assez resserrée, et suffisamment stables sur une période d'une semaine. Pour ce faire, nous avons utilisé l'émulsification par dispersion avec un Ultra-turrax, par microfluidisation et par sonication. Nous avons montré que certains paramètres de procédé comme la vitesse et le temps d'émulsification, le nombre de passages dans le microfluidiseur, ainsi que de formulation comme la température, le rapport eau/huile, le pH et la concentration en tensioactif jouent un rôle déterminant sur les propriétés granulométriques et la stabilité des émulsions préparées.*

*Pour mieux comprendre par la suite le processus d'hétérofloculation des émulsions par addition des solides, nous avons d'abord étudié les phénomènes d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau et à l'interface huile/eau. Nous avons pu vérifier que les cinétiques d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau et de désorption depuis la surface minérale vers la solution, sont des mécanismes très rapides qui suivent deux régimes: le premier de l'ordre d'une dizaine de minutes pour atteindre entre 60 et 80 % de l'adsorption totale et le deuxième de l'ordre d'une centaine de minutes pour atteindre l'équilibre. D'autre part, la cinétique de désorption du CPC depuis l'interface huile/eau vers la phase continue de l'émulsion a été définie comme un processus environ dix fois plus lent par rapport à l'adsorption du CPC sur le sable.*

*Ensuite, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption du CPC sur la surface du sable et à l'interface huile/eau. Dans le premier cas, nous avons pu constater la formation d'une monocouche de tensioactif à partir d'une concentration à l'équilibre d'environ 0,01 mM et la formation d'une deuxième couche à partir d'une concentration de 3 mM. De même, nous*

*avons montré que l'isotherme d'adsorption du CPC à la surface des gouttes d'huile de paraffine augmente avec la concentration en tensioactif jusqu'à la CMC. Au-delà de cette concentration, nous avons confirmé l'apparition d'un palier correspondant au recouvrement total de la surface.*

*A la vue de ces résultats, nous avons réalisé le suivi rhéologique et granulométrique des émulsions résiduelles lors de l'addition de différentes quantités déterminées de sable. Les résultats montrent clairement que la quantité d'huile restant en phase dispersée diminue à chaque addition de sable de Fontainebleau. Comme la taille moyenne des gouttes de l'émulsion et la distribution restent stables durant le processus, nous pouvons conclure que l'hétérofloculation de l'émulsion est le résultat de l'adsorption des gouttes d'huile sur la surface des solides, suivi par la coalescence des gouttes autour des particules de sable. Cette hypothèse a été renforcée par le fait que la cinétique de désorption du tensioactif depuis l'interface des gouttes d'huile demeure un processus lent. Ainsi la coalescence des gouttes en solution, due à la réduction de la double couche ionique, ne se produit pas pendant la déstabilisation de l'émulsion.*

*Nous avons observé un effet net lié à l'adhésivité de l'huile de vaseline sur la surface minérale. L'interaction huile/sable dépend clairement de la concentration en tensioactif utilisée pour la formulation de l'émulsion, compte tenu du changement de la surface minérale d'hydrophile à hydrophobe lorsque suffisamment de tensioactif est disponible. Finalement, nous avons proposé un modèle représentatif des phénomènes ayant lieu durant l'hétérofloculation. Dans un premier temps, il y a appauvrissement en tensioactif de la phase continue de l'émulsion suivi par l'adsorption directe des gouttes et leur coalescence sur la surface solide.*

*Concernant la validation de la technique utilisée pour la mise en contact entre les solides et l'émulsion, il a été montré que le système d'agitation qui permet par la suite de favoriser le contact sable/émulsion ne déstabilise pas l'émulsion. Ainsi les émulsions se déstabilisent par les transferts physicochimiques entre le solide et l'émulsion, et non à cause des collisions entre les grains et les gouttes produites par l'agitation mécanique.*

*D'autre part, la déstabilisation des émulsions par la remontée de pH est due principalement à l'approche de la formulation optimale. Nous avons suivi l'évolution du comportement visqueux de l'émulsion pendant l'addition d'une solution de NaOH. L'équilibre chimique est déplacé vers la production de l'amine et la concentration des électrolytes dans la phase aqueuse augmente, impliquant le rapprochement entre les gouttes. Dans notre système à une valeur de pH égale à 6, la déstabilisation de l'émulsion résulte du changement de la formulation interfaciale qui induit le passage d'un comportement de phase Winsor I à Winsor III, où le tensioactif favorise la formation d'une microémulsion.*

*Nous pouvons donc conclure que la rupture d'une émulsion cationique peut se faire par deux processus très différents. Les conditions de cette déstabilisation peuvent être optimisées par*

*un suivi rhéologique, mais il est fondamental de tenir compte des diverses possibilités pouvant se présenter si le processus n'est pas contrôlé strictement.*

*L'ensemble de ce travail permet d'envisager l'amélioration de la formulation des émulsions bitumineuses pour l'optimisation des applications routières et la consolidation des techniques de mise en œuvre en particulier afin d'accélérer la rupture des émulsions dans certaines applications. Nous pourrions ainsi envisager d'appliquer la démarche spécifique de ce travail pour les vraies émulsions bitumineuses afin de déterminer la portée et les limitations des modèles proposés.*

*Il serait intéressant, aussi, d'élargir cette démarche en utilisant des granulats calcaires dans l'étude de l'hétérofloculation des émulsions cationiques, stabilisées par une amine à des valeurs de pH acides. Ces granulats modifient la valeur de pH de l'émulsion et interagissent avec le tensioactif par attractions coulombiennes. Cette étude pouvant être envisagée à nouveau avec des systèmes modèles mais aussi avec de véritables émulsions de bitume.*

## Principales Notations Employées

**Ka, kb:** Constantes de dissociation des sites superficiels du Sable de Fontainebleau.

**D<sub>0</sub>:** Densité superficiel des sites du sable de Fontainebleau.

**pH:** Les cologarithmes décimale de la concentration en ion H<sup>+</sup>.

**e:** La charge élémentaire d'un proton ( $1,6 \times 10^{-19}$  C).

**C<sub>i</sub>:** Concentration d'un ion d'espèce i en solution.

**Z<sub>ie</sub>:** Charge opposée d'un ion d'espèce i.

**Z<sub>i</sub>:** Valence de l'ion d'espèce i.

**T:** Température absolue.

**X<sub>δ</sub>:** Epaisseur de la couche de Stern.

**X<sub>ζ</sub>:** Distance du potentiel Zêta à partir de l'interface.

**a:** Rayon d'une particule sphérique.

**H:** Distance de plus grand rapprochement entre deux particules sphériques.

**Va:** Energie d'attraction entre deux particules.

**Vre:** Energie potentielle de répulsion électrostatique entre deux particules chargées.

**Vrs:** Energie de répulsion stériques.

**A:** Constante de Hamaker.

**V<sub>T</sub>:** Energie d'interaction totale entre deux particules.

**V<sub>ad</sub>:** Vitesse d'adsorption d'un tensioactif sur un granulat.

**V<sub>d</sub>:** Vitesse de désorption d'un tensioactif vers la phase aqueuse.

**k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub>:** Constantes de vitesse d'adsorption.

**C<sub>e</sub>:** Concentration d'équilibre dans la phase aqueuse dans le processus d'adsorption de tensioactif sur un granulat.

**E<sub>1</sub>:** Energie d'adsorption de tensioactif sur la surface solide.

**E<sub>2</sub>:** Energie de désorption de tensioactif dès la surface solide vers la phase aqueuse.

**V<sub>y</sub>:** Vitesse uniforme de déplacement d'un plan.

**F<sub>y</sub>:** Force tangentielle appliquée sur un plan.

**τ:** Contrainte de cisaillement.

**C<sub>i</sub>:** Concentration en tensioactif de la phase aqueuse d'une émulsion avant le processus d'émulsification, mol/l.

**C<sub>s</sub>:** Concentration d'une solution aqueuse de tensioactif, mol/l.

**C<sub>φe</sub>:** Concentration finale de la phase continue d'une émulsion après d'avoir été diluée avec une solution de tensioactif à l'équilibre, mol/l.

**T<sub>s</sub>:** Quantité de tensioactif adsorbée par masse de sable, mol/g.

**C<sub>i</sub>:** Concentration en CPC dans la solution de tensioactif, mol/l.

**C<sub>e</sub>:** Concentration en CPC dans la solution de tensioactif à l'équilibre, mol/l.

**V:** Volume de la solution de tensioactif, l.

**M<sub>s</sub>:** Masse de sable, g.

$N_A$  : Numéro d' Avogadro,  $6,02 \times 10^{23}$  molécules/mol.

$a_t$  : Surface spécifique du tensioactif,  $m^2/\text{molécule}$ .

$S_s$  : Surface spécifique des grains de sable,  $m^2/\text{g}$ .

$T_h$  : Quantité de tensioactif adsorbé par masse d'huile,  $\text{mol}/\text{g}$ .

$C_i$  : Concentration en CPC dans la phase aqueuse de l'émulsion avant l'émulsification,  $\text{mol}/\text{l}$ .

$C_s$  : Concentration en CPC de la solution de tensioactif ajoutée,  $\text{mol}/\text{l}$ .

$C_{\phi e}$  : Concentration en CPC dans la phase continue d'émulsion à l'équilibre,  $\text{mol}/\text{l}$ .

$V_s$  : Volume de la solution de tensioactif ajoutée,  $\text{l}$ .

$V_{ce}$  : Volume de la phase aqueuse de l'émulsion,  $\text{l}$ .

$M_h$  : Masse d'huile de vaseline dans l'émulsion,  $\text{g}$ .

$\hat{a}_g$  : Surface spécifique des gouttes d'huile,  $m^2/\text{g}$ .

### Lettres Grecques

$\sigma_o$  : La densité superficielle de charge du domaine du sable de Fontainebleau.

$\psi$  : Potentiel électrique d'une interface.

$\varepsilon$  : Permittivité d'un milieu continu.

$n_{io}$  : Concentration des ions d'espèce  $i$  dans une solution.

$k$  : Constante de Boltzmann,  $1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$

$\lambda$  : Longueur de Debye.

$\psi_o$  : Potentiel électrique au niveau de l'interface ou Potentiel de surface ou bien épaisseur de la double couche.

$\psi_\delta$  : Potentiel de Stern.

$\sigma_\delta$  : Densité de charges issues des ions adsorbés de la couche de Stern.

$\sigma_d$  : Densité de charges de la couche diffuse.

$\zeta$  : Potentiel Zêta.

$\theta$  : Fraction de surface solide recouverte de tensioactif ou taux de recouvrement.

$\varphi_a$  : Energie nette d'adsorption par molécules.

$\omega$  : Energie totale des liaisons latérales de la molécule adsorbée avec ses voisins quand la surface est recouverte d'une monocouche.

$\varphi_a^0$  : Travail qu'il faut fournir pour rompre les liaisons normales d'une molécule adsorbée avec la surface.

$\eta$  : Viscosité d'un fluide.

$\dot{\gamma}$  : Gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement.

$\Delta G_{int}$  : Variation de l'enthalpie libre d'interaction entre deux gouttes.

$\tau_c$  : Contrainte de cisaillement seuil.

$\eta_c$  : Viscosité de la phase externe d'une émulsion.

$\phi_{disp}$  : Fraction volumique de la phase dispersée d'une émulsion.

$\eta_d$  : Viscosité de la phase dispersée d'une émulsion.

$\kappa$  : Conductivité électrique d'un solution,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

$\theta$  : Niveau de recouvrement de la surface du sable, adimensionnel.

$\theta_h$  : Niveau de recouvrement de la surface des gouttes d'huile, adimensionnel.

### **Abréviations**

**PCN**: Point de charge nulle.

**CCAS**: Concentration Critique d'Agrégation Superficielle.

**CMC**: Concentration Micellaire Critique.

**CHM**: Concentration de Hemimicelle.

**CPC**: Chlorure de Cetylpyridinium.

**DDA**: Dodecylamine.

**r.p.m**: Tours par minute, tr/min.

**WOR** : Rapport eau/huile.



## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I-1. Représentation schématique d'une émulsion O/W et W/O.

Figure I-2. Représentation schématique d'une émulsion O/W/O et W/O/W.

Figure I-3. Fraction de volume séparé en fonction du temps.

Figure I-4. Mécanismes de déstabilisation des émulsions.

Figure I-5. Représentation schématique de la coalescence.

Figure I-6. Différentes coupes dans la représentation en trois dimensions du système eau-huile-tensioactif.

Figure I-7. Carte formulation-composition.

Figure I-8. Diagrammes ternaires, comportement de phase et type d'émulsion correspondant aux trois systèmes eau-huile-tensioactif proposés par Winsor.

Figure I-9. Exemple d'un balayage de salinité.

Figure I-10. Balayage de formulation qui montre les propriétés des émulsions au voisinage de la formulation optimale.

Figure I-11. Effets retardateurs du drainage du film intergouttes dus à la présence de tensioactifs à l'interface eau-huile.

Figure I-12. Allure de l'isotherme d'adsorption en fonction des interactions latérales. A: Langmuir, B: Temkin; C1: Frumkin-Fowler théorique, C2 : Frumkin-Fowler expérimentale.

Figure I-13. Modèle à deux plateaux pour l'adsorption d'un tensioactif cationique sur la quartzite.

Figure I-14. Modèle d'adsorption de quatre régions.

Figure I-15. Cinétique modèle de l'adsorption de tensioactif sur la quartzite.

Figure I-16. Plans parallèles.

Figure I-17. Evolution de la viscosité d'une dispersion composée de sphères.

Figure I-18. Effet de la concentration de la phase dispersée sur le comportement visqueux d'une émulsion.

Figure I-19. Désorption du tensioactif de l'interface bitume-eau suivie par la coalescence des gouttes et adhésion du bitume sur les solides.

Figure I-20. Adsorption directe des gouttes sur la surface partiellement hydrophobisée suivie par la coalescence des gouttes.

Figure I-21. Rupture de l'émulsion par la remontée de pH.

Figure I-22. Rupture de l'émulsion par évacuation de l'eau. Formation d'une émulsion gel.

### Chapitre II

Figure II-1. Structure chimique du chlorure de cetylpyridinium.

Figure II-2. Structure chimique de la dodecylamine.

Figure II-3. Potentiel Zêta du sable de fontainebleau en fonction du pH de la solution.

Figure II-4. Homogénéiseur-disperseur IKA Ultra-Turrax T25 Digital.

Figure II-5. Schéma du système microfluidiseur-compresseur utilisé.

Figure II-6. Schéma du Sonicateur utilisé.

Figure II-7. Conductimètre Radiometer Analytical, modèle CDM210.

Figure II-8. Solubilité des tensioactifs ioniques en fonction de la température.

Figure II-9. Rouleaux Stuart Scientific SRT1.

Figure II-10. Procédé de purification et hydrophobisation du sable.

Figure II-11. Spectrophotomètre Varian, Cary® 50 UV-Vis.

Figure II-12. Balayage du CPC dans la région Ultraviolet.

Figure II-13. Courbe d'étalonnage du CPC à 259 nm.

Figure II-14. Granulomètre à diffraction laser Malvern Mastersizer 2000.

Figure II-15. Rhéomètre RSF II de TA Instruments.

Figure II-16. Géométrie à cylindres concentriques.

Figure II-17. Appareillage utilisé et schème de procédé suivi pour l'étude de la rupture des émulsions par addition de sable.

Figure II-18. Procédé de rupture des émulsions par remontée du pH.

Figure II-19. Procédé pour l'étude de la cinétique d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.

Figure II-20. Sonde à fibre optique raccordée au spectrophotomètre.

Figure II-21. Procédé pour l'étude de la cinétique de désorption des l'interface vers la solution.

Figure II-22. Schéma du bilan de matière pour la détermination de l'isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau.

Figure II-23. Schéma du bilan de matière pour la détermination de l'isotherme d'adsorption du CPC sur les gouttes d'huile de vaseline.

### Chapitre III

Figure III-1. Détermination de la CMC du CPC par conductimétrie.

Figure III-2. Détermination par conductimétrie de la température Krafft du CPC.

Figure III-3. Effet et du protocole d'émulsification sur la taille de goutte des émulsions.

Figure III-4. Effet de la vitesse de dispersion de l'Ultra-Turrax sur la taille des gouttes de l'émulsion.

Figure III-5. Effet du temps d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

Figure III-6. Effet du temps d'émulsification sur la distribution de taille des gouttes de l'émulsion.

Figure III-7. Effet de la température d'émulsification sur la taille des gouttes de l'émulsion.

Figure III-8. Effet de la teneur totale en CPC.

Figure III-9. Taille des gouttes des émulsions préparées par microfluidisation.

Figure III-10. Effet du nombre des passages au travers du microfluidiseur sur la granulométrie des émulsions.

Figure III-11. Taille de goutte des émulsions préparées à différentes concentrations de CPC via une émulsification par sonication.

Figure III-12. Effet de la vitesse de dispersion de l'Ultra-Turrax sur la taille de goutte de l'émulsion.

Figure III-13. Effet de la température d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

Figure III-14. Effet du temps d'émulsification sur la taille de goutte de l'émulsion.

Figure III-15. Effet du pH de la phase aqueuse sur la taille des gouttes de l'émulsion.

Figure III-16. Distribution des gouttes des émulsions ayant été préparées à pH acides.

Figure III-17. Répartition des molécules de DDA et de l'ion  $R-NH_3^+$  avant l'émulsification.

Figure III-18. Répartition des molécules de DDA et de l'ion  $R-NH_3^+$  dans les phases de l'émulsion.

Figure III-19. Effet du teneur en DDA sur la taille de goutte de l'émulsion.

#### Chapitre IV

Figure IV-1. Granulométrie du sable de Fontainebleau.

Figure IV-2. Tensioactif adsorbé sur le sable de Fontainebleau en fonction de la concentration résiduelle de la solution de CPC à l'équilibre.

Figure IV-3. Cinétique d'adsorption du CPC sur le Sable de Fontainebleau. Comparaison entre un system agité et non agité (point par point par prélèvement et dosage).

Figure IV-4. Cinétique d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau. Adsorption totale en fonction du temps (en temps réel par spectrophotométrie UV).

Figure IV-5. Cinétique de désorption du CPC depuis la surface du sable vers la solution aqueuse.

Figure IV-6. Isotherme d'adsorption du CPC sur le sable de Fontainebleau. Taux de recouvrement en fonction de la concentration résiduelle de CPC à l'équilibre.

Figure IV-7. Comparaison de la viscosité des suspensions de sable hydrophobisé et de sable lavé en fonction de la vitesse de cisaillement, rapport solution/sable égal à 1/1.

Figure IV-8. Comportement visqueux du système sable hydrophobisé/huile de vaseline en fonction du cisaillement.

Figure IV-9. Comparaison entre deux systèmes composés par les mêmes quantités de sable et d'huile de vaseline. A: Sable lavé. B: Sable hydrophobisé avec une solution 1 mM en CPC.

Figure IV-10. Cinétique de désorption du CPC dès l'interface liquide-liquide vers la phase continue (aqueuse) de l'émulsion.

Figure IV-11. Isothermes d'adsorption du CPC sur des gouttes d'huile de vaseline. A: Gouttes de 1,5  $\mu\text{m}$ ; B: Gouttes de 15  $\mu\text{m}$ ; C: Gouttes de 52  $\mu\text{m}$ .

#### Chapitre V

Figure V-1. Géométrie 1: Agitateur hélicoïdal à plusieurs pales.

Figure V-2. Addition continue des solides. Viscosité mesurée avec la géométrie hélicoïdale à plusieurs pales (géométrie 1).

Figure V-3. A: Géométrie 2: Agitateur à 4 pales. B: Étalonnage du système.

Figure V-4. Addition continue des solides. Viscosité mesurée avec une géométrie à 4 pales (géométrie 2).

Figure V-5. Géométrie 3: Agitateur à 4 pales.

Figure V-6. Addition continue des solides. Viscosité mesurée avec une géométrie à 4 pales (géométrie 3).

Figure V-7. Adhésivité entre l'huile et le sable en fonction de la teneur en tensioactif dans la phase continue de l'émulsion.

Figure V-8. Rupture de l'émulsion avec l'addition des solides lorsque la concentration en tensioactif est trop faible.

Figure V-9. Hétérofloculation de l'émulsion sur le sable de Fontainebleu lorsque la concentration en tensioactif est favorable à l'adhésion.

Figure V-10. Interaction entre le sable de Fontainebleu et l'émulsion d'huile de paraffine lorsque la teneur en tensioactif est trop concentrée.

Figure V-11. Emulsions cationiques avant l'addition du granulat.

A: Emulsion avec une teneur en tensioactif dans la phase continue inférieure à la CMC.

B: Emulsion avec une teneur en tensioactif dans la phase continue supérieure à la CMC.

Figure V-12. Appauvrissement de la phase continue de l'émulsion en partant d'une phase continue composée d'une solution moléculaire (A) et d'une solution micellaire (B).

Figure V-13. Adsorption directe des gouttes sur la surface minérale. A: Gouttes partiellement recouvertes en tensioactif. B: Gouttes complètement recouvertes.

Figure V-14. Coagulation des gouttes sur la surface minérale.

Figure V-15. Formation d'une monocouche autour de la surface minérale.

## Chapitre VI

Figure VI-1. Répulsion électrostatique entre deux gouttes grâce à la charge superficielle.

Figure VI-2. Rhéogramme de la DDA à pH = 2,5.

Figure VI-3. Evolution du comportement visqueux avec la montée de pH de l'émulsion.

Figure VI-4. Augmentation du volume effectif des gouttes grâce à l'augmentation de la couche diffuse.

Figure VI-5. Variation du comportement de phase, de la stabilité et de la viscosité d'une émulsion en fonction de la formulation.

Figure VI-6. Comportement de phase et stabilité en fonction de la formulation.

Figure VI-7. Comportement de phase le mélange de deux tensioactif sensibles au pH.

**Liste des tableaux**

Tableau II-1. Composition chimique du sable de Fontainebleau.

Tableau III-1. Résumé des émulsions à étudier ultérieurement.



## **Alternatives de rupture d'une émulsion cationique par hétérofloculation ou par changement de pH**

### **Résumé**

*Deux émulsions cationiques modèles sont mises au contact avec un solide présentant une charge superficielle négative et avec une solution alcaline. Premièrement, lorsque des quantités déterminées de sable de Fontainebleau sont ajoutées sur une émulsion stabilisée par un ammonium quaternaire, la viscosité des émulsions résiduelles diminue avec l'addition de sable et l'hétérofloculation a lieu si nous ajoutons suffisamment de sable. Les résultats montrent que la concentration de la phase dispersée diminue et les processus dépendent de la concentration de tensioactif dans la phase continue de l'émulsion. Étant donné que ni la taille des gouttes ni la distribution ne changent pendant l'addition des solides, nous proposons l'adsorption directe des gouttes sur la surface minérale, suivie par leur coalescence sur les particules de sable.*

*Par ailleurs, lorsque une solution alcaline est rajoutée sur une émulsion stabilisée par une amine, l'équilibre chimique est rapidement perturbé. L'addition de NaOH implique la production d'amine, le volume effectif des gouttes diminue et le comportement rhéologique des émulsions évolue de rhéofluidifiant à Newtonien. La déstabilisation résultant de la remontée de pH est due à la coalescence des gouttes à cause de la déprotonation du tensioactif. La formulation interfaciale évolue à chaque addition de la solution alcaline et le système bascule vers la production d'une microémulsion très instable. Les conditions pour la déstabilisation des émulsions peuvent être optimisées par un suivi rhéologique, mais il est fondamental de tenir compte des diverses possibilités pouvant se présenter si le processus n'est pas contrôlé strictement.*

**Mots-Clés:** Hétérofloculation, émulsion, cationique, bitume, pH, déstabilisation.

### **Cationic emulsions breaking alternatives by heteroflocculation or by pH increase.**

#### **Abstract**

*Two cationic model emulsions are contacted with a solid having a negative-charged surface and with a caustic soda solution. In one hand, emulsions stabilized by a quaternary ammonium are contacted with Fontainebleau sandstone, as a consequence, a viscosity reduction of the remaining emulsion is observed, as well as the emulsion break-up through a heteroflocculation mechanism provided the solid surface is large enough. Results show that the dispersed oil fraction decreases after addition of sandstone aliquots, and this depends on the concentration of surfactant in the continuous phase of the emulsion. As the droplet size and distribution remain constant during the process, it is assumed that the emulsion heteroflocculation is the result of direct oil droplets adhesion on the sand surface, followed by their coalescence around the sand particles.*

*On the other hand, when an alkali solution is added to a model cationic oil-in-water emulsion, chemical equilibrium is rapidly affected. The effective droplets volume decreases and rheological behavior which firstly exhibits a shear-thinning behavior becomes gradually Newtonian. The abrupt emulsion destabilization by pH increase is the result of droplets coalescence as a consequence of electrostatic repulsions disappearance among droplets. The surfactant adsorption at the liquid-liquid interface changes, the optimal formulation is reached and emulsion becomes unstable. After all, the emulsion morphology, stability and even emulsion inversion are all controlled by pH. Emulsion destabilization can be studied by a rheological monitoring process but it is hardly recommended keep in mind all physicochemical phenomena if this method is not strictly controlled.*

**Keywords:** Heteroflocculation, emulsion, cationic, asphalt, pH, destabilization.