



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes
Ecole Doctorale RP2E

THESE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité : Génie des Procédés

Par

Oscar Alberto ALVAREZ SOLANO

Soutenue publiquement le 26 avril 2006

EMULSIONS INVERSES TRES CONCENTREES
INFLUENCE DU PROCEDE ET DE LA FORMULATION SUR LEURS
PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Directeur de thèse :

Lionel CHOPLIN

Jury :

Président	:	M. M. ROQUES
Rapporteurs	:	Mme. D. CLAUSSE M. J.L. GROSSIORD
Examinateurs	:	Mme M. J. STEBE Mme V. SADTLER M. L. CHOPLIN

*Cette thèse est dédiée à mes parents et à mes sœurs
Ramon et Diosenelda, Monica et Carolina*

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'est déroulé au Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Lionel Choplín, directeur du GEMICO pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire. Je le remercie également en tant que directeur de thèse, pour m'avoir confié ce travail, guidé tout au long de ces trois années, et pour avoir contribué à la qualité des raisonnements et interprétations.

De la même façon, je tiens à adresser à Madame Véronique Sadtler mes remerciements pour son aide, ses conseils, ses idées, ses apports scientifiques et humains qui m'ont été appréciables.

Je souhaiterais aussi remercier Madame Marie-José Stébé, pour ses idées, pour ses conseils et pour toutes ses explications qui ont permis une meilleure compréhension des résultats obtenus.

Je remercie Madame Danièle Clausse et Monsieur Jean-Louis Grossiord d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie de leur intérêt pour le travail réalisé et pour les critiques constructives qu'ils ont apportées.

Je remercie Monsieur Michel Roques d'avoir présidé ma soutenance de thèse et d'être en partie à l'origine de mon séjour en France.

Je remercie Monsieur Philippe Marchal, pour ses explications en rhéologie, physique, procédés..... et aussi pour avoir partagé avec moi sa passion scientifique.

Je remercie Julien Mougel, Christophe Baravian et François Caton pour tout l'apport réalisé à ce travail.

Je souhaite également remercier tous les thésards et stagiaires que j'ai côtoyés tous les jours à la mezzanine. Merci donc à Johanna, Delphine, Dorra, Carole, Fernando, Marianna, les deux Nadia, Christelle, Hélène, Malika, Fouad et Andrea. Un grand merci à Eric et Christophe pour toutes les discussions enrichissantes, et aussi aux deux Josiane pour la patience, la joie de vivre et l'aide inconditionnelle qu'elles m'ont apportées. En un seul mot, MERCI GEMICO.

Je tiens à remercier l'Université des Andes (Bogota, Colombie), et en particulier la Faculté d'Ingénierie et le département de Génie Chimique, qui, par leur soutien financier, ont permis la réalisation de cette thèse.

Une pensée spéciale pour tous mes amis proches Jorge Mario, Sébastien, Gælle, Juan David, Felipe. La vie a été plus facile avec eux à mes côtés. Je tiens à remercier chaleureusement Johanna : c'est grâce à son soutien, son amour, son attention et sa compréhension que ce chemin a une belle fin.

Enfin, je pense à mes parents, à mes sœurs, mes tantes, mes cousins et cousines, mes grands-parents, toute ma famille, que je vais revoir bientôt : Un grand merci à tous !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	11
I. PREPARATION ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS CONCENTREES ET TRES CONCENTREES :.....	17
I.1 EMULSIONS : GENERALITES	19
I.1.1 Tensioactif	19
I.1.2 Classification des tensioactifs	20
I.1.3 Comportement du tensioactif en solution	21
I.1.4 Critères de choix des tensioactifs	22
I.1.5 Emulsification.....	26
I.1.5.1 Déformation et rupture des gouttes.....	26
I.1.5.2 Régimes d'écoulements.....	30
I.1.5.3 Puissance consommée en cuve agitée.....	32
I.1.5.4 Procédés d'émulsification.....	35
I.1.6 Stabilité des émulsions.....	37
I.2 EMULSIONS CONCENTREES ET TRES CONCENTREES.....	41
I.2.1 Formulation	45
I.2.2 Emulsification.....	50
I.2.3 Modèle de Princen	51
I.3 CONCLUSIONS	55
II. MATERIELS ET METHODES.....	57
II.1 PRODUITS UTILISES.....	59
II.1.1 Phase aqueuse.....	59
II.1.2 Huiles	59
II.1.3 Tensioactifs	60
II.2 OUTILS D'AGITATION ET MELANGE.....	60
II.2.1 Type d'agitateur.....	61
II.2.2 Système de mélange et émulsification	63
II.3 CARACTERISATION DES EMULSIONS.....	64
II.3.1 Taille des gouttes	64
II.3.2 Propriétés rhéologiques	68
II.3.3 Tension Interfaciale.....	68
III. INFLUENCE DU PROCEDE D'EMULSIFICATION SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS TRES CONCENTREES E/H	71
III.1 CONSOMMATION D'ENERGIE PENDANT L'EMULSIFICATION	73
III.1.1 Protocole expérimental.....	73

III.1.2	Consommation de puissance et consommation d'énergie (évaluation directe)	74
III.1.3	Consommation d'énergie (évaluation indirecte)	79
III.2	RELATION ENTRE LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE L'EMULSION ET L'ENERGIE CONSOMMEE.....	82
III.2.1	Protocole expérimental.....	82
III.2.2	Influence des variables de procédé sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion obtenue	82
III.2.3	Relation entre le module élastique (G') et l'énergie consommée par unité de volume (E_v)	86
III.3	RELATION ENTRE LA TAILLE MOYENNE DES GOUTTES (R_m), LE MODULE ELASTIQUE (G') ET L'ENERGIE CONSOMMEE (E_v).....	88
III.3.1	Protocole expérimental.....	88
III.3.2	Relation entre la taille moyenne des gouttes (R_m) et l'énergie consommée (E_v)	89
III.3.3	Relation entre le rayon moyen des gouttes (R_m) et le module élastique (G')	90
III.4	ADEQUATION OU NON-ADEQUATION DU MODELE DE PRINCEN.....	92
III.5	CONCLUSIONS	99
IV.	EFFETS COUPLES ENTRE LA FORMULATION ET LES VARIABLES DE PROCEDE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS TRES CONCENTREES E/H	101
IV.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	103
IV.2	INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE LA PHASE DISPERSEE (ϕ_v) ET DU RAPPORT MASSIQUE TENSIOACTIF/HUILE (R_{TH}) SUR LE MODULE ELASTIQUE (G')	104
IV.3	INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HUILE ET DU TENSIOACTIF SUR LE MODULE ELASTIQUE (G')	107
IV.4	RELATION ENTRE LES VARIABLES DE FORMULATION, LE MODULE ELASTIQUE (G') ET L'ENERGIE (E_v)	112
IV.5	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NaCl SUR LE MODULE ELASTIQUE (G') ...	114
IV.6	CONCLUSIONS	118
V.	STABILITE DES EMULSIONS TRES CONCENTREES E/H AVEC LE TEMPS	121
V.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	123
V.2	MECANISME DE DESTABILISATION	124
V.3	EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE (G') AVEC LE TEMPS : EFFET DES VARIABLES DE FORMULATION.	130
V.3.1	Module élastique (G') et fraction volumique (ϕ_v).....	130
V.3.2	Module élastique (G') et nature de l'huile	131
V.3.3	Module élastique (G') et concentration en tensioactif.....	134

V.4 CONCLUSIONS	137
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	139
REFERENCES	143
NOTATIONS ET ABREVIATIONS.....	153
LISTE DES FIGURES	161
LISTE DES TABLEAUX	165

INTRODUCTION

Les émulsions sont des mélanges de deux liquides immiscibles (généralement de l'eau et de l'huile) dispersés l'un dans l'autre et stabilisées par un tensioactif. Une émulsion est considérée comme directe si le liquide dispersé est de l'huile (émulsions huile-dans-eau) et inverse si le liquide dispersé est de l'eau (émulsion eau-dans-huile). Les propriétés de l'émulsion dépendent fortement de la fraction volumique du liquide dispersé.

Les émulsions concentrées sont des systèmes pour lesquels la fraction volumique de phase dispersée sous forme de gouttes est égale ou supérieure à 0.74, ce qui correspond à un empilement compact de sphères monodisperses non déformables. Au-delà de cette limite les gouttes se déforment contre leurs voisines et deviennent polyédriques. On parle aussi alors d'émulsions très concentrées et la fraction volumique dispersée peut atteindre 0,99. Lissant, à la fin des années soixante, fut l'un des premiers à présenter une théorie basée sur des considérations géométriques de la structure des émulsions concentrées en utilisant ses résultats expérimentaux.

La très grande fraction de phase dispersée induit donc un compactage des gouttes déformées de l'émulsion qui sont séparées par un film très fin de phase continue. Comme conséquence, les émulsions très concentrées ont un comportement rhéologique de type « gel fort ». Cette propriété est mise à profit dans différents domaines industriels comme l'agroalimentaire, la cosmétique ou encore la pharmacie pour des formulations de type crème ou gel.

Les nombreuses études réalisées sur les émulsions concentrées ont permis d'établir des relations entre la composition des émulsions (structure moléculaire et concentration du tensioactif, fraction volumique de la phase dispersée, addition d'électrolytes...) et leur stabilité dans le temps et vis-à-vis de la température. Dans les différents travaux reportés dans la littérature, les émulsions ont été préparées selon un protocole qui conduit à fixer les conditions du procédé de formation. En revanche, l'influence des conditions de procédé et le rôle de l'énergie consommée lors de la préparation sur les propriétés mécaniques n'ont pas été réellement examinés.

L'objectif premier de ce travail de thèse est de mieux comprendre le rôle du procédé de préparation sur les caractéristiques physicochimiques d'émulsions très concentrées eau-dans-huile et en particulier sur leur comportement rhéologique. A partir d'une émulsification dans un procédé semi-batch qui consiste en une lente incorporation, sous agitation, de la phase dispersée dans la phase continue, suivie d'une étape d'homogénéisation, il s'agit d'analyser la consommation d'énergie utilisée tout au long du procédé de fabrication des

émulsions très concentrées. Les différentes variables, que sont le débit d'incorporation de la phase aqueuse et la vitesse d'agitation ainsi que la durée et la vitesse d'agitation pendant l'homogénéisation sont ainsi examinées. De plus, afin d'étudier les effets couplés de la formulation et du procédé sur les propriétés rhéologiques de ces émulsions, l'influence de la nature de l'huile et du tensioactif, de la concentration en tensioactif, de la fraction volumique des phases ainsi que de l'ajout éventuel d'un électrolyte est analysée.

Si les effets du procédé sur les propriétés des émulsions peuvent être étudiés à la préparation, on peut aussi regarder leur impact sur l'évolution des émulsions au cours du temps. L'étude de la variation de la taille moyenne des gouttes et du module élastique devrait permettre de caractériser le mécanisme de vieillissement des émulsions, coalescence ou mûrissement d'Ostwald. De plus, les différentes mesures réalisées peuvent permettre de vérifier ou pas le modèle de Princen, modèle qui relie le module élastique de l'émulsion concentrée à l'inverse du rayon moyen des gouttes.

Pour cela, le premier chapitre présentera tout d'abord une synthèse bibliographique sur les propriétés générales des émulsions et leur préparation. Puis, les principaux travaux et résultats obtenus sur les émulsions concentrées et très concentrées, directes et inverses seront présentés.

Le matériel et les méthodes expérimentales utilisés dans ce travail de thèse seront détaillés dans le chapitre deux. On décrira les systèmes d'agitation et les outils de mélange pour la préparation des émulsions très concentrées, ainsi que les différentes techniques physicochimiques employées pour leur caractérisation.

Dans le troisième chapitre, la consommation énergétique dans les différentes phases de la préparation des émulsions sera estimée. Puis, dans un deuxième temps, les caractéristiques des émulsions, à savoir leurs propriétés rhéologiques et la taille moyenne des gouttes seront reliées à l'énergie consommée pendant l'émulsification. Les résultats conduiront à examiner les modèles théoriques proposés dans la littérature et notamment celui de Princen couramment utilisé qui relie la taille des gouttes au module élastique.

Les effets de la modification de la formulation, telles que la nature chimique de l'huile et l'ajout d'électrolyte dans la phase dispersée, sur le module élastique des émulsions préparées seront étudiés dans le chapitre quatre.

Introduction

Le dernier chapitre de ce travail sera consacré à l'étude du vieillissement des émulsions. Tout d'abord une évaluation des mécanismes qui gouvernent la déstabilisation des émulsions inverses très concentrées (coalescence et le mûrissement d'Ostwald) sera effectuée. Ensuite, on étudiera l'effet du procédé et de la formulation sur le vieillissement des émulsions à partir de l'évolution du module élastique et du rayon moyen de gouttes avec le temps.

**I. PREPARATION ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES
EMULSIONS CONCENTREES ET TRES CONCENTREES :**

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

On commencera ce chapitre par une présentation générale des émulsions. Par la suite, on étudiera en détail les aspects liés à la formulation et à l'émulsification (préparation) des émulsions concentrées et très concentrées. On présentera en particulier le comportement rhéologique de ces émulsions en relation avec les caractéristiques physico-chimiques. Essentiellement, on rassemblera les données qui concernent le thème principal de ce travail de thèse à savoir, *L'effet du procédé de préparation sur les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées eau-dans-huile, ainsi que les effets couplés procédé-formulation sur les caractéristiques de ces émulsions.*

I.1 EMULSIONS : GENERALITES

Le terme émulsion désigne un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue. Si la phase continue est une phase grasse, c'est une émulsion eau dans huile (E/H, type inverse). Si la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé, c'est une émulsion huile dans eau (H/E, type directe) (Becher, 1985 - 96).

En général pour préparer une émulsion, il est nécessaire de disposer d'une phase aqueuse, d'une phase huileuse et d'un tensioactif. Par un apport d'énergie mécanique, la mise en commun des différents composants conduit à la formation d'une dispersion appelée émulsion.

Le rôle du tensioactif dans la préparation d'une émulsion est de diminuer la tension interfaciale, donc la différence de pression entre les deux liquides (Pression de Laplace, ΔP_L), et par conséquent de diminuer l'énergie nécessaire pour rompre les gouttes. L'adsorption du tensioactif à l'interface des gouttes permet d'augmenter la « stabilité » du système. Rappelons qu'une émulsion est un système thermodynamique instable, qui tend à terme, vers la séparation de phase. Le tensioactif ralentit les mécanismes physiques qui conduisent à la séparation de phase et permet une « stabilité » cinétique du système.

I.1.1 Tensioactif

Les molécules des tensioactifs comportent deux parties de polarités différentes : une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles et une partie polaire,

hydrophile, présentant une affinité pour l'eau. La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaire(s), ionique(s) ou non ionique(s) (Larpent, 1999) (figure I. 1).

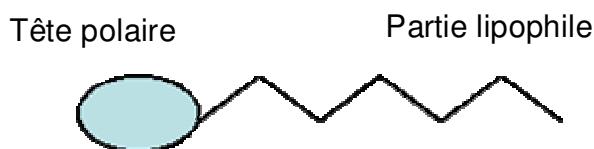


Figure I. 1. Molécule d'un tensioactif.

I.1.2 Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés en quatre groupes selon la nature de la tête polaire : anioniques, cationiques, non ioniques et zwitterioniques (Jösson et al., 1998).

- Anioniques : pour ce type de tensioactif les groupes polaires courants sont des carboxylates, sulfates, sulfonates ou phosphates.
- Cationiques : la plupart des tensioactifs cationiques sont à base d'atomes d'azote, en particulier ammoniums quaternaires.
- Non ioniques : les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels ; polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols. Les polyéthers ont typiquement un groupe polaire constitué de 4 à 10 unités d'oxyde d'éthylène. Les tensioactifs à base de polyols les plus courants sont les esters de sorbitane, les alkyl glucosides et les polyglycérols esters. Les tensioactifs non ioniques, les plus utilisés dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique sont les esters de sorbitane, aussi appelés Span et Tween.
- Zwitterioniques : ils comportent deux groupements ioniques de charges opposées. Ils sont par conséquent parfois classés comme non ioniques. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaïnes. La charge positive est typiquement un ammonium, et la charge négative la plus commune est un carboxylate.

I.1.3 Comportement du tensioactif en solution

Les tensioactifs ont la capacité de former en solution des Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) thermodynamiquement stables, des micelles directes ou inverses et des cristaux liquides. La concentration en solution aqueuse à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la concentration micellaire critique dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile et nature de la tête polaire), et également d'autres paramètres tels que la concentration en électrolytes ou la température.

Le concept d'Israelachvili, illustré sur la figure I.2, permet de prévoir la structure des SMO selon trois paramètres du tensioactif : la surface par tête polaire (a_t), le volume de la chaîne alkyle (v_c), et la longueur de la chaîne alkyle (l_c) (Israelachvili, 1991).

A partir de ces paramètres, il est possible de définir le paramètre d'empilement (P) établi par le rapport entre v_c et $a_t l_c$ selon :

$$P = v_c / a_t l_c \quad \text{I.1}$$

Où :

P	Paramètre d'empilement
v_c	Volume de la chaîne alkyle (μm^3)
a_t	Aire de la tête polaire (μm^2)
l_c	Longueur critique de la chaîne alkyle (μm)

Pour des valeurs de P inférieures à $1/3$, les micelles directes sont favorisées, tandis que pour des valeurs supérieures à 1 , la formation de micelles inverses est préférée. Il existe quelques règles générales pour modifier la valeur de P en changeant la surface par tête polaire (a_t) : augmentation ou diminution de la concentration en électrolyte (tensioactifs ioniques), modification du pH du système (tensioactifs ioniques) et changement de la température (tensioactifs non ioniques). On peut également changer P en modifiant le rapport v_c/l_c , par augmentation du nombre de groupes alkyles de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif en utilisant des chaînes insaturées ou ramifiées, ou encore en changeant le degré d'éthoxylation de la tête polaire pour les tensioactifs polyéthoxylés (Hiemenz et Rajagopalan, 1997).

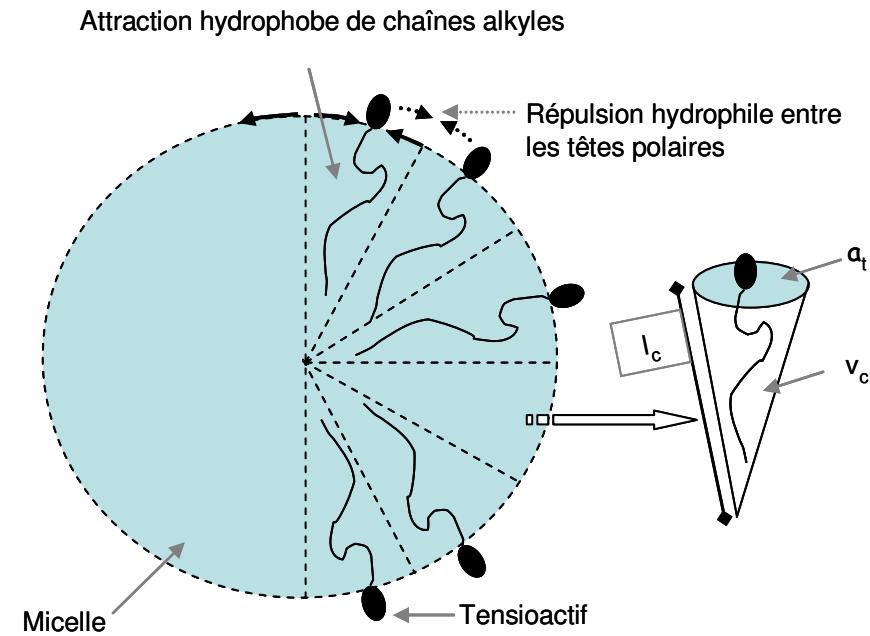


Figure I. 2. Paramètres géométriques des tensioactifs.
(Israelachvili, 1991)

I.1.4 Critères de choix des tensioactifs

En règle générale, pour stabiliser une émulsion, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue. C'est la règle de Bancroft: l'obtention d'une émulsion H/E nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement une émulsion E/H fera appel à un tensioactif à caractère lipophile (Bancroft, 1913).

Il existe différents concepts pour pouvoir choisir le tensioactif le plus adéquat pour la préparation d'une émulsion :

- Balance hydrophile-lipophile (HLB)

Le paramètre HLB défini par Griffin (Griffin, 1954) permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif. Il croît avec le caractère hydrophile du tensioactif et varie entre 0 et 20 selon la structure moléculaire du tensioactif. En fonction de la valeur du HLB, le type d'émulsion obtenue est différent :

Entre 0 et 9 → formation d'émulsions E/H

Entre 11 et 20 → formation d'émulsions H/E

La notion supplémentaire de HLB requis permet de rendre compte de la nature de l'huile, et correspond au HLB d'un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs qui conduit à l'émulsion la plus stable avec l'huile considérée.

Le HLB correspond essentiellement à une propriété du tensioactif, alors que les propriétés des systèmes eau/tensioactif/huile, à l'équilibre ou en émulsion, dépendent aussi d'autres variables comme la nature et la concentration en électrolytes, la présence d'alcools, la température, ainsi que la composition même du système (Salager et al., 2001). Pour pouvoir comparer l'effet de différents tensioactifs sur un système, toutes les autres variables de formulation doivent être constantes.

- Température d'inversion de phase (PIT)

Les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques sont sensibles à la température, car leurs groupes hydrophiles polyéthoxylés se déshydratent progressivement au cours du chauffage. Au-dessus d'une certaine température, le tensioactif n'est plus soluble dans l'eau, en présence d'une phase huileuse, le tensioactif désolvaté migre dans cette phase. La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée température d'inversion de phase par Shinoda et Saito (Shinoda et Saito, 1969).

Par rapport à la HLB qui dépend essentiellement du tensioactif, la PIT possède l'avantage d'être mesurable précisément et de prendre en compte le tensioactif dans son environnement physico-chimique (Salager et al., 2001).

Au-dessus de la PIT les émulsions formées seront du type E/H, et au-dessous elles seront du type H/E. Si la température est très proche de la PIT, les émulsions ne seront pas stables en raison du changement d'affinité du tensioactif, phénomène qui augmente la coalescence entre les gouttes (Sjöblom, 2001).

Buzier et Ravey ont établi une corrélation empirique (équation I.2) pour estimer la valeur de la PIT, quand le système n'est pas très éloigné de la température d'inversion (Buzier et Ravey, 1983)

$$\text{PIT} = -A_0 + 15.5\text{HLB} + 1.8\text{ACN} \quad \text{I.2}$$

Où :

PIT	Température d'inversion de phase (°C)
HLB	Balance hydrophile-lipophile
ACN	Pour une huile linéaire, l'ACN est le nombre d'atomes de carbone
A_0	160 ou 170 selon que l'on utilise une huile linéaire ou cyclique respectivement

- Rapport R_w de Winsor (Winsor, 1954)

Le concept de Winsor est basé sur le rapport R_w des interactions moléculaires entre les molécules de tensioactif localisées à l'interface et les molécules voisines d'huile et d'eau respectivement (équation I. 3 et figure I. 3a).

$$R_w \propto A_{TH} / A_{TE} \quad \text{I.3}$$

Où :

R_w	Rapport de Winsor
A_{TH}	Interactions moléculaires tensioactif (T)-huile (H)
A_{TE}	Interactions moléculaires tensioactif (T)-eau (E)

Selon que le rapport est supérieur, inférieur ou égal à l'unité, on obtient des diagrammes de phase caractéristiques appelés diagrammes de Winsor I, II, III, représentés sur la figure I. 3b.

- Différence hydrophile-lipophile (HLD) (Salager et al., 2001)

Le HLD est une quantité qui exprime une somme algébrique des différentes contributions de tous les composants du système (équation I. 4 pour les tensioactifs ioniques et I. 5 pour les non ioniques) :

$$\text{HLD} = \sigma + \text{LnS} - k\text{ACN} + \xi + T_d + aA \quad \text{I.4}$$

$$\text{HLD} = \alpha - EON + bS - k\text{ACN} + \xi + T_d + aA \quad \text{I.5}$$

Où :

EON	Nombre de groupes d'oxyde d'éthylène pour des tensioactifs non ioniques éthoxylés
S	Salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse
ACN	Nombre d'atomes de carbone de la molécule de <i>n</i> -alcane
T _d	Différence de température par rapport à la température de référence (25°C)
A	Pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté
σ, α, k, ζ	Paramètres caractéristiques du tensioactif considéré
a	Constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif
b	Constante caractéristique du sel

Si la valeur du HLD augmente, l'affinité du tensioactif pour l'huile croît. Contrairement au HLB, qui tient essentiellement compte du tensioactif, le HLD, comme le R_w de Winsor, est un concept global incluant toutes les contributions physico-chimiques de la formulation. Cependant, à la différence du rapport R_w uniquement qualitatif, le HLD est une expression numérique qui permet de prédire les compensations entre les effets des différentes variables de formulation.

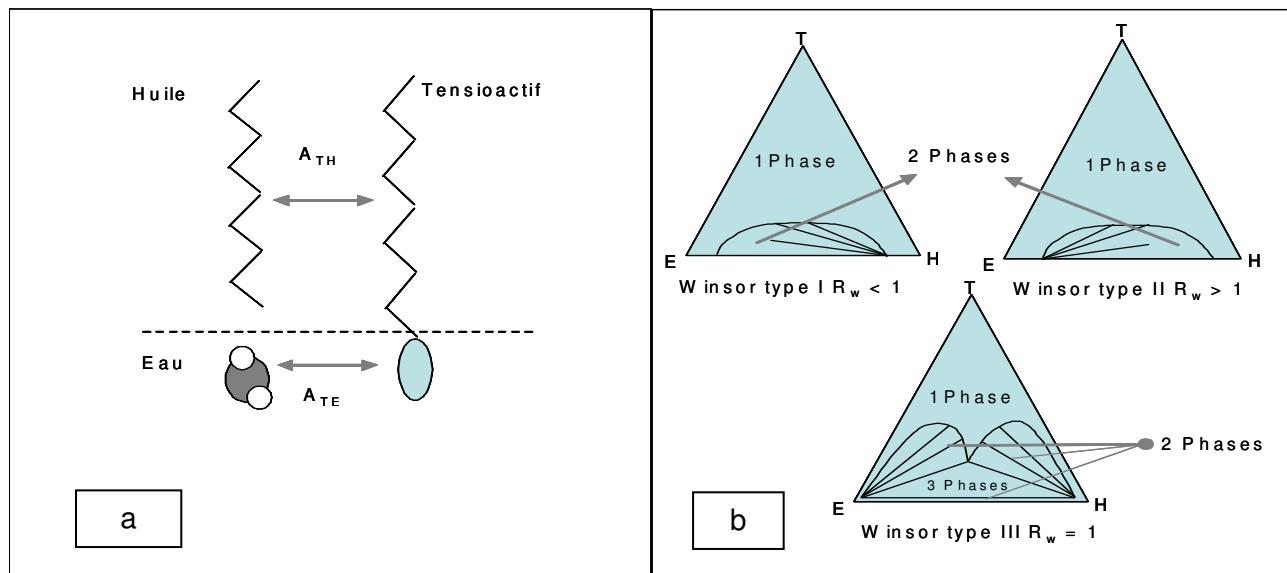


Figure I. 3. a) Interaction entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines. **b)** Les trois types de diagrammes de Winsor observés selon la valeur du rapport R_w.

(Salager et al., 2001)

I.1.5 Emulsification

Produire une émulsion nécessite généralement l'apport d'une certaine quantité d'énergie fournie par un système d'agitation. Cette énergie permet de déformer et de rompre les gouttes. La rupture des gouttes et les propriétés de l'émulsion qui en résultent sont conditionnées, non seulement par les conditions de procédé (géométrie du système d'agitation, type d'agitateur, vitesse d'agitation, temps d'émulsification) mais aussi par les conditions de formulation (nature et concentration d'huile, nature et concentration du tensioactif, concentration en électrolyte).

I.1.5.1 Déformation et rupture des gouttes

Si l'on considère une goutte isolée de phase dispersée dans la phase continue, l'agitation doit imposer un cisaillement conduisant tout d'abord à la déformation de la goutte, puis à sa rupture en gouttes plus petites.

Pendant la fragmentation de la phase dispersée, il est possible d'identifier principalement deux types de forces : les contraintes mécaniques externes liées au mouvement de la phase continue, qui peuvent être divisées en contraintes visqueuses (de cisaillement ou d'elongationnelles) et en contraintes d'origine inertielle. Et les forces capillaires qui s'exercent au contact entre au moins deux phases non miscibles et qui induisent une différence de pression entre les phases (équation I. 6, pression de Laplace), laquelle tend à maintenir la forme de la goutte.

$$\Delta P_L = \frac{2\gamma}{R_g} \quad \text{I. 6}$$

Où :

ΔP_L Pression de Laplace (Pa)

γ Tension interfaciale (N/m)

R_g Rayon d'une goutte (m)

Les nombres adimensionnels qui permettent de représenter le rapport entre les différentes forces pendant l'émulsification sont :

- Le nombre de Reynolds, qui quantifie le rapport entre les forces de viscosité et les forces d'inertie.

$$\text{Re} = \frac{\rho N D_a^2}{\eta} \quad \text{I. 7}$$

Où :

Re	Nombre de Reynolds
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
N	Vitesse d'agitation (tr/s)
D_a	Diamètre de l'agitateur (m)
η	Viscosité (Pa.s)

La masse volumique (ρ) et la viscosité (η) correspondent en général aux propriétés physiques de la phase continue, mais elles peuvent être considérablement modifiées quand la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) est élevée ($\phi_v > 0.5$). On prend alors, par exemple la viscosité de l'émulsion.

- Le nombre Capillaire et le nombre de Weber, lesquels quantifient le rapport entre les contraintes mécaniques appliquées sur la goutte par l'écoulement externe et la demi-pression de Laplace. On utilise le nombre capillaire pour les contraintes visqueuses (équation I.8), ou le nombre de Weber pour les contraintes inertielles (équation I. 9)

$$\text{Ca} = \left(\frac{\eta \dot{\gamma} d}{2\gamma} \right) \quad \text{I. 8}$$

$$\text{We} = \left(\frac{\rho N^2 d}{2\gamma} \right) \quad \text{I. 9}$$

Où :

Ca	Nombre capillaire
We	Nombre de Weber
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (1/s)
d	Diamètre de la goutte (m)

Selon que le régime d'écoulement est laminaire ou turbulent, c'est le nombre capillaire ou le nombre de Weber qui gouverne les processus de dispersion mécanique.

3. Le rapport des viscosités (équation I. 10) permet de prendre en compte la transmission des déformations où des contraintes de la phase continue vers la phase dispersée (seulement en régime laminaire)

$$R_v = \frac{\eta_d}{\eta_c} \quad \text{I.10}$$

Où :

R_v Rapport de viscosités entre la phase dispersée et la phase continue

η_c Viscosité de la phase continue (Pa.s)

η_d Viscosité de la phase dispersée (Pa.s)

- *Rôle du tensioactif sur l'interface et la rupture de gouttes*

Au cours de l'émulsification, le rôle le plus important des tensioactifs consiste à abaisser la tension interfaciale eau/huile pour diminuer la pression de surface (Π) (Walstra et Smulders, 1998) :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{I.11}$$

Où :

Π Pression de surface (N/m)

γ_0 Tension interfaciale sans tensioactif (N/m)

γ Tension interfaciale avec le tensioactif (N/m)

Le transfert du tensioactif dans un procédé d'émulsification peut s'effectuer selon deux mécanismes, la migration vers l'interface eau/huile et la diffusion à l'interface.

Migration vers l'interface

La migration du tensioactif vers la goutte est principalement établi par convection et dépend du type de régime d'écoulement. Par exemple, pour un écoulement en régime laminaire le temps caractéristique d'adsorption est donné par (Levich, 1962) :

$$\tau_{\text{ads}} = \frac{6\pi\Gamma}{CMCd\dot{\gamma}} \quad \text{I.12}$$

Où :

τ_{ads}	Temps d'adsorption du tensioactif (s)
Γ	Surface en excès (quantité de tensioactif adsorbé) (mg/m^2)
CMC	Concentration micellaire critique (mg/m^3)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (1/s)
d	Diamètre de la goutte (m)

Diffusion à l'interface

Pendant la déformation d'une goutte, l'aire interfaciale augmente et le tensioactif adsorbé est redistribué au sein de l'interface. Le mécanisme qui gouverne cette distribution est la diffusion et le coefficient de diffusion (D_f) associé à ce phénomène dépend de plusieurs paramètres, dont un des plus importants est la viscosité (η_{pv}) de la phase la plus visqueuse. Le temps caractéristique lié à la diffusion du tensioactif dans l'aire interfaciale est donné par (Clark et al., 1991) :

$$\tau_{\text{dif}} = \frac{d^2}{D_f} ; \text{ Si } D_f > 10^{12}d^2\eta_{pv} \quad \text{1.13}$$

Où :

τ_{dif}	Temps de diffusion (s)
D_f	Coefficient de diffusion (m^2/s)
d	Diamètre de la goutte (m)
η_{pv}	Viscosité de la phase la plus visqueuse (Pa.s)

I.1.5.2 Régimes d'écoulements

L'agitation des deux phases dans un procédé d'émulsification doit permettre à la fois le cisaillement pour déformer et rompre les gouttes et l'homogénéisation (macromélange) dans toute la cuve.

- Ecoulement laminaire

Dans un procédé d'émulsification, les principaux types d'écoulement sont l'écoulement de cisaillement simple et l'écoulement hyperbolique (écoulement élongationnel).

Dans un écoulement de cisaillement simple, la goutte se déforme en ellipsoïde (figure I. 4), et le fractionnement de la goutte se produit si le nombre capillaire (Ca) est suffisamment grand. Au cours de l'émulsification, Ca décroît, et si la valeur de celui-ci devient inférieure à une valeur critique (Ca_{crit}), la goutte ne peut plus se diviser. Le nombre capillaire critique correspond au diamètre maximal de la goutte, qui peut donc ne plus être fractionnée par des contraintes extérieures, et celui-ci dépend du rapport des viscosités (R_v) :

- $R_v < 0.2$, la goutte se déforme initialement en ellipsoïde, et la rupture de la goutte génère de petites gouttelettes satellites.
- $R_v \sim 1$, d'abord il y a une déformation initiale de la goutte en ellipsoïde, ensuite formation d'une surface en forme de vague, et finalement la rupture en gouttelettes et gouttelettes satellites.
- $1 < R_v < 3.8$, il existe une déformation initiale en ellipsoïde, après laquelle il y a formation d'une surface en forme de vague, et finalement la rupture de la goutte en deux gouttes plus petites.
- $R_v > 3.8$, il existe une déformation de la goutte en ellipsoïde, mais la viscosité de la phase dispersée est beaucoup plus élevée que la viscosité de la phase continue, et la rupture de la goutte est très difficile à obtenir (Harnby et al., 1992) .

L'écoulement hyperbolique génère également une déformation de la goutte sous forme d'ellipsoïde, dont le grand axe est aligné dans le sens de l'écoulement (figure I. 4).

Les travaux de Grace (Grace, 1982) montrent la dépendance du nombre capillaire critique (Ca_{crit}) en fonction du rapport de viscosités (R_v), selon qu'il s'agit d'un écoulement de cisaillement simple ou d'un écoulement élongationnel. Il a établi que la rupture d'une goutte

est plus facile si la phase dispersée est moins visqueuse que la phase continue. Dans le cas d'un écoulement élongationnel, l'émulsification est facilitée, ce qui se traduit par une valeur de Ca_{crit} plus faible que pour un cisaillement simple à un rapport (R_v) donné (figure I. 5).

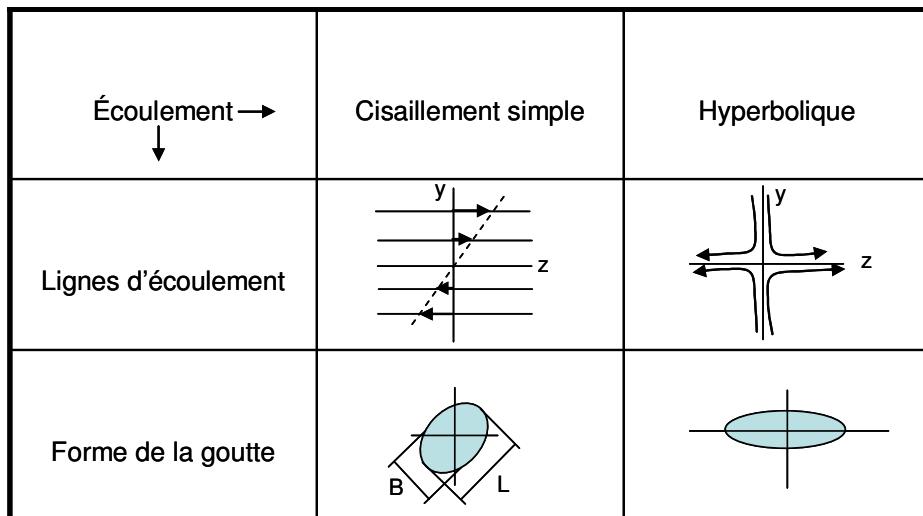


Figure I. 4. Différents types d'écoulements bidimensionnels et leurs effets sur la déformation d'une goutte.

(Walstra et Smulders, 1998)

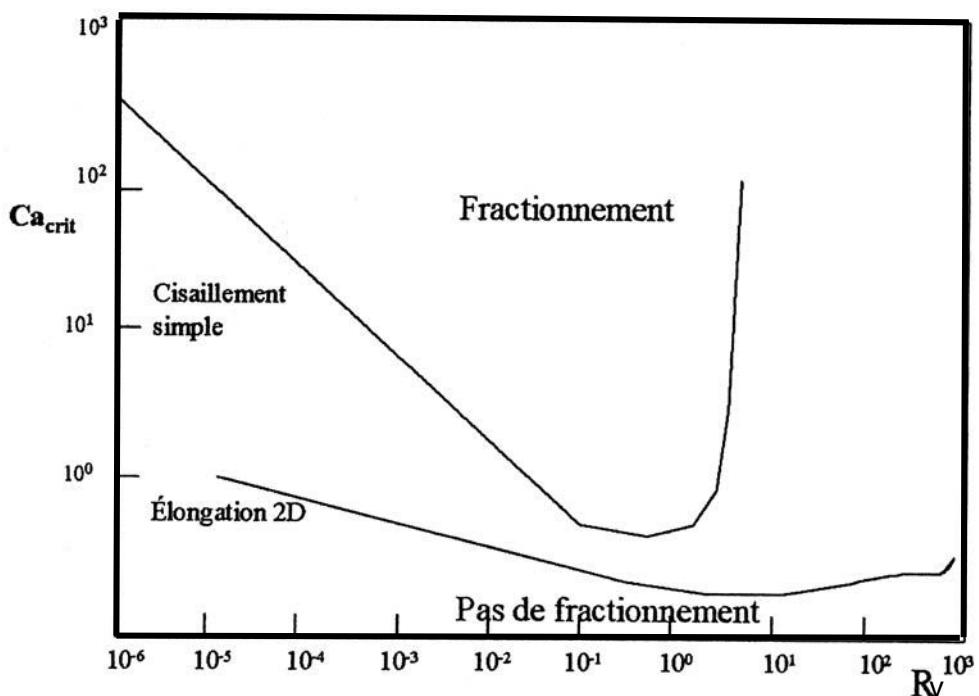


Figure I. 5. Le nombre capillaire critique en régime laminaire
(Janssen et al., 1994)

- Ecoulement Turbulent

La théorie de Hinze-Kolmogorov établit que la rupture des gouttes dans un écoulement turbulent est due aux forces inertielles. Ces forces sont liées aux fluctuations de la pression dans les régions voisines des tourbillons et la différence de pression s'écrit (Hinze, 1955) :

$$\Delta p_{(x)} = \varepsilon^{2/3} x^{2/3} \rho^{1/3} \quad \text{I.14}$$

Où :

ε	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (W/m^3)
ρ	Masse volumique de la phase continue (kg/m^3)
$\Delta p_{(x)}$	Déférence de pression (Pa)
x	Longueur du tourbillon (m)

Si $\Delta p_{(x)}$ est plus élevée que la pression de Laplace (ΔP_L) à proximité d'un tourbillon, la rupture de la goutte est possible. Cette rupture peut être plus efficace si le diamètre de la goutte est égal à la taille du tourbillon. En égalant l'équation I. 14 avec l'équation I. 6, on obtient une expression du diamètre maximum (d_{\max}) des gouttes qui ne sont pas fractionnées dans un écoulement turbulent, parce qu'elles sont très grandes par rapport à la taille des tourbillons (équation I. 15).

$$d_{\max} = \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho^{-1/5} \quad \text{I.15}$$

Où :

d_{\max}	Diamètre maximum des gouttes qui ne sont pas fractionnées (m)
γ	Tension interfaciale (N/m)

I.1.5.3 Puissance consommée en cuve agitée

L'énergie dissipée pendant une opération d'agitation ou d'homogénéisation dépend de la géométrie de la cuve et du type de fluide. Elle se détermine via la consommation de puissance qui est exprimée à l'aide d'un nombre adimensionnel appelé nombre de puissance (Np) (Harnby et al., 1992):

$$Np = \frac{\omega C}{D_a^5 N^3 \rho} \quad I.16$$

Où :

Np	Nombre de puissance
ω	Vitesse angulaire de rotation de l'agitateur (rad/s)
C	Couple mesuré sur l'arbre d'agitation (N.m)
D_a	Diamètre de l'agitateur (m)
ρ	Masse volumique (kg/m^3)

L'application des principes de conservation de masse et de quantité de mouvement permet, via l'analogie dimensionnelle, de montrer qu'il existe, dans de cuves agités, une validation fonctionnelle simple entre le nombre de puissance et le nombre de Reynolds (équation I.7), si η est la viscosité du fluide agité, supposé newtonien. Cette relation est :

$$Np = Np(Re) \quad I.17$$

Elle définit pour chaque type d'agitateur une relation spécifique représentée par ce qu'il est convenu d'appeler une courbe de puissance, dont une représentation schématique est montrée sur la figure I.6. En régime laminaire :

$$Np = \frac{K_p}{Re} \quad I.18$$

Où K_p est un facteur géométrique, caractéristique du système cuve-agitateur, en fait un facteur de forme.

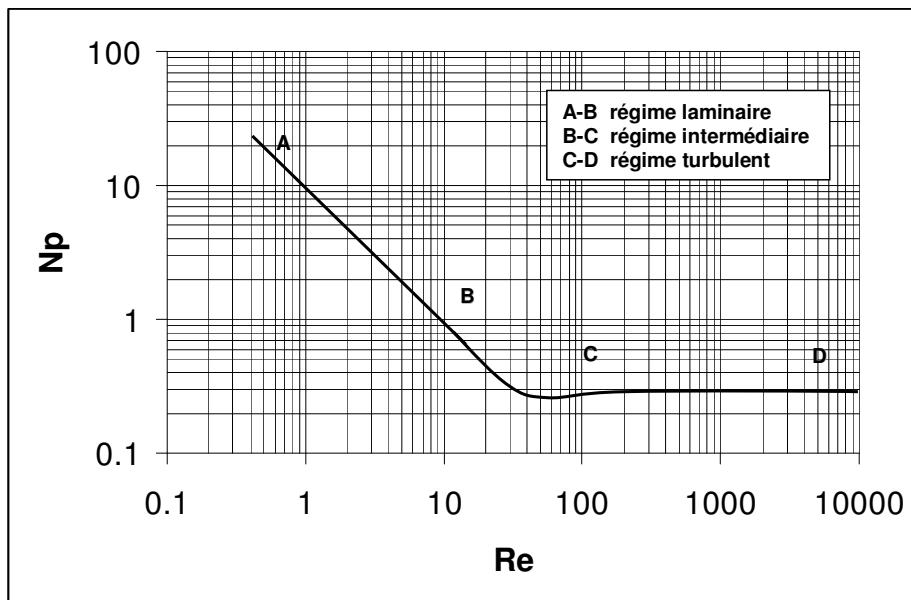


Figure I. 6. Courbe caractéristique de puissance : allure générale

Ces courbes de puissance sont valables pour des fluides simples ou pour des dispersions en utilisant des propriétés physiques équivalentes et en faisant l'hypothèse d'un comportement newtonien. Dans le cas de fluides non-newtoniens, la viscosité étant fonction de la vitesse de cisaillement, il convient d'utiliser un nombre de Reynolds généralisé :

$$Re_G = \frac{\rho N D_a^2}{\eta_e} \quad \text{I. 19}$$

Où η_e est la viscosité à une vitesse de cisaillement effective ($\dot{\gamma}_e$), qui est estimée à l'aide de la relation proposée par Metzner et Otto (Metzner et Otto, 1957) :

$$\dot{\gamma}_e = k_s N \quad \text{I.20}$$

Où :

- | | |
|------------------|---|
| $\dot{\gamma}_e$ | Vitesse de cisaillement effective (1/s) |
| k_s | Constante de Metzner-Otto (1/tr) |
| N | Vitesse d'agitation (tr/s) |

Cette relation est en principe valable uniquement en régime laminaire, mais peut aussi être éventuellement utilisée en régime de transition.

Le paramètre k_s dépend de la géométrie du système cuve-agitateur. Pour un type d'agitateur et pour une configuration de cuve d'agitation donnée, ce paramètre peut être obtenu expérimentalement de la façon suivante :

1. Déterminer le nombre de puissance (N_p) pour une vitesse d'agitation (N) donnée.
2. Avec la valeur du nombre de puissance (N_p), établir la valeur correspondante du nombre de Reynolds (Re) à partir de la courbe de puissance pour un fluide Newtonien, avec le même agitateur. La viscosité effective (η_e) est ainsi déduite de la valeur du nombre de Reynolds (Re).
3. Avec la viscosité effective et la courbe d'écoulement pour le fluide non-Newtonien, obtenir la vitesse de cisaillement effective ($\dot{\gamma}_e$).
4. Répéter la procédure antérieure pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N).
5. Finalement, la valeur du paramètre k_s sera égale à la pente de la droite de la vitesse de cisaillement effective ($\dot{\gamma}_e$) en fonction de la vitesse d'agitation (N).

I.1.5.4 Procédés d'émulsification

D'une façon générale, pour obtenir une émulsion, il est nécessaire de fournir une certaine quantité d'énergie mécanique et chimique, sauf dans quelques cas, pour lesquels l'apport d'énergie mécanique est relativement limité (émulsification par inversion de phase ou émulsification spontanée).

Les procédés d'émulsification peuvent être classés essentiellement en deux grands groupes, continu ou discontinu (modes batch ou semi-batch). Le tableau I. 1 reprend cette classification, et donne une information par rapport à la possibilité de la formation de gouttes, selon le type d'appareil utilisé et le régime d'écoulement correspondant. L'influence de l'énergie fournie dans un procédé d'émulsification est associée à la taille des gouttes obtenues et à la distribution des tailles de ces gouttes.

Différents procédés d'émulsification en mode continu ont été comparés sur la base de la consommation d'énergie rapportée à l'unité de volume (Schubert et Armbruster, 1992). Le tableau I.2 montre les résultats obtenus sous la forme de corrélations entre le diamètre de Sauter (d_{32} , équation I. 21) et l'énergie consommée par unité de volume (E_v).

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad I.21$$

Où :

- d_{32} Diamètre de Sauter (μm)
 d_i Diamètre d'une goutte (μm)
 n_i Nombre de gouttes de taille d_i

Tableau I. 1. Typologie des principaux procédés d'émulsification
(Walstra et Smulders, 1998)

Procédé		Régime	Formation des gouttes
Continu	Discontinu		
Homogénéisateur haute pression		TI, CI	Non
Système rotor-stator		TI, TV, LV	Oui
Jets disperseurs		CI	Oui
Moulins colloïdaux		TV, LV	Oui
	Cuves agitées Turbines, Hélices, Disques disperseurs	TI, TV, LV	Oui
	Système rotor-stator	TI, TV, LV	Oui

Où :

- TI Régime turbulent inertiel
TV Régime turbulent visqueux
LV Régime laminaire visqueux
CI Forces inertielles générées par cavitation

Tableau I. 2. Corrélations pour le diamètre de Sauter pour différents procédés
(Schubert et Armbruster, 1992)

Principe	Rotor/Stator Moulins colloïdaux		Homogénéisateur haute pression	Jet dispersant
	Lisse	Dentelé		
Régime d'écoulement	Laminaire	Turbulent	Turbulent, cavitation	Turbulent, cavitation
Diamètre de Sauter	$d_{32} \propto E_v^{-b}$			
	b = 1	b = 0,2 à 0,4	b = 0,4 à 0,9	b = 0,6

I.1.6 Stabilité des émulsions

La stabilité des émulsions est liée à la capacité qu'a la formulation à ralentir les mécanismes physiques suivants : la sédimentation ou le crémage (réversible), la flocculation (réversible), le mûrissement d'Ostwald (irréversible) et la coalescence (irréversible) (Figure I. 7). Chacun de ces phénomènes sera présenté séparément tout en sachant qu'un phénomène peut en déclencher un autre. Par exemple, quand le crémage se produit, le mouvement du système augmente la vitesse à laquelle les gouttes se rencontrent ce qui influence le taux de flocculation et de coalescence du système.

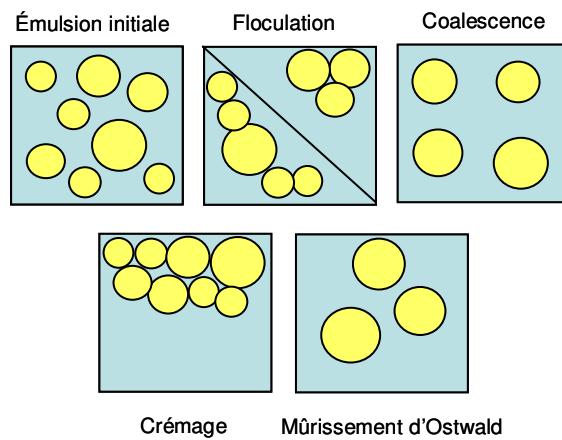


Figure I. 7. Stabilité des émulsions
(Walstra et Smulders, 1998)

- Crémage et sédimentation

Les phénomènes de crémage et sédimentation se produisent quand il existe une différence de densité entre les phases. Sous l'influence de la pesanteur, la phase la plus dense se dirige vers le bas et l'autre vers le haut. On peut considérer que, dans une émulsion très diluée les gouttes sont très éloignées les unes des autres et établir la vitesse de crémage/sédimentation à partir de la loi de Stokes (Walstra et Smulders, 1998) :

$$V_c = \frac{\Delta \rho d^2 g}{18 \eta} \quad \text{I. 22}$$

Où :

V_c Vitesse de crémage/sédimentation (m/s)

g	Accélération de la pesanteur (m/s^2)
d	Diamètre de la goutte (m)
$\Delta\rho$	Différence de masse volumique (kg/m^3)
η	Viscosité (Pa.s)

Quand la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) est élevée, cette analyse n'est pas correcte, parce qu'elle ne tient pas compte de l'interaction entre les gouttes. Richardson et Zaki ont obtenu un modèle empirique qui établit une relation entre la vitesse de sédimentation (V_c) et la fraction volumique (ϕ_v), pour des valeurs élevées de la fraction volumique (ϕ_v) et pour des émulsions monodispersées (Richardson et Zaki, 1954) :

$$V = V_c (1 - \phi_v)^{4.65} \quad \text{I. 23}$$

Où :

V	Vitesse corrigée de crémage/sédimentation (m/s)
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée

D'après Walstra et Smulders (Walstra et Smulders, 1998) en utilisant la viscosité effective (η_e) qui tient compte de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) de l'émulsion (équation I. 24, (Ball et Richmond, 1980)) à la place de la viscosité (η) dans l'équation I. 22, s'obtient des résultats similaires à ceux trouvés par Richardson et Zaki.

$$\eta_e = \eta \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_c} \right)^{-5/2\phi_c} \quad \text{I. 24}$$

Où :

η_e	Viscosité effective de l'émulsion (Pa.s)
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée
ϕ_c	Fraction volumique d'empilement critique

- Floculation

La floculation est un phénomène de formation d'agglomérats, généré par les forces d'attraction entre les gouttes.

- Coalescence

Pendant la coalescence, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. La cause de ce phénomène est la tendance du système à diminuer la surface totale des gouttes. La nouvelle goutte formée par la coalescence a une surface plus petite que les deux gouttes initiales.

Un des plus importants mécanismes qui explique la coalescence de deux gouttes est la rupture du film interfacial par nucléation (De Vries, 1958 ; Möbius et Miller, 1998 ; van Aken et Zoet, 2000), laquelle consiste en : 1) la diffusion des gouttes dans la phase continue, 2) le contact entre les gouttes avec déformation et la formation d'un film fin et plan et 3) la rupture du film qui entraîne la fusion des gouttes.

Cette théorie a été étudiée par De Vries (De Vries, 1958) et plus récemment par Kabalnov et Wennerström (Kabalnov et Wennerström, 1996). De Vries suppose que l'épaisseur du film est constante et que la tension de surface des bords du film est égale à la tension dans la partie plane du film. Cette hypothèse est vraie pour les liquides purs, mais elle n'est pas exacte dans le cas d'un film saturé de tensioactif (Walstra et Smulders, 1998). Dans la théorie de Kabalnov et Wennerstrom, l'épaisseur du film n'est pas constante et la tension de surface dépend de la courbure du film liée à la présence du tensioactif (van Aken et Zoet, 2000).

Si l'on trace la taille moyenne des gouttes en fonction du temps, une évolution rapide de la taille (comportement quadratique) est une caractéristique de la déstabilisation d'une émulsion par coalescence (figure I.8). Pour le cas spécifique des émulsions concentrées, l'évolution de la taille des gouttes en fonction du temps, par coalescence, a été estimée par (Bibette et al., 1999) :

$$\frac{1}{R_m^2} = \frac{1}{R_0^2} - \frac{4\pi}{3} \omega_c t \quad \text{I. 25}$$

Où :

R_m	Rayon moyen des gouttes (m)
R_0	Rayon moyen initial des gouttes (m)
ω_c	Taux de coalescence (1/m ² s)
t	Temps (s)

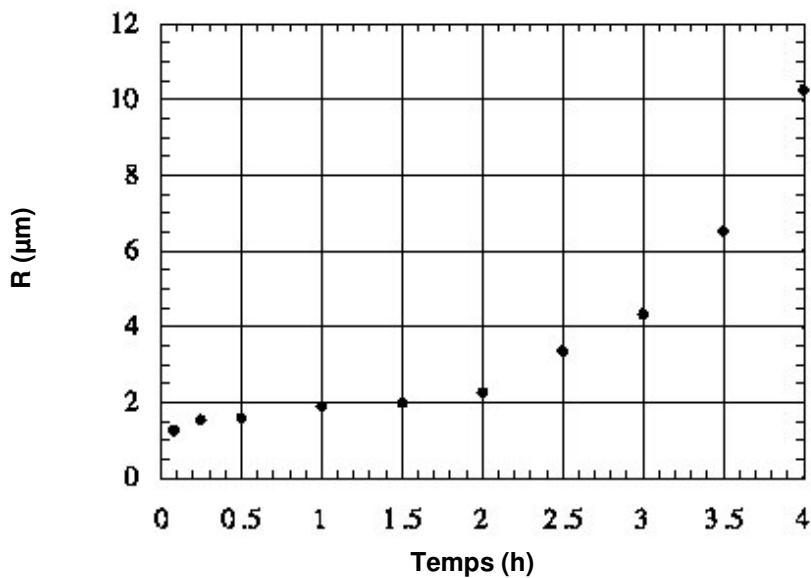


Figure I. 8. Evolution de la taille moyenne des gouttes. Emulsion concentrée de silicone dans l'eau, stabilisée avec du Lauropal 205, $\phi_v = 0.85$ à 80 °C.
(Deminiere et al., 1999)

- Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un processus où les gouttes les plus petites disparaissent au profit des grosses, par transfert de matière à travers la phase continue. Pour des émulsions polydispersées, dans chaque classe de taille existe une pression de Laplace différente. La pression est plus grande pour les faibles tailles, et une telle surpression implique que le potentiel chimique dans les petites gouttes est plus élevé que dans les grosses gouttes. Le retour vers l'équilibre thermodynamique s'accompagne donc d'un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. L'équation I. 26 (théorie LSW, Lifshitz et Slyozov, 1961) établit le taux de mûrissement d'Ostwald, laquelle est valable uniquement pour de très faibles concentrations de la phase dispersée.

$$\omega_m = \frac{d(R_m^3)}{dt} = \frac{8V_m^2 S_\infty D_f \gamma}{9RT} \quad \text{I. 26}$$

Où :

ω_m	Taux de mûrissement (m^3/s)
V_m	Volume molaire de la phase diffusée (m^3/mol)
S_∞	Solubilité de la phase dispersée (mol/m^3)

T	Température (K)
R	Constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K)
R_m	Rayon moyen des gouttes (m)
D_f	Coefficient de diffusion (m^2/s)
γ	Tension interfaciale (N/m)

Le paramètre qui gouverne le phénomène de mûrissement d'Ostwald est la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue (Lifshitz et Slyozov, 1961).

Si l'on représente l'évolution de la taille moyenne des gouttes (R_m) en fonction du temps (t), un comportement linéaire entre R_m^3 et le temps indique l'existence du mûrissement d'Ostwald. Récemment, Jiao et Burgess ont étudié le mûrissement d'Ostwald pour les émulsions E/H diluées ($\phi_v = 0.005$, concentrations en tensioactif comprises entre $1.8 \times 10^{-4} M$ et $1.8 \times 10^{-2} M$), ils ont trouvé que la théorie LSW décrit très bien l'augmentation de la taille des gouttes due au mûrissement d'Ostwald, dans la partie initiale de cette augmentation. Néanmoins, ils ont montré que la relation R_m^3 en fonction du temps devient graduellement non linéaire. Selon ces auteurs, cette déviation est due au changement du rapport entre l'épaisseur du film de tensioactif et la taille de la goutte au fur et à mesure que la goutte grossit (Jiao et Burgess, 2003).

I.2 EMULSIONS CONCENTRÉES ET TRES CONCENTRÉES

Qu'elles soient directes ou inverses, les émulsions peuvent être classées par rapport à la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v). A partir de 0.50, on parle d'une façon générale d'émulsions concentrées. Une limite plus précise de la fraction à laquelle une émulsion est considérée comme concentrée a été établie par Lissant. Il a montré que la fraction volumique maximale de la phase dispersée (ϕ_c , « fraction d'empilement critique ») pour des gouttes sphériques de même taille (émulsion monodisperse) est de 0.74 (Lissant, 1966). Pour une fraction volumique supérieure de 0.90, les émulsions sont appelées émulsions très concentrées (Babak et Stébé, 2002).

On trouve dans la littérature différentes appellations pour désigner les émulsions très concentrées : «*High Internal Phase Ratio Emulsions*» (Lissant, 1966 ; Mannheimer 1972; Pal, 1999 ; Peker et al., 2000, «*Highly concentrated emulsions*» (Princen, 1979 ; Aronson et

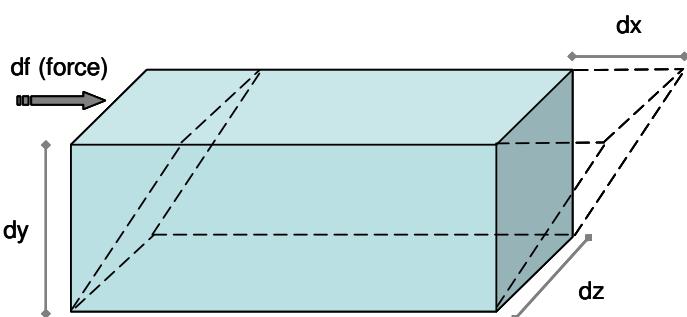
petko, 1993; Jager-Lézer et al., 1998 ; Langenfeld et al., 1998 ; Van Aken et Zoet, 2000 ; Babak et Stébé, 2002),), «*Gels emulsions*» (Kunieda et al., 1987 ; Pons et al., 1993; Ravey et al., 1994), «*Hydrocarbon Gels*» (Ebert et al., 1988) et «*Biliquid Foams*» (Sebba, 1987).

Pour une émulsion très concentrée, les gouttes sont déformées, raison pour laquelle les propriétés rhéologiques de ces émulsions sont très particulières. Ce type d'émulsion est considérée comme un liquide viscoélastique, parce qu'il est capable d'emmagasiner l'énergie de déformation et de reprendre sa forme initiale (comportement d'un solide élastique), tout en dissipant une partie de cette énergie (comportement d'un fluide visqueux).

Classiquement, les principaux tests rhéologiques utilisés pour établir les fonctions matérielles des matériaux viscoélastiques sont (Macosko, 1994 ; Barnes, 2000) :

Test de cisaillement simple

Les fonctions matérielles des matériaux viscoélastiques sont déterminées en cisaillant les échantillons au sein de cellules de mesure axisymétriques de type cône/plan, plan/plan ou cylindres coaxiaux visant à reproduire au mieux des conditions de cisaillement simple (figure I.9). La réalisation d'une mesure consiste alors à imposer un couple et mesurer le déplacement angulaire qui en résulte. Connaissant le couple et les caractéristiques géométriques de la cellule, on peut déterminer la contrainte de cisaillement définie comme la force tangentielle par unité de surface qui s'exerce sur un élément de volume du matériau considéré. L'application d'une telle contrainte provoque une déformation de cisaillement définie comme le gradient de déplacement. Comme pour la contrainte, la déformation est déterminée à partir de la mesure du déplacement angulaire et des caractéristiques géométriques de la cellule.



Contrainte imposée: $\tau = df/ds$; $ds = dx \cdot dz$ Déformation: $\gamma = dx/dy$ Vitesse de cisaillement: $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$
--

Figure I. 9. Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple

Test de cisaillement oscillatoire de faible amplitude

La déformation imposée est sinusoïdale variant au cours du temps avec la fréquence (ω), et est de la forme :

$$\gamma_{(t)} = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{I. 27}$$

Où :

- $\gamma_{(t)}$ Déformation du matériel au temps t
- γ_0 Amplitude de la déformation imposée
- ω Fréquence (rad/s)
- i Unité imaginaire
- t Temps (s)

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

$$\tau_{(t)} = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{I. 28}$$

Où :

- $\tau_{(t)}$ Contrainte imposée au temps t (Pa)
- τ_0 Contrainte imposée (Pa)
- δ Angle de déphasage

A partir de la contrainte $\tau_{(t)}$ et de la déformation $\gamma_{(t)}$, on peut définir un grandeur complexe appelé module complexe de cisaillement (G^*) tel que :

$$G^* = \frac{\tau_{(t)}}{\gamma_{(t)}} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad \text{I. 29}$$

Où $G^* = G' + iG''$, avec :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta) \quad \text{I. 30}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\sin \delta)$$

I. 31

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

La figure I. 10 présente le comportement rhéologique typique pour les émulsions concentrées et très concentrées soumises à un cisaillement oscillatoire de faible amplitude. Le module élastique a initialement une réponse linéaire indépendante de la contrainte (τ), jusqu'à une valeur critique (contrainte critique (τ_c)) associée au point d'écoulement du système. Cette zone correspond au domaine de linéarité (figure I. 10a). Le module visqueux initialement constant, augmente avec τ , jusqu'à une valeur maximale qui représente la transition entre la réponse élastique et la réponse visqueuse de ce type de produit. Le module élastique est indépendant de la fréquence (ω), il existe une différence d'un ordre de grandeur entre le module élastique et le module visqueux, ce qui indique un comportement de type « gel fort ». La variation du module visqueux avec la fréquence montre en général un minimum (figure I. 10b), ce qui traduit une faible relaxation visqueuse de la structure des gouttes (Mason, 1999).

La valeur du plateau pour le module élastique (G'), la valeur du maximum du module visqueux (G'') et la valeur de la contrainte critique (τ_c) sont les paramètres rhéologiques les plus utilisés pour caractériser les émulsions concentrées et très concentrées. Ces paramètres sont sensibles aux variations des conditions de formulation et de procédé.

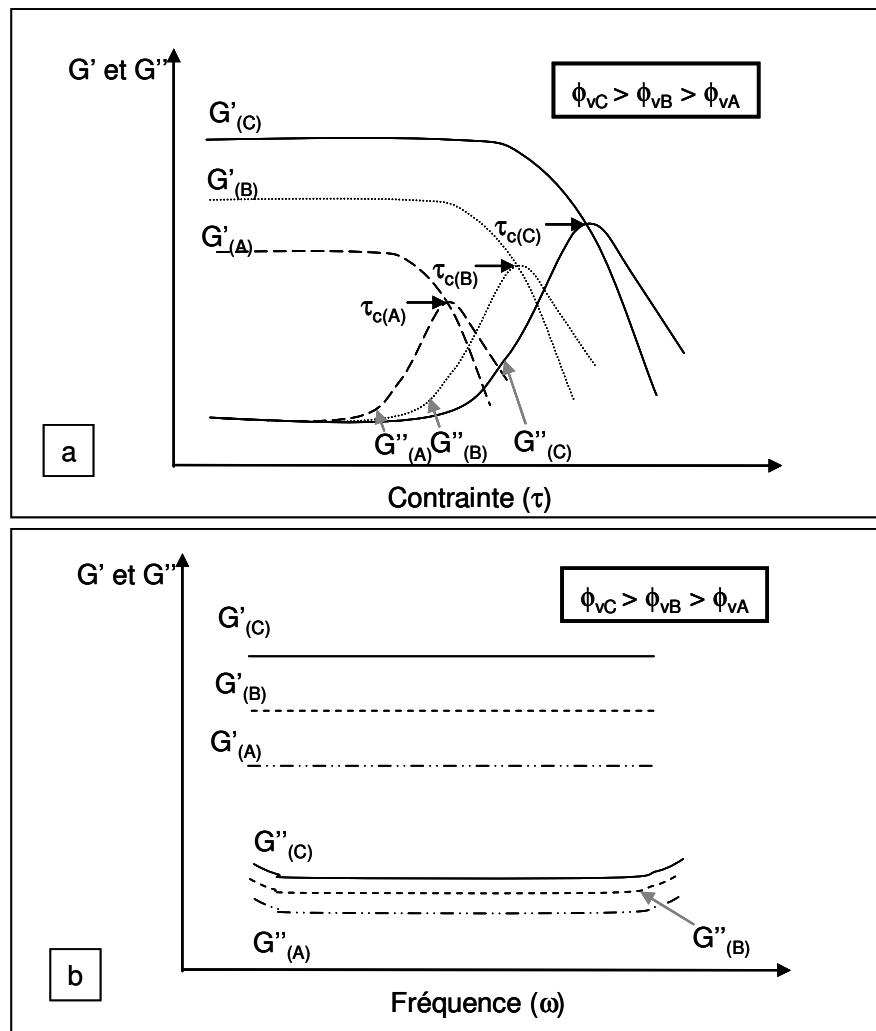


Figure I. 10. Allure générale des paramètres rhéologiques par rapport à la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v). a) Balayage en contrainte (τ), b) Balayage en fréquence (ω).

I.2.1 Formulation

Pour la formulation des émulsions concentrées et très concentrées, cinq variables sont à prendre en compte : la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v), le tensioactif (nature et concentration), l'huile (nature et concentration), les électrolytes (émulsions E/H) et la température. On résume sur la base des principaux travaux réalisés sur ces types d'émulsions, les principaux effets de ces variables sur la taille des gouttes, les paramètres rhéologiques et la stabilité des émulsions.

- Fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v)

Das et Gosh ont étudié la relation entre la fraction volumique (ϕ_v) et la polydispersité des émulsions. A partir des modèles théoriques d'émulsions mono, bi et tridisperses, ils ont déterminé les différentes formes possibles d'empilement des gouttes (cubique, réseau cubique centré, cubique à faces centrées et hexagonal compact) et les fractions d'empilement critiques (ϕ_c) pour chacune de ces formes (Das et Gosh, 1990).

Ces données ont permis d'obtenir la variation de la fraction d'empilement critique (ϕ_c) avec la polydispersité du système, ainsi que l'organisation des gouttes. La valeur maximale de la fraction volumique (ϕ_c) pour des émulsions monodisperses est 0.7405, et s'obtient quand l'organisation des gouttes est dans une forme cubique à faces centrées ou hexagonal compact. Ces résultats sont les mêmes que ceux obtenus par Lissant (Lissant, 1966). Par contre, leurs résultats montrent que la fraction volumique (ϕ_c) change avec la polydispersité du système, la valeur maximale possible étant obtenue avec une forme cubique à faces centrées dans le cas d'un système tridisperse ($\phi_c = 0.8916$). Jager-Lézer et coll. ont trouvé expérimentalement, avec des émulsions concentrées E/H polydisperses, une valeur de la fraction volumique (ϕ_c) de 0.67 (Jager-Lézer et al., 1998). En comparant avec les résultats obtenus par Das et Gosh, cette valeur est possible si la forme d'organisation des gouttes est un réseau cubique centré.

Das et Gosh ont appliqué ces modèles à des émulsions concentrées H/E ($0.74 < \phi_v < 0.90$), et ils ont trouvé que les formes d'empilement cubique à faces centrées ou hexagonal compact sont valables.

Les propriétés rhéologiques dépendent fortement de la structure des gouttes et de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v). Pour des valeurs de la fraction volumique (ϕ_v) élevées, la déformation des gouttes est importante et les valeurs des paramètres rhéologiques sont élevées.

Les comportements du module élastique (G'), du module visqueux (G''), et de la contrainte critique (τ_c) en fonction de l'augmentation de la fraction volumique (ϕ_v) (quand $\phi_v > \phi_c$), ont été étudiés par plusieurs équipes de chercheurs (Aronson et Petko, 1993 ; Pons et al., 1993 ; Ravey et al., 1994 ; Taylor, 1996 ; Pons et al., 1997 ; Jager-Lézer et al., 1998 ; Langenfeld et

al., 1998 ; Pal, 1999 ; Dimitrova et Leal-Calderon, 2004). Ils ont trouvé que ces paramètres augmentent avec la fraction volumique (ϕ_v). La figure I. 10 présente le comportement général du module élastique, du module visqueux et de la contrainte critique en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) pour des émulsions concentrées et très concentrées.

- Tensioactif

Aronson et Petko ont étudié l'évolution de la taille moyenne des gouttes (d_m) d'émulsions concentrées E/H en fonction du temps, pour différents tensioactifs avec des valeurs de HLB distinctes. Ils ont obtenu pour $1.83 < \text{HLB} < 4.9$ que le diamètre moyen initial des gouttes des émulsions diminuait avec l'augmentation du HLB, et que son évolution avec le temps est d'autant plus lente pour le HLB étant élevé (Aronson et Petko, 1993).

Par rapport à la concentration en tensioactif, plusieurs études ont montré que la phase continue des émulsions concentrées et très concentrées est formée de micelles, inverses pour les émulsions E/H, et directes pour les émulsions H/E (Ravey et Stébé, 1990 ; Pons et al., 1993 ; Ravey et al., 1994 ; Babak et Stébé, 2002). Ces émulsions sont donc en fait des émulsions eau dans une microémulsion eau dans huile, et inversement pour les systèmes directs. Pour de très faibles concentrations en tensioactif, il y aura ainsi absence de micelles et l'émulsion sera moins stable (Ravey et al., 1994). En effet, le potentiel attractif entre les gouttes augmente, et le phénomène de coalescence est plus probable (Aronson, 1989 ; Langenfeld et al., 1999).

D'autre part, quand la concentration en tensioactif est élevée, Aronson a observé pour des émulsions concentrées H/E la formation d'agglomérats (floculation) lorsque la quantité de tensioactif est supérieure à 4 % (p/p), provoquant ainsi le crémage d'huile. Il propose qu'à cette concentration, les micelles entre les gouttes sont plus facilement exclues, et que le rapprochement des gouttes entraîne la flocculation (Aronson, 1989).

Concernant les propriétés rhéologiques, Aronson, Mason et Bibette ont montré que des émulsions concentrées H/E à faible concentration en tensioactif présentent un comportement quasi-newtonien. Au fur et à mesure que cette concentration augmente les gouttes deviennent plus petites, la viscosité augmente et l'émulsion devient viscoélastique. Il existe donc une concentration critique à laquelle a lieu la transition liquide newtonien – liquide viscoélastique (Aronson, 1989 ; Mason et Bibette, 1997).

- Huile

1. Phase dispersée

Les travaux de Mason et Bibette montrent que pour des émulsions concentrées H/E, la taille des gouttes formées ne dépend pas de la viscosité de l'huile lorsque celle-ci est faible, et que les gouttes sont relativement monodisperses. Par contre, quand la viscosité de l'huile est élevée, la taille des gouttes augmente. Ceci est dû au fait que la force de dissipation de la déformation de la phase huileuse devient plus élevée (Mason et Bibette, 1997).

Ebert et coll. ont étudié l'influence de l'huile sur le module élastique (G') des émulsions concentrées et très concentrées H/E. Ils ont trouvé pour les huiles hydrocarbonées linéaires une légère augmentation du module élastique avec la longueur de la chaîne carbonée (Ebert et al., 1988). Cependant, aucune explication n'a été donnée pour expliquer cet effet.

La structure moléculaire de l'huile joue un rôle important sur la formation des émulsions concentrées H/E. Chen et Ruckenstein ont étudié le comportement des émulsions préparées avec des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques avec différents types de tensioactifs. Ils ont trouvé que la formation d'émulsions concentrées n'est pas possible lorsque des huiles aromatiques sont associées à des tensioactifs non ioniques. Par contre, avec les tensioactifs ioniques la formation d'émulsions « stables » avec des huiles aromatiques et aliphatiques est possible (Chen et Ruckenstein, 1991).

2. Phase continue

Kunieda et coll. ont étudié l'influence de différents types d'huiles aliphatiques et aromatiques sur la formation des émulsions concentrées E/H. Les résultats conduisent à trois conclusions intéressantes : a) un changement de la structure moléculaire d'huile affecte la formation des émulsions, c'est-à-dire qu'aux mêmes conditions de procédé et pour des fractions volumiques (ϕ_v) identiques, l'émulsification dans différentes huiles nécessite des rapports tensioactif/huile (R_{TH}) spécifiques à chaque cas, b) la fraction volumique maximale de la phase dispersée change avec le type d'huile, c) avec les huiles aromatiques, la formation des émulsions concentrées n'a pas été possible. (Kunieda et al, 1987).

Par rapport à la stabilité de ce type d'émulsion, le rôle de l'huile sur les phénomènes de crémage, flocculation, coalescence et mûrissement d'Ostwald a été peu étudié.

- Electrolytes

La présence d'un électrolyte dans la phase aqueuse pour les émulsions E/H, augmente la stabilité de l'émulsion, et entraîne l'augmentation des propriétés rhéologiques (Aronson et Petko, 1993 ; Pons et al., 1993).

Une faible concentration en électrolyte peut empêcher le mûrissement d'Ostwald, par la diminution de la diffusion de l'eau dans la phase continue (Kabalnov et al., 1987 ; Kabalnov et Shchukin, 1992). Cette concentration peut être estimée par :

$$X_e = \frac{2\gamma V_{mi} / RT}{3R_m} \quad \text{I. 32}$$

Où :

X_e	Fraction massique de l'électrolyte
V_{mi}	Volume molaire de la phase dispersée (m^3/mol)
R_m	Rayon moyen des gouttes (m)
T	Température (K)
R	Constante de gaz parfaits (8.314 j/mol.K)
γ	Tension interfaciale (N/m)

Kabalnov et coll. Kunieda et coll. ainsi que Solans et coll. interprètent l'augmentation de la stabilité par un effet de «packing» du film de tensioactif à l'interface eau/huile, qui est dû à la déshydratation de la partie hydrophile du tensioactif. Les interactions tensioactif-tensioactif augmentent alors et le film devient plus rigide (Kabalnov et al., 1987 ; Kunieda et al., 1989 ; Kabalnov et Shchukin, 1992 ; Solans et al., 2001).

- Température

Différents auteurs ont étudié l'influence de la température sur la rhéologie des émulsions concentrées et très concentrées. Ils ont trouvé que la valeur du module élastique (G') dans le domaine linéaire augmente avec l'augmentation de la température pour des émulsions E/H, jusqu'à un point critique au-delà duquel le comportement s'inverse. Quand la température est élevée, la tension interfaciale augmente, par conséquent la taille des gouttes

augmente et le module élastique diminue. (Pons et al., 1993 ; Langenfeld et al., 1999). Le comportement de la contrainte critique (τ_c) en fonction de la température, montre une diminution progressive de la valeur de ce paramètre quand la température augmente, dû au fait que les forces d'attraction entre les gouttes diminuent, et le système devient alors plus fluide (Babak et al., 2001 ; Langenfeld et Stébé, 2002).

I.2.2 Emulsification

A la différence des procédés d'émulsification pour les émulsions diluées, les procédés utilisés pour les émulsions concentrées et très concentrées font intervenir des liquides pour lesquels les propriétés rhéologiques évoluent fortement. Dans la partie initiale de l'émulsification, le système est typiquement newtonien, tandis qu'à la fin de la préparation les caractéristiques sont fortement non newtoniennes. C'est pour cette raison que ces procédés sont complexes et difficiles à maîtriser.

Les principales variables d'un procédé d'émulsification peuvent être rassemblées en trois groupes :

- Type de procédé : principalement discontinus (batch ou semi-batch).
- Géométrie du système d'agitation : Diamètre de la cuve agitée (D_c), type d'agitateur (outil d'agitation), diamètre de l'agitateur (D_a), position de l'agitateur par rapport au fond de la cuve (h), cuve agitée « mono-outil » ou « multi-outils ».
- Conditions de procédé : Température (T), pression (p), vitesse d'agitation (N), débit d'incorporation de la phase dispersée (Q_w) (semi-batch), temps d'homogénéisation (τ_h).
- Procédé semi-batch

C'est la méthode la plus employée pour les émulsions concentrées (Lissant, 1966; Ruckenstein et al., 1989; Chen et Ruckenstein, 1991; Das et al., 1992; Aronson et Petko, 1993; Pons et al., 1993; Ravey et al., 1994; Jager-Lézer et al., 1998; Rocca et al., 1999; Langenfeld et al., 1999; Rocca et Stébé, 2000; Terreros et al., 2000; Peker et al., 2001; Langenfeld et Stébé, 2002).

Le procédé se déroule en deux étapes : la première concerne l'incorporation de la phase dispersée dans la phase continue qui contient le tensioactif, avec un débit d'incorporation (Q_w) et une vitesse d'agitation (N) données. La deuxième est l'étape d'homogénéisation avec le même dispositif d'agitation mais avec des modifications possibles des conditions de mélange.

Dans la plupart des études réalisées avec un procédé semi-batch, les variables de procédé ont été fixées pour obtenir des émulsions avec des caractéristiques physico-chimiques reproductibles. L'influence de ces variables sur les caractéristiques des émulsions a été très peu étudiée, ainsi que la consommation énergétique associée à ces conditions de procédé.

Langenfeld et coll. ont comparé deux systèmes d'agitation différents pendant l'émulsification (vortex et Ultra-turrax) dans un procédé semi-batch. Ils ont trouvé que les propriétés rhéologiques des émulsions après préparation étaient différentes, mais la variation des conditions de procédé pour chacun des systèmes d'agitation et son influence sur les caractéristiques des émulsions n'ont pas été reportées (langenfeld, 1999 ; Langenfeld et al., 1999).

- Procédé batch

Ce procédé consiste à mélanger tous les composants de l'émulsion en même temps, c'est-à-dire que l'incorporation de la phase dispersée se fait alors de façon très aléatoire (Pons et al., 1994 ; Pal, 1999). Briceño et coll. ont testé différentes géométries pour plusieurs conditions de mélange dans la préparation des émulsions concentrées H/E ($50 < \phi_v < 76$). Ils ont analysé l'influence de l'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) sur l'agitation du système, dans un régime d'écoulement de transition ($80 < Re < 200$). Ils ont montré que la viscosité de l'émulsion contrôle la taille de gouttes à mesure que la concentration de la phase dispersée augmente (Briceño et al, 2001).

I.2.3 Modèle de Princen

Pour les émulsions concentrées et très concentrées Princen a étudié le comportement du module élastique (G') et de la contrainte critique (τ_c) (Princen, 1979 ; Princen et al., 1980 ; Princen, 1983 ; Princen, 1985 ; Princen et Kiss, 1986 ; Princen et Kiss, 1989). Il a analysé

un système théorique avec une fraction volumique (ϕ_v) voisine de 1 et parfaitement organisé dans un réseau hexagonal, avec une épaisseur du film de la phase continue négligeable (Figure I.11). Il a montré que pour les gouttes inscrites dans ce réseau, la taille des gouttes peut être associée à la fraction volumique (ϕ_v) par :

$$\frac{R_g}{a_h} = \left(\frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \right)^{1/2} \phi_v^{1/2} \quad \text{bidimensionnelle (Princen, 1979)} \quad \text{I. 33}$$

$$\frac{R_g}{a_h} = \left(\frac{3}{4\pi\sqrt{2}} \right)^{1/3} \phi_v^{1/3} \quad \text{tridimensionnelle (Princen, 1980)} \quad \text{I. 34}$$

Où :

R_g	Taille de la goutte inscrite
a_h	Arête de l'hexagone
ϕ_v	Fraction volumique de la goutte
ϕ	Fraction surfacique de la goutte

Princen a aussi montré, que si ce système est placé entre deux plateaux parallèles et soumis à un cisaillement simple, suffisamment faible, le système revient à son état initial (domaine de linéarité) à l'arrêt du cisaillement. Par contre, pour des cisaillements plus forts et à partir d'une valeur spécifique (contrainte critique), le système ne revient pas à son état d'équilibre (Figure I. 12). A partir de l'étude contrainte/déformation en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v), Princen a montré que le module élastique (G') et la contrainte critique (τ_c), pour une émulsion polydisperse, peuvent être représentés par les équations I. 35 et I. 36 respectivement.

$$G' = A_p \times \frac{\gamma}{R_{32}} \times \phi_v^{1/3} \times (\phi_v - \phi_{cp}) \quad \text{I.35}$$

$$\tau_c = \frac{\gamma}{R_{32}} \times \phi_v^{1/3} \times [-0.08 - 0.114 \log_{10} \times (1 - \phi_v)] \quad \text{I.36}$$

Où :

G'	Module élastique (Pa)
R_{32}	Rayon moyen de Sauter (m)
γ	Tension interfaciale (N/m)

ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée
ϕ_{cp}	Fraction volumique critique d'empilement compact (0.712 pour émulsions polydispersées)
A_p	Paramètre d'ajustement égal à 1.769 ¹

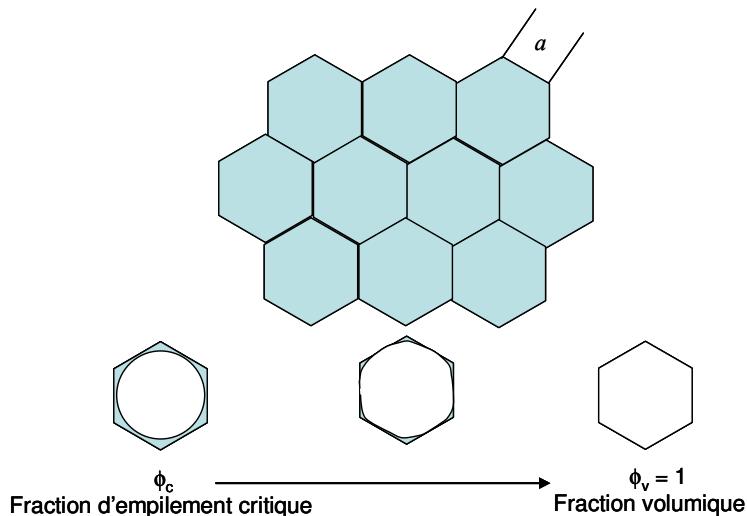


Figure I. 11. Réseau hexagonal.
(Princen, 1983)

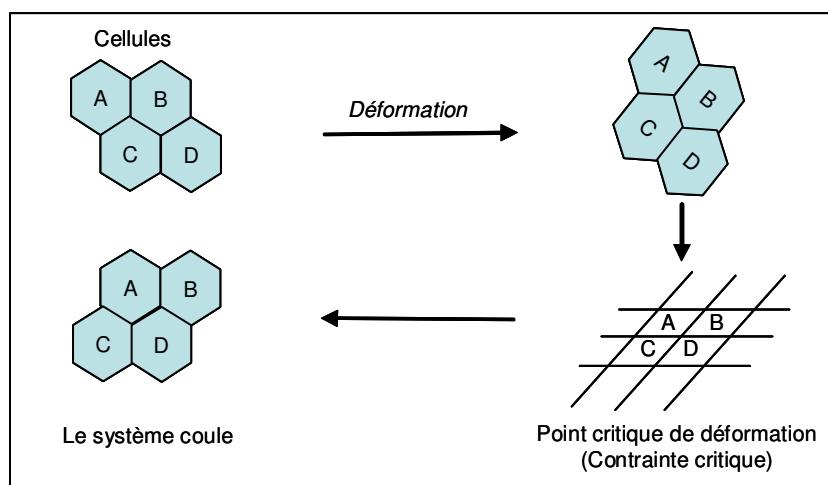


Figure I. 12. Déformation de gouttes monodisperses sous cisaillement simple.

¹ Princen a obtenu les valeurs de A_p et ϕ_{cp} par ajustement, avec la méthode des moindres carrés, des données expérimentales dans une représentation $G'R_{32}/\gamma\phi_v^{1/3}$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v).

Pons et coll. ainsi que Taylor, ont utilisé la même méthode pour établir les paramètres A_p et ϕ_{cp} qui s'ajustent au mieux à leurs conditions expérimentales. Les valeurs de ces paramètres sont différentes de celles établies par Princen (Pons et al., 1993; Pons et al., 1995; Taylor, 1996 ; Pons et al., 1997).

Langenfeld et Stébé ont appliqué le modèle de Princen sans modifier A_p et ϕ_{cp} , pour des émulsions très concentrées E/H, et ont obtenu une excellente concordance des tailles de gouttes estimées avec le modèle de Princen, avec celles établies expérimentalement par diffusion de neutrons aux petits angles (Langenfeld, 1999; Langenfeld and Stébé, 2002). Aussi, Ponton et coll. pour des émulsions concentrées ($0.695 < \phi_v < 0.825$) E/H ont obtenu une excellente concordance du modèle de Princen avec leurs données expérimentales (Ponton et al., 2001). D'autre part, Pal a montré que pour les émulsions très concentrées H/E, le modèle de Princen donne des résultats très éloignés des résultats expérimentaux (Pal, 1999).

Récemment Malkin et coll. ont montré de façon expérimentale, que le module élastique (G') augmente proportionnellement avec R_m^{-2} pour des émulsions très concentrées E/H ($\phi_v = 0.91$) (Figure I. 13) Cette constatation expérimentale diffère des prédictions du modèle de Prince ($G' \propto 1/R_{32}$), cependant aucune explication n'a été donnée à cette différence de comportement (Malkin et al., 2004).

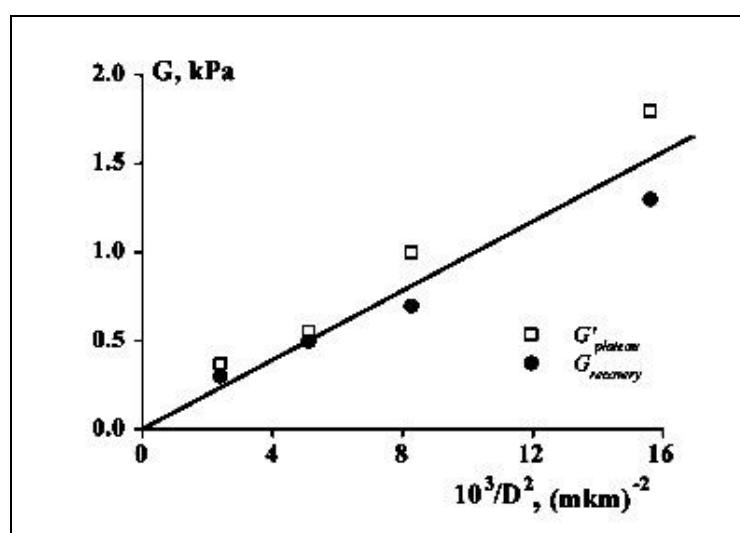


Figure I. 13 Module élastique (G') en fonction de la taille moyenne de gouttes.
(Malkin et al., 2004).

I.3 CONCLUSIONS

Par rapport à la formulation des émulsions concentrées et très concentrées, différents points clés sont à considérer :

- Le nature et la concentration en tensioactif : l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une diminution de la taille de gouttes, une augmentation des paramètres rhéologiques et une augmentation de la stabilité vis-à-vis de la coalescence, du drainage, et de la sédimentation ou du crémage. Néanmoins, si la concentration est très élevée il y aura une augmentation du crémage, et les émulsions seront moins stables.
- La nature de l'huile : les caractéristiques physico-chimiques associées à la structure moléculaire de l'huile et les interactions huile-tensioactif fixent la limite maximale de la fraction volumique de la phase dispersée.
- Pour les émulsions E/H, l'addition d'un électrolyte diminue l'intensité des phénomènes de déstabilisation de l'émulsion et augmente les propriétés rhéologiques de ces émulsions.

Par rapport aux effets des conditions du procédé sur les propriétés rhéologiques des émulsions et leur stabilité, plusieurs questions se posent :

- Comment sont reliées les caractéristiques finales de ces émulsions avec l'énergie fournie au système pendant l'émulsification ?
- Est-ce qu'il existe des effets couplés procédé-formulation qui peuvent affecter les caractéristiques de l'émulsion ?
- La stabilité d'une émulsion est-elle indépendante ou dépendante de l'énergie fournie au système ?

Après avoir fait le point sur les connaissances acquises sur la préparation et les propriétés rhéologiques des émulsions concentrées et très concentrées, on peut affirmer qu'il y a nécessité de mieux comprendre le procédé d'émulsification et surtout d'étudier l'effet de

I. Synthèse Bibliographique

l'énergie fournie sur les caractéristiques finales de ces émulsions. C'est pour cela que les objectifs spécifiques de ce travail peuvent se décliner selon trois axes :

Etudier les effets de la variation de l'énergie fournie au cours de l'émulsification pour un système semi-batch sur les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées E/H.

Etablir les relations entre les variables de formulation [la nature de l'huile, le rapport tensioactif/huile (R_{TH}), la concentration en électrolyte et la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v)] et l'énergie fournie au système.

Etudier l'évolution des propriétés rhéologiques des émulsions avec le temps (vieillissement des émulsions) et identifier les effets de la formulation et des conditions de procédé utilisées sur cette évolution.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1 PRODUITS UTILISÉS

Les émulsions étudiées dans ce travail sont les émulsions très concentrées E/H. Compte tenu des différentes formulations employées, les concentrations respectives des constituants seront définies lors de la description des protocoles expérimentaux dans les chapitres suivants.

II.1.1 Phase aqueuse

L'eau utilisée est purifiée par un système Milli-Q (Millipore). Pour augmenter la stabilité de quelques émulsions, on a ajouté du NaCl (pureté 98%, fourni par Aldrich) à la phase aqueuse.

II.1.2 Huiles

Les huiles ont été utilisées sans purification particulière. Quatre huiles linéaires : décane (pureté 99%) et dodécane (pureté 99%) fournies par Labosi, tetradécane (pureté 99%) et hexadécane (pureté 99%) fournies par Aldrich, et une huile cyclique la décaline (pureté 98%, mélange de decahydronaphthalène cis et trans) fournie par Aldrich. Dans le tableau II. 1 sont présentées les caractéristiques physico-chimiques de ces différentes huiles.

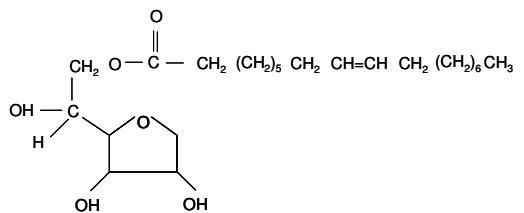
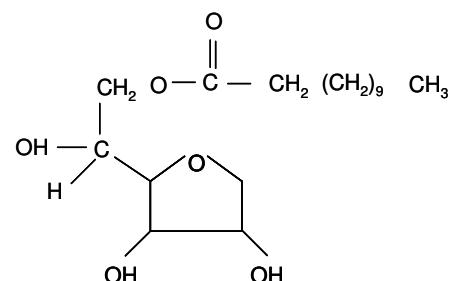
Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des huiles utilisées

Produit	Structure	T _f (°C)	η (mPa.s)	ρ (g/cm ³)	M
Décane	CH ₃ CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₂ CH ₃	-29.7	0,84	0,73	142.8
Dodécane	CH ₃ CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₂ CH ₃	-9.6	1,38	0,75	170.3
Tetradécane	CH ₃ CH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₃	5.8	2,13	0,76	198.3
Hexadécane	CH ₃ CH ₂ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₃	18.1	3,03	0,77	226.4
Décaline	 <chem>c1ccccc1</chem>	-125	2.00	0,89	138

II.1.3 Tensioactifs

Deux tensioactifs non ioniques, le Span 80 (sorbitane monooleate) et le Span 20 (sorbitane monolaurate) fournis par Aldrich ont été utilisés. Dans la majeure partie de ce travail, on a utilisé le Span 80, d'une part car l'emploi de celui-ci dans la préparation des émulsions est largement répandu, et d'autre part parce que différents travaux ont montré que le Span 80 permettait d'obtenir des émulsions très concentrées E/H avec les *n*-alcanes (Chen et Ruckenstein, 1990 ; Aronson et Petko, 1993). Les structures et spécificités des deux tensioactifs utilisés sont décrites dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2. Caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs

Produit	Structure	η (mPa.s)	ρ (g/cm ³)	M	HLB
Span 80		755	0.99	428	4.3
Span 20		3550	1.03	346	8.6

II.2 OUTILS D'AGITATION ET MELANGE

Le procédé semi-batch pour la préparation des émulsions consiste à ajouter la phase dispersée (eau) à l'aide d'une pompe à piston (Bioblock Scientific), dans la phase continue (tensioactif + huile), lentement et sous agitation (vitesse d'agitation donnée, N). La durée de cette étape dépend du débit d'incorporation de l'eau (Q_w) et de la quantité d'émulsion à préparer. Une fois l'incorporation terminée, une étape d'homogénéisation pendant un temps

déterminé (τ_h), sous agitation (vitesse d'homogénéisation donnée, N') est réalisée pour obtenir l'émulsion finale. La figure II. 1 montre un schéma général du procédé d'émulsification.

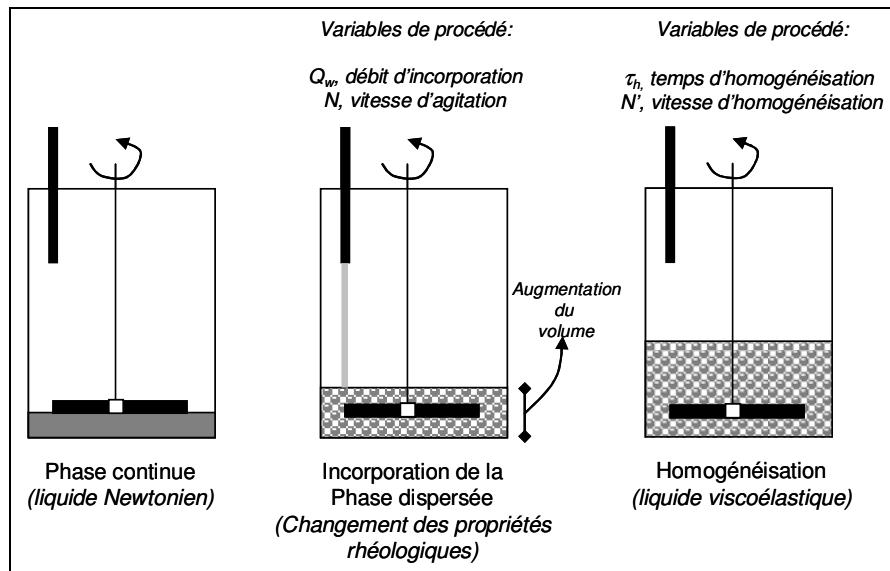


Figure II. 1. Procédé d'émulsification semi-batch.

II.2.1 Type d'agitateur

Pour le choix du type d'agitateur, on a tenu compte des conditions initiale et finale du procédé. Dans la partie initiale de l'émulsification, le milieu est typiquement newtonien, tandis qu'à la fin de la préparation, le milieu est viscoélastique. On a choisi un agitateur qui associe un cisaillement fort (nécessaire pendant la partie initiale de l'émulsification) et une bonne circulation (dans la partie finale du procédé). On a choisi un agitateur type turbine avec des pales inclinées (Tableau II. 3). Shervin et coll. ont montré que ce type d'agitateur convient bien au mélange de milieux viscoélastiques (Shervin et al., 1991).

Pour mélanger des liquides newtoniens avec un agitateur à pales inclinées, il existe des dimensions conventionnelles permettant d'avoir un bon rapport entre le cisaillement, la circulation du milieu et la consommation de puissance. Dans le cas de liquides non newtoniens, le champ d'écoulement obtenu avec des pales de dimensions conventionnelles ne permet pas d'avoir une bonne circulation du milieu (formation de zones de stagnation). C'est pour cela que l'on a utilisé une turbine à quatre pâles inclinées à 45° ayant des dimensions différentes des dimensions conventionnelles. Dans le cas de notre système

II. Matériels et méthodes

d'agitation le rapport (R_{ac}) entre le diamètre de l'agitateur (D_a) et le diamètre de la cuve (D_c) est plus grand (voir tableau II. 3) et l'agitateur est positionné au niveau de la surface de la phase continue avant l'incorporation de la phase dispersée. Deux systèmes de tailles différentes ont été utilisés.

Tableau II. 3. Turbine à quatre pâles inclinées : dimensions conventionnelles et dimensions utilisées.

Turbine	L^*	W^*	L	W	D_a/D_c	D_a/D_c^*	Détail
Quatre pâles inclinées 45° (1)	0.25 D_a	0.16 D_a à 0.25 D_a	0.33 D_a	0.20 D_a	0.9	0.25 à 0.5	
Quatre pâles inclinées 45° (2)			0.33 D_a	0.20 D_a	0.7		

*Valeur conventionnelle (Tatterson, 1991). (1) et (2) voir les courbes de puissance dans la figure II.2.

Où :

D_a Diamètre de l'agitateur (cm)

D_c Diamètre de la cuve (cm)

L Longueur de la pale (cm)

W Hauteur de la pale (cm)

Etant donné la spécificité des géométries cuve-agitateur utilisées, les courbes de puissances (en régime laminaire) ont été déterminées pour chaque agitateur (figure II. 2). Le liquide utilisé pour obtenir ces courbes a été le polydimethyl siloxane 47V 1000 (fluide newtonien de viscosité 1.1 Pa.s et de masse volumique 960 kg/m³ à 23°C) fourni par Rhodia silicone.

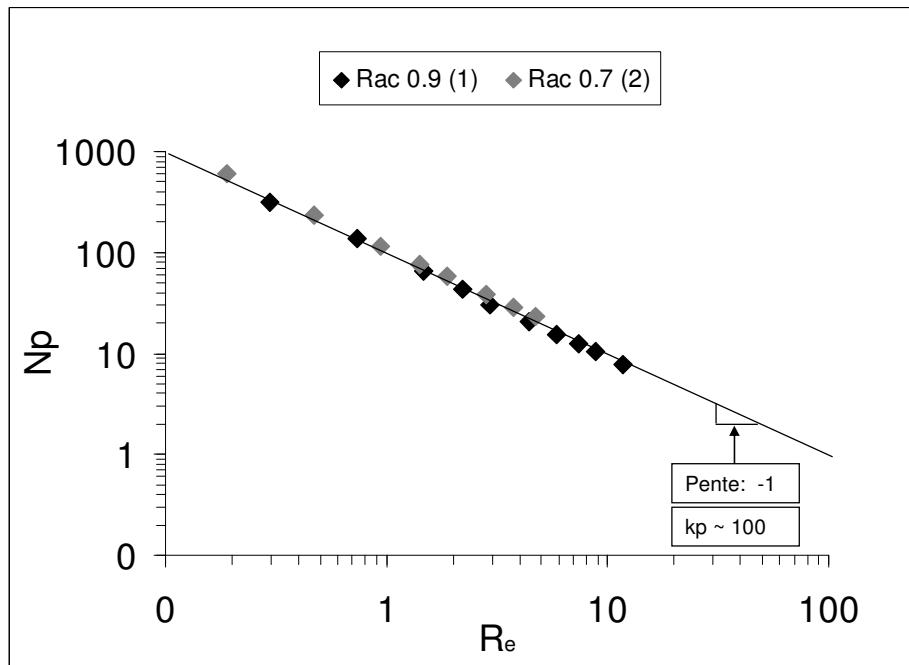


Figure II. 2. Courbe de puissance pour un agitateur à quatre pâles inclinées à 45°, pour deux différents R_{ac} avec les dimensions présentées dans le tableau II. 3.

Ces courbes ont été obtenues en évaluant la puissance fournie au liquide pour différentes vitesses d'agitation (N) dans un Rhéo-réacteur (figure II.3), qui est une cuve adaptée à un rhéomètre (RFS II, Rheometric Scientific). La cuve tourne tandis que l'agitateur reste dans une position fixe. L'agitateur sert à la fois d'outil de mélange et d'outil de mesure de couple. A partir de la mesure du couple et connaissant les propriétés physiques du liquide (masse volumique et viscosité), le nombre de Reynolds (Re , équation I. 7) et le nombre de puissance (N_p , équation I. 16.) peuvent être évalués.

II.2.2 Système de mélange et émulsification

Pour la préparation des émulsions très concentrées E/H, deux systèmes de mélange ont été utilisés :

1. Turbo test (33/750 P, Rayneri Groupe VMI) : système équipé d'un contrôleur de vitesse qui maintient constante la vitesse d'agitation, même si la viscosité du milieu évolue au cours du procédé. Les dispositifs de mélange sont deux bêchers thermostatés de 250 ml ($D_c = 5$ cm) et 600 ml ($D_c = 7$ cm). Ce sont des récipients à double enveloppe permettant un contrôle de la température du mélange par circulation de fluide. Un bain thermostaté (Huber) assure le maintien de la

température. Les dimensions des agitateurs à pales inclinées à 45 ° sont données dans le tableau II.3.

2. Rhéo-réacteur (figure II. 3) : Le dispositif de mélange est une cuve en inox de géométrie cylindrique ($D_c = 5 \text{ cm}$) associée à une turbine à pales inclinées à 45°, leurs dimensions sont données dans le tableau II.3. Un bain thermostaté (Huber) assure le maintien de la température.

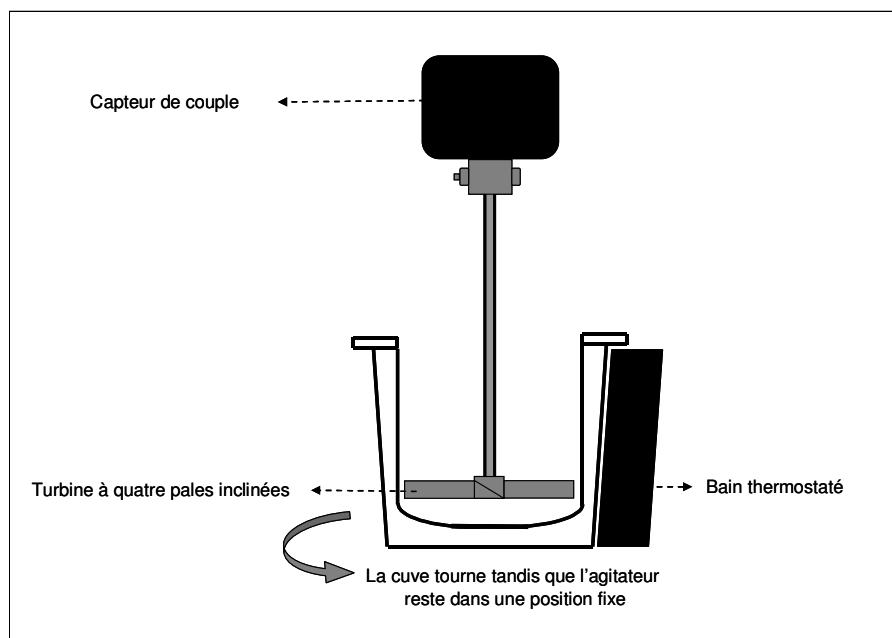


Figure II.3. Schéma du Rhéo-réacteur

II.3 CARACTERISATION DES EMULSIONS

II.3.1 Taille des gouttes

- Granulo-polarimétrie

Cette technique permet de déterminer la taille des objets en milieu opaque sans dilution de l'échantillon et de mesurer les paramètres rhéologiques du milieu au même temps que la taille moyenne des gouttes (Dillet et al., 2004 ; Baravian et al., 2004 ; Baravian et al., 2005).

Le système expérimental (figure II. 4), est composé d'un laser ($\lambda = 632.8$ nm, $\pm 3\%$, polarisation circulaire), qui focalise le faisceau sur la face supérieure d'une plaque de verre. Ce dispositif est placé sur un rhéomètre (AR 1000, TA Instrument) contrôlant à la fois la vitesse de rotation de la géométrie et sa distance à la plaque de verre. La lumière rétro-diffusée par le milieu est captée par une caméra numérique (MX12P, Adimec, 1024^2 pixels, 12 bits, 30 images/s), qui est elle-même reliée à une carte d'acquisition numérique (Imasys) permettant un taux de transfert de 100 Mo/s. Cette carte permet l'acquisition d'images, ainsi que la synchronisation de la caméra avec le rhéomètre (Caton et al., 2004).

Le transport diffusif de la lumière non polarisée est entièrement contrôlé par un seul paramètre, appelé « longueur de transport » (L_{TR}). Ce paramètre est relié par la théorie de Mie à trois nombres adimensionnels caractéristiques des propriétés physiques microscopiques du milieu :

- Le paramètre de taille (équation II. 1).
- Le rapport d'indices optiques entre les gouttes et la phase continue (équation II. 2).
- La fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v).

$$X = \frac{2\pi R_p I_{rc}}{\lambda} \quad \text{II. 1}$$

$$m = \frac{I_{rd}}{I_{rc}} \quad \text{II. 2}$$

Où :

X	Paramètre de taille
m	Rapport entre les indices de réfraction des phases
R_p	Rayon d'une particule (nm)
I_{rc}	Indice de réfraction de la phase continue
I_{rd}	Indice de réfraction de la phase dispersée
λ	Longueur d'onde (nm)

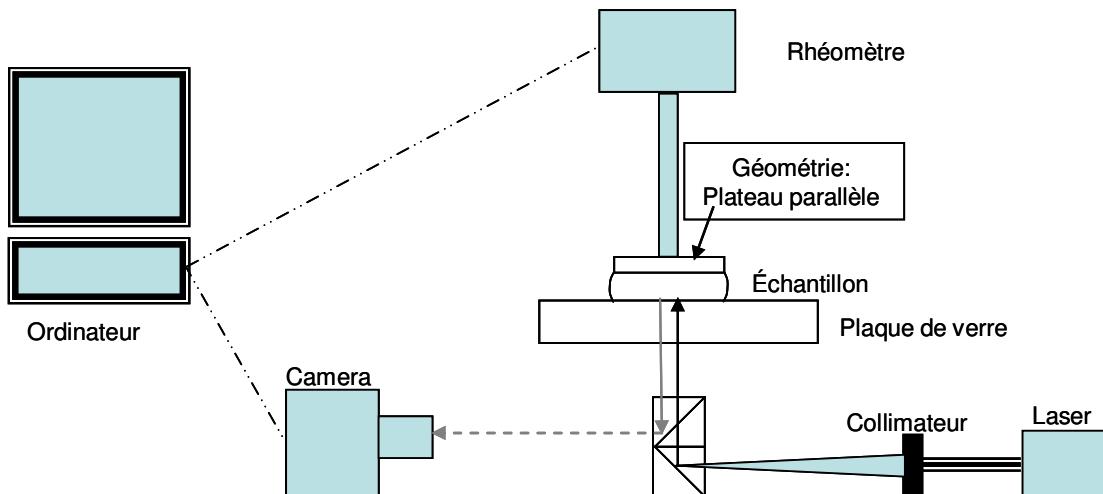


Figure II. 4. Système expérimental pour la technique de Granulo-polarimétrie

Avec le système expérimental décrit précédemment, on peut établir la longueur de transport et à partir de la théorie de Mie, les caractéristiques optiques du système et la fraction volumique de la phase dispersée, on peut remonter à la valeur du diamètre moyen de l'émulsion de la façon suivante :

1. Pour une valeur donnée du rayon (R_p) dans l'équation II.1, on évalue le paramètre de taille (X) et en connaissant le rapport (m) entre les indices de réfraction de la phase dispersée et de la phase continue, à partir de la théorie de Mie on calcule la section efficace de dispersion du milieu (C_{sca}) et le facteur d'anisotropie de la fonction de phase (g_a) (Bohren et Huffman, 1983) (figure II. 5).
2. En connaissant la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) on calcule la longueur de dispersion (I_s) et la longueur de transport (L_{TR}) à partir de :

$$I_s = \frac{4\pi R_p^3}{3\phi_v C_{sca}} \quad \text{II. 3}$$

$$\frac{1}{L_{TR}} = \frac{1-g_a}{I_s} \quad \text{II. 4}$$

Où :

I_s Longueur de dispersion (nm)

L_{TR} Longueur de transport (nm)

R_p Rayon d'une particule (nm)

C_{sca}	Section efficace de dispersion (nm^2)
g_a	Facteur d'anisotropie de la fonction de phase
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée

3. En faisant le calcul ci-dessus pour différentes valeurs du rayon (R_p) on obtient la courbe de la longueur de transport en fonction du rayon.
4. Pour la valeur de la longueur de transport mesurée expérimentalement et avec cette courbe on peut obtenir la valeur du rayon moyenne (R_m) des gouttes pour une émulsion donnée.

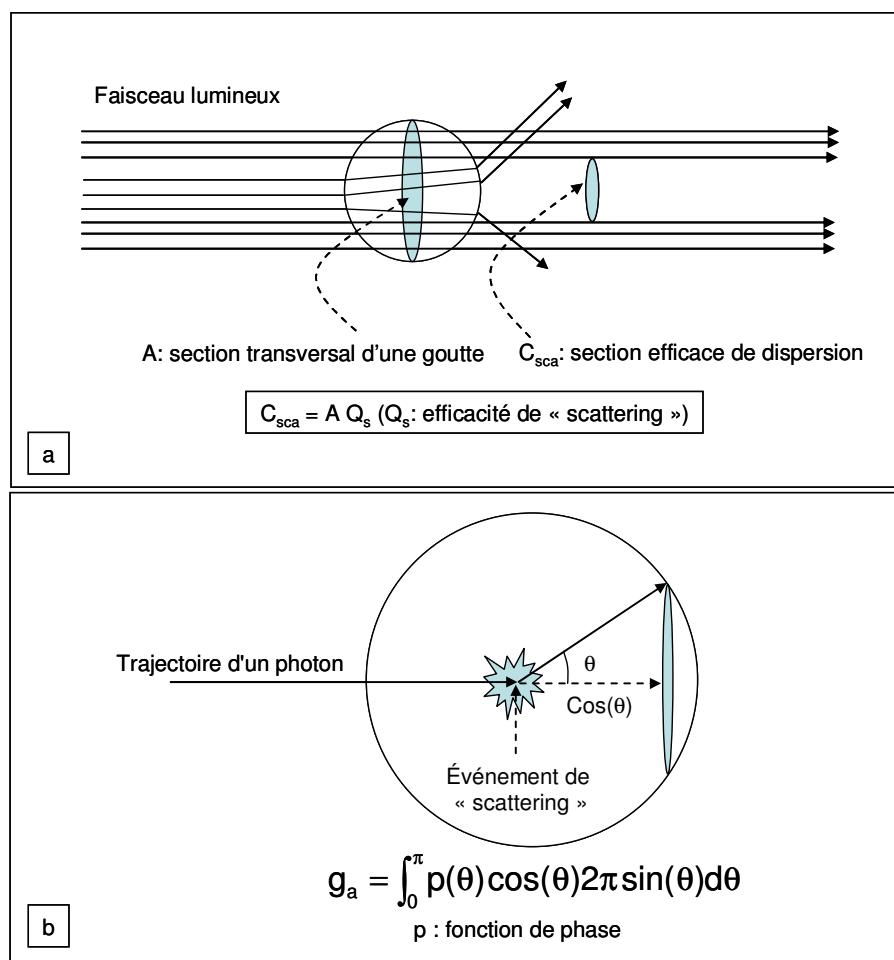


Figure II. 5. a) Dispersion d'une onde électromagnétique par une particule (scattering). b) Facteur d'anisotropie de la fonction de phase.

Puis que le système expérimental est associée à un rhéomètre à contrainte imposée (AR 1000, TA Instruments), il permet de mesurer aussi le module élastique (G') en utilisant une géométrie plan/plan en verre, avec des plateau de 50 mm de diamètre et un espace entre

les plateaux de 3 mm. Compte tenu des nombreux tests réalisés², les conditions respectives de chaque test seront définies lors de l'explication des protocoles expérimentaux dans les chapitres suivants.

II.3.2 Propriétés rhéologiques

Dans le présent travail, les différents tests rhéologiques pour caractériser les émulsions très concentrées E/H ont été réalisés avec un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, TA Instruments). Ces mesures ont été effectuées en utilisant une géométrie plan/plan, avec des plateaux de 40 mm de diamètre (aluminium revêtu) et un espace entre les plateaux de 1.5 mm. Compte tenu des nombreux tests réalisés, les conditions respectives de chaque test seront définies lors de l'explication des protocoles expérimentaux dans les chapitres suivants.

II.3.3 Tension Interfaciale

La tension interfaciale (γ) entre la phase dispersée (eau) et la phase continue (tensioactif + huile) a été mesurée en utilisant deux méthodes. La méthode de la goutte pendante et la méthode de l'anneau de Du Noüy.

Méthode de la goutte pendante

Cette méthode est basée sur la différence de pression entre les deux liquides. La valeur de la tension interfaciale (γ) est déduite par l'équation de capillarité de Laplace (équation I.6). Les expériences ont été réalisées avec un tensiomètre à goutte (Tracker, I.T. Concept). Une goutte de la phase continue est formée à l'aide d'une microseringue et reste suspendue à l'intérieur d'une cellule remplie de la phase dispersée. La forme de la goutte qui est visualisée sur un moniteur, dépend de la tension interfaciale entre les deux liquides. Cette image est traitée par un logiciel d'analyse d'images conduisant finalement à la tension interfaciale entre les phases.

² Tests réalisés par Mougel J au Laboratoire d'énergétique et de mécanique théorique et appliquée, 2 avenue de la Forêt de Haye BP 160, Vandoeuvre-lès-Nancy.

Méthode de l'anneau de Du Noüy

Pour obtenir la valeur de la tension interfaciale (γ) à partir de cette technique, on a utilisé un tensiomètre K9 (Krüss), qui mesure la force maximale nécessaire pour tirer un anneau à travers l'interface entre la phase aqueuse et la phase huileuse. Cette force est mesurée au moyen d'une balance analytique. La tension interfaciale peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\gamma = \gamma^* J = \frac{F_{\max}}{4\pi R_{\text{an}}} J$$

II. 5

Où

γ	Tension interfaciale réelle (N/m)
γ^*	Tension interfaciale mesurée (N/m)
F_{\max}	Force maximale mesurée (N)
R_{an}	Rayon de l'anneau (m)
J	Facteur de correction de Harkins et Jordan. Ce paramètre est fonction du rapport entre le rayon de l'anneau et le rayon du ménisque, ainsi que de la masse volumique des phases (Harkins et Jordan, 1930).

**III. INFLUENCE DU PROCEDE D'EMULSIFICATION SUR LES
PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS TRES
CONCENTREES E/H**

PROCEDE SEMI-BATCH

III. Procédé semi-batch

Etudier l'effet de la quantité d'énergie consommée ou fournie pendant la préparation des émulsions très concentrées E/H sur leurs propriétés (finales), est l'objectif principal de ce chapitre. On a déjà vu dans le chapitre de synthèse bibliographique, qu'à ce jour il n'existe pas d'études ayant abordé cet aspect. Pour cette raison différents points ont été étudiés :

- Le rôle des différentes variables de procédé par rapport à la consommation d'énergie.
- L'influence des conditions de procédé sur l'ordre de grandeur du module élastique (domaine linéaire, G'), du module visqueux (zone de transition, G'') et de la contrainte critique (point d'écoulement, τ_c).
- La relation entre l'énergie consommée, la taille moyenne des gouttes et les paramètres rhéologiques.
- L'adéquation ou la non-adéquation du modèle de Princen.

III.1 CONSOMMATION D'ENERGIE PENDANT L'EMULSIFICATION

III.1.1 Protocole expérimental

La phase continue utilisée est un mélange de Span 80 et dodécane, avec un rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.25. La phase dispersée utilisée est de l'eau déionisée et microfiltrée, avec une fraction volumique (ϕ_v) de 0.91. La quantité totale d'émulsion obtenue dans chaque préparation est de 40.1 g dans un procédé semi-batch, avec une température d'émulsification de $27^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. A cette température l'évaporation de l'eau est limitée, l'huile est liquide et le système est très éloigné de la PIT (-78°C , obtenue à partir de l'équation I.2).

L'émulsification est réalisée dans un Rhéo-réacteur associé à une cuve d'un diamètre (D_c) de 5 cm, et une turbine à quatre pâles inclinées à 45° avec un rapport (R_{ac}) entre diamètre de l'agitateur (D_a) et le diamètre de la cuve (D_c) de 0.9 ou 0.7. La turbine est positionnée au niveau de la surface de la phase continue avant l'incorporation de la phase dispersée.

Pour cette partie la caractérisation du comportement visqueux des émulsions a été faite en mesurant leur viscosité 1 h après la préparation, à partir d'un test de cisaillement simple sur

III. Procédé semi-batch

une plage de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) allant de 1 s^{-1} à 1000 s^{-1} à 27°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, TA Instruments).

III.1.2 Consommation de puissance et consommation d'énergie (évaluation directe)

L'utilisation du Rhéo-réacteur a permis de suivre l'évolution du couple (C) pendant l'émulsification. A partir des valeurs du couple et connaissant la vitesse d'agitation (N), il est possible de calculer puissance consommée ($P=2\pi NC$) pour la préparation des émulsions. La figure III. 1 montre une courbe classique de l'évolution de la puissance (P) en fonction du temps pour chaque étape de l'émulsification (incorporation et homogénéisation).

L'incorporation de la phase dispersée se caractérise par l'augmentation du volume et de la viscosité du système au fur et à mesure que l'eau est ajoutée, et par conséquent, à une vitesse d'agitation constante, la puissance augmente. Cette augmentation de la puissance est proportionnelle au temps (t) élevé à la puissance 1.3 (figures III. 2a et 2b), au cours de la phase d'incorporation, pour différents débits d'incorporation.

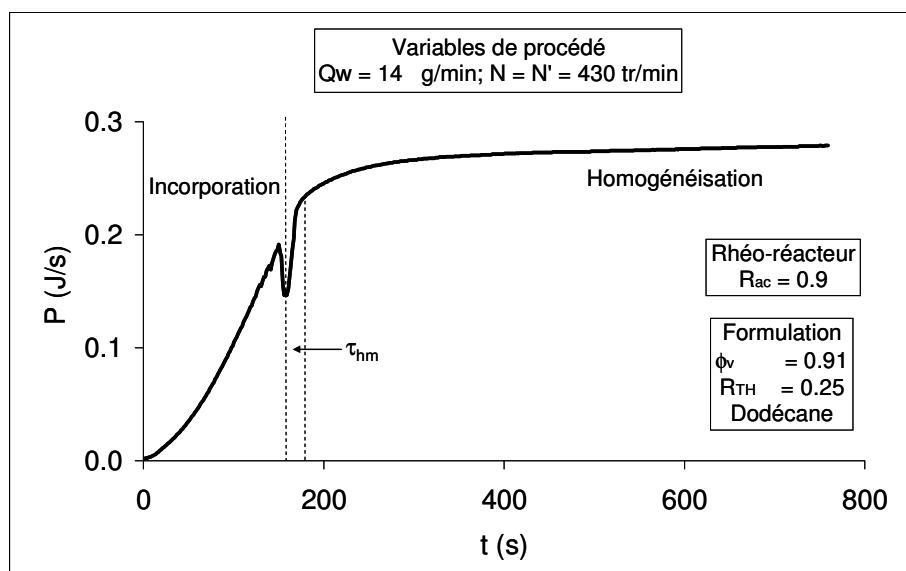


Figure III. 1. Evolution de la consommation de puissance pendant l'émulsification.

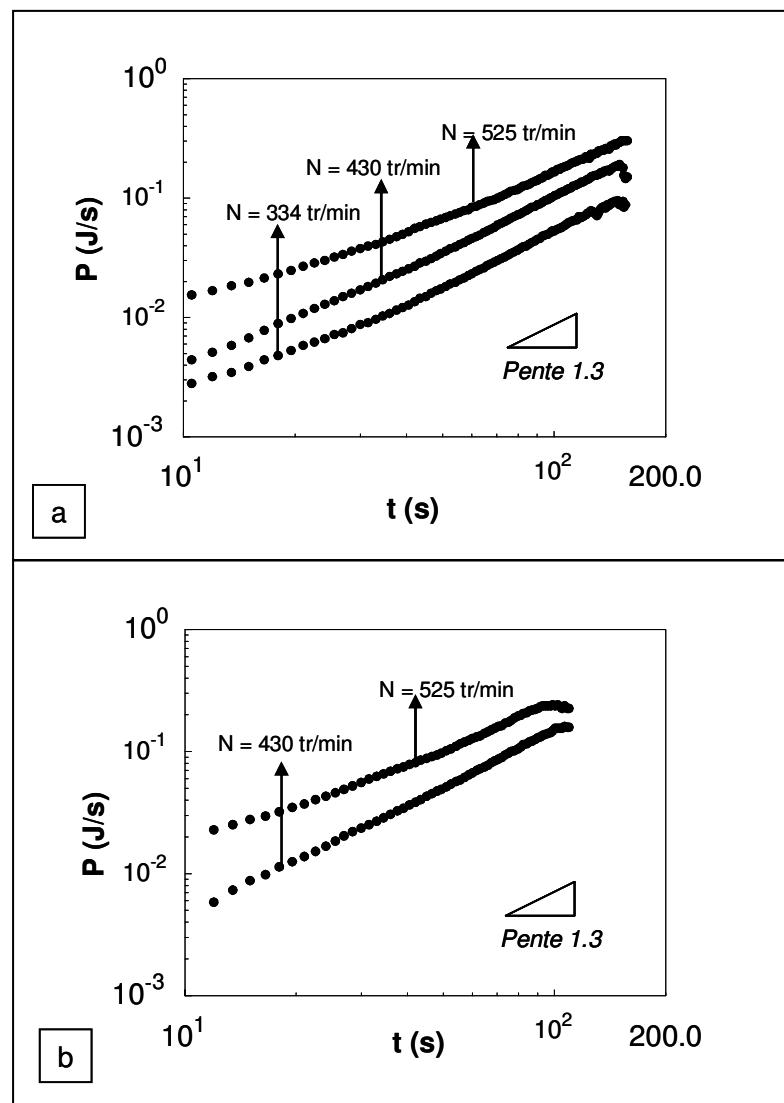


Figure III. 2. Puissance consommée (P) en fonction du temps d'émulsification (t) dans l'étape d'incorporation de la phase dispersée, pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). a) Débit d'incorporation (Q_w) de 14 g/min et b) $Q_w = 20$ g/min.

En ce qui concerne l'étape d'homogénéisation de l'émulsion, la première partie de cette étape se caractérise pour une augmentation rapide de la puissance. La durée de cette première partie de l'homogénéisation est définie comme étant le temps nécessaire pour atteindre 85% de la valeur finale de la puissance et notée τ_{hm} . Au-delà ce point, l'atteinte d'une valeur de puissance consommée stable indique que les propriétés rhéologiques et notamment la viscosité n'évoluent plus et donc que l'on a atteint une distribution de tailles de gouttes d'équilibre.

Consommation d'énergie : le rôle des variables de procédé

On a étudié l'influence de variables de procédé suivantes : le débit d'incorporation de l'eau (Q_w), la vitesse d'agitation pendant l'incorporation (N), le temps d'homogénéisation (τ_h), et la vitesse d'homogénéisation (N'). Chaque variable a été étudiée séparément en laissant les autres variables constantes. L'effet des différentes variables de procédé a été évalué en comparant les consommations de puissance (P) et d'énergie (E) pour chaque condition de procédé testée. La consommation de énergie a été obtenue à partir de l'aire sous les courbes de la puissance en fonction du temps (t) (figure III. 3).

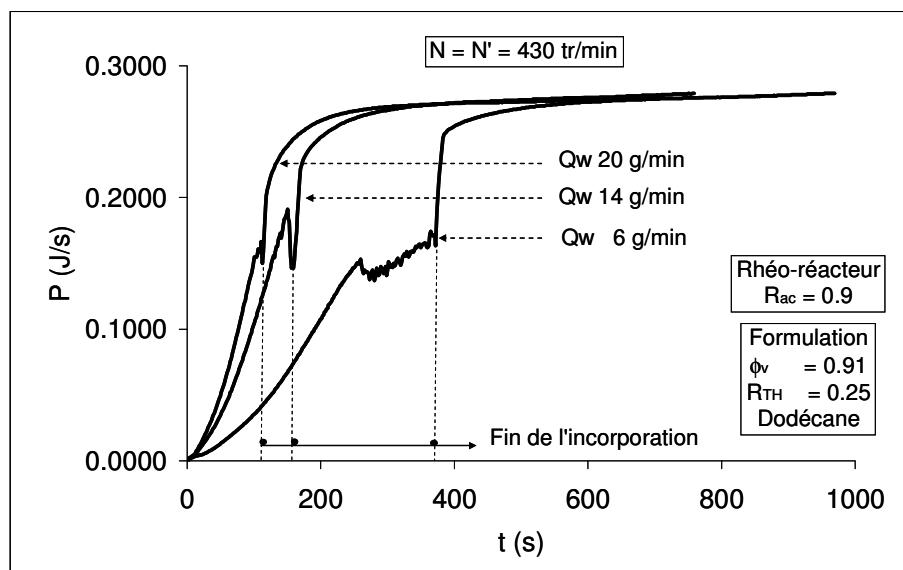


Figure III. 3. Evolution de la consommation de puissance (P) pendant l'émulsification, pour différents débits d'incorporation (Q_w).

Quand le débit d'incorporation (Q_w) augmente, le temps d'incorporation de la phase dispersée diminue et la puissance consommée augmente rapidement (figure III. 3). L'analyse de la quantité d'énergie consommée pendant cette étape pour différents débits utilisés (figure III. 4), montre que l'énergie consommée diminue quand le débit augmente. Au-delà d'une valeur du débit égal à 20 g/min, quelques essais ont été effectués qui confirment cette tendance à la baisse très légère de l'énergie consommée. Cependant, dans le cas extrême où le débit est maximum, c'est-à-dire lorsque le procédé semi-batch devient un procédé batch, il n'a pas été possible d'obtenir une émulsion très concentrée stable et homogène dans des conditions agitation-mélange similaires. Il existe probablement une valeur limite du débit, légèrement supérieure aux valeurs expérimentales étudiées ici.

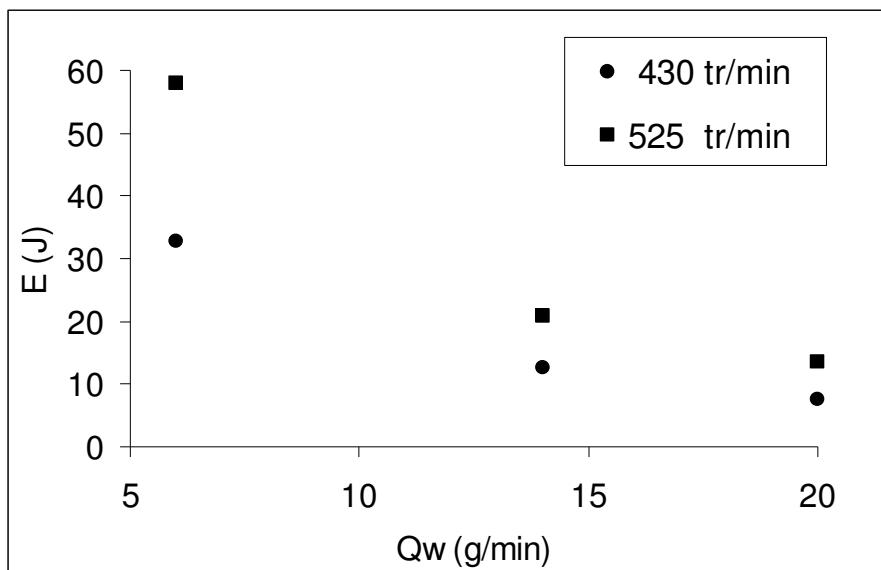


Figure III. 4. Consommation d'énergie (E) pendant l'incorporation en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N).

En ce qui concerne la consommation énergétique pendant la phase d'homogénéisation, elle est essentiellement dépendante du temps d'homogénéisation. Si l'on excepte la consommation énergétique pendant la première étape de cette phase d'une durée égale à τ_{hm} (évaluée < 5%) de cette consommation, on a défini le temps de homogénéisation (τ_h) comme étant le temps nécessaire à l'atteinte d'un couple (C) constante (ou puissance (P) constante), donc à l'atteinte de caractéristiques visqueuses d'équilibre. La figure III. 5 montre que le temps d'homogénéisation est de l'ordre de 300 s pour la plage de vitesse d'homogénéisation (N') examinée. On choisi cependant pour le temps d'homogénéisation une valeur égale au double de ce temps minimum soit $\tau_h = 600$ s. Bien entendu, plus la vitesse d'homogénéisation est élevée, plus le couple résultant est élevé et portant la consommation énergétique pendant cette période. Ceci est illustré sur la figure III. 6, où l'on note que l'énergie consommée (E) pendant la phase d'homogénéisation est fonction de la vitesse d'homogénéisation, pour un temps d'homogénéisation constant (égal à 600 s), mais indépendante du débit (Q_w).

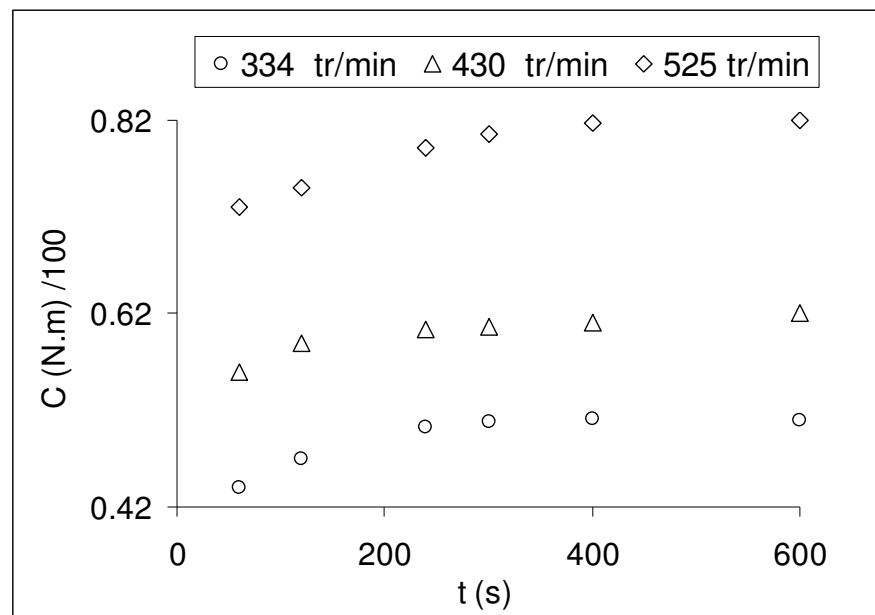


Figure III. 5. Evolution du couple (C) pendant l'homogénéisation pour différentes valeurs de N'.

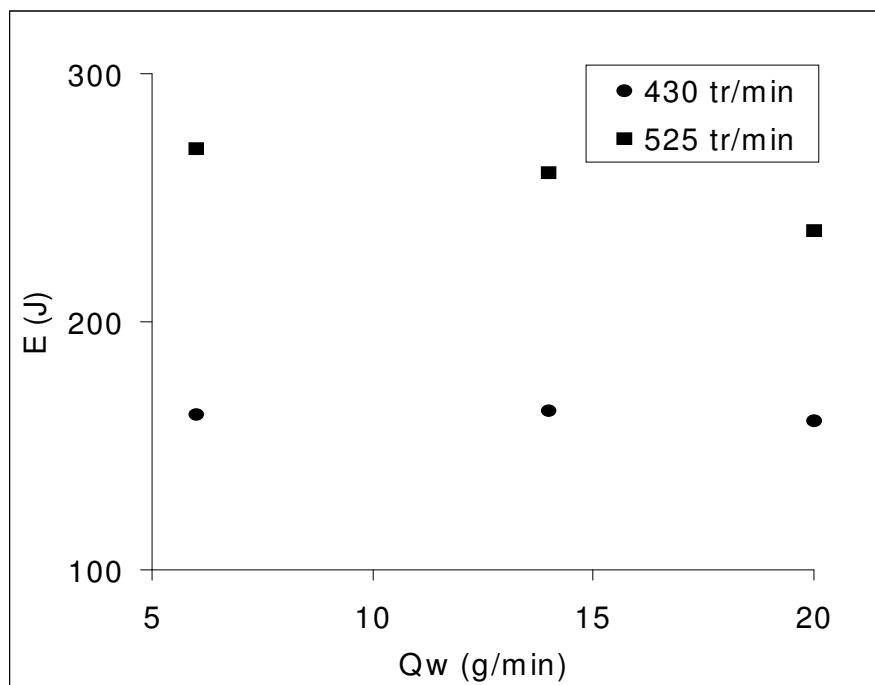


Figure III. 6. Consommation d'énergie (E) pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600$ s) en fonction du débit d'incorporation (Q_w) pour différentes valeurs de la vitesse d'homogénéisation (N').

En comparant l'énergie consommée (E) pendant l'incorporation et pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600$ s), on constate que pour différentes valeurs du débit (Q_w) et de la vitesse d'homogénéisation (N') (figure III. 7), l'étape d'homogénéisation a utilisé plus de 80% de l'énergie totale consommée pendant l'émulsification. De plus, pour un débit

supérieur à 14 g/min ce pourcentage est plus grand que 90%. Par contre, il faut noter que si l'étape d'homogénéisation est l'étape critique du point de vue énergétique, l'étape d'incorporation est une étape indispensable pour la formation de l'émulsion, car on a montré que si le débit était très élevé ou la vitesse d'agitation (N) très faible, il y avait un effet de dispersion de la phase continue dans l'eau qui empêchait l'obtention de l'émulsion concentrée E/H.

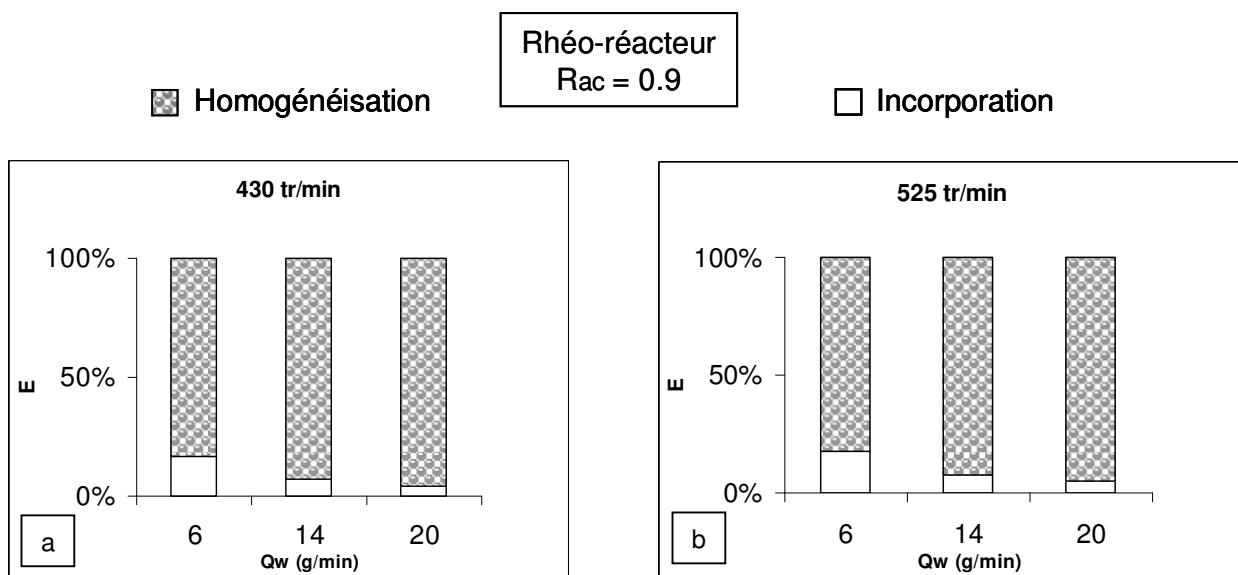


Figure III. 7. Comparaison entre l'énergie consommée pendant l'incorporation et pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600s$), pour différents débits d'incorporation (Q_w). a) $N' = N = 430 \text{ tr/min}$ et b) $N' = N = 525 \text{ tr/min}$.

III.1.3 Consommation d'énergie (évaluation indirecte)

Si la mesure du couple (C) est précise lorsque l'émulsification est réalisée dans un Rhéo-réacteur, il n'en va pas nécessairement de même dans un réacteur agité de plus grande taille, même homothétique et muni d'un capteur de couple. La précision donnée par l'utilisation d'un rhéomètre relié au réacteur est sans commune mesure avec celle obtenue avec des capteurs de couple plus rudimentaires que l'on utilise généralement avec des réacteurs agités. Dans ce cas, une méthode indirecte de l'évaluation de la puissance (P) et donc de l'énergie consommé (E), s'avère nécessaire. Bien entendu, cette méthode pourra être appliquée que pendant la période d'homogénéisation où le volume concerné est constant. Puisque on a montré que la très grande majorité de l'énergie consommé provenait de la phase d'homogénéisation, cette stratégie peut s'avérer tout à fait acceptable.

III. Procédé semi-batch

Cette méthode indirecte s'appuie sur le postulat de Metzner et Otto (Metzner et Otto, 1957), à savoir qu'il existe une relation de proportionnalité entre la vitesse d'agitation (N) et la vitesse de cisaillement effective ($\dot{\gamma}_e$) pendant cette même phase :

$$\dot{\gamma}_e = k_s N \quad \text{III.1}$$

Où :

$\dot{\gamma}_e$ Vitesse de cisaillement effective (1/s)

k_s Constante de Metzner-Otto (1/tr)

N Vitesse d'agitation (tr/s)

La méthode de Metzner-Otto suppose d'autre part que le régime d'écoulement est laminaire. En réalité, il est possible de l'appliquer également au début du régime de transition.

Pour une vitesse d'homogénéisation N', en déduit connaissant K_s (ici égale à 14, établi avec la méthode décrite dans le chapitre I section I.1.5.3), la vitesse de cisaillement effective ($\dot{\gamma}_e$) du milieu concerné. Bien entendu, ceci requiert une détermination indépendant du rhéogramme visqueux du milieu. Un exemple est illustré sur la figure III. 8.

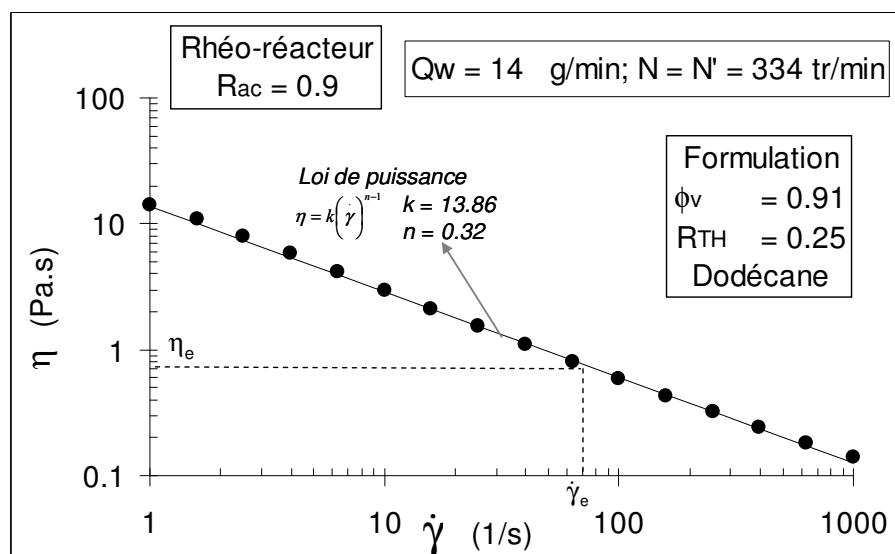


Figure III. 8. Courbe d'écoulement pour une émulsion très concentrée eau/span 80/dodécane.

La connaissance de la viscosité effective (η_e), à partir de la courbe d'écoulement, dite également de procédé, permet d'évaluer le nombre de Reynolds (Re) et donc la puissance

(P) grâce à la courbe de puissance $N_p(Re)$ du système cuve-agitateur utilisé. On détermine alors la puissance consommée et en connaissant le temps d'homogénéisation (τ_h), on déduit l'énergie consommée (E) et également l'énergie consommée par unité de volume (E_v). Les figures III. 9a et 9b comparant les valeurs de l'énergie (E_v) obtenues par les méthodes directes (de puissance) et indirectes (méthode Metzner-Otto), dans deux cas spécifiques à titre d'illustration, et ce pendant la phase d'homogénéisation. L'écart entre les valeurs de l'énergie (E_v) ne dépasse pas 5%, ce qui est tout à fait acceptable du point de vue génie de procédé.

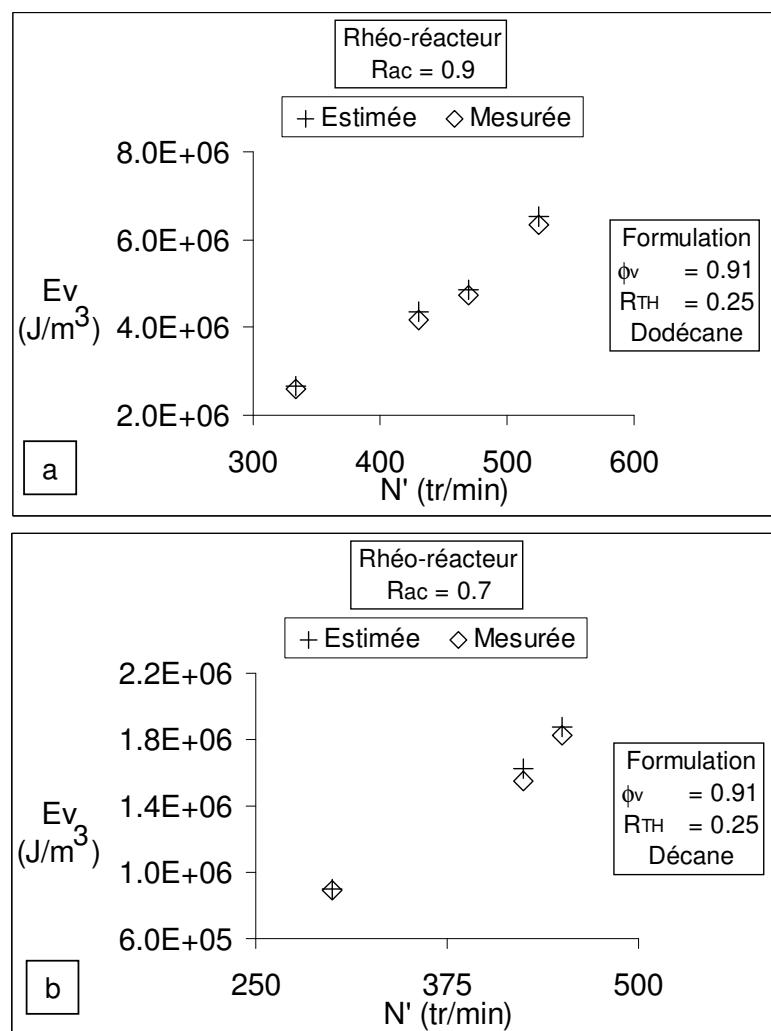


Figure III. 9. Energie consommée par unité de volume (E_v) pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600s$) en fonction de la vitesse d'homogénéisation (N'). Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées par la méthode de Metzner-Otto. La phase d'incorporation a été réalisée avec une vitesse d'agitation $N = N'$ et un débit (Q_w) égal à 14 g/min.

a) Emulsions eau/span 80/dodécane et b) Emulsions eau/span 80/décane.

III.2 RELATION ENTRE LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE L'EMULSION ET L'ENERGIE CONSOMMEE

III.2.1 Protocole expérimental

La phase continue utilisée est un mélange de Span 80 et dodécane, avec un rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.82. La phase dispersée utilisée est de l'eau déionisée et microfiltrée, une quantité telle que la fraction volumique (ϕ_v) du système sera de 0.93. La quantité totale d'émulsion obtenue dans chaque préparation est de 84.1 g (procédé semi-batch), et la température d'émulsification de $27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le système d'agitation employé est un Turbo test associé à une cuve de diamètre (D_c) de 7 cm, équipé avec une turbine à quatre pâles inclinées à 45° . Le rapport diamètre de l'agitateur/ diamètre de la cuve (R_{ac}) est de 0.7. La turbine est positionnée en contact avec la surface de la phase continue avant l'incorporation de la phase dispersée. Le système d'agitation (Turbo test) permet d'atteindre des valeurs de vitesses d'agitation plus élevées que dans le Rhéo-réacteur, jusqu'à 3000 tr/min. Par contre, on n'a pas accès à une mesure précise du couple (C). L'évaluation de l'énergie consommée se fera grâce à la méthode indirecte, puisque le système cuve-agitateur utilisé ici est homothétique du système utilisé dans le Rhéo-réacteur. Le volume utile de préparation est 84.1 ml.

Les caractéristiques rhéologiques des émulsions obtenues ont été mesurées 1 h après la préparation, en réalisant deux types de test : un balayage en contrainte (τ) de cisaillement oscillatoire de faible amplitude (viscoélasticité linéaire) entre 1 Pa et 600 Pa, pour une fréquence (ω) de 1 rad/s à une température de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, et un test de cisaillement simple avec des vitesses de cisaillement ($\dot{\gamma}$) comprises entre 1 s^{-1} et 1000 s^{-1} , également à $27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.2.2 Influence des variables de procédé sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion obtenue

Les figures III. 10, III. 11 et III. 12 montrent que le débit d'incorporation (Q_w) n'a pas une influence significative sur le module élastique (G'), le module visqueux (G'') et la contrainte critique (τ_c) respectivement. Ce résultat avait été déjà présenté de façon indirecte (figure III.

III. Procédé semi-batch

3) : la valeur de la puissance (P), donc la valeur du couple (C) à la fin de l'émulsification était la même pour les différentes valeurs du débit utilisées. Le couple représente indirectement la signature rhéologique (visqueuse) du milieu dans la cuve d'émulsification.

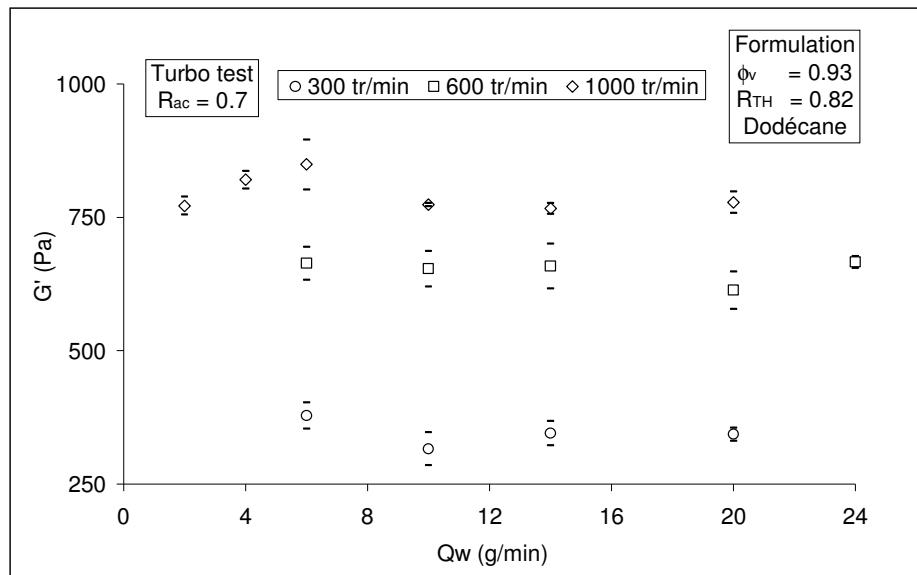


Figure III. 10. Module élastique (G' , plateau linéaire) en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.

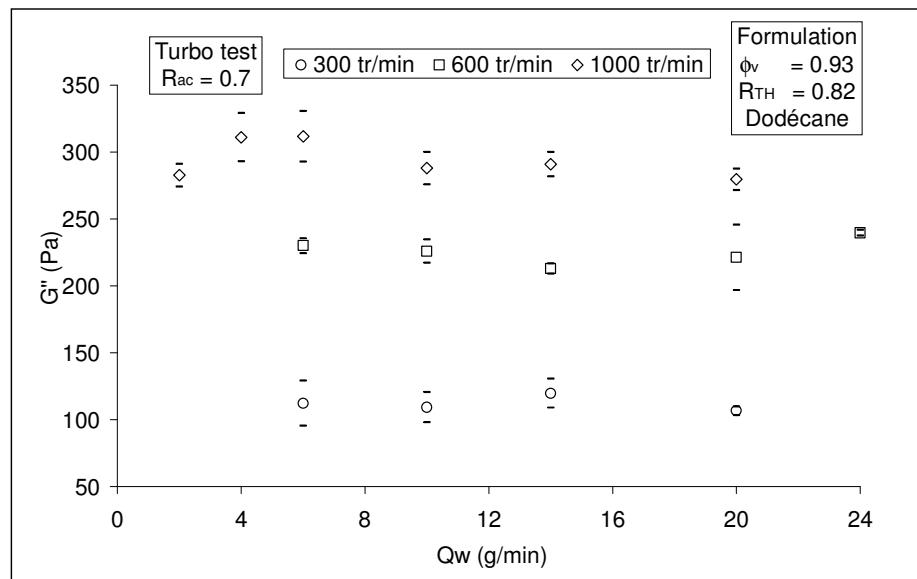


Figure III. 11. Module visqueux (G'' , valeur maximale) en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.

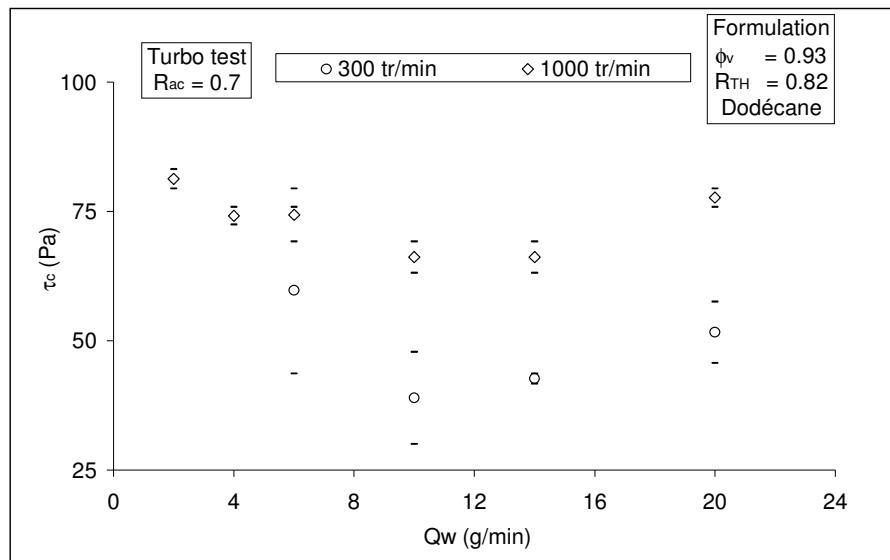


Figure III. 12. Contrainte critique (τ_c , point de croisement entre G' et G'') en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.

D'autre part sur les figures III. 10, III. 11 et III. 12, on constate que les paramètres rhéologiques ont un comportement similaire avec la variation du débit d'incorporation (Q_w). Pour cette raison, dans les prochaines sections de ce travail, on reportera seulement le comportement d'une de ces grandeurs, le module élastique (G') pour lequel la variation pour chaque essai a été inférieure à 10%.

La deuxième variable de procédé étudiée a été la vitesse d'agitation (N). Les autres paramètres ont été choisis en relation avec les conclusions des paragraphes précédents. Débit d'incorporation (Q_w) égal à 14 g/min, temps d'homogénéisation (τ_h) égal à 600 s et vitesse d'homogénéisation (N') égal à la vitesse d'agitation (N) pendant l'incorporation. La figure III. 13 montre que l'évolution du module élastique en fonction de la vitesse d'agitation (N) peut être divisée en trois zones. Dans la première zone (I) $N \leq 200$ tr/min, la formation de l'émulsion très concentrée n'a pas été possible. A l'issue de l'expérience, une quantité de l'eau n'était toujours pas incorporée, et on a constaté la formation de zones mortes dans la cuve, provoquées par une circulation insuffisante du milieu. La géométrie du système d'agitation pour ces valeurs de la vitesse d'agitation n'est pas adaptée au macromélange efficace des systèmes très visqueux, comme le sont les émulsions très concentrées. Dans la deuxième zone (II) $N \geq 300$ tr/min, le module élastique augmente de façon sensible avec la vitesse d'agitation. Dans cette zone, la circulation et le cisaillement du système sont efficaces et permettent l'élaboration d'une émulsion très concentrée. L'augmentation du module élastique est certainement liée à une taille des gouttes formées plus petite. La

III. Procédé semi-batch

troisième zone (III) est caractérisée par une valeur du module élastique indépendante de la vitesse d'agitation : on atteint dans cette zone les limites liées à la géométrie du système d'agitation. En effet à partir de $N > 1200$ tr/min on a observé que la circulation de l'émulsion dans la cuve était essentiellement nulle, en raison de la formation de « cavernes » autour de l'agitation. Le macromélange est alors inefficace et la qualité de l'émulsion obtenue est affectée. Pour notre géométrie de procédé, nous limiterons notre travail à la plage 300 tr/min, 1200 tr/min.

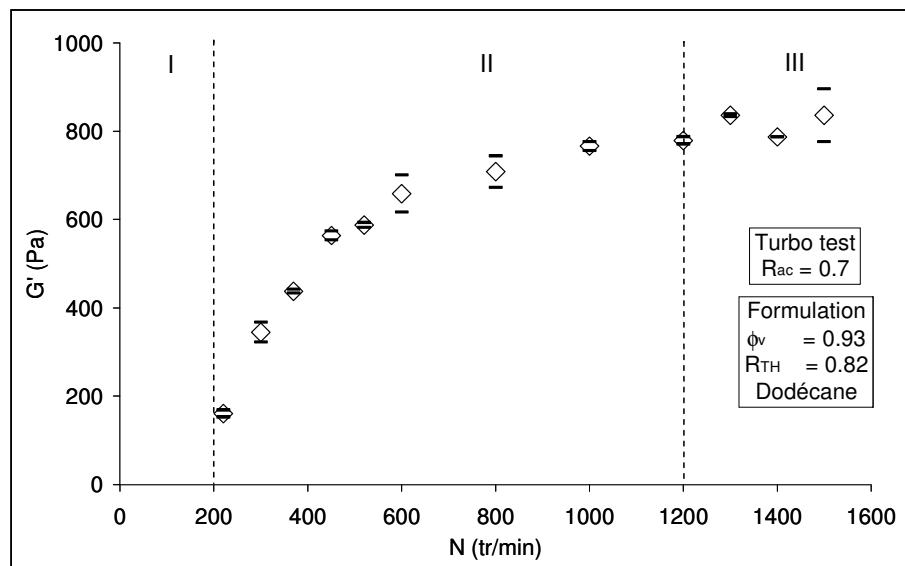


Figure III. 13. Module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$, $Q_w = 14$ g/min et $\tau_h = 600$ s.

Quelques essais complémentaires ont été réalisés pour évaluer l'effet de la vitesse d'homogénéisation (N'). En réalité, le module élastique (G') augmente très légèrement avec la vitesse d'homogénéisation dans la zone II, ceci probablement en raison d'une modification légère de la taille des gouttes et de la distribution de leurs tailles. En ce qui concerne le temps d'homogénéisation (τ_h), des résultats similaires à ceux de la première partie (paragraphe III.1.2) ont été obtenus, à savoir que le module élastique n'évolue plus vraiment au-delà d'une valeur de 300 s (figure III. 14). Le choix de temps d'homogénéisation a donc été fixé à 600 s.

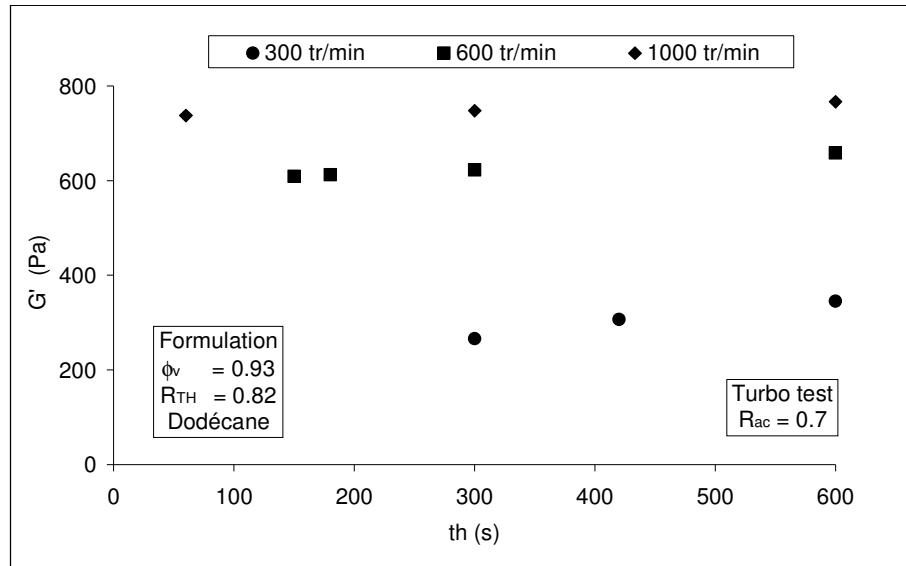


Figure III. 14. Module élastique (G') en fonction du temps d'homogénéisation (t_h), pour différentes vitesses d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $Q_w = 14 \text{ g/min}$.

III.2.3 Relation entre le module élastique (G') et l'énergie consommée par unité de volume (E_v)

A partir des résultats obtenus, on peut noter que pour ce qui concerne l'énergie consommée (E). L'étape d'homogénéisation est la plus importante à partir de débits d'incorporation de la phase aqueuse égaux à 14 g/min, et que la vitesse d'agitation, tant pendant l'incorporation que pendant l'homogénéisation est la variable de procédé ayant le plus d'influence sur le module élastique (G'), le module visqueux (G'') et la contrainte critique (τ_c), soit les caractéristiques rhéologiques structurelles des émulsions très concentrées obtenues.

Pour établir une relation entre le module élastique et l'énergie mécanique consumée pendant la phase d'homogénéisation, rapportée au volume du milieu, on a préparé des émulsions avec différentes conditions de formulation, en utilisant les deux systèmes d'agitation disponibles, à savoir le Turbo test et le Rhéo-réacteur (voir Tableau III.1). Pour les émulsions préparées avec le Turbo test, l'énergie consommée par unité de volume a été estimée à partir de la méthodologie décrite dans la section III.1.3, tandis que pour les émulsions préparées avec le Rhéo-réacteur, cette énergie a été calculée directement à partir des courbes de puissance (P). Par rapport aux conditions de procédé, le débit d'incorporation (Q_w) a été fixé à 14 g/min. Pour ce débit l'énergie fournie pendant

III. Procédé semi-batch

l'incorporation est négligeable par rapport à celle fournie pendant l'homogénéisation. Le temps d'homogénéisation (τ_h) a été fixé à 600 s. Ce temps permet d'obtenir des propriétés rhéologiques maximales pour les conditions de procédé et de formulation données. Finalement, on a laissé la vitesse d'homogénéisation (N') égale à la vitesse d'agitation (N) pour toutes les préparations réalisées.

Tableau III. 1. Systèmes d'agitation et conditions de formulation utilisées pour établir une relation entre G' et E_v^*

Formulation			Système d'agitation	
ϕ_v	R_{TH}	Huile	Appareil	R_{ac}
0.93	0.82	Dodécane	Turbo test	0.7
0.91	0.25	Dodécane	Rhéo-réacteur	0.9
0.91	0.25	Décane	Rhéo-réacteur	0.7

*voir figure III.15.

Où :

ϕ_v Fraction volumique de la phase dispersée

R_{ac} Rapport entre le diamètre de la cuve et le diamètre de l'agitateur

R_{TH} Rapport tensioactif/huile

Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure III. 15. On peut voir qu'il existe une relation de proportionnalité entre le module élastique (G') et l'énergie fournie au système par unité de volume (E_v) de la forme :

$$G' \propto E_v^{0.6}$$

III. 2

Où :

G' Module élastique

E_v Energie consommée par unité de volume

Il est important de remarquer que, même si l'on change la fraction volumique (ϕ_v), la nature de l'huile ou le rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}), ainsi que pour différentes valeurs du rapport de diamètre de l'agitateur/diamètre de la cuve (R_{ac}), on retrouve la même relation de proportionnalité.

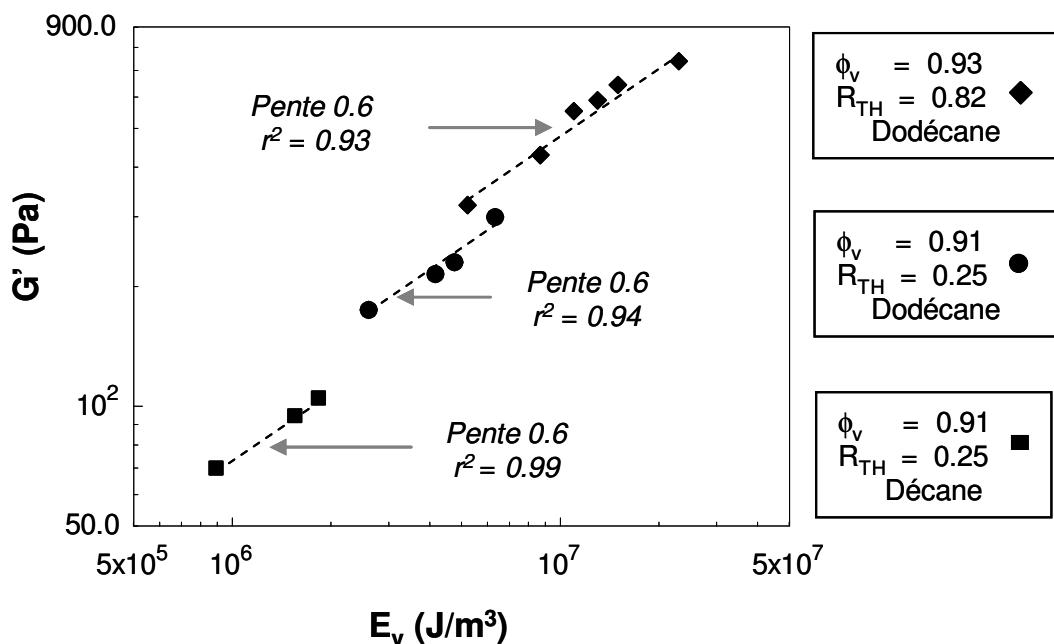


Figure III. 15. Module élastique (G') en fonction de l'énergie consommée par unité de volume (E_v).

III.3 RELATION ENTRE LA TAILLE MOYENNE DES GOUTTES (R_m), LE MODULE ELASTIQUE (G') ET L'ENERGIE CONSOMMEE (E_v)

III.3.1 Protocole expérimental

La phase continue utilisée est un mélange de Span 80 et dodécane, avec un rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.82. La phase dispersée utilisée est l'eau déionisée et microfiltrée. La fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) utilisée est comprise entre 0.85 et 0.95.

La quantité totale d'émulsion préparée, le procédé d'émulsification et le système d'agitation employés sont les mêmes que dans l'étude précédente (paragraphe III.2.1).

La technique utilisée pour mesurer la taille moyenne des gouttes est la granulo-polarimétrie. Cette technique associée à un rhéomètre à contrainte imposée (AR 1000, TA Instruments) permet de mesurer aussi le module élastique (G'). On a donc mesuré le module élastique à

une fréquence (ω) de 1 Hz et une contrainte (τ) de 1 Pa, 2h après la préparation de l'émulsion, en même temps que la taille moyenne des gouttes.

III.3.2 Relation entre la taille moyenne des gouttes (R_m) et l'énergie consommée (E_v)

Les différentes caractéristiques d'une émulsion sont fortement liées à la taille des gouttes de la phase dispersée et cette taille dépend de la formulation du système, ainsi que de l'énergie consommée pendant l'émulsification.

Dans cette partie du travail, on a examiné la variation de la taille des gouttes en fonction des conditions de procédé (vitesse d'agitation) tout en laissant la formulation constante. La vitesse d'agitation étant directement liée à la quantité d'énergie consommée, on a ainsi étudié la variation du rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction de l'énergie par unité de volume (E_v) consommée pendant l'émulsification (homogénéisation).

Sur la figure III. 16, on a représenté le rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction de l'énergie consommée (E_v) : on peut constater que le rayon (R_m) est proportionnel à l'énergie (E_v) à la puissance -0.3. D'après Choplin et coll. pour la préparation des émulsions peu concentrées dans de cuves-agitées « mono-outil » le rayon moyen peut être relié à l'énergie consommée à partir de la relation $R_m \propto E_v^{-0.6}$ (Choplin et al., 2006). En comparant les résultats de ce travail et les résultats reportés par Choplin et coll., on peut constater que est plus difficile la formation de gouttes plus petites quand le milieu est plus concentré, dû à que la circulation et le cisaillement de celui-ci sont moins efficaces et les phénomènes de coalescence pendant l'émulsification sont plus importants.

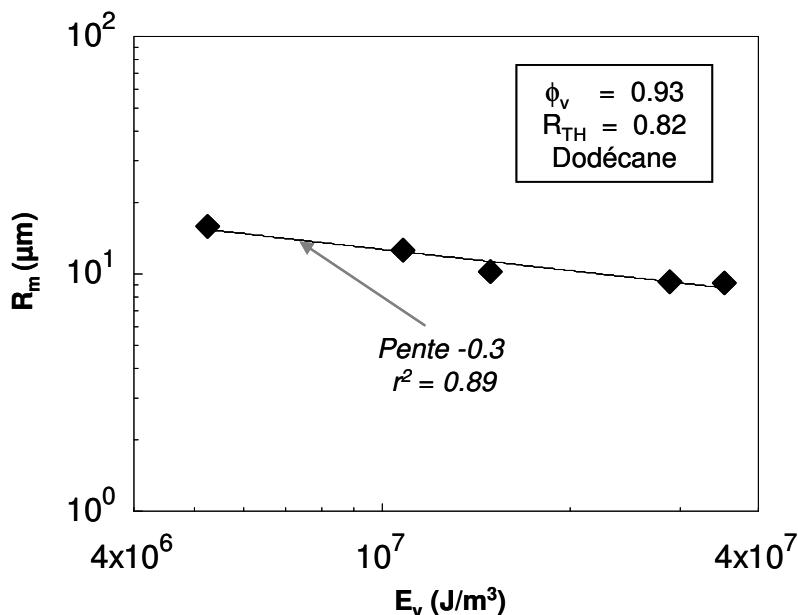


Figure III. 16. Rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction de l'énergie consommée par unité de volume (E_v). Conditions de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $\tau_h = 600 \text{ s}$ et $N' = N$.

III.3.3 Relation entre le rayon moyen des gouttes (R_m) et le module élastique (G')

Pour établir une relation entre le module élastique (G') et le rayon moyen (R_m), il est nécessaire que la composition du système reste constante, c'est-à-dire que la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) et la concentration en tensioactif pendant l'étude ne changent pas. On a suivi l'évolution du module élastique et le rayon moyen des gouttes avec le temps en utilisant la technique de granulo-polarimétrie. Pour cela on a suivi l'évolution de ces deux paramètres pendant 48 h, pour des émulsions ayant une fraction volumique (ϕ_v) comprise entre 0.85 et 0.95 et un rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.82, tout en utilisant les mêmes conditions de procédé pour leur préparation. Les résultats de ces expériences reportés dans la figure III. 17 montrent qu'il existe une relation de proportionnalité entre le module élastique et le rayon des gouttes de la forme :

$$G' \propto R_m^{-2}$$

III. 3

Où :

G' Module élastique

R_m Rayon moyen des gouttes

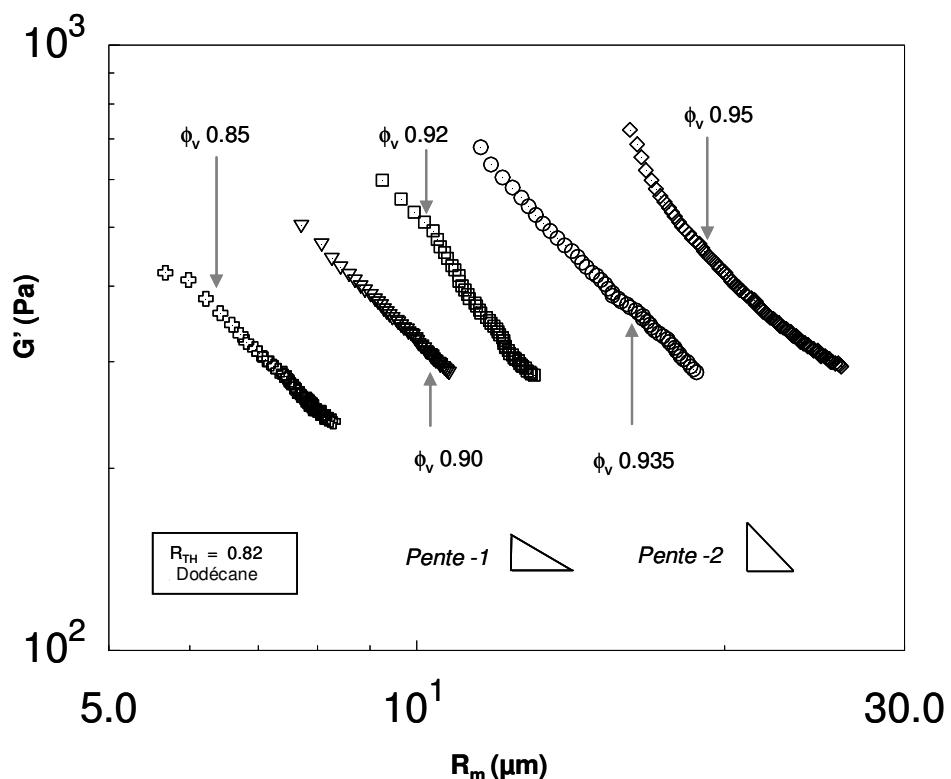


Figure III. 17. Module élastique (G') en fonction du rayon moyen des gouttes (R_m), pour différentes valeurs de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v). Conditions de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $\tau_h = 600 \text{ s}$ et $N' = N = 500 \text{ tr/min}$.

Il faut noter trois points importants par rapport à ces résultats :

1. Cette relation est valable uniquement si la fraction volumique (ϕ_v) et la concentration en tensioactif du système sont constantes. Par contre, elle reste valable pour un large domaine de la fraction volumique (ϕ_v).
2. Imposer les mêmes conditions de procédé (N , Q_w , τ_h et N') ne signifie pas fournir la même quantité d'énergie au système, si la composition de celui-ci change. Etant donné qu'une variation de la composition peut entraîner un changement de viscosité de l'émulsion, la quantité d'énergie consommée dans les mêmes conditions de procédé n'est pas identique.

3. Il n'est pas possible faire une comparaison directe entre la taille de gouttes pour des émulsions avec une fraction volumique (ϕ_v) différente parce que : a) plus la fraction volumique (ϕ_v) est élevée le film de la phase continue est fin et donc plus les gouttes seront déformées, ce qui peut favoriser le phénomène de coalescence des gouttes pendant l'émulsification. b) pour le même rapport (R_{TH}), une augmentation de la fraction volumique (ϕ_v) signifie une diminution de la concentration en tensioactif, donc probablement la formation de gouttes plus grosses. c) si la fraction volumique (ϕ_v) augmente, l'énergie consommée pendant l'émulsification ne sera pas la même, si l'on utilise les mêmes conditions de procédé avec le même système d'agitation.

Si l'on examine les trois relations de proportionnalités obtenues indépendamment l'une de l'autre entre le module élastique, l'énergie consommée par unité de volume, et le rayon moyen de gouttes deux à deux, il est possible de constater qu'elles sont inter-dépendantes, comme le montre la figure III. 18 : deux relations suffisant pour établir la troisième. Cependant, il faut noter que $G' \propto R^{-2}$ est une relation structurelle, caractéristique de l'émulsion et indépendante de l'énergie consommée pendant l'émulsification, contrairement aux deux autres.

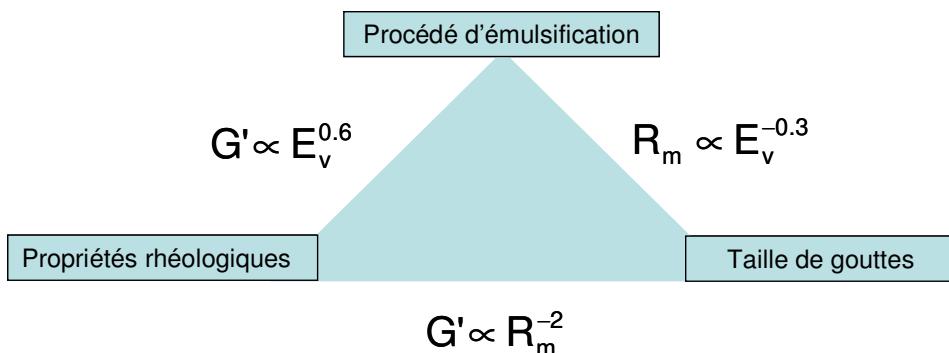


Figure III. 18. Relation entre le module élastique (G'), l'énergie consommée par unité de volume (E_v) et le rayon moyen des gouttes (R_m).

III.4 ADEQUATION OU NON-ADEQUATION DU MODELE DE PRINCEN

On a testé d'appliquer le modèle de Princen (équation III.4) à nos résultats expérimentaux et on a fait une comparaison des résultats obtenus avec des études réalisées précédemment concernant l'application du modèle Princen.

$$G' = A_p \times \frac{\gamma}{R_m} \times \phi_v^{1/3} \times (\phi_v - \phi_{cp})$$

III. 4

Où :

G'	Module élastique (Pa)
R_m	Rayon moyen (m)
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée
ϕ_{cp}	Fraction volumique critique d'empilement compact (0.712 pour des émulsions polydispersées). Ce paramètre est un paramètre d'ajustement.
A_p	Paramètre d'ajustement (1.769 selon Princen, 1986)
γ	Tension interfaciale (N/m)

ϕ_{cp} et A_p sont de paramètres que l'on a donc recalculé pour nous données expérimentales.

La formulation utilisée, la quantité totale d'émulsion préparée, le procédé d'émulsification, le système d'agitation, la technique pour mesurer la taille moyenne de gouttes (R_m) ainsi que la valeur du module élastique (G') sont les mêmes que dans la section précédente. La mesure de la tension interfaciale (γ) entre la phase dispersée (dodécane + Span 80) et la phase continue (eau) a été réalisée avec les méthodes décrites dans le chapitre II, section II.3.3.

Dans le tableau III. 2, sont reportées les valeurs du rayon moyen de gouttes (R_m) obtenues pour chaque émulsion obtenue, ainsi que les valeurs des paramètres de Princen, originaux et ajustés à nos expériences. La figure III. 19a présente la variation du module élastique (G') en fonction de la fraction volumique (ϕ_v), ainsi que les valeurs estimées via le modèle de Princen et via le modèle de Princen ajusté. Le modèle de Princen original donne des valeurs du module élastique très éloignées des valeurs mesurées. L'utilisation du modèle de Princen modifié, en prenant des valeurs de A_p et ϕ_{cp} obtenues par ajustement avec la méthode des moindres carrés, présente un meilleur accord avec les résultats expérimentaux, mais de moins en moins bon lorsque la fraction volumique (ϕ_v) augmente. En traçant $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v), comme le montre la figure III 19b, le modèle de Princen montre un comportement linéaire. Or, les résultats expérimentaux montrent un comportement plutôt exponentiel. Le modèle de Princen n'est donc pas satisfaisant pour estimer la valeur le module élastique avec les émulsions étudiées, sur la plage de fractions volumiques examinées.

Tableau III. 2. Données pour l'application du modèle de Princen

ϕ_v	γ expérimentale	R_m expérimental	A_p *	Φ_{cp} *	A_p **	Φ_{cp} **
0.95	2.8	16.6	1.769	0.712	15	0.75
0.935	2.8	11.8				
0.92	2.8	9.2				
0.90	2.8	7.7				
0.85	2.8	5.7				
0.78	2.8	3.3				

* Paramètres originaux établis par Princen ; ** Paramètres ajustés aux conditions expérimentales.

Où :

- ϕ_v Fraction volumique de la phase dispersée
- γ Tension interfaciale (mN/m)
- R_m Rayon moyen des gouttes (μm)
- Φ_{cp} Fraction volumique critique d'empilement compact
- A_p Paramètre pour le modèle de Princen

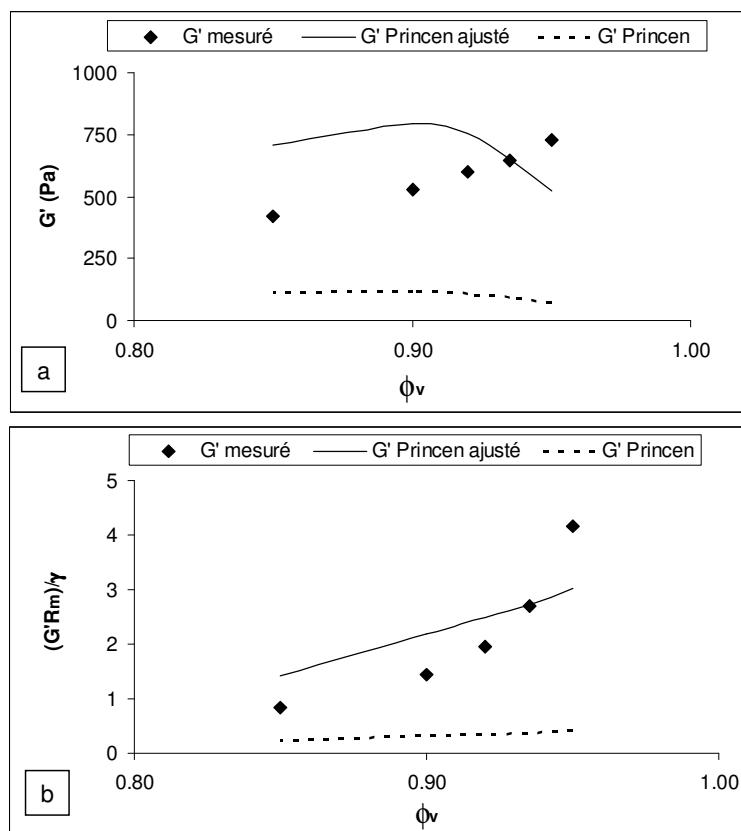


Figure III. 19. Modèle de Princen : a) G' en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) et b) $(G'R_m)/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v). Conditions de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $\tau_h = 600 \text{ s}$ et $N = N' = 500 \text{ tr/min}$.

III. Procédé semi-batch

En analysant en détail les principaux travaux concernant l'application du modèle de Princen, parmi eux le travail de Pal (Pal, 1999) et les travaux de Langenfeld et coll. (Langenfeld et al., 1998 ; Langenfeld, 1999), on constate certaines similitudes avec les résultats obtenus dans le présent travail.

Pal (Pal, 1999)

Pal a travaillé avec des émulsions concentrées H/E ayant une fraction volumique (ϕ_v) comprises entre 0.70 et 0.90. La phase continue était un mélange d'eau et de Triton X-100, le rapport massique tensioactif/eau (R_{TE}) de 0.06 et la phase dispersée du kérosène. Il a appliqué directement le modèle de Princen, et aussi un modèle de Princen modifié où la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) a été transformée en fraction volumique effective (ϕ_{eff}), laquelle dépend de l'épaisseur du film de la phase continue (équation III. 5). Il faut noter que Princen considère cette épaisseur négligeable.

$$\phi_{eff}^{-1/3} = \phi_v^{-1/3} - 1.105 \frac{H}{d_m}$$

III. 5

Où :

ϕ_{eff}	Fraction volumique effective
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée
H	Epaisseur du film de la phase continue (m)
d_m	Diamètre moyen de gouttes (m)

La figure III. 20 présente le comportement de $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) pour les résultats expérimentaux obtenus par Pal et la prédition du modèle de Princen et du modèle de Princen modifié. On peut constater que le modèle de Princen donne une estimation du module élastique (G') éloignée des valeurs expérimentales. Par contre, le modèle de Princen modifié donne de meilleures prédictions. Cependant, le comportement de $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) décrit par le modèle de Princen est linéaire, lorsque les résultats expérimentaux montrent un comportement exponentiel. Les résultats trouvés par Pal sont similaires aux résultats trouvés dans notre travail.

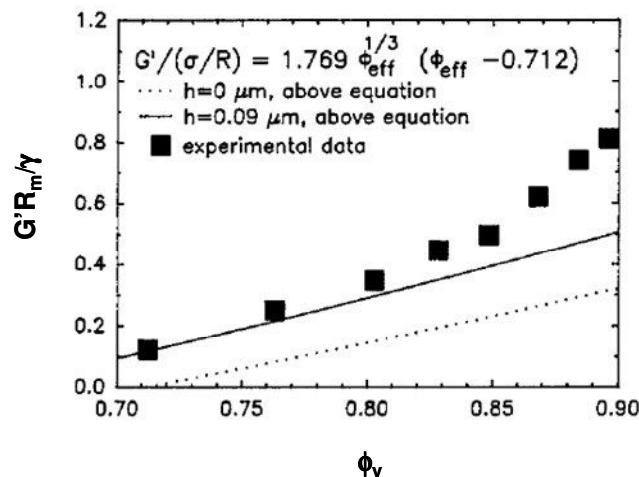


Figure III. 20 Modèle de Princen. $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v). (Pal, 1999).

Langenfeld et coll. (Langenfeld et al., 1998 ; Langenfeld, 1999)

Langenfeld et coll. ont travaillé avec des émulsions très concentrées E/H fluorées, ayant une fraction volumique (ϕ_v) comprises entre 0.85 et 0.95. Ils ont travaillé avec une série de tensioactifs non ioniques fluorés (la partie hydrophobe constituée par une chaîne alkyle fluorée, et la chaîne hydrophile est constituée d'un alcool éthoxylé composée de n motifs oxyéthyléniques). L'huile utilisée était la perfluorodécaline et le rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}) était compris entre 0.05 et 0.43. Ils ont appliqué directement le modèle de Princen. A partir des résultats rapportés par Langenfeld dans son travail de thèse (Langenfeld, 1999), nous avons tracé le comportement de $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) (figure III. 21). Les données expérimentales présentent là encore un comportement exponentiel. Il faut noter que, dans ce cas, le modèle de Princen donne un très bon accord, jusqu'à des valeurs de la fraction volumique (ϕ_v) de l'ordre de 0.90 par contre on retrouve aussi que pour des valeurs plus élevées de la fraction volumique (ϕ_v) l'accord du modèle est nettement moins bon.

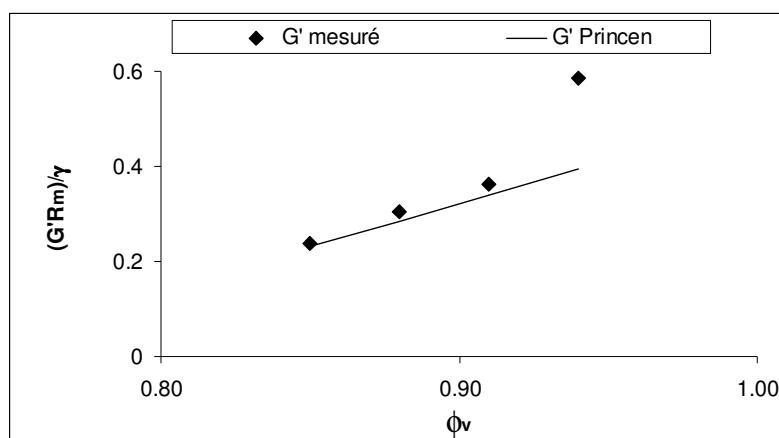


Figure III. 21 Modèle de Princen. $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v), $R_{TH} = 0.20$. (Adapté de Langenfeld, 1999).

III. Procédé semi-batch

Nos résultats expérimentaux ont montré que $G' \propto R_m^{-2}$, à la différence du modèle de Princen pour lequel $G' \propto R_m^{-1}$.

Sur la base de nos résultats, nous proposons un modèle semi-empirique fondé sur l'hypothèse que l'élasticité pour les émulsions très concentrées à base de tensioactifs non ioniques est due aux forces de Van der Waals³. Pour développer notre approche on décrit l'élasticité comme :

$$G' \approx \frac{W}{V}$$

III. 6

Où :

G' Module élastique (Pa)

W Energie (N.m)

V Volume (m^3)

En considérant V comme le volume occupé par la phase continue

$$V_{pc} \propto R_m^3 \frac{1 - \phi_v}{\phi_v}$$

III. 7

Où :

V_{pc} Volume occupé par la phase continue

R_m Rayon moyen de gouttes

ϕ_v Fraction volumique de la phase dispersée

W , énergie de Van der Waals entre deux gouttes identiques dans un milieu qui peut s'écrire (Israelachvili, 1991) :

$$W = \frac{A_H R_m}{12L}$$

III. 8

Où :

A_H Constante de Hamaker ($A_H = 24\pi\gamma L_0^2$)

L_0 Distance intermoléculaire (m)

³ Etude réalisée en collaboration avec Mougel J, Baravian C et Caton F du Laboratoire d'énergétique et de mécanique théorique et appliquée, 2 avenue de la Forêt de Haye BP 160, Vandoeuvre-lès-Nancy..

III. Procédé semi-batch

R_m	Rayon moyen de gouttes (m)
L	Distance entre les surfaces des deux gouttes (m)

En remplaçant la constante de Hamaker par sa valeur dans l'équation III.8, en faisant la supposition que $L_0 \approx L$ avec les émulsions très concentrées puisque les gouttes sont en contact entre elles, on obtient :

$$W = 2\pi\gamma L_0 R_m \quad \text{III. 9}$$

A partir des équations III. 6, III 7 et III. 9 on obtient :

$$G' \propto \frac{2\pi\gamma L_0 \phi_v}{R_m^2 (1 - \phi_v)} \quad \text{III. 10}$$

Cette dernière expression conduit à la relation empirique de l'équation III. 11.

$$G' = \frac{2\pi\gamma A' L_0 \phi_v}{R_m^2 (\phi_m - \phi_v)} \quad \text{III. 11}$$

Dans cette équation, la valeur $A'L_0$ est une constante de proportionnalité et ϕ_m est la valeur de la fraction volumique à laquelle le modèle présente une divergence. Les valeurs de ces deux paramètres ont été obtenues avec un ajustement par moindres carrés non linéaires, en utilisant le logiciel Orchestrator développé par la société Rheometric Scientific. Les figures III. 22a, 22b, et 22c montrent les prédictions de ce modèle pour les résultats obtenus dans le présent travail, dans le travail de Pal (Pal, 1999) et dans les travaux de Langenfeld et coll. (Langenfeld et al., 1998 ; Langenfeld, 1999).

Les résultats montrent que ce modèle est valable pour un large domaine de fractions volumiques de la phase dispersée, $0.80 \leq \phi_v \leq 0.95$, tant pour des émulsions E/H (Langenfeld, 1999 et le présent travail) que pour des émulsions H/E (Pal, 1999), ayant des formulations très différentes, émulsions hydrocarbonées (Pal, 1999 et le présent travail) et émulsions fluorées (Langenfeld, 1999).

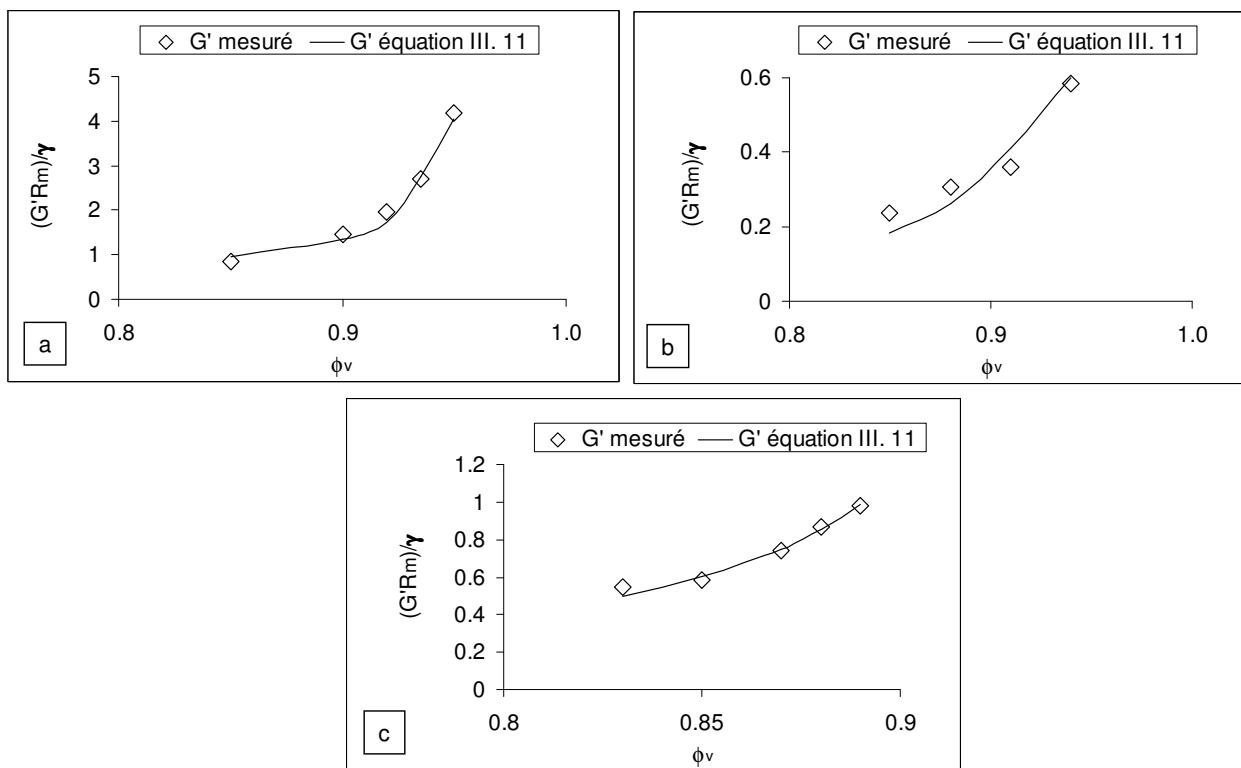


Figure III. 22. Modèle de l'équation III. 11 pour les résultats de : a) Ce travail avec $A'L_0 = 109.8$ nm et $\phi_m = 0.96$, b) Travail de Langenfeld (Langenfeld, 1999) avec $A'L_0 = 11.3$ nm et $\phi_m = 1$, c) Travail de Pal (Pal, 1999) avec $A'L_0 = 20.7$ nm et $\phi_m = 0.96$. Les valeurs de $A'L_0$ et ϕ_m ont été établis avec un ajustement par moindres carrés non linéaires.

III.5 CONCLUSIONS

Pour préparer une émulsion, il est nécessaire de considérer deux aspects : la formulation utilisée et l'apport énergétique pour mélanger et émulsifier les différents composants. Cet apport énergétique est lié au procédé d'émulsification et aux conditions de procédé employées. Pour la préparation des émulsions très concentrées dans un procédé semi-batch, l'apport énergétique est réparti en deux : l'énergie consommée pendant l'incorporation de la phase dispersée et l'énergie consommée pendant l'homogénéisation de l'émulsion. On a montré que l'énergie consommée pendant l'homogénéisation est la plus significative. De plus, si les conditions de procédé pendant l'incorporation sont bien choisies, à savoir un débit d'incorporation ajusté, la consommation d'énergie pendant l'homogénéisation, représente plus du 90% de l'énergie totale requise pour obtenir une émulsion très concentrée.

III. Procédé semi-batch

A partir de l'étude de la quantité d'énergie nécessaire à l'émulsification dans la phase d'homogénéisation, on a établi différentes relations entre l'énergie consommée (E_v), le module élastique (G') et la taille moyenne des gouttes (R_m) pour des émulsions très concentrées E/H. Ces relations ont été obtenues séparément et sont tout à fait complémentaires : $G' \propto E_v^{0.6}$, $R_m \propto E_v^{-0.3}$ et $G' \propto R_m^{-2}$.

De l'analyse de l'application du modèle de Princen à partir de résultats obtenus dans la littérature et dans ce travail, on a montré qu'au fur et à mesure que les émulsions sont plus concentrées le modèle de Princen devient de moins en moins satisfaisant. Le modèle de Princen prédit que le module élastique (G') varie avec la taille moyenne de gouttes selon $G' \propto R^{-1}$, nos résultats montrent en revanche une autre relation fonctionnelle : $G' \propto R^2$. Nous proposons un modèle semi-empirique, fondé sur le fait que l'élasticité des émulsions très concentrées pour des systèmes à base de tensioactifs non ioniques est liée aux forces de Van der Waals. Ce modèle présente un très bon accord avec tous les résultats examinés.

**IV. EFFETS COUPLES ENTRE LA FORMULATION ET LES
VARIABLES DE PROCEDE SUR LES PROPRIETES
RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS TRES CONCENTREES E/H**

PROCEDE SEMI-BATCH

On a vu dans la synthèse bibliographique du premier chapitre, que les propriétés des émulsions concentrées, et en particulier leur comportement rhéologique, dépendaient de nombreux paramètres de formulation tels que la nature du tensioactif, la fraction volumique de la phase dispersée ou l'ajout d'électrolytes. Dans le précédent chapitre, on a montré comment les conditions de procédé, et en particulier l'énergie fournie (consommée) au système au cours des étapes d'incorporation de la phase dispersée et d'homogénéisation, agissaient sur les caractéristiques des émulsions au travers de la variation du module élastique (G').

Il est à présent important d'étudier les interactions pouvant exister entre les effets du procédé et de la formulation. Pour cela, on a choisi, du point de vu procédé, d'étudier uniquement la variation de la vitesse d'agitation, car cette variable est apparue comme le paramètre qui induisait les variations des propriétés rhéologiques des émulsions les plus significatives.

Relativement à la formulation, on a décidé d'examiner l'effet de la variation de la fraction volumique de la phase dispersée, du rapport massique tensioactif/huile, de la nature du tensioactif et des huiles ainsi que l'ajout d'électrolytes dans la phase aqueuse dispersée. En effet, compte tenu de la revue bibliographique, ces paramètres apparaissent comme ceux pouvant induire des différences significatives de propriétés physico-chimiques pour les émulsions résultantes.

IV.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La quantité totale d'émulsion obtenue dans un procédé semi-batch pour chaque préparation est de 84.1 g, avec une température d'émulsification de $27^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Le système d'agitation employé est le Turbo test, associé à une cuve de 7 cm de diamètre (D_c), avec une turbine à quatre pâles inclinées à 45° et un rapport diamètre de l'agitateur/diamètre de la cuve (R_{ac}) de 0.7. La turbine est positionnée en contact avec la surface de la phase continue avant l'incorporation de la phase dispersée.

La tension interfaciale (γ) entre la phase dispersée et la phase continue a été mesurée en utilisant les méthodes décrites dans le chapitre II section II.3.3.

Les caractéristiques rhéologiques des émulsions ont été mesurées 1 h après la préparation, en réalisant deux types de test : un balayage en contrainte (τ) de cisaillement oscillatoire de faible amplitude (viscoélasticité linéaire) entre 1 Pa et 600 Pa, pour une fréquence (ω) de 1 rad/s avec une température de 27 °C et un test de cisaillement simple avec une vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) entre 1 s⁻¹ et 1000 s⁻¹, également à 27°C.

Pour mieux comprendre l'effet des interactions procédé-formulation, on a étudié chaque variable de formulation séparément. On a tout d'abord fait varier la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) entre 0.88 et 0.95, ensuite, on a changé le rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}) entre 0.25 et 0.82, puis on a utilisé deux types de tensioactifs, le Span 80 et le Span 20 et différents types d'huiles : décane, dodécane, tetradécane, hexadécane et décaline. Finalement, on a fait varier la concentration en électrolyte entre 0 % et 2.5% (p/p).

IV.2 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE LA PHASE DISPERSEE (ϕ_v) ET DU RAPPORT MASSIQUE TENSIOACTIF/HUILE (R_{TH}) SUR LE MODULE ELASTIQUE (G')

Pour étudier l'influence de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) sur le module élastique (G'), les émulsions ont été préparées avec du dodécane, du Span 80 et de l'eau pure, avec un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.82.

La figure IV. 1 présente la valeur du plateau linéaire du module élastique (G') en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). On peut constater que la variation du module élastique avec la fraction volumique (ϕ_v) est relativement faible, et ceci, pour toutes les valeurs de la vitesse d'agitation testées. Pour expliquer ce résultat, il faut rappeler que lorsque la fraction volumique (ϕ_v) augmente la taille moyenne des gouttes augmente aussi, quand les conditions de procédé sont les mêmes (tableau III. 2). Deux effets s'opposent donc : la diminution du module élastique avec l'augmentation de la taille et simultanément l'augmentation du module élastique avec la diminution de l'épaisseur du film de la phase continue (la structure du système devient plus rigide). Donc il existe une zone intermédiaire où les deux effets se compensent.

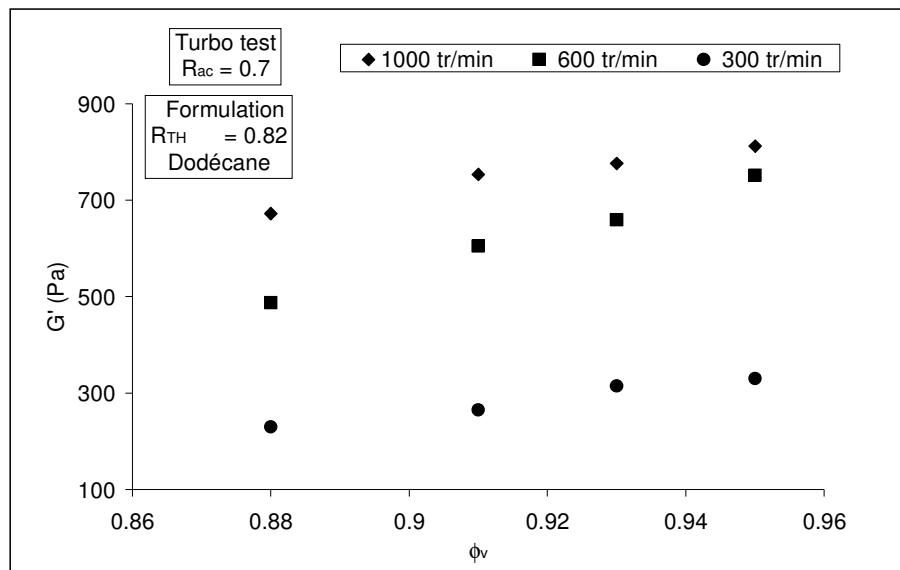


Figure IV. 1. Module élastique (G') en fonction de la fraction volumique (ϕ_v), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$ $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.

L'influence du rapport tensioactif/huile sur le module élastique (G') a été étudiée pour les émulsions préparées avec du dodécane, du Span 80 et de l'eau sans NaCl, pour des valeurs de la fraction volumique (ϕ_v) comprises entre 0.91 et 0.95.

Les figures IV 2a, 2b et 2c montrent la variation du module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N) pour les trois rapports tensioactif/huile (R_{TH}) testés avec la fraction volumique (ϕ_v) égale à 0.91, 0.93 et 0.95 respectivement. On constate tout d'abord que le module élastique augmente avec la quantité de tensioactif. Ceci est dû à l'accroissement de la rigidité du système par la formation de gouttes plus petites ou plus stables grâce à l'ajout de tensioactif. De tels résultats ont été aussi montrés par Aronson et par Ravey et coll. (Aronson, 1989 ; Ravey et al., 1994). L'effet de la vitesse d'agitation sur la valeur du module élastique reste le même que celui montré dans le chapitre III, pour tous les rapports (R_{TH}) utilisés et pour les différentes valeurs de la fraction volumique. Nos conditions correspondent à la zone II de la figure III. 13, c'est-à-dire la zone dans laquelle la circulation et le cisaillement du milieu augmentent avec la vitesse d'agitation, par conséquent la taille moyenne des gouttes formées est probablement plus petite, et donc le module élastique augmente (à une fraction volumique constante).

Il est intéressant de constater qu'il est possible de préparer des émulsions possédant les mêmes propriétés rhéologiques en faisant varier la vitesse d'agitation et le rapport tensioactif/huile (R_{TH}). Par exemple, une émulsion préparée à 600 tr/min avec un rapport (R_{TH}) de 0.82 présente la même valeur du module élastique qu'une émulsion préparée à 1200 tr/min avec un rapport (R_{TH}) de 0.43 pour une valeur de la fraction volumique (ϕ_v) égale à 0.91.

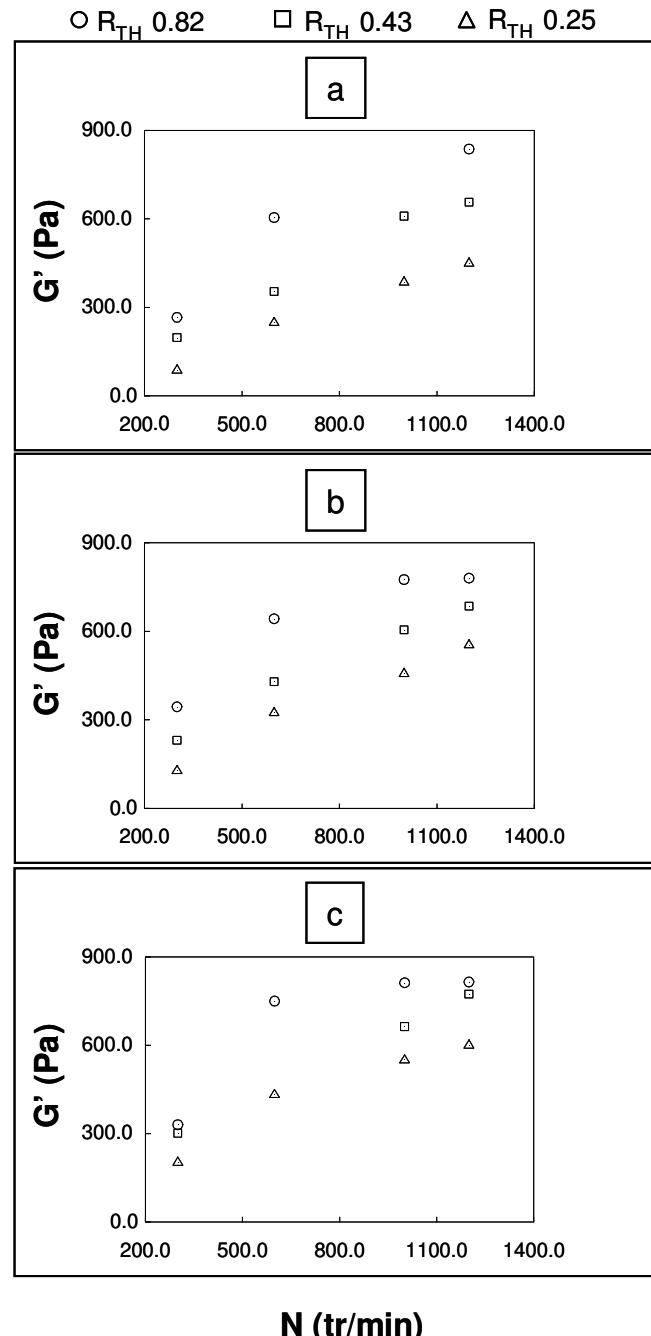


Figure IV. 2. Module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N) pour différentes rapports tensioactif/huile (R_{TH}) : a) $\phi_v = 0.91$, b) $\phi_v = 0.93$, c) $\phi_v = 0.95$. Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$ $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.

Sur la figure IV. 2, on peut aussi voir un effet de la quantité de tensioactif. Quand la quantité en tensioactif est la plus faible, l'influence de la fraction volumique (ϕ_v) sur la valeur du module élastique (G') est beaucoup plus importante. Cette influence devient de moins en moins marquée au fur et à mesure que la quantité de tensioactif augmente. Du point de vue des propriétés rhéologiques, pour les émulsions très concentrées, une variation de la quantité en tensioactif est plus significative qu'une variation de la fraction volumique (ϕ_v), pour les mêmes conditions de procédé.

IV.3 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HUILE ET DU TENSIOACTIF SUR LE MODULE ELASTIQUE (G')

Kunieda et coll. et Chen et coll. ont étudié l'influence de la nature des huiles sur la formation des émulsions concentrées E/H. Ils ont trouvé qu'un changement de la structure moléculaire de l'huile affecte la formation des émulsions, c'est-à-dire que pour les mêmes conditions de procédé et de fraction volumique (ϕ_v), le rapport tensioactif/huile (R_{TH}) doit être différent pour chaque huile, pour pouvoir obtenir la formation de l'éulsion (Kunieda et al., 1987 ; Chen et Ruckenstein, 1990 ; Chen et Ruckenstein, 1991).

Pour mieux comprendre l'effet de l'huile sur la formation des émulsions très concentrées E/H, on a étudié l'effet de quatre huiles de la famille des alcanes : décane, dodécane, tetradécane et hexadécane, ainsi qu'une huile cyclique, la décaline. On a testé aussi deux tensioactifs de la même famille présentant une valeur de HLB différente, le Span 80 et le Span 20.

La figure IV. 3 montre la variation du module élastique (G') pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N) dans le cas des cinq huiles testées comme phase continue. Les émulsions ont été préparées avec de Span 80, un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) égal à 0.25 et une fraction volumique (ϕ_v) de 0.93. Trois principaux constats peuvent être établis :

1. La valeur du module élastique augmente avec le nombre de carbones de l'huile linéaire.
2. A un nombre de carbones identique, l'huile cyclique conduit à une éulsion présentant une valeur du module élastique deux fois plus importante qu'avec une huile linéaire.

3. Quelle que soit l'huile, la variation du module élastique avec la vitesse d'agitation reste la même.

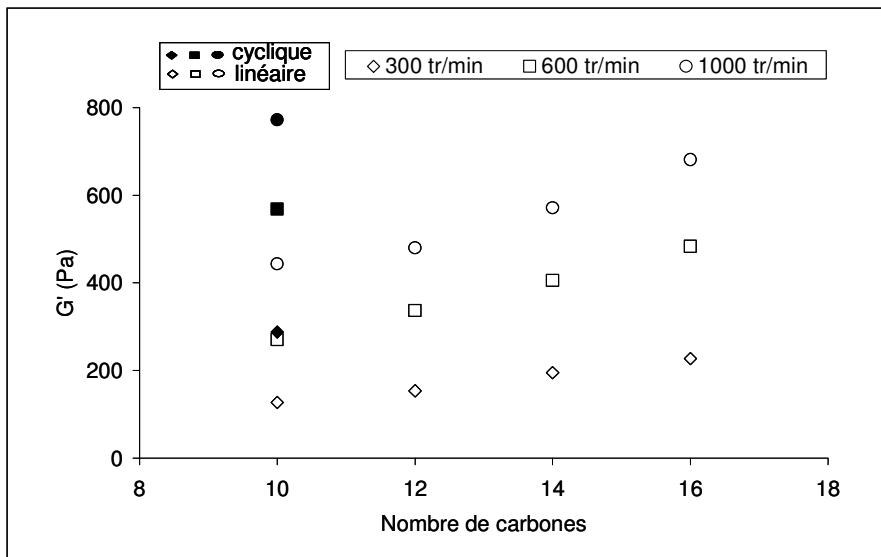


Figure IV. 3. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.

Effet des huiles ayant une chaîne linéaire de carbones

On a étudié l'effet du nombre de carbones pour les huiles à chaîne linéaire. Tout d'abord, on a testé si l'effet observé avec un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.25 restait le même avec un rapport (R_{TH}) de 0.82. La figure IV. 4 montre que cet effet existe encore quand le rapport augmente de 0.25 à 0.82. Par contre, on peut noter que la différence entre les valeurs de G' est moins significative. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque la quantité de tensioactif est plus importante, l'influence de la nature d'huile sur la taille de gouttes (donc sur G') peut être dissimulée par l'effet de cette plus grande quantité de tensioactif.

L'augmentation du module élastique (G') avec le nombre de carbones de la chaîne linéaire de l'huile pourrait être due à une variation de la tension interfaciale (γ) résultante entre l'eau et l'huile contenant le tensioactif. Le tableau IV. 1 présente les valeurs de la tension interfaciale entre l'eau et les différentes huiles, pour des concentrations en tensioactif par rapport à la phase continue comprises entre 45 % (p/p) et 25% (p/p). A telles

concentrations, le système est loin de la CMC⁴ et la tension interfaciale est la même pour les différentes concentrations en tensioactif utilisées. On peut constater que les valeurs de la tension interfaciale obtenues sont globalement les mêmes compte tenu de l'erreur expérimentale. Une différence de tension interfaciale eau/huile ne peut donc pas expliquer la différence de comportement du module élastique des émulsions.

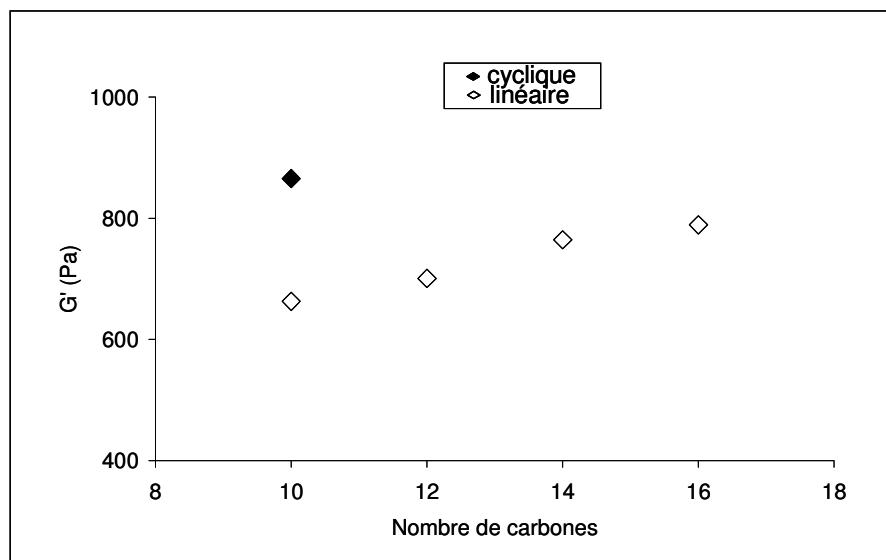


Figure IV. 4. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones. Procédé : $N = 600$ tr/min, $Q_w = 14$ g/min, $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.

Tableau IV. 1. Tension interfaciale (γ) pour les différents systèmes huile-Span 80-eau utilisés.

	Décane*	Dodécane**	Tretadécane**	Hexadécane**	Décaline**
Tension Interfaciale γ (mN/m)	2.6 ± 0.2	2.8 ± 0.07	3.04 ± 0.05	2.75 ± 0.07	2.97 ± 0.05

*méthode de l'anneau de Du Noüy ; ** méthode de la goutte pendante.

Pour expliquer l'effet de la nature de l'huile sur les propriétés rhéologiques, on peut évoquer la nature des interactions huile/tensioactif, en particulier avec la chaîne alkyle de ce dernier. Pour cela, on a utilisé un autre tensioactif, le Span 20, un tensioactif de la même famille que le Span 80, mais possédant une chaîne alkyle de 12 carbones au lieu de 18 pour le premier. On constate alors une tendance inverse, c'est-à-dire que le module élastique (G') diminue

⁴ Pour le Span 80 la CMC dans du décane et du dodécane est ± 1.8 mol/L (Peltonen et al., 2001)

avec l'augmentation du nombre de carbones (figure IV. 5). Avec le décane et le dodécane, il n'y a quasiment pas de différence dans la valeur du module élastique résultant, cependant le module élastique diminue avec l'utilisation du tetradécane et il n'a pas été possible former des émulsions avec l'hexadécane. Dans le cas du Span 80, en augmentant le nombre de carbones de la chaîne linéaire d'huile elle est plus semblable à la chaîne lipophile du tensioactif. A l'inverse, en diminuant le nombre de carbones de la chaîne linéaire de l'huile est plus semblable de la chaîne lipophile du Span 20. On peut donc supposer que l'affinité du tensioactif est plus forte pour l'huile qui possède une chaîne linéaire de longueur semblable.

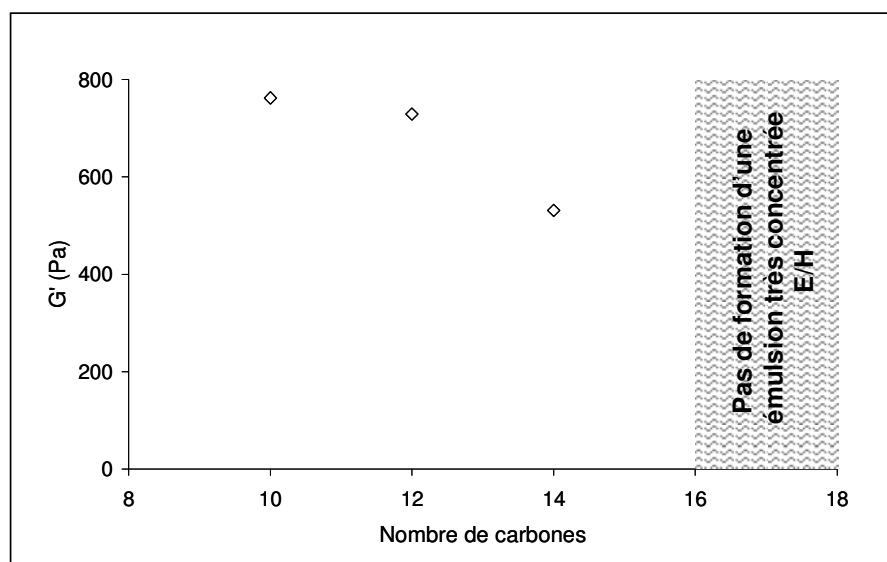


Figure IV. 5. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones. Formulation : $\phi_v = 0.93$ et $R_{TH} = 0.82$. Procédé : $N = 600$ tr/min, $Q_w = 14$ g/min, $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s. Emulsions préparées avec Span 20.

On peut interpréter ces résultats en termes du rapport de Winsor (R_w , équation I. 3), qui permet de relier les interactions des molécules de tensioactif avec les molécules d'huile et d'eau à l'interface et la nature de l'émulsion. Lorsque ce rapport est supérieur à l'unité, le tensioactif a plus d'affinité pour l'huile que pour l'eau. L'émulsion résultante d'un système eau/huile/tensioactif sera de type inverse eau dans huile. Pour $R_w < 1$, on obtiendra une émulsion directe huile dans eau. Lorsque R_w est égal à l'unité, le système ne conduira à aucune émulsion stable, le tensioactif se partageant autant entre l'eau et l'huile. On peut donc supposer dans ce travail que le rapport le plus grand sera obtenu avec des chaînes huileuses les plus semblables aux chaînes hydrophobes des tensioactifs.

Il est fort probable aussi que cela puisse s'interpréter en termes de notion de HLB requis. Comme l'on a vu dans le chapitre I, l'émulsion la plus stable réalisée avec une huile donnée est obtenue avec un tensioactif ou un mélange de tensioactifs possédant une valeur de HLB particulière : le HLB requis de l'huile. Pour valider ceci, il faudrait préparer des émulsions avec ces différentes huiles en utilisant d'autres familles de tensioactif possédant les mêmes HLB que les deux Span utilisés ici.

Cette affinité du tensioactif avec les différentes phases peut être mise en évidence avec une autre approche qui est celle de la température d'inversion de phase (PIT, phase inversion temperature). Présentée aussi dans le chapitre I, cette température est celle à partir de laquelle la phase continue d'une émulsion passe d'une nature aqueuse à une nature huileuse. Elle traduit l'affinité du tensioactif pour l'une ou l'autre des phases en fonction de la température. Autour de la PIT, les émulsions formées ne sont pas stables, car les tensioactifs ne présentent pas d'affinité préférentielle pour l'une ou l'autre phase qui deviendrait la phase continue. Une bonne stabilité des émulsions est à plus ou moins 20 °C de cette PIT (Shinoda, 1969). Pour les systèmes étudiés, la PIT peut être estimée à partir de l'équation I. 2, et les valeurs correspondantes sont présentées dans le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2. Valeur de la PIT pour les systèmes huile/tensioactif.

Tensioactif	Décane (°C)	Dodécane (°C)	Tetradécane (°C)	Hexadécane (°C)
Span 20	-8.7	-5.1	-1.5	2.1
Span 80	-75.33	-77.77	-68.15	-64.5

On constate que la PIT augmente pour un tensioactif donné avec le nombre de carbones de l'huile. Dans le cas du Span 20, la PIT varie de -8.7 à 2.1 °C en passant du décane à l'hexadécane. De plus, cette variation fait que la valeur obtenue pour l'hexadécane correspond à la température limite théorique de stabilité d'une émulsion (température de travail =27°C). En diminuant le nombre de carbones, la PIT diminue parallèlement et l'écart avec la température de préparation est de plus en plus grand. Pour ce qui est du Span 80, en première approche, la variation de la PIT relativement à la stabilité de l'émulsion (si l'on traduit l'augmentation de G' en terme de stabilité) est inversée. Il faut cependant noter que la PIT est cette fois-ci, très éloignée de la température de travail (plus de 80 °C d'écart). Dans ce cas, on peut considérer que la variation de PIT pour les différentes huiles n'intervient plus dans la stabilité de l'émulsion formée.

Concernant la décaline, huile comprenant 2 cycles, il est plus difficile d'expliquer le comportement des émulsions. On constate qu'il est tout à fait possible de réaliser une émulsion avec la décaline et le Span 80 et de plus, l'émulsion obtenue est celle qui présente le module élastique (G') le plus élevé. Il faut cependant noter que la préparation des émulsions concentrées avec la décaline est celle qui nécessite le temps le plus long pour que toute la phase aqueuse soit incorporée (terminé l'ajout de la phase aqueuse, tableau IV. 3).

Tableau IV. 3. Temps d'incorporation totale pour des émulsions préparées avec différentes huiles. ($\phi_v = 0.93$, $R_{TH} = 0.82$ N = $N' = 600$ tr/min)

	1 ^{ère} Réplique (min)*	2 ^{ème} Réplique (min)*
Décane	< 1	< 1
Dodécane	< 1	< 1
Tétradécane	1	1
Hexadécane	4	4
Décaline	5	5

On peut donc supposer qu'il est plus difficile d'insérer les molécules de tensioactif à l'interface lorsque l'huile utilisée est cyclique plutôt que linéaire. Par contre, une fois formé, le film interfacial semble plus résistant, et a valeur du module élastique est plus élevée.

IV.4 RELATION ENTRE LES VARIABLES DE FORMULATION, LE MODULE ELASTIQUE (G') ET L'ENERGIE (E_v)

Après avoir étudié l'influence des principales variables de formulation sur les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées E/H, pour des conditions de procédé différentes, il reste à se demander si la relation de proportionnalité $G' \propto E_v^{0.6}$ établie dans le chapitre III est toujours valable. Pour cela, on a étudié l'influence de l'énergie fournie (énergie consommée pendant l'homogénéisation) au système sur la valeur du module élastique dans les conditions de formulation des sections précédentes, à savoir : avec les huiles décane et hexadécane, le rapport tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.25 et 0.82 et une fraction volumique (ϕ_v) égale 0.91, 0.93 et 0.95. Pour obtenir différentes valeurs de l'énergie fournie on a changé la vitesse d'agitation (N) et le rapport R_{ac} du système d'agitation (0.9 ou 0.7).

L'énergie par unité de volume (E_v) a été estimée en utilisant la méthodologie de Metzner-Otto décrite dans le chapitre précédent, la vitesse d'agitation étant la variable de procédé utilisée pour obtenir une variation de l'énergie fournie pour une formulation donnée. Les autres conditions de procédés ont restées constantes : le débit d'incorporation (Q_w) à 14 g/min, le temps d'homogénéisation (τ_h) à 600 s et la vitesse d'homogénéisation (N') égale à la vitesse d'agitation pendant l'incorporation (N). Les figures IV. 6a, 6b, 6c et 6d présentent les résultats obtenus pour cette série d'expériences.

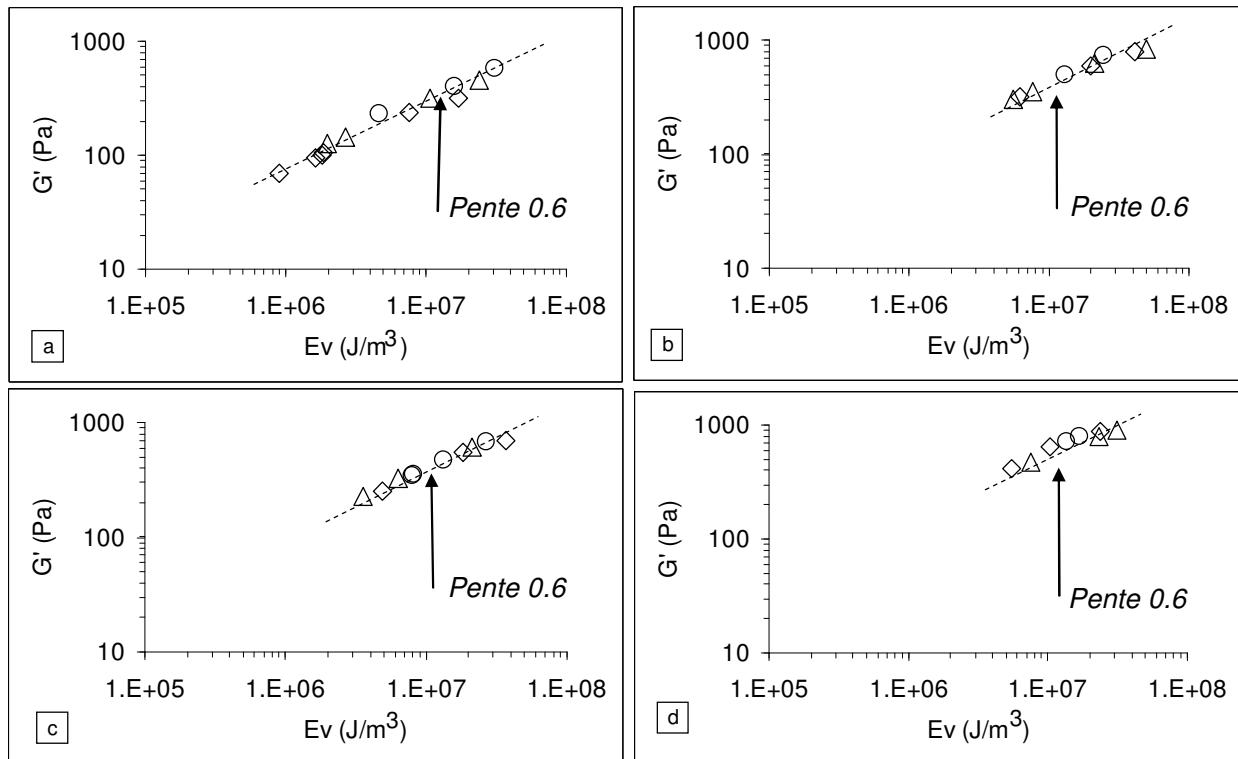


Figure IV. 6. Module élastique (G') en fonction de l'énergie par unité de volume (E_v). a) Décan et $R_{TH} = 0.25$, b) Décan et $R_{TH} = 0.82$, c) Hexadécane et $R_{TH} = 0.25$ et d) Hexadécane et $R_{TH} = 0.82$. (\diamond) $\phi_v = 0.91$, (\triangle) $\phi_v = 0.93$ et (\circ) $\phi_v = 0.95$.

On constate que la relation de proportionnalité entre le module élastique (G') et l'énergie par unité de volume (E_v), est bien la relation donnée par l'équation III. 2. On peut affirmer donc, de façon indirecte, que les relations entre le module élastique et le rayon moyen des gouttes (R_m), et entre le rayon moyen de gouttes et l'énergie par unité de volume (figure III. 18) restent valables pour toutes les conditions de formulation utilisées.

La figure IV. 6 permet d'analyser l'influence des variables de formulation et les besoins énergétiques pour obtenir une émulsion avec des propriétés rhéologiques définies. De plus,

en utilisant l'équation III. 11, on peut estimer la valeur de la taille moyenne des gouttes et avoir une idée générale des caractéristiques finales de l'émulsion.

IV.5 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NaCl SUR LE MODULE ELASTIQUE (G')

Dans le chapitre I, on a expliqué comment la présence d'un électrolyte dans la phase aqueuse atténue le phénomène de coalescence et de mûrissement d'Ostwald, ainsi que la tension interfaciale, entraînant l'augmentation des propriétés rhéologiques (Aronson et Petko, 1993 ; Pons et al., 1993).

On a étudié l'effet de l'addition de NaCl au système sur le comportement du module élastique (G'). Différentes conditions de procédé ont été testées pour une formulation donnée : la vitesse d'agitation (N) pendant l'incorporation, et le temps d'homogénéisation (τ_h). Plusieurs huiles ont été utilisées avec des fractions volumiques de phase dispersée (ϕ_v) comprises entre 0.91 et 0.95.

Conditions de procédé

Les émulsions ont été préparées avec une fraction volumique (ϕ_v) égale à 0.93, un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) égal à 0.82, du dodécane et du Span 80. On a fixé le temps d'homogénéisation (τ_h) à 600 s, le débit d'incorporation de l'eau (Q_w) à 14 g/min et la vitesse d'homogénéisation (N') égale à la vitesse d'agitation pendant l'incorporation (N).

La figure IV. 7 montre le module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N) pour les émulsions préparées avec et sans NaCl dans la phase aqueuse. On trouve des résultats classiques, c'est-à-dire qu'avec l'incorporation d'un électrolyte, la magnitude des propriétés rhéologiques augmente (pour des valeurs de N élevées). On sait que l'addition de NaCl augmente la stabilité du système, car les gouttes formées sont plus petites ou plus résistantes à la coalescence ou mûrissement d'Ostwald.

De plus, on peut constater que plus la vitesse d'agitation augmente, plus l'effet du sel sur le module élastique est marqué. On peut donc conclure, que l'addition de NaCl ne permet pas la formation de gouttes plus petites. L'addition de NaCl permet la stabilisation des gouttes

formées et la taille dépend des autres paramètres de formulation et des conditions de cisaillement du système.

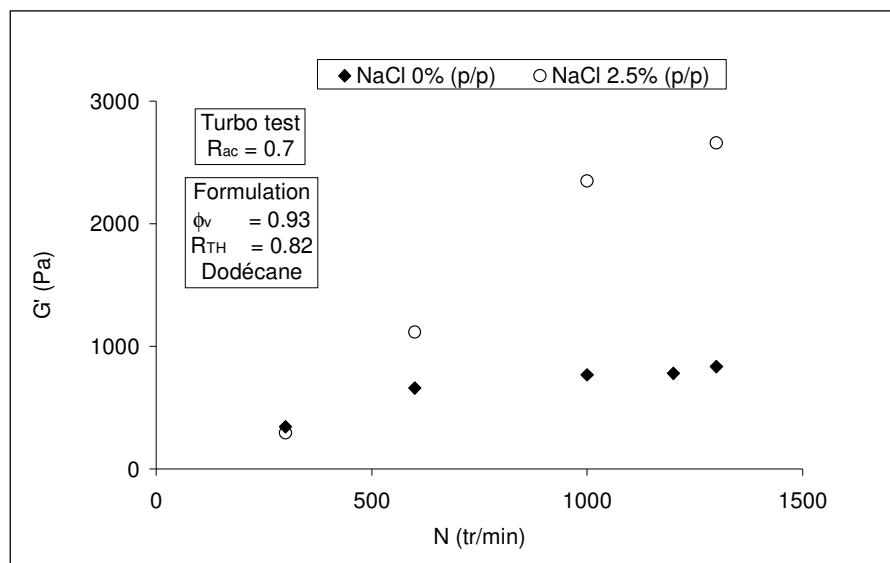


Figure IV. 7. Module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N).

L'autre variable de procédé testée a été le temps d'homogénéisation (τ_h). La figure IV. 8 présente le module élastique (G') en fonction du temps d'homogénéisation pour différentes valeurs de la vitesse d'homogénéisation (N') pour des émulsions préparées avec ou sans NaCl. Quand la vitesse d'homogénéisation est faible, donc quand le cisaillement du milieu est également faible, il n'y a pas d'influence de l'addition de NaCl et un long temps d'homogénéisation n'a pas d'influence sur le module. Par contre, si la vitesse d'homogénéisation est élevée, l'influence du NaCl sur le module élastique est très importante. On peut constater qu'au fur et à mesure que le temps (τ_h) augmente le module élastique augmente fortement. Ceci montre clairement que lorsque le cisaillement du milieu est élevé (N' élevée), plus d'énergie est incorporée au milieu (τ_h long), ce qui entraîne la formation de petites gouttes qui sont stabilisées par la présence de NaCl.

Les résultats obtenus permettent de reformuler l'affirmation faite par Aronson et Petko, à savoir « l'addition d'un électrolyte entraîne une très forte augmentation des caractéristiques rhéologiques » (Aronson et Petko, 1993), en précisant que l'addition de NaCl permet une meilleure utilisation de l'énergie fournie au système.

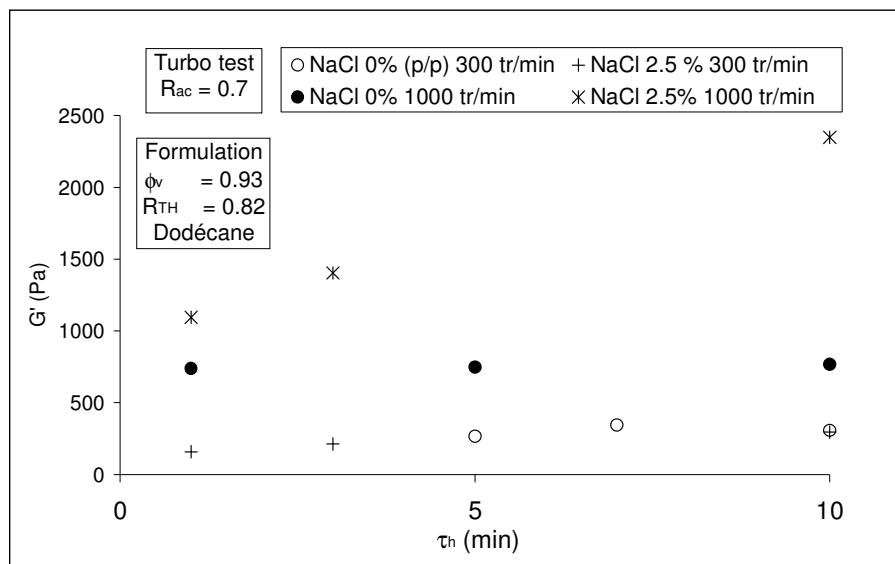


Figure IV. 8. Module élastique (G') en fonction du temps d'homogénéisation (τ_h), pour différentes vitesses d'homogénéisation (N'). Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N = N'$.

Fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v)

Pour une émulsion très concentrée préparée sans NaCl, on a vu que l'augmentation de la fraction volumique (ϕ_v) induit une augmentation du module élastique (G'). On a comparé deux émulsions préparées dans les mêmes conditions de formulation et de procédé, l'une avec NaCl et l'autre sans NaCl (figure IV. 9). On peut constater, que quand la fraction volumique (ϕ_v) est égale à 0.88, l'addition de NaCl ne modifie pas le module élastique. Dans ces conditions de formulation (ϕ_v et R_{TH}), la taille de goutte minimale qu'il est possible d'obtenir avec ces conditions de procédé est déjà atteinte. Par contre, quand la fraction volumique (ϕ_v) est égale à 0.95 l'addition de NaCl augmente de façon considérable la valeur du module élastique car, pour ces conditions de formulation et avec l'énergie donnée par le procédé, il a été encore possible d'avoir des tailles de goutte plus petites qu'avec le système sans sel.

Cette série d'expériences a permis de constater, qu'il existait une zone dans laquelle la valeur du module élastique diminuait avec l'augmentation de la fraction volumique (ϕ_v) (figure IV. 9). On peut donc supposer, pour le cas de nos émulsions préparées avec NaCl, que la fraction volumique maximale pour obtenir une émulsion très concentrée homogène avec toute l'eau incorporée est probablement voisine de 0.96.

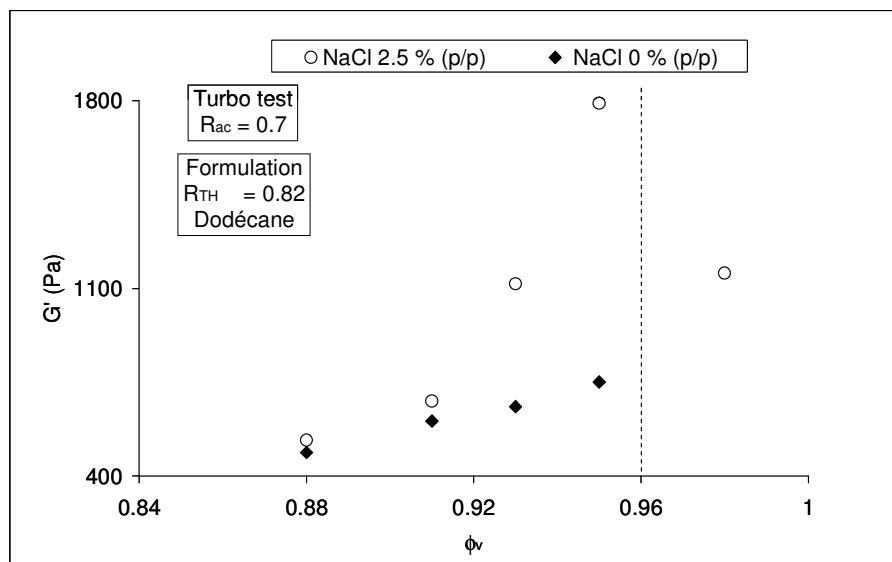


Figure IV. 9. Module élastique (G') en fonction de la fraction volumique (ϕ_v). Variables de Procédé : $N = 600$ tr/min, $Q_w = 14$ g/min, $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.

Nature de l'huile

On a montré précédemment que si le nombre de carbones de la chaîne linéaire des alcanes augmente, la valeur du module élastique (G') augmente, si toutes les autres conditions de formulation restent constantes (avec le Span 80).

Comme l'addition de sel permet d'amplifier l'effet d'une variable sur le module élastique, on a examiné l'effet du changement de structure d'huile. On a préparé des émulsions avec du décane, du dodécane, du tétradécane et du hexadécane avec un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) égal à 0.82, une fraction volumique de la phase dispersée égale à 0.93 et avec NaCl, pour les comparer aux émulsions préparées dans les mêmes conditions sans NaCl (figure IV. 10).

L'addition de NaCl a un effet similaire à l'effet décrit pour la variation de la fraction volumique (ϕ_v). Quand le nombre de carbones est égal à 10, l'addition de NaCl augmente très faiblement le module élastique, car pour ces conditions de formulation (ϕ_v , R_{TH}), on a déjà atteint la taille de gouttes la plus petite possible. Par contre, quand le nombre de carbones est égal à 16, l'addition de NaCl augmente de façon importante la valeur du module élastique car, pour ces conditions de formulation (ϕ_v , R_{TH}) et avec l'énergie fournie par le procédé, il est possible d'avoir une taille moyenne de gouttes plus petite que celle obtenue sans addition de NaCl.

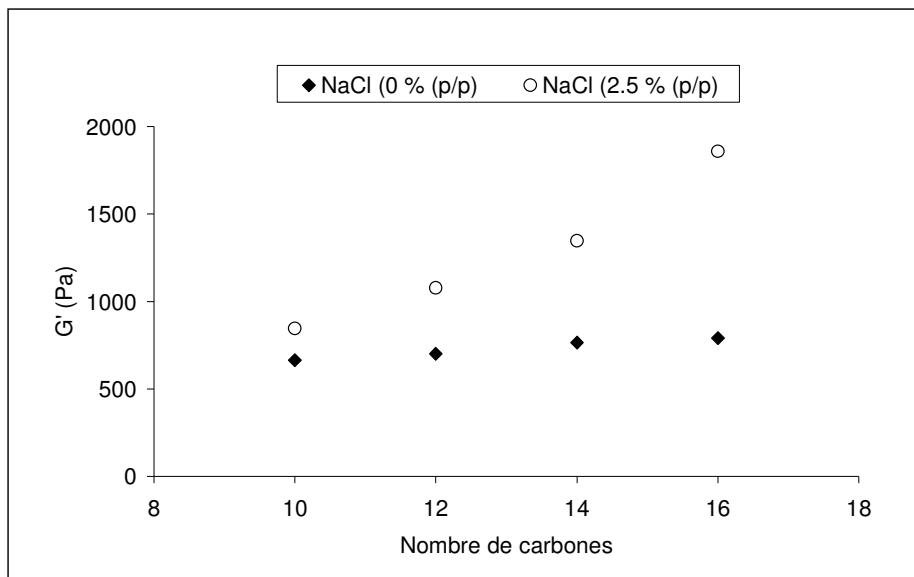


Figure IV. 10. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones. Variables de Procédé : $N = 600$ tr/min, $Q_w = 14$ g/min, $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.

IV.6 CONCLUSIONS

Les effets couplés procédé-formulation sur la magnitude et le comportement du module élastique (G') peuvent être résumés de la façon suivante :

- *Au fur et à mesure que la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) augmente, l'influence de ce paramètre sur le module élastique (G') devient de moins en moins importante. De plus, il paraît exister un point au-delà duquel l'incorporation totale de la phase dispersée est difficile, donc la formation des émulsions très concentrées homogènes n'est plus possible. Ce résultat dépend tant des conditions de procédé que des conditions de formulation utilisées.*
- *Il n'est pas toujours vrai que la présence de NaCl dans la phase aqueuse augmente la valeur du module élastique (G'). Si la formulation sans NaCl ne permet pas la formation de gouttes très petites, l'addition de NaCl n'a pas d'effet sur la valeur de G' . En fait, NaCl permet une meilleure utilisation de l'énergie fournie au système.*

- *L'effet des huiles hydrocarbonées linéaires sur le module élastique (G') est probablement lié aux interactions entre la chaîne lipophile du tensioactif et la structure moléculaire de l'huile. Ces interactions sont plus fortes si les deux chaînes ont le même nombre de carbones.*
- *A nombre de carbones équivalents, l'huile cyclique permet d'obtenir une émulsion avec une valeur du module élastique (G') plus élevée. Par contre, le temps nécessaire pour l'incorporation totale de la phase aqueuse est plus long avec l'huile cyclique.*
- *La relation de proportionnalité entre le module élastique et l'énergie consommé par unité de volume, $G' \propto E_v^{0.6}$, obtenue dans le chapitre III est valable pour l'ensemble des conditions de formulation utilisées.*

Il faut noter, par rapport à l'effet de la structure moléculaire des huiles, qu'il est nécessaire d'examiner si les effets trouvés avec les tensioactifs utilisés sont généralisables avec tous les tensioactifs.

**V. STABILITE DES EMULSIONS TRES CONCENTREES E/H AVEC LE
TEMPS**

INFLUENCE DU PROCEDE ET DE LA FORMULATION

La dernière partie de ce travail de thèse est consacrée à l'étude de l'influence des variables de formulation et de procédé sur la stabilité temporelle des émulsions très concentrées E/H. Il faut rappeler que les émulsions sont des systèmes qui évoluent au cours du temps vers un équilibre thermodynamique, entraînant une séparation de phases. Les deux principaux phénomènes associés à ce retour à l'équilibre sont le mûrissement d'Ostwald et la coalescence.

On a employé deux techniques pour analyser la stabilité temporelle des émulsions, à savoir : le suivi de l'évolution du rayon moyen (R_m) des gouttes et le changement de la valeur du module élastique (G').

Pour analyser les effets de la formulation et des conditions de procédé sur la stabilité des émulsions, on a décidé d'examiner l'effet du rapport massique tensioactif/huile (R_{TH}), de la structure moléculaire des huiles, ainsi que de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) sur l'évolution du module élastique et le rayon moyen des gouttes. Concernant le procédé d'émulsification (semi-batch), différentes valeurs de la vitesse d'agitation ont été employées.

V.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La quantité totale d'émulsion obtenue dans chaque préparation est de 84.1 g dans un procédé semi-batch, avec une température d'émulsification de $27^\circ\text{C} \pm 1$.

Le système d'agitation employé est le Turbo test associé à une cuve de 7 cm de diamètre (D_c), avec une turbine à quatre pâles inclinées à 45° et un rapport de diamètre de l'agitateur cuve/diamètre de la cuve (R_{ac}) de 0.7. La turbine est positionnée en contact avec la surface de la phase continue avant l'incorporation de la phase dispersée.

La technique utilisée pour mesurer la taille moyenne des gouttes est la granulo-polarimétrie. Cette technique associée à l'utilisation d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 1000, TA Instruments) permet de mesurer aussi le module élastique (G') à une fréquence (ω) et une contrainte (τ) données. L'évolution du rayon moyen des gouttes et la valeur du module élastique ont été suivies en continu pendant 48 h après la préparation pour la plupart des expériences. Le module élastique a été mesuré de façon ponctuelle à $\omega = 1 \text{ Hz}$ et $\tau = 1 \text{ Pa}$.

Pour les émulsions qui n'ont pas été suivies avec la granulo-polarimétrie, les propriétés rhéologiques des émulsions ont été déterminées à 0.5, 1, 1.5, 2, 24, 48, et 168 h après la préparation en réalisant un balayage en contrainte (τ) de cisaillement oscillatoire de faible amplitude (viscoélasticité linéaire), entre 1 Pa et 600 Pa, à une fréquence (ω) de 1 rad/s à une température de 27 °C.

V.2 MECANISME DE DESTABILISATION

On a tout d'abord examiné l'importance relative des deux phénomènes de déstabilisation (mûrissement d'Ostwald, coalescence). Pour cela, des émulsions ont été préparées avec du dodécane, du Span 80 et de l'eau sans NaCl, avec un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.82, pour différentes valeurs de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) comprises entre 0.90 et 0.95. Les conditions de procédé utilisées ont été : vitesse d'agitation pendant l'incorporation (N) égale à 500 tr/min, débit d'incorporation (Q_w) égal à 14 g/min, temps d'homogénéisation (τ_h) égal à 600 s, et vitesse d'homogénéisation (N') égale à 500 tr/min.

Le mûrissement d'Ostwald et la coalescence se caractérisent par une influence spécifique sur le comportement du rayon moyen des gouttes avec le temps. La figure V. 1 montre l'allure générale de l'évolution de celui-ci associée à chacun des deux phénomènes de déstabilisation. Le mûrissement d'Ostwald est caractérisé par une évolution progressive du rayon moyen en fonction du temps, tandis que la coalescence entraîne une évolution rapide de ce paramètre.

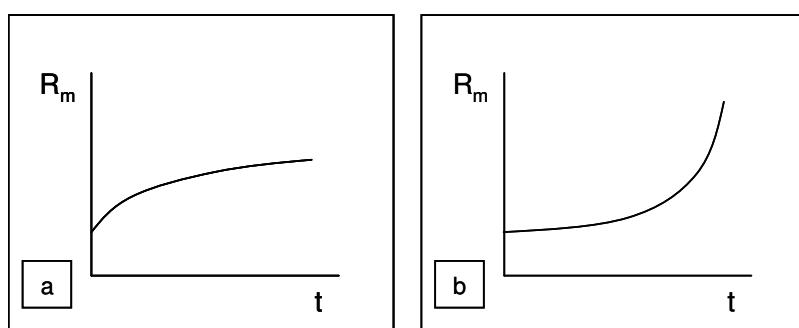


Figure V. 1. Allure générale de l'évolution du rayon moyen de gouttes (R_m) en fonction du temps (t) : a) Mûrissement d'Ostwald et b) Coalescence.

En traçant le rayon moyen de gouttes en fonction du temps avec les résultats obtenus (figure V. 2), on peut constater que la taille moyenne des gouttes montre une évolution progressive avec le temps.

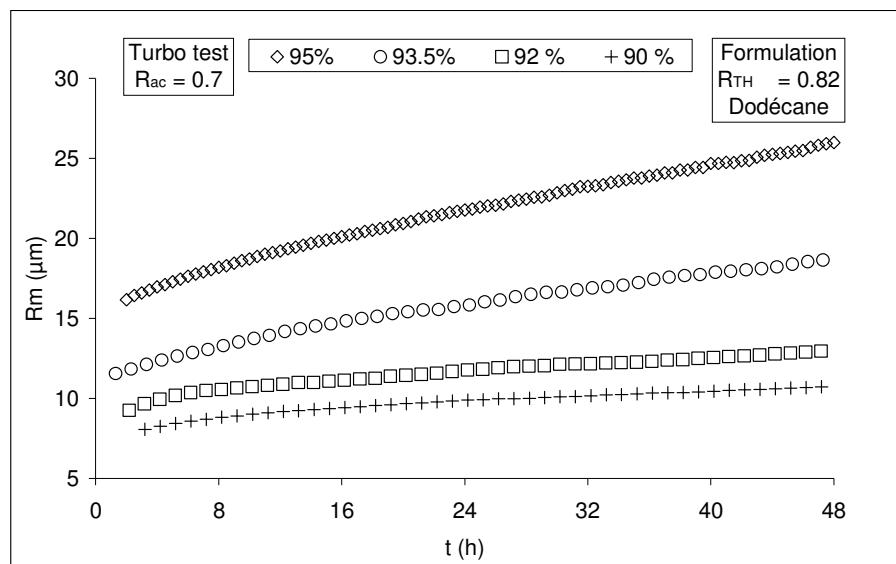


Figure V. 2. Evolution du rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v).

A partir de ces résultats, on a étudié si cette évolution progressive du rayon moyen (R_m) était due au mûrissement d'Ostwald ou à un autre mécanisme de déstabilisation. On a comparé le taux de mûrissement d'Ostwald (ω_m) théorique et la valeur expérimentale. La valeur théorique est estimée à partir de la théorie LSW et est calculée par l'équation I. 26 (Lifshitz et Slyozov, 1961). La valeur expérimentale du taux (ω_m) a été établie à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $R^3 m$ en fonction du temps (t) (figure V. 3). Concernant la théorie LSW, il est important de tenir compte de plusieurs points :

1. Cette théorie est valable pour des systèmes très dilués. Enomoto et coll. ont montré que la valeur du taux (ω_m) calculée à l'aide de l'équation I. 26, devait être corrigée par un facteur (F') qui dépend de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v), valable uniquement pour des valeurs de la fraction volumique inférieures à 0.3 (Enomoto et al., 1986). Récemment, Schmitt et coll. ont proposé que ce facteur (F') pour des émulsions avec une fraction volumique (ϕ_v) supérieure 0.60 pouvait être estimé par (Schmitt et al., 2004) :

$$F' = \frac{4.7\phi_v}{1 - \phi_v} \quad V. 1$$

Où :

F' Facteur qui tient compte la fraction volumique de la phase dispersée pour corriger ω_m théorique.

ϕ_v Fraction volumique de la phase dispersée

2. La présence de micelles augmente la solubilité de l'eau dans la phase continue, situation qui peut favoriser le transfert de l'eau entre les gouttes, c'est-à-dire augmenter le taux de mûrissement d'Ostwald et donc, générer une différence entre la valeur mesurée et la valeur estimée par la théorie LSW. Pour des émulsions diluées H/E avec des tensioactifs ioniques, Taylor, Ottewill, et Kabalnov et coll. ont montré que la variation de la concentration des micelles ne changeait pas de façon significative la valeur du taux (ω_m) (Kabalnov et al., 1990 ; Taylor et Ottewill, 1994; Taylor, 1995 ; Taylor, 1998). D'autre part, Hoang et coll. pour des émulsions diluées H/E avec du monolaurate polyéthylène glycol comme tensioactif (tensioactif non ionique), ont montré que l'augmentation de la concentration en micelles pouvait entraîner une diminution du taux (ω_m), car l'huile se solubilise dans les micelles et limite le transfert entre les gouttes (Hoang et al., 2001). Par contre, Weiss et coll. pour des émulsions diluées H/E avec différents types de Tween (tensioactif non ionique), ont montré que le taux (ω_m) pouvait augmenter, diminuer ou avoir une faible variation avec la concentration en micelles (Weiss et al., 2000). Concernant les émulsions concentrées, il n'existe pas beaucoup de travaux s'y rapportant. Récemment, Schmitt et coll. pour des émulsions concentrées H/E ($\phi_v = 0.78$) avec un tensioactif non ionique, ont montré qu'une variation en concentration de micelles n'avait pas d'influence sur le taux (ω_m) (Schmitt et al., 2004).

On a étudié indirectement l'effet de la concentration en micelles de la phase continue sur le comportement du rayon moyen des gouttes (R_m) à partir du module élastique (G'). Pour des émulsions avec une fraction volumique (ϕ_v) de 0.93, et deux rapports tensioactif/huile (R_{TH}) de 0.25 et 0.82, préparées avec les mêmes conditions de procédé, le module élastique a été déterminé à 0.5, 1, 1.5, 2, 24, et 48 h après la préparation. A partir des valeurs obtenues et en utilisant le modèle de l'équation III. 11, on a estimé la valeur du rayon moyen des gouttes. Les résultats sont présentés sur la figure V. 4. Comme pour Schmitt et coll., la variation de

la concentration en tensioactif n'a pas d'influence sur le comportement du rayon moyen des gouttes en fonction du temps. On peut donc dire que l'évolution du rayon moyen des gouttes est indépendante de la concentration en micelles dans la phase continue (pendant la période étudiée), et la valeur expérimentale du taux (ω_m) reste constante.

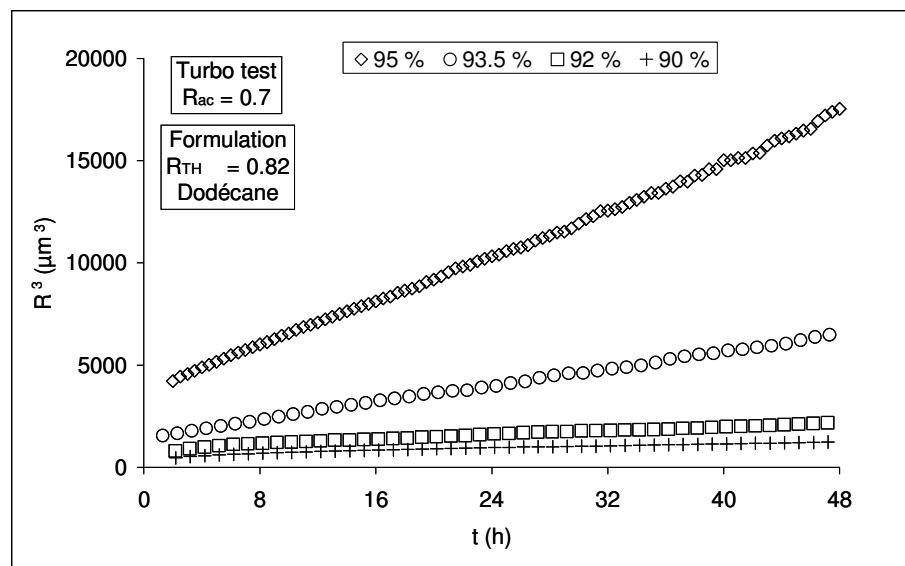


Figure V. 3. Evolution du rayon moyen des gouttes au cube (R_m^3) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v).

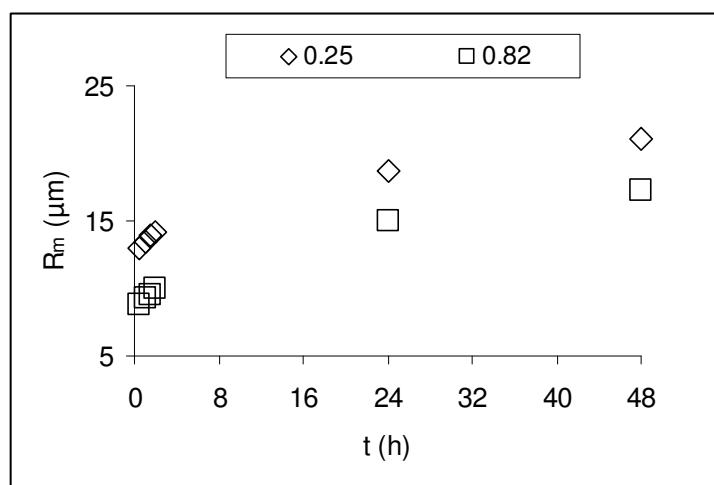


Figure V. 4. Evolution du rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs du rapport tensioactif/huile (R_{TH}). Le rayon (R_m) a été estimé à partir de l'équation III. 11 avec $A'L_0 = 109.8 \text{ nm}$.

L'analyse du tableau V. 1 dans lequel sont reportées les valeurs théoriques et expérimentales du taux (ω_m), montre qu'il existe une différence très importante entre la valeur du taux de mûrissement d'Oswald théorique et la valeur expérimentale, [$\omega_{m \text{ (théorique)}} \ll \omega_{m \text{ (expérimental)}}$]. La différence est de plus d'un ordre de grandeur. Comme on a montré que cette différence ne pouvait pas être due à la concentration en micelles dans la phase continue, le mécanisme de déstabilisation n'est sans doute pas dû au mûrissement d'Ostwald. Schmitt et coll. (Schmitt et al., 2004) ont proposé que l'évolution progressive du rayon moyen des gouttes (R_m) avec le temps n'était pas due à la diffusion de l'eau entre les gouttes à travers la phase continue, mais plutôt à une perméation de l'eau à travers le film interfacial entre les gouttes, étant donné qu'elles sont en contact. Ce phénomène serait dû à la formation de trous réversibles entre les gouttes, permettant le transfert des molécules d'eau des petites gouttes vers les grosses gouttes (figure V. 5). La notion de perméation moléculaire a été proposée par Taisne et Cabane pour expliquer l'augmentation de taille des gouttes d'huile stabilisées avec un tensioactif non ionique (Taisne et Cabane, 1998). D'après Schmitt et coll. le taux de perméation peut être représenté par l'équation V. 2.

$$\Lambda = \frac{d(d_m^2)}{dt} \quad \text{V. 2}$$

Où :

Λ Taux de perméation (m^2/s)
 d_m Diamètre moyen des gouttes (m)

Tableau V. 1. Taux de mûrissement d'Oswald théorique et expérimental

ϕ_v	ω_m * Théorique	ω_m Expérimental	S_∞ **	F' Equation V. 1	D_f ***
0.95	2.65×10^{-22}	7.75×10^{-20}	2.7	89	3.39×10^{-9}
0.935	2.19×10^{-22}	2.90×10^{-20}	2.7	74	3.39×10^{-9}
0.92	1.61×10^{-22}	7.38×10^{-21}	2.7	54	3.39×10^{-9}
0.90	1.26×10^{-22}	4.11×10^{-21}	2.7	42	3.39×10^{-9}

* estimé par l'équation I. 26 et multiplié par le facteur F'. (avec $\gamma = 2.8 \text{ mN/m}$).

** estimée par : $(\ln X_e = (-79.6677 - 6.65ACN)/(9.5470 + ACN))$, X_e est la fraction molaire de l'eau. Tsonopoulos, 1999).

*** Jiao et Burgess, 2003.

Où :

ω_m Taux de mûrissement (m^3/s)
 S_∞ Solubilité de la phase dispersée (mol/m^3)

D_f	Coefficient de diffusion (m^2/s)
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée
γ	Tension interfaciale (N/m)

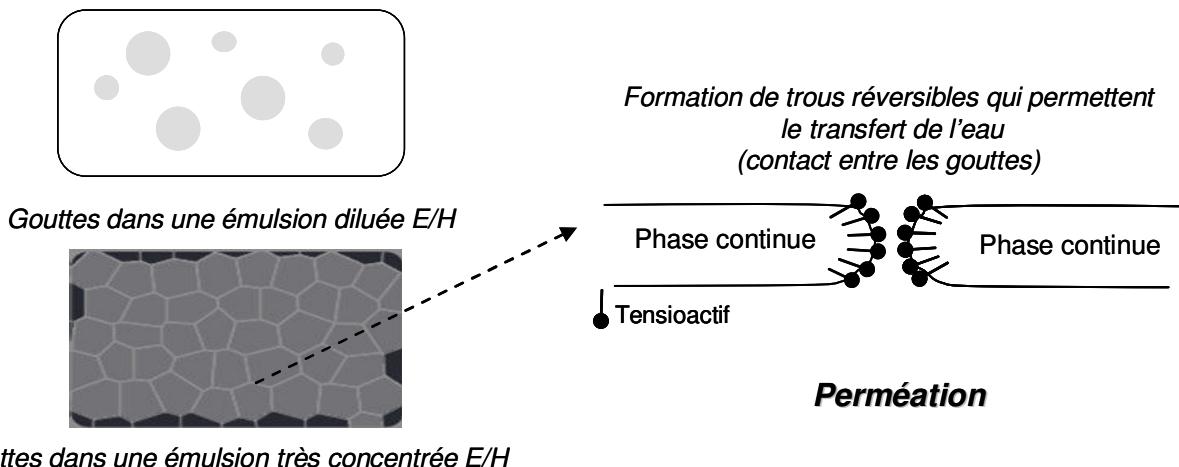


Figure V. 5. Phénomène de perméation moléculaire entre les gouttes.

Les pentes des droites d_m^2 en fonction du temps (figure V. 6) représentent le taux de perméation (Λ) pour les émulsions préparées à différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v). On peut constater que si la fraction volumique (ϕ_v) augmente, le taux (Λ) augmente aussi. Au fur et à mesure que le système devient plus concentré, les zones de contact entre les gouttes augmentent (figure V. 7). Ainsi plus la surface de contact entre les gouttes est grande, plus la formation de trous (réversibles) sera probable, ce qui entraîne une augmentation du taux (Λ).

On peut donc conclure que le mécanisme principal de déstabilisation des émulsions étudiées, en tout cas pendant les premières 48 h, est la perméation des molécules de l'eau. Schmitt et coll. ont montré que le mécanisme principal de déstabilisation (perméation) se transformait en un mécanisme de coalescence après quelque temps, lequel dépendait de la formulation du système. Ce changement de comportement n'a pas été constaté dans nos expériences.

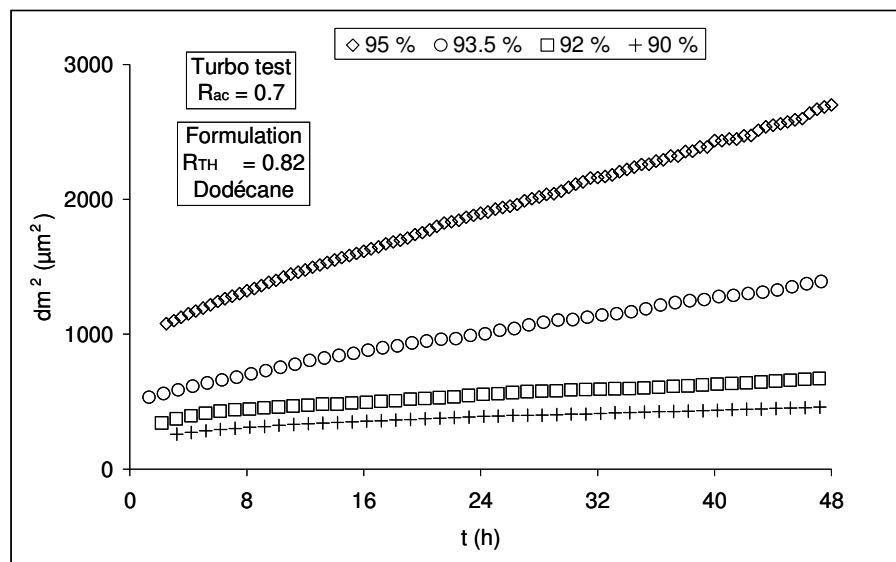


Figure V. 6. Evolution du diamètre moyen des gouttes au carré (d_m^2) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v).

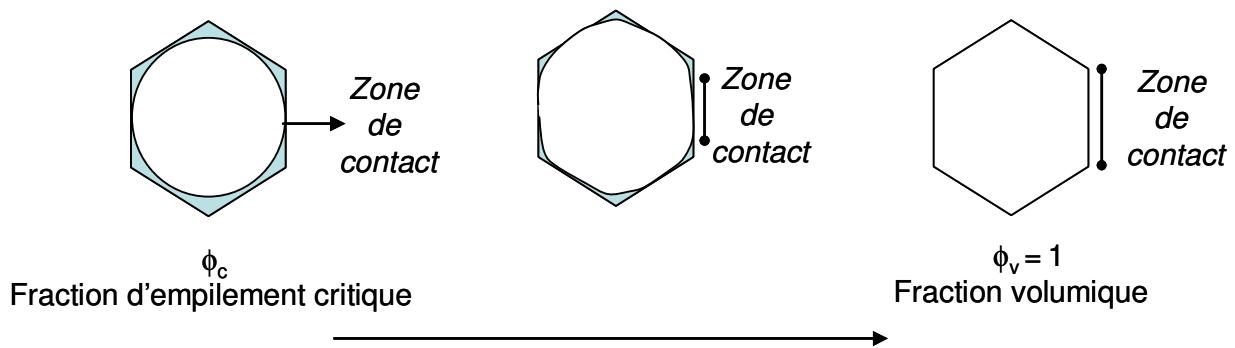


Figure V. 7. Déformation d'une goutte au fur et à mesure la fraction volumique (ϕ_v) augmente.

V.3 EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE (G') AVEC LE TEMPS : EFFET DES VARIABLES DE FORMULATION.

V.3.1 Module élastique (G') et fraction volumique (ϕ_v)

L'évolution du module (G') a été suivie simultanément avec celle du rayon moyen de gouttes (R_m) pour les émulsions préparées avec différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v) et étudiées dans la section précédente. En traçant G'/G'_0 en fonction de $t-t_0$ (figure V. 8), on

peut constater que, lorsque la fraction volumique (ϕ_v) augmente, le module élastique diminue de plus en plus rapidement. Cet effet est sans doute associé à une augmentation du taux de perméation entre les gouttes, qui conduit à une augmentation plus rapide de la taille des gouttes.

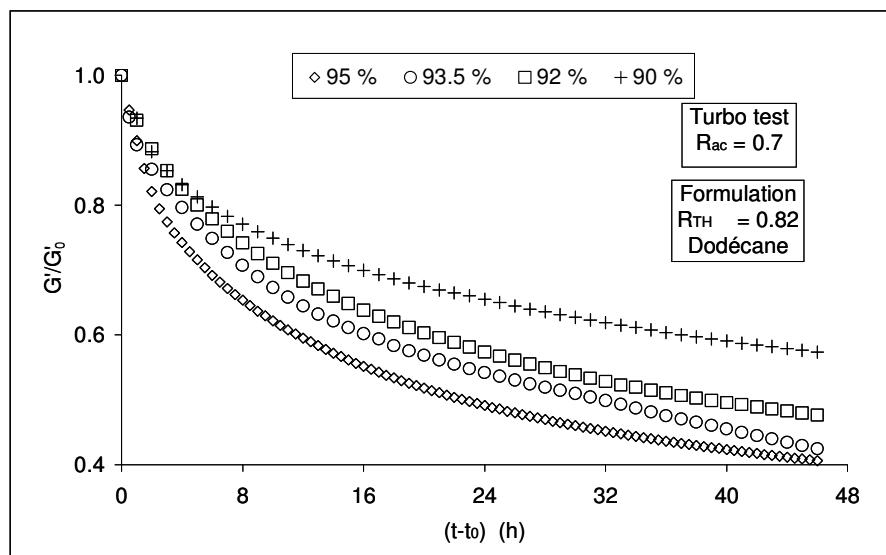


Figure V. 8. G'/G'_0 en fonction de $t-t_0$, pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v). Le module élastique (G') a été déterminé avec la technique de granulo-polarimétrie.

V.3.2 Module élastique (G') et nature de l'huile

Avant d'aborder l'effet de la nature d'huile sur l'évolution du module élastique avec le temps, on a analysé la stabilité des émulsions à long terme. Plusieurs préparations ont été faites avec le décane et l'hexadécane (tableau V. 2) et stockées à 27°C. Pendant 60 jours des examens visuels journaliers ont été réalisés pour observer la « destruction » de l'émulsion. Les résultats obtenus montrent que, pour toutes les préparations avec le décane, indépendamment de la formulation et des conditions de procédé utilisées, la destruction de l'émulsion a été observée environ 20 jours après la préparation. Par contre, les émulsions avec l'hexadécane n'ont pas été détruites. Ces résultats permettent de confirmer que les interactions tensioactif-huile sont plus fortes, si les deux chaînes ont le même nombre de carbones. C'est donc cette affinité qui retarde la séparation de phases pour les émulsions préparées avec l'hexadécane.

Pour généraliser ce résultat, il faudrait étudier l'effet d'autres tensioactifs et en particulier le Span 20.

Tableau V. 2. Conditions de procédé et formulation des émulsions préparées pour étudier la stabilité des émulsions à long terme.

Préparation	ϕ_v	Nombre de carbones	R_{TH}	N (tr/min)	Temps* (jours)
1	0.91	10	0.25	300	21
2	0.91	10	0.82	1000	21
3	0.95	10	0.25	300	21
4	0.95	10	0.82	1000	20
5	0.91	16	0.25	300	> 60
6	0.91	16	0.82	1000	> 60
7	0.95	16	0.25	300	> 60
8	0.95	16	0.82	1000	> 60
9	0.91	10	0.25	1000	20
10	0.91	10	0.82	300	20
11	0.95	10	0.25	1000	21
12	0.95	10	0.82	300	20
13	0.91	16	0.25	1000	> 60
14	0.91	16	0.82	300	> 60
15	0.95	16	0.25	1000	> 60
16	0.95	16	0.82	300	> 60

* Temps nécessaire pour la destruction de l'émulsion

Autres conditions de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$

Pour étudier l'effet de la nature d'huile sur l'évolution du module élastique (G') en fonction du temps, des émulsions ont été préparées avec du décane, du tetradécane et du hexadécane avec une fraction volumique (ϕ_v) égal à 0.93 et un rapport tensioactif/huile (R_{TH}) égale à 0.82 dans des conditions de procédé données. Le graphique de G'/G'_0 en fonction de $t-t_0$ montré sur la figure V.9 est surprenant. En effet, la décroissance de G' est plus rapide avec l'hexadécane qu'avec le décane (figure V. 9a). L'explication à cette situation se base sur :

- Si l'affinité entre le tensioactif et l'huile est plus importante, la taille moyenne des gouttes (R_m) de l'émulsion obtenue sera plus petite, et le module élastique (G') initial sera plus élevé (par exemple, l'affinité hexadécane-Span 80 est supérieure à l'affinité décane-Span80). Si le rayon moyen des gouttes est plus petit, la surface spécifique⁵ est plus grande (la surface de contact entre les gouttes augmente), donc on peut alors supposer que la formation des trous réversibles sera plus importante

⁵ Surface par unité de volume

et que le taux de perméation augmentera, c'est-à-dire que le grossissement des gouttes sera plus rapide si elles sont plus petites.

Par contre si l'on considère l'évolution des émulsions après les premières 24 heures (figure V. 9b), on peut constater qu'il n'existe pas de différence d'évolution du module élastique associée à la nature de l'huile utilisée.

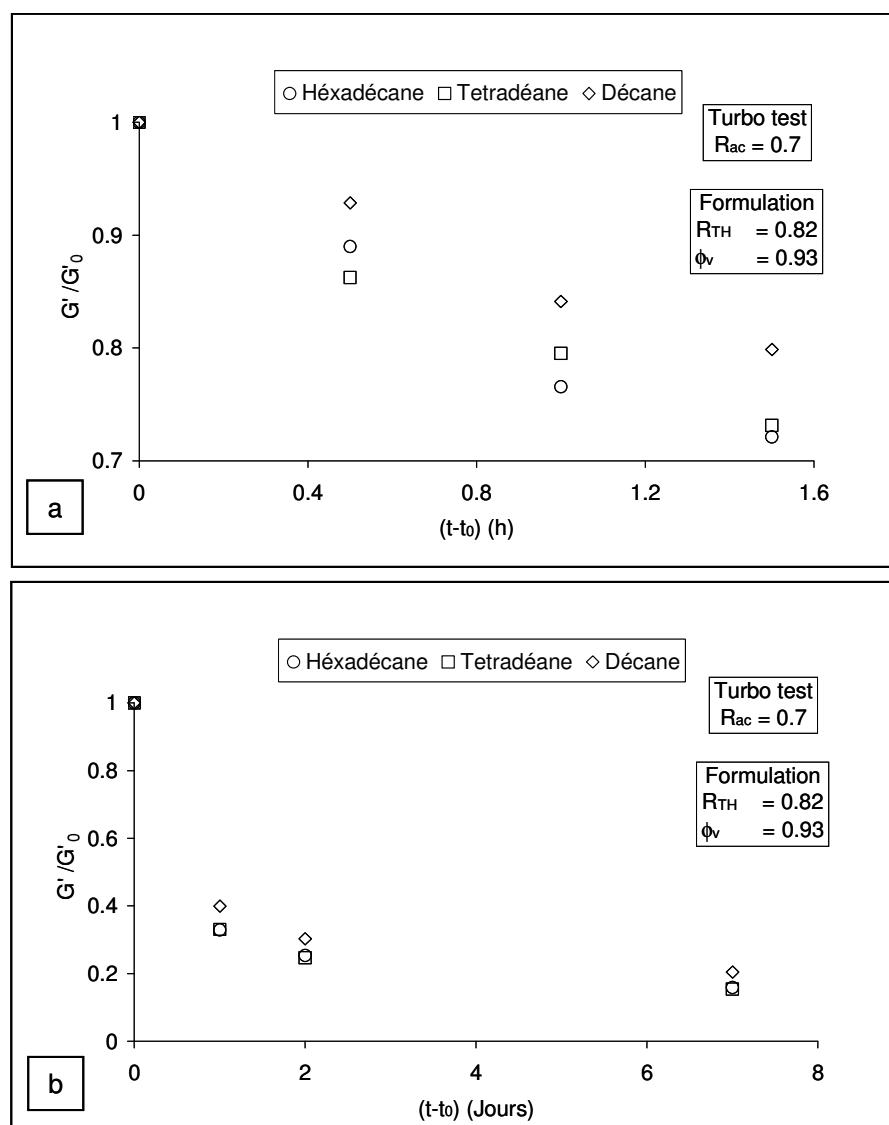


Figure V. 9. G'/G'_0 en fonction de $t-t_0$, pour différentes huiles linéaires. a) Pendant les premières heures après la préparation b) Pendant 7 jours après la préparation.

V.3.3 Module élastique (G') et concentration en tensioactif

On sait que si le rapport tensioactif/huile (R_{TH}) est grand, la valeur du module élastique (G') est élevée et les gouttes formées sont plus petites. La figure V. 10 montre l'évolution du module élastique en fonction du temps pour des émulsions préparées avec le décane et l'hexadécane pour deux valeurs différentes du rapport (R_{TH}) 0.25 et 0.82. La valeur du module élastique dépend de la concentration en tensioactif et de la nature de l'huile utilisée. Par contre, l'influence de la nature de l'huile devient de moins en moins importante avec le temps. Deux jours après la préparation, le module élastique dépend alors uniquement de la concentration en tensioactif utilisée et les émulsions atteignent un état de pseudo-équilibre au bout de sept jours. En effet, l'élasticité du système n'évolue plus et la répartition du tensioactif entre le milieu continu et l'interface des gouttes d'eau reste inchangée. Des résultats similaires ont été trouvés par Langenfeld pour des émulsions très concentrées E/H fluorées (Langenfeld, 1999).

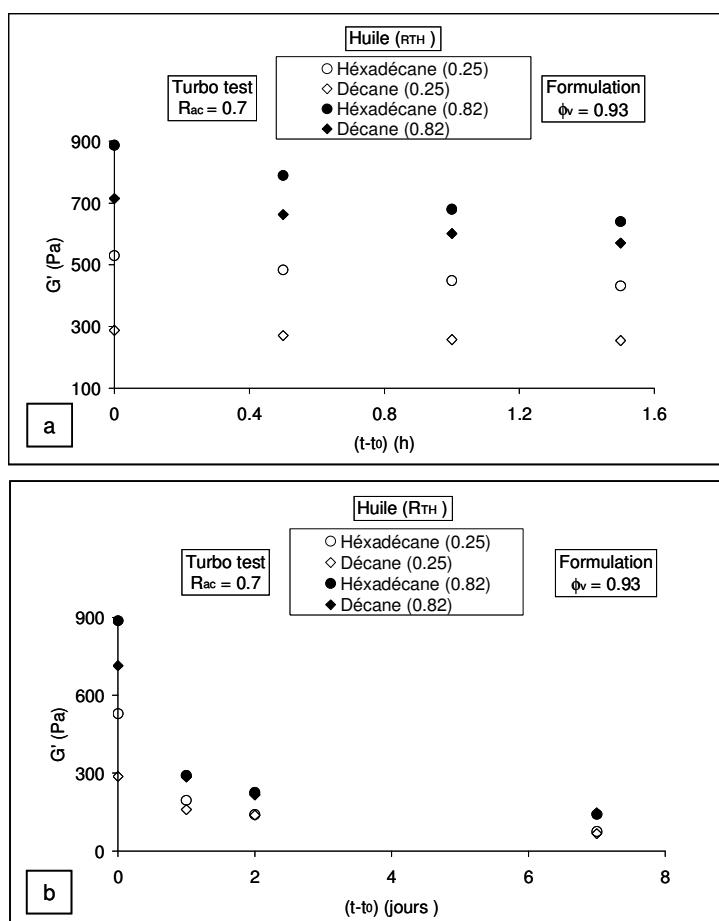


Figure V. 10. Module élastique (G') en fonction de $t-t_0$, pour différentes huiles linéaires et différentes valeurs du rapport tensioactif/huile (R_{TH}). a) Pendant les premières heures après la préparation b) Pendant 7 jours après la préparation.

Pour examiner plus en détail l'influence de la concentration en tensioactif sur la valeur du module élastique (G') à long terme, on a préparé plusieurs émulsions avec différentes conditions de formulation et de procédé en mesurant le module élastique sept jours après la préparation (tableau V. 3 et Figure V. 11). Effectivement, quelles que soient les conditions de préparation, la valeur du module élastique dépend uniquement de la quantité de tensioactif utilisée. En conclusion, à long terme, c'est bien la quantité de tensioactif qui fixe la magnitude des propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées E/H.

Tableau V. 3. Conditions de procédé et formulation des émulsions préparées pour étudier l'influence de la concentration en tensioactif.

ϕ_v	Nombre de carbones	N (tr/min)	G' (Pa) R_{TH} 0.25	G' (Pa) R_{TH} 0.82
0.91	10	300	41	138
0.91	10	600	74	135
0.91	10	1000	57	123
0.93	10	300	70	116
0.93	10	600	69	103
0.93	10	1000	58	123
0.95	10	300	60	-
0.95	10	600	74	103
0.95	10	1000	73	105
0.91	16	300	75	145
0.91	16	600	35	144
0.91	16	1000	80	146
0.93	16	300	68	131
0.93	16	600	57	160
0.93	16	1000	61	-
0.95	16	600	67	139
0.95	16	1000	-	137

Autres conditions de procédé : $Q_w = 14$ g/min, $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s

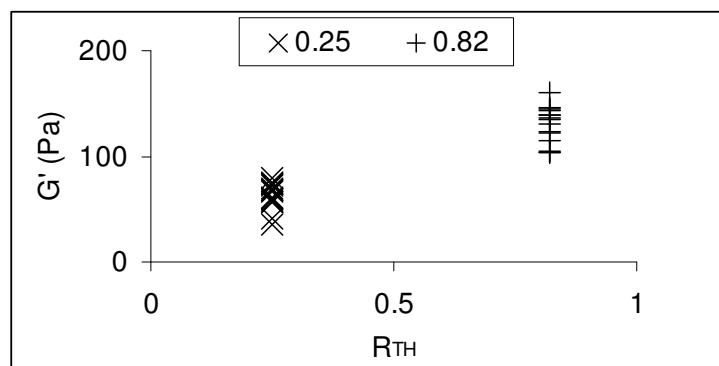


Figure V. 11. Module élastique (G') 7 jours après la préparation en fonction du rapport tensioactif/huile (R_{TH}).

Pour comprendre l'effet de la concentration en tensioactif sur le module élastique (G'), on a réalisé les diagrammes de phase partiels pour les systèmes eau/tensioactif/huile avec les quatre huiles linéaires (hexadécane, tetradécane, dodécane, décane, figure V.12). Pour ce faire, pour chaque huile et chaque tensioactif, on a réalisé plusieurs échantillons avec des valeurs du rapport tensioactif/huile (R_{TH}) différents : 0.82, 0.25, 0.10 et 0.05. Ces échantillons ont été placés dans un bain thermostaté réglé à 27°C et laissés au repos pendant environ 30 min. Les échantillons sont ensuite examinés à l'œil et le nombre de phases est noté. L'eau est ajoutée en faible quantité et les échantillons à nouveau placés dans le bain thermostaté. Ainsi les limites de phases dans le domaine micellaire eau/huile ont été déterminés.

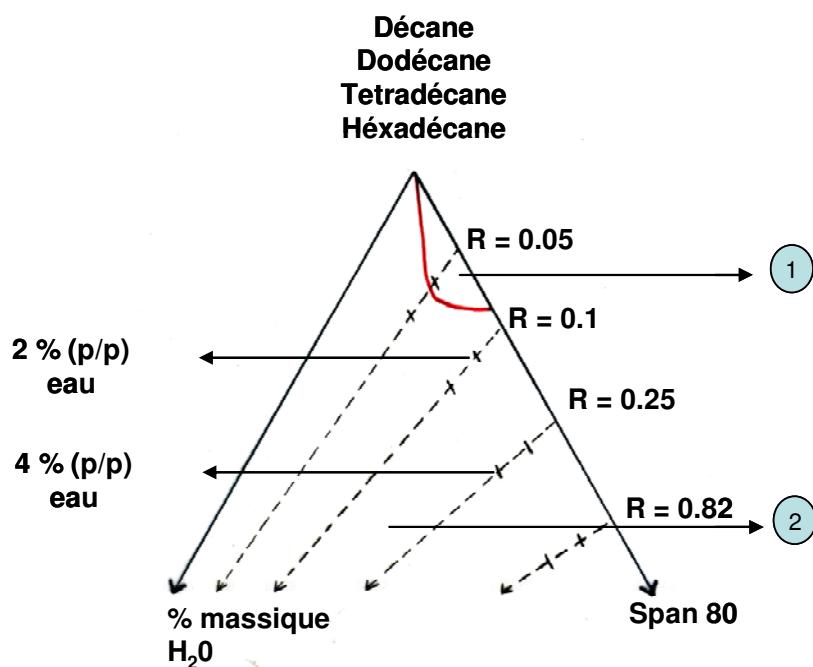


Figure V. 12. Diagramme de phase partiel pour le système eau/Span 80/huile, pour quatre huiles : hexadécane, tetradécane, dodécane et décane.

Le diagramme de phase obtenu est le même pour les quatre huiles utilisées : il indique deux zones, une zone micellaire inverse (1) et une zone biphasique (2). Cependant, la zone 1 est très petite et les valeurs du rapport tensioactif/huile (R_{TH}) utilisées pour préparer les émulsions (0.25 et 0.82) sont bien au-delà de cette zone. Les émulsions très concentrées sont plutôt des systèmes triphasiques et non biphasiques.

V.4 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, on a étudié la stabilité des émulsions très concentrées E/H dans le temps. Le mécanisme de perméation paraît être la principale cause du grossissement des gouttes, avant l'atteinte d'un pseudo-équilibre. La perméation consiste en un transfert de molécules de la phase dispersée à travers des trous réversibles formés entre les gouttes, étant donné que l'épaisseur du film de phase continue est très fin dans le cas des émulsions très concentrées.

D'après les résultats expérimentaux, le taux de perméation (Λ) dépend principalement de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v) (effet de formulation) et de la taille des gouttes (effet de l'interaction procédé-formulation). Plus grande est la fraction volumique (ϕ_v) plus petites sont les gouttes, plus ce taux (Λ) sera grand. L'influence de ces deux paramètres est probablement associée à la surface spécifique des gouttes.

Par rapport aux propriétés rhéologiques à long terme, on a observé que les émulsions atteignent un état de pseudo-équilibre dans lequel les paramètres rhéologiques n'évoluent plus. Cet état dépend uniquement de la concentration en tensioactif utilisée, et la valeur du module élastique (G') est grande si cette concentration est élevée.

A partir de l'étude du comportement des émulsions vis-à-vis de leur déstabilisation, on a vu que les interactions entre la chaîne lipophile du tensioactif et la chaîne linéaire de l'huile sont plus fortes si les deux chaînes ont le même nombre de carbone. La séparation de phase est beaucoup plus rapide pour le système eau/Span 80/décane que pour le système eau/Span 80/hexadécane

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, des émulsions eau-dans-huile très concentrées, ayant une fraction volumique de phase dispersée supérieure à 0,90, ont été étudiées, en s'attachant à évaluer l'influence des paramètres associés à la fois au procédé d'émulsification et à la formulation sur les propriétés de l'émulsion.

L'émulsification, réalisée à l'aide d'un procédé semi-batch, a été analysée du point de vue énergétique à chaque étape du procédé, à savoir pendant l'incorporation de la phase dispersée et pendant l'homogénéisation de l'émulsion. Les résultats mettent en évidence que l'énergie consommée (E) pendant l'étape d'homogénéisation représente au minimum 80% de l'énergie totale. En fonction des différentes variables du procédé, on relève que la consommation énergétique augmente avec la vitesse d'agitation et au contraire diminue avec l'augmentation du débit d'incorporation. Cependant, un ajout trop rapide de la phase dispersée entrave la formation de l'émulsion très concentrée. On montre également qu'au cours de l'étape d'homogénéisation, il est nécessaire de considérer un temps d'homogénéisation pour incorporer la phase aqueuse dans sa totalité, mais aussi un temps maximum au-delà duquel les propriétés rhéologiques restaient constantes.

A partir de la détermination des propriétés rhéologiques des émulsions, en particulier du module élastique (G'), et de la mesure de la taille moyenne des gouttes (R_m), des relations entre ces deux paramètres et l'énergie fournie par unité de volume (E_v) ont été établies de façon indépendante. On montre ainsi que $G' \propto E_v^{0.6}$, $R_m \propto E_v^{-0.3}$ et $G' \propto R_m^{-2}$. Ces trois relations sont en fait complémentaires et de plus, la relation, $G' \propto R_m^{-2}$, est d'ordre structural. Ce dernier résultat, déterminé avec le système eau/Span 80/dodécane, est en désaccord avec le modèle de Princen qui lui prédit une variation du G' en R^{-1} . Le modèle semi empirique que nous proposons est basé sur le fait que l'élasticité des émulsions concentrées et très concentrées préparées avec tensioactifs non ioniques résulte essentiellement des forces de Van der Waals.

Dans une deuxième partie du travail, le comportement rhéologique des émulsions très concentrées a été relié aux paramètres de formulation. On a ainsi pu montrer que la valeur du module élastique (G') était d'autant plus élevée que le nombre de carbones de la chaîne linéaire hydrocarbonée de l'huile était proche du nombre de carbones de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé. Dans le cas d'une huile cyclique, la décaline, la valeur du module élastique est plus élevée, comparée au décane ayant un nombre de carbones équivalent. L'addition d'un électrolyte, le NaCl, dans la phase aqueuse, conduit à la formation d'émulsions qui ont des valeurs de module élastique plus élevées, à condition que les autres paramètres de formulation et de procédé permettent de générer des gouttes plus petites.

L'étude de l'évolution de la taille moyenne des gouttes (R_m) et du module élastique (G') en fonction du temps montre que le processus initial de déstabilisation des émulsions très concentrées E/H est lié à un phénomène de perméation de la phase dispersée. Ce phénomène correspond au transfert d'eau des petites gouttes vers des plus grosses grâce à la formation de trous qui se font et se défont entre les gouttes. Ce processus est d'autant plus important que la surface de contact entre les gouttes est grande. Mais, à long terme, les émulsions atteignent un état de pseudo-équilibre où les propriétés rhéologiques n'évoluent plus et leurs valeurs sont dépendantes uniquement de la concentration en tensioactif utilisée.

Aux vues des résultats obtenus, il serait intéressant d'examiner l'émulsification en procédé batch du point de vue énergétique. Les premiers résultats tendent à montrer, qu'aux faibles vitesses d'agitation (< 700tr/min) d'une turbine à quatre pales inclinées 45° au sein d'un Turbo test, la formation d'émulsions très concentrées n'est pas possible. En revanche, pour des vitesses d'agitation supérieures, les émulsions peuvent être obtenues et présentent des propriétés rhéologiques similaires à celles préparées par le procédé semi batch.

Concernant les aspects relatifs à la formulation, l'étude des effets de la nature de l'huile sur les propriétés rhéologiques avec différents types de tensioactifs mérite d'être développée. En complément, l'ensemble de cette étude pourrait étendue aux émulsions très concentrées possédant des fractions volumiques de phase dispersée au-delà de 0.98.

REFERENCES

- Aronson M (1989): *The Role of Free Surfactant in Destabilizing Oil-in-Water Emulsions*, Langmuir, Vol. 5, pp. 494-501.
- Aronson M, Petko M (1993): *Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Influence of Electrolyte on their Properties and Stability*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 159, pp. 134-149.
- Babak V, Langenfeld A, Fa N, Stébé MJ (2001): *Rheological Properties of Highly Concentrated Fluorinated Water-in-Oil Emulsions*, Progress in Colloid and Polymer Science, Vol. 118, pp. 216-220.
- Babak V, Stébé MJ (2002): *Highly Concentrated Gel-Emulsions: Physicochemical Principles of Formulation*, Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 23, pp. 1-22
- Becher P (1985-96): Encyclopedia of Emulsion Technology, Four Volume, Ed. Marcel Dekker.
- Ball RC, Richmond P (1980): *Dynamic of Colloid Dispersions*, Physics and Chemistry of Liquids, Vol. 9, pp. 99-116.
- Bancroft WD (1913): *The Theory of Emulsification*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 17, pp. 501–517.
- Baravian C, Caton F, Dillet J (2004): *Steady Light Diffusion Application to Rheology: a New Tool for the Characterization of Concentrated Suspensions*, Rheologica Acta, Vol 43, pp. 427-432.
- Baravian C, Caton F, Dillet J, Mougel J (2005): *Steady Light Transport Under Flow: Characterization of Evolving Dense Random Media*, Physical Review E, Vol. 71, pp. 0666031-0666036.
- Barnes H (2000): A handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales.
- Bibette J, Leal-Calderon F, Poulin P (1999): *Emulsions: Basic Principles*, Reports on Progress in Physics, Vol. 62, pp. 969-1033.
- Bohren C, Huffman D (1983): Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Ed. John Wiley & Sons.
- Briceño M, Salager JL, Bertrand J (2001): *Influences of the Dispersed Phase Viscosity on the Mixing of Concentrated Oil-in-Water Emulsions in the Transition Flow Regime*, International Symposium on Mixing in Industrial Processes.
- Buzier M, Ravey JC (1983): *Solubilization Properties of Nonionic Surfactants (Evolution of the Ternary Phase Diagrams with Temperature, Salinity, HLB and ACN)*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 91, pp. 20-33.
- Caton F, Dillet J, Baravian C (2004): *Caractérisation Rhéo-Optique des Suspensions Concentrées Partie I: Transfert Radiatif*, 39^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie.
- Chen HH, Ruckenstein E (1990): *Correlation the Stability of Concentrated Emulsions and the Interfacial Free Energy between the Two Phases*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 138, pp. 473-479.

Chen HH, Ruckenstein E (1991): *Effect of the Nature of Hydrophobic Oil Phase and Surfactant in the Formation of Concentrated Emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 145, pp. 260-269.

Choplin L, Marchal P, Sadtler V, Della Valle D (2006): *Emulsification*, N'est pas encore publié.

Clark DC, Coke M, Wilde PJ, Wilson DR (1991): *Food Polymers, Gels and Colloids*, Ed. E. Dickinson, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 272.

Das AK, Ghosh P (1990): *Concentrated Emulsions. Investigation of Polydispersity and Droplet Distortion and Their Effect on Volume Fraction and Interfacial Area*, Langmuir, Vol. 8, pp. 2421-2436.

Das AK, Mukesh D, Swayambunathan V, Kotkar D, Ghosh P (1992): *Concentrated Emulsions. 3. Studies on the Influence Continuous-Phase Viscosity, Volume Fraction, Droplet and Temperature on Emulsion Viscosity*, Langmuir, Vol.8, pp. 2421-2436.

Deminiere B, Colin A, Leal-Calderon F, Muzy JF, Bibette J (1999): *Cell Growth in a 3D Cellular System Undergoing Coalescence*, Physical Review Letters, Vol. 82, pp. 229-232.

Dillet J, Baravian C, Caton F (2004): *Caractérisation Rhéo-Optique des Suspensions Concentrées Partie II : Granulo-Polarimétrie*, 39^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie.

Dimitrova T, Leal-Calderon F (2004): *Rheological Properties of Highly Concentrated Protein-Stabilized Emulsions*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 108 –109, pp. 49–61.

De Vries AJ (1958): *Foam Stability IV, Kinetics and Activation. Energy of Film Rupture*, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas Journal of The Royal Netherlands Chemical Society, pp. 383.

Ebert G, Platz G, Rehage H (1988): *Elastic and Rheological Properties of Hydrocarbon Gels*, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 92, pp. 1158-1164.

Enomoto Y, Tokuyama M, Kawasaki K (1986): *Finite Volume Fraction Effects on Ostwald Ripening*, Acta Metallurgica, Vol. 34, pp. 2119-2128.

Grace HP (1982): *Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixer as Dispersion Devices in Such Systems*, Chemical Engineering Communications, Vol. 14, pp. 225-277.

Griffin WC (1954): *Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants*, Journal of The Society of Cosmetic Chemists, Vol. 5, pp. 311-26.

Harkins WD, Jordan HJ (1930): *A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring*, Journal of The American Chemical Society, Vol. 52, pp. 1751-1772.

Harnby N, Edwards MF, Nienow AW (1992): *Mixing in the Process Industries*, Ed. Butterworth Heinemann, Chapter 14.

Hiemenz P, Rajagopalan R (1997): *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Ed. Marcel Dekker, Chapter 8.

- Hinze JO (1955): *Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting Dispersion Process*, AIChE Journal, Vol. 1, pp. 289-295.
- Hoang T, La VB, Deriemaeker L, Finsy R (2001): *Ostwald Ripening of Alkane Emulsions Stabilized by Polyethylene Glycol Monolaurate*, Langmuir, Vol. 17, pp. 5156-5168.
- Israelachvili JN (1991): *Intermolecular and Surface Forces*, Ed. Academic Press.
- Jager-Lézer N, Tranchant JF, Alard V, Vu C, Tchoreloff PC, Grossiord JL (1998): *Rheological Analysis of Highly Concentrated W/O Emulsions*, Rheologica Acta, Vol. 37, pp. 129–138.
- Janssen J, Boon A, Agterof W (1994): *Influence of Dynamic Interfacial Properties on Droplet Break-up in Simple Shear Flow*, AIChE Journal, Vol. 40, pp. 1929-1939.
- Jiao J, Burgess D (2003): *Ostwald Ripening of Water-in-Hydrocarbon Emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 264, pp. 509-516.
- Jönsson B, Lindman B, Holmberg K, Kronberg B (1998): *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Ed. John Wiley & Sons, Chapter 1.
- Kabalnov AS, Pertzov AV, Shchukin ED (1987): *Ostwald Ripening in Two-Component Disperse Phase Systems: Application to Emulsion Stability*, Colloids and Surfaces, Vol. 24, pp. 19-32.
- Kabalnov AS, Makarov KN, Pertzov AV, Shchukin ED (1990): *Ostwald Ripening in Emulsions: 2. Ostwald Ripening in Hydrocarbon Emulsions: Experimental Verification of Equation for Absolute Rates*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 138, pp. 98-104.
- Kabalnov AS, Shchukin ED (1992): *Ostwald Ripening Theory: Applications to Fluorocarbon Emulsion Stability*, Advance in Colloid and Interface Science, Vol. 38, pp. 69-97.
- Kabalnov AS, Wennerström H (1996): *Macroemulsion Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited*, Langmuir, Vol. 12, pp. 276-292.
- Kunieda H, Solans C, Shida N, Parra J (1987): *The Formation of Gel-Emulsions in a Water/Non-Ionic Surfactant/Oil System*, Colloid and Surfaces, Vol. 24, pp. 225-237.
- Kunieda H, Yano N, Solans C. (1989): *The Stability of Gel-Emulsions in a Water/Non Ionic Surfactant/Oil System*, Colloid and Surfaces, Vol. 36 pp. 313-322.
- Langenfeld A, Lequeux F, Stébé MJ, Schmitt V (1998): *Rheology and Small-Angle Neutron Scattering as Tools for Evaluating Emulsification, Application to Reverse Highly Concentrated Fluorinated Emulsions*, Langmuir, Vol. 14, pp. 6030-6036.
- Langenfeld A (1999): *Emulsions Concentrées Inverses: Relation entre le Comportement Rhéologique et les Propriétés Physico-Chimiques. Application au Processus d'émulsification*, Thèse de Doctorat de l'Université De Nancy I.
- Langenfeld A, Schmitt V, Stébé MJ (1999): *Rheological Behavior of Fluorinated Highly Concentrated Reverse Emulsions with Temperature*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 218, pp. 522-528.

- Langenfeld A, Stébé MJ (2002): *Influence of Physico-Chemical Parameters on Rheological Properties of Concentrated Reverse Emulsions*, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 4, pp. 322-327.
- Larpent C (1999): *Tensioactifs*, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés, K342.
- Levich VG (1962): *Physicochemical Hydrodynamics*, Ed. Prentice-Hall.
- Lissant K (1966): *The Geometry of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 22, pp. 462-468.
- Lifshitz IM, Slyozov VV (1961): *The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 19, pp. 35-50.
- Macosko C (1994): *Rheology. Principles, Measurements, and applications*, Ed. VCH.
- Malkin A, Masalova I, Slatter P, Wilson K (2004): *Effect of Droplet Size on the Rheological Properties of Highly Concentrated W/O Emulsions*, Rheologica Acta, Vol. 43, pp. 584-591.
- Mannheimer R (1972): *Anomalous Characteristics of a High-Internal Phase-Ratio Emulsion*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 40, pp. 370-382.
- Mason T, Bibette J (1997): *Shear Rupturing of Droplets in Complex Fluids*, Langmuir, Vol. 13, pp. 4600-4613.
- Mason T (1999): *New Fundamental Concepts in Emulsion Rheology*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol. 4, pp. 213-238.
- Metzner AB, Otto RE (1957): *Agitation of Non-Newtonians Fluids*, AIChE Journal, Vol. 3, pp. 3- 10.
- Möbius D, Miller R (1998): *Drops and Bubbles in Interfacial Research*, Ed. Elsevier, Chapter 12.
- Pal R (1999): *Yield Stress and Viscoelastic Properties of High Internal Phase Ratio Emulsions*, Colloid and Polymer Science, Vol. 277, pp. 583-588.
- Peker S, Bora K, Over Y (2001): *Effect of Interfacial Properties on the Drop Size of High Internal Phase Ratio Emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.182, pp. 43–56.
- Peltonen L, Hirvonen J, Yliruusi J (2001): *The Behavior of Sorbitan Surfactants at the Water-Oil Interface Straight-Chained Hydrocarbons from Pentane to Dodecane as Oil Phase*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 240, pp. 272-276.
- Pons R, Erra P, Solans C, Ravey JC, Stébé MJ (1993): *Viscoelastic Properties of Gel Emulsions: Their Relationship with Structure and Equilibrium Properties*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 97, pp. 12320-12324.
- Pons R, Carrera I, Erra P, Kunieda H, Solans C (1994): *Novel Preparation Methods for Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 91, pp. 259-266.

- Pons R, Solans C, Tadros TF (1995): *Rheological Behavior of Highly Concentrated (O/W) Emulsions*, Langmuir, Vol.11, pp. 1966-1971.
- Pons R, Taylor P, Tadros TF (1997): *Investigation of the Interactions in Emulsions Stabilized by a Polymeric Surfactant and Its Mixtures with an Anionic Surfactant*, Colloid and Polymer Science, Vol. 275, pp. 769-776.
- Ponton A, Clément P, Grossiord JL (2001), *Corroboration of Princen's Theory to Cosmetic Concentrated Water-in-Oil Emulsions*, Journal of Rheology, Vol. 45, pp. 521-526.
- Princen H (1979): *Highly Concentrated Emulsions: I. Cylindrical Systems*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 71, pp. 55-66.
- Princen H, Aronson M, Moser J (1980): *Highly Concentrated Emulsion*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 75, pp. 246-270.
- Princen H (1983): *Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: I. Elastic Properties and Yield Stress of a Cylindrical Model System*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 91, pp. 160-175.
- Princen H (1985): *Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions. II. Experimental Study of the Yield Stress and Wall Effects for Concentrated Oil-in-Water Emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 105, pp. 150-171.
- Princen H, Kiss D (1986): *Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions : III. Static Shear Modulus*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 112, pp. 427-437.
- Princen H, Kiss D (1989): *Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: IV. An Experimental Study of the Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 128, pp. 176-187.
- Ravey JC, Stébé MJ (1990): *Structure of Inverse Micelles and Emulsions-Gels with Fluorinated Non-Ionic Surfactants. A Small-Angle Neutron Scattering Study*, Progress in Colloid and Polymer Science, Vol. 82, pp. 218-228.
- Ravey JC, Stébé MJ, Sauvage S (1994): *Gelification d'émulsions Fluorées*. Journal of Physical Chemistry, Vol. 91, pp. 259-292.
- Ravey JC, Stébé M.J, Sauvage S (1994): *Water in Fluorocarbon Gel Emulsions: Structures and Rheology*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 91, pp. 237-257.
- Richardson JF, Zaki WN (1954): *Sedimentation and Fluidization*, Transactions, Institute of Chemical Engineering, Vol. 32, pp. 35-53.
- Rocca S, Muller S, Stébé, MJ (1999): *Release of a Model Molecule from Highly Concentrated Fluorinated Reverse Emulsions Influence of Composition Variables and Temperature*, Journal of Controlled Release, Vol. 61, pp. 251–265.
- Rocca S, Stébé MJ (2000): *Mixed Concentrated Water/Oil Emulsions (Fluorinated/Hydrogenated): Formulation, Properties, and Structural Studies*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 104, pp. 10490-10497.
- Ruckenstein E, Ebert G, Platz G (1989): *Phase Behavior and Stability of Concentrated Emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 133, pp. 432.

- Salager JL, Anton R, Andréz JM, Aubry JM (2001): *Elaboration et Etude des Emulsions*, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés, J2157.
- Schmitt V, Cattelet C, Leal-Calderon F (2004): *Coarsening of Alkane in Water Emulsions Stabilized by Non-Ionic Poly(Oxyethylene) Surfactants: The Role of Molecular Permeation and Coalescence*, Langmuir, Vol. 20, pp. 46-52.
- Schubert H, Armbruster H (1992): *Principles of Formation and Stability of Emulsions*, International Chemical Engineering, Vol. 32, pp. 14-28.
- Sebba F (1987): *Foams and Biliquid Foams. Aphrons*, Ed. WILEY.
- Shinoda K, Saito H (1969): *The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT-Method*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 30, pp. 258.
- Shervin C, Raughley D, Romaszewski R (1991): *Flow Visualization Scaleup for the Mixing of Viscoelastic Fluids*, Chemical Engineering Science, Vol. 46, pp. 2867-2873.
- Sjöblom J (2001): *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Ed. Marcel Dekker.
- Solans C, Pinazo A, Caldero G, Infante MR (2001): *Highly Concentrated Emulsions as Novel Reaction Media*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 176, pp. 101–108.
- Taisne L, Cabane B (1998): *Emulsification and Ripening Following a Temperature Quench*, Langmuir, Vol. 14, pp. 4744-4752.
- Tatterson G (1991): *Fluid Mixing and Gas Dispersion in Agitated Tanks*, Ed. McGraw Hill. Chapter 1.
- Taylor P, Ottewill RH (1994): *The Formation and Ageing Rates of Oil-in-Water Miniemulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 88, pp. 303–316.
- Taylor P (1995): *Ostwald Ripening in Emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 99, pp. 175-185.
- Taylor P (1996): *The Effect of an Anionic Surfactant on the Rheology and Stability of High Volume Fraction O/W Emulsion Stabilized by PVA*, Colloid and Polymer Science, Vol. 274, pp. 1061-1071.
- Taylor P (1998): *Ostwald Ripening in Emulsions*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 75, pp. 107-163.
- Terreos A, Galera Gomez P, Lopez-Cabarcos E (2000): *Influence of the Surfactant Chain Length and the Molecular Weight of Poly(Oxyethylene) on the Stability of Oil-in-Water Concentrated Emulsions*, Progress in Colloid and Polymer Science, Vol. 115, pp. 50-54.
- Tsonopoulos C (1999): *Thermodynamic Analysis of the Mutual Solubilities of Normal Alkanes and Water*, Fluid Phase Equilibria, Vol. 156, pp 21-33.
- Van Aken G, Zoet F (2000): *Coalescence in Highly Concentrated Coarse Emulsions*, Langmuir, Vol. 16, pp. 7131-7138.

Références

Walstra P, Smulders P (1998): Emulsion Formation and Modern Aspect of Emulsions Science, Ed. B P Binks, Chapter 2.

Weiss J, Canceliere C, McClements DJ (2000): *Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening*, Langmuir, Vol. 16, pp. 6833-6838.

Winsor P (1954): Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Ed. Butterworth Londres.

NOTATIONS ET ABREVIATIONS

Lettres grecques :

α	Paramètre caractéristique du tensioactif (concept HLD)
δ	Angle de déphasage
ε	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (W/m^3)
ϕ	Fraction surfacique de la goutte
ϕ_c	Fraction volumique d'empilement critique
ϕ_{cp}	Fraction volumique d'empilement critique pour le modèle de Princen
ϕ_v	Fraction volumique de la phase dispersée
ϕ_{eff}	Fraction volumique effective
γ	Tension interfaciale (physico-chimique (N/m)), déformation (Rhéologie)
γ^*	Tension interfaciale mesurée (N/m)
γ_0	Tension interfaciale sans tensioactif (N/m)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement ($1/\text{s}$)
$\dot{\gamma}_e$	Vitesse de cisaillement effective ($1/\text{s}$)
$\Delta\rho$	Différence de masse volumique (kg/m^3)
ΔP_L	Pression de Laplace (Pa)
$\Delta p_{(x)}$	Différence de pression (Pa)
η	Viscosité (Pa.s)
η_{pv}	Viscosité de la phase la plus visqueuse (Pa.s)
η_e	Viscosité effective (Pa.s)
η_c	Viscosité de la phase continue (Pa.s)
η_d	Viscosité de la phase dispersée (Pa.s)
λ	Longueur d'onde (nm)
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
σ	Paramètre caractéristique du tensioactif (concept HLD)
τ	Contrainte imposée (Pa)
τ_c	Contrainte critique (Pa)
τ_{ads}	Temps d'adsorption du tensioactif (s)
τ_{dif}	Temps de diffusion du tensioactif à l'interface (s)
τ_h	Temps d'homogénéisation (s)
τ_{hm}	Temps minimum d'homogénéisation (s)
ξ	Paramètre caractéristique du tensioactif (concept HLD)

Notations et abréviations

ω	Fréquence (rhéologie (rad/s)) ; vitesse angulaire de rotation de l'agitateur (agitation et mélange (rad/s))
ω_c	Taux de coalescence ($1/m^2s$)
ω_m	Taux de mûrissement (m^3/s)
Λ	Taux de perméation (m^2/s)
P	Paramètre d'empilement
Π	Pression de surface (N/m)
Γ	Surface en excès (quantité de tensioactif adsorbé) (mg/m^2)

Lettres latines :

a	Constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif (concept HLD)
a_h	Arête de l'hexagone
a_t	Aire de la tête polaire (μm^2)
b	Constante caractéristique du sel (concept HLD)
d	Diamètre de la goutte (m)
d_m	Diamètre moyen des gouttes (m)
d_{max}	Diamètre maximum (m)
d_{32}	Diamètre de Sauter (m)
g	Accélération de la pesanteur (m^2/s)
g_a	Facteur d'anisotropie de la fonction de phase
h	Position de l'agitateur par rapport au fond de la cuve
i	Unité imaginaire
k	Paramètre caractéristique du tensioactif (concept HLD)
k_s	Constante de Metzner-Otto
l_c	Longueur critique de la chaîne alkyle (μm)
l_s	Longueur de dispersion (nm)
m	Rapport entre les indices de réfraction des phases
p	Pression (Pa)
t	Temps (s)
v_c	Volume de la chaîne alkyle (μm^3)
x	Longueur du tourbillon (m)

Notations et abréviations

A	Pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté (concept HLD)
A'	Constante de proportionnalité pour le modèle de l'équation III. 11
A ₀	Paramètre égal à 160 ou à 170 selon que l'on utilise respectivement une huile linéaire ou cyclique (équation I.2)
A _H	Constante de Hamaker
A _p	Paramètre de Princen
A _{TH}	Interactions moléculaires tensioactif (T)-huile (H)
A _{TE}	Interactions moléculaires tensioactif (T)-eau (E)
ACN	Nombre d'atomes de carbone
B	Amplitude de l'ellipsoïde
C	Couple (N.m)
C _{sca}	Section efficace de dispersion (nm ²)
Ca	Nombre capillaire
Ca _{crit}	Nombre capillaire critique
CI	Forces inertielles générées par cavitation
CMC	Concentration micellaire critique (mol/L ou mg/m ³)
D _c	Diamètre de la cuve (cm)
D _a	Diamètre de l'agitateur (cm)
D _f	Coefficient de diffusion (m ² /s)
EON	Nombre de groupes oxyde d'éthylène des tensioactifs non ioniques éthoxylés (concept HLD)
E	Energie consommée (J)
E _v	Energie consommée par unité de volume (J/m ³)
F'	Facteur qui tient compte la fraction volumique de la phase dispersée pour corriger le taux de mûrissement d'Ostwald théorique
F ^{max}	Force maximale mesurée (N)
G*	Module complexe (Pa)
G'	Module élastique (Pa)
G''	Module visqueux (Pa)
H	Epaisseur du film de la phase continue (m)
HLB	Balance hydrophile-lipophile
HLD	Différence hydrophile-lipophile
I _{rc}	Indice de réfraction de la phase continue
I _{rd}	Indice de réfraction de la phase dispersée
J	Facteur de correction de Harkins et Jordan
K _p	Facteur de forme

Notations et abréviations

L	Grand axe de l'ellipsoïde, longueur de la pâle de l'agitateur (cm), distance de contact entre deux gouttes (m)
L_0	Distance intermoléculaire (m)
L_{TR}	Longueur de transport (nm)
LV	Régime laminaire visqueux
LSW	Théorie de Lifshitz et Slyozov
M	Masse molaire
Np	Nombre de puissance
N	Vitesse d'agitation (tr/min)
N'	Vitesse d'agitation pendant l'homogénéisation (tr/min)
P	Puissance (J/s)
PIT	Température d'inversion de phase ($^{\circ}\text{C}$)
Q_w	Débit d'incorporation de la phase dispersée (g/min)
R	Constant de gaz parfait (8.314 J/mol K)
R_{an}	Rayon de l'anneau (m)
R_{32}	Rayon moyen de Sauter (m)
R_g	Rayon de la goutte (m)
R_m	Rayon moyen des gouttes (m)
R_0	Rayon moyen initial des gouttes (m)
R_p	Rayon d'une particule (m)
R_{ac}	Rapport entre le diamètre de l'agitateur et le diamètre de la cuve
R_{TH}	Rapport tensioactif/huile
R_{TE}	Rapport tensioactif/eau
R_w	Rapport de Winsor
Re	Nombre de Reynolds
Re_G	Nombre de Reynolds généralisé
R_v	Rapport de viscosités entre la phase dispersée et la phase continue
S	Salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse
S_{∞}	Solubilité de la phase dispersée (mol/m ³)
SMO	Systèmes moléculaires organisés
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
T_d	Différence de température par rapport à la température de référence (25°C) (concept HLD)
T_f	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
TI	Régime turbulent inertiel
TV	Régime turbulent visqueux

Notations et abréviations

V	Vitesse corrigée de crémage/sédimentation (m/s), volume (m^3)
V_c	Vitesse de crémage/sédimentation (m/s)
V_m	Volume molaire de la phase diffusée (m^3/mol)
V_{mi}	Volume molaire de la phase dispersée (m^3/mol)
V_{pc}	Volume occupé par la phase continue (m^3)
W	Hauteur de la pâle (cm), énergie (N.m)
We	Nombre de Weber
X	Paramètre de taille
X_e	Fraction massique de l'électrolyte

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Molécule d'un tensioactif.....	20
Figure I. 2. Paramètres géométriques des tensioactifs.	22
Figure I. 3. a) Interaction entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines. b) Les trois types de diagrammes de Winsor observés selon la valeur du rapport R_w	25
Figure I. 4. Différents types d'écoulements bidimensionnels et leurs effets sur la déformation d'une goutte.....	31
Figure I. 5. Le nombre capillaire critique en régime laminaire	31
Figure I. 6. Courbe caractéristique de puissance : allure générale	34
Figure I. 7. Stabilité des émulsions	37
Figure I. 8. Evolution de la taille moyenne des gouttes. Emulsion concentrée de silicium dans l'eau, stabilisée avec du Lauropal 205, $\phi_v = 0.85$ à 80 °C.....	40
Figure I. 9. Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple	42
Figure I. 10. Allure générale des paramètres rhéologiques par rapport à la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v). a) Balayage en contrainte (τ), b) Balayage en fréquence (ω).	45
Figure I. 11. Réseau hexagonal.	53
Figure I. 12. Déformation de gouttes monodispersées sous cisaillement simple.	53
Figure I. 13 Module élastique (G') en fonction de la taille moyenne de gouttes.....	54
Figure II. 1. Procédé d'émulsification semi-batch.	61
Figure II. 2. Courbe de puissance pour un agitateur à quatre pâles inclinées à 45°, pour deux différents R_{ac} avec les dimensions présentées dans le tableau II. 3.	63
Figure II.3. Schéma du Rhéo-réacteur	64
Figure II. 4. Système expérimental pour la technique de Granulo-polarimétrie	66
Figure II. 5. a) Dispersion d'une onde électromagnétique par une particule (scattering). b) Facteur d'anisotropie de la fonction de phase.....	67
Figure III. 1. Evolution de la consommation de puissance pendant l'émulsification.....	74
Figure III. 2. Puissance consommée (P) en fonction du temps d'émulsification (t) dans l'étape d'incorporation de la phase dispersée, pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). a) Débit d'incorporation (Q_w) de 14 g/min et b) $Q_w = 20$ g/min.	75
Figure III. 3. Evolution de la consommation de puissance (P) pendant l'émulsification, pour différents débits d'incorporation (Q_w).	76
Figure III. 4. Consommation d'énergie (E) pendant l'incorporation en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N).	77

Figure III. 5. Evolution du couple (C) pendant l'homogénéisation pour différentes valeurs de N'.	78
Figure III. 6. Consommation d'énergie (E) pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600$ s) en fonction du débit d'incorporation (Q_w) pour différentes valeurs de la vitesse d'homogénéisation (N')....	78
Figure III. 7. Comparaison entre l'énergie consommée pendant l'incorporation et pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600$s), pour différents débits d'incorporation (Q_w). a) $N' = N = 430$ tr/min et b) $N' = N = 525$ tr/min.	79
Figure III. 8. Courbe d'écoulement pour une émulsion très concentrée eau/span 80/dodécane.	80
Figure III. 9. Energie consommée par unité de volume (E_v) pendant l'homogénéisation ($\tau_h = 600$s) en fonction de la vitesse d'homogénéisation (N'). Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées par la méthode de Metzner-Otto. La phase d'incorporation à été réalisée avec un vitesse d'agitation $N = N'$ et un débit (Q_w) égal à 14 g/min. a) Emulsions eau/span 80/dodécane et b) Emulsions eau/span 80/décane.	81
Figure III. 10. Module élastique (G', plateau linéaire) en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.	83
Figure III. 11. Module visqueux (G'', valeur maximale) en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.	83
Figure III. 12. Contrainte critique (τ_c, point de croisement entre G' et G'') en fonction du débit d'incorporation (Q_w), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $\tau_h = 600$ s.	84
Figure III. 13. Module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N). Avec : $N' = N$, $Q_w = 14$ g/min et $\tau_h = 600$ s.	85
Figure III. 14. Module élastique (G') en fonction du temps d'homogénéisation (τ_h), pour différentes vitesses d'agitation (N). Avec : $N' = N$ et $Q_w = 14$ g/min.	86
Figure III. 15. Module élastique (G') en fonction de l'énergie consommée par unité de volume (E_v).	88
Figure III. 16. Rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction de l'énergie consommée par unité de volume (E_v). Conditions de procédé : $Q_w = 14$ g/min, $\tau_h = 600$ s et $N' = N$.	90
Figure III. 17. Module élastique (G') en fonction du rayon moyen des gouttes (R_m), pour différentes valeurs de la fraction volumique de la phase dispersée (ϕ_v). Conditions de procédé : $Q_w = 14$ g/min, $\tau_h = 600$ s et $N' = N = 500$ tr/min.	91
Figure III. 18. Relation entre le module élastique (G'), l'énergie consommée par unité de volume (E_v) et le rayon moyen des gouttes (R_m).	92
Figure III. 19. Modèle de Princen : a) G' en fonction de la fraction volumique (ϕ_v) et b) $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v). Conditions de procédé : $Q_w = 14$ g/min, $\tau_h = 600$ s et $N' = N = 500$ tr/min.	94
Figure III. 20 Modèle de Princen. $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v). (Pal, 1999).	96
Figure III. 21 Modèle de Princen. $G'R_m/\gamma$ en fonction de la fraction volumique (ϕ_v), $R_{TH} = 0.20$. (Adapté de Langenfeld, 1999).	96
Figure III. 22. Modèle de l'équation III. 11 pour les résultats de : a) Ce travail avec $A'L_0 = 109.8$ nm et $\phi_m = 0.96$, b) Travail de Langenfeld (Langenfeld, 1999) avec $A'L_0 = 11.3$ nm et $\phi_m = 1$, c)	98

Travail de Pal (Pal, 1999) avec $A'L_0 = 20.7 \text{ nm}$ et $\phi_m = 0.96$. Les valeurs de $A'L_0$ et ϕ_m ont été établis avec un ajustement par moindres carrés non linéaires.....	99
Figure IV. 1. Module élastique (G') en fonction de la fraction volumique (ϕ_v), pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$ $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$	105
Figure IV. 2. Module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N) pour différentes rapports tensioactif/huile (R_{TH}) : a) $\phi_v = 0.91$, b) $\phi_v = 0.93$, c) $\phi_v = 0.95$. Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$ $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.....	106
Figure IV. 3. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation (N). Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.	108
Figure IV. 4. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones. Procédé : $N = 600 \text{ tr/min}$, $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$	109
Figure IV. 5. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones. Formulation : $\phi_v = 0.93$ et $R_{TH} = 0.82$. Procédé : $N = 600 \text{ tr/min}$, $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$. Emulsions préparées avec Span 20.....	110
Figure IV. 6. Module élastique (G') en fonction de l'énergie par unité de volume (E_v). a) Décan et $R_{TH} = 0.25$, b) Décan et $R_{TH} = 0.82$, c) Hexadécane et $R_{TH} = 0.25$ et d) Hexadécane et $R_{TH} = 0.82$. (\diamond) $\phi_v = 0.91$, (\triangle) $\phi_v = 0.93$ et (O) $\phi_v = 0.95$.	113
Figure IV. 7. Module élastique (G') en fonction de la vitesse d'agitation (N).....	115
Figure IV. 8. Module élastique (G') en fonction du temps d'homogénéisation (τ_h), pour différentes vitesses d'homogénéisation (N'). Autres variables de procédé : $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N = N'$.....	116
Figure IV. 9. Module élastique (G') en fonction de la fraction volumique (ϕ_v). Variables de Procédé : $N = 600 \text{ tr/min}$, $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.....	117
Figure IV. 10. Module élastique (G') en fonction du nombre de carbones. Variables de Procédé : $N = 600 \text{ tr/min}$, $Q_w = 14 \text{ g/min}$, $N' = N$ et $\tau_h = 600 \text{ s}$.....	118
Figure V. 1. Allure générale de l'évolution du rayon moyen de gouttes (R_m) en fonction du temps (t) : a) Mûrissement d'Ostwald et b) Coalescence.....	124
Figure V. 2. Evolution du rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v).	125
Figure V. 3. Evolution du rayon moyen des gouttes au cube (R_m^3) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v).	127
Figure V. 4. Evolution du rayon moyen des gouttes (R_m) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs du rapport tensioactif/huile (R_{TH}). Le rayon (R_m) a été estimé à partir de l'équation III. 11 avec $A'L_0 = 109.8 \text{ nm}$.....	127
Figure V. 5. Phénomène de perméation moléculaire entre les gouttes.	129
Figure V. 6. Evolution du diamètre moyen des gouttes au carré (d_m^2) en fonction du temps (t), pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v).	130
Figure V. 7. Déformation d'une goutte au fur et à mesure la fraction volumique (ϕ_v) augmente.	130

Figure V. 8. G'/G'_0 en fonction de $t-t_0$, pour différentes valeurs de la fraction volumique (ϕ_v). Le module élastique (G') a été déterminé avec la technique de granulo-polarimétrie..... 131

Figure V. 9. G'/G'_0 en fonction de $t-t_0$, pour différentes huiles linéaires. a) Pendant les premières heures après la préparation b) Pendant 7 jours après la préparation..... 133

Figure V. 10. Module élastique (G') en fonction de $t-t_0$, pour différentes huiles linéaires et différentes valeurs du rapport tensioactif/huile (R_{TH}). a) Pendant les premières heures après la préparation b) Pendant 7 jours après la préparation..... 134

Figure V. 11. Module élastique (G') 7 jours après la préparation en fonction du rapport tensioactif/huile (R_{TH}). 135

Figure V. 12. Diagramme de phase partiel pour le système eau/Span 80/huile, pour quatre huiles : hénadécane, tetradécane, dodécane et décane..... 136

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1. Typologie des principaux procédés d'émulsification.....	36
Tableau I. 2. Corrélations pour le diamètre de Sauter pour différents procédés	36
Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des huiles utilisées.....	59
Tableau II. 2. Caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs	60
Tableau II. 3. Turbine à quatre pâles inclinées : dimensions conventionnelles et dimensions utilisées.	62
Tableau III. 1. Systèmes d'agitation et conditions de formulation utilisées pour établir une relation entre G' et E_v^*	87
Tableau III. 2. Données pour l'application du modèle de Princen	94
Tableau IV. 1. Tension interfaciale (γ) pour les différents systèmes huile-Span 80-eau utilisés.	109
Tableau IV. 2. Valeur de la PIT pour les systèmes huile/tensioactif.	111
Tableau IV. 3. Temps d'incorporation totale pour des émulsions préparées avec différentes huiles. (Span 80, $\phi_v = 0.93$, $R_{TH} = 0.82$ N = N' = 600 tr/min)	112
Tableau V. 1. Taux de mûrissement d'Oswald théorique et expérimental	128
Tableau V. 2. Conditions de procédé et formulation des émulsions préparées pour étudier la stabilité des émulsions à long terme.....	132
Tableau V. 3. Conditions de procédé et formulation des émulsions préparées pour étudier l'influence de la concentration en tensioactif.....	135