

---

# ENCAPSULATION EN PHASE ORGANIQUE - ÉMULSIONS

## 5 Étude bibliographique : Encapsulation en phase organique - Émulsions

Les émulsions sont des systèmes colloïdaux diphasiques composés de deux liquides non miscibles (généralement eau et huile) et d'un troisième composant, une molécule tensioactive qui facilite la dispersion d'une phase dans l'autre tout en donnant au système une stabilité d'ordre cinétique. Les émulsions développent une très grande quantité d'interface augmentant ainsi l'énergie libre du système. La stabilité de ce type de mélange n'est donc que temporaire, et le retour à un état d'énergie plus bas s'accompagne d'une séparation de phases sur une échelle de temps plus ou moins longue. Les caractéristiques de l'interface de tels systèmes sont donc un élément essentiel dans leur stabilité. Dans ce chapitre nous passons en revue les différents paramètres entrant en jeu dans la stabilité des émulsions.

### 5.1 L'interface liquide-liquide

La surface de contact entre deux liquides non miscibles, ou interface, coûte de l'énergie. Cette interface est caractérisée par son énergie libre donnée par Gibbs (Éq. 10) (Becher, 1983) :

$$F_s = \gamma A \quad \text{Équation 10}$$

où  $F_s$  est l'énergie libre,  $A$  la surface et  $\gamma$  est appelée tension interfaciale, exprimée en mN/m. Elle correspond à la variation d'énergie avec la surface (Éq. 11) :

$$\gamma = \frac{\partial F}{\partial A} \quad \text{Équation 11}$$

Dans les systèmes réels, l'interface a une épaisseur finie : c'est la zone des gradients de concentration d'un composé dans l'autre, alors que dans le modèle développé par Gibbs, elle a une épaisseur nulle (Figure 61).

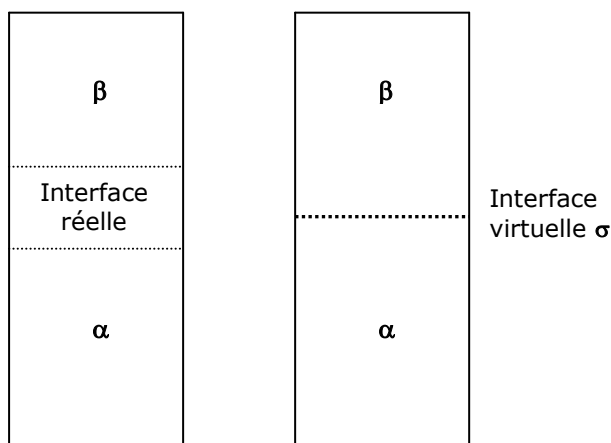


Figure 62 : Représentation schématique des modèles réel (gauche) et de Gibbs (droite)

Dans le modèle d'interface de Gibbs, les variables thermodynamiques comme l'entropie ( $S$ ), le volume ( $V$ ), le nombre de moles de l'espèce  $i$  ( $n$ ) ou l'énergie libre du système ( $F$ ) sont définies pour chacune des phases ( $\alpha, \beta$ ) et pour l'interface  $\sigma$ . Nous obtenons ainsi :

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma$$

$$V = V^\alpha + V^\beta$$

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$$

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma$$

La relation de Gibbs-Duhem, établie en thermodynamique pour une phase homogène précise que (Éq. 12) :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{Équation 12}$$

avec  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'espèce  $i$ . Si nous nous plaçons dans la limite d'une interface bidimensionnelle du modèle de Gibbs, nous obtenons (Éq. 13) :

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad \text{Équation 13}$$

À température constante, l'expression suivante, appelée équation d'adsorption de Gibbs, est obtenue (Éq. 14) :

$$d\gamma = -\sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad \text{Équation 14}$$

Le terme  $\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$  représente la concentration surfacique du composé  $i$ . Cette équation rend compte de l'influence des espèces adsorbées sur l'évolution de la tension interfaciale.

Comme composés s'adsorbant aux interfaces, nous pouvons citer les molécules amphiphiles telles que les protéines, polymères, certains types de particules, ou encore les tensio-actifs. Ce sont ces dernières qui interviennent dans notre système. Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire ces molécules et leurs effets sur la tension interfaciale et la formation des émulsions.

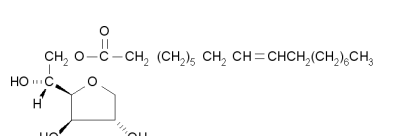
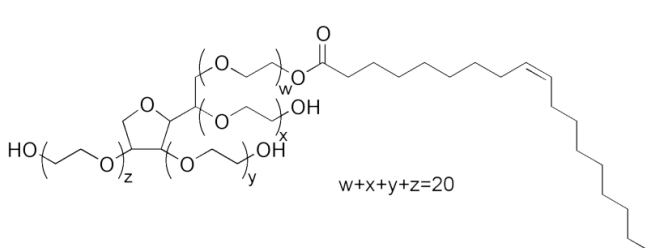
## 5.2 Les tensio-actifs

### 5.2.1 Molécules et types d'émulsion

Si nous prenons l'exemple d'un système eau/air,  $\gamma$  est élevée entre ces deux phases non miscibles (72mN/m). L'addition d'une faible proportion de tensio-actif (TA) dans ce système, induit la diminution de la tension jusqu'à atteindre quelques unités de mN/m. Les molécules de tensioactif sont composées d'une "tête" polaire et d'une "queue" lipophile, en général une chaîne hydrocarbonée (Figure 63). Elles peuvent

être soit naturelles soit synthétiques, et sont réparties en trois classes décrites dans le Tableau 16.

**Tableau 16 :** Différentes classes de tensioactifs

TA Ioniques	TA Non ioniques	TA Zwitterioniques
Bromure de Dodécyltriméthylammonium (cationique) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	Span 80 (Monooléate de Sorbitane) 	Acide aminé $\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{H} \end{array}$
Dodécylsulfate de Sodium (anionique) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$	Tween 80 (Polysorbate) 	

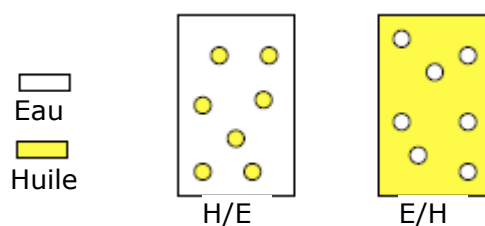


**Figure 63 :** vue schématique d'une molécule de tensio-actif (Poré, 1992)

Selon la composition de la molécule, celle-ci sera soluble dans l'eau ou dans l'huile, et déterminera le type d'émulsion formée :

- les tensioactifs présentant une solubilité dans les phases aqueuses donneront préférentiellement une émulsion huile dans eau (H/E) ;
- les TA qui sont solubles dans les phases organiques permettront d'obtenir préférentiellement un système eau dans huile (E/H).

La Figure 64 ci-dessous décrit ces deux types d'émulsion :



**Figure 64 :** Les deux types d'émulsions selon la solubilité du TA

Cette règle empirique qui relie la solubilité des TA et le type d'émulsion, édictée par Bancroft au début du 20<sup>e</sup> siècle, a été largement employée pour la formulation des émulsions.

## 5.2.2 Tension interfaciale

Dissoutes dans leur milieu, les molécules de TA s'adsorbent à l'interface et modifient la tension entre deux milieux non miscibles tels que l'eau et l'huile, ou l'eau et l'air. Si nous reprenons l'équation 14, et que nous considérons comme composé i un tensio-actif non ionique (TA), nous pouvons alors écrire (Éq. 15) :

$$d\gamma = -\Gamma_{TA}^{\sigma} d\mu_{TA} \quad \text{Équation 15}$$

où  $\mu_{TA}$  est le potentiel chimique du TA égal à (Éq. 16) :

$$\mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + RT \ln a_{TA} \quad \text{Équation 16}$$

où  $a_{TA}$  est l'activité du tensio-actif.

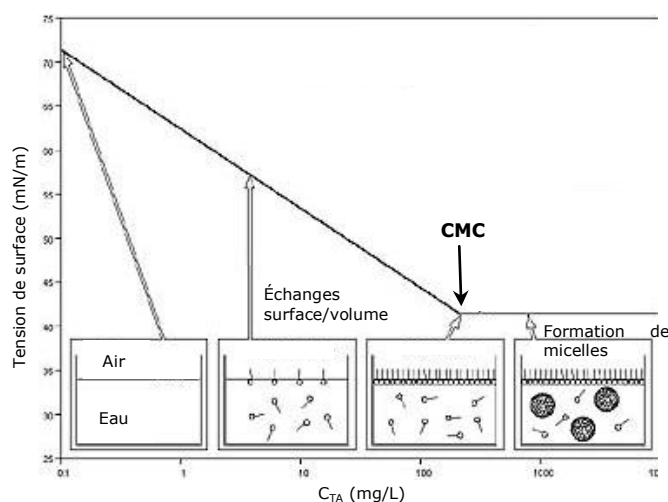
Si la solution est très diluée, l'activité est assimilée à la concentration en TA,  $c_{TA}$ . Ceci nous permet d'écrire, à température constante (Éq. 17) :

$$d\mu_{TA} = RT \ln c_{TA} \quad \text{Équation 17}$$

La combinaison des équations 15 et 17 donne l'équation de variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique de TA (Éq. 18) :

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA}^{\sigma} RT \quad \text{Équation 18}$$

Un exemple d'évolution de la tension interfaciale, en fonction de la concentration en TA dans le milieu, est représentée en Figure 65.



**Figure 65** : Représentation de la variation de la tension interfaciale avec la concentration en TA (Source Krüss)

Cette Figure montre l'évolution de la tension de surface mesurée entre l'air et l'eau, avec la concentration en TA hydrophile dans l'eau, et l'organisation des molécules dans le milieu. Nous observons la décroissance de la tension superficielle avec la concentration en TA dissous dans l'eau jusqu'à une valeur seuil. Dans ce premier régime, les molécules se répartissent entre le volume aqueux et la surface air/eau, (schématisé dans la partie basse de la Figure 66). Puis  $\gamma$  atteint un plateau au-delà d'une concentration seuil. Les molécules s'agencent en agrégats sphériques appelés micelles, têtes à l'extérieur et queues hydrophobes à l'intérieur pour un TA hydrophile. L'équation 18 ne s'applique plus dans ce domaine. La concentration en TA pour laquelle les molécules commencent à s'arranger en micelles est la Concentration Micellaire Critique (CMC), définie à l'intersection des deux régimes (Figure 66).

### 5.2.3 Effet Marangoni

Lors de l'étirement d'une surface, les molécules de TA ne sont pas réparties de façon homogène à l'interface. Il existe des gradients de concentrations en TA qui engendrent des gradients de tension interfaciale entre les zones faiblement et fortement concentrées. Pour corriger ces déséquilibres, une force de rappel induit la migration des molécules de TA des zones très concentrées vers les zones peu concentrées, entraînant avec elles la phase continue Figure 66. Ce drainage des molécules est connu comme l'effet Marangoni, ou Gibbs-Marangoni pour le cas particulier des systèmes de tensioactifs. Ce phénomène va jouer un rôle essentiel dans la stabilité de la zone de phase continue entre les gouttes d'émulsions. Le flux de phase continue entre les deux objets contribue à séparer leur surface ou à retarder leur rapprochement. Cet effet stabilise particulièrement les films lors de l'émulsification lorsqu'ils sont insuffisamment recouverts de molécules de TA et donc fragiles (Becher, 1983).

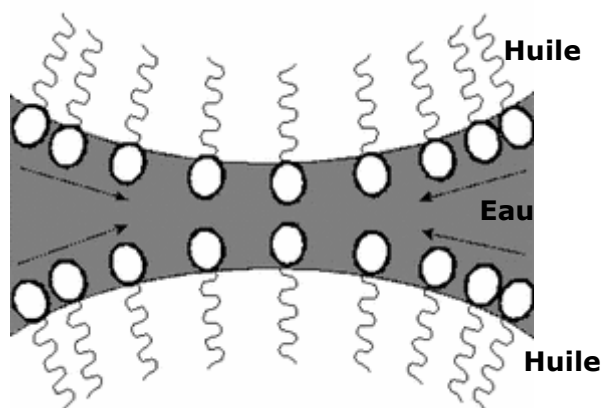


Figure 66 : Effet Gibbs-Marangoni dans un film aqueux

## 5.3 Techniques d'émulsification

Ajoutée à la présence de molécules de TA, une énergie mécanique est nécessaire pour fabriquer une émulsion : l'interface est modifiée jusqu'à la formation de gouttes d'une phase dans l'autre. L'émulsion obtenue sera grossière si, entre autres, ni le temps d'agitation, le type de cisaillement, le ratio des viscosités ou encore l'énergie fournie ne sont contrôlés. En revanche, en contrôlant ces paramètres, il est possible d'obtenir des émulsions monodisperses, à distribution en gouttes resserrées. Le Tableau 17, ci-

après, regroupe diverses techniques permettant de fabriquer des émulsions (diluées), ainsi que les tailles de gouttelettes accessibles. Ces méthodes sont valables à la fois pour les émulsions directes (H/E) et inverses (E/H). Dans la suite de ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire les systèmes E/H, objet de notre étude.

**Tableau 17** : Récapitulatif des différentes tailles accessibles (Leal-Calderon *et al.*, 2007)

Méthode d'émulsification	Tailles typiques
Homogénéisation haute pression ( $\Phi < 30\%$ )	50nm-5 $\mu$ m
Emulsification par membrane	0,2-100 $\mu$ m
Emulsification par la méthode du PIT (Phase Inversion Température)	$\leq 1\mu$ m
Agitation mécanique	1-15 $\mu$ m

L'homogénéisation haute pression consiste à faire passer une émulsion grossière à travers un espace confiné (quelques centaines de microns) sous très haute pression (de quelques dizaines à plusieurs milliers de bars). Les phénomènes de turbulence et de cavitation provoquent alors la fragmentation des gouttes. La méthode dite du PIT (Phase Inversion Température) est fondée sur l'utilisation de tensioactifs dont la tête polaire est un motif polyéthoxylé. La solubilité de ces tensioactifs dépend de la température : ils sont généralement solubles dans l'eau à basse température et solubles dans l'huile à haute température. Dans une zone de température intermédiaire, la "PIT", la tension interfaciale entre l'huile et l'eau devient quasiment nulle. Partant d'une émulsion diluée E/H à haute température, une inversion de phases a lieu à la PIT, produisant une émulsion concentrée de type H/E, sous agitation très modérée (la tension interfaciale étant très faible au voisinage de la PIT). Les deux méthodes précédemment évoquées permettent d'obtenir des distributions granulométriques très étroites, encore appelées émulsions monodisperses. D'une façon générale, la fabrication d'une émulsion requiert la mise en œuvre d'une agitation produite par exemple par la rotation d'un mobile (hélice, rotor cylindrique, etc.). Le cisaillement provoque la fragmentation des gouttes ainsi que des phénomènes de recombinaison lors des nombreuses collisions. Il est possible de fabriquer une émulsion à faible vitesse d'écoulement (régime laminaire) à condition que l'environnement des gouttes soit un milieu suffisamment visqueux (Mabille *et al.*, 2000). Le principal avantage est que l'émulsification s'effectue en l'absence de recombinaison des gouttes, ce qui permet un meilleur contrôle de la distribution. Par ailleurs, il existe un régime de fragmentation quasi-monodisperse caractérisé par une distribution de gouttes très resserrée. Considérons une goutte de rayon  $R$ , de viscosité  $\eta_d$ , dispersée dans un fluide de viscosité  $\eta_c$ . La déformabilité d'une goutte est caractérisée par sa pression de Laplace (Éq. 19) :

$$P_L = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Équation 19}$$

où  $\gamma$  est la tension de surface entre les deux liquides.  $P_L$  représente la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte. Plus la pression de Laplace est élevée, moins la goutte est déformable. Cette goutte est soumise à la contrainte visqueuse imposée par le cisaillement et définie par  $\tau = \eta_c \dot{\gamma}$  où  $\dot{\gamma}$  est le gradient de cisaillement appliqué. On définit une grandeur adimensionnelle, connue sous le nom de nombre de Weber, par (Éq. 20) :

$$W_e = \frac{2\tau}{P_L} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\gamma} \quad \text{Équation 20}$$

$W_e$  quantifie la compétition entre le cisaillement qui tend à déformer la goutte et la pression de Laplace qui tend à préserver sa forme sphérique. Pour déformer une goutte de façon significative,  $W_e$  doit approcher l'unité. La fragmentation de la goutte en plusieurs gouttes résulte d'une instabilité capillaire dite instabilité de Rayleigh, qui tend à minimiser l'énergie de surface. En effet, sous l'action d'un cisaillement, une goutte se déforme et s'allonge en un long cylindre. Il se développe alors une ondulation sur le cylindre étiré entraînant sa fragmentation en petites gouttes (Figure 67).



**Figure 67** : Processus de fragmentation

Cette instabilité (Rayleigh) résulte du fait que la surface totale des gouttes issues de la fragmentation est inférieure à celle du cylindre étiré. Les calculs théoriques tout comme les expériences (Taylor, 1934 ; Rumscheidt *et al.*, 1961 ; Grace, 1982) montrent qu'en régime de cisaillement laminaire, la fragmentation de la goutte a lieu lorsque  $W_e \geq W_{critique}$ , ce qui permet d'évaluer le plus faible rayon accessible pour un cisaillement donné (Éq. 21) :

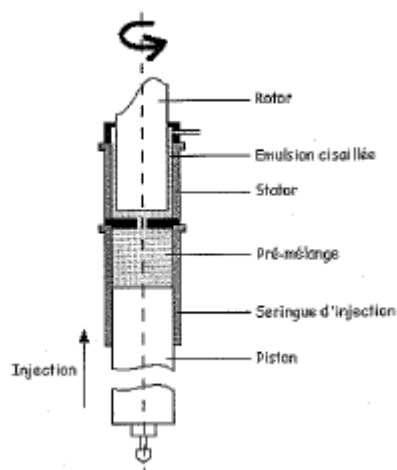
$$R \geq \frac{\gamma \cdot W_{critique}}{\eta_c \gamma} \quad \text{Équation 21}$$

$W_{critique}$  est un coefficient qui dépend à la fois du ratio des viscosités  $\eta_d/\eta_c$  et du type d'écoulement mis en œuvre (élongationnel ou cisaillement pur). Dans la limite d'un cisaillement pur,  $W_{critique}$  est minimum et de l'ordre de 0,5 pour  $0,1 \leq \eta_d/\eta_c \leq 1$ . Autrement dit, c'est pour ce ratio des viscosités que la contrainte à appliquer sera minimale pour obtenir une taille de goutte donnée. Puisque la fragmentation requiert

l'application d'une contrainte seuil  $\tau = \eta_c \dot{\gamma}$  et que  $\dot{\gamma}$  est généralement faible en régime laminaire, il est nécessaire que la viscosité  $\eta_c$  soit élevée. Si l'on considère un système tel que  $\eta_d/\eta_c = 1$ ,  $\gamma = 1 \text{ mN/m}$  et que l'on se donne comme objectif d'obtenir  $R = 1 \mu\text{m}$

avec un cisaillement  $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ , alors la relation 21 donne la condition suivante :  $\eta_c \geq 0,2 \text{ Pa.s}$ . En pratique, une telle viscosité peut être obtenue en rajoutant un agent épaississant dans la phase continue. Une alternative est de concentrer les gouttes à des fractions supérieures ou égales à 70% et de tirer profit de la viscosité moyenne élevée de l'émulsion. En effet, il a été démontré que la relation 21 reste valable pour les émulsions concentrées en remplaçant  $\eta_c$  par la viscosité moyenne de l'émulsion  $\eta_e$ . Par ailleurs, si le ratio  $\eta_d/\eta_c$  (ou bien  $\eta_d/\eta_e$  pour les émulsions concentrées) est compris entre  $10^{-1}$  et 1 et si le système est soumis à un cisaillement pur, alors l'instabilité de Rayleigh se produit avec une longueur d'onde bien définie et l'émulsion obtenue est quasi monodisperse (Mabille *et al.*, 2000 ; Mason *et al.*, 1996 (b)). Mabille *et al.* en 2000 ont étudié les conditions d'obtention d'émulsions monodisperses à partir d'un cisaillement contrôlé (en régime laminaire) exercé une cellule de type Couette (cylindres concentriques avec un faible entrefer) (Figure 68).





**Figure 68 :** Schéma de la cellule de Couette (cylindres coaxiaux) (Mabille *et al.*, 2000)

Cette technique permet d'obtenir des tailles de gouttelettes inférieures à  $10\mu\text{m}$ , pour des systèmes présentant une viscosité importante en soumettant une émulsion grossière initiale à un cisaillement spatialement homogène pendant quelques secondes. Si l'émulsion de départ est polydisperse, le diamètre moyen est fortement réduit et la distribution finale devient très étroite. Le même résultat peut-être également obtenu en cisillant manuellement le pré-mélange dans un mortier, cependant le temps de cisaillement sera plus long (Aronson, 1989). Les émulsions calibrées issues de ces techniques sont concentrées à la fois en phase dispersée et en tensioactif (bien au-delà de la CMC) afin que la viscosité soit suffisante. Une fois le cisaillement appliqué, il suffit alors de les diluer dans la phase continue pour obtenir une émulsion à la fraction volumique en phase dispersée désirée. Le système obtenu, notamment pour les émulsions E/H, est d'une grande stabilité vis-à-vis de la coalescence.

## 5.4 Stabilité des émulsions

Les émulsions sont des systèmes métastables. Aussi, à plus ou moins long terme, des phénomènes de déstabilisation, réversibles ou non, peuvent intervenir pour tendre vers le minimum d'énergie libre dans le système (Becher, 1983). Ces phénomènes conduisent à la séparation macroscopique des différentes phases. Aussi faut-il considérer et comprendre les différents types de forces mis en jeu ainsi que le comportement des films interfaciaux qui séparent les gouttes.

### 5.4.1 Forces colloïdales

L'état d'équilibre de ces systèmes est obtenu lorsque la surface de contact entre les deux phases est minimale, ce qui correspond au déphasage de l'émulsion. Il est possible de retarder ce déphasage en incorporant dans l'une ou l'autre des phases des molécules tensioactives. On parle alors d'un état métastable, correspondant à un état par définition instable sur le plan thermodynamique mais cinétiquement stable sur une

échelle de temps donnée (de quelques heures à plusieurs années). Dans les paragraphes qui suivent, nous allons expliquer les causes possibles de cette métastabilité. Les objets dispersés vont interagir entre eux *via* la phase continue. Ces interactions vont concourir à la métastabilité. En particulier, les interactions répulsives vont contribuer à stabiliser le système en limitant le rapprochement entre les objets. L'interaction totale résulte de l'addition de plusieurs contributions de nature attractive et répulsive. Nous proposons ici une description de quelques interactions entre gouttes à l'échelle colloïdale.

#### 5.4.1.1 Forces attractives de van der Waals

Les forces de van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire :

- les interactions de Keesom qui s'exercent entre dipôles permanents (molécules polaires),
- les interactions de Debye qui s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non polaire et un dipôle permanent,
- les interactions de London qui s'exercent entre dipôles induits et qui sont toujours présentes, quelle que soit la nature chimique des espèces.

On peut calculer par intégration le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon  $R$  et de densité  $\rho$ , distantes de  $r$  (centre à centre) (Figure 69) :

$$V_A = \frac{AR}{12(r-2R)} \quad \text{Équation 22}$$

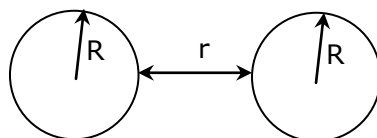


Figure 69 : Interactions de Van der Waals entre deux sphères

où  $A = \pi^2 \rho^2 C$ , est la constante de Hamaker, ( $10^{-21} \text{J} \leq A \leq 10^{-19} \text{J}$ );  $C$  est une constante représentative des propriétés moléculaires du matériau (couple phase dispersante/phase dispersée). L'interaction de van der Waals est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact ( $r=2R$ ).

#### 5.4.1.2 Forces attractives de déplétion ou de volume exclu

Dans une émulsion de gouttes de rayon  $R$ , l'interaction attractive de déplétion est induite par la présence en très grand nombre de particules d'une seconde population de rayon  $a$  (des micelles de tensio-actifs ou des pelotes de polymère par exemple). Les particules de rayon  $a$  ( $R \gg a$ ) constituent un gaz et exercent en conséquence une pression osmotique sur les gouttes de rayon  $R$ . Tant que les gouttes sont suffisamment éloignées les unes des autres, la pression est isotrope. Si celles-ci s'approchent d'une distance inférieure ou égale à  $2a$ , il se crée une zone de volume exclu, dans laquelle les petites particules ne peuvent plus pénétrer (Figure 70). Cette zone de pression non compensée provoque une interaction attractive des gouttes dite de "déplétion" ou de "volume exclu". Elle est d'autant plus forte que les objets de petite taille sont nombreux et que le ratio  $R/a$  est élevé. Le potentiel attractif, au

contact, s'écrit (Asakura *et al.*, 1958 ; Aronson, 1989 ; Bibette *et al.*, 1992) (Éq. 23) :

$$U_{dep} = \frac{3}{2} kT \phi_p \frac{R}{a} \quad \text{Équation 23}$$

où  $\phi_p$  représente la fraction volumique des petites particules et k est la constante de Maxwell-Boltzmann. Cette expression est valable dans la limite  $R \gg a$ .

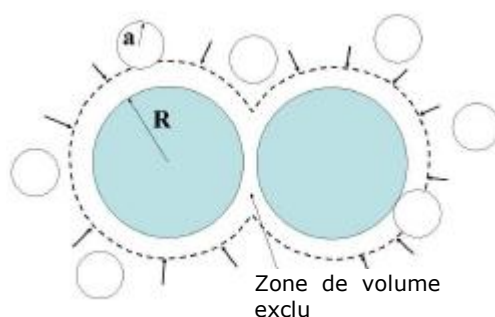


Figure 70 : Interactions de déplétion

#### 5.4.1.3 Interactions répulsives

Les interactions attractives de van der Waals vont concourir à l'agrégation des objets à moins que des interactions répulsives à longue portée ne s'y opposent. Des répulsions d'origine électrostatique apparaissent lorsque, en solution aqueuse, une goutte est stabilisée par un tensioactif ionique. La goutte est alors partiellement chargée du fait de l'ionisation partielle des fonctions polaires. La présence de cette charge de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface. Les ions de même signe que la surface (co-ions) s'en écartent alors que les ions de signe contraire (contre-ions) sont attirés. Cette distribution spatiale est communément appelée "double couche électrique" et son extension caractéristique correspond à la longueur de Debye notée  $\kappa^{-1}$  telle que (Éq. 24) :

$$\kappa = \left( \sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation 24}$$

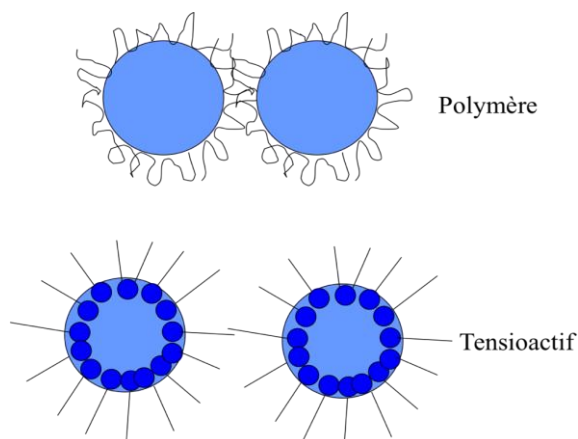
où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i présentes dans le système ;  $\rho_{\infty i}$  est la concentration en ions i à une distance "infinie" de la surface, e la charge de l'électron,  $Z_i$  la valence de l'espèce ionique i,  $\varepsilon_0$  la constante diélectrique du vide,  $\varepsilon$  la constante diélectrique relative du milieu et k la constante de Maxwell-Boltzmann. Le potentiel électrostatique de répulsion  $U_{el}$  entre deux gouttes sphériques chargées, de rayon R et distantes de r est obtenu par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (Éq. 25):

$$U_{el}(r) = \left( \frac{64 \pi k T R \rho_{\infty} \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2R)} \quad \text{Équation 25}$$

avec  $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$  et où  $\rho_{\infty}$  est la somme de toutes les concentrations en ions loin des surfaces, z la valence de l'électrolyte et  $\psi_0$  le potentiel de surface des objets. Ce

dernier paramètre dépend de la densité des molécules chargées à l'interface. La longueur de Debye est caractéristique de la portée des répulsions électrostatiques. Elle varie typiquement de quelques micromètres à quelques nanomètres en fonction de la concentration en électrolyte dans la phase continue. Faire varier la salinité *via* la concentration d'un électrolyte présent dans la phase continue (Équation 24) est un moyen très simple de contrôler la portée de la répulsion électrostatique et donc de moduler la stabilité d'une dispersion colloïdale.

Il existe une autre catégorie d'interactions répulsives qui concerne les systèmes stabilisés par des polymères. Les polymères adsorbés forment alors des "boucles" ou des "queues" qui s'étendent vers la phase continue (Figure 71). Les forces sont alors d'origine entropique et dépendent de la qualité du solvant. En "bon solvant", les contacts polymère-solvant sont favorables; lorsque deux surfaces sont proches, les chaînes polymériques sont comprimées et perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique. Le même type d'interaction peut se produire dans les émulsions E/H stabilisées par des tensioactifs courts. Dans ce cas, les queues hydrophobes orientées vers l'huile adoptent une conformation de type "brosse" à l'interface qui assure également une répulsion d'ordre stérique lorsque les chaînes sont en bon solvant.

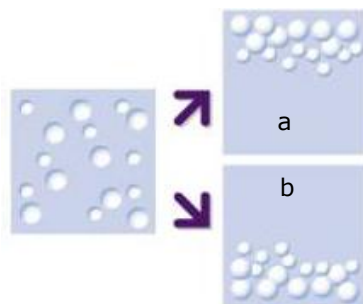


**Figure 71** : Répulsion stérique entre 2 gouttes d'eau stabilisées par un polymère ou une brosse de tensioactif en bon solvant

## 5.4.2 Instabilités dans les émulsions

### 5.4.2.1 Crémage-Sédimentation

Du fait de la différence de densité entre les différentes phases composant une émulsion, il n'est pas rare de rencontrer du crémage, ou de la sédimentation (selon que la phase dispersée est respectivement organique ou aqueuse) au cours du stockage d'une émulsion (Figure 72). Ces deux phénomènes sont réversibles : si l'on ré-agite l'émulsion celle-ci retrouve son aspect initial. Toutefois, sur le long terme, ces phénomènes concentrent localement les gouttes et accélèrent les instabilités telles que la coalescence.



**Figure 72** : Schématisation du crémage (a) et de la sédimentation (b)

Les gouttes sont soumises à la pesanteur et à la poussée d'Archimède. La différence entre ces deux forces,  $F_G$ , s'écrit (Éq. 26) :

$$F_G = \frac{4}{3} g \pi R^3 (\rho_c - \rho_d) \quad \text{Équation 26}$$

où  $\rho_c$  et  $\rho_d$  représentent respectivement les densités des phases continues et dispersées,  $R$  le rayon des gouttes et  $g$  est l'accélération de la pesanteur. Les gouttes en écoulement sont soumises à des forces de friction visqueuse,  $F_F$ , exercées par la phase continue et définies par l'équation de Stokes (Éq. 27) :

$$F_F = 6\pi\eta_c Rv \quad \text{Équation 27}$$

où  $\eta_c$  est la viscosité de la phase continue et  $v$  la vitesse linéaire des gouttes dans la phase continue. Les gouttes dont le diamètre moyen est supérieur à  $1\mu\text{m}$  sont peu soumises à l'agitation thermique et, en première approximation, on peut considérer qu'elles ont une trajectoire rectiligne. À l'équilibre, les deux forces  $F_G$  et  $F_F$  sont égales et opposées. La vitesse de sédimentation,  $v_s$ , (ou de crémage) devient donc (Éq. 28).

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{g\Delta\rho R^2}{\eta_c} \quad \text{Équation 28}$$

où  $\Delta\rho$  est la différence de densité entre phases continue et dispersée (Becher, 1996). En modifiant la viscosité du milieu dispersant, ou la taille des gouttelettes de phase dispersée, il est possible d'influer sur l'évolution du système. Dans ce dernier cas, si l'émulsion est composée de gouttelettes de taille inférieure au micron, l'agitation thermique ralentira encore davantage la sédimentation ou le crémage. Augmenter la viscosité de la phase continue est également un moyen efficace ralentir ce phénomène (Barnes *et al.*, 1989).

#### 5.4.2.2 Floculation

Le terme floculation traduit le passage d'un système dispersé vers un système non dispersé, dans lequel apparaissent des agrégats nommés floccs. En raison de leur taille élevée, les floccs finissent par former une crème ou un sédiment assez rapidement. La floculation intervient lorsque l'interaction entre gouttes devient significativement attractive avec un puits de potentiel  $U_{min}$  (Figure 73). Trois situations sont envisageables selon les valeurs relatives de  $U_{min}$  et de l'agitation thermique  $kT$  :

- $U_{min} \ll kT$ , l'agitation thermique permet aux gouttes de sortir naturellement du puits, il n'y a pas de phénomène d'agrégation ;
- $U_{min} \approx kT$ , les gouttes forment des agrégats qui coexistent durablement avec les gouttes libres. L'énergie thermique permet d'atteindre un état d'équilibre avec échange permanent entre gouttes libres et floccs ;
- $U_{min} \gg kT$ , les gouttes s'agrègent dans tout le volume et ne peuvent être redispersées par la seule agitation thermique.

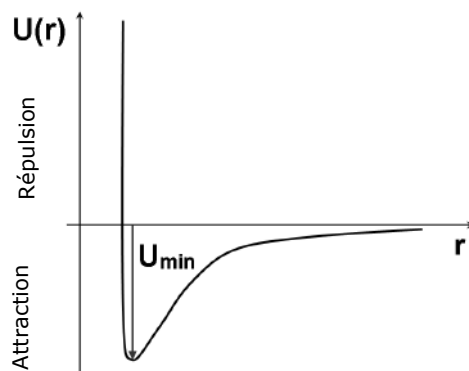


Figure 73 : Puits de potentiel, DLVO

Cette vision thermodynamique du phénomène de floculation doit être complétée par une approche cinétique. En effet, le rapprochement entre gouttes peut être ralenti par la présence d'une barrière de potentiel (Figure 74).

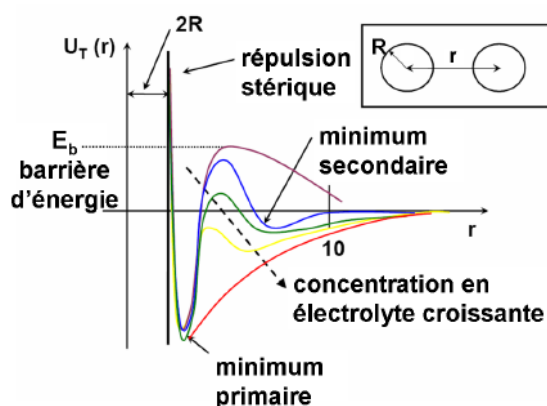


Figure 74 : Évolution du puits de potentiel en fonction de l'accroissement de la salinité

Le modèle DLVO, établi par Derjaguin et Landau en 1941, puis par Verwey et Overbeek en 1948, permet d'expliquer la cinétique d'agrégation lorsque les particules colloïdales sont chargées. Ceci est réalisé *via* le calcul du potentiel d'interaction entre deux colloïdes, sur la base des interactions de Van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques. Le puits de potentiel primaire est toujours profond ( $U_{min} \gg kT$ ). La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les particules colloïdales de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals dominent. Le modèle prend aussi en considération l'interaction stérique qui peut s'exercer à très courte portée, lorsque les

nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact (interaction de type "sphères dure"). Trois cas limites se présentent pour l'amplitude,  $E_b$ , de la barrière d'énergie :

- $E_b \gg kT$ , l'agrégation est impossible;
- $E_b \approx kT$ , l'agrégation est lente;
- $E_b \ll kT$ , l'agrégation est rapide et limitée par la diffusion.

La barrière de potentiel peut être modulée en modifiant la longueur de Debye. Les colloïdes chargés sont en général dispersés à faible salinité ( $E_b \gg kT$ ) afin de maintenir durablement l'état dispersé. L'agrégation rapide et irréversible se produit au delà d'une concentration seuil en électrolyte. Cette concentration critique de coagulation, CCC, correspond à la situation où l'amplitude de la barrière  $E_b$  devient faible devant  $kT$  (Figure 74) (Israelachvili, 1991).

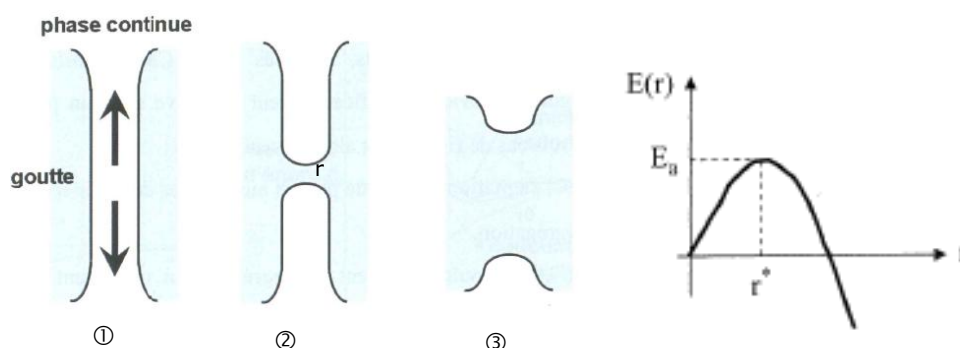
### 5.4.2.3 Coalescence – Mûrissement d'Ostwald

Le crémage ou sédimentation et la floculation sont des phénomènes qui engendrent une répartition inhomogène des gouttes mais qui en tant que tels ne sont pas destructifs (l'identité des gouttes est préservée). Ils peuvent toutefois contribuer à accélérer la destruction des émulsions qui peut s'effectuer selon deux mécanismes : la coalescence et le mûrissement d'Ostwald.

#### Coalescence

Ce phénomène consiste en la rupture du film présent entre deux gouttelettes au contact (Becher, 1996) selon le mécanisme suivant :

- Lorsque deux gouttes sont proches l'une de l'autre, le film de phase continue présent entre elles est drainé et les deux interfaces s'aplatissent localement ;
- un canal de taille suffisamment importante se forme spontanément entre les gouttes, mettant en communication leurs contenus ;
- ce trou s'agrandit jusqu'à fusion complète et formation d'un seul objet de volume plus grand (Figure 75).



**Figure 75 :** Mécanisme de rupture d'un film par coalescence (Leal-Calderon *et al.*, 2007)

(① drainage de la phase continue, ② nucléation d'un canal, ③ croissance du canal menant à la fusion des gouttes)

La coalescence, nucléation/croissance d'un trou, est un phénomène activé thermiquement (Pays *et al.*, 2002). Si l'on nomme  $E(r)$  l'énergie pour atteindre un trou de taille  $r$ , un maximum d'énergie apparaît à la taille critique  $r^*$ , et  $E(r^*)=E_a$  est l'énergie d'activation de nucléation du trou entre les gouttes.  $E_a$  dépend des forces de surface ainsi que des propriétés thermodynamiques des interfaces (tension interfaciale statique et dynamique, propriétés rhéologiques des interfaces, courbure spontanée,

etc. (Leal-Calderon *et al.*, 2007). L'évolution des émulsions vis-à-vis de la coalescence peut être caractérisée par un paramètre cinétique,  $\omega$ , qui décrit le nombre d'événements de coalescence par unité de temps et de surface de gouttes. Ce paramètre est décrit par une loi d'Arrhenius (Éq. 29) :

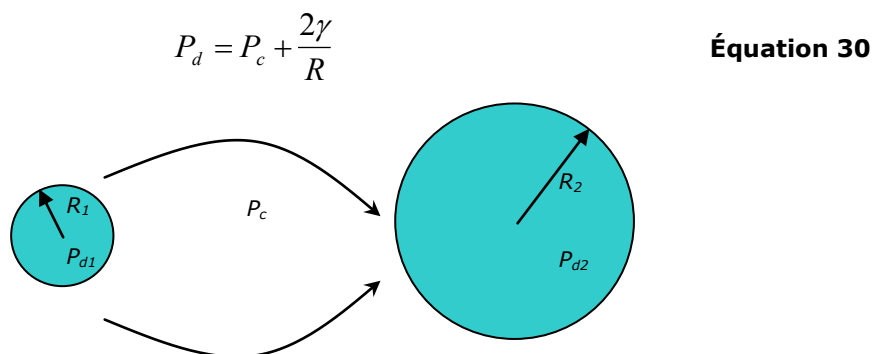
$$\omega = \omega_0 e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad \text{Équation 29}$$

où  $\omega_0$  est la fréquence propre de nucléation d'un trou, ou le nombre total de trous formés par unité de temps et de surface, et  $e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}$  le terme correspondant à la proportion de trous conduisant à l'événement de coalescence (Leal-Calderon *et al.*, 2007). La coalescence des émulsions est un phénomène divergent et catastrophique : il se manifeste par un accroissement de la polydispersité. Le diamètre moyen des gouttes évolue selon une loi effective de type  $t^\alpha$ , où  $\alpha > 1$ , traduisant le fait que le phénomène s'auto-accélère. La coalescence d'une goutte est d'autant plus probable que sa surface de contact avec ses voisines est importante.

Dans le cas des émulsions inverses (E/H), la stabilité vis-à-vis de la coalescence peut être améliorée par l'introduction d'électrolytes de faible masse molaire (sels) dans la phase aqueuse dispersée. Des molécules d'eau sont fortement ancrées au niveau la tête polaire des molécules de tensioactif (phénomène de solvation). La présence d'un électrolyte accroît la pression osmotique et de ce fait la tête polaire est partiellement désolvatée (effet dit de "salting out"). Il en résulte une diminution du volume des têtes polaires qui conduit à une plus grande compaction des molécules tensioactives aux interfaces. De ce fait, la résistance à la coalescence est plus importante (l'énergie d'activation est accrue) (Kent *et al.*, 2001).

### Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald a lieu lorsque la fraction dispersée est légèrement soluble dans la phase continue. Il y a alors transfert de matière depuis les petites gouttelettes vers les plus grosses *via* la phase continue menant à l'augmentation moyenne de la taille des gouttelettes (Leal-Calderon *et al.*, 1999 ; Jiao *et al.*, 2003). Ceci est dû à la différence de pression de Laplace (Éq. 19) entre les gouttelettes de diamètres différents : la pression étant plus élevée dans les petites gouttes, la matière diffuse naturellement vers les gouttes de plus grand diamètre (Éq. 30 et Figure 76).



**Figure 76** : Explication schématique du mûrissement d'Ostwald (émulsions E/H)

La diffusion de matière s'effectue à travers la phase continue. Le mûrissement d'Ostwald se traduit par la diminution du diamètre des petites gouttes, jusqu'à leur



disparition complète, et par l'augmentation du diamètre des grosses gouttes. Dans les émulsions diluées, le diamètre moyen des gouttes varie en fonction du temps comme  $t^{1/3}$ . Le processus a donc tendance à s'auto-ralentir. Dans la plupart des systèmes, le mûrissement d'Ostwald est relativement lent lorsque le rayon moyen dépasse 1 à 10  $\mu\text{m}$ . L'une des signatures caractéristiques de ce phénomène est que la distribution granulométrique devient très étroite (Becher, 1996). La présence dans la phase dispersée d'un second composant totalement insoluble dans la phase continue permet de ralentir, voire stopper, le mûrissement d'Ostwald (Aronson *et al.*, 1993 ; Schmitt *et al.* 2004). La raison de ce blocage est d'origine entropique. Si le composé "soluble" diffuse des plus petites gouttes vers les plus grosses, la concentration du composé insoluble s'accroît dans les petites gouttes et diminue dans les grosses. Le déséquilibre osmotique qui en résulte engendre un flux de matière s'opposant au mûrissement d'Ostwald (Figure 77). Cette instabilité peut donc être bloquée dès la fabrication de l'émulsion si la concentration du composé insoluble est suffisamment importante. La fraction molaire  $x_i$  du composé insoluble nécessaire au blocage dépend du diamètre initial moyen des gouttes  $R_0$  et est donnée par l'équation suivante (Webster *et al.*, 1998 ; Webster *et al.*, 2001) (Éq. 31) :

$$x_i \geq \frac{2\gamma v_m}{3kTR_0} \quad \text{Équation 31}$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale,  $v_m$  est le volume moléculaire du composé insoluble et  $k$  est la constante de Maxwell-Boltzmann. En général, pour  $R_0$  de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , la valeur de  $x_i$  est de l'ordre de seulement quelques pourcents.

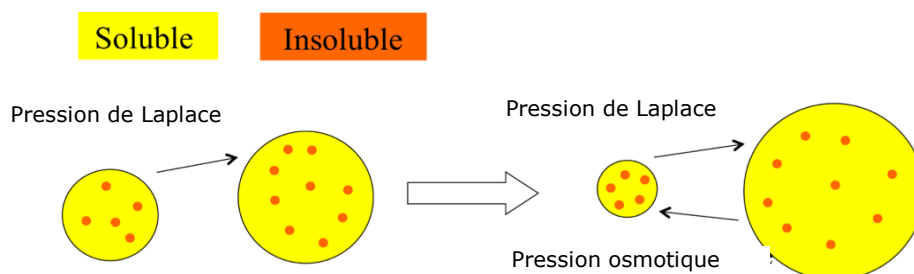


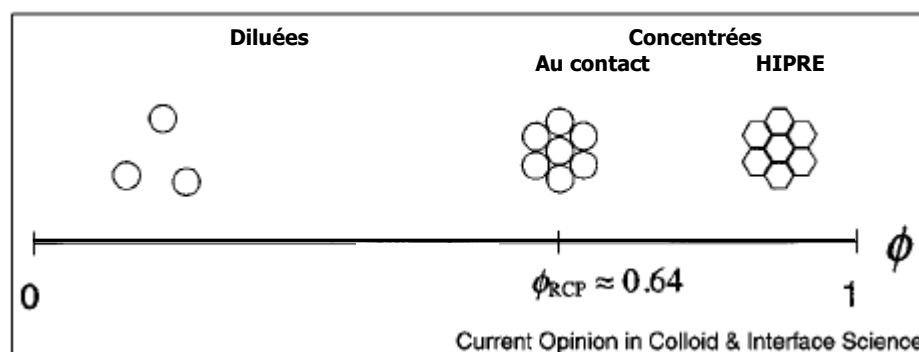
Figure 77 : Blocage osmotique du mûrissement d'Ostwald

Dans les émulsions de type E/H, le mûrissement d'Ostwald peut être empêché en dissolvant dans la phase aqueuse un électrolyte ou un sucre (avant l'émulsification), ces 2 solutés étant totalement insolubles dans l'huile.

## 5.5 Émulsions concentrées

Les émulsions concentrées, sont des systèmes dans lesquels la fraction volumique de phase dispersée est supérieure au seuil d'empilement compact aléatoire (ou Random Close Packing, RCP). Ce RCP a une valeur proche de  $\phi_d=64\%$  et dans cette configuration, les gouttelettes sont au contact, laissant entre elles un film interstitiel de faible épaisseur (Mason, 1999 ; Leal-Calderon *et al.*, 2007). Si la fraction volumique de phase dispersée dans une émulsion dépasse environ 95%, le système est alors considéré comme très concentré, ou HIPRE en anglais (High Internal Phase Ratio Emulsion) (Lissant, 1966). À  $\phi_d > 64\%$  (huile ou aqueuse), les gouttelettes empilées de façon aléatoire ne peuvent plus être considérées comme sphériques et commencent à

se déformer (**Lissant, 1966**). Le schéma en Figure 78, montre l'évolution qualitative de la forme des gouttelettes avec l'augmentation de  $\Phi_d$ .

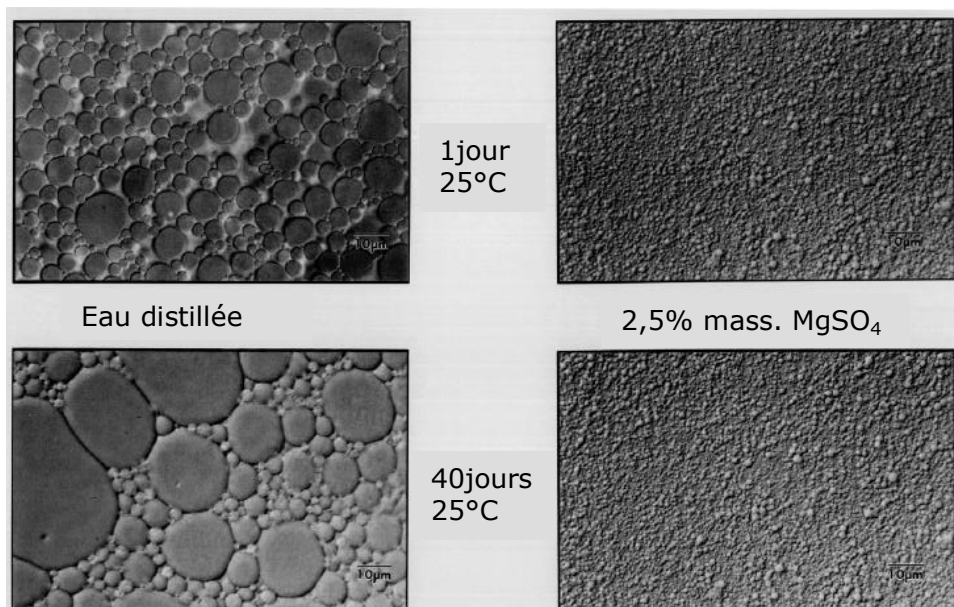


**Figure 78** : Schéma de disposition et morphologie des gouttelettes dans les émulsions monodisperses en fonction de  $\Phi_d$  (adaptation de **Mason, 1999**)

Les émulsions très concentrées ont fait l'objet de nombreuses études du point de vue de la stabilité et des propriétés viscoélastiques (**Lissant, 1966** ; **Princen, 1979** ; **Princen et al., 1980** ; **Bibette, 1992** ; **Aronson et al., 1993**). Par ailleurs, les HIPREs sont souvent comparées aux mousses du fait de leur structure alvéolaire (**Princen, 1986** ; **Princen et al., 1987** ; **Webster et al., 2001**). Ces systèmes subissent les mêmes phénomènes de destruction que les émulsions (coalescence et mûrissement d'Ostwald) diluées mais sur des échelles de temps plus courtes.

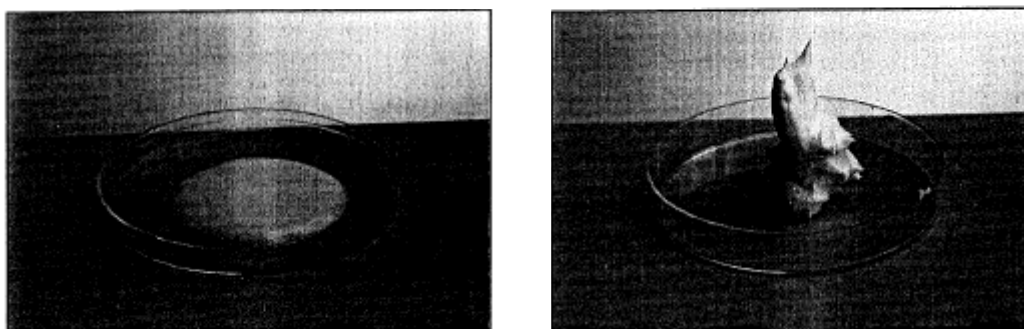
La coalescence est accélérée car les gouttes sont en contact permanent et les surfaces sont étirées. Par ailleurs, le mûrissement d'Ostwald n'est plus limité par la diffusion de matière à travers la phase continue mais par la perméabilité des films liquides qui séparent les gouttes. De ce fait le rayon moyen des gouttes évolue en  $t^{1/2}$  (et non comme  $t^{1/3}$  dans les émulsions diluées) (**Leal-Calderon et al., 2007**).

Relativement peu de travaux ont été dédiés à la destruction des émulsions de type E/H. Les travaux de **Jiao (Jiao et al., 2003)** montrent que plus la chaîne d'alcane est longue, plus le mûrissement d'Ostwald est ralenti. Ceci est dû à la baisse de solubilité de la phase aqueuse dans la phase continue huile. Comme cela a été expliqué précédemment, il est possible de limiter la coalescence ainsi que le mûrissement d'Ostwald en dissolvant un électrolyte (par ex.  $MgSO_4$  ou  $NaCl$ ) dans la phase aqueuse (**Aronson et al., 1993**). Les clichés de la Figure 79 illustrent l'influence de l'électrolyte.



**Figure 79** : Illustration de l'effet stabilisant d'un électrolyte ( $MgSO_4$ ) dans une émulsion E/H concentrée (reproduction de Aronson *et al.*, 1993)

L'addition de sel dans la phase dispersée permet également de conserver le caractère viscoélastique des émulsions très concentrées, comme le montrent les clichés de la Figure 80 (Aronson *et al.*, 1993).



**Figure 80** : Effet stabilisant du  $MgSO_4$  sur la stabilité d'une émulsion concentrée,  $\Phi_d=91\%$  (Reproduction de Aronson *et al.*, 1993)

Du point de vue rhéologique, les émulsions diluées se comportent comme des liquides visqueux tandis que les systèmes concentrés/très concentrés sont essentiellement élastiques (Mason, 1999) aux faibles déformations (régime linéaire). Les propriétés élastiques ( $G'$ ) des émulsions concentrées suivent le modèle empirique de Princen (Princen *et al.*, 1989) et sont contrôlées par la pression de Laplace des gouttes ( $G' \propto \gamma/R$ , où  $R$  est le rayon moyen des gouttes). L'élasticité reflète l'énergie stockée par les surfaces étirées.

Les systèmes qui seront employés dans notre étude sont les émulsions inverses (E/H) dodécane/monooléate de sorbitane/phase aqueuse, diluées à  $\Phi_d = 0,20$ , ou concentrées à  $\Phi_d = 0,82$ . Nous étudierons la libération d'un actif encapsulé dans les

gouttelettes de phase aqueuse vers une solution "réservoir" de NaCl avec laquelle l'émulsion sera mise en contact, par dialyse et/ou dépôt. La question est de savoir si l'actif peut être libéré ou non et si oui, selon quel mécanisme ?

## Références bibliographiques

Asakura S., Oosawa, F. "Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules", *J. Polym. Sci.*, 1958, 33, 126, 183-192

Aronson M.P., "The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions", *Langmuir*, 1989, 5, 1, 494-501

Aronson M. P., Petko M. F., "Highly concentrated w-o emulsion influence of electrolyte on stability", *J. Coll. Int. Sci.*, 1993, 159, 1, 134-149

Barnes H.A., Hutton J.F. and Walters K., "Introduction to rheology", Ed. Elsevier (1989)

Becher P., "Encyclopaedia of emulsion technology Vol. 1", Ed. Marcel Dekker (1983)

Becher P., "Encyclopaedia of emulsion technology Vol. 4", Ed. Marcel Dekker (1996)

Bibette J., Roux, D., Nallet, F., "Depletion interactions and fluid-solid equilibrium in emulsions", *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65, 19, 2470-2473

Bibette J., Roux D., Pouligny B., "Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant", *J. Phys. II France*, 1992 2, 3, 401-424

Bibette J., "Stability of thin-films in concentrated emulsions", *Langmuir*, 1992, 8, 12, 3178-3182

Davies R., Graham D. E., Vincent B., "Stability of mixtures of water/oil and brine/oil emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 1988, 126, 2, 616-621

Grace H. P., "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems", *Chem. Eng. Commun.*, 1982, 14, 3, 2252-77

Israelachvili J., "Intermolecular and surface forces", Ed. Academic Press (1991)

Jiao J., Burgess D. J., "Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 2003, 264, 2, 509-516

Kent P., Saunders B. R., "The role of added electrolyte in stabilization of inverse emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 2001, 242, 437-442

Leal-Calderon F., Gerhardi B., Espert A., Brossard F., Alard V., Tranchant J. F., Stora T., Bibette J., "Aggregation phenomena in water-in-oil emulsions", *Langmuir*, 1996, 12, 4, 872-874

Leal-Calderon F., Poulin P., "Progress in understanding emulsion metastability and surface forces", *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, 1999, 4, 223-230

Leal-Calderon F., Bibette J., Schmitt V., "Emulsion Science - Basic principles", Ed. Springer (2007)

Lissant K. J., "The geometry of High-Internal-Phase-Ratio emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 1966, 22, 462-468

Mabille C., Schmitt V., Gorria P., Leal-Calderon F., Faye V., Deminiere B., Bibette J., "Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions", *Langmuir*, 2000, 16, 2, 422-429

Mason T. G., Bibette J., Weitz D. A., "Yielding and flow of monodisperse emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 1996, 179, 2, 439-448 (a)

Mason T. G., Bibette J., "Emulsification in viscoelastic media", *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 16, 3481-3484 (b)

Mason T. G., "New fundamental concepts in emulsion rheology", 1999, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, 4, 3, 231-238

Opawale F. O., Burgess D. J., "Interfacial properties of lipophilic surfactants on water in oil emulsion stability", *J. Coll. Int. Sci.*, 1998, 197, 142-150

Pays K., Giermanska-Kahn J., Pouligny B., Bibette J., Leal-Calderon F., "Double emulsions : how does release occur ?", *Journal of Controlled Release*, 2002, 79, 193-205

Poré J., "Émulsions, micro-émulsions, émulsions multiples", Ed. ETIG (1992)

Princen H., "Highly concentrated emulsions. I- Cylindrical systems", *J. Coll. Int. Sci.*, 1979, 71, 55-66

Princen H., Aronson M. P., Moser J. C., "Highly concentrated emulsions. II- Real systems", *J. Coll. Int. Sci.*, 1980, 75, 246-270

Princen H., "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I- Theoretical", *Langmuir*, 1986, 2, 4, 519-524

Princen H., Kiss A. D., "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. II- Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column", *Langmuir*, 1987, 3, 1, 36-41

Romero Morante C., "Étude d'inhibiteurs de dépôts en émulsion inverse eau/huile : Formulation et mécanismes de rétention sur des substrats représentatifs des milieux pétroliers", thèse Chimie Physique, Besançon : Université de Franche-Comté, 2006, 237p

Rumscheidt F., Mason S. G., "Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow", *Coll. Int. Sci.*, 1961, 16, 3, 238-261

Schmitt V., Cattelet C., Leal-Calderon F., "Coarsening of alkane-in-water emulsions stabilized by nonionic poly(oxyethylene) surfactants: The role of molecular permeation and coalescence", 2004, *Langmuir*, 20, 1, 46-52

Taylor G. I., "The formation of emulsions in definable fields of flow", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1934, 146, 858, 501-523

Webster A. J., Cates M. E., "Stabilization of emulsions by trapped species", *Langmuir*, 1998, 14, 8, 2068-2079

Webster A.J., Cates M. E., "Osmotic stabilization of concentrated emulsions and foams", *Langmuir*, 2001, 17, 3, 595-608