

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**THESE DE DOCTORAT**

**SPECIALITE : CHIMIE (OPTION : GENIE CHIMIQUE)**

Présentée par :

**CHABNI Malika**

Sujet :

**ETUDE DE LA STABILITE PHYSIQUE  
DES SYSTEMES DISPENSES**

Soutenu publiquement le 08 mai 2012

Devant le jury d'examen composé de :

M. SAHMOUNE Amar ;	Professeur ;	UMMTO ;	Président
M. AHMED ZAÏD Toudert ;	Professeur ;	ENP ;	Rapporteur
M. CANSELIER Jean-Paul ;	Professeur ;	ENSIACET/INP Toulouse ;	Co-Rapporteur
M. MOULAI-MOSTEFA Nadji ;	Professeur ;	C. U. de Médéa ;	Examineur
M. MEZIANE Smail;	Maître de Conférences A ;	UMMTO ;	Examineur
M. LOUNICI Hakim ;	Professeur ;	C. U. de Bouira ;	Invité

## *Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés*

### **Résumé**

Notre projet est plus particulièrement orienté vers l'étude de la stabilité physique de deux types de dispersions : (1)- une suspension pharmaceutique de ZnO (5% en poids) stabilisée avec le polyacrylate de sodium et le dodécylsulfate de sodium comme agent viscosifiant et agent mouillant respectivement ; (2)- une émulsion Huile/Eau, très consistante (crème cosmétique), contenant 80% en poids d'huile, formulée avec des produits d'origine entièrement végétale et totalement biodégradables ; le triglycéride de l'acide caprylique (phase organique), le monolaurate de décaglycérol (tensioactif) et le saccharose (agent viscosifiant).

La formulation d'une dispersion considère, en premier lieu, les fonctions d'usage de la formule qui imposent le comportement et les propriétés physico-chimiques du produit final. Nous devrions donc trouver un compromis entre la stabilité, directement proportionnelle aux teneurs en additifs, et la nature du fluide qui ne doit pas dépasser une certaine consistance au-delà de laquelle son utilisation devient difficile.

L'évaluation de la stabilité de nos formules repose essentiellement sur des mesures échelonnées dans le temps. L'utilisation des méthodes d'investigation (rhéométrie, diffraction laser, microscopie optique, zétamétrie et la technique de la diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, ou encore le suivi des propriétés physicochimiques classiques ; pH et vitesse de sédimentation) nous a permis de quantifier les interactions entre les ingrédients et de cerner le domaine de concentration des excipients où la stabilité physique est compatible avec les applications envisagées.

**Mots clés :** Stabilité des dispersions, rhéologie, propriétés viscoélastiques, distribution de taille des particules, diffusion multiple de la lumière, suspension de ZnO, poly-(acrylate) de sodium, dodécylsulfate de sodium, émulsion concentrée triglycéride/eau, monolaurate de décaglycérol, saccharose.

---

## *Study of the physical stability of disperse systems*

### **Abstract**

The aim of the present study is the control of the physical stability of two types of dispersions: (1) - a pharmaceutical ZnO (5% wt) suspension stabilized with sodium polyacrylate as a viscosifier, and sodium dodecylsulfate as a wetting agent; (2) - a concentrated oil/water emulsion (cosmetic cream), containing 80 wt % oil, formulated with vegetable and highly biodegradable products; caprylic acid triglyceride (organic phase), decaglycerol monolaurate (surfactant), and sucrose (viscosifier).

The formulation of a dispersion considers, above all, the end-use of the formulated product which dictates the behavior and the physicochemical properties of the product. It was necessary to find a compromise between stability, which is proportional to the additives content, and the nature of the fluid which should not exceed a certain consistency beyond which its final use becomes difficult.

The physical stability of the two systems has been monitored by different methods of investigation (rheological characterization, particle size measurements with laser-light diffraction and optical microscopy, multiple light scattering analysis with the Turbiscan ags, zetametry, sedimentation tests and pH measurements). These methods enabled us to assess the interactions between the ingredients and to determine the optimal concentrations of the excipients allowing a physical stability consistent with the considered applications.

**Key words :** Dispersion stability, rheology, viscoelastic properties, particle size distribution, multiple light scattering, ZnO suspension, sodium poly-(acrylate), sodium dodecylsulfate, concentrated triglyceride-in-water emulsion, decaglycerol monolaurate, sucrose.

## *Remerciements...*

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Chimique de l'ENP d'Alger en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique-Unité Mixte de Recherche 5503 (CNRS/INP/UPS) de Toulouse, sous le financement du Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (programme « PNE » de bourses de formation et du perfectionnement à l'étranger au profit des Enseignants-Chercheurs).

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse Monsieur LOUNICI Hakim, Professeur au Centre Universitaire de Bouira, et Monsieur AHMED ZAÏD Toudert, Professeur à l'ENP, pour m'avoir confié ce travail, pour leurs encouragements, leur rigueur et pour m'avoir soutenue pour mener à bien ce projet. Je souhaiterais témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur AHMED ZAÏD, qui, malgré la distance, a toujours su être présent et motivant lorsque cela était nécessaire. Merci, encore une fois, pour tout ce que j'ai appris de vous durant ces années de thèse.

Mes chaleureux remerciements vont également au Docteur Joël BERTRAND qui m'a accueillie au sein de son laboratoire, et au Professeur Jean-Paul CANSÉLIER pour avoir accepté de diriger ma thèse, et pour l'avoir fait avec autant d'enthousiasme, d'intérêt et de disponibilité, et pour ses conseils scientifiques lors de l'interprétation de nos résultats ; la deuxième partie du travail expérimental lui est due. Je tiens à lui adresser un merci tout particulier pour avoir accepté de siéger au jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier Monsieur SAHMOUNE Amar, Professeur à l'Université Mouloud MAMMÉRI de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Que Monsieur MOULAI-MOSTEFA Nadji, Professeur au Centre Universitaire de Médéa, reçoive toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger et de critiquer ce travail de thèse.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur MEZIANE Smaïl, Maître de Conférences à l'Université Mouloud MAMMÉRI de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'être examinateur de ce manuscrit.

Que Madame Martine POUX, Madame Catherine XUEREB, tous les membres de l'équipe Procédés d'Agitation et Mélange ainsi que l'ensemble du personnel du laboratoire LGC, avec qui j'ai été amenée à travailler, soient chaleureusement remerciés.

Un grand merci à Monsieur David ISRAËL, Ingénieur à la société TA Instruments, pour ses réponses précieuses à mes questions de rhéologie.

Je vaudrais également remercier mes ami(e)s, en particulier Djamila TEFFAHI, Madame Christiane CANSELIER et tous les membres du groupe *CAMINEM*... Vous m'avez rendu agréable mon séjour à Toulouse, les randonnées avec vous me manqueront certainement !

Un grand merci à ma famille qui m'a soutenue avec une confiance sans limite tout au long de ces années d'étude.

*A ma mère*

## *Chapitre I*

- Figure I.1:** Représentation schématique de la chute du potentiel de surface  $\Psi_x$  et de la contraction de la double couche électrique diffuse, dues à une augmentation de la force ionique [Luckham et Rossi (1999)]. 14
- Figure I.2:** Schématisation de la structure-multicouches d'une interface eau-particule solide. Double couche électrique et évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [Güven et Pollastro (1992) ; Li *et al.* (2003)]. 15
- Figure I.3:** (a) Energie d'interaction totale en fonction de la distance interparticulaire [Luckham et Rossi (1999)]. (b) Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculé (B) et coagulé (C) [Yang *et al.* (1997)]. 18
- Figure I.4:** Relation entre la taille des particules et l'épaisseur de la couche électrique conduisant au calcul du potentiel zêta. (a) Modèle correspondant à l'équation de Von Smoluchowski. (b) Modèle correspondant à l'équation de Hückel. 23
- Figure I.5:** Influence du pH du milieu sur le potentiel zêta. 24
- Figure I.6:** Influence de la concentration en électrolyte sur le potentiel zêta. 24

## *Chapitre II*

- Figure II.1:** Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement ( $c^*$ ) séparant les domaines dilués ( $c < c^*$ ) et semi-dilués ( $c > c^*$ ) [De Gennes (1979)]. 27
- Figure II.2:** Formation d'un gel réversible (gel physique) par transition pelote/globule du polymère adaptatif puis par agrégation de ces parties hydrophobes [Noel (2009)]. 28
- Figure II.3:** Polyacides sensible au pH : (a) acide polyacrylique, (b) acide polyméthacrylique, (c) acide poly-(éthyl-2-acrylique), (d) acide poly-(propyl-2-acrylique) [Noel (2009)]. 29
- Figure II.4:** Molécule d'un polymère Carbopol : (a) non neutralisé (état enroulé), (b) neutralisé (effet épaississant). 30
- Figure II.5:** (a) Molécules d'un tensioactif dispersées, (b) Micelle sphérique, (c) Micelle cylindrique ( $l$  est de l'ordre de quelques nanomètres ;  $L$  peut atteindre plusieurs micromètres [Drappier (2004)]. 34
- Figure II.6:** Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif [Nogueira Duarte (2005)]. 34
- Figure II.7:** Définition de la concentration  $C^*$  au delà de laquelle les micelles sont enchevêtrées (exemple d'une micelle géante enchevêtrée) [Drappier (2004)]. 35

<b>Figure II.8:</b> Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.	37
<b>Figure II.9:</b> Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non-ionique.	37
<b>Figure II.10:</b> Formule de la molécule de dodécylsulfate de sodium (SDS) [Safouane (2003)].	38
<b>Figure II.11:</b> Structure chimique des esters d'acides gras et de polyglycérol (PGFA).	39
<b>Figure II.12:</b> Mécanismes de déstabilisation des suspensions.	45
<b>Figure II.13:</b> Adsorption et pontage à l'aide de polymères.	46
<b>Figure II.14:</b> Sédimentation des dispersions : (a) dispersion défloculée, (b) dispersion floculée.	47
<b>Figure II.15:</b> Schéma de principe de la répulsion stérique des particules de ciment en présence de polycarboxylates avec des chaînes latérales de type poly(oxyde d'éthylène) [Noel (2009)].	48
<b>Figure II.16:</b> Interaction entre deux particules ionisées [Cabane (2003)].	49
<b>Figure II.17:</b> Images au microscope optique d'une : (a) émulsion primaire, (b) émulsion après cisaillement (après homogénéisation) [Leal-Calderon <i>et al.</i> (2007)].	53
<b>Figure II.18:</b> (a) émulsion huile dans eau (H/E), (b) émulsion eau dans huile (E/H).	56
<b>Figure II.19:</b> Mécanismes de déstabilisation des émulsions.	61
<b>Figure II.20:</b> Energie d'adhésion (par unité de surface de contact) entre deux particules immergées dans une phase continue [Brochette (1999)].	63
<b>Figure II.21:</b> Flocculation par déplétion, induite par la présence de petites entités (micelles de tensioactifs, pelotes polymériques) dans la phase continue [Brochette (1999)].	63
<b>Figure II.22:</b> Représentation d'interfaces eau/huile dans les deux cas où le tensioactif adsorbé à l'interface est : (a) non-ionique, conduisant à une répulsion stérique, (b) ionique, d'où une répulsion électrostatique.	68

### **Chapitre III**

<b>Figure III.1:</b> Mouvement laminaire de cisaillement plan [Couarraze et Grossiord (2000)].	74
<b>Figure III.2:</b> Lois de comportement élémentaires.	79
<b>Figure III.3:</b> Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents types d'écoulement.	79
<b>Figure III.4:</b> Cisaillement et écoulement des corps rhéofluidifiants.	80
<b>Figure III.5:</b> Rhéogrammes d'un corps fluidifiant ( $n < 1$ ) en coordonnées log-log : Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement.	81

<b>Figure III.6:</b> Courbes d'écoulement des fluides non newtoniens dépendant du temps : (a) contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement, (b) viscosité en fonction du temps d'application d'une déformation donnée [Mingzhao (2005)].	86
<b>Figure III.7:</b> Essai de fluage (contrainte imposée) suivi de recouvrance pour : (a) solide élastique, (b) fluide newtonien, (c) matériau viscoélastique.	87
<b>Figure III.8:</b> Représentation de la déformation et de la contrainte en mode oscillatoire : (a) solide élastique idéal, (b) fluide visqueux idéal, (c) matériau viscoélastique.	90
<b>Figure III.9:</b> Détermination du domaine de viscoélasticité linéaire (DVEL).	93

## **Chapitre IV**

<b>Figure IV.1:</b> Schéma de fonctionnement du granulomètre laser.	96
<b>Figure IV.2:</b> Simulation « Monte Carlo » d'un rayon lumineux traversant la cellule.	98
<b>Figure IV.3:</b> Exemple d'évolution de la transmission avec le diamètre des particules.	99
<b>Figure IV.4:</b> Evolution de la transmission avec la fraction volumique.	100
<b>Figure IV.5:</b> Tache de lumière rétrodiffusée.	100
<b>Figure IV.6:</b> Exemple d'évolution de la rétrodiffusion avec le diamètre des particules.	101
<b>Figure IV.7:</b> Exemple d'évolution de la rétrodiffusion avec la fraction volumique.	102
<b>Figure IV.8:</b> Exemple d'évolution de la transmission (rouge) et de la rétrodiffusion (bleu) avec la fraction volumique.	103
<b>Figure IV.9:</b> Principe de Mesure du Turbiscan.	104
<b>Figure IV.10:</b> Ecran à la fin de l'acquisition [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	106
<b>Figure IV.11:</b> Qualité du ménisque : (a) bon ménisque, (b) mauvais ménisque [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	107
<b>Figure IV.12:</b> Exemple de profils de rétrodiffusion d'une suspension qui sédimente : (a) en mode « sans référence », (b) en mode « référence » [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	107
<b>Figure IV.13:</b> (a) profils en transmission (haut) et en rétrodiffusion (bas) avec déplacement du ménisque, (b) changement de profil de référence [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	108
<b>Figure IV.14:</b> Profils de rétrodiffusion en « référence » d'un crémage [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	109

<b>Figure IV.15:</b> Profils de rétrodiffusion montrant le phénomène de <i>diffusion dépendante</i> : (a) en mode « <i>sans référence</i> », (b) en mode « <i>référence</i> » [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	109
<b>Figure IV.16:</b> Profils de rétrodiffusion en mode « <i>référence</i> » d'une suspension qui sédimente [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	110
<b>Figure IV.17:</b> Profils de rétrodiffusion en mode « <i>référence</i> » d'une émulsion qui coalesce [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	111
<b>Figure IV.18:</b> Profils de rétrodiffusion en mode « <i>sans référence</i> » durant un phénomène de floculation [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].	111
<b>Figure IV.19:</b> Exemples de profils de rétrodiffusion en mode « <i>référence</i> »: (a) une émulsion huile/eau qui coalesce et crème, (b) une émulsion eau/huile qui coalesce et sédimente [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation) ; Mengual <i>et al.</i> (1999)].	119
<b>Tableau IV.1:</b> Variations de l'intensité rétrodiffusée et phénomènes d'instabilité.	105

## **Chapitre V**

<b>Figure V.1:</b> (a) Image du rhéomètre AR2000 (TA Instruments), (b) Géométrie Cône-Plan.	115
<b>Figure V.2:</b> Image du Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).	117
<b>Figure V.3:</b> Image du microscope optique Morpho G3 (Malvern Instruments).	118
<b>Figure V.4:</b> Image du Turbiscan ags (Formulaction, France).	120
<b>Figure V.5:</b> Image du ZetaNano Z (Malvern Instruments).	121

## **Chapitre VI**

<b>Figure VI.1:</b> (a) Cuve cylindrique à double paroi. (b) Turbine de Rushton. (c) Profils des écoulements générés par une turbine Rushton dans une cuve cylindrique avec quatre chicanes.	125
<b>Figure VI.2:</b> Evolution du pH des différentes formules au cours du temps.	126
<b>Figure VI.3:</b> Profils du balayage en déformation ( <i>train sweep</i> ) pour les différentes solutions de polyacrylate de sodium : (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ et $G''$ ).	129
<b>Figure VI.4:</b> Profils du balayage en déformation ( <i>strain sweep</i> ) : détermination du DVEL pour les différentes formules.	131
<b>Figure VI.5:</b> Profils du balayage en déformation ( <i>strain sweep</i> ) : détermination des propriétés viscoélastiques ( $G'$ et $G''$ ) pour les différentes formules.	133

<b>Figure VI.6:</b> Angle de phase en fonction du taux de déformation pour les différentes formules.	135
<b>Figure VI.7:</b> Profils du balayage en fréquence ( <i>frequency sweep</i> ) pour les différentes formules.	137
<b>Figure VI.8:</b> Profils du « <i>time sweep</i> » pour les différentes formules.	139
<b>Figure VI.9:</b> Courbes d'écoulement des solutions de polyacrylate de sodium durant la première semaine de stockage, en échelle linéaire : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.	142
<b>Figure VI.10:</b> Courbes d'écoulement des solutions de polyacrylate de sodium durant la première semaine de stockage, en échelle logarithmique : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.	143
<b>Figure VI.11:</b> Courbes d'écoulement des différentes formules durant la première semaine de stockage, en échelle linéaire : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.	145
<b>Figure VI.12:</b> Courbes d'écoulement des différentes formules durant la première semaine de stockage, en échelle logarithmique : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.	146
<b>Figure VI.13:</b> Evolution des courbes d'écoulement, au cours du temps, pour la formule F3 et pour la solution de polymère à 0,6%, en échelle logarithmique : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.	148
<b>Figure VI.14:</b> Evolution de la viscosité des différentes formules, durant 5 semaines, pour des vitesses de cisaillement situées après le DVEL : (a) $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , (b) $1 \text{ s}^{-1}$ .	149
<b>Figure VI.15:</b> Distribution de taille des particules, à la première semaine de stockage, pour la poudre de ZnO, la suspension de base (5% de ZnO) et pour les différentes formules (a). Effet de la teneur en PAA (b) et en SDS (c) sur la taille des particules.	150
<b>Figure VI.16:</b> Distribution finale de taille des particules pour les différentes formules (a) et évolution des courbes granulométriques, en fonction du temps, pour F3 (b) et F6 (c).	152
<b>Figure VI.17:</b> Evolution du diamètre de Sauter $d_{32}$ au cours du temps.	153
<b>Figure VI.18:</b> (a) à (i) Profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, réalisés au moyen du Turbiscan ags, pour les différentes formules.	155
<b>Figure VI.19:</b> (a) à (i) Evolution des phénomènes de déstabilisation au cours du temps, à deux semaines d'intervalle, pour les différentes formules.	157
<b>Figure VI.20:</b> Comparaisons des profils de rétrodiffusion des différentes formules.	158

<b>Figure VI.21:</b> (a) Distributions du potentiel zêta pour la formule F3, (b) évolution du potentiel zêta, dans le temps, pour les différentes formules (résultats en valeur absolue).	160
<b>Figure VI.22:</b> (a) Evolution du taux de clarification des différentes formules au cours du temps, (b) Image montrant l'aspect physique de la suspension de base (5% de ZnO) et des différentes formules après 8 semaines de stockage.	162
<b>Tableau VI.1:</b> Ingrédients utilisés et leurs rôles dans les suspensions d'oxyde de zinc.	123
<b>Tableau VI.2:</b> Matrice d'expérimentation.	124
<b>Chapitre VII</b>	
<b>Figure VII.1:</b> Structures chimiques : (a) triglycéride de l'acide caprylique, (b) monolaurate de décaglycérol (DGML) et (c) saccharose (Suc).	166
<b>Figure VII.2:</b> Dispositif expérimental utilisé : Cuve cylindrique à double paroi, munie de quatre chicanes, agitée avec une turbine de Rushton.	167
<b>Figure VII.3:</b> Distribution de taille des gouttes des émulsions préparées avec les trois tensioactifs : (a) 500 rpm et (b) 1000 rpm.	168
<b>Figure VII.4:</b> Effet de la vitesse d'agitation sur les distributions de taille des gouttes pour les émulsions préparées avec le DGML.	169
<b>Figure VII.5:</b> Effet du temps d'agitation (A (10 min), B (15 min), C (20 min), D (25 min) et E (30 min)) sur : (a) les distributions granulométriques, (b) le diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ).	170
<b>Figure VII.6:</b> Profils du balayage en déformation des prises d'échantillons, réalisées à différents stades de l'émulsification, (A (10 min), B (15 min), C (20 min), D (25 min) et E (30 min)) : comparaison des propriétés viscoélastiques de notre formule à celles d'une crème commerciale.	171
<b>Figure VII.7:</b> Profils du balayage en déformation ( <i>strain sweep</i> ) des formules sans saccharose (effet du DGML) : (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ , $G''$ et $\delta$ ).	176
<b>Figure VII.8:</b> Effet du DGML sur les profils du balayage en déformation ( <i>strain sweep</i> ) : (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ , $G''$ et $\delta$ ).	177
<b>Figure VII.9:</b> Effet du saccharose sur les profils du balayage en déformation ( <i>strain sweep</i> ) (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ , $G''$ et $\delta$ ).	178
<b>Figure VII.10:</b> Variation de la déformation critique (fin du DVEL) pour les différentes formules : (a) effet de la teneur en DGML, (b) effet de la teneur en saccharose.	179

<b>Figure VII.11:</b> Variation du % de déformation correspondant au croisement des modules dynamiques : (a) effet de la teneur en DGML, (b) effet de la teneur en saccharose.	182
<b>Figure VII.12:</b> Profils du balayage en fréquence ( <i>frequency sweep</i> ) des formules sans saccharose (effet du DGML).	184
<b>Figure VII.13:</b> Effet du DGML sur les profils du balayage en fréquence ( <i>frequency sweep</i> ) : formules à 4,5% de saccharose.	184
<b>Figure VII.14:</b> Effet du saccharose sur les profils du balayage en fréquence ( <i>frequency sweep</i> ) : formules à 7% de DGML.	185
<b>Figure VII.15:</b> Profils du balayage en fonction du temps ( <i>time sweep</i> ) des formules sans saccharose (effet du DGML).	186
<b>Figure VII.16:</b> Effet du DGML sur les profils du balayage en fonction du temps ( <i>time sweep</i> ) : formules à 4,5% de saccharose.	187
<b>Figure VII.17:</b> Effet du saccharose sur les profils du balayage en fonction du temps, ( <i>time sweep</i> ) : formules à 7% de DGML.	187
<b>Figure VII.18:</b> Courbes d'écoulement des formules sans saccharose (effet du DGML) avec application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	189
<b>Figure VII.19:</b> Effet du DGML sur les courbes d'écoulement des formules à 4,5% de saccharose. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	190
<b>Figure VII.20:</b> Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement des formules à 7% de DGML. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	191
<b>Figure VII.21:</b> Variation de l'indice d'écoulement, donné par le modèle de Herschel-Bulkley, pour les différentes formules : (a) effet de la teneur en DGML, (b) effet de la teneur en saccharose.	194
<b>Figure VII.23:</b> Effet du DGML sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge pour les formules à 4,5% de saccharose.	196
<b>Figure VII.24:</b> Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge pour les formules à 7% de DGML.	197
<b>Figure VII.25:</b> Evolution des distributions granulométriques pour les émulsions sans saccharose (effet du DGML).	198
<b>Figure VII.26:</b> Images au microscope optique Morpho G3 montrant la taille des gouttes pour les émulsions sans saccharose (effet du DGML).	199
<b>Figure VII.27:</b> Effet du DGML sur les distributions granulométriques des formules à 4,5% de saccharose.	200

<b>Figure VII.28:</b> Images au microscope optique Morpho G3 montrant l'effet du DGML sur la taille des gouttes des formules à 4,5% de saccharose.	201
<b>Figure VII.29:</b> Effet du saccharose sur les distributions granulométriques des formules à 7% de DGML.	202
<b>Figure VII.30:</b> Images au microscope optique Morpho G3 montrant l'effet du saccharose sur la taille des gouttes des formules à 7% de DGML.	203
<b>Figure VII.31:</b> Evolution des courbes d'écoulement, en fonction du temps de stockage, des émulsions les plus fines (rhéogrammes réalisés à 10 jours d'intervalle).	206
<b>Figure VII.32:</b> Evolution des distributions granulométriques, en fonction du temps de stockage, des émulsions les plus fines (courbes réalisées à une semaine d'intervalle).	208
<b>Figure VII.33:</b> Evolution du diamètre de Sauter $d_{32}$ , en fonction du temps de stockage, pour les différentes formules.	210
<b>Figure VII.34:</b> Evolution des profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, réalisés au moyen du Turbiscan ags, pour quelques formules.	211
<b>Figure VII.35:</b> L'aspect gel induit par l'ajout du saccharose.	215
<b>Tableau VII.3(a):</b> Niveaux en additifs (DGML et saccharose).	173
<b>Tableau VII.3(b):</b> Matrice d'expérimentation.	173
<b>Tableau VII.2 :</b> Caractéristiques physiques des PGFA et leurs domaines d'application.	167
<b>Tableau VII.1 :</b> Propriétés du triglycéride de l'acide caprylique (Myritol 318) à 20 °C.	165

### **Annexes**

<b>Figure A.1:</b> Courbes d'écoulement des solutions de dodécylsulfate de sodium, en échelle logarithmique : (a) variation de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, (b) application d'un modèle mathématique (modèle de Newton).	231
<b>Figure B.1:</b> Effet du DGML sur les profils du « <i>strain sweep</i> » : (a1) et (a2) Détermination du DVEL, (b1) et (b2) Propriétés viscoélastiques ( $G'$ , $G''$ et $\delta$ ).	232
<b>Figure B.2:</b> Effet du saccharose sur les profils du « <i>strain sweep</i> » : (a1) et (a2) Détermination du DVEL, (b1) et (b2) Propriétés viscoélastiques ( $G'$ , $G''$ et $\delta$ ).	233
<b>Figure B.3:</b> Effet du DGML sur les profils du « <i>frequency sweep</i> »: (a) formules à 2% de saccharose et (b) formules à 7% de saccharose.	234
<b>Figure B.4:</b> Effet du saccharose sur les profils du « <i>frequency sweep</i> » : (a) formules à 4% de DGML et (b) formules à 10% de DGML.	235

<b>Figure B.5:</b> Effet du DGML sur les profils du « <i>time sweep</i> »: (a) formules à 2% de saccharose et (b) formules à 7% de saccharose.	236
<b>Figure B.6:</b> Effet du saccharose sur les profils du « <i>time sweep</i> » : (a) formules à 4% de DGML et (b) formules à 10% de DGML.	237
<b>Figure B.7:</b> Courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules sans saccharose (effet du DGML) avec application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	238
<b>Figure B.8:</b> Effet du DGML sur les courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules à 4,5% de saccharose. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	238
<b>Figure B.9:</b> Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules à 7% de DGML. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	239
<b>Figure B.10:</b> Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules à 4% de DGML. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.	239
<b>Figure B.11:</b> Effet du DGML sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge, en échelle linéaire, des formules à 4,5% de saccharose.	240
<b>Figure B.12:</b> Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge, en échelle linéaire, des formules à 7% de DGML.	241
<b>Figure C.1:</b> Effet du DGML sur les distributions granulométriques : (a) formules à 2% de saccharose et (b) formules à 7% de saccharose.	242
<b>Figure C.2:</b> Effet du saccharose sur les distributions granulométriques : (a) formules à 4% de DGML et (b) formules à 10% de DGML.	243
<b>Figure C.3:</b> Evolution des distributions granulométriques, en fonction du temps de stockage, de la formule F3 (80%O-4%DGML-7%Suc).	244
<b>Figure D.1:</b> Evolution des profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, réalisés au moyen du Turbiscan ags, en mode « <i>référence</i> ».	245
<b>Tableau E.1:</b> Evolution du pH des différentes suspensions au cours du temps.	246
<b>Tableau E.2:</b> Evolution du pH des différentes émulsions au cours du temps.	246
<b>Tableau E. 3:</b> Grandeurs viscoélastiques des différentes émulsions.	247
<b>Tableau E.4:</b> Données du modèle Hershel-Bulkley, pour les différentes émulsions: Consistance (b) et indice d'écoulement (c).	247
<b>Tableau E.5:</b> Evolution du diamètre de Sauter, au cours du temps, pour les différentes émulsions.	248

- $m$ : masse de la particule [kg]  
 $r$ : rayon de la particule [m]  
 $d$ : diamètre de la particule [m]  
 $H$ : distance entre les deux particules [m]  
 $\rho_p$ : masse volumique de la particule [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  
 $v$ : vitesse de la particule [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]  
 $t$ : temps [s]  
 $T$ : température du milieu [K]  
 $g$ : accélération due à la pesanteur due à la pesanteur terrestre [ $g = 9,807 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ]  
 $k_B$ : constante de Boltzmann [ $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ]  
 $e$ : charge de l'électron ( $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )  
 $N_A$ : nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )  
 $Re_p$ : nombre de Reynolds particulaire (nombre adimensionnel)  
 $Re$ : nombre adimensionnel de Reynolds  
 $\rho$ : masse volumique du fluide [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]  
 $V$ : volume de la cuve dans laquelle se fait l'écoulement [ $\text{m}^3$ ]  
 $D$ : diamètre du mobile d'agitation [m]  
 $N$ : vitesse du mobile d'agitation [ $\text{s}^{-1}$ ]  
 $N_p$ : nombre de puissance  
 $N_{qp}$ : nombre de pompage  
 $P$ : puissance dissipée [W]  
 $Q_c$ : débit de circulation de l'agitateur [ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ]  
 $G$ : gradient de vitesse moyen [ $\text{s}^{-1}$ ]  
 $V_A$ : énergie d'attraction de Van der Waals entre deux particules [J]  
 $V_R$ : énergie de répulsion électrostatique [J]  
 $V_T$ : somme des potentiels répulsif et attractif (potentiel total) [J]  
 $H_{A12}$ : constante de Hamaker relative aux particules 1 et 2 [J]  
 $F_I$ : force ionique du milieu [mol/L]  
 $C_i$ : concentration en ions  $i$  [mol/L]  
 $z_i$ : nombre de charge de ces ions  
 $\Psi$ : potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule ( $x$ ) [mV]  
 $\Psi_0$ : potentiel de la surface chargée [mV]  
 $\zeta$ : potentiel zêta [mV]

$\kappa$  : paramètre de Debye-Huckel ( $1/\kappa$  représente l'épaisseur de la double couche ; portée des forces électrostatiques)

$\alpha$  : énergie de surface [ $\text{J.m}^{-2}$ ]

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$ )

$\varepsilon_r$  : permittivité relative ou constante diélectrique relative du milieu ( $\varepsilon_r$  (eau)  $\approx 78,5$  à  $20^\circ\text{C}$ )

$\mu$  : mobilité électrophorétique [ $\text{microns.cm/volt.sec}$ ]

$c^*$  : concentration critique de recouvrement du polymère (concentration de recouvrement géométrique) [ $\text{mol/L}$ ]

$C^*$  : concentration critique du tensioactif [ $\text{mol/L}$ ]

$CMC$  : concentration micellaire critique [ $\text{mol/L}$ ]

$CCA$  : concentration critique d'agrégation [ $\text{mol/L}$ ]

HLB : balance hydrophile lipophile

HLBR : balance hydrophile lipophile requise

HLD : différence hydrophile lipophile

PIT : température d'inversion de phase

$\gamma$  : tension interfaciale [ $\text{N.m}^{-1}$ ]

$R$  : constante molaire des gaz [ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$V_m$  : volume molaire de la phase dispersée [ $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ]

$\lambda$  : coefficient de diffusion [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$S$  : solubilité de la phase dispersée dans le milieu continu [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]

$\tau$  : contrainte de cisaillement [ $\text{Pa}$ ]

$\tau_0$  : contrainte seuil (seuil d'écoulement) [ $\text{Pa}$ ]

$\gamma$  : déformation de cisaillement

$\dot{\gamma}$  : vitesse (taux) de cisaillement (gradient de vitesse) [ $\text{s}^{-1}$ ]

$\nu$  : viscosité cinématique du fluide [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$\eta$  : viscosité dynamique du fluide [ $\text{Pa.s}$ ]

$\eta_0$  : viscosité à cisaillement nulle [ $\text{Pa.s}$ ]

$\eta_\infty$  : viscosité à cisaillement infini [ $\text{Pa.s}$ ]

$\eta_c$  : viscosité dynamique de la phase continue [ $\text{Pa.s}$ ]

$\eta_{sol}$  : viscosité du solvant (eau) [ $\text{Pa.s}$ ]

$\eta_r$  : viscosité relative (sans dimension)

$\beta$  : viscosité plastique (équation de Casson) [ $\text{Pa.s}$ ]

$K$  : consistance du fluide (équation de Herschel-Bulkley) [ $\text{Pa.s}$ ]

$n$  : indice d'écoulement ou de fluidité

$\theta$  : angle formé par le plan et la génératrice du cône (dans une géométrie cône/plan) [°]

$R$  : rayon du cône [m]

$\omega$  : vitesse de rotation du cône ou du plateau [rad. s<sup>-1</sup>]

$\omega$  : fréquence d'oscillation [Hz]

$G^*$  : module d'élasticité complexe (module de cisaillement ou de rigidité) [Pa]

$G'$  : module élastique (de stockage ou de conservation) [Pa]

$G''$  : module visqueux (de perte) [Pa]

$\delta$  : angle de phase (ou angle de perte) [°]

$d_{1,0}$  : diamètre moyen en nombre [μm]

$d_{2,0}$  : diamètre moyen quadratique [μm]

$d_{3,0}$  : diamètre moyen cubique [μm]

$d_{4,3}$  : diamètre moyen en masse ou volumique [μm]

$d_{3,2}$  : diamètre moyen surfacique ou diamètre de Sauter [μm]

$l$  : le libre parcours moyen des photons

$l^*$  : le libre parcours de transport

$T$  : flux transmis [%]

$R$  : flux rétrodiffusé [%]

$\phi$  : fraction volumique de la phase dispersée (taux de rétention)

$V_D$  : volumes de la phase dispersée

$V_C$  : volume de la phase continue

$\phi_c$  : fraction volumique critique

$\phi_s$  : fraction volumique de saturation

## LEXIQUE ANGLAIS-FRANÇAIS (Techniques expérimentales)

Shear stress: contrainte de cisaillement

Oscillation stress: contrainte d'oscillation

Shear strain: déformation de cisaillement

Shear rate: vitesse de cisaillement (ou gradient de vitesse de cisaillement)

Viscosity: viscosité

Yield stress: contrainte seuil

Yield strain: déformation seuil (ou déformation critique)

Shear thinning fluids: fluides rhéofluidifiants

Shear thickening fluids: fluides rhéoépaississants (ou dilatants)

thixotropic fluids: fluides thixotropes

Rheopectic fluids: fluides rhéopexes (ou antithixotropes)

Study state flow: test d'écoulement par palier

Peak hold: palier de cisaillement

Strain sweep: balayage en déformation

Frequency sweep: balayage en fréquence

Time sweep: balayage en fonction du temps

Phase angle: angle de phase

Standard operating procedure: procédure de mesure standardisée

Backscattering: flux lumineux rétrodiffusé

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Les interactions dans les milieux dispersés .....</b>	<b>6</b>
I.1. Les forces dans les milieux dispersés .....	6
I.1.1. Les forces diffusionnelles et hydrodynamiques .....	6
<i>I.1.1.1. Le mouvement brownien (particulièrement dans les suspensions colloïdales) .....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.1.2. Les forces hydrodynamiques .....</i>	<i>7</i>
I.1.2. Les forces interparticulaires .....	9
<i>I.1.2.1. Les forces DLVO .....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.2.2. Les forces non DLVO .....</i>	<i>19</i>
I.2. Potentiel zêta et stabilité des dispersions .....	21
<b>Chapitre II : Physico-chimie des dispersions : Bases théoriques.....</b>	<b>26</b>
II.1. Physico-chimie des polymères et des tensioactifs .....	26
II.1.1. Les polymères.....	26
II.1.2. Les tensioactifs (Surfactants) .....	31
<i>II.1.2.1. Classification .....</i>	<i>31</i>
<i>II.1.2.2. Propriétés .....</i>	<i>32</i>
<i>II.1.2.2. Solubilité.....</i>	<i>36</i>
II.1.3. Système eau-(acide polyacrylique/dodécylsulfate de sodium) .....	40
II.2. Généralités sur les dispersions solide-liquide .....	42
II.2.2. Stratégie de formulation des suspensions .....	42
II.2.3. Physico-chimie des suspensions.....	43
<i>II.2.3.1. Stabilité.....</i>	<i>43</i>
<i>II.2.3.2. Phénomènes de déstabilisation des suspensions.....</i>	<i>44</i>
<i>II.2.3.3. Techniques de stabilisation des suspensions .....</i>	<i>48</i>
II.3. Généralités sur les dispersions liquide-liquide (émulsions).....	49
II.3.1. Emulsions complexes .....	50
II.3.2. Stratégies de formulation des émulsions (émulsification) .....	53
<i>II.3.2.1. Matériel et méthodes .....</i>	<i>53</i>

II.3.2.2. <i>Choix des constituants</i> .....	55
II.3.2.3. <i>Méthode HLB</i> .....	56
II.3.3. Physico-chimie des émulsions .....	59
II.3.3.1. <i>Stabilité</i> .....	59
II.3.3.2. <i>Phénomènes de déstabilisation des émulsions</i> .....	60
II.3.3.3. <i>Facteurs de déstabilisation</i> .....	66
II.3.3.4. <i>Techniques de stabilisation des émulsions</i> .....	67
II.3.5. Caractérisation des émulsions .....	69
II.3.5.1. <i>Sens de l'émulsion (type d'émulsion)</i> .....	69
II.3.5.2. <i>Concentration en phase dispersée</i> .....	70
II.3.5.3. <i>Propriétés organoleptiques et protection microbiologique</i> .....	71
<b>Chapitre III : Principes et notions fondamentales de caractérisation rhéologique des dispersions .....</b>	<b>72</b>
III.1. Etude en régime permanent : Concepts et grandeurs fondamentales de la rhéologie.....	73
III.1.1. Contrainte, déformation et vitesse de cisaillement.....	73
III.1.2. Viscosité .....	75
III.1.2.1. <i>Coefficients de viscosité</i> .....	75
III.1.2.2. <i>Viscosité des dispersions</i> .....	76
III.2. Classification des fluides selon leurs comportements rhéologiques .....	77
III.2.1. Les fluides newtoniens .....	78
III.2.2. Les fluides non newtoniens.....	78
III.2.2.1. <i>Les fluides non newtoniens indépendants du temps d'application de la déformation (ou de la contrainte)</i> .....	80
III.2.2.2. <i>Les fluides non newtoniens dépendants du temps d'application de la déformation (ou de la contrainte)</i> .....	85
III.4. Viscoélasticité .....	86
III.4.1. Fonctions de fluage et de relaxation.....	86
III.4.2. Etude en régime dynamique (mode oscillatoire) .....	89
III.5. Techniques de mesures rhéologiques.....	93

## **Chapitre IV : Techniques optiques de caractérisation des dispersions.....94**

IV.1. Caractérisation de la taille des particules en suspension.....	94
IV.1.1. La diffraction simple de la lumière .....	95
IV.1.2. La microscopie optique .....	97
IV.1.3. La spectroscopie acoustique (atténuation ultrasonore) .....	97
IV.2. La diffusion multiple de la lumière.....	98
IV.2.1. Théorie de la transmission.....	98
IV.2.2. Théorie de la rétrodiffusion .....	100
IV.2.3. Caractérisation au Turbiscan .....	103
IV.2.3.1. Principe de Mesure .....	103
IV.2.3.2. Suivi et identification des instabilités à l'aide du Turbiscan.....	104

## **Chapitre V : Appareillages pour la caractérisation des dispersions.....114**

V.1. pH.....	114
V.2. Caractérisation rhéologique .....	114
V.3. Taille des particules en suspension.....	116
V.3.1. La diffraction laser .....	116
V.3.2. Examen au microscope optique .....	117
V.3.3. La spectroscopie acoustique .....	119
V.4. Analyse au Turbiscan ags.....	119
V.5. Mesures de potentiel zêta .....	120
V.6. Mesures du taux de sédimentation/clarification.....	121

## **Chapitre VI : Evaluation de la stabilité physique des suspensions d'oxyde de zinc contenant du dodécylsulfate de sodium et du polyacrylate de sodium .....**

**..... 122**

VI.1. Introduction .....	122
VI.2. Préparation des suspensions (formulation)/Démarche et méthodologie ...	123
VI.3. Evaluation de la stabilité physique des suspensions : Résultats et interprétations.....	125

VI.3.1. Mesures de pH .....	125
VI.3.2. Etude rhéologique .....	127
<i>VI.3.2.1. Rhéometrie dynamique</i> .....	127
<i>VI.3.2.2. Essais en écoulement</i> .....	141
VI.3.3. Taille des particules en suspension : Diffraction laser .....	149
VI.3.4. Diffusion multiple de la lumière: Analyse au Turbiscan ags .....	154
VI.3.5. Mesures de potentiel zêta ( $\zeta$ ) .....	160
VI.3.6. Sédimentation/Clarification.....	161
VI.4. Conclusion .....	163
<b>Chapitre VII : Effets du saccharose sur l'émulsification du triglycéride de l'acide caprylique avec le monolaurate de décaglycérol .....</b>	<b>165</b>
VII.1. Introduction.....	165
VII.2. Préparation des émulsions / Démarche et méthodologie.....	166
VII.3. Evaluation de la stabilité physique des formules .....	174
VII.3.1. Etude rhéologique .....	174
<i>VII.3.1.1. Rhéometrie dynamique</i> .....	175
<i>VII.3.1.2. Essais en écoulement/Modèle rhéologique</i> .....	188
VII.3.2. Taille des gouttes (diffraction laser/microscopie optique).....	198
VII.3.3. Evaluation de la stabilité physique des émulsions au cours du temps.....	205
<i>VII.3.3.1. Evolution de la taille des gouttes et de la viscosité</i> .....	205
<i>VII.3.3.2. Evolution des profils de rétrodiffusion de la lumière : Diffusion multiple de la lumière</i> .....	210
VII.4. Conclusion.....	213
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>216</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>222</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>231</b>



## **INTRODUCTION GENERALE**

On appelle matériaux dispersés tous les systèmes formés de petits domaines d'une phase, dispersés dans une autre phase. Ces phases peuvent être des liquides homogènes, des solides ou des gaz. Une dispersion est composée essentiellement de deux phases différentes, pourtant elle est généralement classifiée dans la catégorie des systèmes complexes. Ceci est dû au fait qu'il est nécessaire d'ajouter de nombreux additifs en faibles proportions tels que les polymères, tensioactifs, sels, alcools, particules, entre autres, en vue d'obtenir une ou plusieurs propriétés d'application : stabilité, taille des gouttes, viscosité, activité, saveur, odeur, texture, etc. Cette complexité est à l'origine d'une nouvelle discipline appelée « *génie de la formulation* ».

La formulation recouvre l'ensemble des opérations, principalement des transformations physiques, nécessaires à la préparation d'un produit à valeur d'usage (pharmaceutique/thérapeutique, cosmétique, agroalimentaire, détergent, peinture...) par mélange de matières premières synthétiques ou naturelles. Si la formulation a longtemps été perçue comme un art, il n'est plus exagéré aujourd'hui de parler de science de la formulation. Cette science fortement pluridisciplinaire doit gérer de manière optimale la complexité provenant de l'association de plusieurs constituants (ingrédients), éventuellement incompatibles, en vue d'élaborer une ou plusieurs propriétés d'application. Le résultat recherché découle d'un compromis entre les aspects économiques, organoleptiques, thérapeutiques ou techniques. D'ailleurs, la problématique majeure lors de la mise en œuvre de la dispersion est la maîtrise de l'énergie fournie au système. Il s'agit ainsi de choisir parmi les différentes techniques d'agitation classiques : mobiles d'agitation en cuve agitée, homogénéiseurs, mélangeurs statiques, ..., ainsi que parmi les nouvelles techniques telles que les ultrasons ou les réacteurs centrifuges.

Lors de la formulation d'une dispersion, la nature de la phase continue ou milieu de dispersion et celle de la phase dispersée sont évidemment imposées par l'application. Il reste cependant un certain nombre de choix qui permettent de contrôler la métastabilité de la dispersion et d'adapter ses propriétés aux demandes de l'application. Les choix principaux portent sur la géométrie des particules et sur l'état de leurs surfaces, les autres choix portent sur les additifs de formulation, qui sont généralement des molécules dissoutes dans la phase continue (viscosifiants, gélifiants, tensioactifs, filtres UV,...). En fonction de ces choix, nous pouvons faire un bilan des interactions entre particules, prédire quelle devrait être la métastabilité de la dispersion et quelles devraient être ses autres propriétés (écoulement, étalement, propriétés optiques,...).

Les dispersions posent deux types de problèmes. Tout d'abord, ce ne sont jamais des systèmes stables au sens de la thermodynamique. En effet, les particules dispersées sont séparées de la phase continue liquide par des interfaces, qui augmentent l'énergie libre de la dispersion par rapport à un système dans lequel toute la phase dispersée serait rassemblée en un seul domaine homogène. Il y a donc plusieurs évolutions possibles, par agrégation (floculation-coagulation, sédimentation, crémage), mûrissement ou coalescence que le formulateur doit maîtriser. De plus, les dispersions ont des propriétés originales, qui diffèrent des propriétés des phases constituantes. Ces propriétés sont mécaniques (écoulement de la dispersion lorsqu'elle est à l'état fluide, résistance mécanique lorsqu'elle est à l'état solide), optiques (transparence ou opacité, réflectance ou diffusion de lumière), et physico-chimiques (mouillage, adsorption ou adhésion, libération ou capture d'actifs). Ces propriétés originales viennent des relations obligées entre la phase dispersante et la phase dispersée et, en particulier, du comportement des interfaces. Un paramètre important qui exprime ces relations, est l'énergie libre des interfaces contenues dans la dispersion. En effet, les propriétés des dispersions, en particulier leur stabilité dans le temps, sont majoritairement gouvernées par la nature des interfaces particule/particule. Le contrôle des propriétés interfaciales vise la maîtrise du bilan entre forces attractives et répulsives (théorie DLVO). L'introduction de polymères et de tensioactifs adéquats, permet de modifier cet équilibre et de maintenir les particules en suspension (dispersion stable). Néanmoins le contrôle de cette stabilité à long terme reste un problème particulièrement difficile du fait de la présence de deux phases susceptibles de se séparer par sédimentation ou crémage. La stabilité d'une dispersion peut aussi être affectée par la présence d'électrolytes, le pH, la température, la pression, l'agitation, le cisaillement, la dimension particulaire et la concentration en particules.

Les suspensions pharmaceutiques, objet de la première partie de notre travail, sont, le plus souvent, des suspensions macrodispersées plutôt que des suspensions colloïdales. Lorsqu'un principe actif solide est dispersé dans un liquide, les problèmes qui se posent sont liés aux phénomènes naturels de déstabilisation ; agglomération (par floculation-coagulation) et sédimentation des particules (caking rendant difficile la resuspension). L'adhérence de particules, en suspension, aux parois des récipients fait également partie de ces problèmes. La formulation de suspensions pharmaceutiques, nécessite donc que ces phénomènes de déstabilisation soient minimisés. Des considérations théoriques permettent de prévoir qu'il est possible d'agir sur un certain nombre de paramètres pour ralentir ces phénomènes. Il s'agit, en

premier lieu, de la viscosité de la phase liquide que l'on aura intérêt à augmenter et de la taille des particules que l'on aura intérêt à maintenir aussi faible que possible. D'autres facteurs, notamment les conditions opératoires des différentes phases de préparation de la suspension peuvent aussi influencer sur sa stabilité. En effet, des conditions pratiques montrent qu'il est souvent plus aisé de ralentir ces phénomènes de déstabilisation en agissant sur la viscosité du milieu par incorporation de polymères qui vont bloquer les rencontres entre les particules, empêchant ainsi leur agglomération et leur chute sous l'effet des forces de gravité.

L'objectif principal, du présent travail, est d'étudier la stabilité de deux systèmes dispersés à savoir une suspension pharmaceutique et une émulsion consistante (crème) à usage cosmétique. Cette étude de stabilité fait appel à des techniques de caractérisation pointues pour quantifier les interactions entre les ingrédients et prévoir les zones de concentrations assurant une stabilité optimale. De ce fait, découle le second objectif de notre étude, qui consiste à améliorer la connaissance de ces méthodes de caractérisation pour mieux interpréter nos données expérimentales. Notre manuscrit est présenté sous forme de sept chapitres répartis en deux grandes parties : une partie qui traitera de la synthèse bibliographique et une seconde consacrée à l'expérimentation.

Le premier chapitre présente brièvement quelques éléments bibliographiques sur les différentes forces présentes dans les milieux dispersés, et qui sont élémentaires à l'étude de ces milieux.

Nous traiterons, dans le chapitre II, quelques généralités sur les dispersions solide-liquide et d'autres sur les dispersions liquide-liquide, en particulier la physico-chimie, permettant de décrire les phénomènes et les facteurs de déstabilisation ainsi que les techniques de stabilisation de ces systèmes. Nous aborderons également la physico-chimie des systèmes polymère/tensioactif.

La connaissance des propriétés rhéologiques des dispersions est de la plus haute importance car, le plus souvent, le champ d'application dépendra de leur consistance. Dans le chapitre III, nous tâcherons d'exposer les principes théoriques de rhéologie. Nous aborderons, également, les grandeurs fondamentales de la rhéologie, les équations utiles pour exploiter nos mesures ainsi que quelques modèles rhéologiques et nous introduirons la viscoélasticité des matériaux.

Dans le chapitre IV, sont présentées les bases théoriques des techniques optiques de caractérisation des particules en suspension, ainsi que les principes physiques de fonctionnement des appareils que nous avons utilisés. Nous avons étudié trois techniques

optiques : la diffraction de la lumière (granulométrie laser), la microscopie optique et la diffusion multiple de la lumière.

A travers le chapitre V, nous décrivons les appareils de mesure, ainsi quelques détails sur les protocoles expérimentaux, utilisés pour évaluer la stabilité de nos systèmes.

Le sixième chapitre est consacré à la formulation d'une suspension, à usage pharmaceutique, à base d'oxyde de zinc. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'évaluation des facteurs qui influent sur la stabilité de cette suspension. Comme la plupart des suspensions pharmaceutiques sont stabilisées par des Carbomères, c'est ainsi que nous avons incorporé le Carbopol 940 (l'acide polyacrylique (PAA), un polymère hydrosoluble, comme agent viscosifiant) ainsi qu'un tensioactif (le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme agent mouillant) pour stabiliser une suspension contenant 5% en poids d'oxyde de zinc. Des explications ont été avancées quant au rôle joué par chacun des ingrédients vis-à-vis de la stabilité des suspensions. Il est souhaitable que cette mixture soit physiquement stable ou tout du moins présente de bonnes aptitudes à la ré-homogénéisation par agitation du flacon car, du point de vue pratique, il est important, lors de l'utilisation, de délivrer des doses reproductibles de principe actif (ZnO), et permettre à la suspension de s'écouler facilement du flacon pour délivrer le produit.

L'objectif du dernier chapitre est d'étudier la stabilité d'une émulsion Huile/Eau, très consistante, modèle d'une crème cosmétique (pour application cutanée), en utilisant des produits d'origine entièrement végétale et totalement biodégradables. La cosmétologie naturelle refuse systématiquement l'utilisation des huiles minérales (ex. paraffines) et des huiles de silicone qui sont agréables au toucher mais pas écologiques. Les huiles végétales, quant à elles, agissent dans le sens du métabolisme, gardent la peau lisse, stimulent la formation du film protecteur de l'épiderme et, de plus, sont biodégradables. Notre choix s'est porté sur le triglycéride de l'acide caprylique (Myritol 318), pour ses caractéristiques hydratantes.

La teneur en phase dispersée étant élevée (80% en poids d'huile), la formation d'un film protecteur à l'interface gouttelettes-phase continue devient le facteur prépondérant de stabilisation ; le choix d'un tensioactif non-ionique s'impose dans ce cas. Pour rester dans la même thématique, notre choix s'est porté sur un tensioactif d'origine également végétale et complètement biodégradable, le monolaurate de décaglycérol (decaglycerol monolaurate (DGML)), de la famille des esters de polyglycérol des acides gras (polyglycerol fatty acid esters (PGFA)).

L'ajout du saccharose (comme agent viscosifiant) confère au produit final l'état d'un fluide particulier (émulsion-gel). Nous devons donc trouver un compromis entre la stabilité, directement proportionnelle à la teneur en saccharose, et la nature du fluide qui ne doit pas dépasser une certaine consistance au-delà de laquelle son utilisation devient difficile.

La méthode d'évaluation de la stabilité de nos formules (suspensions et émulsions) repose essentiellement sur des mesures échelonnées dans le temps. L'utilisation des méthodes d'investigation (rhéométrie, diffraction laser, microscopie optique, zétamétrie et technique de la diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, ou encore suivi des propriétés physicochimiques classiques : pH et vitesse de sédimentation) nous a permis de quantifier les interactions entre ces ingrédients et de cerner le domaine de concentration des excipients où la stabilité physique est optimale.

## **PARTIE I**

### **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **CHAPITRE I**

### **LES INTERACTIONS DANS LES MILIEUX DISPERSÉS**

A travers ce chapitre, nous aborderons les différentes forces présentes dans les milieux dispersés et nous verrons que la stabilité de ces systèmes dépend de l'équilibre entre les forces diffusionnelles ou hydrodynamiques et les interactions particulières.

## **I.1. Les forces dans les milieux dispersés**

L'étude de la stabilité des dispersions dépend des interactions qui ont lieu dans la dispersion entre les différentes particules et qui mènent à des collisions ; lors de ces collisions, les particules peuvent alors rebondir ou s'agréger. Les causes de ces collisions peuvent être diverses selon les conditions dans lesquelles est placée la dispersion. Comme cela est expliqué ci-après, elles peuvent être le résultat du mouvement relatif des particules par diffusion (mouvement brownien pour les suspensions colloïdales) ou être induites par une force extérieure (cisaillement par agitation ou écoulement) ou encore être commandées par les interactions interparticulaires (attractives et/ou répulsives).

### **I.1.1. Les forces diffusionnelles et hydrodynamiques**

#### **I.1.1.1. Le mouvement brownien (particulièrement dans les suspensions colloïdales)**

Le mouvement brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Au sein de la suspension, une particule animée de mouvement brownien est soumise à des forces résultant de la présence des autres particules. Avec les forces de gravité, le mouvement brownien est une de ces forces qui induisent le mouvement relatif des particules.

D'un point de vue macroscopique, le mouvement brownien a pour effet d'augmenter les dissipations d'énergie de type hydrodynamique au sein d'une suspension. En effet, il induit une diffusion des particules d'une couche de fluide à une autre et, puisque ces couches sont en mouvement relatif les unes par rapport aux autres, le passage d'une particule d'une couche à une autre entraîne des fluctuations de vitesse des particules, donc des dissipations hydrodynamiques au travers de transferts de quantité de mouvement. Si l'on travaille en milieu dilué, donc en l'absence d'interaction, les particules peuvent prendre n'importe quelle position et diffuser dans la suspension sans interférence avec les autres particules. Par contre, en milieu plus concentré, ce processus de diffusion est, en général, affecté par la présence des autres particules et les potentiels d'interaction influent sur leurs positions relatives à chaque instant.

Le mouvement brownien est aussi appelé « *agitation thermique* » car l'énergie cinétique communiquée à une particule par ce phénomène est directement liée à la température du milieu dans lequel évolue la particule. La diffusion associée à l'agitation thermique est généralement caractérisée par la résolution de l'équation de Langevin, qui est une approche simplifiée du phénomène. Il s'agit de l'équation fondamentale de la dynamique appliquée à la particule seule dans un liquide en tenant compte de la trainée visqueuse qui s'exerce sur elle et d'une force fluctuante résultant des chocs entre molécules [Takeo (2000)]. Elle s'écrit :

$$m \frac{d\overline{\mathbf{v}(t)}}{dt} = -\sigma \overline{\mathbf{v}(t)} + \overline{\mathbf{F}(t)} + m\omega^2 \overline{\mathbf{x}(t)} \quad (I.1)$$

où  $m$  est la masse de la particule,  $\overline{\mathbf{v}(t)}$  son vecteur vitesse,  $\sigma$  le coefficient de friction,  $\overline{\mathbf{F}(t)}$  les forces browniennes,  $\omega$  la fréquence du mouvement harmonique et  $\overline{\mathbf{x}(t)}$  le vecteur position de la particule.

En négligeant le dernier terme, on peut écrire l'équation de Langevin en milieu dilué :

$$m \frac{d^2 \overline{\mathbf{x}(t)}}{dt^2} = -\sigma \frac{d\overline{\mathbf{x}(t)}}{dt} + \overline{\mathbf{F}(t)} \quad (I.2)$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir le déplacement quadratique des particules en fonction du temps et des caractéristiques du milieu :

$$\frac{1}{2} \langle x^2(t) \rangle = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\sigma} t \quad (I.3)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T$  [K] la température du milieu.

### I.1.1.2. Les forces hydrodynamiques

Les forces hydrodynamiques, en plus du mouvement brownien, peuvent elles aussi fortement influencer sur le comportement d'une dispersion en engendrant un mouvement relatif des particules. Sous le terme « *forces hydrodynamiques* », on regroupe les forces de dissipation visqueuse dans le fluide suspendant et les forces d'origine convective. Le nombre de Reynolds particulaire permet d'estimer l'importance des effets d'inertie par rapport aux effets visqueux pour une particule isolée de diamètre  $d$ , de masse volumique  $\rho_p$ , en mouvement avec une vitesse  $v$  dans un fluide de viscosité  $\eta_0$  [Roustan *et al.* (1997 et 1999)].

$$Re_p = \frac{\rho_p v d}{\eta_0} \quad (I.4)$$

- Si  $Re_p \ll 1$ , le transport de quantité de mouvement se fait principalement par diffusion visqueuse.
- Si  $Re_p \gg 1$ , le transport de quantité de mouvement se fait principalement par convection.

Les forces hydrodynamiques sont générées par le mouvement relatif des particules et du fluide. Elles sont de fait étroitement liées à l'hydrodynamique du contacteur dans lequel est placé le milieu dispersé.

Si on s'intéresse à l'écoulement d'un fluide de masse volumique  $\rho$  [kg.m<sup>-3</sup>], de viscosité cinématique  $\nu$  [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>], dans une cuve agitée munie d'un mobile d'agitation de diamètre  $D$  [m] tournant à la vitesse  $N$  [s<sup>-1</sup>], il est caractérisé par le nombre adimensionnel de Reynolds suivant :

$$Re = \frac{ND^2}{\nu} \quad (I.5)$$

Selon la valeur que prend ce nombre adimensionnel, on peut distinguer trois régimes d'écoulement différents. Par exemple, pour une cuve agitée standard, les trois domaines sont : le régime laminaire, le régime transitoire et le régime turbulent :

- le régime laminaire pour  $Re < 10$
- le régime transitoire pour  $10 < Re < 10^4$
- le nombre de Reynolds correspondant au début du régime turbulent dépend du type de mobile d'agitation et de la configuration du système d'agitation. Pour les mobiles à débit radial :  $Re \approx 10^4$ , pour les mobiles à débit axial :  $Re \approx 10^5$ .

Le régime laminaire se traduit par l'absence de mouvement du fluide dans une direction différente de celle imposée par le mobile d'agitation. Le seul mélange qui puisse se faire entre les couches parallèles au courant est dû uniquement à la diffusion moléculaire et est indépendant de la puissance fournie qui, d'ailleurs, est dissipée sous forme de chaleur. Le régime turbulent se caractérise par des mouvements dans toutes les directions et donc par un bon mélange des filets fluides.

Selon le type d'écoulement sous lequel la suspension est étudiée, il est alors important de calculer d'autres paramètres comme le nombre de puissance de l'agitateur, le nombre de pompage (dans le cas d'une cuve agitée) ou encore le gradient de vitesse moyen qui permettent une étude plus poussée des conditions hydrodynamiques du système.

Le nombre de puissance,  $N_p$ , caractérise la puissance nécessaire à fournir au mobile d'agitation, pour le mettre en rotation dans un fluide. Il est analogue à un coefficient de traînée. Il s'exprime sous la forme suivante :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (1.6)$$

où  $P$  [W] est la puissance dissipée.

En régime turbulent,  $P$  ne dépend que de la masse volumique de la dispersion et non de sa viscosité, ce qui n'est pas le cas en régime laminaire. En effet, pour ce type de régime (régime turbulent), c'est le produit nombre de Reynolds par le nombre de puissance qui est constant ( $Re \cdot N_p = Cte$ ).

Le nombre de pompage quant à lui, représente le débit de fluide traversant l'agitateur :

$$N_{QP} = \frac{Q_c}{ND^3} \quad (1.7)$$

où  $Q_c$  en [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ] est le débit de circulation de l'agitateur.

Le gradient de vitesse moyen, généralement noté  $G$  [ $s^{-1}$ ], est relié à la puissance totale dissipée et permet de caractériser le niveau d'agitation au cours du procédé sous écoulement. Il est calculé de la manière suivante :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\eta V}} \quad (1.8)$$

où  $V$  [ $m^3$ ] est le volume de la cuve dans laquelle se fait l'écoulement et  $\eta$  en [Pa.s] la viscosité dynamique du fluide.

### I.1.2. Les forces interparticulaires

Les interactions interparticulaires sont particulièrement importantes pour les petites particules car elles peuvent facilement l'emporter sur d'autres forces comme le cisaillement hydrodynamique ou la gravité qui deviennent, au contraire, dominantes lorsque les particules sont plus grosses.

On distingue deux types de forces d'interaction interparticulaire : les forces décrites par la théorie DLVO, et les autres, pour la plupart découvertes ces dernières années mais qui se révèlent très importantes pour la compréhension du comportement de certaines suspensions non expliqués jusqu'ici par la théorie DLVO.

### I.1.2.1. Les forces DLVO

#### *i) Les forces de Van der Waals*

Les forces de Van der Waals, qui sont des forces attractives entre atomes ou molécules, font parties des interactions interparticulaires les plus importantes. Ce sont des interactions dipolaires ; elles résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. Elles sont liées aux interactions entre dipôles fluctuants. Même les atomes ou les molécules non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant alors un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la moyenne temporelle n'est pas nulle. La portée de ce type de force est relativement grande ( $\approx 10\text{nm}$ ). Toutes les forces d'attraction intermoléculaires sont connues sous ce nom général de forces de Van der Waals. Les différents types d'attraction ont été expliqués séparément à différentes époques : les interactions entre dipôles permanents ont été décrites par Keesom en 1912, les forces d'interaction dipôle permanent-dipôle induit par Debye en 1923 et les forces de dispersion (dipôle instantané-dipôle induit) par London en 1930.

Il existe essentiellement deux approches pour le calcul des forces d'attraction entre deux corps macroscopiques qui sont celles de Hamaker (1937) et de Lifschitz (1956). La méthode de Lifschitz est basée sur les propriétés d'ensemble du milieu dans lequel ont lieu les interactions. Mais pour mener à bien cette démarche, il faut connaître en détails certains paramètres d'interaction (comme les réponses diélectriques des différents milieux sur une large plage de fréquence), ce qui entraîne une certaine complexité pour l'avancement des calculs. Par soucis de simplification des calculs, on utilise bien plus fréquemment la démarche de Hamaker. Et dans de nombreux cas, les résultats obtenus sont relativement proches de ceux donnés par les calculs « *macroscopiques* » plus exacts de Lifschitz.

L'étude de Hamaker, pour la détermination des forces d'attraction entre deux particules solides, se base sur deux hypothèses simplificatrices : les forces sont non-retardées et additives.

Si l'on considère deux particules sphériques de rayons respectifs  $r_1$  et  $r_2$  séparées d'une distance  $H$  en [m], l'énergie d'attraction de Van der Waals, notée  $V_A$  en [J], entre ces deux particules est déterminée par l'équation suivante :

$$V_A = -\frac{H_{A12}}{6} \left[ \frac{2r_1 r_2}{H^2 + 2r_1 H + 2r_2 H} + \frac{2r_1 r_2}{H^2 + 2r_1 H + 2r_2 H + 4r_1 r_2} + \text{Ln} \left( \frac{H^2 + 2r_1 H + 2r_2 H}{H^2 + 2r_1 H + 2r_2 H + 4r_1 r_2} \right) \right] \quad (I.9)$$

où  $H_{A12}$  en [J] est la constante de Hamaker relative aux particules 1 et 2. Cette constante dépend des propriétés du milieu et de celles de la particule dispersée ; sa valeur est généralement comprise entre  $10^{-19}$  et  $10^{-21}$  J.

Dans le cas où nous pouvons faire l'hypothèse que la distance entre les particules est inférieure à la taille des particules, la relation se simplifie et devient :

$$V_A = -\frac{H_{A12} r_1 r_2}{6 H (r_1 + r_2)} \quad (I.10)$$

Si de plus, les particules interagissantes ont la même taille, nous avons alors :

$$V_A = -\frac{H_{A11} r}{12 H} \quad (I.11)$$

Dans le cas d'une interaction plan-plan, l'expression de l'énergie d'interaction par unité de surface est la suivante :

$$V_A = -\frac{H_{A12}}{12 \pi H^2} \quad (I.12)$$

Alors que dans le cas d'une interaction plan-sphère, et en considérant une distance interparticulaire inférieure à 15 nm, l'expression générale est la suivante :

$$V_A = -\frac{H_{A12}}{6} \left[ \frac{r}{H} + \frac{r}{H + 2r} + \text{Ln} \left( \frac{H}{H + 2r} \right) \right] \quad (I.13)$$

Si  $H \ll r$ , alors l'expression simplifiée prend la forme :

$$V_A = -\frac{H_{A12} r}{6 H} \quad (I.14)$$

### *ii) Les forces électrostatiques (répulsion de la double couche)*

Ce sont les forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface ( $\Psi_0$ ), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules.

- ***Double couche électrique***

Les premières études sur la distribution de charges et le potentiel de l'interface solide/liquide ont été menées par Gouy (1910) et Chapman (1913). Ce modèle à été amélioré

significativement par Stern (1924) et Grahame (1947). Ils considèrent que les ions ne sont plus des charges ponctuelles et que l'électrolyte n'est plus assimilé à un diélectrique homogène et ils ont introduit le concept d'adsorption des ions à la surface des particules ; L'apparition de charges électriques à la surface d'une particule, pouvant provenir des phénomènes d'ionisation des groupements de surface des particules ou d'adsorption d'ions, affecte la distribution ionique dans la région interfaciale particule-liquide. La distribution ionique est assez homogène loin de la surface des particules mais s'organise de manière plus hétérogène lorsque l'on se rapproche de la surface. En effet, les contre-ions, c'est-à-dire les ions de charges opposées à celle de la surface, ont tendance à se concentrer préférentiellement à la surface des particules, alors que les co-ions, c'est-à-dire les ions de même charge que ceux de la surface, sont alors repoussés plus loin dans la dispersion. On appelle double couche électrique (ou double couche ionique) l'ensemble formé par les charges de surface et les ions proches de cette surface (figure I.2 plus loin).

La structure de cette double couche dépend de la nature des particules mais aussi de la force ionique du milieu,  $F_I$ , qui rend compte de la nature et de la concentration des ions du milieu dispersant.

Cette force ionique se détermine grâce à l'expression suivante :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (I.15)$$

où  $C_i$  est la concentration en ions  $i$ , et  $z_i$  le nombre de charge de ces ions.

La théorie de la couche diffuse de Gouy-Chapman détermine la distribution des charges et du potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule. Comme l'illustre la figure I.1, cette théorie prévoit une décroissance exponentielle du potentiel en partant de la surface (considérée comme plane) selon le modèle :

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (I.16)$$

où  $\Psi$  [mV] est le potentiel à la distance  $x$ ,  $\Psi_0$  le potentiel de la surface chargée et  $\kappa$  le paramètre de Debye-Huckel ( $1/\kappa$  représente l'épaisseur de la double couche et correspond à la portée des forces électrostatiques).

Marmur (1979) et Adamson et Gast (1997) ont étendu ce modèle aux surfaces non planes. En particulier, dans le cas de particules sphériques, ils proposent l'expression suivante pour le cas des faibles potentiels :

$$\Psi_x = \frac{z_i e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(\kappa(r-x)) \quad (I.17)$$

où  $x$  est la distance au centre de la sphère par rapport à laquelle est évalué le potentiel,  $r$  le rayon de la sphère,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative ou constante diélectrique relative du milieu (l'eau a une permittivité relative d'environ 78,5 à 20 °C).

La magnitude du paramètre de Debye dépend seulement des propriétés du liquide et non pas des propriétés de surface telles que la charge ou le potentiel. Cette longueur est reliée à la force ionique par l'expression :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{10^3 e^2 N_A 2F_I}} \quad (I.18)$$

où  $e$  est la charge de l'électron ( $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Nous remarquons, à partir de l'expression I.18, que l'épaisseur de la couche électrique diffuse est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Ce phénomène est schématisé sur la figure I.1 [Luckham et Rossi (1999)].

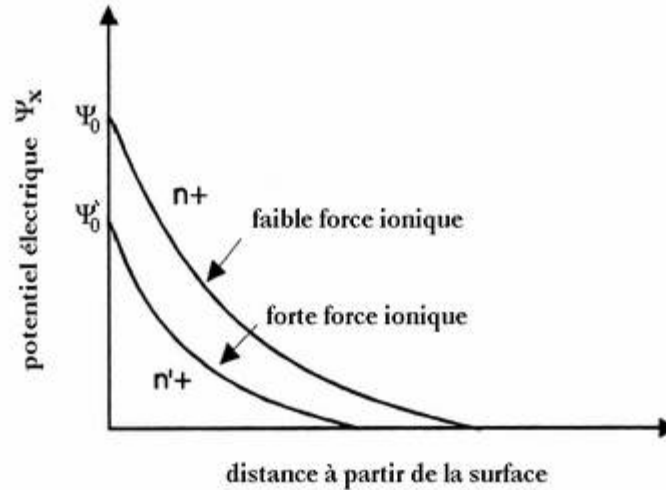
Israelachvili (1992) donne des expressions simplifiées pour calculer cette distance selon la nature de l'électrolyte. En effet, à 25 °C :

$$\text{Cas 1 : } \frac{1}{\kappa} = \frac{0,304}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ nm}$$

$$\text{Cas 2 : } \frac{1}{\kappa} = \frac{0,176}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ nm}$$

$$\text{Cas 3 : } \frac{1}{\kappa} = \frac{0,152}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ nm}$$

Le cas 1 correspond à un électrolyte 1:1 (comme NaCl), le cas 2 à un électrolyte de type 2:1 ou 1:2 (comme CaCl<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et le cas 3 à un électrolyte de type 2:2 (comme MgSO<sub>4</sub>).



**Figure 1.1 :** Représentation schématique de la chute du potentiel de surface  $\Psi_x$  et de la contraction de la double couche électrique diffuse, dues à une augmentation de la force ionique [Luckham et Rossi (1999)].

Une schématisation de la structure-multicouches d'une interface eau-particule solide est représentée sur la figure I.2. C'est une représentation de synthèse de la double couche électronique décrite en termes de plans de molécules d'eau et de contre-ions.

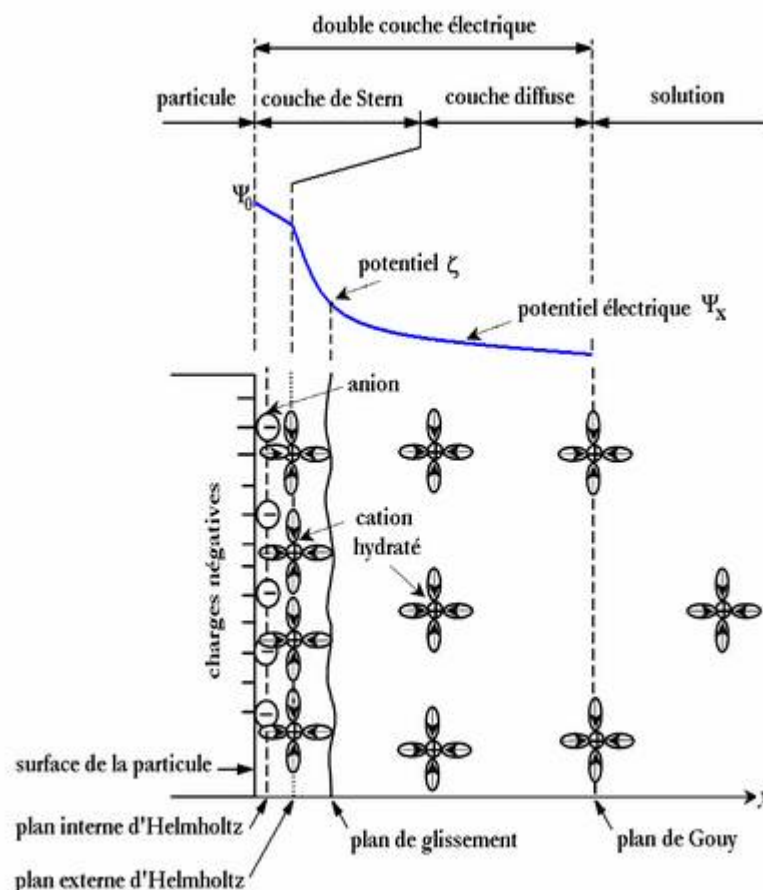
Nous remarquons que la présence des charges négatives à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et l'eau. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface.

La couche de liquide qui entoure la particule peut donc être modélisée sous la forme de deux couches : la première couche, dense, correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière. Cette couche de cations immobiles liés à la surface est appelée couche de Stern. La seconde (couche diffuse de Gouy-Chapman) est plus mobile et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires (couche diffuse) [Güven et Pollastro (1992) ; Luckham et Rossi (1999)].

La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan externe de Helmholtz. Légèrement au-delà on trouve le plan de cisaillement ou encore plan de glissement [Güven et Pollastro (1992) ; Besq (2000)]. L'ensemble de la couche de Stern et de la couche diffuse constitue « la double couche électrique » de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en

anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique. Nous avons représenté schématiquement l'évolution de la concentration en ions, et celle du potentiel électrique ( $\Psi_x$ ), en fonction de la distance à la surface de la particule sur la même figure (figure I.2) [Güven et Pollastro (1992) ; Li *et al.* (2003)].

Le potentiel électrique vaut  $\Psi_0$  à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan de glissement est appelée « potentiel zêta ( $\zeta$ ) » en [coulomb/m<sup>2</sup>] ; c'est la seule valeur accessible expérimentalement (par zétamétrie). Dans la pratique, on confond souvent le potentiel  $\zeta$  avec le potentiel de Stern ( $\Psi_\delta$ ) qu'on localise au plan externe de Helmholtz [Grahame (1947) ; Luckham et Rossi (1999) ; Le Pluart (2002)]. Au-delà du plan de Helmholtz, le potentiel électrique décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy-Chapman, traitée antérieurement. A une distance infinie de la particule, le potentiel électrique peut s'annuler pour que l'électroneutralité soit respectée dans la solution.



**Figure I.2 :** Schématisation de la structure-multicouches d'une interface eau-particule solide. Double couche électrique et évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [Güven et Pollastro (1992) ; Li *et al.* (2003)].

Comme il a été déjà signalé, la nature de la double couche électrique peut avoir une influence importante sur les interactions interparticulaires. En effet, à faible force ionique, la couche de contre-ions entourant la particule peut s'étaler sur une distance assez importante, menant à l'existence de répulsions à grandes distances lors du rapprochement des particules (dès que leurs couches de contre-ions se rencontrent). Au contraire, à forte concentration en électrolyte, c'est-à-dire pour des grandes forces ioniques, la double couche électrique est moins étendue et les particules doivent se rapprocher beaucoup plus avant d'être repoussées.

A partir de l'expression de la pression d'interaction entre deux surfaces chargées, on peut, en la dérivant, obtenir l'expression de l'énergie de répulsion électrostatique. En particulier, dans le cas d'un électrolyte de type 1:1 plongé entre deux surfaces planes séparées d'une distance  $H$ , l'énergie de répulsion  $V_R$  [J] est :

$$V_R = \frac{64k_B n \alpha^2 T}{\kappa} \exp(-\kappa H) \quad (I.19)$$

Dans le cas de surfaces sphériques, Derjaguin (1934) donne l'expression suivante :

$$V_R = \frac{64\pi k_B r n \alpha^2 T}{\kappa} \exp(-\kappa H) \quad (I.20)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B=1,381 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>),  $T$  [K] la température du milieu,  $n$  le nombre d'ions loin de la surface,  $\alpha$  l'énergie de surface [J.m<sup>-2</sup>],  $r$  [m] le rayon des deux sphères et  $H$  [m] la distance entre les deux particules.

- ***Théorie DLVO***

Les forces d'attraction et de répulsion en milieu aqueux sont les composantes de base du comportement mécanique et macroscopique des dispersions.

La courbe force-distance entre deux particules résulte de la combinaison des forces précitées. Elle permet de connaître les conditions de stabilité ou d'agrégation irréversible. Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée par Derjaguin et Landau (1941) et Verwey et Overbeek (1948). Le modèle développé (« DLVO » comme initiales des noms des auteurs) décrit les interactions entre colloïdes comme une compétition des forces répulsives développées par les doubles couches électriques et des forces attractives de Van der Waals. Il permet de rendre compte quantitativement de la stabilité d'un grand nombre de systèmes colloïdaux.

Nous avons reproduit sur la figure I.3(a) une représentation typique de l'énergie potentielle totale d'interaction en fonction de la distance entre particules [Luckham et Rossi (1999)].

Le premier potentiel est attractif ( $V_A$ ), dû aux forces de Van der Waals. Le seconde potentiel est répulsif ( $V_R$ ), créé par les interactions entre les doubles couches électriques de deux particules s'approchant l'une de l'autre.

Notons que la théorie DLVO considère que les particules ne sont pas hydratées et qu'il n'y a donc pas de force répulsive additionnelle quand deux particules s'approchent en milieu aqueux.

La somme des potentiels répulsif ( $V_R$ ) et attractif ( $V_A$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$V_T = V_R + V_A = \frac{64\pi k_B r n \alpha^2 T}{\kappa} \exp(-\kappa H) - \frac{H_{A11} r}{12H} \quad (I. 21)$$

Le potentiel total  $V_T$  peut avoir différents profils en fonction de la concentration en électrolyte et de la température de la suspension. Ces deux paramètres vont conditionner la stabilité de la suspension et son mode de floculation ou de coagulation. L'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour trois cas typiques est schématisée sur la figure I.3(b) [Yang et al. (1997) ; Luckham et Rossi (1999)]. Sur cette figure, nous avons représenté les trois paramètres qui permettent de définir la stabilité de la suspension. Ces paramètres sont : potentiel primaire maximum ( $\Psi_{max}$ ), potentiel primaire minimum ( $\Psi_{min}$ ) et potentiel secondaire minimum ( $\Psi_{sec}$ ). La hauteur de la barrière énergétique ( $\Psi_{max} - \Psi_{min}$ ) détermine la stabilité de la dispersion.

Nous distinguons trois cas de stabilités suivant l'intensité des forces ioniques :

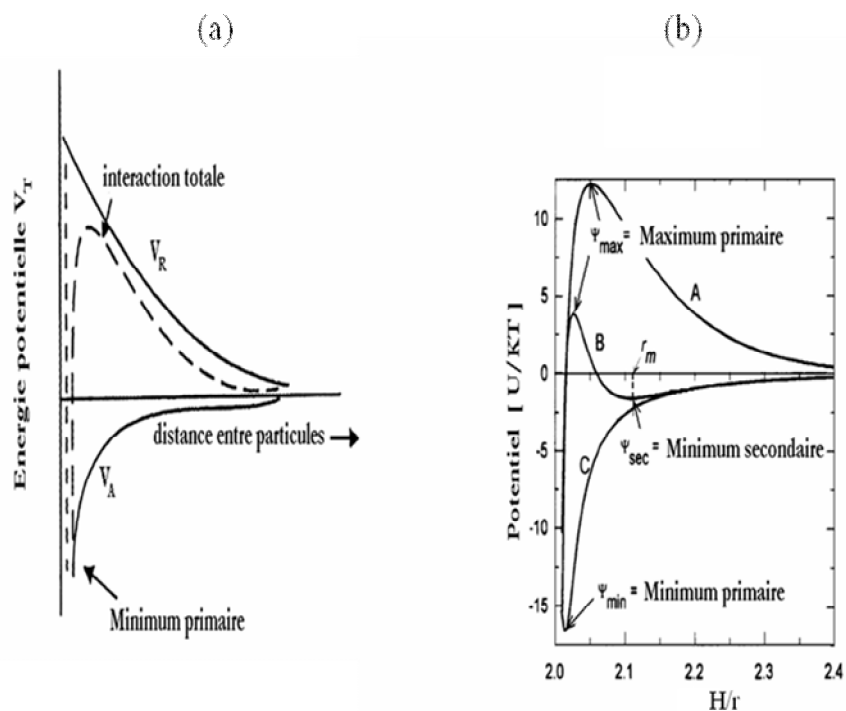
(i) *Pour de faibles forces ioniques* (cas A) et pour un potentiel de surface élevé, le potentiel répulsif est supérieur au potentiel attractif. Les particules se repoussent mutuellement et la suspension est dans un état de dispersion stable. Plus le maximum primaire ( $\Psi_{max}$ ) est élevé, plus la suspension est stable.

(ii) *Pour des forces ioniques modérées* (cas B), la courbe présente un maximum primaire ( $\Psi_{max}$ ) et un minimum secondaire ( $\Psi_{sec}$ ). Lorsque les particules sont localisées dans ce minimum secondaire, elles sont en équilibre et sont floculées. L'état de floculation est réversible lorsque le minimum secondaire n'est pas très profond :  $(-\Psi_{sec}/k_B T) \approx 1$ . Par contre, si  $(-\Psi_{sec}/k_B T) > 20$ , le minimum secondaire est beaucoup plus profond et la suspension est fortement floculée. A une distance entre particules d'environ 20 nm,  $V_R$  a un effet de plus en

plus fort sur les particules. Ces forces répulsives ont pour résultat l'existence d'une large barrière d'énergie qui empêche l'approche des particules à plus courte distance (la courbe présente un maximum primaire).

(iii) *Pour des forces ioniques élevées (cas C)*, Ceci est valable jusqu'à ce que la distance interparticulaire soit inférieure à une certaine distance où les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche ionique. La courbe ne présente plus de maximum. Les particules flocculent très rapidement et de façon irréversible ; la suspension est dans un état de coagulation. On observe alors un puits de potentiel (minimum primaire) plus ou moins profond expliquant que lorsque les particules sont en contact, il devient très difficile de redisperser le système.

Notons que pour des distances interparticulaires supérieures à 100 nm, les énergies de Van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules. Par contre, lorsque la distance entre les particules est nulle, on observe que l'énergie potentielle est alors infinie car pour des distances interparticulaires très petites (en dessous du nanomètre), intervient un terme très violemment répulsif ; c'est ce que l'on appelle l'énergie de Born correspondant à la répulsion lors de l'interpénétration des nuages électroniques autour des noyaux.



**Figure 1.3 :** (a) Energie d'interaction totale en fonction de la distance interparticulaire [Luckham et Rossi (1999)]. (b) Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), flocculé (B) et coagulé (C) [Yang *et al.* (1997)].

On se rend effectivement compte que le comportement des particules qui se rapprochent est dirigé par leur énergie cinétique intrinsèque : lorsque deux particules rentrent en collision, si leur énergie cinétique est supérieure à la barrière d'énergie d'agrégation, le choc aura pour résultat la coagulation des particules dans le minimum primaire (cas C). Au contraire, si les particules ne possèdent pas une énergie cinétique suffisante pour dépasser la barrière énergétique, alors la dispersion se trouve dans le minimum secondaire (cas B). Dans ce cas, les agrégats formés sont facilement redispersables en ajoutant un électrolyte concentré ou en agitant le système.

La Théorie DLVO, énoncée pour les dispersions solide-liquide, spécialement les colloïdes, permet d'expliquer les phénomènes de floculation et de coagulation, et peut être appliquée pour les interactions entre les gouttelettes d'une émulsion stabilisée par des tensioactifs : la propriété que confère le tensioactif ionique, adsorbé à l'interface est la création d'une double couche ionique. L'existence de cette double couche ionique aura pour double conséquence d'éviter la coalescence d'une part (théorie DLVO) et, d'autre part, de renforcer la résistance mécanique du film mince, par exemple dans le cas d'émulsions concentrées. La densité des tensioactifs ioniques à l'interface est en outre très influencée par la charge électrique portée par le pôle hydrophile.

### **I.1.2.2. Les forces non-DLVO**

Les comportements non expliqués par la théorie DLVO de certains systèmes ont amené les chercheurs à réfléchir sur l'existence d'autres forces que les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques. Par exemple, il n'était pas possible d'expliquer le fait que certains colloïdes comme la silice n'étaient pas déstabilisés à très fortes concentrations en sel où seules les forces de Van der Waals devraient intervenir.

Selon Islam *et al.* (1995), il existe donc d'autres forces structurales dues au solvant parmi lesquelles, les forces de solvation et les interactions hydrodynamiques. L'observation de ces différentes forces, de même que les forces de proximité et les liaisons hydrogène, amène à la conclusion que la théorie DLVO repose finalement sur des équations dont les domaines de validité sont relativement restreints.

#### ***i) Les forces de solvation et d'interactions stériques***

Puisque les modèles classiques utilisés pour décrire les forces de Van der Waals et les forces de répulsion électrostatiques ne tiennent pas compte de la taille des molécules du solvant et donc, de la nature discrète du milieu de séparation des particules aux courtes distances, le

solvant (l'eau) ne peut être considéré simplement comme une phase continue. Par sa structure spécifique et ses propriétés, l'eau interagit spécifiquement avec la surface et les ions (effet stériques et physicochimiques) [Güven et Pollastro (1992)]. Un type particulièrement important d'interaction stérique agit lors d'adsorption de polymères sur des particules solides. Les forces de solvation sont donc la conséquence de l'hydratation des groupements ioniques sur la surface des particules. La structure de la couche d'hydratation peut être modifiée par une énergie libre plus faible que celle nécessaire pour modifier la structure des molécules d'eau du solvant. Lorsque deux particules se rapprochent, une force répulsive correspondant à l'apport d'énergie nécessaire pour transférer ces molécules d'eau de la couche d'hydratation vers le cœur du solvant croît et entraîne la déshydratation de la surface. Mais ces forces à courte portée ne sont significatives que pour une distance interparticulaire inférieure à 10 nm. De plus, elles décroissent exponentiellement avec la distance et sont plus fortes que les forces DLVO.

### ***ii) Les forces de proximité (forces de répulsion de Born)***

Elles proviennent lorsque les particules sont séparées par de courtes distances. Elles résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques et ont pour rôle d'empêcher un contact trop étroit entre les particules et, de ce fait, génèrent un potentiel d'interaction assez important. Ces forces répulsives de proximité sont très importantes à des distances de l'ordre de l'angström et sont totalement négligeables pour des distances plus importantes.

### ***iii) Les interactions hydrodynamiques***

Les interactions hydrodynamiques sont à l'origine, au contraire, des forces répulsives qui sont le résultat d'un lent drainage du fluide qui suit la diminution de l'espace interstitiel lors de l'approche étroite de deux particules. L'importance de la résistance dépend de la taille des particules et de la distance entre elles. En cas de cisaillement ou de différence de taille importante entre les particules, les répulsions hydrodynamiques sont plus importantes.

### ***iv) Les liaisons hydrogène***

Les liaisons hydrogène sont le résultat d'une interaction entre un atome d'hydrogène attaché à un atome hautement électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor) et le doublet d'électrons libres d'un atome voisin. Les liaisons hydrogènes peuvent jouer un rôle important dans de nombreuses interactions solide-liquide formant par exemple des liaisons fortes avec certains groupements de surface des matériaux. Alors que la magnitude des interactions diminue rapidement avec la distance, son effet sur le système est généralement calculé en la

considérant comme une réaction de complexation chimique ou une réaction d'adsorption de surface.

## I.2. Potentiel zêta et stabilité des dispersions

La stabilité d'un système est déterminée par les interactions entre toutes les particules présentes dans la dispersion ; elle dépend des interactions qui ont lieu entre les particules et entre les particules et le solvant. Mais les dispersions en écoulement ne sont pas simplement décrites comme stables ou instables. Elles sont classées selon leur comportement sous cisaillement, ou selon que leur instabilité intervient au niveau du minimum primaire ou secondaire. Selon la profondeur du minimum primaire, la barrière d'agrégation peut être trop importante pour que les particules arrivent à se redisperser. Donc une agrégation de ce type résulte en un contact permanent et irréversible entre les particules ; c'est un état stable du système. La profondeur du minimum secondaire dépend de la valeur de la constante de Hamaker  $H_{A12}$  (qui détermine l'allure de  $V_A$ ) et de certaines caractéristiques des particules entre autre leur rayon de courbure. Ce minimum est généralement plus petit que le minimum primaire donc l'association des particules y est moins forte et réversible, mais il existe cependant des minima secondaires relativement profonds.

- *Le potentiel zêta ( $\zeta$ )*

La dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension ou d'une émulsion sont régies par un équilibre entre les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives (théorie DLVO).

La connaissance seule du potentiel de surface ( $\Psi_0$ ) n'est pas suffisante pour caractériser le comportement d'une particule en suspension. C'est pourquoi, dans le but d'interpréter certains phénomènes physiques comme l'agrégation, il est alors indispensable de considérer la particule avec son entourage ionique.

D'après la théorie DLVO, toute particule chargée est entourée d'un certain nombre d'ions de charge opposée qui viennent se coller sur sa périphérie. Ces ions ne neutralisent que partiellement la charge de la particule. Tout autour, il y a une couche diffuse d'ions associés, agités de mouvements browniens, qui achève de neutraliser la particule.

Le potentiel zêta représente le potentiel électrostatique des particules dans la solution (la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution). Il ne faut pas confondre potentiel zêta et charge de surface ; la charge de surface d'une particule dépend de sa nature et

du milieu qui l'entoure. Dans le cas de particules dispersées dans un milieu liquide, cette charge est essentiellement liée à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface ainsi qu'à l'adsorption d'ions.

A l'inverse d'autres caractéristiques physiques (forme, taille, surface spécifique) ou chimiques (formule, ...), le potentiel zêta n'est pas figé. Il présente la particularité de varier en fonction de l'environnement de la particule. Lorsque la particule bouge dans le milieu, sous l'influence d'un flux provoqué, on considère que la structure de la couche de Stern restera stable. C'est au niveau du plan de glissement que les particules interagissent réellement entre elles et c'est à ce niveau que l'on mesure le potentiel zêta. La littérature contient des articles très divergents concernant la position du plan de glissement (plan du potentiel zêta). Le point de vue général est que la position du plan du potentiel zêta est limitée dans la double couche diffuse et est très près du plan externe de Helmholtz (appelé aussi plan de Stern) [Besq (2000)]. La différence de potentiel entre la surface de la particule et le plan de glissement correspond au potentiel zêta.

Li *et al.* (2003) ont mis en cause cette définition en se basant toujours sur la théorie de Gouy-Chapman mais également sur des résultats expérimentaux de la littérature. D'après ces auteurs, la position réelle du potentiel zêta est limitée dans la couche diffuse sur le plan de Gouy (figure I.2). Donc, le potentiel zêta correspond à la différence de potentiel entre la surface de la particule, recouverte d'ions solidement fixés, et le point de neutralité électrique (plan de Gouy).

La technique la plus utilisée pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'influence d'un champ électrique. Si un champ électrique  $E$  est appliqué dans un capillaire, les particules chargées sont attirées par l'électrode de charge opposée. Le potentiel zêta est relié directement à la mobilité électrophorétique, par la loi de Henry (équation I.22). Ainsi, il est recommandé de respecter les caractéristiques chimiques du milieu (pH, concentration ionique, ...).

$$\zeta = \frac{[3\mu\eta]}{[2\varepsilon f(\kappa r)]} \quad (I.22)$$

où  $\eta$  est la viscosité de la dispersion,  $\mu$  la mobilité électrophorétique,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du milieu,  $f(\kappa r)$  la fonction de Henry,  $r$  le rayon de la particule et  $\kappa$  le paramètre de Debye.

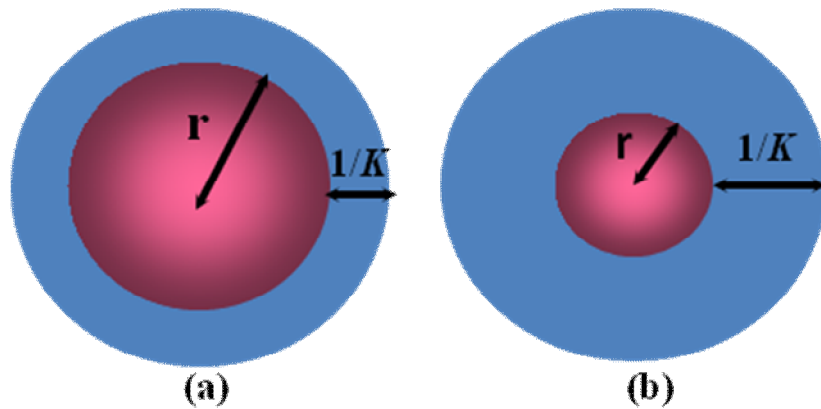
Le calcul du potentiel zêta se fait par estimation de la fonction de Henry  $f(\kappa r)$ , en tenant compte de la conception de Helmholtz (approximation de Von Smoluchowski) ou de celle de Gouy (approximation de Hückel) en prenant en compte les caractéristiques du milieu (concentration ionique en solution).

- Approximation de Von Smoluchowski : pour une forte concentration en sel (milieu polaire), la double couche est comprimée ;  $r > 1/\kappa$  ou alors  $\kappa r > 1$  (figure I.4(a)), dans ce cas :

$$f(\kappa r) = 1,5 - \frac{9}{2(\kappa r)} + \frac{75}{2(\kappa r)^2} - \frac{300}{(\kappa r)^3} \rightarrow 1,5 \quad (I.23)$$

- Approximation de Hückel : pour une faible concentration en sel (milieu non polaire), la double couche est large ;  $r < 1/\kappa$  ou alors  $\kappa r < 1$  (figure I.4(b)), dans ce cas :

$$f(\kappa r) = 1 + \frac{(\kappa r)^2}{16} - \frac{5(\kappa r)^3}{48} - \frac{(\kappa r)^4}{96} - \dots \rightarrow 1 \quad (I.24)$$



**Figure I.4 :** Relation entre la taille des particules et l'épaisseur de la couche électrique conduisant au calcul du potentiel zêta. (a) Modèle correspondant à l'équation de Von Smoluchowski. (b) Modèle correspondant à l'équation de Hückel.

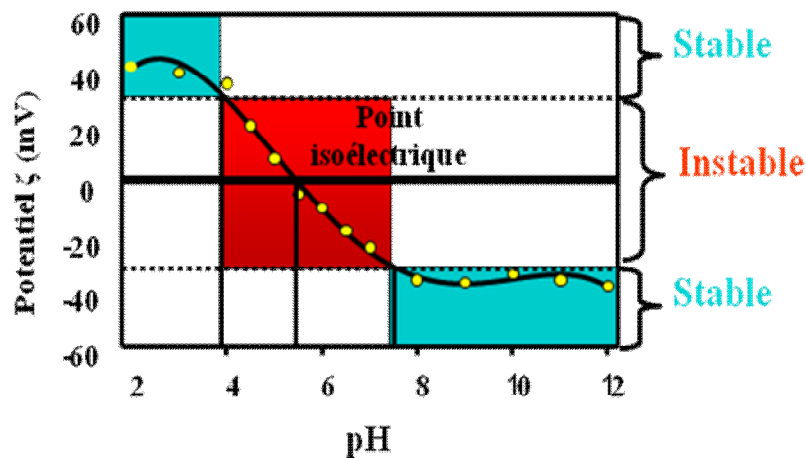
Ces approximations sont valables si les particules sont suffisamment grosses ( $> 20$  nm). Si les particules sont plus petites, alors des phénomènes non négligeables apparaissent dans la double couche ionique comme des déformations sous l'effet d'un champ électrique.

Le potentiel zêta influe directement sur la stabilité des émulsions et des suspensions, sur la nature des interactions entre les particules et l'électrolyte mais aussi sur les caractéristiques rhéologiques. Une suspension présentant un potentiel zêta inférieur à  $|10 \text{ mV}|$  est souvent instable, alors qu'une valeur supérieure à  $|30 \text{ mV}|$  confère en général une bonne stabilité. Il est souvent considéré que, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus on se rapproche

des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules.

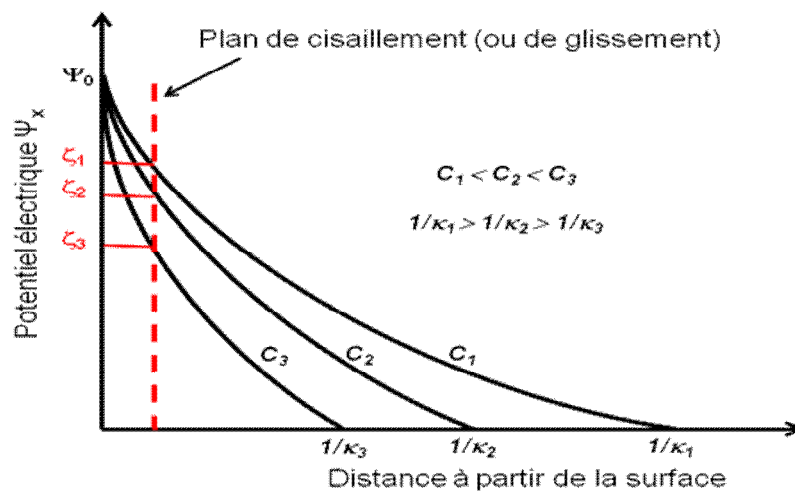
Plusieurs paramètres affectent le potentiel zêta ; il peut être affecté par un changement de pH, par la conductivité (concentration d'un sel) ou par l'ajout d'un additif (tensioactif ionique, polymère...). Mesurer le potentiel zêta en fonction d'un ou plusieurs de ces éléments permet d'optimiser le processus de formulation.

- En milieu aqueux, le pH de la dispersion est un des facteurs influençant le plus le potentiel zêta donc sa stabilité (figure I.5).



**Figure I.5 :** Influence du pH du milieu sur le potentiel zêta.

- Conductivité : comme l'illustre la figure I.6, l'épaisseur de la double couche dépend de la concentration des ions en solution et peut être calculée à partir de la concentration ionique du milieu. Plus la concentration ionique est élevée (conductivité élevée) plus la double couche est comprimée et plus la décroissance du potentiel zêta est rapide.



**Figure I.6 :** Influence de la concentration en électrolyte sur le potentiel zêta.

Autrement dit, si le potentiel zêta est élevé, les forces de répulsion prédominent ; il n'y a pas de floculat mais la situation peut être modifiée par addition d'ions de charge opposée à celle des particules qui vont neutraliser le potentiel zêta (Il se produit une inversion de forces). L'annulation du potentiel permet de déstabiliser les particules et de favoriser leurs agglomérations. Si on ajoute une trop grande quantité d'ions de charge opposée, les particules vont acquérir une charge opposée à celle qu'elles avaient auparavant et le précipité devient défloculé. Nous avons donc intérêt à connaître le potentiel zêta pour déterminer, sans tâtonnement, la quantité optimale d'ions à ajouter pour avoir un sédiment floculé. Il est à noter que dans la formulation d'une suspension, les surfactifs ioniques agiront sur le potentiel zêta dans un sens favorable ou défavorable selon les cas. D'autres agents de suspension peuvent intervenir sur la structure du floculat : les surfactifs non ioniques agissent par encombrement sur la structure de la couche d'ions associés et les agents de viscosité peuvent jouer un rôle défloculant en englobant les particules d'une gangue hydrophile [Le Hir (2001)]. L'addition d'électrolytes peut compliquer l'interprétation des résultats. Ces électrolytes peuvent, en s'adsorbant sur les particules en suspension, altérer la charge électrique des particules, et ainsi affecter les propriétés en solution des tensioactifs et des polymères.

- La valence des ions influencera également l'épaisseur de la double couche donc le potentiel zêta. Par exemple, un ion trivalent comme  $Al^{3+}$  compressera plus la couche qu'un ion monovalent comme  $Na^{+}$ .

La valeur du potentiel zêta donne donc une indication de la stabilité potentielle du système dispersé [Hunter (1981)]. Les différentes formes de déstabilisations des dispersions ainsi que les techniques de stabilisations (stérique, électrostatique, rhéologique...) seront traitées, dans le suivant chapitre, en mettant le point sur la spécificité de ces phénomènes dans chaque type de système (solide-liquide et liquide-liquide).

## **CHAPITRE II**

### **PHYSICO-CHIMIE DES DIPERSIONS : BASES THEORIQUES**

Nous traiterons, dans ce chapitre, quelques généralités sur les dispersions solide-liquide et d'autres sur les dispersions liquide-liquide, en particulier la physico-chimie permettant de décrire les phénomènes et les facteurs de déstabilisation ainsi que les techniques de stabilisation de ces systèmes.

Les polymères et les tensioactifs jouent un rôle essentiel dans la formation et la conservation des dispersions. Ces matériaux sont couramment associés dans les formulations industrielles ; le plus souvent pour améliorer leurs propriétés rhéologiques. Pour cela, nous tenons à présenter, en premier lieu, quelques notions de physico-chimie des polymères et des tensioactifs qu'il est utile de connaître pour bien aborder la formulation et l'étude des dispersions. Nous commençons par introduire les polymères et les tensioactifs, puis nous passons à leurs propriétés en solution aqueuse à travers la littérature en mettant l'accent sur les additifs (polymères et tensioactifs) utilisés dans le cadre de notre travail.

## II.1. Physico-chimie des polymères et des tensioactifs

### II.1.1. Les polymères

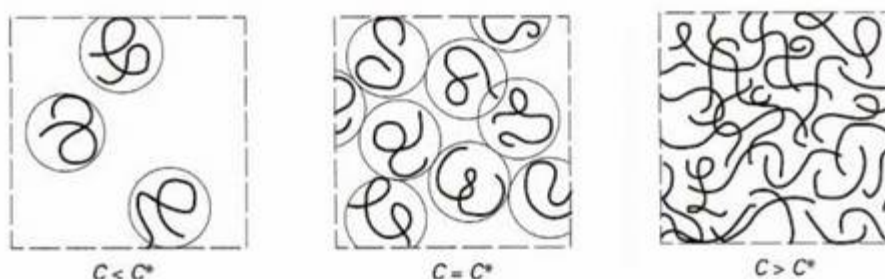
Les polymères sont de longs enchaînements de petites molécules ; les monomères.

Les polymères en solution aqueuse sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, leurs natures, ou encore leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides.

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère/solvant, mais il est lié également aux interactions polymère/polymère à partir d'une certaine concentration. Cette concentration critique est appelée « *concentration de recouvrement géométrique  $c^*$*  » : elle indique la concentration à partir de laquelle se produit l'enchevêtrement des polymères en solution et elle délimite deux domaines de concentrations : *dilué* et *semi-dilué* [De Gennes (1979)]. Le régime semi-dilué peut se diviser lui-même en deux sous régimes : *non enchevêtré* et *enchevêtré* [Southwick *et al.* (1981)].

En solutions diluées ( $c \ll c^*$ ), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes de polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (figure II.1).

En revanche, pour des solutions plus concentrées, les polymères s'emmêlent et forment des nœuds (enchevêtrements des chaînes de polymères), et les interactions polymère/polymère deviennent prédominantes. Dans ce cas, la solution est dite *semi-diluée* et la concentration est supérieure à  $c^*$  (figure II.1). Lorsque les polymères sont de même nature, on aura plutôt des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'attraction résument le fait que certains polysaccharides se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [De Gennes (1979)].



**Figure II.1 :** Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement ( $c^*$ ) séparant les domaines dilués ( $c < c^*$ ) et semi-dilués ( $c > c^*$ ) [De Gennes (1979)].

Pour un système polymère-solvant donné, la concentration critique de recouvrement ( $c^*$ ) caractérise un changement de régime. Cette concentration peut être déterminée expérimentalement par l'étude de la variation de la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$ , à faible taux de cisaillement, en fonction de la concentration de polymère [Rodd *et al.* (2000) ; Clasen et Kulicke (2001)] :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1 \quad (II.1)$$

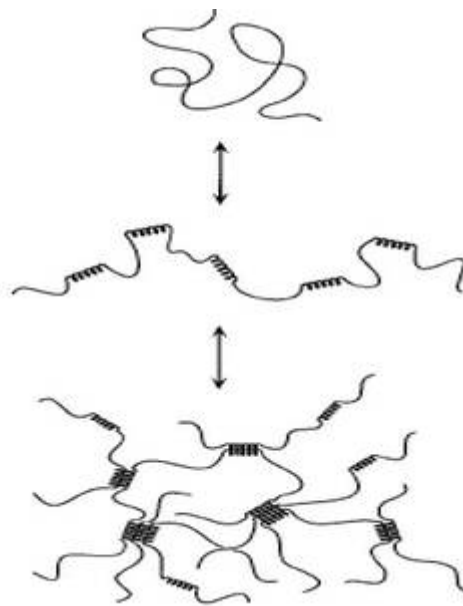
où  $\eta_0$  est la viscosité à cisaillement nulle,  $\eta_{sol}$  la viscosité du solvant (eau),  $\eta_r$  la viscosité relative (sans dimension).

- **Choix des polymères adaptatifs**

Un polymère adaptatif est un polymère qui présente des changements abrupts et importants de comportement physique ou chimique sous l'effet d'une modification légère des conditions expérimentales [Noel (2009)]. Les stimuli, permettant de faire réagir les polymères adaptatifs,

peuvent être décomposés en deux familles : les stimuli de type chimique (pH, force ionique, agent chimique) et de type physique (température, champ électrique ou magnétique). Les polymères adaptatifs sont utilisés sous différentes formes :

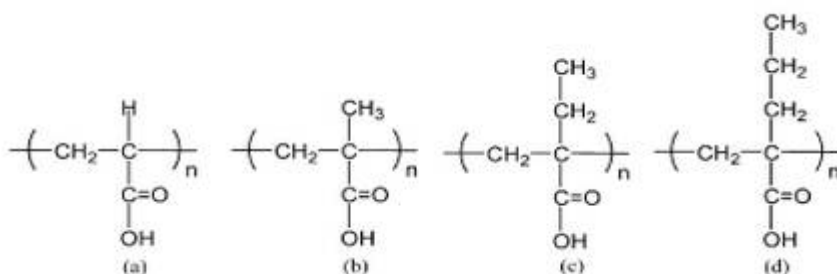
- Hydrogels réticulés : ces gels de polyacide ou de polybase ont des dimensions très variables dues à une transition gonflement-dégonflement du gel réticulé. Cette transition s'opère par un changement d'hydrophilie et d'hydrophobicité sous l'effet d'un stimulus externe.
- Hydrogels réversibles : ces hydrogels présentent une transition solution-gélification (sol-gel) sous l'effet du stimulus externe. Des liaisons physiques hydrophobes apparaissent en fonction de la modification du stimulus dans le système aqueux (figure II.2).
- Micelles : la différence majeure entre la formation de micelles ou de gels est la concentration en polymère. Les micelles sont formées par interactions intramoléculaires à faible concentration en polymère. Les micelles peuvent être composées :
  - soit de blocs amphiphiles au sein de la structure qui permettent une micellisation/démicellisation grâce à une balance entre hydrophilie et hydrophobicité.
  - soit par des segments de polymères adaptatifs qui remplacent une partie hydrophile ou hydrophobe du polymère.



**Figure II.2** : Formation d'un gel réversible (gel physique) par transition pelote/globule du polymère adaptatif puis par agrégation de ces parties hydrophobes [Noel (2009)].

Notons que les composés macromoléculaires jouent le rôle de dispersants ou de flocculants suivant les conditions expérimentales.

Une classe importante de polymères adaptatifs, regroupe les polymères sensibles au pH ; faisant varier de manière drastique les propriétés rhéologiques d'un système donné. Dans le cas des polymères sensibles au pH, des chaînes ionisables peuvent accepter ou donner des protons en réponse au changement de pH. Les polymères contenant des groupements ionisables sur leur squelette sont des polyélectrolytes. Seuls les polyélectrolytes faibles (polyacides et polybases) réagissent avec le pH. Dans le cas des polyacides, les polymères les plus représentatifs sont les polycarboxylates (figure II.3). Sur ces chaînes de polycarboxylates, apparaissent, à haut pH, des répulsions électrostatiques entre les chaînes moléculaires.



**Figure II.3 :** Polyacides sensible au pH : (a) acide polyacrylique, (b) acide polyméthacrylique, (c) acide poly-(éthyl-2-acrylique), (d) acide poly-(propyl-2-acrylique) [Noel (2009)].

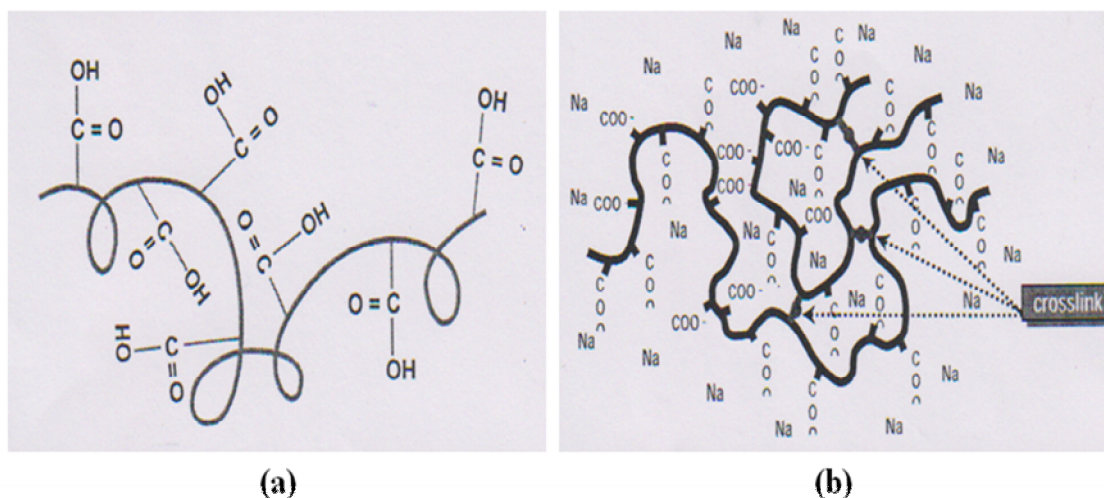
Notre intérêt s'est porté sur les Carbomères ou Carbopols qui sont des polymères synthétiques de haut poids moléculaire de l'acide acrylique (figure II.3(a)). Carbopol est une marque déposée de Noveon (anciennement B F. Goodrich). Ce nom désigne une famille de polymères physiologiquement inertes, non-irritants et ayant une excellente stabilité thermique [Ilie (2009)].

Les Carbopols sont des poudres blanches, hygroscopiques avec une légère odeur caractéristique, utilisés principalement dans des formulations pharmaceutiques et dans une large variété de produits cosmétiques et de ménage en tant qu'agent émulsionnant à des concentrations de 0,1-0,5%, agent de suspension à 0,5-1,0% ou agent viscosifiant à 0,5-2,0% [Kibbe (2000)].

En médecine, le Carbopol 934P et le Carbopol 974P sont employés dans les préparations ophtalmiques, orales et dans la préparation des médicaments administrés d'une manière topique ou rectale, permettant leur délivrance contrôlée et améliorant leur biodisponibilité.

Une meilleure délivrance contrôlée des médicaments a été obtenue par le mélange du Carbopol avec des surfactifs, processus durant lequel se forment des complexes polymère-surfactif (PS). Par exemple, le complexe Carbopol 934P-Pluronic F127 contenant du Sumatripan est recommandé dans le traitement des migraines par rapport aux préparations contenant seulement les composants individuels [Ilie (2009)].

Le pH du milieu a une grande influence sur la viscosité des solutions de Carbopols de ce fait les formulations pharmaceutiques contenant ces polymères présentent une stabilité maximale à une valeur spécifique du pH. Les Carbopols dispersés dans l'eau forment des solutions colloïdales acides de faible viscosité ; pH = 2,5-3 pour une dispersion aqueuse de Carbopol de 1% w/v. Ces solutions forment des gels fortement visqueux par neutralisation. La poudre de Carbopol devrait d'abord être dispersée dans l'eau vigoureusement remuée pour éviter la formation des agglomérats indispersibles, puis neutralisée par addition soit d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium, du bicarbonate de soude ou des amines organiques polaires employées en tant qu'agents gélifiants dans les systèmes non polaires. Un gramme de Carbopol est neutralisé par, approximativement, 0,4 g d'hydroxyde de sodium. Pendant la préparation du gel la solution devrait être agitée lentement pour éviter la présence de bulles d'air. Les gels aqueux de Carbopols neutralisés sont plus visqueux à pH 6-11. La viscosité est considérablement réduite si le pH est inférieur à 3 ou supérieur à 12 [Kibbe (2000)]. L'effet viscosifiant du Carbopol est dû au fait que ses résines sont réticulées. Le polymère d'acide acrylique gonfle avec l'eau et ses propriétés épaississantes peuvent être expliquées selon le mécanisme suivant : l'addition de l'agent de neutralisation provoque une ouverture des chaînes qui facilite la fixation du métal sur la chaîne tout en gélifiant rapidement la structure (figure II.4).



**Figure II.4 :** Molécule d'un polymère Carbopol : (a) non neutralisé (état enroulé), (b) neutralisé (effet épaississant).

### II.1.2. Les tensioactifs (surfactants)

Les molécules de tensioactifs sont dites également molécules amphiphiles : elles comportent au moins deux entités au comportement opposé vis à vis de l'eau. Elles sont constituées de deux parties.

- Une tête polaire hydrophile (qui peut être chargée ou neutre), capable de développer des interactions de Van der Waals, des interactions acide/base de Lewis telles que la liaison hydrogène (par exemple, oxydes d'éthylène) et, éventuellement des interactions électrostatiques lorsqu'une fonction ionisable est présente (par exemple,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ...).
- Une queue aliphatique hydrophobe capable uniquement d'interactions de Van der Waals (par exemple, chaîne grasse).

#### II.1.2.1. Classification

Les molécules tensioactives peuvent être classées en trois catégories distinctes selon les caractéristiques chimiques de la tête polaire [Le Hir (2001)]:

*i) Les tensioactifs ioniques (anioniques et cationiques)* : les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Les représentants les plus anciennement connus et utilisés appartiennent aux sels d'acides gras, plus couramment appelés savons (savons alcalins, comme le stéarate de sodium,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ , de potassium ou d'ammonium, savons métalliques comme le stéarate de calcium  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Ca}$  et savons de bases organiques ; exemple de triéthanolamine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONH}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}]_3$ ). Dans ce groupe on trouve les alkylsulfates (laurylsulfate de sodium  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ), les alkylbenzènesulfonates (dodécylbenzènesulfonate de sodium  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$ ), etc.

Les tensioactifs cationiques possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses (sels d'ammoniums quaternaires ou sels d'amines) soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physicochimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface.

**ii) Les tensioactifs non-ioniques** : ces surfactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse (leur charge est donc a priori nulle). Ils sont classés en tensioactifs à liaisons éther, amide ou ester (exemples des esters de sorbitan commercialisés sous les noms de Spans et les esters de sorbitan polyéthoxylés ou polysorbates commercialisés sous les noms de Tweens : esters de sorbitan sur les OH libres desquels sont condensées un certain nombre d'unités oxyde d'éthylène). Les tensioactifs non-ioniques ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les molécules individuelles de tensioactif « *monomères* » et/ou les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse ( $H_3O^+$ , par exemple) et posséder une charge légèrement positive. La plupart des tensioactifs non-ioniques sont obtenus par la fixation d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés dotés d'atomes d'hydrogène réactifs. L'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophiles (les Tweens, par exemple), solubles dans l'eau alors que l'oxyde de propylène (moins réactif) conduit à des composés hydrophobes, insolubles dans l'eau. A l'heure actuelle, le marché est dominé par les produits dont le groupe hydrophile est une chaîne d'oxyde d'éthylène, en général, fixée sur une fonction hydroxyle. Ces produits sont utilisés dans tous les domaines industriels, de la détergence domestique au textile, dans les préparations pharmaceutiques et dans l'agriculture.

**iii) Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères** : ces tensioactifs possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les bétaines. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides. Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois. De plus, dans ces conditions, ils présentent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés tensioactives minimales.

### II.1.2.2. Propriétés

Quand on met un tensioactif dans l'eau, la partie hydrophobe de la molécule a tendance à fuir la solution, elle se place spontanément à l'interface eau-air. On forme ce qu'on appelle une monocouche. L'adsorption des tensioactifs en surface abaisse l'énergie du système et la tension superficielle décroît.

Les tensioactifs en solution aqueuse présentent une grande variété de phases et de structures suivant la proportion de solvant. En général les molécules amphiphiles en solution ont une

tendance à se rassembler et à s'organiser de façon à minimiser le contact des parties hydrophobes avec le solvant.

- A faible concentration, les molécules de tensioactifs sont dispersées (figure II.5(a)). Quand on augmente la concentration de tensioactifs en solution, on atteint une limite de solubilité.

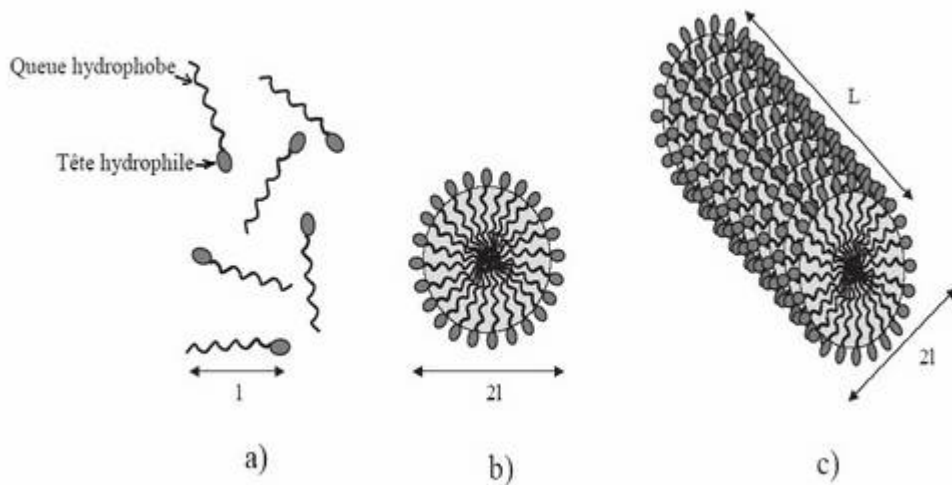
- A partir de la concentration micellaire critique (*CMC*), les molécules de tensioactifs s'agrègent et s'associent souvent en micelles sphériques (figure II.5(b)), de façon à réduire la surface de contact des queues hydrophobes avec l'eau. La tension de surface atteint son minimum et reste constante. Sur la figure II.6, on a représenté schématiquement l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs en solution : lorsque  $C < C_s$ , la concentration en surface augmente avec la concentration en volume. Lorsque  $C_s < C < CMC$ , l'interface est saturée en tensioactifs. La baisse de la tension superficielle est due uniquement à l'augmentation du potentiel chimique en volume  $\mu = kT \ln C$ . Lorsque  $C > CMC$ , tout tensioactif ajouté sert à former des micelles et la tension superficielle devient constante.

- Au-delà de la *CMC*, d'autres phases et structures apparaissent. Ainsi, les diagrammes de phase à l'équilibre comportent tout ou partie des phases suivantes : les « *micelles sphériques* » puis si on augmente la concentration on forme des « *micelles cylindriques* » (figure II.5(c)). La formation des micelles cylindriques n'est pas systématique, cela dépend du tensioactif [Safouane (2003)]. Ces dernières sont appelées également « *micelles géantes* » ou « *polymères vivants* » car une micelle géante est une longue chaîne dont la longueur est très grande devant le rayon (quelques micromètres devant quelques nanomètres) et ressemble sous cet aspect à un polymère. Dans ces systèmes, les têtes hydrophiles sont au contact avec l'eau et les queues hydrophobes se rassemblent au cœur de la micelle formant une région sans solvant. Le rayon de la micelle est de l'ordre de la longueur d'une molécule de tensioactif [Israelachvili (1992) ; Daoud et Williams (1999)].

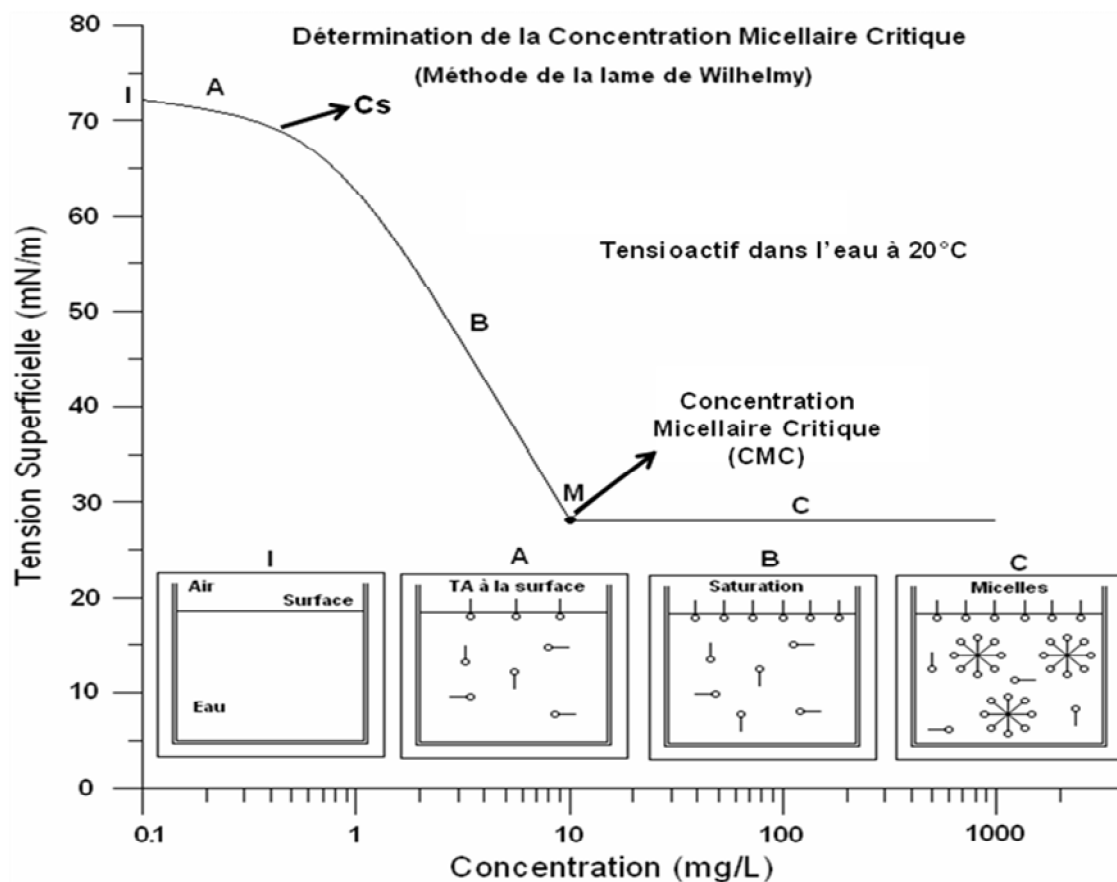
Puis on forme des « *phases hexagonales* », des « *bicouche* » et des « *phases lamellaires* ». La bicouche est un assemblage de molécules de tensioactifs symétriquement situées de part et d'autre d'un plan, à l'intérieur de la bicouche se regroupent les queues aliphatiques des molécules. Les phases lamellaires sont constituées d'un empilement parallèle de bicouches séparées par la phase aqueuse.

La forme du rassemblement des molécules dépend de la température, de la concentration en tensioactif ou bien encore de la salinité (cas de micelles chargées). Ces différentes organisations au niveau microscopique induisent des différences d'aspect et/ou de

comportement au niveau macroscopique. On observe ainsi différentes phases pour un système donné : phase de micelles géantes, phase hexagonale, phase lamellaire, etc [Larson (1999)].



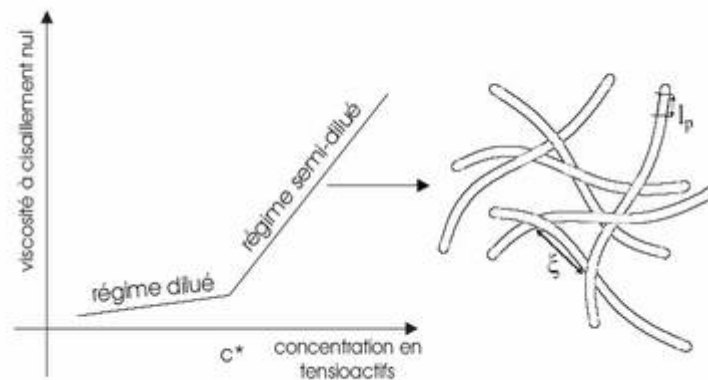
**Figure II.5 :** (a) Molécules d'un tensioactif dispersées, (b) Micelle sphérique, (c) Micelle cylindrique ( $l$  est de l'ordre de quelques nanomètres ;  $L$  peut atteindre plusieurs micromètres [Drappier (2004)].



**Figure II.6 :** Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif [Nogueira Duarte (2005)].

On distingue trois principaux régimes en fonction de la concentration en tensioactif (figure II.7) [Drappier (2004)] :

- Le *régime dilué* dans lequel les micelles sont dispersées.
- A partir d'une concentration critique notée  $C^*$ , les micelles s'enchevêtrent ; c'est le régime *semi-dilué*. La longueur caractéristique du système est alors la distance moyenne entre deux enchevêtrements, appelée longueur de corrélation  $\xi$ . Expérimentalement,  $C^*$  est la concentration pour laquelle la courbe de la viscosité à cisaillement nul change brutalement de pente. On comprend intuitivement que l'enchevêtrement des micelles dans le régime semi-dilué rend la solution beaucoup plus visqueuse que dans le régime dilué.
- Lorsque la longueur de corrélation  $\xi$  devient de l'ordre de la longueur de persistance  $l_p$ , on est dans le *régime concentré*. La longueur de persistance est la longueur sur laquelle on peut considérer que la micelle est rigide.



**Figure II.7 :** Définition de la concentration  $C^*$  au delà de laquelle les micelles sont enchevêtrées (exemple d'une micelle géante enchevêtrée) [Drappier (2004)].

De par sa structure, le tensioactif tend à s'accumuler dans les zones interfaciales séparant un liquide polaire associé (interactions de Van der Waals + interactions acide/base) d'un liquide ou d'un solide non-polaire, ou d'une phase gaz (interactions de Van der Waals uniquement). En s'adsorbant, il confère de nouvelles propriétés à l'interface, dont le rôle est très important dans la stabilisation des émulsions.

La première des propriétés conférées par le film de tensioactifs est « l'élasticité », c'est-à-dire la capacité à retrouver son étendue initiale à l'issue d'un étirement. Si l'on considère, par exemple, un film d'eau savonneuse, l'élasticité interfaciale permet au film de supporter les sollicitations mécaniques sans s'amincir, l'amincissement étant l'une des causes qui peut conduire à la rupture du film.

En général, un tensioactif dont la cinétique d'adsorption est rapide ne permet pas une bonne élasticité. Dans tous les cas, lorsqu'un mécanisme d'adsorption/désorption peut intervenir, l'élasticité est pénalisée par une concentration excessive de tensioactif, en particulier dans la phase dispersée.

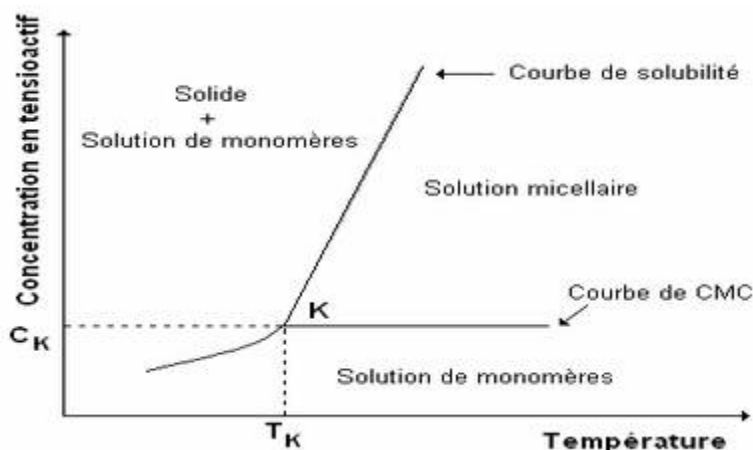
La deuxième propriété essentielle est liée non plus à un étirement longitudinal, mais à une déformation par torsion du film interfacial. En raison des interactions moléculaires existantes et qui ne sont, en général, pas strictement égales de chaque côté du film avec chacune des deux phases liquides en présence, l'interface peut adopter une « *courbure spontanée* ». Un tensioactif lipophile aura, par exemple, tendance à imposer une courbure spontanée négative (par convention la courbure est donnée en référence à la phase polaire : une courbure négative correspond à un enfermement de la phase polaire). S'écarter de cette courbure spontanée, par exemple en augmentant la taille de gouttelettes d'eau, coûte de l'énergie. Ce coût énergétique au sens de la thermodynamique est directement proportionnel à la « *constante de rigidité* » du film.

### II.1.2.2. Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases.

- ***Point de Krafft***

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la *CMC* reste pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température composition du binaire eau-tensioactif ionique (figure II.8). Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le laurylsulfate de sodium ( $T_K=16\text{ °C}$ ) et le dodécanoate de sodium ( $T_K=36\text{ °C}$ ). Dans nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à sa température d'utilisation.

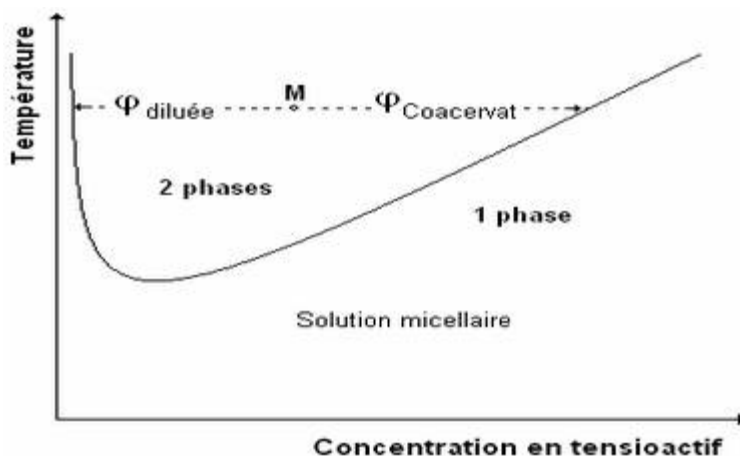


**Figure II.8 :** Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.

- **Point de Trouble**

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs, principalement des espèces non-ioniques polyéthoxylées : lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et l'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif, appelée coacervat, et l'autre phase diluée dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (figure II.9).

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non-ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques.

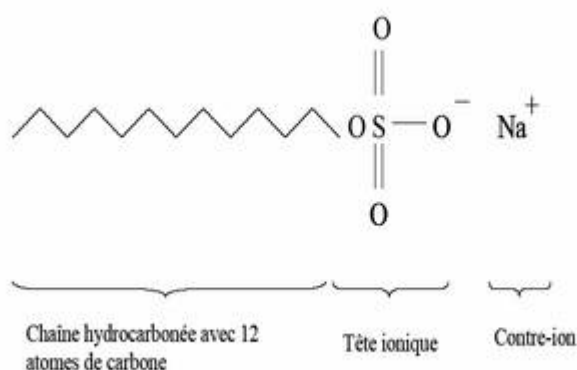


**Figure II.9 :** Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non-ionique.

La force motrice de la séparation des phases est la différence entre les masses volumiques des phases diluée et coacervat. La démixtion des phases est réversible : par refroidissement, à une température au-dessous de la température de trouble, le mélange redevient homogène.

Dans la première partie du présent travail, nous avons utilisé un tensioactif anionique ; le dodécylsulfate de sodium (SDS). Il se présente sous la forme d'une grande chaîne carbonée hydrophobe avec une terminaison sulfate hydrophile. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement sulfate reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion  $\text{Na}^+$  est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 288,38 et une concentration micellaire critique (*CMC*) de  $8.10^{-3}$  mol/L (concentration au-dessus de laquelle on forme des micelles). La structure du SDS est représentée sur la figure II.10. Ce surfactif est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive [Bekkour et Scrivener (1998) ; Ma et Cooper (2002), Safouane (2003) ; Bekkour et Lounis (2004)].

Dans l'actuel travail, la concentration en SDS la plus faible utilisée est de 0,05%, donc toutes nos solutions aqueuses de SDS ont des concentrations nettement au-dessus de la *CMC*. Par ailleurs, il a été signalé, dans la littérature, que même si la teneur en SDS est supérieure à la *CMC*, le comportement rhéologique ne sera pas très différent de celui de l'eau. Par contre, si le surfactif est en coprésence avec un polymère, des interactions entre les deux molécules vont modifier le comportement d'écoulement ainsi que le comportement viscoélastique. Dans ce type de systèmes, la concentration du SDS aura un rôle déterminant [Kulicke *et al.* (1998) ; Ma et Cooper (2002) ; Bakshi *et al.* (2003)].



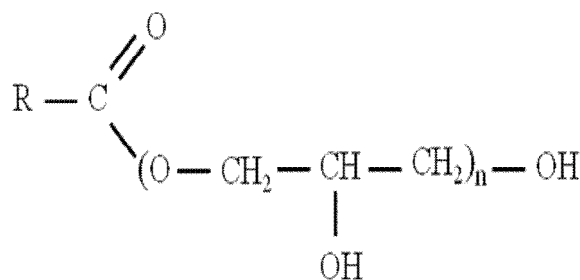
**Figure II.10 :** Formule de la molécule de dodécylsulfate de sodium (SDS)

[Safouane (2003)].

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons choisi un tensioactif non-ionique, d'origine végétale et totalement biodégradables, de la famille des esters de polyglycérol des acides gras (polyglycerol fatty acid esters notés PGFA) (figure II.11); obtenus par estérification d'acides gras, issus des triglycérides d'huiles végétales, sur un polyglycérol, obtenu par polymérisation catalytique du glycérol en milieu alcalin [Dolhaine *et al.* (1984) ; Cassel *et al.* (2001) ; Debaig *et al.* (2002)].

Par conséquent, les esters de polyglycérol commerciaux sont constitués d'un mélange complexe de composés, dépendant du degré de polymérisation du glycérol, des isomères de polyglycérol, du nombre d'acides ayant réagi par molécule de tensioactif et du type d'acide gras estérifié.

Les esters de polyglycérol trouvent leurs principales applications dans les domaines alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [Saad (1975) ; Hemker (1981) ; Nielloud et Marti-Mestres (2000) ; Motohiro *et al.* (2004) ; Murakami *et al.* (2005) ; Katagi *et al.* (2007) ; Yin *et al.* (2008)]. Ce sont en effet des produits possédant une excellente tolérance pour la peau, une meilleure stabilité thermique que les autres tensioactifs non-ioniques traditionnels et une activité anti-microbienne modérée. De plus, la partie lipophile, constituée d'un acide gras, combinée à une partie hydrophile à base de glycérol, leur confère, en plus de leurs propriétés tensioactives, des propriétés émoulliente et hydratante. Toutes ces propriétés, associées au contexte actuel où de nombreux facteurs économiques (prix élevé de l'éthylène), environnementaux (faible biodégradabilité des chaînes ramifiées ou aromatiques d'origine pétrolière) et réglementaires (interdiction des alkylphénols éthoxylés), concourent à favoriser le développement de ce type de tensioactif.



**Figure II.11** : Structure chimique des esters d'acides gras et de polyglycérol (PGFA).

### II.1.3. Système eau-(acide polyacrylique/dodécylsulfate de sodium)

Les polymères et les tensioactifs sont utilisés ensemble dans plusieurs applications. En conséquence, les interactions entre les polymères solubles dans l'eau et les tensioactifs chargés ont été étudiées dans la littérature dans l'objectif de déterminer les mécanismes d'interaction et de caractériser les agrégats formés [Goddard (1986) ; Binana-Limbele et Zana (1986) ; Iliopoulos *et al.* (1991) ; Maltesh et Somasundaran (1992) ; Barreiro-Iglesias (2001) ; Barreiro-Iglesias (2003) ; Wang et Tam (2005) ; Ilie (2009)].

La plupart des études se sont concentrées sur les polymères non-ioniques et anioniques ou polyélectrolytes et tensioactifs de charge opposée. Les polymères couramment utilisés dans les produits de consommation sont les carboxylates et les polyéthers tandis que la principale composante tensioactive est de nature anionique. Les interactions entre les carboxylates tels que l'acide polyacrylique (PAA) et les tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Binana-Limbele et Zana (1986) ont étudié les interactions entre le SDS et le poly(acrylate) de sodium (NaPAA) en utilisant la fluorescence et des mesures de conductivité. Ils ont conclu qu'il n'y avait pas d'interactions directes entre le SDS et NaPAA mais celui-ci agit comme un sel, diminuant la concentration micellaire critique du SDS par des effets électrostatiques. En utilisant des mesures viscosimétriques, Iliopoulos *et al.* (1991) ont conclu qu'il n'y avait aucune interaction entre NaPAA et SDS.

Maltesh et Somasundaran (1992) ont rapporté que, dans une étude antérieure, Eliassaf a observé qu'à de faibles valeurs de pH, la viscosité réduite de PAA augmente quand la concentration du SDS a été augmentée. Pour élucider la nature exacte des interactions entre le PAA et le SDS, une étude par spectroscopie de fluorescence a été réalisée par C. Maltesh. Ces interactions dépendent beaucoup de la concentration du PAA. Il a été également observé qu'il existe une interaction entre le polymère et le tensioactif à de faibles concentrations en PAA et dans des conditions acides. Sous ces conditions, c.à.d. à de faibles concentrations, lorsque le PAA est ionisé, il n'y a pas d'interactions entre le polymère et le SDS. Lorsque la concentration du polymère est élevée, une augmentation de la force ionique due à la dissociation des groupes -COOH modifie les propriétés micellaires du SDS, donnant lieu à l'agrégation du tensioactif même à des concentrations beaucoup plus faibles que sa concentration micellaire critique en l'absence de tout polymère.

Barreiro-Iglesias *et al.* (2001) ont conclu que la viscosité des solutions de Carbopol 934 chute énormément en présence de tensioactifs, en se rapprochant d'un fluide newtonien. Ceci indique une interaction entre le SDS et le Carbopol. L'effet du mélange Carbopol/tensioactif sur la solubilisation de l'Estradiol (médicament pratiquement insoluble dans l'eau) a été évalué par la même équipe [Barreiro-Iglesias *et al.* (2003)]. La quantité d'Estradiol solubilisée dans une dispersion de Carbopol 934P (0,25%)/ (1%) SDS, de pH 4, est considérablement plus grande (capacité de solubilisation 9 fois plus grande) que dans la solution de tensioactif seul et jusqu'à 100 fois plus grande que dans l'eau. Les agrégats Carbopol/tensioactif agissent comme porteurs de médicaments hydrophobes ; l'affinité de l'Estradiol pour ces agrégats, leur dissociation et la diffusivité des complexes d'Estradiol/tensioactif étant facteurs principaux dans le contrôle du processus de libération du médicament.

Wang et Tam (2005) ont décrit, pour la première fois, l'interaction entre le PAA et le SDS pour un degré de neutralisation du PAA inférieur à 0,2. Les chaînes carbonées du SDS se lient aux segments apolaires du PAA ce qui est induit par une interaction hydrophobe. Dans une solution de PAA de 0,05% en poids, la concentration de SDS correspondant au début de liaison, notée *CAC*, est de 2,4 mmol/L et la concentration de saturation (*CS*) est de 13,3 mmol/L pour un degré de neutralisation nul. Il a été établi que, lorsque le PAA est neutralisé et ionisé, la liaison est gênée par l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les chaînes de SDS et de PAA, négativement chargées, et par la solubilité améliorée du polymère. Avec l'augmentation du degré de neutralisation à 0,2 ; *CAC* augmente jusqu'à 6,2 mmol/L, la *CS* chute à 8,6 mmol/L, et l'interaction est affaiblie de manière significative au moment où la quantité de SDS liée au PAA est réduite considérablement. Au-delà de la concentration de saturation, la majorité des molécules du PAA non neutralisées se trouvent sous forme de chaînes de polymère simples stabilisées par liaison aux micelles de SDS.

D'après d'autres études axées sur les systèmes surfactifs non-ioniques/acide polyacrylique non-réticulé, il a été démontré que les surfactifs non-ioniques interagissent avec le PAA à partir d'une certaine valeur de la concentration en surfactif, nommée *concentration critique d'agrégation (CCA)* plus faible que la *concentration critique micellaire (CMC)* du surfactif. Il a été établi que dans une série homologue de surfactifs non-ioniques polyéthoxylés (Polyoxyéthylène (PEO)), la *CCA* dépend de la partie hydrophobe et elle est indépendante de la longueur de la chaîne du PEO et de la température. Ilie *et al.* (2009) ont mis aussi en relief d'autres points critiques d'interaction comme la réapparition des molécules libres du surfactif dans la solution, la saturation du polymère et l'apparition des micelles libres dans la solution.

## II.2. Généralités sur les dispersions solide-liquide

Les dispersions solide-liquide sont des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergées de petites particules solides. Typiquement, la phase continue liquide est une phase aqueuse ou huileuse et les particules solides des oxydes métalliques ou des polymères organiques. La plupart des dispersions sont utilisées comme intermédiaire de fabrication, d'autres sont utilisées telles quelles, comme vecteur de molécules actives (en pharmacie ou dans des produits de soins corporels) ou comme agent de capture de molécules cibles dans les tests de diagnostic médical [Cabane (2003)].

Une classification générale des dispersions solide-liquide selon leurs propriétés est très difficile, car ces dernières peuvent changer sur une large gamme. Le degré de dispersion de la phase solide, l'interaction entre la phase dispersée et le milieu de dispersion, et l'interaction entre les particules sont les critères principaux pour la classification de ce type de dispersions.

La classification selon les dimensions des particules est très appropriée à une caractérisation générale de ces systèmes. On distingue deux grandes catégories de dispersions solide-liquide.

- Si les particules sont de tailles inférieures à  $1\mu\text{m}$ , on parle de dispersions colloïdales (elles sont translucides). Dans ces dispersions très fines, les mouvements browniens dus à l'agitation thermique ont un effet plus grand que la sédimentation sous l'effet de la gravité, donc ces dispersions ne se séparent pas spontanément. Pour les séparer, il faut employer des moyens physico-chimiques, qui font agréger les particules, ou bien appliquer une accélération centrifuge très forte.

- Si les particules sont de tailles supérieures à  $1\mu\text{m}$ , on parle de suspensions (elles sont laiteuses). Les particules de grandes tailles, dispersées dans un liquide, sédimentent sous l'effet de la gravité. Si l'on veut conserver l'homogénéité spatiale de la dispersion, il faut les « *suspendre* » par agitation mécanique ou par blocage des mouvements dans le liquide (utilisation d'un gélifiant).

### II.2.2. Stratégie de formulation des suspensions

Une méthode souvent utilisée en formulation consiste à essayer d'améliorer les propriétés d'application et de maîtriser la stabilité des formules par une optimisation empirique des compositions. Lorsqu'on essaye d'optimiser plusieurs propriétés, en faisant varier plusieurs paramètres de compositions, on utilise parfois des méthodes statistiques ; les plans d'expériences pour limiter le nombre d'expériences à faire et faciliter l'analyse des résultats.

Ces méthodes supposent généralement que les propriétés des formules varient de manière régulière avec les paramètres de composition. En effet, une optimisation itérative des formules permet d'arriver à l'optimum global. Lorsque l'on utilise ces méthodes pour formuler des dispersions, on atteint systématiquement des optimums secondaires. En effet, les propriétés des dispersions ne varient absolument pas de manière régulière avec les paramètres de composition. Par exemple, une très faible variation de pH ou de force ionique, ou la libération de quelques ions multivalents, peut faire passer brutalement une dispersion d'un état fluide à un état solide. Le sens de variation d'une propriété peut aussi s'inverser de manière inattendue. Ainsi, l'addition d'une faible quantité de dispersants peut rendre une dispersion plus fluide et favoriser sa sédimentation, mais un excès peut provoquer sa gélification sous l'effet des interactions de déplétion. Enfin, l'addition d'un composant supplémentaire, sa suppression ou son remplacement par un autre peut avoir des effets importants.

Pour arriver à des gains significatifs en termes de propriétés d'application, il est nécessaire de se faire un modèle physique de ces propriétés. Ce modèle doit être validé dans des cas très simples (formules contenant un très petit nombre de composants) qui apportent la preuve de la pertinence du concept. On obtient ainsi une loi de comportement du système. Ensuite, on peut mettre au point une méthode physique de mesure qui facilite la mesure des propriétés recherchées. Ces mesures sont enfin utilisées pour transposer le concept à des formules réellement utilisables. La connaissance des lois de comportement des systèmes dans une application donnée permet soit d'arriver à des formules réellement innovantes, soit de répondre facilement à des demandes de modification des formules ou de leurs propriétés [Cabane (2003)].

## **II.2.3. Physico-chimie des suspensions**

### **II.2.3.1. Stabilité**

Selon la théorie DLVO, décrite dans le chapitre précédent, la stabilité d'une dispersion solide-liquide est déterminée par le bilan des forces répulsives et des forces attractives qu'exercent les particules entre elles lorsqu'elles se rapprochent. La stabilité étant régie par la charge des particules (stabilisation électrostatique), la force répulsive dépend du degré de recouvrement de la double couche. La force attractive est fournie par l'interaction des forces de Van Der Waals, qui dépendent de la distance entre les particules. Toute l'énergie potentielle d'interaction peut aisément être changée en modifiant l'importance de la répulsion, soit en

augmentant la concentration ionique de la solution (en ajoutant un électrolyte) ou en changeant le potentiel extérieur des particules.

Le potentiel zêta est un bon indicateur de l'importance des interactions répulsives entre les particules solides, et des mesures de potentiel zêta sont généralement employées pour évaluer la stabilité des dispersions. Il a été observé qu'à mesure que la concentration en électrolyte augmente, le potentiel zêta diminue et une concentration définissant la coagulation peut être identifiée. C'est le point auquel la barrière d'énergie potentielle empêchant la coagulation disparaît, ce point est appelé « *concentration critique de coagulation* ».

### II.2.3.2. Phénomènes de déstabilisation des suspensions

La stabilité d'une dispersion peut être définie comme la constance du nombre de particules dans un volume unitaire. Le nombre de particules par volume unitaire peut changer en raison de l'agrégation (coagulation ou floculation), de la sédimentation, et/ou des réactions chimiques. La différenciation entre ces phénomènes : floculation, coagulation, et agrégation est difficile en raison de leur utilisation ambivalente. L'agrégation des particules ou d'un groupe de particules liées de n'importe quelle façon, mène le plus souvent à la déstabilisation de la dispersion. La coagulation est un type particulier d'agrégation qui mène à la formation d'agrégats compacts, tandis que la floculation mène à des agrégats lâches et ouverts. Habituellement, l'addition d'un sel inorganique, d'un acide ou d'une base mène à la formation de coagulats, alors que l'addition de polymères provoque la formation de flocons. La floculation a été définie comme processus dynamique, c'est une agrégation réversible des particules qui peuvent être redispersées à nouveau. En revanche, l'agglomération ou la coagulation est une association permanente et forte de particules.

La floculation et la coagulation peuvent être simplement acquises comme des processus divisés en deux étapes [Kissa (1999)] : d'abord la déstabilisation des particules dispersées ayant pour cause une faible répulsion entre les particules et ensuite l'agrégation des particules déstabilisées se heurtant. Les forces de répulsion entre les particules empêchent l'agrégation tandis que les forces attractives affectent la force de l'agrégat pour résister aux forces perturbatrices. Les collisions entre les particules se produisent en raison de leur mouvement désordonné (mouvement brownien), du mouvement du liquide ou par sédimentation différentielle. La sédimentation différentielle n'est significative que lorsque les particules sont relativement grosses et denses (figure II.12).

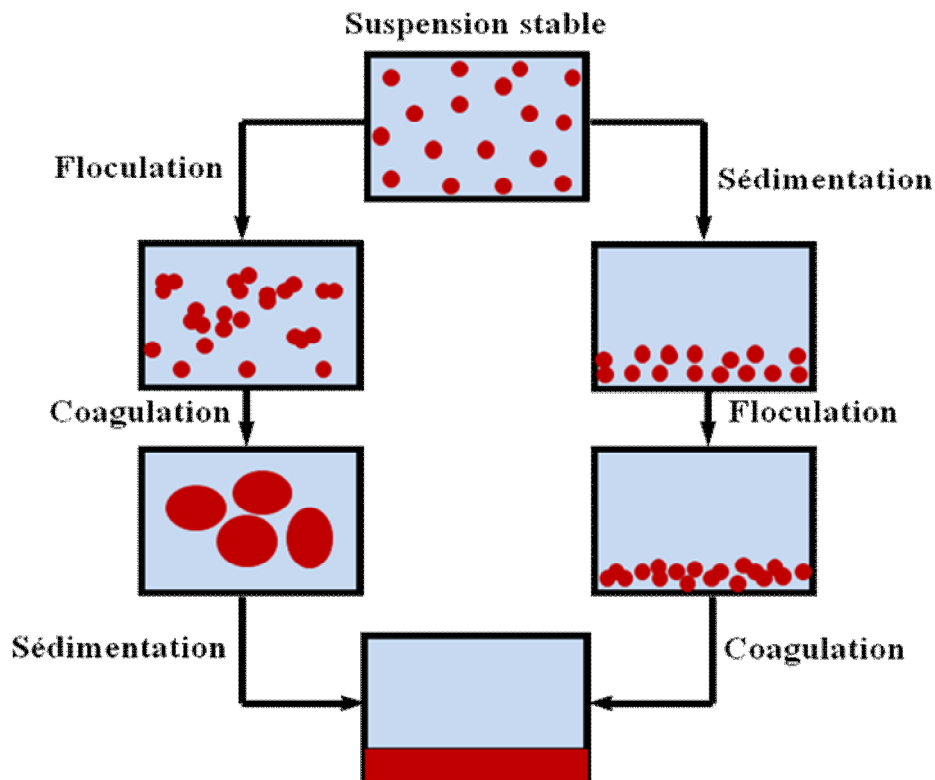


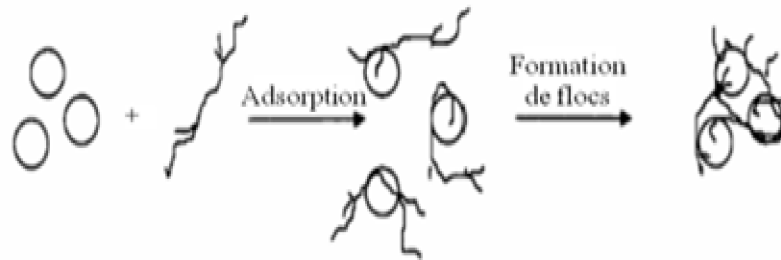
Figure II.12 : Mécanismes de déstabilisation des suspensions.

### i) Coagulation

Le but de la coagulation est de déstabiliser les particules colloïdales. Cela permet aux particules de s'agglomérer et de décanter plus rapidement. Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leur agglomération :

- *Compression de la double couche* : l'augmentation de la force ionique du milieu réduit le volume et l'épaisseur de la couche diffuse. Les forces de répulsion sont considérablement réduites alors que les forces d'attraction de Van der Waals ne sont pas affectées.
- *Adsorption et neutralisation des charges* : ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut donner lieu à une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi stabilisées de nouveau.
- *Emprisonnement des particules dans un précipité* : lorsque des quantités suffisantes de coagulant sont ajoutées, il se forme un précipité possédant généralement une charge positive (le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale). Le précipité formé, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation.

- *Adsorption de polymère et pontage entre les particules* : ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques ou anioniques ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'une particule solide s'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ses groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent s'adsorber sur une autre particule. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par « pontage » des polymères (figure II.13).



**Figure II.13** : Adsorption et pontage à l'aide de polymères.

### ii) *Floculation*

Les particules, dans une dispersion solide-liquide, sont munies d'un mouvement aléatoire provoqué par l'énergie thermique du système. Ces particules de différentes densités ou tailles se meuvent à différentes vitesses et leurs mouvements relatifs peuvent causer des collisions et donc la floculation. Le nombre de collisions et le taux de floculation sont augmentés par l'agitation de la dispersion. La floculation est induite, généralement, par l'un des mécanismes suivants [Kissa (1999)] :

- Compression de la double couche ou neutralisation des charges qui réduit ou élimine la répulsion électrostatique entre les particules.
- Interactions hydrophobes ou électrostatiques entre les parties monocouches sur deux particules. Comme exemple, un floculant polycationique adsorbé sur la surface dans une conformation plate, et plusieurs de ses groupes cationiques fixés sur les sites anioniques d'une autre particule. L'attachement du polymère cationique neutralise non seulement certains des emplacements négatifs, mais aussi produit avec ses groupes cationiques en excès une charge positive sur la surface. Non seulement la charge négative de la particule est affaiblie mais aussi ces emplacements chargés positivement peuvent attirer d'autres particules négatives et causer l'agrégation.
- La floculation par pontage est provoquée par un polymère adsorbé sur la surface d'une particule dans une conformation allongée. L'efficacité d'un tel floculant dépend fortement de

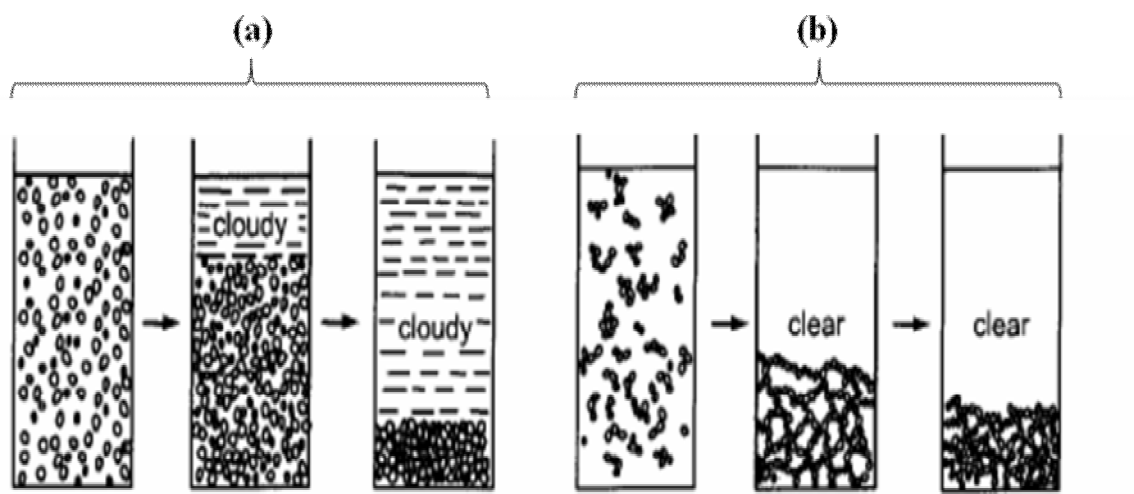
son poids moléculaire et de ses charges polyioniques. Les polymères à faible poids moléculaire fonctionnent réellement comme dispersants.

- La floculation d'épuisement par un polymère libre est provoquée par l'exclusion du polymère des régions interparticulaires.

Ces dispersions sont classifiées en tant que systèmes réversibles ou irréversibles. Pour une dispersion défloculée, les particules précipitent séparément du fait des forces de répulsion qui les éloignent les unes des autres. Elles se déposent au fond du récipient en chassant le liquide interstitiel. Il se crée alors des liaisons interparticulaires. Le sédiment est peu volumineux et compact, il est très difficile de le remettre en suspension par des moyens mécaniques, le système est irréversible ; c'est la prise en gâteau (caking). Le liquide surnageant reste longtemps opalescent du fait de la sédimentation très lente des plus fines particules (figure II.14(a)).

Par ailleurs, pour les systèmes floculés où les barrières d'énergie répulsives ont été réduites, les particules se lient entre elles sous forme de flocons dans lesquels est emprisonnée une certaine quantité de liquide. Chaque flocon précipite à une vitesse qui dépend de sa taille et de sa porosité. Le sédiment formé par l'accumulation de flocons est très volumineux, poreux et facile à redisperser par agitation mécanique ; le système est réversible, exemple des dispersions de polymère. De plus le liquide surnageant est limpide car les fines particules sont intégrées dans les flocons (figure II.14(b)).

Le degré de floculation a été défini comme le rapport du nombre de particules dans un système après floculation au nombre de particules présentes avant floculation.



**Figure II.14** : Sédimentation des dispersions : (a) dispersion défloculée, (b) dispersion floculée.

Dans ces différents phénomènes interviennent la mouillabilité des particules, la viscosité de la dispersion, l'énergie de la surface qui est elle-même diminuée par les surfactifs et surtout les forces d'interaction particulières dans lesquelles on peut distinguer des forces d'attraction du type Van der Waals et des forces de répulsion qui dépendent de la charge des particules.

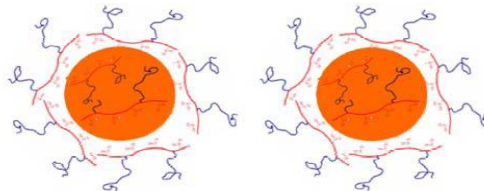
Toutefois, il convient de préciser que dans les suspensions pharmaceutiques on peut admettre qu'une certaine sédimentation se produise à la longue. En revanche, il faut que le précipité ne se prenne pas en masse et qu'une rapide agitation, au moment de l'emploi, rétablisse facilement l'homogénéité de la suspension.

### II.2.3.3. Techniques de stabilisation des suspensions

#### *i) Stabilisation stérique (ajout de polymère adéquat)*

Cette méthode de stabilisation consiste à ajouter de macromolécules de type non-ionique, qui s'adsorbent à l'interface des particules solides, tels que les polymères amphiphiles. Ces couches macromoléculaires agissent en créant une barrière physique qui augmente la distance entre les particules.

La figure II.15, montre une répulsion générée par une gêne stérique entre couches de polycarboxylates adsorbées sur des particules voisines. L'importance de l'effet stérique de ces polymères est dépendante de la longueur des chaînes latérales greffées sur le squelette polyacrylate.



**Figure II.15 :** Schéma de principe de la répulsion stérique des particules de ciment en présence de polycarboxylates avec des chaînes latérales de type poly(oxyde d'éthylène) [Noel (2009)].

#### *ii) Stabilisation électrostatique (changement de concentration ionique)*

Dans un milieu aqueux, une particule acquiert une charge électrique en surface qui dépend de la structure de la particule, de la présence de groupements ionisables et/ou de l'adsorption sélective d'ions présents dans le milieu. Il apparaît alors une charge superficielle, positive ou négative selon le pH du milieu. Les ions avec une charge de signe opposé à celle de la particule (contre-ions) vont se concentrer autour de sa surface, tandis que les ions avec la charge de même signe (co-ions) seront repoussés vers l'extérieur. Lorsque deux particules

chargées se rapprochent, chacune avec sa charge ionique, l'interpénétration des doubles couches électriques va générer un potentiel de répulsion électrostatique (figure II.16).

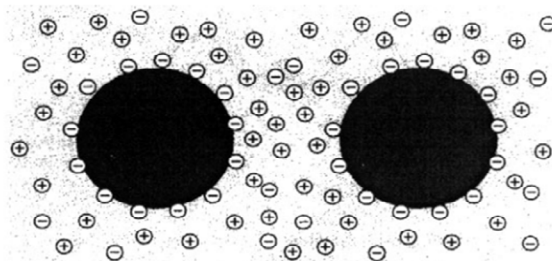


Figure II.16 : Interaction entre deux particules ionisées [Cabane (2003)].

Il faut noter que l'ajout de sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui restreint la double couche en réduisant la portée de la répulsion, ce qui peut générer des effets d'agrégation. La présence d'espèces adsorbées chargées comme dans les tensioactifs ioniques, peut évidemment produire le même effet, en générant une zone de charge nette non nulle près de l'interface et la répulsion correspondante.

### *iii) Stabilisation électrostatique*

Il s'agit d'une combinaison des deux effets expliqués antérieurement, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent un effet stérique (stabilisation à courte portée) et un effet électrostatique (stabilisation à longue portée) à la particule.

### *iv) Stabilisation rhéologique (stabilisation par polymères)*

Il s'agit de l'incorporation d'aditifs qui permettent d'augmenter la viscosité de la phase continue, tels que les polymères viscosifiants, de manière que les particules dispersées soient moins mobiles et que la probabilité de choc diminue.

## **II.3. Généralités sur les dispersions liquide-liquide (émulsions)**

Les émulsions font partie de notre vie de tous les jours, soit sous la forme de produits consommables dans l'alimentation (boissons, sauces), la santé (crèmes, médicaments à libération prolongée), l'hygiène (shampoings, lotions), les cosmétiques (crèmes démaquillantes), l'utilitaire (peintures, détergents, bitumes), etc., soit comme un intermédiaire pour l'obtention d'autres produits tels que les polymères, pour le transport d'hydrocarbures lourds pour la production d'énergie, les fluides d'usinage pour l'industrie métallurgique, l'extraction des principes actifs de plantes, entre autres.

Il existe de nombreuses situations où deux liquides non miscibles doivent être « compatibilisés » de manière que leur mélange puisse être manipulé, administré, utilisé sans démixtion. L'une des techniques les plus répandues consiste à émulsifier une phase dans l'autre en utilisant une agitation mécanique, d'une part, et un composé émulsifiant, d'autre part. La formulation obtenue, qui est une émulsion, peut le plus souvent être décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue. On parlera d'émulsion eau dans huile E/H si la phase continue est une phase grasse, et d'émulsion huile dans eau H/E si la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé (d'ordinaire, il s'agit d'eau ou d'une solution aqueuse).

Nous n'avons évoqué que les émulsions simples, comprenant une phase grasse et une phase polaire, d'aspect blanc, et dont la fraction volumique de phase dispersée n'excède pas 60%. Il existe cependant des systèmes plus complexes, dont les propriétés spécifiques peuvent être recherchées de manière active par les formulateurs. Il convient de bien distinguer les émulsions d'autres systèmes particuliers que l'on appelle émulsions complexes.

### II.3.1. Emulsions complexes

- **Emulsions transparentes** [Murakami *et al.* (2005)]: il est assez aisé de réaliser une émulsion transparente, qui prendra l'aspect d'une solution visqueuse ou d'un gel transparent. L'aspect blanc des émulsions est le résultat de la diffusion de la lumière incidente. Cette diffusion est sous l'influence conjointe du nombre et de la taille des gouttelettes, et du rapport des indices de la phase dispersée et continue. Si l'on envisage de travailler sur la taille des particules pour annuler l'intensité de la lumière diffusée (c'est-à-dire rendre la formulation transparente), il faut changer de technologie et formuler une mini-émulsion, ou même passer à la formulation de microémulsions, qui sont des systèmes à l'équilibre. Il est certainement plus raisonnable de chercher à annuler le contraste entre phase continue et phase dispersée, en ajustant les indices de réfraction. Cet ajustement est aisément réalisable en ajoutant, par exemple, du glycérol ou du sucrose à la phase polaire pour remonter son indice de réfraction de 1,33 à 1,40 environ. L'indice de la phase grasse pourrait, quant à lui, être diminué par adjonction d'huiles perfluorées, mais leur coût prohibitif rend cette solution industriellement peu attractive.

- **Mini-émulsions** [Midmore (1998) ; Anton *et al.* (2007)]: il est possible d'obtenir des dispersions d'une très grande finesse, les mini-émulsions, avec des tailles de gouttes de l'ordre de 0,05  $\mu\text{m}$ , grâce à des tensioactifs capables de former des phases lamellaires, à une concentration de l'ordre de 10% en masse, et en utilisant un mode opératoire particulier. La

technique de fabrication des mini-émulsions s'inspire directement de l'émulsification par inversion de phases. La dispersion est obtenue de manière spontanée en parcourant une rampe de température permettant de se rapprocher de la zone du diagramme de phases où coexistent phase lamellaire et microémulsion. Après un temps de séjour déterminé dans cette partie du diagramme de phases, la formulation est rapidement refroidie, la coalescence des gouttelettes étant en partie inhibée par la phase lamellaire qui stabilise l'interface. Bien entendu, la mise au point de ce mode opératoire demande de tracer d'abord les diagrammes de phases à l'équilibre pour différentes températures, ce qui peut représenter une charge de travail dissuasive. L'avantage des mini-émulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution.

- **Microémulsions** [Fanun M. (2009) ; Salager *et al.* (2001)]: il convient de bien distinguer les émulsions de ces systèmes particuliers que l'on appelle microémulsions. L'une des principales caractéristiques qui différencie les émulsions des microémulsions est que ces dernières sont des systèmes dispersés thermodynamiquement stables (formation spontanée, sans apport d'énergie contrairement aux émulsions). Les microémulsions ont soulevé un grand intérêt dès leur introduction par Hoar *et al.* (1943) et Schulman et son équipe (1959) qui ont proposé, pour la première fois, l'appellation de « *microémulsions* » [Fanun M. (2009)]. Ce sont des systèmes homogènes, transparents et peu visqueux, contenant de très fortes proportions d'huile et d'eau et en addition un mélange de tensioactifs. Si elles s'apparentent aux émulsions par les proportions relatives eau-huile, elles s'en distinguent chimiquement par une plus forte proportion de surfactif (de l'ordre de 15% en poids pour un mélange 50-50 eau-huile). Leurs propriétés physiques les distinguent plus nettement des émulsions :

- elles sont transparentes, parfois bleutées (par effet Tyndall), en raison de leur extrême degré de dispersion : la taille caractéristique des particules qui les composent est de 10 à 50 nm au lieu de 0,5 à 20  $\mu\text{m}$  pour les émulsions. Les phénomènes de diffusion de la lumière visible (de longueur d'onde 0,4-0,8  $\mu\text{m}$ ) qui provoque l'opacité des émulsions n'interviennent plus pour cette échelle de taille deux cents fois plus petite.
- elles sont très peu visqueuses, en général guère plus que la phase huileuse et ceci dans tout leur domaine d'existence.

Les microémulsions, ce ne sont pas des émulsions constituées de très petites gouttelettes, comme le croyait Schulman lorsqu'il proposa cette dénomination, mais des systèmes monophasiques dans lesquels un surfactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Les microémulsions

présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension (de 10 à 50 nm), fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace [Salager *et al.* (2001)].

- **Emulsions concentrées** [Izmailova et Yampolskaya (1998) ; Murakami *et al.* (2005)]: on parle d'émulsion concentrée lorsque la phase continue est en quantité bien inférieure à celle de la phase dispersée. La taille des gouttelettes formant la phase dispersée d'une émulsion est typiquement de l'ordre du micromètre (0,1 à 100  $\mu\text{m}$ ) et impose l'aspect blanc opaque commun à la plupart des émulsions. Une émulsion peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée, donnant toute une gamme de textures qui expliquent l'intérêt que portent à ces systèmes des domaines industriels tels que l'hygiène-beauté ou l'agroalimentaire. Au-delà de 74% en volume de phase dispersée, les gouttes se déforment et adoptent une structure facettée. La phase continue est donc réduite à n'être qu'un réseau de films minces similaire à ceux d'une mousse. Ces émulsions concentrées présentent souvent des propriétés rhéologiques intéressantes, allant jusqu'à un comportement purement élastique sous faible contrainte. Au sens strict, ces émulsions sont des anomalies, puisqu'une inversion de phase devrait se produire lorsque la fraction volumique atteint 50 à 60%. Bien que la physique qui sous-tend cette inhibition de l'inversion de phase soit de mieux en mieux comprise, les règles de formulation ne sont pas clairement identifiées. Le procédé de préparation lui-même est particulier puisque, au contraire des émulsions ordinaires, une émulsion concentrée est obtenue par incorporation lente de la phase dispersée, sous agitation douce. Une autre manière d'obtenir une émulsion concentrée consiste à éliminer la phase continue d'une émulsion ordinaire par osmose, ou même par centrifugation.

- **Emulsions multiples** [Nielloud et Marti-Mestres (2000) ; Jiao et Burgess (2003)]: une émulsion multiple est une émulsion d'émulsion, c'est-à-dire que la phase dispersée est en fait le produit d'une première émulsification. Les plus étudiées sont les émulsions  $(E_1/H)/E_2$ , la phase dispersée  $(E_1/H)$  étant issue de l'émulsification d'une phase polaire  $E_1$  dans une phase grasse  $H$ . L'intérêt principal de ces systèmes est la possibilité d'encapsuler des principes actifs dans la phase polaire  $E_1$ , et d'obtenir ensuite un relargage lent de ces actifs. Les nombreux travaux menés sur ces systèmes ont toutefois montré que cette encapsulation n'est pas toujours facile à conserver dans le temps (il existe des mécanismes de dégradation spécifiques aux émulsions multiples). La préparation des émulsions multiples fait appel à un mode opératoire en deux étapes :

1. Préparation d'une émulsion  $E_1/H$  avec des tensioactifs lipophiles (HLB basse). La fraction volumique de phase polaire  $E_1$  est limitée à 20 ou 30%.

2. Cette émulsion primaire  $E_1/H$  devient la phase dispersée ( $E_1/H$ ) d'une nouvelle émulsion  $(E_1/H)/E_2$ , la fraction volumique de  $(E_1/H)$  étant de l'ordre de 60% à 80%, et l'agitation étant douce (pale à faible vitesse).

## II.3.2. Stratégies de formulation des émulsions (émulsification)

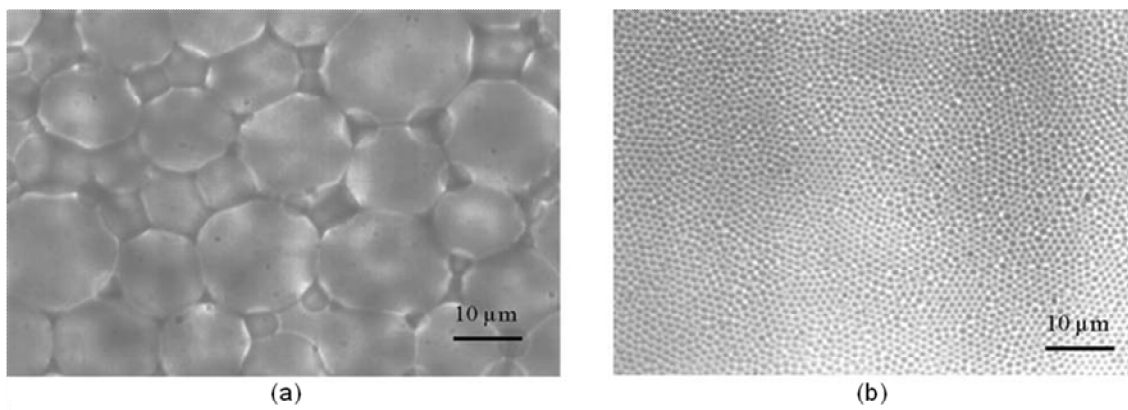
### II.3.2.1. Méthodes de préparation

La fabrication des émulsions doit prendre en compte les « *variables de composition* » ou de formulation (nature et proportion des phases, choix et quantités d'additifs, en particulier émulsifiants) et les conditions dans lesquelles ces émulsions sont produites (température...) : ces paramètres conditionnent le *type* de l'émulsion. D'autre part, les « *variables de procédé* » relatives à la technique d'émulsification (types d'agitation : pale, turbine, ancre ... vitesses et temps d'agitation, mélangeur statique, procédé à membrane, etc.) et au mode opératoire (ordre d'introduction des constituants, températures à respecter aux différentes étapes de la préparation), déterminent en grande partie la *qualité* de l'émulsion (finesse et stabilité).

Généralement, l'émulsification se décompose en deux étapes successives :

- Une *étape de dispersion-mélange* que l'on appelle préémulsification et qui va conduire à une simple mise en suspension de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttes de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ) (figure II.17(a)).
- Une *étape d'homogénéisation* dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser (figure II.17(b)).

Ces deux opérations s'effectuent dans des cuves agitées ou dans des conduites munies d'outils appelés respectivement disperseurs et homogénéiseurs (dispositif rotor-stator, moulin colloïdal).



**Figure II.17 :** Images au microscope optique d'une : (a) émulsion primaire, (b) émulsion après cisaillement (après homogénéisation) [Leal-Calderon *et al.* (2007)].

Le mode opératoire est un élément essentiel : avec les mêmes ingrédients, la même machine, deux modes opératoires différant, par exemple, par l'ordre d'introduction des constituants peuvent aboutir à deux émulsions radicalement différentes. D'ordinaire, la phase à disperser est introduite progressivement dans la phase continue où l'on impose l'agitation mécanique. Parmi les paramètres influant sur la formation et la qualité d'une émulsion citons : la position de l'agitateur, l'intensité d'agitation et la durée d'agitation.

En discontinu, la position de l'agitateur et la vitesse d'agitation pouvaient déterminer le type de dispersion créée E/H ou H/E. Il a été vérifié que la phase où est placé l'agitateur devient la phase continue. De plus, le protocole d'incorporation, spécialement la dynamique d'introduction de la deuxième phase, joue un rôle primordial sur la taille de gouttes.

La taille moyenne des gouttes de phase dispersée diminue lorsque la vitesse de rotation augmente jusqu'à l'obtention d'un palier, les autres paramètres étant maintenus constants. La forme de la courbe de distribution de taille varie depuis une distribution normale vers une distribution log-normale en augmentant la vitesse d'agitation. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation induit des zones de turbulence plus fortes, ce qui favorise la rupture au détriment de la coalescence. Ces observations sont valables quelles que soient la vitesse d'agitation et la concentration initiale en tensioactif : elles confirment l'existence d'un équilibre dynamique entre rupture et coalescence.

La taille moyenne des gouttes décroît en fonction de la durée d'agitation et se stabilise au-delà d'une durée optimale ; ce comportement est typique des dispersions préparées en régime turbulent. Dans les premières secondes de l'émulsification, le diamètre moyen diminue très rapidement puis atteint lentement une valeur limite qui résulte de l'équilibre entre les processus de rupture et de coalescence [Yuh-Fun et Chung Hsu (1996) ; Kotoulas et Kiparissides (2006) ; Leal-Calderon *et al.* (2007)]. Toutefois, il faut signaler que, dans certains cas, la taille des gouttes n'est pas strictement constante, même pour des temps d'agitation très longs. En effet, les fluctuations de l'énergie dissipée dans la cuve peuvent être assez énergétiques pour induire la rupture des gouttes.

Un autre aspect important à considérer est l'évolution de la distribution de taille des gouttes en fonction de la durée de l'agitation. En général, la distribution de taille tend à devenir plus étroite en fonction de la durée de l'agitation. Sous agitation, une distribution de taille bimodale peut évoluer vers une distribution monomodale. Cependant, pour des émulsions concentrées, l'augmentation de la durée d'agitation peut, au contraire, provoquer l'apparition

d'une distribution bimodale, qui s'explique par l'augmentation de la viscoélasticité du milieu avec la diminution de la taille des gouttes.

Ainsi que nous l'avons déjà précisé, le mode opératoire est très important pour obtenir le résultat désiré. Formuler une émulsion au laboratoire ne doit pas se faire sans penser déjà à l'industrialisation : toutes les opérations ne sont pas toujours possibles sur site industriel. Le développement d'un mode opératoire adapté fait donc partie intégrante de la stratégie de formulation. La procédure habituelle pour transférer une émulsion du laboratoire de recherche au site industriel passe par une étape de pilotage, sur de petites machines dont les résultats sont extrapolables aux machines industrielles. Le pilotage permet, entre autres, de mettre au point les procédures de rattrapage applicables lorsque le produit fabriqué ne correspond pas aux spécifications (viscosité trop faible, coloration incorrecte, granulométrie trop forte). Si la formulation développée au laboratoire est trop pointue, la fabrication industrielle est rendue plus difficile.

### **II.3.2.2. Choix des constituants**

Il est conseillé d'adopter une approche rationnelle du choix des constituants. Le formulateur doit commencer par choisir le type d'émulsion qu'il veut réaliser. Il devrait ensuite s'efforcer de justifier la présence de chacun des constituants : telle phase grasse pour améliorer le toucher, tel polymère pour augmenter la viscosité finale, etc.

Pour que l'émulsion soit persistante (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Parmi les agents émulsionnants, citons les tensioactifs, les polymères, les cristaux liquides, les solides divisés. Un émulsionnant ou émulsifiant peut agir sur la stabilité d'une émulsion de trois façons :

1. Soit en diminuant la tension interfaciale entre les deux liquides, donc augmentation de la surface de séparation ; c'est le cas des surfactifs dont les molécules viennent former un film à l'interface. Une extrémité de chaque molécule se plaçant dans l'eau et l'autre dans l'huile.
2. Soit en augmentant la viscosité de la préparation, cas des gommés par exemple.
3. Soit en agissant à la fois sur la tension interfaciale et sur la viscosité ; c'est ce qui se produit lorsqu'on met un surfactif non-ionique en gros excès. Une partie agit à l'interface, pour baisser la tension interfaciale, et l'autre augmente la viscosité de la phase aqueuse dispersante.

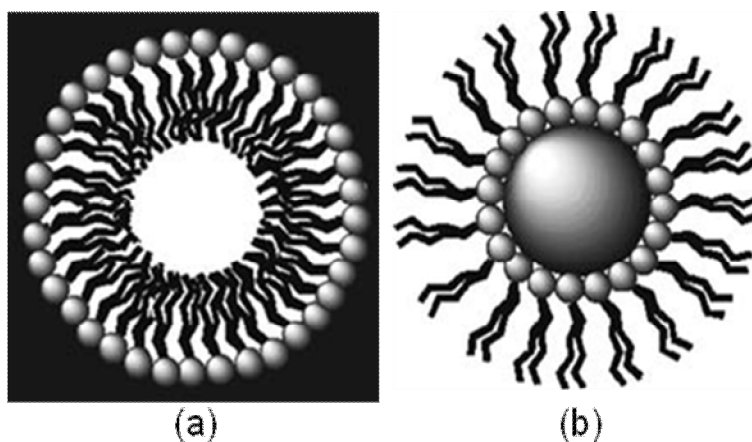
Les émulsifiants les plus largement utilisés sont les tensioactifs. Le tensioactif est indispensable lors du procédé d'émulsification, non seulement par son rôle de stabilisant mais aussi par le type d'émulsion qu'il favorise (H/E ou E/H).

Si l'on s'en tient aux critères physiques des tensioactifs, exposés précédemment, il est évident qu'une meilleure stabilité des émulsions sera obtenue avec des tensioactifs dont la cinétique d'adsorption n'est pas trop rapide, utilisés sans excès et, enfin, capables d'imposer une pénalité de courbure (c'est-à-dire une barrière d'énergie due à l'énergie de courbure) suffisante pour empêcher la coalescence. Malheureusement, ces paramètres physiques, dont on sait qu'ils contrôlent les phénomènes de dégradation constatés dans les émulsions, ne sont pas aisément mesurables expérimentalement en prenant en compte toute la complexité de l'émulsion. Il existe heureusement des techniques indirectes pour se situer par rapport à la courbure optimale du film interfacial. Ces techniques de formulation font appel à des diagrammes de phases et encore souvent à la méthode HLB développée par Griffin (1949).

### II.3.2.3. Méthode HLB

Le concept HLB, introduit par Griffin, permet de formuler des émulsions stables. Cette méthode est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante (elle correspond au rapport entre la proportion des groupements hydrophiles, ayant une affinité pour l'eau, et la longueur de la chaîne lipophile, ayant une affinité pour l'huile) et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés de mélanges de tensioactifs.

En dessous d'un HLB d'une valeur de 9, l'émulsifiant est de caractère lipophile (formation d'une émulsion E/H) tandis qu'entre 11 et 20, il a un caractère hydrophile (formation d'une émulsion H/E) (figure II.18).



**Figure II.18** : (a) émulsion huile dans eau (H/E), (b) émulsion eau dans huile (E/H).

Le HLB peut être déterminé selon plusieurs méthodes :

- A partir de la structure chimique à l'aide de formules simples ; par exemple pour un tensioactif non-ionique polyéthoxylé à partir de la relation [Griffin (1949)] :

$$HLB = \frac{100}{5} \left( \frac{\text{masse de la chaîne polyéthoxylée}}{\text{masse molaire}} \right) \quad (II.2)$$

- Par une méthode de contribution de groupes lipophiles et hydrophiles par la formule [Davies (1985)] :

$$HLB = 7 + \sum (HLB \text{ groupes hydrophiles}) - \sum (HLB \text{ groupes lipophiles}) \quad (II.3)$$

Toutefois, les deux échelles ne sont pas compatibles et demeurent plus ou moins précises.

Aujourd'hui, il est possible de trouver le HLB de tensioactifs reporté dans la littérature ou dans les catalogues de produits chimiques.

Les émulsifiants sont avantageusement utilisés en mélange : la valeur HLB d'un mélange binaire se calcule en première approximation par la relation linéaire suivante [Brochette (1999)]:

$$HLB_{\text{mélange}} = X_1 HLB_1 + X_2 HLB_2 \quad (II.4)$$

où  $X_1$  est la fraction massique du tensioactif 1 dans la formulation,  $X_2$  la fraction massique du tensioactif 2 dans la formulation,  $HLB_1$  valeur  $HLB$  du tensioactif 1 et  $HLB_2$  valeur  $HLB$  du tensioactif 2.

### *i) Principe*

La méthode de Griffin repose sur deux principes forts : la notion de valeur HLB optimale et la notion de type chimique.

Admettons que, pour une formule donnée (phase polaire + phase grasse + nature des émulsifiants), la variation de composition du mélange d'émulsifiants permette de passer par un optimum de stabilité après émulsification. Cet optimum est donc caractérisé par la valeur HLB du mélange le plus efficace. Le principe de la valeur HLB optimale impose alors qu'un maximum de stabilité existe encore, même si la nature des émulsifiants est changée : la composition optimale du nouveau mélange est fixée par la valeur HLB déterminée lors de la première expérience.

Il devient donc inutile de réaliser une série complète d'émulsions pour obtenir la meilleure composition d'un mélange d'émulsifiants.

Seuls sont à comparer les optimums obtenus pour différents couples d'émulsifiants pour déterminer lequel donne la meilleure stabilité pour l'émulsion recherchée. Cette seconde étape consiste à identifier le meilleur type chimique, selon le terme même de Griffin qui reconnaissait par ce terme peu explicite que la seule structure chimique du tensioactif n'est pas suffisante pour interpréter la capacité à émulsionner un système donné.

### *ii) HLB requis (ou HLB critique)*

Une notion supplémentaire permet de faire l'économie même de la première série d'émulsions (détermination de la valeur HLB optimale) : la valeur HLB requise (HLBR). Dans l'exemple précédent, nous imposons au mélange d'émulsifiants de posséder une valeur HLB égale à la valeur HLB optimale. Cette valeur optimale est ainsi caractéristique du mélange phase grasse-phase polaire en présence. Si l'on fixe la nature de la phase polaire, cette HLB optimale peut donc être affectée à la phase grasse à émulsifier : pour réaliser une émulsion stable avec cette phase grasse, il convient d'utiliser un mélange d'émulsifiant dont la composition permet d'atteindre la valeur HLB optimale. Nous connaissons donc la valeur HLB requise (HLBR) pour réaliser cette émulsion. Des tables de valeurs de HLB requises sont disponibles dans la littérature.

De la même manière que pour les émulsifiants, il existe une règle linéaire de mélange pour calculer la valeur HLBR d'une phase grasse complexe.

### *iii) Limitation de la méthode HLB*

Bien que très utile, la méthode HLB souffre de lacunes importantes. En attribuant une valeur unique à chaque émulsifiant, on néglige l'effet des autres constituants de la formulation sur les interactions dans la zone interfaciale (un même tensioactif peut apparaître lipophile en présence d'hexane et hydrophile si l'on substitue de l'hexadécane à l'hexane dans la formulation), et l'on ne prend absolument pas en compte l'effet de la température (un tensioactif non-ionique éthoxylé paraîtra hydrophile à 20 °C et lipophile à 40 °C). De plus, des émulsifiants de même HLB peuvent présenter des comportements complètement différents, surtout s'ils sont le résultat du mélange de plusieurs émulsifiants.

Partant de la méthode HLB, certains auteurs ont proposé des approches moins empiriques que la méthode HLB. Ces approches sont à rapprocher du concept de rapport R de Winsor utilisé avec succès pour la formulation des microémulsions [Winsor (1950)]. Citons le concept de différence hydrophile lipophile (HLD) de Salager [Salager (1999) ; Salager *et al.* (2001)] et la température d'inversion de phase (PIT ou température HLB) de Shinoda, désignant la

température à laquelle le tensioactif change son affinité de la phase aqueuse pour la phase huile [Shinoda *et al.* (1967) et (1969)].

Citons également l'émulsification par cisaillement laminaire, une méthode intéressante décrite assez récemment, en particulier par une équipe de physiciens français (équipe de Jérôme Bibette). Cette méthode est applicable lorsque la phase continue et la phase dispersée sont visqueuses, et pour une fraction volumique en phase dispersée élevée. Il suffit alors d'un cisaillement doux (régime laminaire) pour obtenir une dispersion extrêmement régulière de gouttelettes. Si l'énergie nécessaire reste faible, le temps d'émulsification est généralement long.

### II.3.3. Physico-chimie des émulsions

La physique donne de l'émulsification une image assez précise, bien que des zones d'ombre subsistent encore. La formation des émulsions sous l'effet de l'agitation mécanique est décrite soit par un modèle cinétique bien adapté à une prise en compte des paramètres de formulation, soit par une approche hydrodynamique mieux adaptée à la description du procédé d'émulsification employé. La prise en compte dans un modèle global de la formation et de la coalescence des gouttelettes permet d'obtenir une description globale de l'émulsification intégrant des paramètres de procédé et de formulation [Brochette (1999)].

Une fois l'émulsion formée, il est nécessaire d'empêcher la démixtion, en bloquant les mécanismes de dégradation.

#### II.3.3.1. Stabilité

Une émulsion est un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique (équilibre thermodynamique = égalité des potentiels chimiques de chaque espèce chimique dans toutes les phases). La stabilité des émulsions n'existe que parce que le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles.

La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects :

- **Stabilité physique** : l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion. Une démixtion peut être provoquée par de la coalescence (on recueille de la phase dispersée) ou par un phénomène de crémage/sédimentation (la phase continue apparaît mais la phase interne peut être redispersée). La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie.

- **Stabilité chimique** : aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité).

- **Stabilité microbiologique** : la formulation ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures et germes bactériens, au risque de se dégrader (modification de viscosité, de couleur, d'odeur, démixtion), mais surtout pour éviter tout problème applicatif. Chaque fois que la santé publique est concernée (domaines alimentaire, cosmétique, pharmaceutique), la réglementation impose des normes microbiologiques strictes. La stabilité microbiologique est obtenue par une sélection rigoureuse de conservateurs.

Nous n'évoquerons, dans les paragraphes qui suivent, que la stabilité physique.

### II.3.3.2. Phénomènes de déstabilisation des émulsions (processus de dégradation)

Les émulsions sont des dispersions liquides thermodynamiquement instables. Leur instabilité vient de la nécessité pour le système de minimiser son énergie libre de surface, créée lors de la fabrication, par la dispersion mécanique de la phase dispersée huileuse ou aqueuse. La manifestation principale de cette instabilité est la coalescence des gouttes qui tend à diminuer l'aire interfaciale huile-eau, donc l'énergie d'interface. Si la coalescence se produit sans être ralentie, elle donne rapidement naissance à deux phases non miscibles. L'addition d'émulsifiants ou d'autres stabilisants peut minimiser la coalescence et les autres formes d'instabilités, mais au cours du temps, parfois plusieurs années, il apparaît toujours une augmentation de la taille moyenne des gouttes. L'objectif du formulateur est donc de créer des systèmes ayant des durées de vie les plus longues possibles, des propriétés physiques acceptables et un aspect macroscopique satisfaisant.

Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories (figure II.19) :

- La première regroupe les phénomènes de migration de gouttes et met en jeu des phénomènes *réversibles* : floculation, sédimentation et crémage.
- La seconde concerne la variation de taille des gouttes, consistant en des processus *irréversibles* : coalescence, mûrissement d'Ostwald, inversion de phases.

Tous ces processus ont lieu simultanément, et leur vitesse dépend toujours de plusieurs facteurs. Il faut également garder à l'esprit que chaque processus influence le suivant.

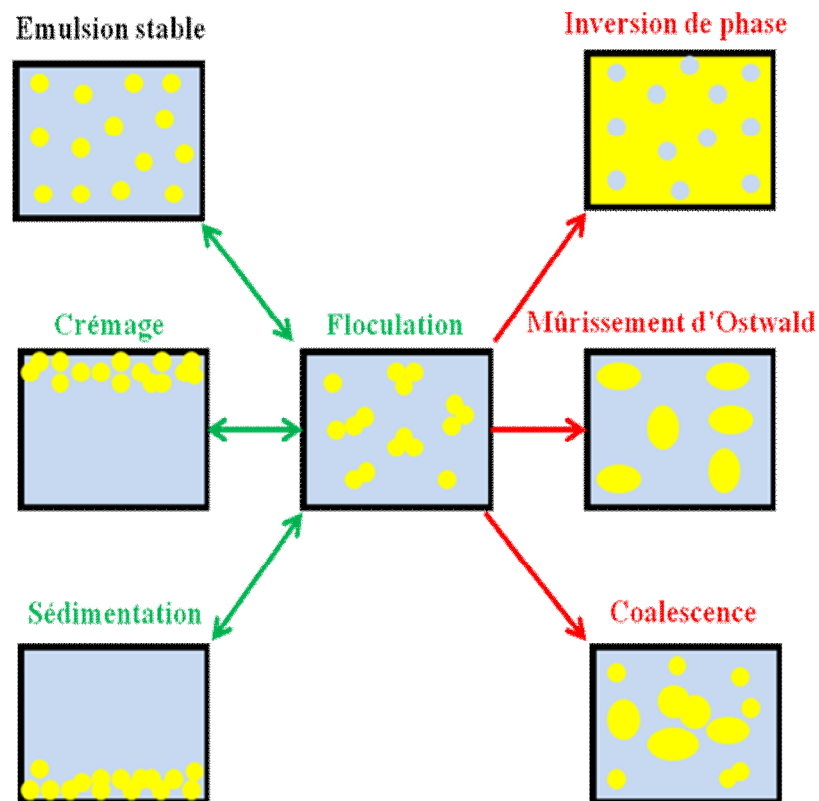


Figure II.19 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions.

*i) Phénomènes de Migration des gouttes (phénomènes réversibles)*

Sous l'influence de l'agitation thermique, les gouttelettes d'une émulsion sont animées d'un mouvement brownien qui induit des chocs entre elles. La migration des gouttelettes commence par leur association (floculation) et, selon les masses volumiques relatives des phases, aboutit le plus souvent à un crémage (ascension de la phase dispersée) ou à une sédimentation (chute de la phase dispersée) : elle peut alors se traduire respectivement par un éclaircissement de la partie inférieure ou de la partie supérieure de l'échantillon. C'est aussi une séparation de l'émulsion par décantation en deux nouvelles émulsions : l'une plus riche en phase dispersée que l'émulsion initiale, l'autre plus pauvre. La vitesse de migration des gouttelettes est régie par la loi de Stokes pour les dispersions diluées [Brochette (1999)]:

$$v = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g r^2}{\eta_c} \quad (II.5)$$

où  $v$  est la vitesse de migration de la goutte ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $g$  l'accélération due à la pesanteur ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ),  $\Delta\rho$  est la différence entre les masses volumiques des phases ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $r$  le rayon de la goutte (m) et  $\eta_c$  la viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s).

Dans le cas des émulsions concentrées, la vitesse  $v$  (crémage ou sédimentation) est modifiée par les interactions entre gouttelettes et donc liée à la fraction volumique  $\phi$  [Canselier et Poux (2004)] :

$$v = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9} \cdot \frac{\left[1 + \frac{4.6\phi}{(1-\phi)^3}\right]}{\eta_c(1-\phi)} \quad (II.6)$$

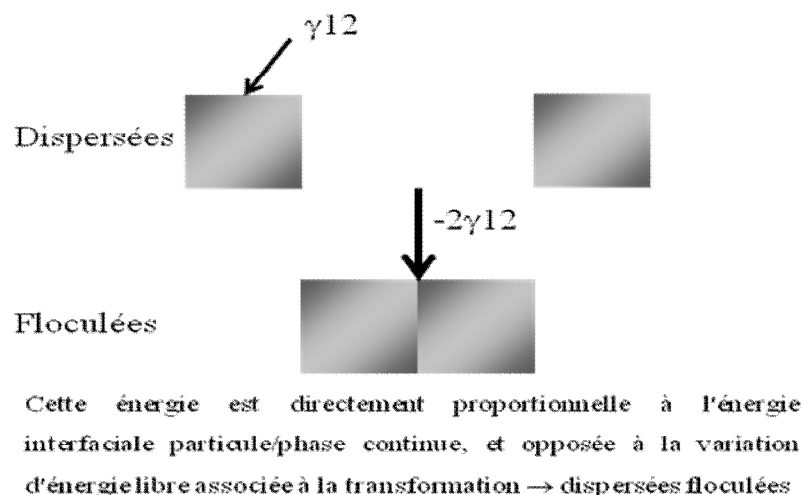
Pour une fraction volumique donnée, les techniques de prévention de la migration des particules qui peuvent être envisagées sont :

- le rapprochement des masses volumiques des deux phases :  $\Delta\rho \approx 0$  (qui sont généralement fixées).
- l'addition d'épaississants ( $\eta_c$  croît, donc  $v$  décroît) « non newtoniens » comme l'hydroxyéthylcellulose et les polysaccharides. On peut aussi jouer sur le diamètre (les petites gouttes migrent moins vite que les grosses), cela va dépendre de la technique d'émulsification.

#### a) *Floculation*

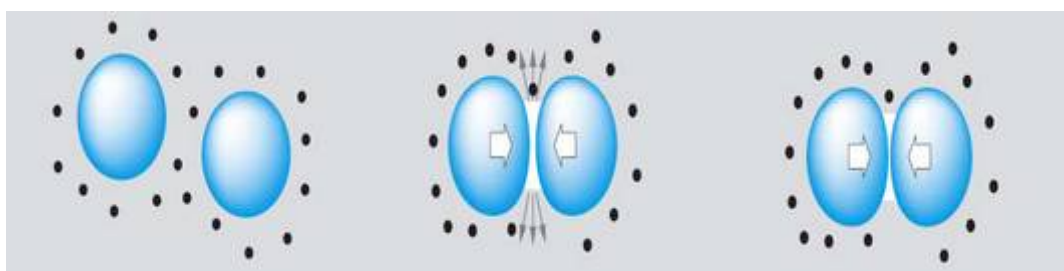
Quelquefois les gouttelettes formées ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper pour former des grappes. Ce phénomène, appelé floculation est souvent précurseur de la sédimentation des grappes ainsi formées. La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, dont l'origine est une compétition entre agitation thermique et forces de Van der Waals. Si une interaction attractive suffisante existe entre les gouttes ainsi mises en contact, elles restent associées. Cette interaction attractive peut avoir plusieurs causes. On distinguera les cas suivants :

- ***Floculation par interaction de Lifshitz-Van der Waals (LW)***, dont la portée est largement augmentée pour des objets microscopiques (par rapport aux interactions moléculaires variant en  $1/d^6$ , où  $d$  représente la distance entre molécules ou objets, les interactions *LW* ont une portée variant en  $1/d^3$  ou même  $1/d^2$ ). Cette interaction est toujours attractive pour les phases liquides pures, sa valeur par unité de surface accolée étant fixée à deux fois l'énergie interfaciale (figure II.20).



**Figure II.20 :** Energie d'adhésion (par unité de surface de contact) entre deux particules immergées dans une phase continue [Brochette (1999)].

- **Floculation par déplétion**, induite par la présence de micelles ou de polymères dans la phase continue. Lorsque deux gouttes se rapprochent, il arrive un moment où les objets (micelles, pelotes de polymères), initialement répartis dans tout le volume disponible de phase continue, n'accèdent plus à l'espace séparant les deux gouttes (figure II.21). Cette zone de phase continue séparant encore les deux gouttes est trop étroite pour accommoder les micelles ou les pelotes de polymère : il y a déplétion, c'est-à-dire appauvrissement de ce film liquide en objets solvatés. Une différence de pression osmotique existe donc qui favorise un flux de liquide de la zone liquide séparant les gouttes vers le reste de la phase continue. L'accolement des gouttes est donc favorisé. La floculation par déplétion augmente en efficacité avec le rayon des gouttes. Ce mécanisme peut sembler subtil. Son efficacité est cependant telle que l'on peut y recourir pour réaliser une sorte de purification granulométrique des émulsions : il est ainsi possible d'induire des floculations successives à l'aide de polymères ou de micelles, aboutissant à une fragmentation de l'émulsion initiale en une série d'émulsions mono-disperses.



**Figure II.21 :** Floculation par déplétion, induite par la présence de petites entités (micelles de tensioactifs, pelotes polymériques) dans la phase continue [Brochette (1999)].

- **Floculation par pontage**, provoquée par l'adsorption de polymères de haute masse molaire. Dans certains cas, l'usage de polymères partiellement adsorbés à la surface des gouttes permet de lutter efficacement contre la floculation. Mais si une telle stratégie est retenue, il convient d'être attentif à ne pas choisir des polymères de trop haute masse molaire (c'est-à-dire trop longs), au risque de voir ces polymères s'adsorber sur plusieurs gouttes simultanément en réalisant un pontage entre gouttes, favorisant du même coup la floculation que l'on cherchait précisément à empêcher.

### b) *Sédimentation et crémage*

Sédimentation et crémage sont le résultat du même phénomène, dont le moteur est la pesanteur. Parce que le système est nécessairement en équilibre cinétique, une goutte de phase dispersée est animée d'un mouvement brownien induit par les molécules de solvant, la quantité de mouvement étant conservée lors des chocs solvant/particule. La même goutte est soumise au champ de pesanteur terrestre, qui tend à imposer un mouvement vers le bas si la goutte est plus dense que la phase continue ou vers le haut dans le cas contraire. Cette compétition entre agitation brownienne et pesanteur aboutit à une inhomogénéité de l'émulsion laissée sans agitation : si l'on se place à une hauteur  $h$  par rapport au bas de la cuve, le nombre de gouttes par unité de volume  $C(h)$  est donné par la traditionnelle distribution de Boltzmann [Brochette (1999)] :

$$C(h) = C(0) \exp\left(-\frac{\Delta\rho V g h}{k_B T}\right) \quad (II.7)$$

où  $C(h)$  est le nombre de particules par unité de volume à la hauteur  $h$  ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $C(0)$  le nombre de particules par unité de volume à la hauteur  $h = 0$  (fond de cuve) ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre phase dispersée et phase continue ( $\text{kg/m}^3$ ),  $V$  le volume des gouttes ( $\text{m}^3$ ),  $g$  l'accélération due à la pesanteur terrestre ( $g = 9,807 \text{ m/s}^2$ ),  $h$  la hauteur dans la cuve de stockage (m),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) et  $T$  la température absolue (K).

Considérons le cas d'une émulsion eau dans huile (E/H) laissée au repos. Si l'huile est plus légère que l'eau, la concentration en gouttes risque de diminuer avec la hauteur à la manière d'une exponentielle décroissante. Si le volume  $V$  des gouttes est important, la majorité des gouttelettes sera rassemblée au bas de la cuve de stockage, et l'on pourra alors observer un culot de sédimentation. Si l'on avait considéré une émulsion huile dans eau (H/E), la loi de

distribution serait identique, mais l'on observerait une accumulation de gouttelettes dans la partie supérieure de la cuve de stockage : on parlerait alors de crémage.

## **ii) Variation de taille des particules (phénomènes irréversibles)**

### **a) Coalescence**

Floculation, sédimentation et crémage sont des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la redispersion des gouttes). Ce n'est pas le cas de la coalescence, qui est le phénomène de dégradation ultime des émulsions. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion : deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, la phase dispersée se sépare, et l'on revient au système diphasique de départ. Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des gouttes placent le système dans une situation a priori favorable à la coalescence. Les mécanismes intimes de la coalescence sont encore mal connus, mais la physique des films minces (séparant deux gouttes en contact) est un domaine actif de la recherche contemporaine.

### **b) Mûrissement d'Ostwald**

Le mûrissement d'Ostwald ou la diffusion moléculaire est un processus irréversible mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Il tire son origine de la solubilité non nulle de la première dans la seconde et du fait que la pression de Laplace est plus grande dans les petites gouttes, ce qui explique un potentiel chimique plus élevé et un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses. La théorie de Lifshitz-Slezov-Wagner permet de décrire le taux de mûrissement en  $[m^3 \cdot s^{-1}]$ , dans le cas d'émulsions peu concentrées [Galindo Alvarez (2008)] :

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{8\gamma V_m^2 S \lambda}{9RT} \quad (II.8)$$

où  $r$  est le rayon de la goutte (m),  $t$  le temps (s),  $\gamma$  la tension interfaciale ( $N \cdot m^{-1}$ ),  $R$  la constante molaire des gaz ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $V_m$  le volume molaire de la phase dispersée ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ ),  $\lambda$  le coefficient de diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),  $S$  la solubilité de la phase dispersée dans le milieu continu ( $mol \cdot m^{-3}$ ).

Il faut noter que des phénomènes identiques peuvent se produire lorsque des gouttes de composition différente sont en présence, par exemple suite au mélange de deux émulsions : on parle alors de « *mûrissement compositionnel* », le résultat étant une identité de composition de toutes les gouttes de l'émulsion finale.

### ***c) Inversion de phases***

Le contrôle de la nature de l'émulsion et de sa stabilité devient plus difficile lorsque la fraction volumique de phase dispersée excède 70%. Il est ainsi possible de provoquer l'inversion d'une émulsion initialement huile dans l'eau en augmentant la fraction volumique de phase dispersée, c'est-à-dire d'huile, sans rien changer en ce qui concerne la nature chimique des constituants utilisés. On parle ici « *d'inversion catastrophique* », le changement étant provoqué non pas par un changement de nature de l'un des composants, mais simplement par un changement de la fraction volumique de la phase dispersée. Il existe néanmoins des cas où le mélange de tensioactifs permet de faire reculer la limite d'inversion de phases : on obtient alors des émulsions concentrées pour lesquelles la fraction volumique de phase dispersée peut dépasser 95%.

Les émulsions peuvent s'inverser par modification de température, ce qui change la valeur de la « balance » hydrophile-lipophile (HLB) du tensioactif stabilisant. Ce type d'inversion apparaît avec les systèmes formulés avec des surfactifs non-ioniques (exemple polyoxyde d'éthylène ; HLB élevé). Quand une émulsion huile/eau est soumise à une élévation de température, les molécules de la chaîne d'oxyde d'éthylène ont tendance à être désolvatées, ce qui rend le tensioactif hydrophobe favorisant la formation d'une émulsion eau/huile et produisant ainsi l'inversion de phases. La température à laquelle se produit l'inversion s'appelle PIT et s'utilise pour caractériser ce type de tensioactif. La PIT est déterminée par conductivité (la sonde détecte la conductivité de la phase continue), ce qui oblige le formateur à étudier des systèmes contenant une certaine concentration en sel afin de percevoir un changement du signal de conductivité au moment de l'inversion.

#### **II.3.3.3. Facteurs de déstabilisation**

En résumé, la stabilité d'une émulsion est favorisée par une combinaison de facteurs incluant des critères purement géométriques, des propriétés physiques de chacune des phases, des propriétés de l'émulsifiant et les performances du procédé.

Certains facteurs de déstabilisation sont liés à la migration des gouttelettes : une proportion élevée de phase dispersée (mais la valeur de  $\phi$  peut être imposée), une grande différence de masses volumiques entre les phases, une faible viscosité de la phase continue et une taille moyenne des gouttelettes assez élevée.

Une large distribution de tailles de gouttes est défavorable à cause du mûrissement d'Ostwald.

Une solubilité peu élevée de l'émulsifiant dans la phase continue ne permet pas de disposer d'une « réserve » de ce composé. La floculation, partant la coalescence, sont facilitées par : un film interfacial mécaniquement peu résistant et peu élastique (l'élasticité pouvant même être pénalisée par un excès d'émulsifiant), des interactions coulombiennes répulsives peu marquées (faible valeur du potentiel zêta, au niveau de la surface de cisaillement) et des interactions attractives de Van der Waals fortes.

Une tension interfaciale élevée ou, au contraire, très basse entraîne une démixtion rapide.

Une élévation de température conduira souvent à la rupture de l'émulsion. En effet :

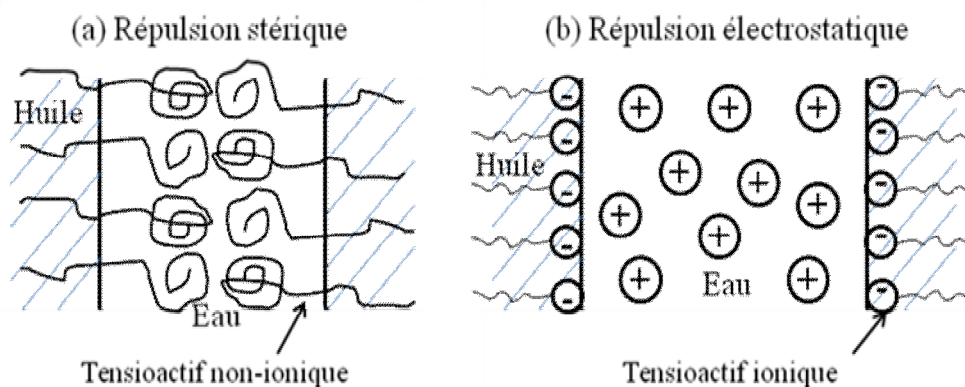
- l'agitation thermique multiplie les collisions, rendant plus probables les occasions de coalescence.
- l'agent émulsifiant risque d'être désactivé (stabilité thermique insuffisante).
- la viscosité diminue.
- si les masses volumiques des phases ont été ajustées à une certaine température, une variation de ce paramètre ne peut qu'en accroître l'écart.

#### II.3.3.4. Techniques de stabilisation des émulsions

##### *i) Stabilisation par répulsion entre gouttes : stabilisations stérique et électrostatique*

A l'échelle moléculaire, les forces d'attraction de Van der Waals, agissant entre les gouttes, sont à l'origine de la coalescence d'une émulsion. La stabilisation par répulsion entre gouttes consiste à adsorber un tensioactif à l'interface eau-huile. Deux cas se présentent :

1. Le tensioactif utilisé est un tensioactif non-ionique et sa partie hydrophile, qui est constituée d'une chaîne polymère (souvent du polyoxyde d'éthylène), occupe une certaine épaisseur au voisinage de l'interface. Dans ce cas, la répulsion est de nature stérique et n'est importante qu'à très courtes distances, de l'ordre du double de l'épaisseur de la couche polymère (figure II.22(a)).
2. Le tensioactif utilisé est un tensioactif ionique (de type dodécylsulfate de sodium) et l'interface est chargée, les contre-ions s'étant dispersés dans l'eau lors de l'ionisation. Dans ce dernier cas, la répulsion est électrostatique (figure II.22(b)).



**Figure II.22 :** Représentation d'interfaces eau/huile dans les deux cas où le tensioactif adsorbé à l'interface est : (a) non-ionique, conduisant à une répulsion stérique, (b) ionique, d'où une répulsion électrostatique.

En plus des tensioactifs, les polymères représentent une classe particulièrement importante d'adjuvants utilisés pour la fabrication des émulsions. Leurs capacités à s'absorber et à stabiliser l'interface envers les mécanismes de floculation et de coalescence sont mises à profit par les formulateurs. Il convient en général de choisir un polymère possédant des portions hydrophiles et des portions lipophiles. On attend principalement ici un effet d'encombrement stérique qui empêche le rapprochement des gouttelettes. En ce qui concerne la floculation, il convient de ne pas utiliser un polymère trop long, risquant de ponter plusieurs gouttes, qui ne ferait qu'aggraver le phénomène indésirable.

Les polymères hydrosolubles peuvent cependant permettre de stabiliser une émulsion H/E concentrée, lorsque les gouttes sont en contact et se déforment : les pelotes de polymère prisonnières des films minces aqueux séparant les gouttes inhibent le phénomène de coalescence.

Il peut être intéressant de recourir à des cristaux liquides pour stabiliser les émulsions. Cette stabilisation est aussi une stabilisation d'origine entropique (stérique), des cristaux liquides se formant à l'interface et créant une barrière qui inhibe de manière importante le phénomène de coalescence.

Depuis Pickering, on connaît les émulsions dont la stabilisation provient de fines particules solides adsorbées à l'interface eau/huile. Le mécanisme par lequel ces particules empêchent la coalescence est simple. Les particules solides exigent une extension donnée de l'interface. Créée à la suite d'une agitation, la dispersion sous forme de gouttelettes induit une interface plus importante que nécessaire. La coalescence va donc réduire progressivement l'aire interfaciale, rendant de plus en plus dense la couverture des particules solides. Lorsque le

minimum possible est atteint, une réduction supplémentaire de l'interface exigerait d'en retirer des particules solides, ce qui est une opération énergétiquement défavorable : la coalescence s'arrête alors. Le résultat obtenu avec ce type de stabilisant (talc, nacre micronisée, chitine) est souvent esthétique. On peut trouver de beaux exemples d'émulsions de Pickering en cosmétique.

### *ii) Stabilisation électrostatique*

Comme pour les dispersions solide-liquide, il s'agit de la coexistence de la stabilité stérique et électrostatique.

### *iii) Stabilisation rhéologique*

On augmente la viscosité de la phase continue en ajoutant des polymères viscosifiants ou certains tensioactifs (non-ioniques en excès) pour mobiliser les gouttes dispersées.

## **II.3.5. Caractérisation des émulsions**

Une émulsion se caractérise par des grandeurs mesurables. Cette caractérisation est répartie en cinq termes : type, qualité de la dispersion, stabilité, rhéologie et éventuellement propriétés organoleptiques. La qualité de l'émulsification, en relation avec le procédé utilisé, concerne principalement la taille des gouttelettes formées et leurs interactions.

### **II.3.5.1. Sens de l'émulsion (type d'émulsion)**

Une émulsion peut être à eau externe (H/E) ou à huile externe (E/H) (figure II.18). L'aspect qu'offre le système dans l'un et l'autre cas n'est cependant pas toujours très différent, bien que des techniques sensorielles (aspect brillant, toucher gras, dilution dans l'eau, dissolution du bleu de méthylène) renseignent rapidement le formulateur expérimenté. Pour lever toute ambiguïté sur le sens d'une émulsion, il convient de réaliser une mesure de conductivité dans un petit dispositif spécifique. Il s'agit d'un petit appareil équipé en surface de deux électrodes. Une goutte d'émulsion étant déposée de manière à recouvrir ces deux électrodes, le système indique alors si la phase externe est conductrice en émettant un signal sonore ou lumineux. La conductivité d'une phase huile est inférieure à  $10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ , alors qu'elle dépasse  $10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  pour une phase externe aqueuse.

### II.3.5.2. Concentration en phase dispersée

Le taux de rétention  $\phi$  (ou la fraction volumique de phase dispersée) caractérise les proportions des phases que contient l'émulsion. Il est défini à partir des volumes des phases dispersée et continue, respectivement  $V_D$  et  $V_C$ , par la relation :

$$\phi = \frac{V_D}{V_D + V_C} \quad (II.9)$$

Cette relation entre la phase dispersée et la phase continue est aussi dénommée « *variable de composition* ».

Le taux de rétention maximal varie dans une gamme large en fonction des paramètres dits de formulation à savoir : la nature du surfactif, la température, la salinité, la nature des phases huile et aqueuse, ... et des paramètres de procédé (agitateur, protocole, hydrodynamique, matériaux utilisés).

Une augmentation de la concentration en phase dispersée résulte en une rapide augmentation de la viscosité de l'émulsion, qui est directement due aux interactions entre les gouttes. Quand on atteint 50-60 % de phase interne, les contacts entre les gouttes deviennent fréquents, et à partir de 70-80 % ces contacts deviennent systématiques. Cet aspect favorise le phénomène de coalescence en augmentant la probabilité de rencontre entre les gouttes.

Un premier essai pour prédire le type d'émulsion formé par agitation d'un système eau-huile-émulsifiant est connu comme la règle d'Ostwald W. [Ostwald (1910)], qui propose que la fraction de phase dispersée d'une émulsion ne peut pas dépasser la valeur 0,74, qui correspond à l'empilement critique de gouttes sphériques, monodisperses et indéformables. Si la fraction volumique d'une phase est supérieure à cette valeur, cette phase devient le milieu dispersé de l'émulsion. Cette théorie propose aussi une plage de fractions volumiques dans laquelle n'importe quel type d'émulsion peut être formé. Si la fraction de phase aqueuse est comprise entre 0,26 (c'est-à-dire 1-0,74) et 0,74, les deux types d'émulsions, E/H et H/E, sont susceptibles d'être formés. Cependant, il ne prend pas en compte l'effet du tensioactif, qui peut permettre aux gouttes de se déformer pour permettre un empilement plus élevé, ni le fait que les émulsions peuvent être polydisperses, avec les gouttes les plus petites qui se placent entre les plus grandes, augmentant ainsi l'empilement maximal possible. En revanche, il démontre l'existence d'une zone d'ambivalence ou hystérésis où les deux types d'émulsions peuvent être formés, comme dans les expériences d'inversion de phases catastrophique.

### II.3.5.3. Propriétés organoleptiques et protection microbiologique

Les propriétés organoleptiques regroupent tout ce qui est perceptible par les sens : aspect et couleur, odeur, goût et toucher. Le poids de ces propriétés est évidemment beaucoup plus fort dans l'industrie alimentaire ou en hygiène-beauté-santé. Elles sont contrôlées de manière sévère et font l'objet de procédures de rattrapage au même titre que les propriétés physiques.

Le contrôle des propriétés organoleptiques fait toujours appel à des échantillons témoins, qui permettent de « *calibrer* » les impressions subjectives suggérées par les sens. L'exactitude de la couleur peut cependant être évaluée par une mesure de teinte-luminosité-saturation avec un appareil spécialisé. En cosmétique, le toucher, qui définit en partie la texture du produit, revêt une importance extrême : l'application d'une émulsion sur le dos de la main, entre la base du pouce et de l'index, ou sur l'avant-bras, permet de juger de la qualité de l'étalement, de la pénétration, de l'aspect et du toucher final de l'épiderme, de la modification des notes du parfum.

La protection microbiologique (effet antifongique, antibactérien, bactériostatique) est obtenue en utilisant des conservateurs adaptés : à la formulation (la composition peut fournir un milieu particulièrement favorable au développement de colonies de levures, de moisissures ou de germes bactériens) et au risque de contamination (souches particulières au site de production, type de conditionnement).

Les caractérisations des propriétés rhéologiques et granulométriques seront traitées dans les chapitres III et IV respectivement, avec beaucoup plus de détails.

## **CHAPITRE III**

# **PRINCIPES ET NOTIONS FONDAMENTALES DE CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES DISPERSIONS**

La « *rhéologie* », terme inventé par le professeur Bingham, du grec  $\rho\eta\omega$ , « couler », signifie étude des écoulements et des déformations des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées. Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929. Elle est apparue pour pallier l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire les propriétés de matériaux intermédiaires entre solide et liquide [Ferguson et Kemblowski (1991); Couarraze et Grossiord (2000)].

La connaissance des propriétés rhéologiques des dispersions est de la plus haute importance car, le plus souvent, le champ d'application dépendra de sa consistance. La détermination de ces propriétés constitue non seulement l'un des meilleurs moyens d'étude de l'influence des paramètres de formulation et des procédés de fabrication sur les qualités d'un produit, mais aussi une méthode de contrôle de la reproductibilité de la production. De plus, il est généralement admis que les mesures rhéologiques sont parmi les plus sensibles pour apprécier globalement les changements qui se produisent au sein des dispersions au cours de leur conservation.

Les mesures rhéologiques, qui présentent le très grand avantage de pouvoir être effectuées directement sur les préparations non diluées, reflètent, en effet, les modifications de caractéristiques physiques fondamentales, telles que la taille des particules dispersées, leur distribution et leur état d'agrégation, qui traduisent la stabilité d'un système dispersé. Dans de nombreux cas, ces mesures permettent d'interpréter les mécanismes moléculaires ou particuliers responsables du comportement rhéologique observé.

En sciences pharmaceutiques, le formulateur est amené à traiter des problèmes qui concernent des solides pâteux ou des liquides épais. La viscosité n'est pas la seule grandeur à observer, la plupart des matériaux possèdent également des propriétés élastiques d'autant plus marquées qu'ils possèdent une organisation moléculaire complexe. Les phénomènes rhéologiques et la détermination de leurs propriétés ont une grande importance, notamment dans : la consistance et la texture des formulations topiques, la préparation des formulations et le suivi de la stabilité physique du produit fini, l'administration d'une formulation, la biodisponibilité d'un médicament et enfin, dans l'évaluation de certains fluides physiologiques.

Pour ce faire, cette étude nécessite la connaissance et la maîtrise de certains paramètres physiques sur lesquels se base le calcul des propriétés rhéologiques.

Dans ce chapitre, nous tâcherons d'exposer les principes théoriques de rhéologie, nous nous limiterons à l'étude du cisaillement simple, au cours duquel le matériau est soumis à un mouvement laminaire. Nous exposerons, également, les grandeurs fondamentales de la rhéologie ainsi que les équations utiles pour exploiter nos mesures, quelques modèles rhéologiques et nous introduirons la viscoélasticité des matériaux.

A la fin de ce chapitre, nous décrirons les géométries que nous avons utilisées. Les détails de chaque test seront donnés dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

### **III.1. Etude en régime permanent : Concepts et grandeurs fondamentales de la rhéologie**

De façon générale, en mécanique, on distingue, parmi les grandeurs physiques :

- Les grandeurs physiques dynamiques : forces, couples, ... qui donnent naissance au mouvement.
- Les grandeurs physiques cinématiques : vitesse, accélération... qui décrivent géométriquement le mouvement.

Lorsqu'on soumet un matériau à un ensemble de forces, il peut se déformer. L'intensité et la répartition des forces appliquées vont alors influencer son mouvement. La plupart des rhéomètres utilisés permettent d'appliquer aux échantillons des contraintes engendrant un mouvement laminaire de cisaillement simple. Au cours de ce mouvement, le matériau se présente comme une superposition de couches infiniment minces glissant les unes par rapport aux autres sans aucun transfert de matière. En augmentant la vitesse relative d'écoulement des couches les unes par rapport aux autres, on observe qu'à partir d'un certain seuil, le régime laminaire disparaît : on atteint ce qu'on appelle le « *régime turbulent* ».

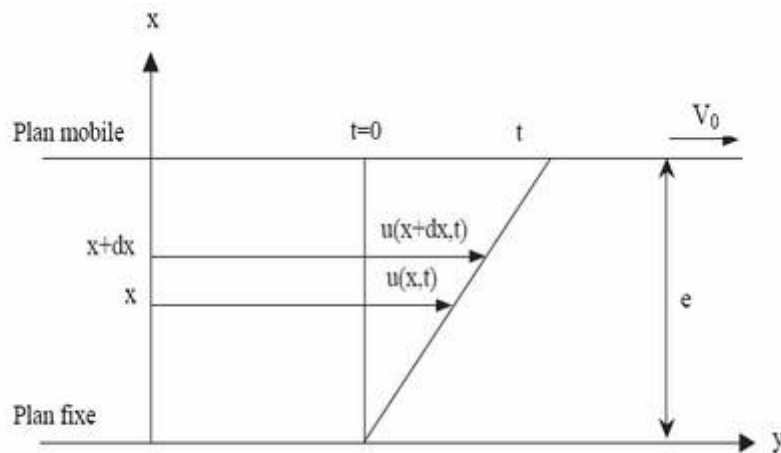
Le mouvement laminaire, qui est un mouvement idéal, s'apparente à celui de la peinture étalée au rouleau sur un mur, de la crème cosmétique étendue sur la peau, ou encore du beurre étalé sur une tartine de pain.

Plusieurs grandeurs servent à caractériser quantitativement le cisaillement :

#### **III.1.1. Contrainte, déformation et vitesse de cisaillement**

Une schématisation d'un exemple de cisaillement simple est présentée sur la figure III.1. Il s'agit d'un fluide confiné entre deux plans parallèles. Le plan supérieur est animé d'une vitesse tangentielle, et le plan inférieur est fixe. Si cet écoulement est laminaire, on peut

découper le fluide en couches infiniment minces. Alors, la déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des couches les unes par rapport aux autres, sans transport de matière d'une couche à l'autre [Couarraze et Grossiord (2000) ; Payne (2001)].



**Figure III.1** : Mouvement laminaire de cisaillement plan [Couarraze et Grossiord (2000)].

Il en résulte des forces de frottement appelées forces de cisaillement qui s'exercent tangentiellement à la surface de chaque couche. Il est d'usage de rapporter ces forces à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent ; on définit ainsi la contrainte tangentielle de cisaillement (*shear stress*)  $\tau$  en [Pa], qui est une grandeur dynamique fondamentale de la rhéologie, par :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (III.1)$$

D'autre part, la couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe a une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse  $v$  : c'est la condition de non-glissement à la paroi :

$$v(x = 0) = 0$$

$$v(x = e) = v_0$$

La vitesse des couches augmente avec la distance au plan fixe. Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant  $t = 0$  à une distance  $x$  du plan fixe. A un instant  $t$  ultérieur, ce volume aura parcouru la distance  $u(x,t)$ . On définit la déformation de cisaillement (*shear strain*)  $\gamma$  par la relation :

$$\gamma = \frac{du(x,t)}{dx} \quad (III.2)$$

La vitesse (taux) de cisaillement appelée aussi le gradient de vitesse (*shear rate*)  $\dot{\gamma}$  en  $[s^{-1}]$  est la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement. Son expression est donnée par l'équation :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (III.3(a))$$

où alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{\frac{du(x,t)}{dx}}{dt} = \frac{du(x,t)}{dt \cdot dx} = \frac{v_y}{dx} \quad (III.3(b))$$

La déformation de cisaillement et la vitesse de cisaillement sont les deux grandeurs cinématiques fondamentales en rhéologie.

### III.1.2. Viscosité

La viscosité est par définition la résistance au glissement opposée par deux couches de substance, proches l'une de l'autre, lorsqu'elles sont soumises à une contrainte appliquée dans leur plan. Le fluide se comporte ainsi comme une série de couches parallèles dont les vitesses sont proportionnelles à leurs distances au plan fixe.

#### III.1.2.1. Coefficients de viscosité

La viscosité joue un rôle important dans la rhéologie, sa connaissance sous différentes expressions suffit parfois pour caractériser, d'une façon précise, le comportement rhéologique des fluides.

##### *i) Viscosité dynamique (apparente)*

Le coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  en  $[Pa.s]$  est relié à la loi de Newton qui exprime la proportionnalité existant entre la contrainte et le gradient de vitesse par la relation :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (III.4)$$

##### *ii) Viscosité cinématique*

La viscosité cinématique  $\nu$  en  $[m^2.s^{-1}]$  est une grandeur qui doit son origine à des dispositifs de mesure utilisant un temps d'écoulement sous l'effet de la pesanteur. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique du fluide considéré :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (III.5)$$

### III.1.2.2. Viscosité des dispersions

La viscosité est un paramètre très important pour la caractérisation des systèmes dispersés.

La rhéologie des dispersions diluées a été largement étudiée. Pour des fractions volumiques très faibles, les dispersions obéissent à la loi d'Einstein donnée par l'équation III.6 [Tadros (1994) ; Payne (2001)] :

$$\eta = \eta_c(1 + 2,5\phi) \quad (III.6)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique de la phase dispersée (volume total occupé par la phase dispersée sur le volume total de la dispersion) et  $\eta_c$  la viscosité de la phase continue.

Cette loi reste valable dans les conditions suivantes :

- $\phi$  est très faible ( $\phi \leq 0,02$ ) : absence d'interactions physico-chimiques entre les particules c'est-à-dire que les forces de répulsion (double couche électrique) et les forces d'attraction de Van der Waals sont négligeables car à des pourcentages aussi faibles, la distance entre les particules est de l'ordre de 5 à 10 fois leur rayon.
- les particules dispersées se comportent comme des sphères rigides et ne se déforment pas.

Pour des concentrations plus importantes, les interactions hydrodynamiques qui avaient été négligées par Einstein deviennent plus importantes que le terme de correction au premier ordre de la viscosité. Selon Batchelor (1972) et Thomas (1965), un terme de second ordre devient nécessaire qui prend en compte les interactions de paires des particules [Noel (2009)].

$$\eta = \eta_c(1 + 2,5\phi + k\phi^2) \quad (III.7)$$

Cette nouvelle équation peut être utilisée jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10%. Le coefficient  $k$  est dépendant du type d'écoulement auquel est soumise la suspension, ainsi que de la diffusion brownienne. En effet, le type d'écoulement aura un impact sur l'organisation spatiale des particules.

Pour décrire le comportement des dispersions plus concentrées, une forme polynomiale empirique permet d'exprimer leur viscosité [Tadros (1994)].

$$\eta = \eta_c(1 + 2,5\phi + k\phi^2 + k'\phi^3 + \dots) \quad (III.8(a))$$

$k$  théoriquement égal à 14,1 selon Guth, Gold et Simha,  $k'$  peu souvent déterminé (8,78 cité par un auteur).

Une formule empirique semblable à la formule III.8(a), a été introduite par Thomas, en 1965, pour exprimer la viscosité des systèmes contenant plus de 55% de phase dispersée [Payne (2001)] :

$$\eta = \eta_c(1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + 2,73 \cdot 10^{-3} \exp(16,6\phi)) \quad (III.8(b))$$

Notons que les émulsions diffèrent des suspensions du fait que leurs gouttelettes peuvent être déformées par cisaillement. La viscosité dépend non seulement de la phase continue, mais aussi la phase dispersée doit être considérée. En 1970, Frankel et Acrivos ont étendu la relation d'Einstein pour donner l'équation III.9 ( $\eta_{dc} = \eta_d/\eta_c$  ;  $\eta_d$  est la viscosité de la phase dispersée) [Payne (2001)]:

$$\eta = \eta_c \left[ 1 + \left( \frac{1 + 2,5\eta_{dc}}{1 + \eta_{dc}} \right) \cdot \phi \right] \quad (III.9)$$

Comme la relation d'Einstein, l'équation III.9 est également valable pour les systèmes dilués. En 1975, Choi et Schowalter l'ont étendue pour couvrir les systèmes concentrés.

Lorsque  $h_d = \infty$  (sphères solides), l'équation III.9 devient l'équation d'Einstein pour les dispersions. Lorsque  $h_d = 0$ , l'équation s'applique aux mousses sphériques. Même dans ce cas, la viscosité est supérieure à celle de la phase continue seule.

Des lois beaucoup plus complexes prennent en compte les propriétés viscoélastiques des phases continue et dispersée, l'effet de la tension interfaciale et les différentes interactions pouvant exister entre particules. La littérature compte ainsi plusieurs centaines de relations.

## III.2. Classification des fluides selon leurs comportements rhéologiques

L'étude expérimentale des comportements rhéologiques (d'écoulement) se fait avec des rhéomètres qui permettent tous d'atteindre la mesure de la contrainte  $\tau$  et de la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$ . Selon les rhéomètres utilisés, on impose  $\dot{\gamma}$  et on mesure  $\tau$  ou, au contraire,  $\tau$  étant appliquée, on mesure  $\dot{\gamma}$ . Les rhéogrammes ( $\tau$ ,  $\dot{\gamma}$ ) traduisent graphiquement les comportements des fluides étudiés.

On distingue deux grandes catégories de fluides, les fluides newtoniens et les fluides non newtoniens.

### III.2.1. Les fluides newtoniens

De nombreux modèles, reliant la contrainte de cisaillement  $\tau$  au gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques les plus couramment rencontrés. Le cas le plus simple correspond à celui des fluides newtoniens dont l'équation rhéologique correspond à l'équation III.4 citée précédemment ( $\tau = \eta \dot{\gamma}$ ). Le coefficient  $\eta$  est une constante nommée viscosité « *absolue* » du fluide.

Le rhéogramme d'un fluide newtonien est une droite passant par l'origine de pente égale à sa viscosité absolue (figure III.2, courbe (1)). La viscosité n'est pas affectée par la variation du gradient de vitesse, c'est à dire que la courbe de viscosité est une horizontale (figure III.3, courbe (1)).

### III.2.2. Les fluides non newtoniens

De nombreux autres liquides ne présentent pas ce comportement simple, observé dans le cas des fluides newtoniens, lors de l'écoulement. Leurs viscosités dites « *apparentes* » dépendent de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement. Ils sont dits « *non newtoniens* ». Un tel comportement est lié aux propriétés physico-chimiques du fluide étudié, à la taille des particules ainsi qu'à leur concentration dans la phase continue.

Les fluides non newtoniens peuvent être divisés en deux grandes catégories :

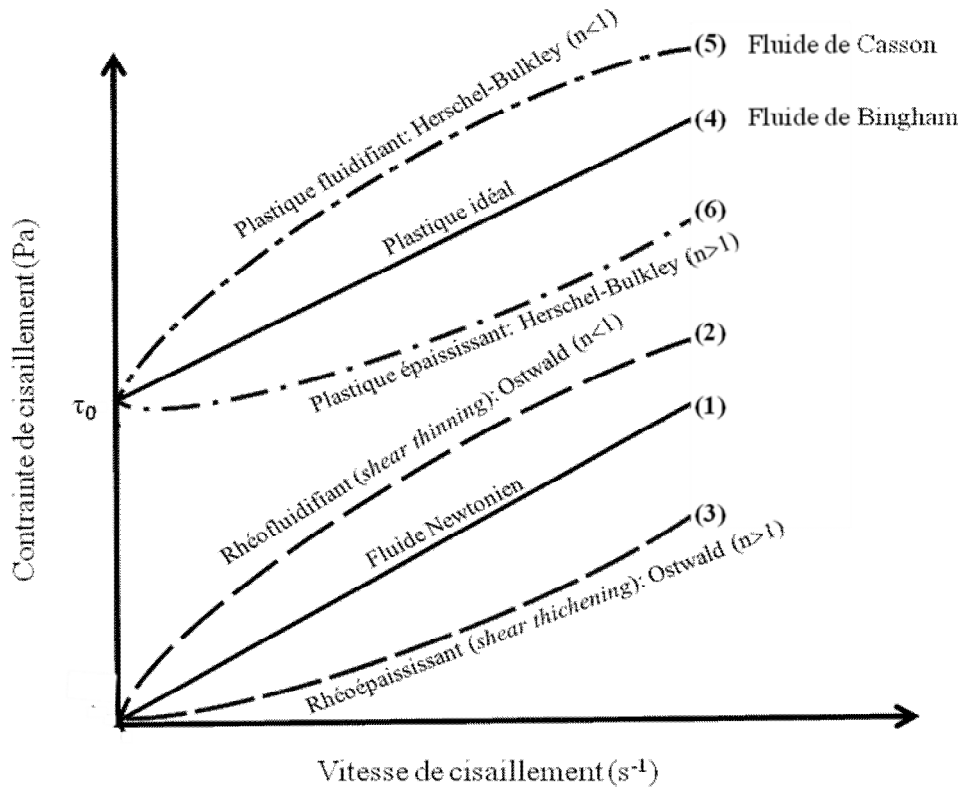


Figure III.2 : Lois de comportement élémentaires.

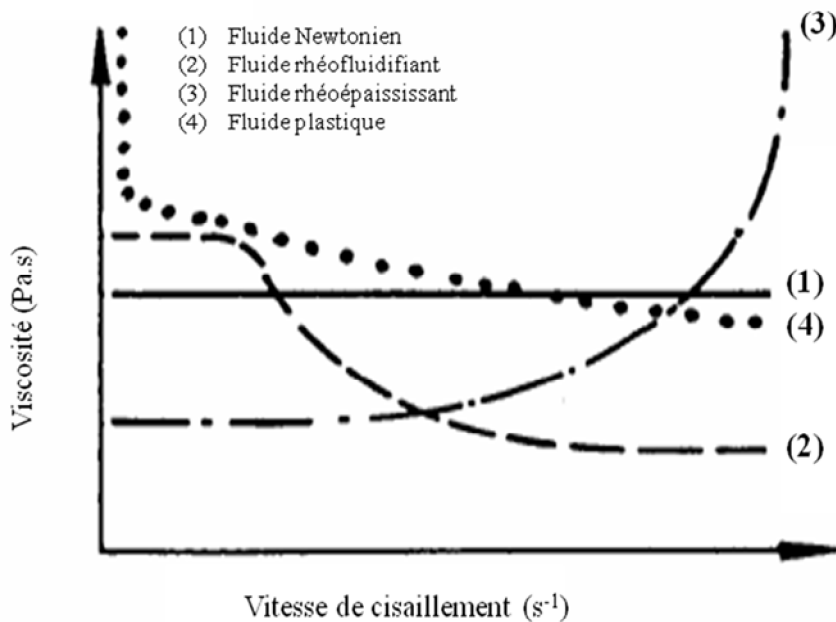


Figure III.3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents types d'écoulement.

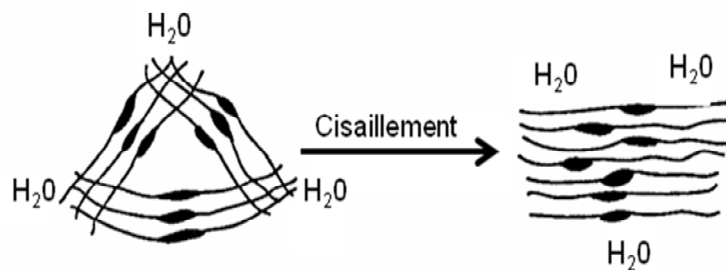
### III.2.2.1. Les fluides non newtoniens indépendants du temps d'application de la déformation (ou de la contrainte)

Ce sont les fluides dont les propriétés ne dépendent pas du temps et dont la relation  $\tau = f(\dot{\gamma})$  peut s'écrire en loi de puissance. Cette loi permet de décrire la rhéofluidification ou le rhéoépaississement d'un grand nombre de fluides.

#### i) Les fluides rhéofluidifiants (*shear thinning fluids*)

C'est l'ensemble de tous les corps dont les rhéogrammes sont des courbes passant par l'origine et dont la concavité est tournée vers le bas (figure III.2, courbe (2)). Leurs viscosités diminuent lorsque le gradient de vitesse augmente (figure III.3, courbe (2)).

Les dispersions de particules asymétriques et les polymères en solution ou à l'état fondu, les pâtes à papier, les colles et les ciments appartiennent à ce groupe. Au repos et pour les faibles forces de cisaillement, les molécules sont plus ou moins entrelacées dans un état désordonné, et emprisonnent une certaine quantité d'eau. Ces molécules s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente avec libération de molécules d'eau, favorisant ainsi l'écoulement des différentes couches de fluide (figure III.4).



**Figure III.4 :** Cisaillement et écoulement des corps rhéofluidifiants.

Une autre interprétation moléculaire consiste à envisager une modification de structure du fluide (déstructuration par rupture de liaisons ou défloculation de particules) en fonction de la vitesse de cisaillement.

Pour décrire le comportement rhéofluidifiant, plusieurs équations mathématiques ont été proposées. La plus intéressante et utilisée pour ce genre de fluides est la loi de puissance (modèle à deux paramètres), proposée pour la première fois par Ostwald-de Waele en 1925 :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (III.10)$$

La viscosité apparente a pour expression :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{-(1-n)} \quad (III.11)$$

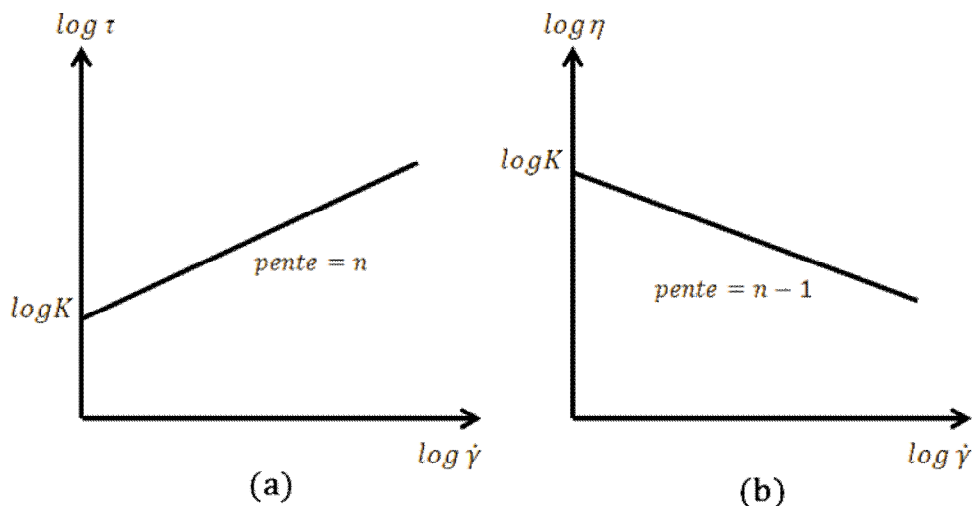
où  $n$  est un exposant, dont la valeur est inférieure à 1, qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour lequel  $n = 1$  et  $K$  un coefficient à déterminer également.

Quand on se réfère à la loi de puissance, il est préférable de tracer les rhéogrammes expérimentaux en coordonnées log-log. D'après cette loi on aura :

$$\log \tau = \log K + n \log \dot{\gamma} \quad (III.12)$$

$$\log \eta = \log K - (1 - n) \log \dot{\gamma} \quad (III.13)$$

Si les rhéogrammes correspondent à une loi de puissance, ce seront des droites (figure III.5(a) et (b)). La pente de la droite expérimentale permet de déterminer l'exposant  $n$ , l'ordonnée à l'origine fournit le coefficient  $K$ .



**Figure III.5 :** Rhéogrammes d'un corps fluidifiant ( $n < 1$ ) en coordonnées log-log : Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement.

En réalité un fluide n'est en général rhéofluidifiant que pour une certaine gamme de taux de cisaillement. Pour les faibles cisaillements, on observe souvent un comportement newtonien, avec un plateau de viscosité à une valeur  $\eta_0$  appelée viscosité à cisaillement nul. Pour des cisaillements élevés on observe aussi un plateau de viscosité de valeur  $\eta_\infty$  appelée viscosité à cisaillement infini (figure III.3, courbe (2)).

Il existe d'autres modèles plus sophistiqués que la loi de puissance pour décrire le comportement de la viscosité en fonction du cisaillement [Barnes *et al.* (1989) ; Couarraze et Grossiord (2000)]. Les modèles de Carreau-Yassuda [Bird *et al.* (1987)] et de Cross (1965),

par exemple, tiennent compte des plateaux de la viscosité à cisaillement nul et infini. Ils s'écrivent respectivement :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{(n-1)}{a}} \quad (III.14)$$

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \lambda \dot{\gamma}^n} \quad (III.15)$$

où  $a$  et  $n$  sont des constantes,  $\lambda$  est un temps caractéristique de relaxation et  $\eta_0$  et  $\eta_{\infty}$  sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et à l'infini en [Pa.s].

*ii) Les fluides rhéoépaississants ou dilatants (shear thickening fluids)*

C'est l'ensemble de tous les corps dont les rhéogrammes sont des courbes passant par l'origine et dont la concavité est tournée vers le haut (figure III.2, courbe (3)). Leurs viscosités apparentes s'élèvent lorsque le gradient de vitesse augmente (figure III.3, courbe (3)).

Ce comportement est moins fréquent que le comportement fluidifiant, il est spécifique des dispersions concentrées, des solutions d'amidon, etc.

L'origine microscopique de ce comportement : au repos, le volume libre entre les particules est minimal et occupé par la phase continue ; chaque particule est ainsi enrobée d'une pellicule de solvant qui joue le rôle de lubrifiant. Au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement croît, il ya gonflement du fluide (organisation plus lâche des particules qui sont moins bien imbriquées), si bien que la phase continue n'est plus capable de combler les vides interparticulaires et d'assurer une bonne lubrification (insuffisance de la phase continue), ainsi des zones sèches apparaissent à la surface des particules et créent des forces de frottement dont l'intensité augmente avec le cisaillement. Il en résulte une augmentation de la viscosité.

Le comportement épaississant est susceptible d'être décrit par les mêmes relations mathématiques que celui des fluides fluidifiants ; par la loi de puissance d'Ostwald donnée par l'équation III.10 :  $\tau = K\dot{\gamma}^n$

où l'exposant  $n$  a une valeur supérieure à 1, qui traduit l'écart avec le comportement newtonien. De la même manière,  $n$  et  $K$  sont déterminés en traçant les rhéogrammes expérimentaux en coordonnées log-log comme dans le cas des corps rhéofluidifiants.

**iii) Les matériaux plastiques**

Il s'agit de fluides qui ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine valeur de la contrainte, notée  $\tau_0$ , appelée seuil d'écoulement, représentant l'ordonnée à l'origine des rhéogrammes (figure III.2, courbes (4), (5) et (6)). Ces fluides ont une viscosité apparente décroissant avec le cisaillement (figure III.3, courbe (4)).

L'interprétation d'un tel comportement revient à supposer que le matériau forme, au repos, un réseau de forces par des liaisons intermoléculaires et interparticulaires (polaires ou Van der Waals). Ces forces limitent le changement de position des éléments de volume et donnent à la substance un comportement de solide (structure tridimensionnelle rigide représentée par exemple par un ensemble de particules emboîtées les unes dans les autres) ayant une viscosité infiniment élevée. Lorsque les forces extérieures appliquées surpassent les forces du réseau, le dépassement du seuil d'écoulement ( $\tau_0$  qui correspond à la force nécessaire pour vaincre toutes les forces, donc permettre la séparation des particules), oblige les éléments de volume à changer irréversiblement de position. Il en résulte un effondrement du réseau qui correspond à la transition solide  $\rightarrow$  liquide (écoulement) : si la contrainte appliquée reste inférieure à cette valeur critique ( $\tau_0$ ), le matériau se comporte comme un solide. Dans le cas contraire, le matériau retrouve le comportement d'un fluide.

On distingue deux types de fluides plastiques.

**a) Les fluides de Bingham**

Au-delà du seuil d'écoulement  $\tau_0$ , ils se comportent comme des liquides newtoniens : toute augmentation de  $\tau$  se traduit par une augmentation proportionnelle de  $\dot{\gamma}$  (figure III.2, courbe (4)). Leur équation rhéologique d'état :

$$\begin{aligned} \tau < \tau_0 & \quad \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_0 & \quad \tau = \tau_0 + \alpha \dot{\gamma} \end{aligned} \tag{III.16}$$

où  $\alpha$  est une constante, appelée « viscosité plastique ».

Un exemple de ce type de fluides est celui des peintures à l'huile étudiées par Bingham. Ces peintures ont la propriété de ne pas couler (ce qui implique une forte viscosité au repos), et d'autre part celle de s'étaler facilement (ce qui suppose une faible viscosité sous contrainte).

Les fluides de Bingham ont une viscosité apparente décroissant avec le cisaillement. Il s'agit d'un comportement plastique idéal.

**b) Les fluides de Casson**

A l'opposé des précédents, ils manifestent un comportement plastique non idéal qui se traduit par le fait que leurs rhéogrammes présentent le plus souvent une concavité vers le bas (figure III.2, courbe (5)). Il s'agit donc d'un comportement *plastique fluidifiant*. A noter que le comportement *plastique épaississant* (figure III.2, courbe (6)) semble extrêmement peu fréquent.

La plupart des fluides plastiques sont des fluides de Casson, comme par exemple les boues, les pâtes dentifrices, la pâte à pain, des matières grasses...

Pour décrire quantitativement un tel comportement, nous utilisons deux équations :

- *Equation de Casson* :

$$\begin{aligned} \tau < \tau_0 & \quad \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_0 & \quad \sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\beta \dot{\gamma}} \end{aligned} \quad (III.17)$$

où  $\beta$  est une constante, appelée également « *viscosité plastique* ».

- *Equation de Herschel-Bulkley* :

$$\begin{aligned} \tau < \tau_0 & \quad \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_0 & \quad \tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \end{aligned} \quad (III.18)$$

où  $K$  est la consistance du fluide et  $n$  l'indice d'écoulement ou de fluidité souvent inférieur à l'unité (comportement *plastique fluidifiant*). Ce comportement provient du déplacement des chaînes de polymères à l'intérieur d'un tube formé par les chaînes environnantes ; la viscosité du polymère est due au frottement de la chaîne sur les parois du tube [Cognard (2000)]. Dans le cas où  $n$  est supérieure à l'unité, le comportement est *plastique épaississant*.

Ces deux équations peuvent fournir de bonnes corrélations dans la mesure où les vitesses de cisaillement demeurent relativement faibles.

Les deux modèles les plus utilisés pour caractériser les fluides à seuil sont, respectivement, le modèle de Bingham (1922) et le modèle de Herschel-Bulkley (1926). Ces deux modèles permettent de représenter le comportement rhéologique de beaucoup de fluides au-delà de la contrainte seuil. On note qu'on peut trouver dans la littérature d'autres modèles avec différents paramètres phénoménologiques ou d'ajustement [Roberts *et al.* (2001) ; Mendes et Dutra (2004)].

### III.2.2.2. Les fluides non newtoniens dépendants du temps d'application de la déformation (ou de la contrainte)

Nous avons pu expliquer jusqu'à présent le comportement des fluides non newtoniens par des modifications de leur structure interne. Si ces modifications sont trop rapides, le temps n'intervient pas d'une façon apparente, par contre, si elles sont suffisamment lentes, certains fluides auront un comportement en écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs : la viscosité dépend de la contrainte appliquée ou de la vitesse de déformation mais aussi du temps (de la durée du cisaillement ou du repos par exemple).

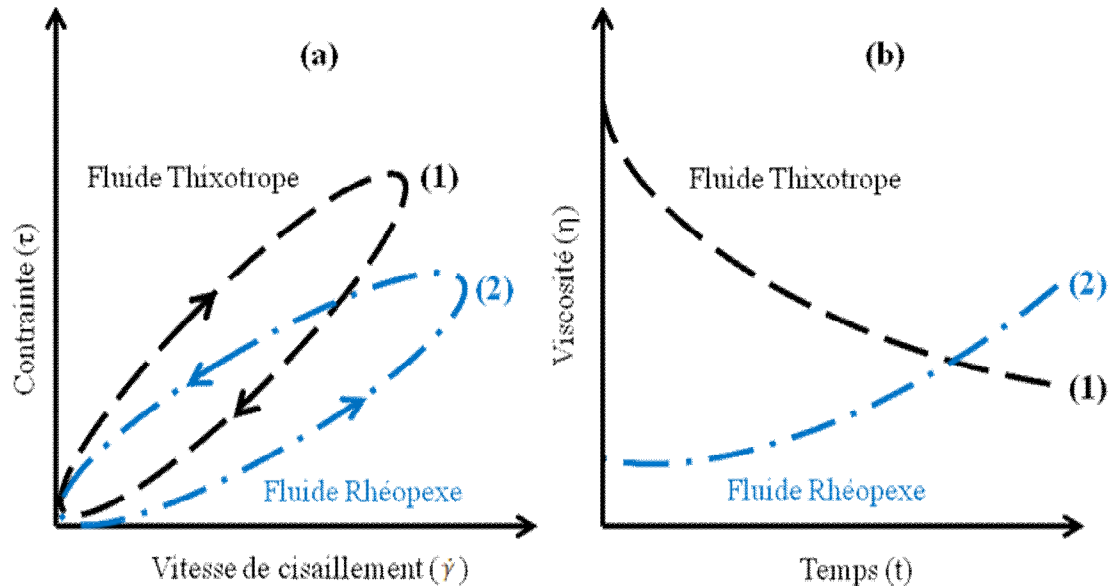
#### *i) Fluides thixotropes (thixotropic fluids)*

La consistance de ces fluides dépend aussi bien de la vitesse de cisaillement que de sa durée. Dans ces conditions, la viscosité apparente n'est plus fixée pour une valeur donnée du taux (ou de la contrainte) de cisaillement mais dépend également du paramètre temps, elle a tendance à décroître quand on applique un taux de cisaillement constant (figure III.6(b), courbe (1)). Cette diminution de la viscosité est due à la désorganisation (destruction) progressive de la structure tridimensionnelle. La thixotropie est un phénomène réversible car après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, la structure détruite par la déformation antérieure se régénère graduellement : la reconstitution lente d'une structure préalablement perturbée par agitation est à l'origine du comportement thixotrope ; le comportement élastique initial est remplacé par un comportement visqueux après agitation, parce que la cinétique de reconstitution de la structure est lente.

Ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'une boucle d'hystérésis lors du tracé de la courbe d'écoulement en charge puis en décharge. On parle de comportement thixotrope lorsque la contrainte en décharge est plus faible que celle en charge pour un même taux de cisaillement (figure III.6(a), courbe (1)).

#### *ii) Fluides rhéopexes ou antithixotropes (rheopectic fluids)*

Dans certains cas, il peut arriver que pour un taux de cisaillement (ou une contrainte) donné, la viscosité apparente croisse avec le temps : le fluide est alors antithixotrope (figure III.6(b), courbe (2)). Il s'agit d'un épaississement de la préparation en fonction de la durée de cisaillement. La rhéopexie représente le cas où la structure se *réorganise* sous l'effet du cisaillement (comportement rare). Après suppression du cisaillement, la viscosité diminue jusqu'à atteindre sa valeur initiale. La contrainte en décharge est supérieure à celle en charge pour un même taux de cisaillement (figure III.6(a), courbe (2)).



**Figure III.6 :** Courbes d'écoulement des fluides non newtoniens dépendant du temps : (a) contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement, (b) viscosité en fonction du temps d'application d'une déformation donnée [Mingzhao (2005)].

### III.4. Viscoélasticité

De façon générale, les matériaux polymères présentent une réponse complexe lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Cette réponse est intermédiaire entre le comportement élastique d'un solide idéal et celui d'un fluide visqueux newtonien, il s'agit de la « viscoélasticité ».

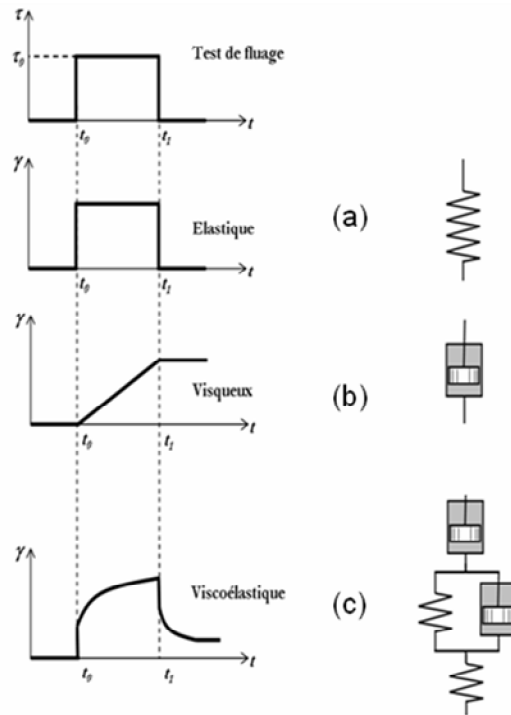
Dans ce paragraphe, nous rappelons les propriétés des deux matériaux idéaux en explicitant le comportement viscoélastique des matériaux à travers les essais à palier de contrainte imposée (fluage) et les tests en régime dynamique (essais en oscillations).

#### III.4.1. Fonctions de fluage et de relaxation

La fonction fluage  $f(t)$  est la déformation subie par le matériau, lorsqu'on impose à ce dernier une contrainte, d'amplitude unité, à l'instant  $t_0$ , contrainte qui est maintenue constante au cours du temps.

La fonction relaxation  $g(t)$  est la contrainte résultant de l'application d'une déformation d'amplitude unité, à l'instant  $t_0$ , déformation qui est maintenue constante au cours du temps.

La connaissance de la fonction fluage ou de la fonction relaxation d'un matériau permet de déterminer toutes ses propriétés viscoélastiques. Chacune de ces fonctions est suffisante pour décrire le comportement viscoélastique. Nous insisterons plus particulièrement sur la fonction fluage, qui présente une interprétation physique plus immédiate que la fonction relaxation (figure III.7).



**Figure III.7 :** Essai de fluage (contrainte imposée) suivi de recouvrance pour :

(a) solide élastique, (b) fluide newtonien, (c) matériau viscoélastique.

**i) Solide élastique parfait**

L'équation rhéologique d'un solide élastique parfait est la loi de Hooke qu'on écrit sous la forme [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$\gamma = J \cdot \tau = \frac{\tau}{G} \tag{III.19}$$

où  $J$  est un coefficient constant, dépendant de la nature du solide, appelé « *complaisance élastique* ». On utilise souvent le coefficient  $G=1/J$ , appelé « *module de rigidité* » ou « *module élastique* ». Dès qu'une contrainte est appliquée, instantanément une déformation prend naissance, proportionnelle à la contrainte. Inversement, si la contrainte est ramenée à zéro, immédiatement la déformation s'annule : on dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable. On peut schématiser ce comportement par un ressort qui récupère

sa forme initiale lorsque l'on supprime la contrainte qu'il a subie (figure III.7(a)). La fonction fluage, déformation pour une contrainte égale à l'unité, a pour expression :

$$f(t) = J \quad (III.20)$$

*ii) Fluide visqueux newtonien*

L'équation rhéologique d'un tel matériau est l'équation de Newton, équation III.4, introduite précédemment. Lorsqu'une contrainte constante est appliquée à ce fluide, la déformation croît linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment. Le fluide visqueux newtonien se souvient de toutes les valeurs prises par la contrainte de  $t_0$  à  $t_1$ . Si la contrainte est ramenée à zéro à un instant  $t_1$ , la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait à cet instant : la déformation est donc irrécupérable. On peut schématiser ce comportement visqueux par un amortisseur qui ne récupère pas, après la suppression de la contrainte, la déformation qu'il a subie (figure III.7(b)).

L'expression de la fonction fluage est obtenue en remplaçant, dans la loi de Newton (équation III.4),  $\tau$  par l'unité et sachant que :  $\dot{\gamma} = \frac{\gamma}{t}$  [Couarraze et Grossiord (2000)], on a :

$$f(t) = \gamma = \dot{\gamma} \cdot t = \frac{t}{\eta} \quad (III.21)$$

*iii) Matériau viscoélastique*

C'est un comportement intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. Le test de fluage permet de mieux comprendre la structure responsable des comportements rhéologiques des dispersions dans des conditions proches de l'état de repos, sans destruction de la structure interne. La figure III.7(c) présente un cas type de comportement viscoélastique. En général, la modélisation de la viscoélasticité est basée sur l'association en parallèle (solide de Kelvin-Voigt) ou en série (Liquide de Maxwell) d'un ressort de complaisance élastique  $J$ , et d'un amortisseur de viscosité  $\eta$  [Couarraze et Grossiord (2000)].

La modélisation de la viscoélasticité est basée sur l'association de ressorts et d'amortisseurs en série et en parallèle. L'équation rhéologique sera obtenue en utilisant les équations rhéologiques des constituants élémentaires (ressort : solide élastique parfait ; amortisseur : fluide visqueux newtonien) et en respectant les lois d'association en série et en parallèle des différents éléments.

Dans la littérature, on utilise souvent le modèle de Kelvin-Voigt généralisé [Duran *et al.* (2000) ; Bekkour et Kherfella (2002)]. Il est constitué par l'association en série d'un liquide

de Maxwell ( $\eta_0, J_0$ ) et d'un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt ( $\eta_i, J_i$ ). La fonction de fluage de cette association en série est égale à la somme des fonctions fluages des divers éléments, elle s'écrit sous la forme [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i \left( 1 - e^{-\frac{t}{\theta_i}} \right) \quad (\text{III.22})$$

où  $\theta_i = \eta_i J_i$  est le temps de retard du  $i^{\text{ème}}$  solide de Kelvin-Voigt et  $n$  est le nombre de solides de Kelvin-Voigt.

### III.4.2. Etude en régime dynamique (mode oscillatoire)

En dehors des expériences de fluage et de relaxation, il existe, en viscoélasticité, un autre type d'expérience qui présente un intérêt fondamental et qui consiste à étudier le matériau de façon dynamique, en lui imposant une contrainte (ou déformation) qui varie sinusoïdalement au cours du temps avec une fréquence donnée.

La rhéométrie dynamique permet de déterminer les grandeurs viscoélastiques (les modules dynamiques) et de définir les deux régimes possibles de la viscoélasticité :

- Le **domaine de viscoélasticité linéaire** où le comportement est décrit par des équations différentielles linéaires où seules des dérivées par rapport au temps interviennent. Le comportement linéaire est relié à l'aptitude du matériau à supporter des déformations, sans modification de sa structure microscopique. Tous les matériaux présentent un comportement linéaire, à condition que les déformations auxquelles ils sont soumis demeurent suffisamment faibles ( $\gamma < 10^{-2}$ ).

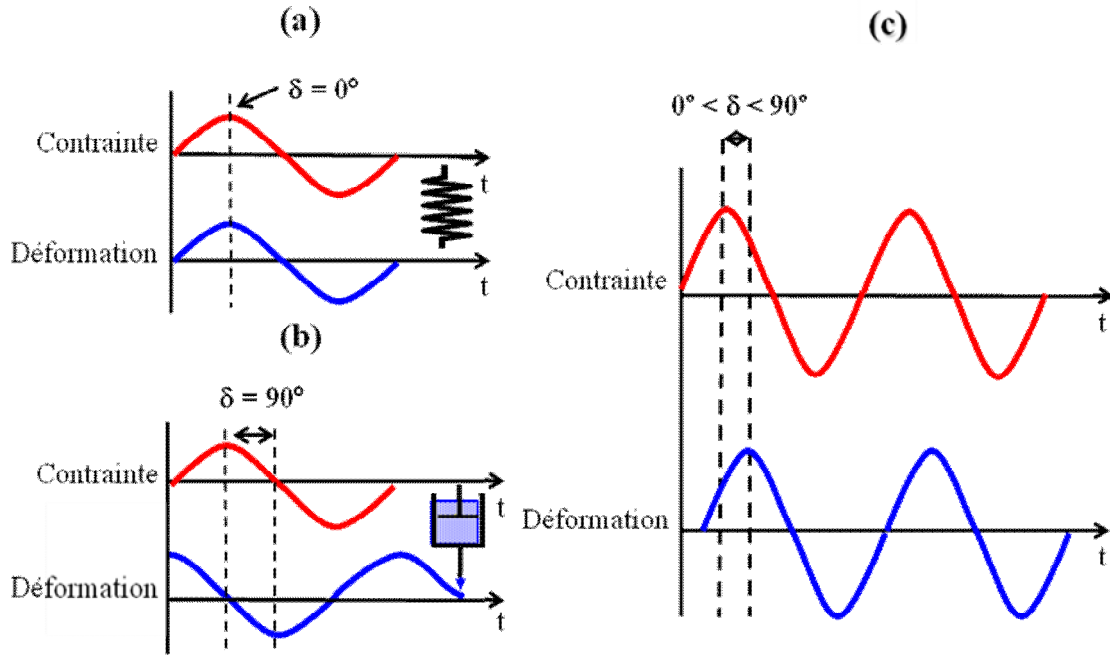
- Le **domaine de viscoélasticité non-linéaire** lorsque les vitesses de déformation ou les contraintes sont importantes, le comportement ne peut pas être décrit par des équations différentielles linéaires et il faut considérer non seulement des dérivées par rapport au temps, mais aussi par rapport à la contrainte.

Expérimentalement, la limite entre ces deux régimes peut être appréhendée par des mesures de module en fonction de la déformation (ou de la contrainte). En effet, les modules dynamiques sont constants en fonction de la déformation dans le régime linéaire et varient dans le régime non-linéaire.

Par extension, la mesure de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement donne une limite entre ces deux régimes. Dans le domaine linéaire, la viscosité reste constante avec le

gradient de cisaillement. En général, dans le domaine non-linéaire, un comportement rhéofluidifiant est observé.

En mode oscillatoire, une contrainte (ou déformation) est appliquée sinusoïdalement à l'échantillon. La réponse (déformation ou contrainte) est mesurée et elle aussi, sinusoïdale et décalée d'un déphasage appelé « *angle de phase  $\delta$*  » (figure III.8).



**Figure III.8 :** Représentation de la déformation et de la contrainte en mode oscillatoire :

(a) solide élastique idéal, (b) fluide visqueux idéal, (c) matériau viscoélastique.

- Considérons *un matériau (solide élastique)*. Si une contrainte lui est appliquée de façon sinusoïdale avec le temps, on obtient alors des signaux de contraintes et de taux de cisaillement oscillatoires. L'analyse de ces signaux permet de définir un certain nombre de grandeurs viscoélastiques dynamiques :

On peut écrire la contrainte sous la forme suivante [Ferguson et Kembrowski (1991)] :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (III.23)$$

où  $\tau_0$  est l'amplitude de la contrainte appliquée et  $\omega$  la fréquence d'oscillation. Dans ces conditions d'essai, le matériau aura une réponse suivant une loi de Hooke (équation III.19).

Donc l'équation III.23 devient :

$$\gamma = \frac{\tau}{G} = \frac{\tau_0}{G} \cdot \cos(\omega t) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (III.24)$$

où  $\gamma_0 = \frac{\tau_0}{G}$  est l'amplitude de la déformation mesurée. Dans le cas d'un solide parfait, elle est complètement en phase avec la contrainte appliquée ( $\delta = 0^\circ$ ) (figure III.8(a)).

- Dans le cas d'un *fluide visqueux idéal (newtonien)*, l'équation rhéologique est donnée par la relation III.4. En tenant compte de l'équation III.23, on obtient la forme de variation de la vitesse de déformation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} = \frac{\tau_0}{\eta} \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{III.25})$$

L'intégration de l'équation III.25 par rapport au temps permet d'obtenir :

$$\gamma = \frac{\tau_0}{\eta \cdot \omega} \cdot \sin(\omega t) = \frac{\tau_0}{\eta \cdot \omega} \cdot \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = \gamma_0 \cdot \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{III.26})$$

Dans le cas d'un fluide visqueux idéal, la déformation mesurée est en déphasage de  $\pi/2$  avec la contrainte appliquée (figure III.8(b)).

- Pour un *matériau viscoélastique*, la réponse sinusoïdale de la déformation doit être en déphasage avec la contrainte appliquée. Ce déphasage correspond à la valeur  $\delta$  ( $0 < \delta < \pi/2$ ) (figure III.8(c)). La déformation s'écrit comme suit :

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \delta) \quad (\text{III.27})$$

Pour un matériau viscoélastique, l'une des composantes de la déformation est en phase avec  $\gamma$  (réponse élastique), et l'autre en opposition de phase, donc en phase avec  $\dot{\gamma}$  (réponse visqueuse). Pour faciliter les calculs, on emploie dans la littérature le formalisme des nombres complexes en faisant correspondre aux grandeurs réelles  $\tau(t)$  et  $\gamma(t)$  des grandeurs complexes [Couarraze et Grossiord (2000) ; Ferguson et Kembrowski (1991)]. Donc :

$$\tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega t) = \tau_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{III.28})$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \delta) = \gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \quad (\text{III.29})$$

Nous définissons  $G^*$ , le *module d'élasticité complexe* (module de cisaillement ou de rigidité) : il mesure la résistance globale des matériaux à la déformation :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0 \cdot e^{i\omega t}}{\gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot e^{i\delta} \quad (\text{III.30})$$

La forme trigonométrique de l'équation III.30 est :

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (\text{III. 31})$$

avec :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{III. 32})$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{III. 33})$$

où  $G'$ , le *module élastique* (de stockage ou de conservation), mesure l'élasticité du matériau, c'est-à-dire la capacité du matériau à stocker l'énergie.  $G''$ , le *module visqueux* (de perte), mesure la capacité du matériau à absorber l'énergie, perdue comme chaleur.

Les deux modules,  $G'$  et  $G''$ , permettent de décrire les propriétés élastiques et visqueuses des échantillons. Le déphasage,  $\delta$  (angle de perte), est relié à ces deux modules par la relation :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{III. 34})$$

Notons que, dans le cadre de notre travail, trois types d'expériences ont été réalisés en mode oscillatoire : un balayage en déformation (*strain sweep*), un balayage en fréquence (*frequency sweep*) et un balayage en fonction du temps (*time sweep*). Les détails de chaque protocole seront donnés dans la partie expérimentale de cette thèse.

- ***Concept du domaine de viscoélasticité linéaire (DVEL)***

Si la déformation est petite, ou appliquée suffisamment lentement, les arrangements moléculaires ne sont jamais loin de l'équilibre. La réponse mécanique est alors juste une réflexion du processus dynamique au niveau moléculaire qui continue constamment, même pour un système à l'équilibre. La contrainte et la déformation sont reliées de façon linéaire, et le comportement pour un fluide est seulement fonction du temps (figure III.9).

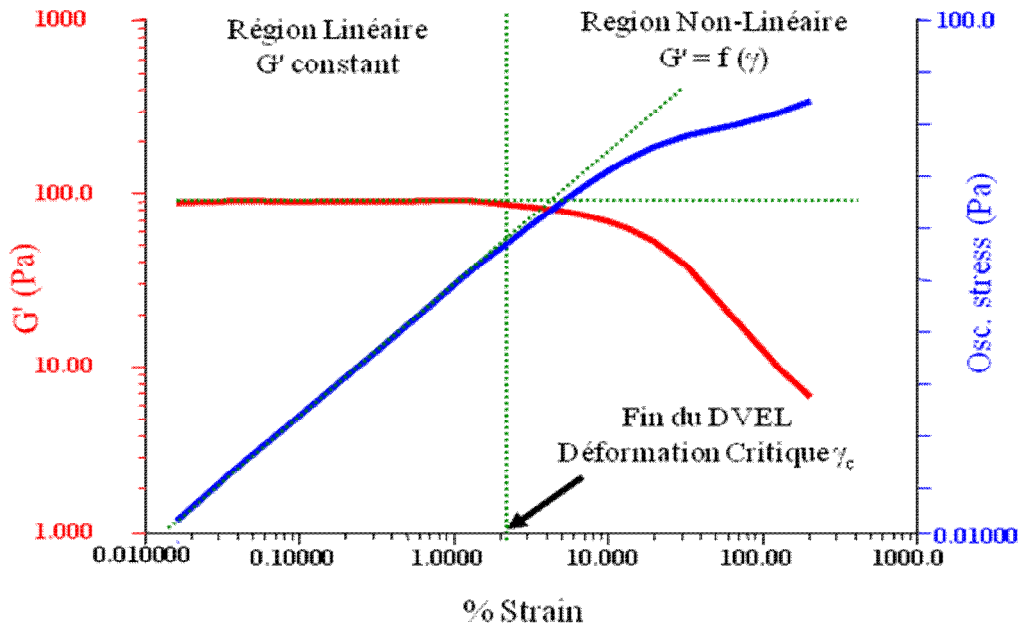


Figure III.9 : Détermination du domaine de viscoélasticité linéaire (DVEL).

### III.5. Techniques de mesures rhéologiques

Les techniques de mesure des caractéristiques rhéologiques des dispersions sont nombreuses. Sur site industriel, lors des contrôles post-fabrication et dans de nombreux laboratoires de développement, on se contente le plus souvent de réaliser une mesure de viscosité apparente en utilisant des viscosimètres simples (viscosimètre de type Brookfield, viscosimètre à chute de bille).

Compte tenu de la diversité possible des comportements rhéologiques, une étude plus complète de ces derniers nécessite l'utilisation de rhéomètres, équipages très sophistiqués, dont la géométrie est très précise (cellule de Couette, double Couette, cône-plan, plan-plan). Le choix de telle ou telle géométrie est fonction de la viscosité de la formulation.

## **CHAPITRE IV**

# **TECHNIQUES OPTIQUES DE CARACTERISATION DES DISPERSIONS**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les bases théoriques des techniques optiques de caractérisation des dispersions ainsi que les principes physiques de fonctionnement des appareils que nous avons utilisés afin de concilier gamme de tailles, concentration et détermination, relativement fiable et précise, des propriétés des particules. Pour cela, nous avons plus particulièrement étudié les possibilités offertes par trois techniques optiques : la diffraction simple de la lumière (diffraction laser), la microscopie optique et la diffusion multiple de la lumière, ainsi que par la spectroscopie acoustique.

### **IV.1. Caractérisation de la taille des particules en suspension**

La dimension des particules de la phase dispersée ou suspendue, qui fait l'objet d'une étude granulométrique, est une partie très précieuse, recommandée pour un discernement complet d'une dispersion. En outre, la connaissance de la taille moyenne des particules suspendues peut aider le formulateur à prévoir les tendances et les caractéristiques d'arrangement, donc à savoir si les particules vont rester dispersées ou flocculer et, par voie de conséquence, à utiliser des moyens tels que l'homogénéisation, pour modifier la distribution des particules et pour améliorer, de ce fait, la qualité du produit, son efficacité et sa stabilité.

Les techniques d'analyse granulométrique sont multiples. Elles sont basées sur des principes variés. Nous exposerons, dans le présent chapitre, les principes fondamentaux des techniques optiques de caractérisation de la taille des particules, basées sur la diffraction ou l'absorption de rayonnements, à savoir la diffraction laser, la microscopie optique, la diffusion multiple de la lumière et l'utilisation des ondes acoustiques (atténuation ultrasonore).

#### ***i) Notion de diamètre équivalent***

Il existe diverses façons de définir la taille d'une particule sous l'appellation « *diamètre* ».

Allen (1968) liste treize paramètres pour définir le diamètre équivalent d'une particule en faisant référence à des caractéristiques communes entre cette particule et une sphère. La sphère est en effet choisie comme référence car pour une sphère il existe une définition non ambiguë du diamètre. Cependant, la plupart des particules n'étant pas sphériques, la connaissance de plus d'une dimension devient nécessaire pour décrire la forme d'une particule. Les diamètres les plus utilisés sont les diamètres de sphère équivalente et particulièrement le diamètre en volume,  $d_v$ , qui correspond au diamètre de la sphère possédant le même volume que la particule.

### ii) Distributions de taille et diamètres moyens

Puisque les poudres sont rarement constituées de particules de taille unique, on représente la variation de taille d'une population sous forme d'une distribution de taille. La plupart des techniques de caractérisation existantes donnent directement des distributions basées sur le nombre, la surface ou le volume des particules. En fonction de la définition des classes de particules, trois types de distribution sont donc définis : distribution en nombre, en surface et en volume. Dans le présent travail, nous présenterons des distributions en volume.

Compte tenu de la complexité des formes que peuvent prendre certaines particules, et selon les propriétés que l'on cherche véritablement à mettre en évidence, il est important de définir un diamètre moyen (et un écart-type décrivant la largeur de la distribution autour de cette tendance moyenne) pour une population donnée de particules. On définit les diamètres moyens de la manière suivante [Brittain (2001)] :

$$d_{p,q} = \left[ \frac{\sum n_i d_i^p}{\sum n_i d_i^q} \right]^{\frac{1}{p-q}} \quad (IV.1)$$

où  $n_i$  est le nombre de particules de diamètre  $d_i$ .

On appelle alors  $d_{1,0}$  le *diamètre moyen en nombre*,  $d_{2,0}$  le *diamètre moyen quadratique*,  $d_{3,0}$  le *diamètre moyen cubique*,  $d_{4,3}$  le *diamètre moyen en masse* ou *volumique*,  $d_{3,2}$  le *diamètre moyen surfacique* ou *diamètre de Sauter*, etc.

Le diamètre de Sauter représente le diamètre d'une sphère ayant le même ratio surface/volume que la population entière. Sa valeur dans une émulsion produite en cuve agitée, résulte de l'équilibre entre les phénomènes de rupture, liés à la turbulence locale au voisinage du mobile d'agitation, et les phénomènes de coalescence dans les zones périphériques de turbulence et de cisaillement moyen [Nishikawa et al. (1987) ; Tsouris et Tavlarides (1994)].

#### IV.1.1. La diffraction simple de la lumière

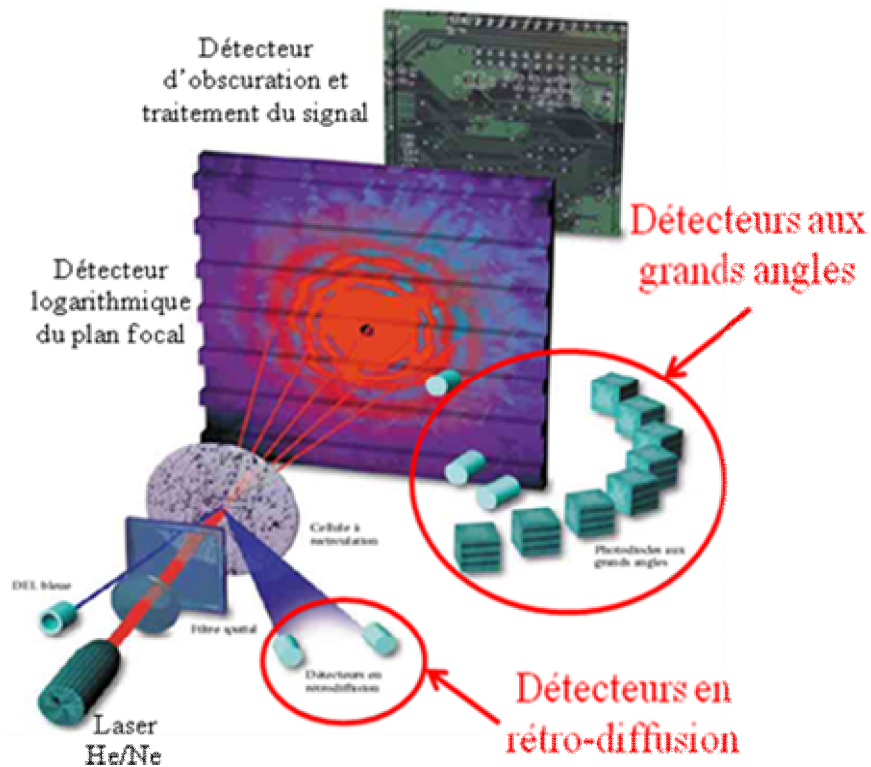
La diffraction laser est une technique couramment utilisée pour mesurer des distributions de taille de particules en suspension. Cette technique repose sur la diffraction simple de la lumière et s'intéresse surtout à la dépendance angulaire de l'intensité diffractée. Une particule sphérique diffractante n'émet, en effet, pas de manière homogène dans l'espace, et l'étude de la variation d'intensité diffractée lorsque l'on se déplace autour de la particule renseigne sur

sa taille. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction dépendent de la taille de la particule : plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. Pour une population de gouttelettes, le principe reste le même, la contribution de chaque particule étant additive à l'ensemble [Brochette (1999)].

Les appareils de mesure qui incorporent la diffusion de Mie sont aujourd'hui capables de mesurer des particules de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres mais cette technique exige :

- une dilution, de la dispersion, suffisante pour éviter la diffusion multiple.
- la connaissance des indices optiques complexes des phases dispersée et continue, et leur évolution avec la longueur d'onde. La partie imaginaire de l'indice optique complexe est le coefficient d'absorption, et la partie réelle est l'indice de réfraction. Il n'est pas toujours aisé de déterminer avec précision ces grandeurs.

La dispersion préalablement diluée est éclairée par un faisceau laser, et des détecteurs enregistrent la figure de diffraction résultante. Cette figure de diffraction est ensuite analysée en prenant en compte la théorie exacte de la diffusion (théorie de Mie) (figure IV.1), et le résultat de cette analyse est une courbe granulométrique.



**Figure IV.1** : Schéma de fonctionnement du granulomètre laser.

### **IV.1.2. La microscopie optique**

La microscopie optique est une technique très utile pour l'étude des dispersions. Un microscope assez puissant (un objectif x 100 permet de visualiser des particules inférieures au micromètre), doté de plusieurs systèmes optiques, est préférable. Pour les dispersions aqueuses le contraste entre phase dispersée et phase continue (polaire) n'est en effet pas très élevé (indice de réfraction  $n = 1,33$  pour la phase polaire et de l'ordre de  $n = 1,40$  pour la phase grasse).

La microscopie optique permet de bien vérifier l'absence de phénomènes de floculation (dans le cas d'une émulsion, par exemple, les gouttes se collent pour former de petites grappes) et la structure de la phase continue (présence de cristaux, de phases lamellaires, observation de l'écoulement) [Brochette (1999)].

Aujourd'hui, de nombreux microscopes sont équipés de systèmes d'acquisition et d'amélioration de données et permettent d'obtenir des images très précises et riches d'informations.

### **IV.1.3. La spectroscopie acoustique (atténuation ultrasonore)**

L'utilisation des ondes acoustiques pour déterminer la granulométrie des dispersions est une technique émergente. En effet, l'avantage majeur que présente cette technique est de pouvoir mesurer les caractéristiques de milieux dispersés (suspensions et émulsions) concentrés et optiquement opaques sans aucune dilution, d'où une utilisation possible pour faire du contrôle en ligne.

Le principe général de cette technique consiste à enregistrer l'atténuation acoustique pour différentes fréquences (de quelques Hz à 100 MHz). L'atténuation acoustique est calculée à partir de la connaissance des intensités sonores imposée en entrée, et mesurée après traversée d'une épaisseur donnée de dispersion. Ce spectre expérimental est utilisé pour ajuster les paramètres d'un modèle théorique décrivant la propagation des ondes acoustiques au sein de la dispersion, c'est-à-dire principalement la granulométrie et les interactions entre particules. En effet, les propriétés des phases continue et dispersée (concentration en phase dispersée : par défaut comprise entre 0.1% et 80% volumique, type de distribution granulométrique : monomodale ou bimodale) doivent être connues afin de les introduire dans le logiciel du spectromètre acoustique et de guider ainsi l'appareil dans sa recherche de distributions de taille.

La modélisation de la propagation acoustique dans les dispersions diluées est satisfaisante. En ce qui concerne les dispersions concentrées, pour lesquelles les interactions particule/particule donnent une contribution non négligeable à l'atténuation acoustique, un modèle récent semble enfin permettre des déterminations fiables (logiciel Ultramod dans le cas de l'Ultrasizer, Malvern).

## IV.2. La diffusion multiple de la lumière

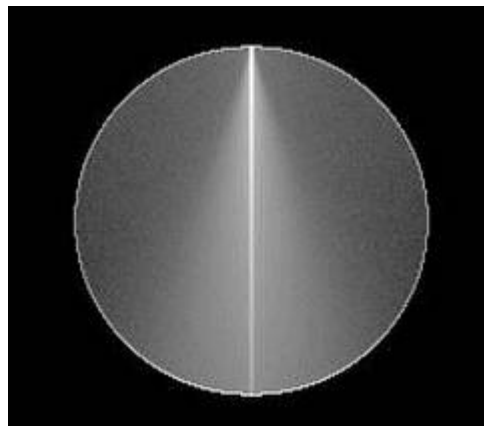
Dans les prochains paragraphes, nous traiterons le principe de la diffusion multiple de la lumière et la manière dont elle est utilisée dans le Turbiscan (Formulation). Nous donnerons par la suite un résumé des principales instabilités, ayant lieu dans les systèmes dispersés, et des profils types associés, ce qui facilitera le traitement de nos données expérimentales.

La diffusion multiple de la lumière fait intervenir deux grandeurs fondamentales : le *libre parcours moyen des photons* ( $l$ ) et le *libre parcours de transport* ( $l^*$ ) [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation) ; Mengual *et al.* (1999) ; Buron *et al.* (2004)].

### IV.2.1. Théorie de la transmission

En optique diffusives, le libre parcours moyen des photons ( $l$ ) représente la distance moyenne que peut parcourir un rayon lumineux avant de subir un phénomène de diffusion (distance entre deux diffusions). On le détermine en envoyant un rayon lumineux à travers la cellule de mesure et en détectant les photons qui traversent la dispersion, sans être diffusés. Par conséquent, plus il y a de photons qui traversent la cellule, plus la valeur de  $l$  sera importante.

Sur la figure IV.2, nous pouvons observer que le rayon lumineux traversant la cellule s'atténue progressivement.



**Figure IV.2 :** Simulation « Monte Carlo » d'un rayon lumineux traversant la cellule.

La loi de Lambert-Beer donne une expression analytique du flux transmis  $T(\%)$  mesuré comme fonction de la longueur de transport du photon  $l$  :

$$T(L,ri) = T_0 \cdot e^{\frac{-2ri}{l}} \quad (IV.2)$$

avec :

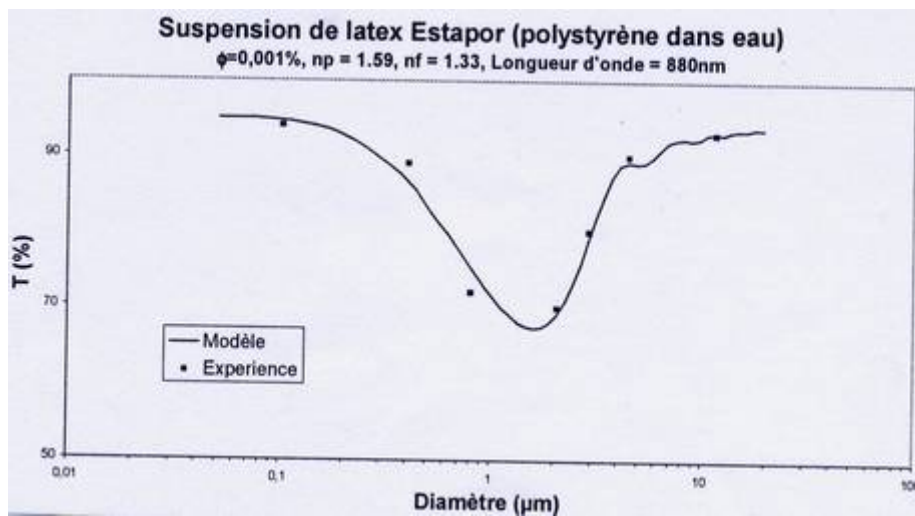
$$l(d, \phi) = \frac{2d}{3\phi} \quad (IV.3)$$

où  $ri$  est le rayon interne de la cellule de mesure et  $T_0(n_f)$  la transmittance de la phase continue.

Par conséquent, la transmission est directement dépendante du diamètre moyen des particules  $d$  et de leur fraction volumique  $\phi$ .

### *i) Effet du diamètre des particules*

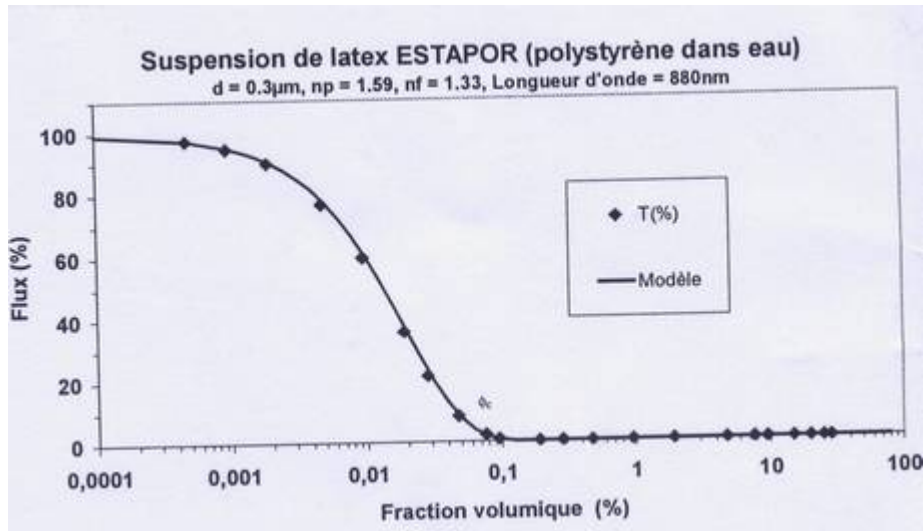
Conformément aux prédictions du modèle physique, le flux de transmission diminue quand le diamètre moyen des particules est plus petit qu'un diamètre critique (qui dépend de la différence d'indice des deux phases) et augmente quand le diamètre moyen des particules est plus grand que ce même diamètre critique (figure IV.3).



**Figure IV.3 :** Exemple d'évolution de la transmission avec le diamètre des particules.

### *ii) Effet de la fraction volumique des particules*

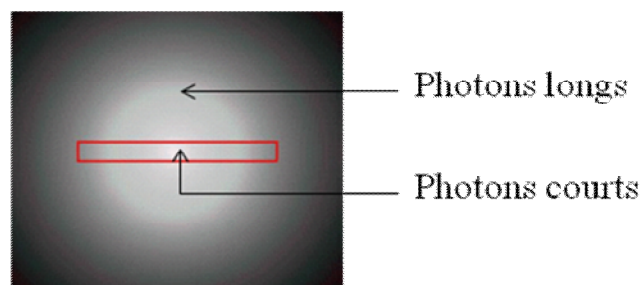
Le flux de transmission décroît de façon exponentielle lorsque la fraction volumique des particules croît, en bon accord avec le modèle physique, jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur  $T=0$  pour  $\phi > \phi_c$  (régime rétrodiffusion),  $\phi_c$  étant la fraction volumique critique correspondant à la concentration au-delà de laquelle l'intensité transmise est quasiment nulle (figure IV.4).



**Figure IV.4 :** Evolution de la transmission avec la fraction volumique.

### IV.2.2. Théorie de la rétrodiffusion

Lorsqu'un flux lumineux est envoyé dans une dispersion opaque, contenue dans une cellule de mesure en verre (cylindrique dans le cas du Turbiscan), une tache de lumière rétrodiffusée composée de deux parties est obtenue (figure IV.5).



**Figure IV.5 :** Tache de lumière rétrodiffusée.

La partie centrale correspond aux photons courts, c.à.d. aux photons qui subissent peu d'évènements de diffusion avant de ressortir du milieu. La partie périphérique correspond aux photons longs, c.à.d. aux photons qui subissent un grand nombre d'évènements de diffusion avant de ressortir du milieu.

En optique diffusive,  $l^*$ , le libre parcours de transport ou la longueur de transport du photon, correspond à la distance parcourue par les photons quand ils oublient leur trajectoire initiale, ou d'un autre point de vue, il correspond à la distance de pénétration du photon dans la dispersion. A cet égard, nous savons que la partie centrale de la tache de lumière rétrodiffusée possède un rayon de  $4l^*$ .

L'appareil de mesure analyse principalement cette partie centrale. Par conséquent, le flux rétrodiffusé mesuré,  $R$ , peut être lié à  $l^*$  (en première approximation,  $R$  est inversement proportionnel à la racine carrée de  $l^*$ ) :

$$R \approx \frac{1}{\sqrt{l^*}} \quad (\text{IV.4})$$

D'après la théorie de Mie,  $l^*$  est inversement proportionnel à la fraction volumique des particules,  $\phi$ , et proportionnel à leur diamètre moyen,  $d$ .

$$l^*(d, \phi) = \frac{2d}{3\phi(1-g)Q_s} \quad (\text{IV.5})$$

où  $g$  et  $Q_s$  sont des paramètres optiques donnés par la théorie de Mie.

Par conséquent, comme pour la transmission, la rétrodiffusion est directement dépendante du diamètre moyen des particules,  $d$ , et de leur fraction volumique,  $\phi$ .

### i) Effet du diamètre des particules

Quand les particules sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente, on est en régime de diffusion de Rayleigh. Dans ce cas la diffusion est isotrope.

Une augmentation de la taille de petites particules (floculation ou coalescence) conduit à une augmentation du niveau de rétrodiffusion jusqu'à ce que le diamètre devienne supérieur à la longueur d'onde de la lumière incidente, valeur à laquelle la rétrodiffusion diminue (figure IV.6).

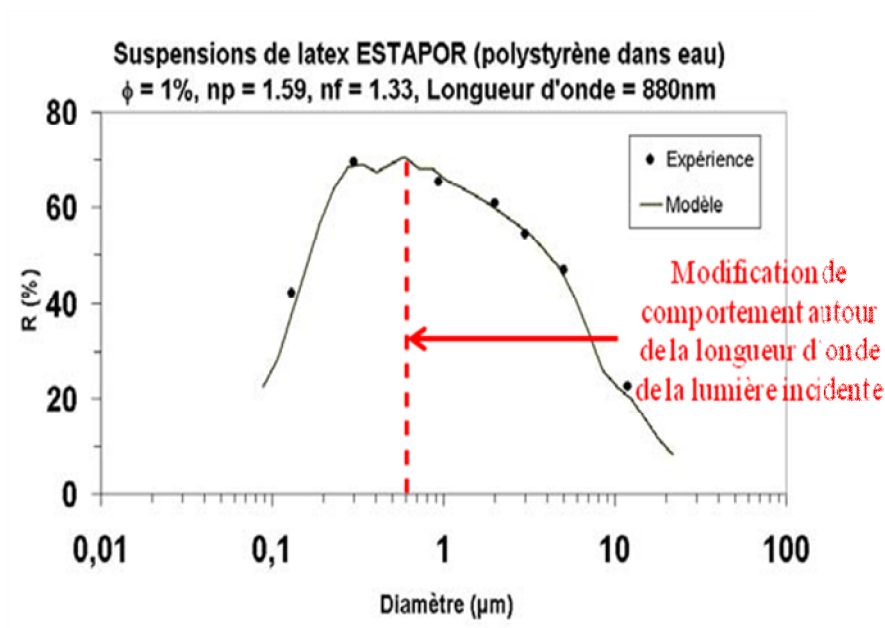


Figure IV.6 : Exemple d'évolution de la rétrodiffusion avec le diamètre des particules.

### ii) Effet de la fraction volumique des particules : diffusion dépendante

Conformément aux prédictions du modèle physique, les valeurs expérimentales montrent une augmentation du flux de rétrodiffusion avec la fraction volumique pour  $\phi_c < \phi < \phi_s$  où  $\phi_c$  est la *fraction volumique critique* et  $\phi_s$  la *fraction volumique de saturation*.

La saturation du signal de rétrodiffusion pour des valeurs élevées de fraction volumique ( $\phi > \phi_s$ ) peut être expliquée par un phénomène de *diffusion dépendante*. En effet, dans ce cas, les particules se rapprochent et/ou s'organisent elles-mêmes (ou entre elles) dans l'espace, ce qui mène à des interférences de lumière avec la diffusion venant de chaque particule. Ces interférences provoquent une augmentation de la longueur de transport du photon,  $l^*$ , d'où une baisse du flux de rétrodiffusion. Ce phénomène est observé dans le cas où le diamètre moyen des particules est inférieur à la longueur d'onde de la lumière incidente ( $< 1\mu\text{m}$ ).

- pour  $\phi < \phi_c$ , la dispersion analysée est considérée comme diluée et la transmission diminue avec l'augmentation de la concentration des particules. Seul le signal en transmission doit être utilisé dans ce domaine.
- pour  $\phi > \phi_c$  (dispersion opaque), il n'y a pas de signal de transmission et la rétrodiffusion augmente avec la fraction volumique des particules. Quand la dispersion est fortement concentrée ( $\phi > \phi_s$ ), des particules voisines diffusent la lumière en créant des interférences destructrices et le signal de rétrodiffusion diminue (phénomène de diffusion dépendante observé pour les petite particules).

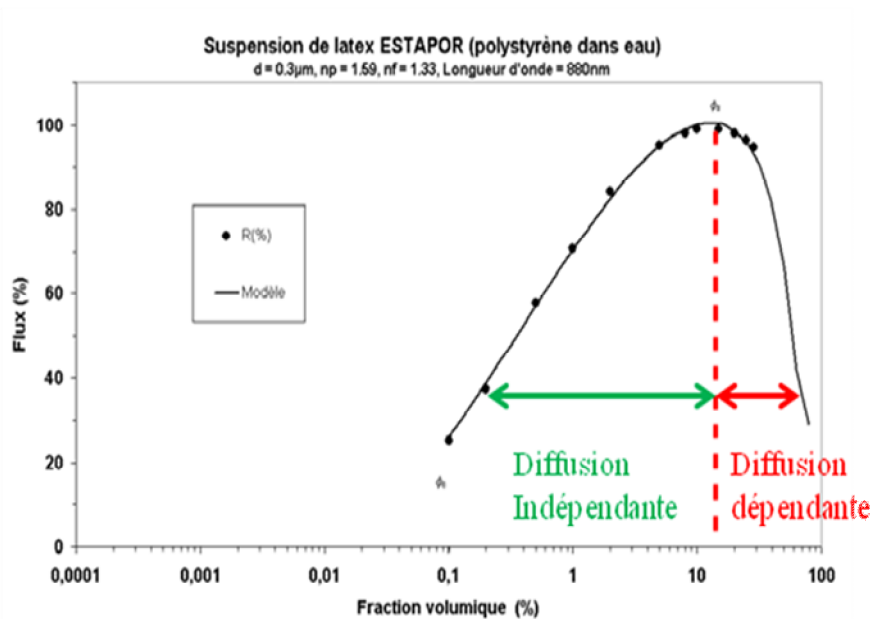
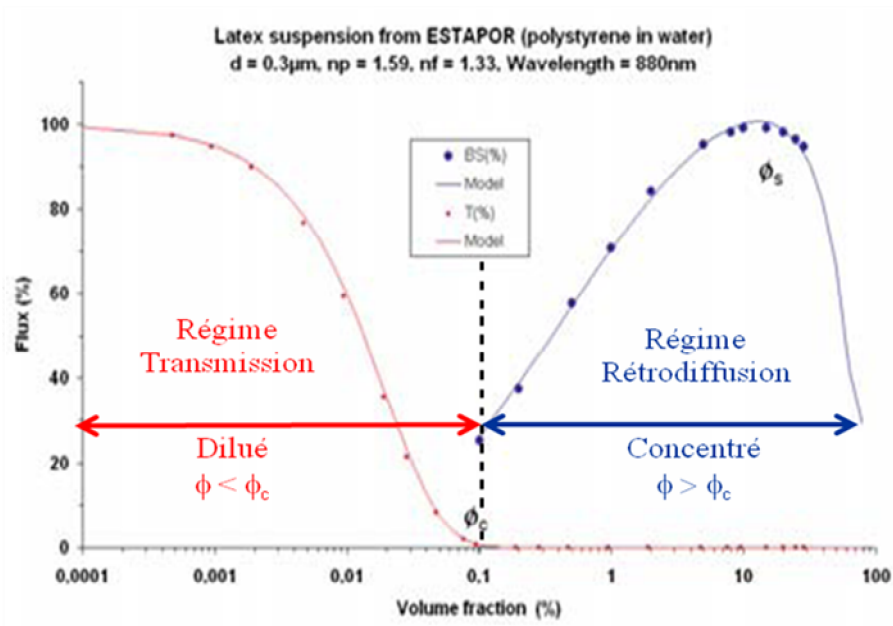


Figure IV.7 : Exemple d'évolution de la rétrodiffusion avec la fraction volumique.



**Figure IV.8 :** Exemple d'évolution de la transmission (rouge) et de la rétrodiffusion (bleu) avec la fraction volumique.

### IV.2.3. Caractérisation au Turbiscan

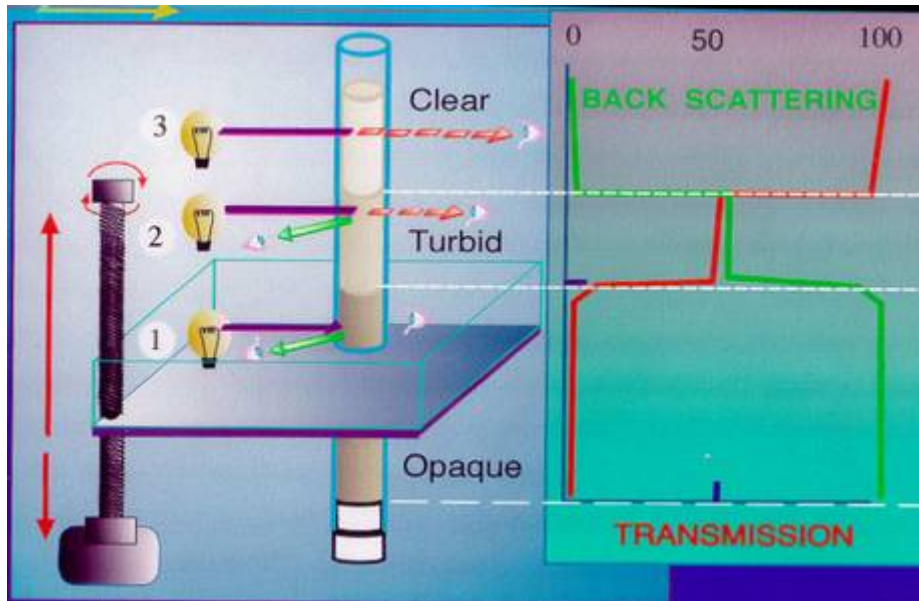
#### IV.2.3.1. Principe de Mesure

La mesure ne nécessite aucune dilution, ni paramètre extérieur. Ainsi, les données peuvent être utilisées pour caractériser les dispersions avec moins d'erreur possible.

La dispersion analysée est contenue dans une cellule de mesure qui consiste en un tube de verre cylindrique à fond plat, de 55 mm de hauteur, fermé en haut par un bouchon étanche. La source lumineuse est une diode électroluminescente dans le proche infrarouge ( $\lambda = 880\text{nm}$ ).

Deux détecteurs optiques synchrones reçoivent respectivement la lumière transmise à travers l'échantillon ( $180^\circ$  à partir de la lumière incidente, détecteur de transmission), et la lumière rétrodiffusée par l'échantillon ( $45^\circ$  à partir du rayon incident, détecteur de rétrodiffusion) (figure IV.9).

L'instrument est auto-calibré pour corriger les effets dus aux dérives thermiques de la tête optoélectronique et au vieillissement des composants.



**Figure IV.9 :** Principe de Mesure du Turbiscan.

Le Turbiscan fonctionne en mode balayage : la tête de lecture optique balaye la longueur de l'échantillon, acquérant les données de transmission et de rétrodiffusion tous les 40  $\mu\text{m}$ . L'intervalle de temps entre deux acquisitions successives est programmé par l'utilisateur. Ce mode est l'analyse la plus complète permettant la détection des phénomènes de migration.

L'appareil affiche à chaque instant les courbes relatives du niveau de transmission et de rétrodiffusion en fonction de la hauteur par rapport à la base du tube. Ces courbes fournissent le flux lumineux de transmission ( $T$ ) et de rétrodiffusion ( $R$ ) en (%) en fonction de la hauteur de l'échantillon en (mm). Ce pourcentage est une valeur relative par rapport aux valeurs mesurées sur deux étalons : suspension de sphères monodisperses et huile de silicone. Ces profils créent une empreinte macroscopique de l'échantillon à un temps donné. La transmission est utilisée pour analyser les dispersions translucides et la rétrodiffusion est utilisée pour analyser les dispersions opaques.

#### **IV.2.3.2. Suivi et identification des instabilités à l'aide du Turbiscan**

Pour une dispersion stable et homogène, les profils montrent un niveau de transmission ou de rétrodiffusion uniforme et invariant dans le temps sur l'ensemble de la longueur de l'échantillon. Une instabilité de la dispersion se traduit par une variation du flux lumineux transmis ou rétrodiffusé par le milieu [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation) ; Mengual *et al.* (1999) ; Durand (2003) ; Lemarchand (2003) ; Buron *et al.* (2004) ; Azema (2006)].

Les instabilités les plus observées dans les systèmes dispersés sont de deux types :

1. Les migrations de particules, c'est-à-dire les *variations locales* (en haut et en bas de l'échantillon) de la concentration en particules, entraînant des variations locales de la transmission ou de la rétrodiffusion mesurée (sédimentation et crémage).
2. Les augmentations de taille, c'est-à-dire les *variations globales* (sur toute la hauteur de l'échantillon) de la taille des particules, entraînant une variation globale de la transmission ou de la rétrodiffusion mesurée (floculation et coalescence qui sont des instabilités physico-chimiques).

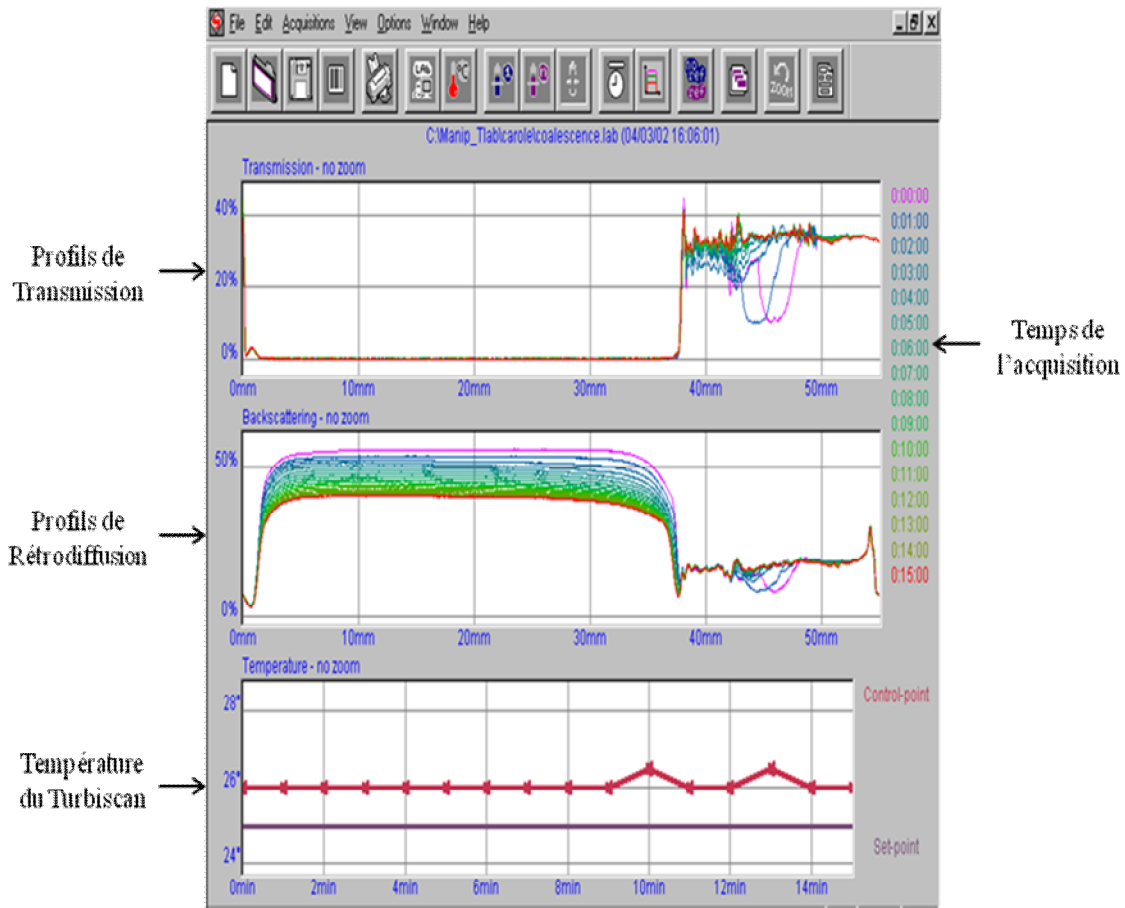
D'après ces observations, on peut en déduire qu'en analysant les profils Turbiscan, on peut diviser le graphe en trois parties : bas, milieu et haut. Les variations en bas et en haut de l'échantillon sont liées à des phénomènes migratoires. Les variations au cœur sont dues à des variations de taille.

Une diminution de l'intensité rétrodiffusée provient d'une clarification du milieu tandis qu'une augmentation de celle-ci résulte d'une opacification. Le tableau IV.1 résume l'interprétation des données dans les cas les plus typiques. Il est également possible d'avoir une combinaison de différentes instabilités simultanément.

**Tableau IV.1 :** Variations de l'intensité rétrodiffusée et phénomènes d'instabilité.

	Bas	Milieu	Haut	Phénomènes d'instabilité
Cas 1	↑	-	↓	Sédimentation
Cas 2	↓	-	↑	Crémage
Cas 3	↓	↓	↓	Floculation ou Coalescence

Les informations obtenues durant l'analyse sont données sous forme de profils (figure IV.10). S'il n'y a pas de signal en transmission (produit opaque) on peut masquer ce graphe et travailler uniquement sur le profil de rétrodiffusion. La même chose s'applique quand on a de la transmission ; on peut masquer les profils de rétrodiffusion.



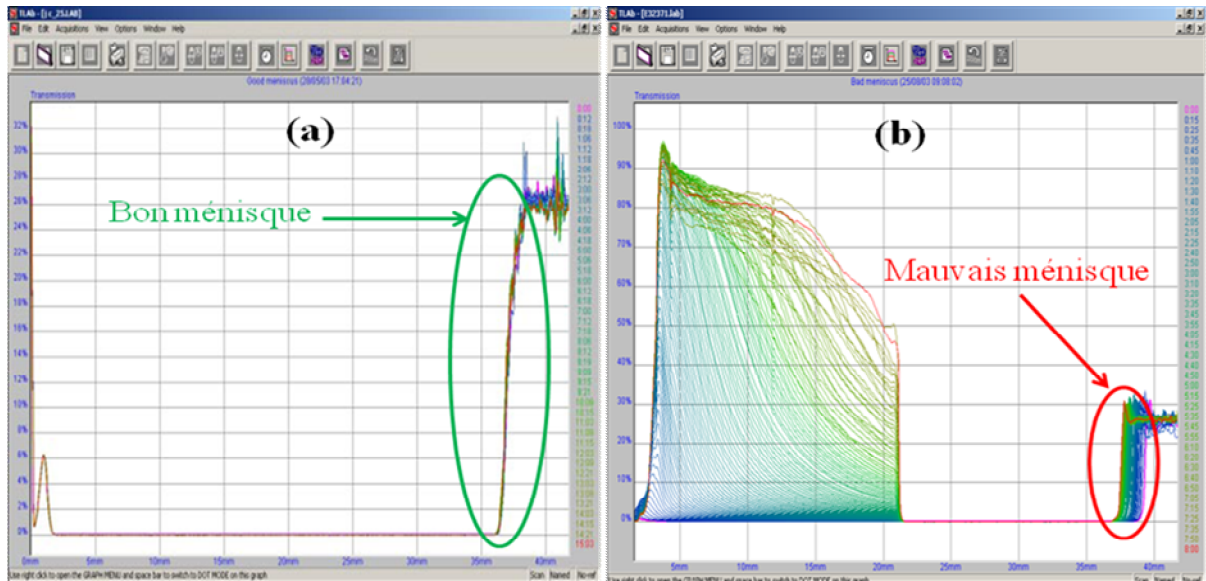
**Figure IV.10 :** Ecran à la fin de l'acquisition [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)]

Notons que :

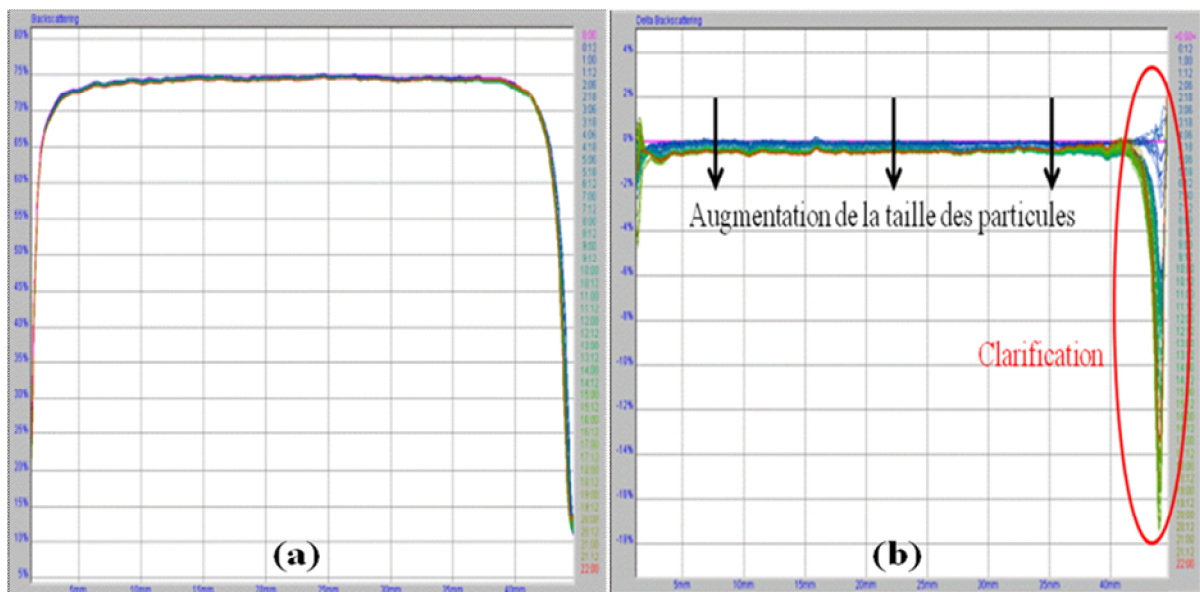
1. La qualité du ménisque est un point crucial pour une bonne interprétation afin que les mouvements du ménisque ne soient pas interprétés comme des changements de l'échantillon. Pour vérifier la qualité du ménisque, afficher les profils en Transmission puis vérifier que toutes les courbes sont superposées en haut de l'échantillon (partie droite du graphe).

- si le ménisque ne bouge pas (figure IV.11(a)) les calculs peuvent être réalisés.
- si le ménisque bouge au cours du temps (figure IV.11(b)), un pic en haut de l'échantillon pourra être interprété comme une phase. Il est donc recommandé de ne pas faire de calcul dans cette zone.

2. En mode « sans référence », les variations peuvent être difficiles à observer (figure IV.12(a)). Afin de pouvoir observer les variations de profils plus facilement, il est recommandé de mettre les profils en référence. Ceci signifie qu'un profil donné (le premier par défaut) est soustrait des autres profils (figure IV.12(b)).

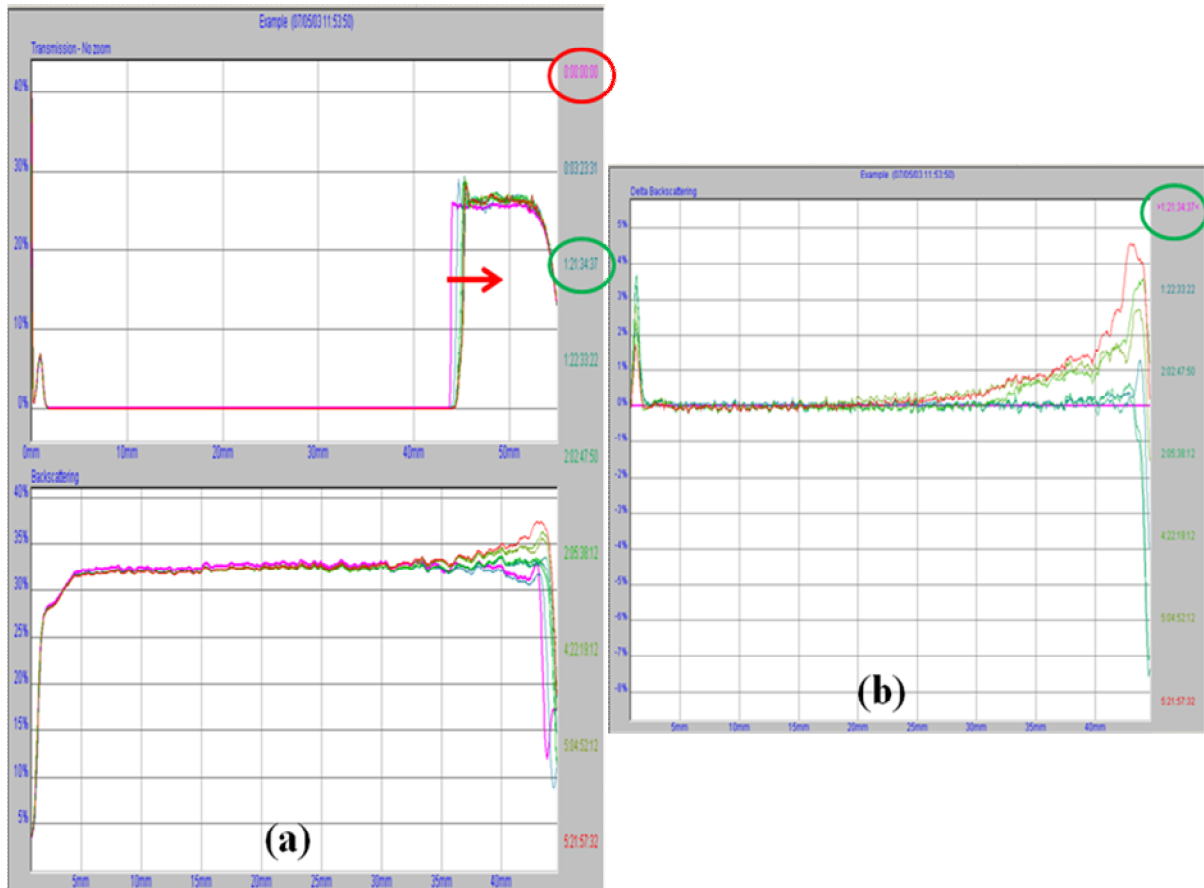


(a) **Figure IV.11** : Qualité du ménisque : (a) bon ménisque, (b) mauvais ménisque [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].



**Figure IV.12** : Exemple de profils de rétrodiffusion d'une suspension qui sédimente : (a) en mode « sans référence », (b) en mode « référence » [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].

Dans certains cas, il faudra changer le profil de référence, par exemple si le ménisque bouge durant les premiers balayages ou si les premières mesures ont été faites alors que l'échantillon n'était pas équilibré en température. Dans l'exemple ci-dessous le troisième profil (après 1:21:34) est pris en référence (figure IV.13).



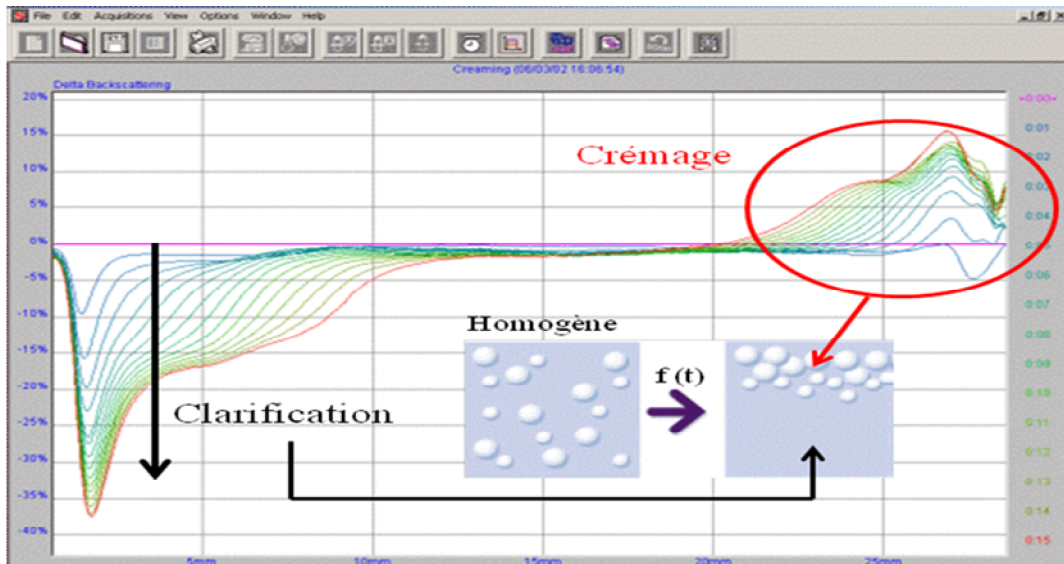
**Figure IV.13 :** (a) profils en transmission (haut) et en rétrodiffusion (bas) avec déplacement du ménisque, (b) changement de profil de référence [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].

Il est important de noter que si un signal en transmission est mesuré, un signal en rétrodiffusion due à des réflexions secondaires sur la paroi de verre sera également observé sur la même zone. Ainsi, il est recommandé de ne traiter que le signal en transmission dans ces zones.

### *i) Crémage*

Le crémage est un phénomène d'instabilité ordinaire qui se produit lorsque la densité de la phase dispersée est plus faible que celle de la phase continue. Il peut être couplé à la floculation ou à la coalescence et conduire finalement à un déphasage.

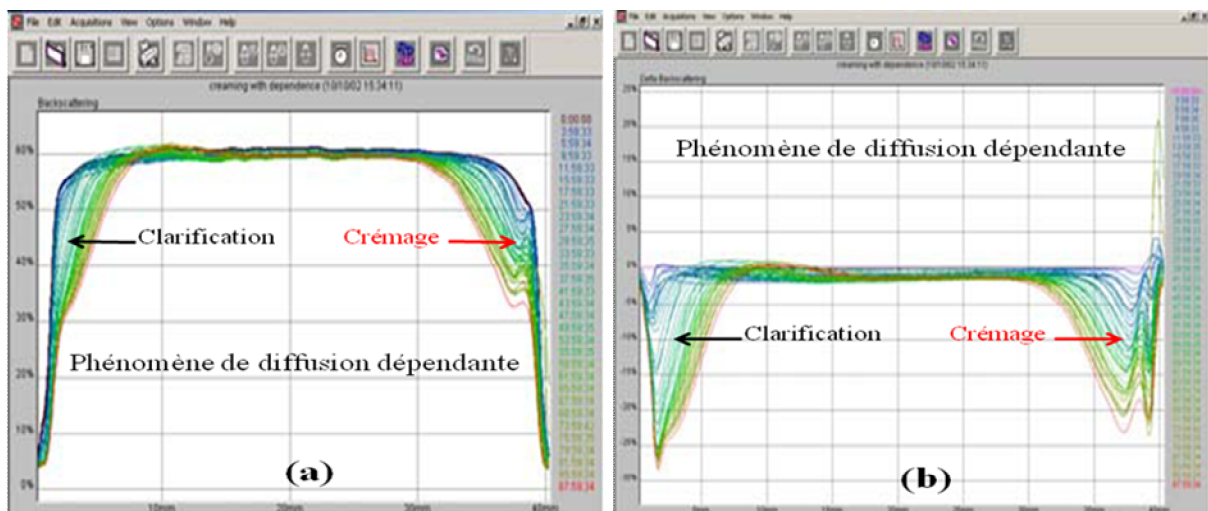
Le crémage peut être facilement identifié en utilisant le Turbiscan car il provoque une variation de concentration entre le haut et le bas de la cellule. Ainsi, nous obtenons les profils montrés sur la figure IV.14.



**Figure IV.14 :** Profils de rétrodiffusion en « référence » d'un crèmeage [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].

Le flux de rétrodiffusion décroît en bas de l'échantillon à cause d'une diminution de la concentration des particules à ce niveau (clarification) et il croît en haut de l'échantillon à cause d'une augmentation de la concentration de la phase dispersée (crémage).

Ce profil est observé lorsqu'aucun phénomène de diffusion dépendante n'apparaît pas. S'il y a dépendance (particules très concentrées), on aura une diminution de la rétrodiffusion en bas (comportement normal d'une clarification) et également en haut de l'échantillon (phénomène de dépendance dans la couche de crème) (figure IV.15).



**Figure IV.15 :** Profils de rétrodiffusion montrant le phénomène de *diffusion dépendante* : (a) en mode « sans référence », (b) en mode « référence » [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].

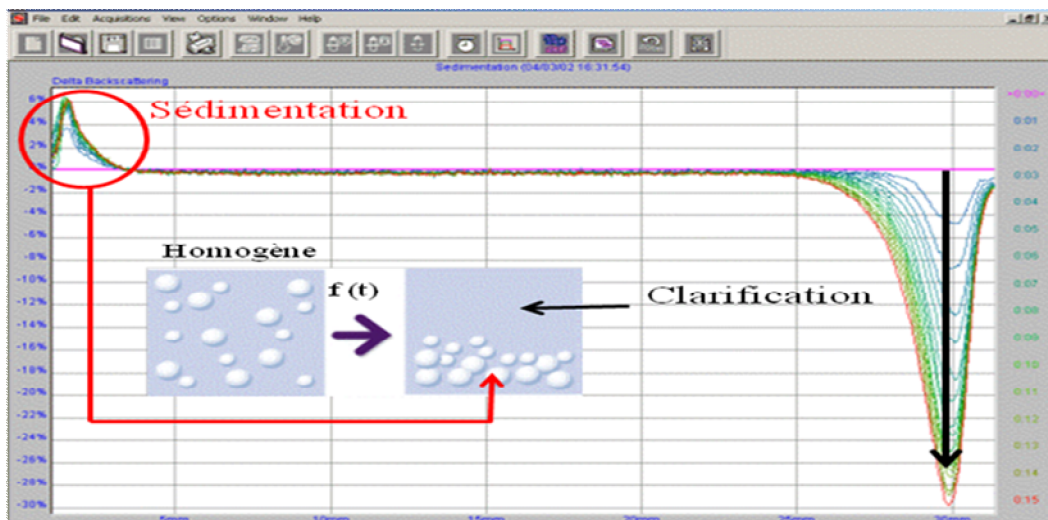
### ii) *Sédimentation*

La sédimentation est un phénomène rencontré lorsque la densité de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase continue.

La sédimentation est très facilement identifiée en utilisant le Turbiscan puisqu'elle provoque une variation de la concentration de la phase dispersée entre le haut et le bas de l'échantillon. Nous obtenons les profils montrés sur la figure IV.16.

Nous pouvons voir que la rétrodiffusion croît en bas de l'échantillon à cause d'une augmentation de la concentration de la phase dispersée (sédiment) et décroît en haut de l'échantillon à cause d'une diminution de la concentration (clarification).

Dans ce cas, il est aussi possible d'avoir un phénomène de diffusion dépendante, provoquant une diminution de la rétrodiffusion en bas et en haut de l'échantillon.

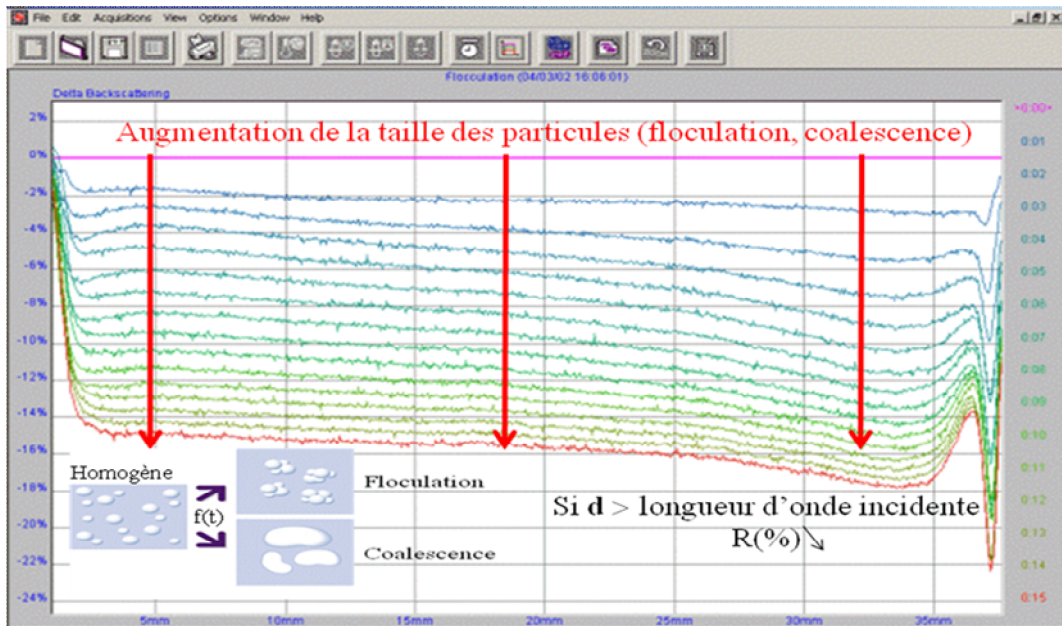


**Figure IV.16 :** Profils de rétrodiffusion en mode « référence » d'une suspension qui sédimente [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].

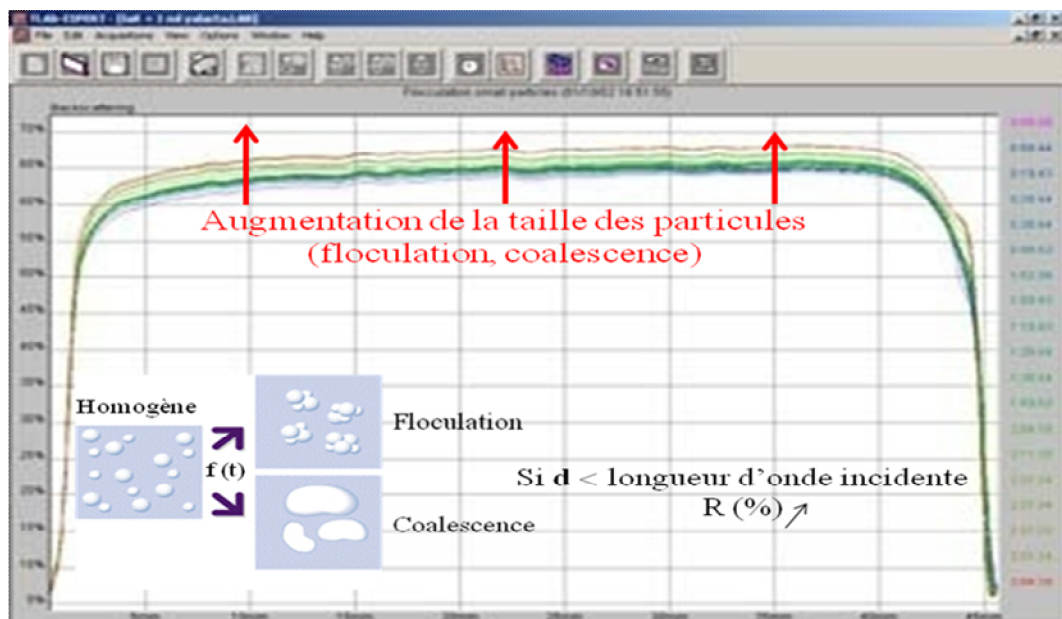
### iii) *Coalescence et Flocculation*

Les phénomènes de coalescence et de flocculation sont très différents du point de vue physico-chimique, mais ils conduisent tous deux à une augmentation de la taille des particules.

La variation de taille des particules induite par ces phénomènes est facilement identifiée par le Turbiscan. Le flux de rétrodiffusion diminue avec le diamètre moyen pour des particules plus grosses que la longueur d'onde incidente ( $d > 880$  nm) et il augmente avec le diamètre moyen des particules lorsque les particules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente ( $d < 880$  nm) (figures IV.17 et IV.18).



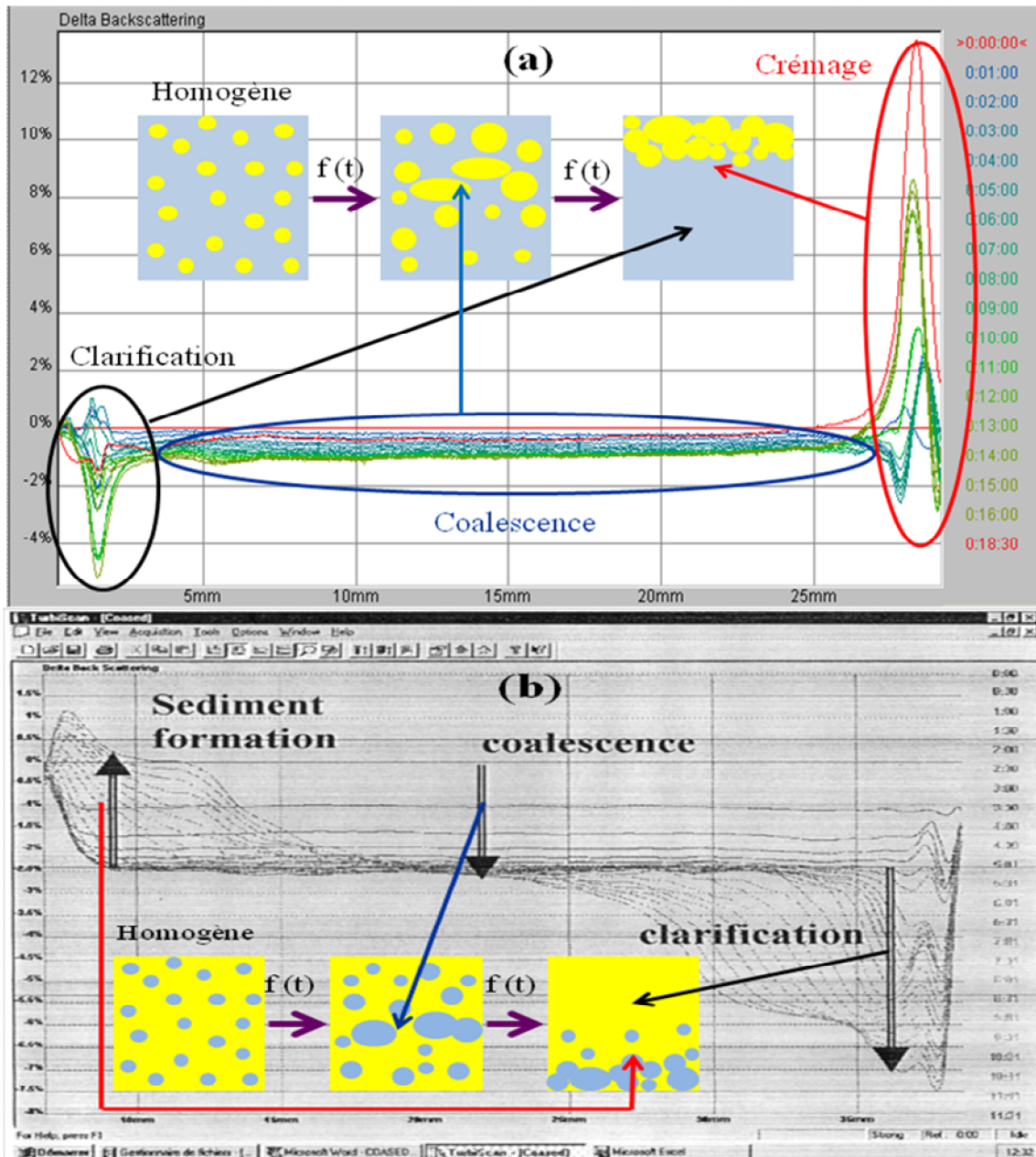
**Figure IV.17** : Profils de rétrodiffusion en mode « référence » d'une émulsion qui coalesce [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].



**Figure IV.18** : Profils de rétrodiffusion en mode « sans référence » durant un phénomène de floculation [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation)].

#### *iv) Couplage de plusieurs Instabilités*

Dans l'industrie, les produits ne subissent généralement pas un seul phénomène d'instabilité mais plusieurs en même temps. Le Turbiscan tient compte de la visualisation macroscopique de la stabilité des dispersions concentrées, rendant possible la discrimination de différentes déstabilisations (figure IV.19(a) et (b)).



**Figure IV.19** : Exemples de profils de rétrodiffusion en mode « référence »: (a) une émulsion huile/eau qui coalesce et crème, (b) une émulsion eau/huile qui coalesce et sédimente [Guide d'utilisation du Turbiscan (Formulation) ; Mengual *et al.* (1999)].

Le niveau de rétrodiffusion décroît sur la longueur totale de l'échantillon à cause d'une augmentation de la taille des particules, caractéristique d'une coalescence ou d'une floculation. La figure IV.19(a) montre une baisse du signal de rétrodiffusion en bas de la cellule et une augmentation en haut, les deux phénomènes étant caractéristiques d'un crémage. Tandis que dans le cas d'une émulsion qui coalesce et sédimente, nous observons une augmentation du signal de rétrodiffusion en bas de la cellule et une diminution en haut (figure IV.19(b)).

## **PARTIE II**

### **ETUDE EXPERIMENTALE**

Après avoir donné quelques rappels théoriques sur les systèmes dispersés, leur physico-chimie, les différents types de déstabilisation et les causes de ces déstabilisations, leur caractérisation et les principes physiques de fonctionnement des appareils de mesure, nous décrivons, à travers le premier chapitre de l'actuelle partie, les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans le cadre de notre travail.

Le chapitre VI consiste à étudier expérimentalement la stabilité d'une suspension pharmaceutique, contenant 5% en poids de principe actif (ZnO), en présence de dodécylsulfate de sodium et de polyacrylate de sodium.

Le chapitre VII sera consacré à l'étude de la stabilité d'une émulsion très consistante du triglycéride de l'acide caprylique (Myritol 318) dans l'eau (80% d'huile ; modèle de crème pour application cosmétique, en utilisant le monolaurate de décaglycérol comme agent émulsifiant. Nous insisterons sur l'effet du saccharose sur les propriétés de notre émulsion (émulsion-gel).

## **CHAPITRE V**

# **APPAREILLAGES POUR LA CARACTERISATION DES DISPERSIONS**

La connaissance des principes physiques à la base des techniques de caractérisation est nécessaire pour connaître précisément les grandeurs mesurées. Chaque technique de caractérisation mesure des propriétés différentes de la particule en suspension. En plus de ceci, il faut aussi prendre en compte un autre paramètre dans le choix de la méthode de mesure utilisée : sa gamme d'analyse en termes de taille de particules et de concentration en particules. La description expérimentale des appareils de caractérisation que nous avons utilisés est donnée dans les paragraphes qui suivent.

Dans les chapitres VI et VII, nous allons exploiter les possibilités offertes par ces différentes techniques afin de réussir à combiner leurs domaines d'applications et ainsi caractériser, de la manière la plus complète possible, la stabilité de nos dispersions (suspensions et émulsions), leurs comportements rhéologiques, leurs distributions de taille, ainsi que d'autres propriétés qu'il est possible d'extraire.

### **V.1. pH**

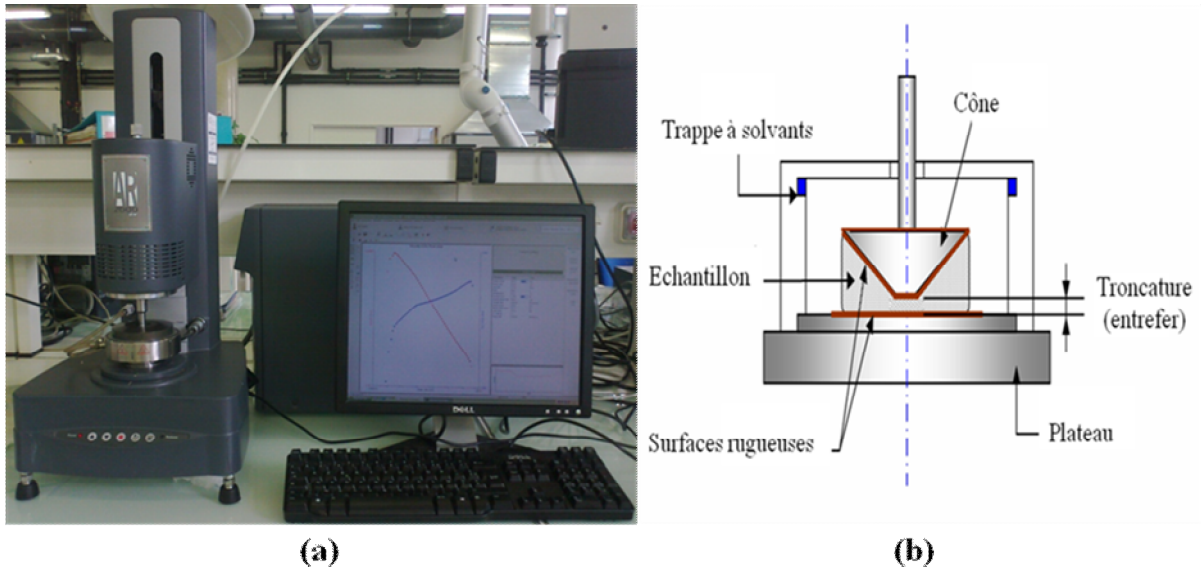
Etant donné que certains produits ont une stabilité maximale dans un certain domaine de pH, la mesure de cette propriété permet un bon contrôle du procédé de fabrication de ces produits. Dans le cas des dispersions aqueuses, toute dérive de ce paramètre entraîne, en général, une variation des propriétés rhéologiques pouvant compromettre la stabilité de la dispersion [Falkiewicz *et al.* (1996) ; Bhargava *et al.* (1996)].

La mesure du paramètre pH s'avère donc très importante pour le suivi et le contrôle du procédé de formulation des dispersions qui font l'objet de notre travail. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre modèle MP220 (Mettler Toledo).

### **V.2. Caractérisation rhéologique**

La caractérisation rhéologique de nos systèmes (suspensions et émulsions) a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre rotatif AR2000 (TA Instruments) (figure V.1(a)).

La géométrie cône-plan (figure V.1(b)) a été choisie pour équiper le rhéomètre. Le choix entre les différents modèles de cône doit répondre à deux impératifs : d'une part, la majorité de nos systèmes étant visqueux, donc choisir un diamètre,  $2R$ , à la base du cône, le plus faible possible et, d'autre part, avoir un rapport entre la dimension moyenne de l'entrefer et le diamètre des particules le plus élevé possible, ce qui conduirait à utiliser l'angle, formé par le plan et la génératrice du cône, le plus élevé [Pal (2000)].



**Figure V.1:** (a) Image du rhéomètre AR2000 (TA Instruments), (b) Géométrie Cône-Plan.

Bien que la géométrie cône-plan présente l'avantage d'un taux de cisaillement et d'une contrainte homogènes dans l'entrefer, car l'angle et le gap sont faibles (les détails des protocoles que nous avons utilisés seront donnés dans les chapitres VI et VII), elle reste sensible au positionnement correct (entrefer) du cône et à la température. De plus, elle n'est pas appropriée pour les dispersions comportant de grosses particules (aussi grandes que l'entrefer, par exemple).

Le principe de mesure pour la géométrie cône-plan est simple. En fait, la mise en rotation de l'échantillon nécessite la conversion de la vitesse de rotation et du couple de torsion en vitesse et en contrainte de cisaillement, selon les deux relations suivantes [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\theta} \cdot \omega \quad (\text{V.1})$$

$$\tau = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot M \quad (\text{V.2})$$

où  $\theta$  est l'angle formé par le plan et la génératrice du cône,  $\omega$  la vitesse de rotation du cône ou du plateau,  $M$  le couple imposé sur le cône et  $R$  le rayon du cône.

Il est connu que la fiabilité des résultats expérimentaux est liée directement à la maîtrise de l'effet de tous les paramètres influençant la mesure. Parmi les phénomènes indésirables pouvant intervenir au cours des essais rhéologiques ; l'évaporation de l'échantillon et les glissements aux niveaux des parois de l'outil de mesure.

- ***Problème d'évaporation***

Il intervient surtout dans les suspensions lors d'essais comportant une surface libre. Ce phénomène conduit à une diminution du volume étudié. Ceci pourrait se traduire par une diminution de la viscosité apparente mesurée. D'un autre côté, une augmentation de la concentration massique apparaît, qui se traduit par une augmentation de la viscosité apparente.

La technique pratique que nous avons utilisée pour réduire les erreurs dues à l'évaporation et au séchage de l'échantillon pendant les mesures (changements de composition) consiste à utiliser une trappe à solvants, placée autour du dispositif de mesure.

- ***Glissement aux parois***

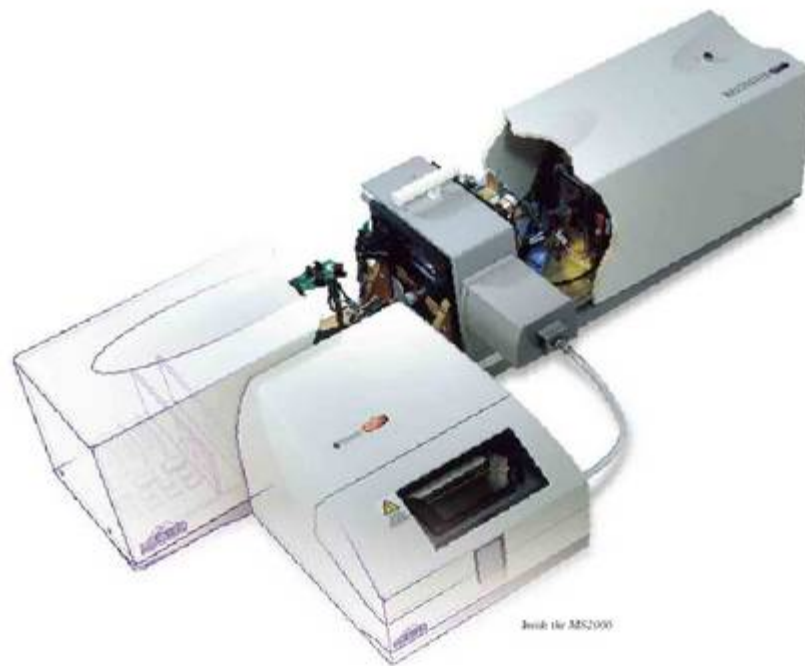
C'est le phénomène le plus couramment rencontré lors de l'étude rhéologique des fluides. Il peut se produire dans toutes les géométries d'écoulement et résulte du cisaillement préférentiel d'une fine couche du fluide testé près des parois. Ce phénomène conduit à des erreurs sur les mesures, en particulier pour les mesures de contraintes seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée [Barnes (1995) ; Bonifas (1998)].

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (25 °C). Pour limiter les effets d'évaporation pendant les mesures (changements de composition), une trappe à solvants est placée autour du dispositif de mesure.

### **V.3. Taille des particules en suspension**

#### **V.3.1. La diffraction laser**

Nos systèmes ont été caractérisés avec un granulomètre laser à diffraction, Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), montré sur la figure V.2. Les mesures nécessitent la connaissance des indices de réfraction des deux phases continue et dispersée (particules solides ou gouttes), elle nécessite également une importante dilution. Nos dispersions sont donc d'abord diluées puis mises en circulation dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par un faisceau laser He/Ne dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules. Avec le Mastersizer 2000, la gamme des diamètres mesurables s'étend de 0,02 à 2000  $\mu\text{m}$ .



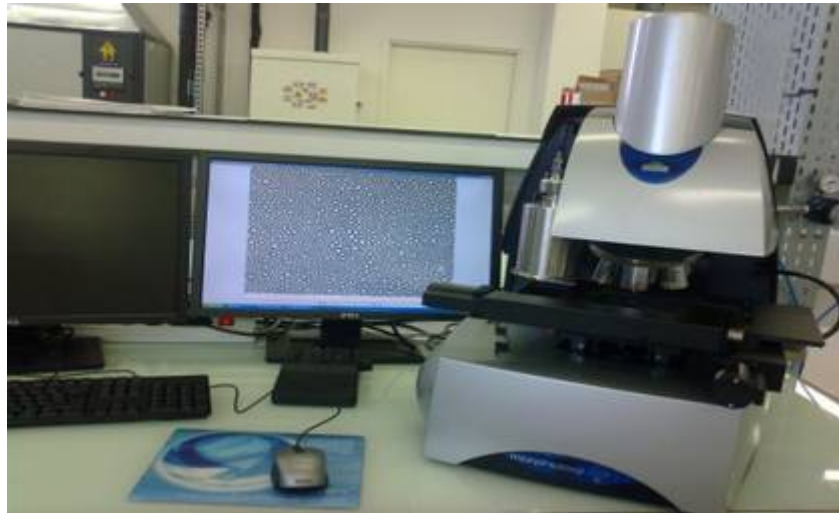
*Figure V.2* : Image du Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

Pour la poudre de ZnO, nous avons travaillé en voie sèche avec exécution d'une procédure de mesure standardisée (Standard Operating Procedure « SOP Sirocco»). Par contre, pour la suspension de base (5 % de ZnO) ainsi que pour les différentes formules (suspensions et émulsions), nous avons travaillé en voie humide en utilisant le « mode manuel ». Le résultat de l'analyse, traité avec le logiciel Master Sizer 2000 version 5.12F, est représenté sous forme d'histogramme.

### **V.3.2. Examen au microscope optique**

Le microscope optique Morpho G3 (Malvern Instruments) (figure V.3) est le microscope que nous avons utilisé pour appuyer les résultats du granulomètre laser.

Le Morpho G3 est un appareil d'une grande sensibilité et d'une haute résolution analytique, qui sert à mesurer les caractéristiques morphologiques, taille et forme, des particules. Cet outil est le plus performant des microscopes optiques, capable de capturer des images de haute résolution et fournissant une analyse instantanée de l'échantillon (figure V.3).



**Figure V.3** : Image du microscope optique Morpho G3 (Malvern Instruments).

L'analyse d'image du Morpho G3 fournit plusieurs statistiques. Ces données sont obtenues à partir des particules individuelles ainsi que sur l'échantillon dans son ensemble. Cela rend la technique particulièrement adaptée pour détecter la présence de fines particules et de particules étrangères. Le mode de fonctionnement du Morpho G3 est le suivant :

- l'échantillon est préparé puis placé sur la lame.
- l'échantillon est scanné et des images numériques sont produites. Des images de chaque particule sont enregistrées, fournissant une vérification visuelle de l'analyse des données.
- un logiciel d'analyse mesure les caractéristiques sélectionnées de chaque particule.
- un « scattergram » permet aux différents types de particules d'être classés facilement en fonction des caractéristiques de leurs formes.
- une comparaison rend facile l'identification des différences entre les formes des échantillons.
- des rapports contenant les distributions de fréquences et des histogrammes sont réalisés.
- les données enregistrées peuvent ensuite être exportées pour utilisation et analyse ultérieure approfondie.

Le Morpho G3 est d'une grande simplicité de fonctionnement, ce qui nécessite un minimum d'intervention de la part de l'utilisateur pour produire d'excellents résultats. L'utilisation d'une procédure de mesure standardisée (*Standard Operating Procedure*) et la signification statistique, acquise de l'analyse d'un grand nombre de particules, garantissent une objectivité et une reproductibilité optimales des résultats.

### V.3.3. La spectroscopie acoustique

Nous avons tenté d'utiliser cette technique pour traiter nos émulsions. Pour cela nous avons travaillé avec un spectromètre acoustique Ultrasizer (Malvern Instruments), qui comprend :

- des transducteurs pour envoyer des ondes ultrasonores à travers une dispersion afin de déterminer ses propriétés.
- un bain thermostaté utilisé pour contrôler la température de l'échantillon.
- un boîtier électronique comprenant le générateur et l'amplificateur de signaux et l'électronique assurant le mouvement des transducteurs et le contrôle de la température.
- un ordinateur permettant de commander le fonctionnement de l'appareil et de traiter les résultats.

L'Ultrasizer est équipé d'un logiciel de calcul, Ultramod, commercialisé par la Société Malvern Instruments. Avec l'Ultrasizer, il est possible de commander au logiciel Ultramod d'effectuer son calcul en ne tenant pas compte, sur le spectre, d'un certain nombre de points qui ne sont pas corrects, situés au début et à la fin du spectre. Ces zones du spectre sont dues à la présence de bulles dans la dispersion (basses fréquences).

Dans le cas de nos émulsions très consistantes, des bulles d'air ont été introduites par le mouvement des transducteurs qui servent à envoyer des ondes ultrasonores à travers l'échantillon. Ces bulles d'air persistent pendant tout le temps de la mesure, ce qui a conduit au blocage du traitement des données par le logiciel Ultramod.

### V.4. Analyse au Turbiscan ags

Le Turbiscan utilisé dans le cadre de ce travail est un Turbiscan ags (Formulation, France) (figure V.4), un appareil optique dont l'objectif principal est de caractériser les dispersions concentrées et qui permet l'analyse simultanée de tous les échantillons.

Les déstabilisations (phénomènes de migration des particules et d'augmentation de taille) ont été suivies durant deux mois pour les suspensions de ZnO, tandis que pour les émulsions-gels, vu le peu de temps dont nous avons disposé, les mesures ont été arrêtées au bout de la deuxième semaine.



*Figure V.4* : Image du Turbiscan ags (Formulaction, France).

### V.5. Mesures de potentiel zêta ( $\zeta$ )

Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées pendant les quatre premières semaines de stockage.

L'appareil dont nous disposons pour faire ces mesures est un ZetaNano Z de la société Malvern Instruments. La source de lumière utilisée est un laser (stabilité, puissance, source monochromatique).

La technique utilisée est la mesure de l'électrophorèse par effet Doppler ; le laser incident est divisé en deux sources cohérentes : la première passe au travers de la dispersion (faisceau diffusant), l'autre ne traverse pas et sert de référence (faisceau de référence).

La lumière diffractée par les particules est combinée avec le faisceau de référence pour créer des variations d'intensité.

Concernant l'acquisition du signal, c'est l'intensité de la fréquence recombinaison qui est captée par le capteur (via une fibre optique).

L'amplitude de la déviation Doppler est déterminée en comparant la fréquence recombinaison à une fréquence de référence. Cette fréquence de référence est produite en modulant le faisceau de référence à l'aide d'un modulateur. La mobilité des particules sous l'effet d'un champ électrique produit alors un décalage de fréquence. Ce décalage de fréquence donne le signe et la valeur du potentiel zêta.

Le faisceau laser traverse l'échantillon qui doit donc être clair optiquement. Il est certain que le potentiel zêta mesuré sur des suspensions diluées est différent de celui existant effectivement dans la suspension non diluée ; la dilution modifiant un grand nombre de paramètres. Pour limiter ces modifications, il est souhaitable de diluer les suspensions dans un milieu correspondant à la composition de leur phase dispersante. L'idéal reste de filtrer ou de centrifuger l'échantillon primaire pour récupérer la phase continue, contenant les plus fines particules ; c'est cette technique que nous avons adoptée pour traiter nos suspensions stables. Pour les formules les moins stables, nous avons laissé sédimenter pour ne prélever que les particules les plus fines sur le dessus.

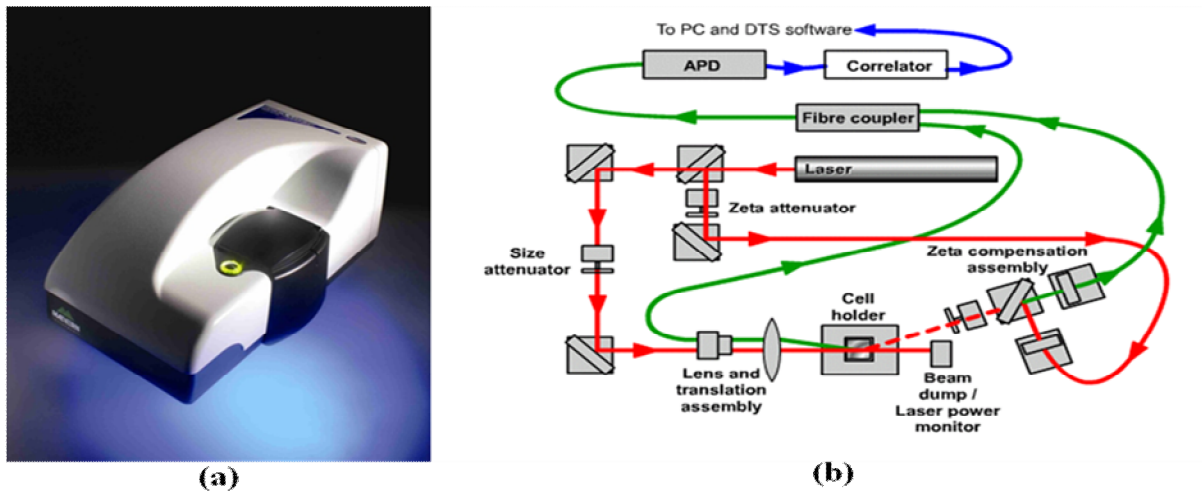


Figure V.5 : Image du ZetaNano Z (Malvern Instruments).

## V.6. Mesures du taux de sédimentation/clarification

La technique la plus simple, et de loin la plus utilisée, consiste en l'observation de la sédimentation naturelle : le rapport diamètre/hauteur du tube ne doit donc pas être trop petit car, si le tube est trop étroit, il se produit un freinage de la sédimentation par effet de bord.

Nous déduisons la vitesse de sédimentation de la variation au cours du temps du taux de sédimentation plus couramment désigné par  $F$  (hauteur du sédiment,  $H_s$ /hauteur totale,  $H_t$ ).

Nos suspensions étant opaques, il nous a été difficile de calculer la hauteur du sédiment. Nous avons plutôt estimé, de façon plus ou moins précise, la hauteur de la suspension (partie laiteuse) ainsi que celle de la phase transparente qui s'est formée au cours du temps (clarification). Comme pour la sédimentation, on déduit la vitesse de clarification de la variation au cours du temps du taux de clarification, défini par le rapport « hauteur de la phase transparente/hauteur totale ».

## **CHAPITRE VI**

# **EVALUATION DE LA STABILITE PHYSIQUE DES SUSPENSIONS D'OXYDE DE ZINC CONTENANT DU DODECYLSULFATE DE SODIUM ET DU POLYACRYLATE DE SODIUM**

## VI.1. Introduction

L'oxyde de zinc, appelé aussi blanc de zinc, de formule chimique ZnO est un solide blanc, pratiquement insoluble dans l'eau mais soluble dans les milieux acide et alcalin.

L'oxyde de zinc a suscité une attention considérable en raison de ses propriétés optiques, antibactériennes, semi-conductrices et magnétiques uniques. Ses nanostructures présentent des propriétés intéressantes comme : efficacité catalytique élevée et forte capacité d'adsorption ; elles sont utilisées dans de nombreuses applications [Fengqiu *et al.* (2002) ; Hu *et al.* (2003) ; Chen *et al.* (2003) ; Li *et al.* (2003) ; Liufu *et al.* (2004) et (2005) ; Hiroyuki Usui *et al.* (2005) ; Lingling *et al.* (2007)].

- En cosmétique, puisque l'oxyde de zinc absorbe les rayons UVA et UVB de la lumière solaire et est complètement photostable, il est employé dans les crèmes et lotions pour se protéger contre les coups de soleil et autres dommages causés à la peau par la lumière UV (protection solaire). C'est un ingrédient principal de maquillage en raison de son vaste choix de couleurs.
- Le blanc de zinc est également employé comme colorant dans les peintures, bien que moins opaque que le dioxyde de titane. Le blanc chinois est une catégorie spéciale de blanc de zinc utilisée dans les colorants d'artistes.
- Comme additif, l'oxyde de zinc est souvent ajouté aux céréales de petit-déjeuner (source de zinc ; élément nécessaire à l'organisme).
- L'oxyde de zinc et l'acide stéarique sont des ingrédients dans la fabrication du caoutchouc. Un mélange de ces deux composés permet un traitement plus rapide et plus contrôlable du caoutchouc.

Le contrôle des propriétés colloïdales et de la stabilité des dispersions de particules d'oxyde de zinc est d'une importance significative dans la fabrication de produits de haute qualité tels que les céramiques, les revêtements en papier, les cosmétiques, les peintures, les caoutchoucs et plastiques, etc. Pour la plupart de ces applications, une dispersion à haute stabilité est souvent recommandée. Les interactions entre les particules d'oxyde de zinc et différents types d'additifs organiques, dont les polymères et les tensioactifs, ont fait l'objet d'intenses études théoriques et expérimentales [Hu *et al.* (2003) ; Chen *et al.* (2003) ; Li *et al.* (2003) ; Liufu *et al.* (2004) et (2005)].

Dans la présente étude (chapitre actuel), nous avons formulé des suspensions à base d'oxyde de zinc avec comme objectif principal l'étude de l'influence des principaux ingrédients, polymère et tensioactif, sur la stabilité de ces suspensions.

## VI.2. Préparation des suspensions / Démarche et méthodologie

La nature et le rôle joué par chacun des ingrédients dans ces suspensions sont indiqués dans le tableau VI.1.

**Tableau VI.1 :** Ingrédients utilisés et leurs rôles dans les suspensions d'oxyde de zinc.

Composé	Nature chimique	Concentration (% massique)
Oxyde de zinc	ZnO, pureté: 99% min, Prolabo	5% (fixe)
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na: 99% min, Merck	0,5%      1,5%
Acide polyacrylique (PAA) (Carbopol 940)	[-CH <sub>2</sub> -CH(COOH)-] <sub>n</sub> (M ≈ 125000), Aldrich	0,2%      0,6%
Hydroxyde de sodium	NaOH	10%
Eau distillée		q.s.p. 100 g de suspension

Notre démarche expérimentale consiste à étudier l'influence des deux excipients utilisés sur certaines propriétés du système (pH, viscosité, granulométrie des particules, rétrodiffusion de la lumière...) de manière à optimiser la formule, c'est-à-dire à situer les domaines de concentration les plus intéressants et compatible avec l'application envisagée.

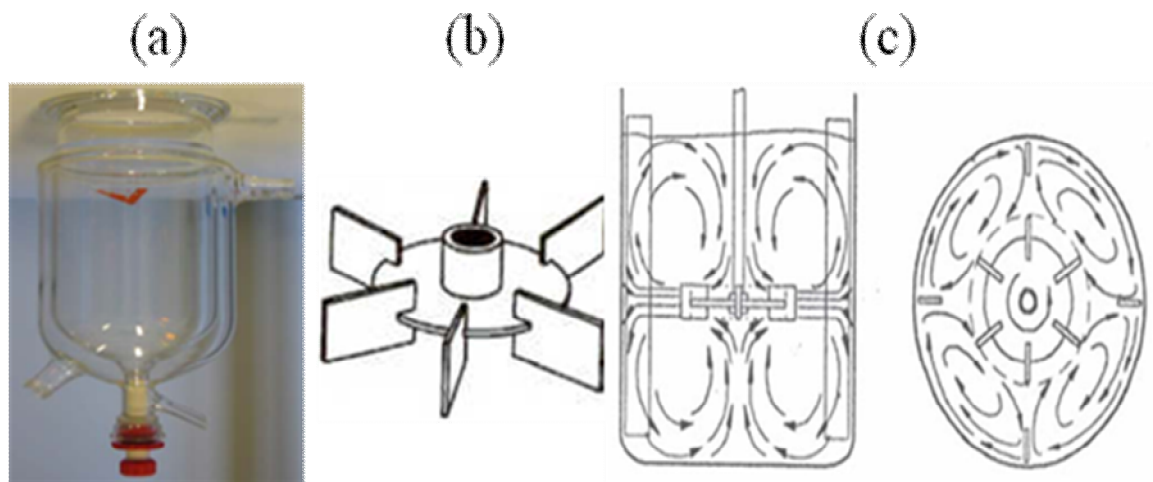
**Tableau VI.2 :** Matrice d'expérimentation.

Essai N°	ZnO (%)	PAA (%)	SDS (%)
1	5	0,2	0,5
2	5	0,2	1,5
3	5	0,6	0,5
4	5	0,6	1,5
5	5	<b>0,12</b>	1
6	5	<b>0,68</b>	1
7	5	0,4	<b>0,29</b>
8	5	0,4	<b>1,70</b>
9	5	0,4	1

Les suspensions d'oxyde de zinc ont été préparées dans une cuve, cylindrique à double paroi (figure VI.1(a)), agitée en utilisant une turbine de Rushton (figure VI.1(b)), munie de quatre chicanes : celle-ci développe un écoulement mixte entre le type axial et le type radial (figure VI.1(c)).

Le Carbopol 940 (l'acide polyacrylique (PAA)) est d'abord dispersé dans l'eau. Nous ajoutons la quantité suffisante d'une solution d'hydroxyde de sodium pour neutraliser l'acide polyacrylique, sous agitation modérée afin d'éviter l'incorporation de bulles d'air. Le polyacrylate de sodium est utilisé comme gélifiant ; 1 g de Carbopol 940 est neutralisé par environ 0,4 g d'hydroxyde de sodium. Nous ajoutons ensuite l'oxyde de zinc et l'agent mouillant (le dodécylsulfate de sodium, destiné à vaincre les forces d'attraction particule/particule dans la poudre d'oxyde de zinc) et nous mélangeons jusqu'à obtenir une suspension macroscopiquement homogène.

Les solutions aqueuses de polyacrylate de sodium, à différentes concentrations (0,12 à 0,68% en polymère), ont été préparées dans l'eau bidistillée à température ambiante. Le polymère est dissous sous agitation magnétique.



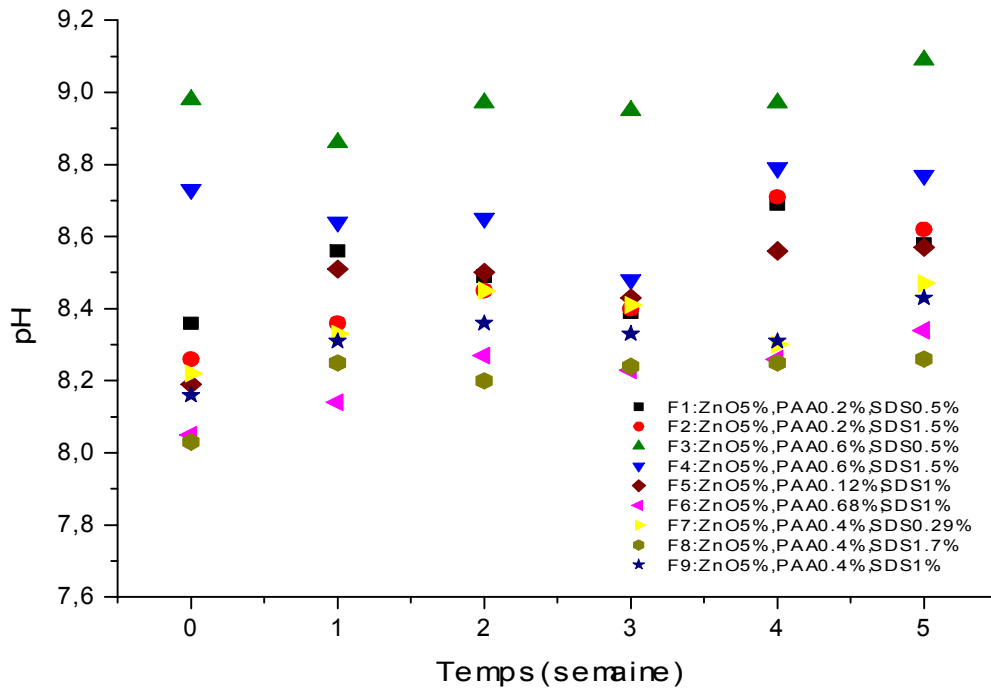
**Figure VI.1 :** (a) Cuve cylindrique à double paroi. (b) Turbine de Rushton. (c) Profils des écoulements générés par une turbine Rushton dans une cuve cylindrique avec quatre chicanes.

### VI.3. Evaluation de la stabilité physique des suspensions

#### VI.3.1. Mesures de pH

Le pH du milieu a une grande influence sur la viscosité des solutions des Carbomères, par conséquent sur la stabilité des suspensions pharmaceutiques. Les solutions de ces polymères, neutralisées sont plus visqueuses à pH 6-11, la viscosité est considérablement réduite si le pH est inférieur à 3 ou supérieur à 12 [Kibbe (2000)]. Ces suspensions présentent donc une stabilité maximale à une valeur spécifique du pH et une légère fluctuation de ce dernier peut avoir des effets indésirables : toute dérive du pH pourrait engendrer des variations des propriétés rhéologiques de celles-ci et compromettre leurs stabilités [Falkiewicz *et al.* (1996) ; Bhargava *et al.* (1996)]. De ce fait, Il est important de s'assurer que le pH de ces suspensions reste dans une gamme où la viscosité du polymère est élevée.

Les données expérimentales effectuées à l'aide d'un pH-mètre modèle MP220 (Mettler Toledo) ainsi que les quantités de produits nécessaires pour 200 g de suspension, sont données, en annexes, dans le tableau E.1. L'évolution du pH dans le temps est illustrée par la figure VI.2.



**Figure VI.2 :** Evolution du pH des différentes formules au cours du temps.

Nous remarquons que, pour la majorité des suspensions, le pH a tendance à augmenter plutôt qu'à diminuer, alors que logiquement ce dernier diminuerait, au cours du temps, avec la neutralisation des dernières molécules du polymère.

D'après le tableau VI.3, le pH des gels de polymère varie entre 7 et 8 et celui de nos suspensions devrait rester dans la zone 6-11 pour assurer un maximum de viscosité au polymère donc une meilleure stabilité pour ces suspensions.

Au cours du temps, le pH de nos suspensions varie de 8 à 9. Ce dernier reste donc dans la zone correspondant au maximum de stabilité. Cela nous permet de dire que l'impact du facteur pH, sur les déstabilisations observées dans certaines formules, est négligeable.

### VI.3.2. Etude rhéologique

Les interactions particule/particule contribuent remarquablement à la définition de la réponse macroscopique d'un système. Dans ce cadre, nous utilisons souvent la rhéométrie pour mieux comprendre la structure microscopique responsable d'un comportement rhéologique observé.

Cette partie consiste donc à étudier les comportements rhéologiques, par des essais en oscillation et en écoulement, des suspensions d'oxyde de zinc additionnées de polyacrylate de sodium à différentes concentrations (0,12 à 0,68% en acide polyacrylique) et du dodécylsulfate de sodium (0,29% à 1,7%).

L'étude expérimentale du comportement rhéologique des mélanges oxyde de zinc-additifs a nécessité celle des solutions aqueuses de polyacrylate de sodium et celle des solutions de dodécylsulfate de sodium séparément, afin d'étudier l'effet stabilisant du polymère et de comprendre l'influence du tensioactif sur le comportement rhéologique de nos suspensions, tout en mettant l'accent sur la reproductibilité des résultats. Les détails de chaque test seront donnés ultérieurement.

La caractérisation a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre AR2000 (TA Instruments), équipé d'une géométrie cône-plan de 2° d'angle, de 60 mm de diamètre et de 65  $\mu\text{m}$  de tronçature.

L'échantillon, ayant été remué au cours du prélèvement, est laissé au repos dans le rhéomètre pendant un temps relativement court (10 min) avant le début de la mesure.

#### VI.3.2.1. Rhéométrie dynamique

De façon générale, les matériaux polymères présentent une réponse complexe lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Cette réponse est intermédiaire entre le comportement élastique d'un solide idéal et celui d'un fluide visqueux newtonien, il s'agit de la « viscoélasticité ».

La rhéométrie dynamique permet de déterminer les grandeurs viscoélastiques (les modules dynamiques) et de définir les deux régimes possibles de la viscoélasticité : le domaine de viscoélasticité linéaire et le domaine de viscoélasticité non-linéaire.

Les tests en régime dynamique consistent à faire des balayages en déformation, en fréquence et en fonction du temps.

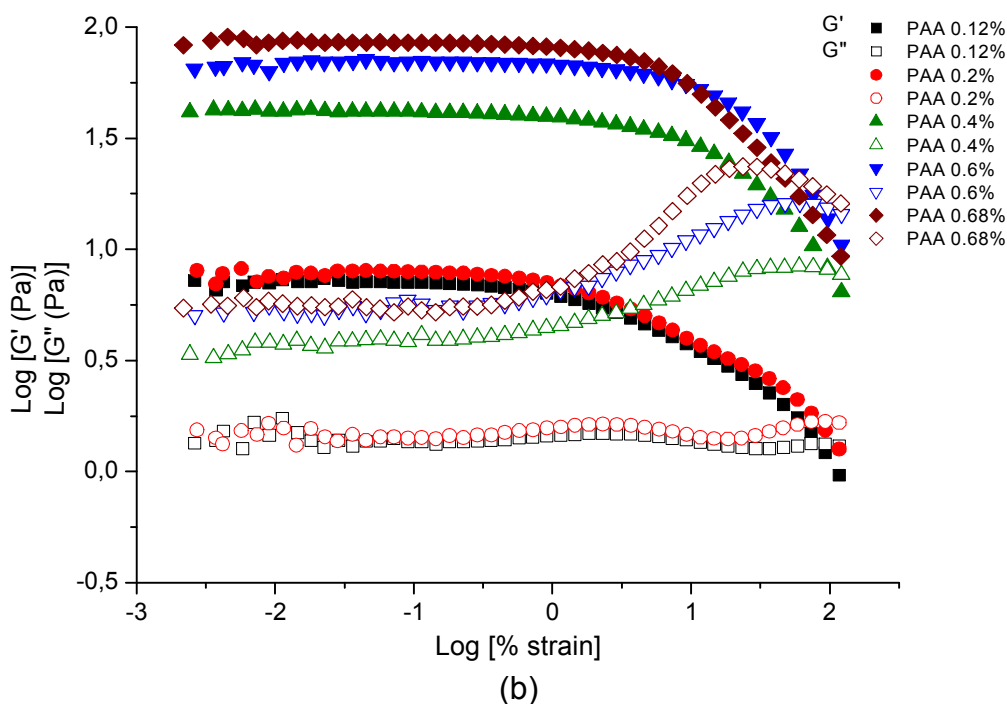
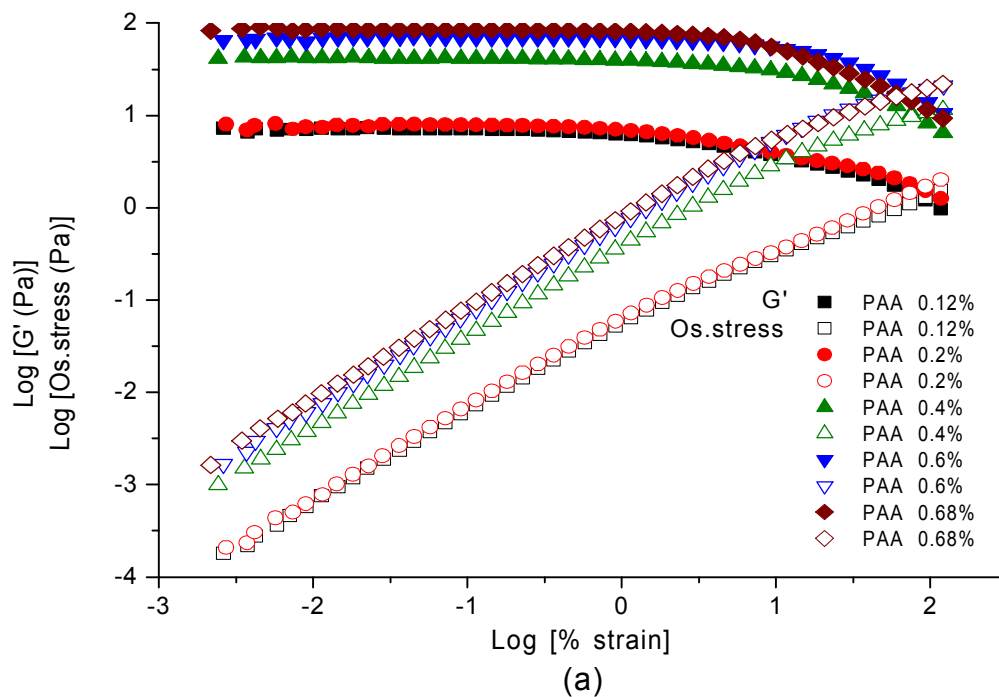
*i) Balayage en déformation (strain sweep)*

Pour définir les domaines de viscoélasticité linéaire et non-linéaire et étudier les propriétés viscoélastiques (les modules dynamiques : élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ )) des solutions de polyacrylate de sodium (0,11-0,68% en PAA) et des différentes suspensions, un balayage en déformation a été effectué.

Dans le domaine linéaire, la contrainte et la déformation sont reliées de façon linéaire, et le comportement du fluide est seulement fonction du temps. Dans ce domaine, nous pouvons *contraindre* le produit mais celui-ci ne se déstructure pas (faibles déformations). La fin du domaine de viscoélasticité linéaire indique un « *seuil de contrainte* » correspondant à une « *déformation critique* », une valeur au-delà de laquelle nous aurons changement de structure de l'échantillon, donc de son écoulement [Yeong *et al.* (2004)].

Le domaine linéaire dépend de la fréquence des oscillations et de la température. Ainsi, nous avons travaillé à fréquence et température constantes (1 Hz, 25 °C) et le balayage en déformation nous a permis de définir les deux régimes de la viscoélasticité.

Les profils donnant la variation de la contrainte enregistrée et des modules dynamiques ( $G'$  et  $G''$ ) en fonction du taux de déformation appliqué, sont montrés sur la figure VI.3, pour les solutions de polyacrylate de sodium, et sur les figures VI.4 et VI.5, pour les différentes formules.



**Figure VI.3** : Profils du balayage en déformation (*train sweep*) pour les différentes solutions de polyacrylate de sodium : (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$  et  $G''$ ).

Pour les solutions de polyacrylate de sodium, nous remarquons que, dans le domaine de viscoélasticité linéaire, le module élastique  $G'$  ainsi que la contrainte d'oscillation augmentent avec la concentration en polymère. Une fois dépassé le DVEL, la valeur de  $G'$  et la contrainte pour la solution à 0,6% en polymère deviennent supérieures à celles de la solution à 0,68% en polymère.

Comme il a été établi, les domaines de viscoélasticité linéaire des polymères sont étendus. Pour les solutions diluées (0,1 et 0,2% en polymère) ce domaine se termine vers un taux de déformation de 3 et 4% respectivement (correspondant à 0,15 et 0,2 Pa de contrainte d'oscillation). Pour les teneurs en polymère de 0,4, 0,6 et 0,68%, le DVEL s'étend jusqu'à 14, 17,8 et 10% de déformation (correspondant à des contraintes de 4, 9 et 5,6 Pa respectivement). Notons, qu'en général, la contrainte seuil augmente avec la concentration en polymère.

Nous observons sur la figure VI.3(b), la variation des modules élastique/ou de stockage ( $G'$ ) et visqueux/ou de perte ( $G''$ ) en fonction du taux de déformation pour les solutions de polyacrylate de sodium.

Sur toute la gamme de déformation,  $G'$  et  $G''$  sont très sensibles à la concentration en polymère, ils augmentent avec la concentration de ce dernier.

Dans le domaine linéaire, la composante élastique ( $G'$ ) est très prédominante par rapport au module de perte ( $G''$ ). De plus, l'augmentation de la teneur en polymère fait augmenter l'écart ( $G'-G''$ ), indiquant des propriétés à forte dominante élastique.

Une fois le régime non linéaire atteint (écoulement),  $G'$  décroît, diminuant ainsi les écarts ( $G'-G''$ ). Cela explique le passage progressif d'un comportement élastique à un comportement visqueux tout en augmentant la déformation, ce qui indique une évolution de la structure avec la déformation [Safouane (2003)].

Aux environs de 30% de déformation, les solutions à 0,6% et 0,68% en polymère sont déstructurées et les modules  $G'$  et  $G''$  se croisent. Par contre, pour les solutions à 0,11%, 0,2% et 0,4% en polymère, ce croisement se trouve vers 80% de déformation.

La figure VI.4 montre des profils types du balayage en déformation pour les différentes formules.

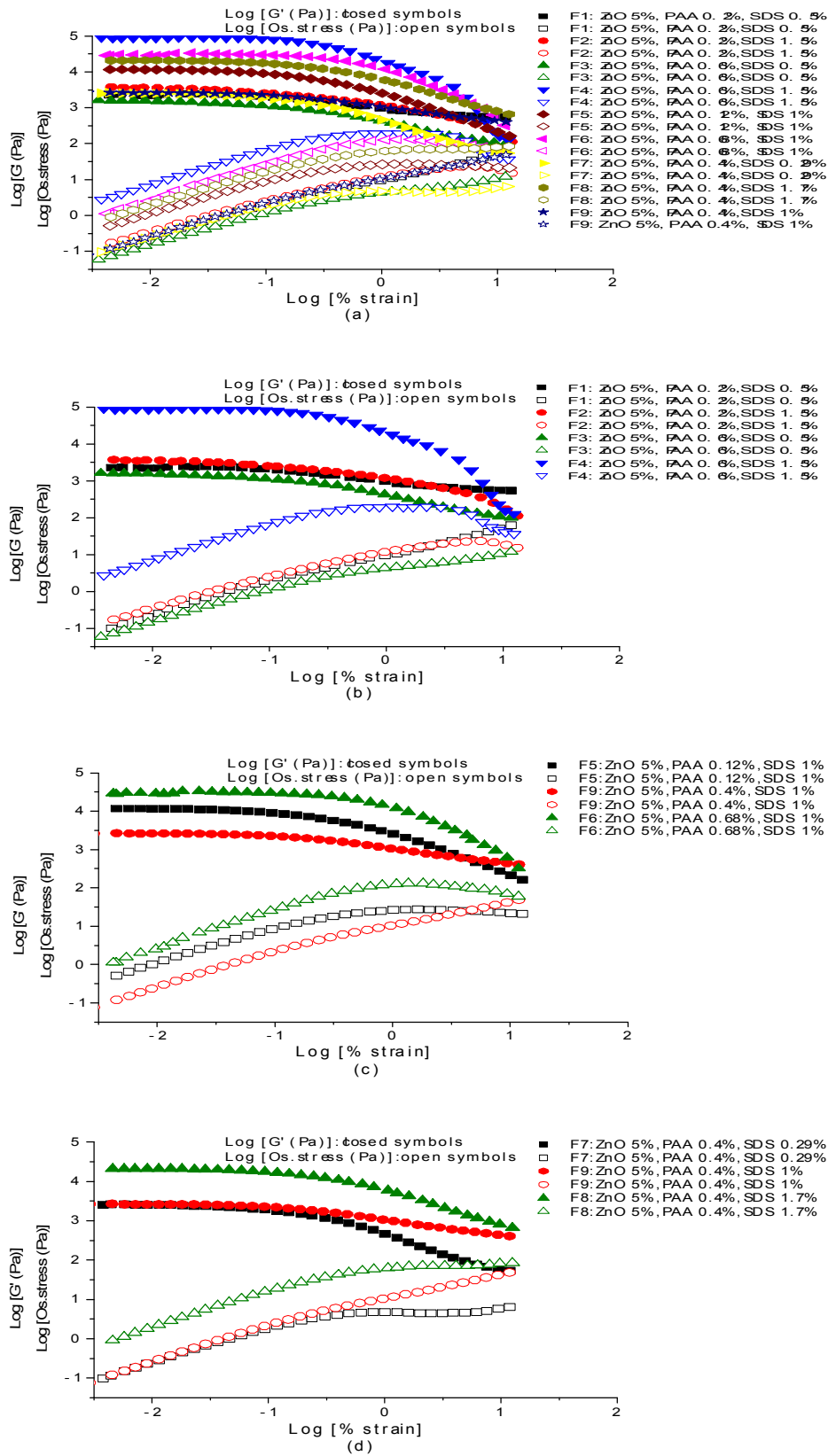


Figure VI.4 : Profils du balayage en déformation (*strain sweep*) : détermination du DVLE pour les différentes formules.

La figure VI.4(a), montre que tous les mélanges ZnO-additifs présentent un comportement linéaire pour les faibles déformations. Contrairement aux solutions de polyacrylate de sodium, les mélanges ZnO-additifs présentent des DVEL courts et la transition vers un régime non-linéaire, s'accompagnant d'une modification structurelle, est rapidement atteinte.

Pour les formules F1 (ZnO 5% ; PAA 0,2% ; SDS 0,5%) et F2 (ZnO 5% ; PAA 0,2% ; SDS 1,5%), la fin du DVEL est située à (0,2% de déformation ; 3,4 Pa de contrainte) et (0,4% de déformation ; 6,6 Pa de contrainte) respectivement.

Les seuils de déformation pour les formules F3 (ZnO 5% ; PAA 0,6% ; SDS 0,5%) et F4 (ZnO 5% ; PAA 0,6% ; SDS 1,5%), sont situés à (0,7% de déformation ; 4 Pa de contrainte) et (0,4% de déformation ; 173,8 Pa).

Les formules F5 (ZnO 5% ; PAA 0,11% ; SDS 1%) et F6 (ZnO 5% ; PAA 0,68% ; SDS 1%) passent au régime non linéaire à partir de 0,3% de déformation (correspondant à 18,2 Pa de contrainte) et 0,5% de déformation (97,7 Pa de contrainte) respectivement.

Pour les formules F7 (ZnO 5% ; PAA 0,4% ; SDS 0,29%), F8 (ZnO 5% ; PAA 0,4% ; SDS 1,7%) et F9 (ZnO 5% ; PAA 0,4% ; SDS 1%), la fin du DVEL se trouve aux environs de (0,2% de déformation ; 3,3 Pa), (0,3% de déformation ; 37 Pa) et (0,6% de déformation ; 8 Pa) respectivement.

En comparant la formule F1 à F3 et F2 à F4 (figure VI.4(b)), la formule F5 à F6 et F9 (figure VI.4(c)), nous constatons qu'à teneur identique en tensioactif, le seuil d'écoulement augmente avec la concentration du polymère.

En comparant la formule F1 à F2, F3 à F4 (figure VI.4(b)) ainsi que les trois formules F7, F8 et F9 (figure VI.4(d)), nous remarquons également qu'à teneur identique en polymère, la déformation critique (seuil d'écoulement) augmente avec la concentration en tensioactif.

Pour mieux expliquer le comportement viscoélastique des solutions de polyacrylate de sodium et celui des mélanges ZnO-additifs, les résultats du test « *strain sweep* » sont donnés en termes de  $G'$  et  $G''$  dans la figure VI.5.

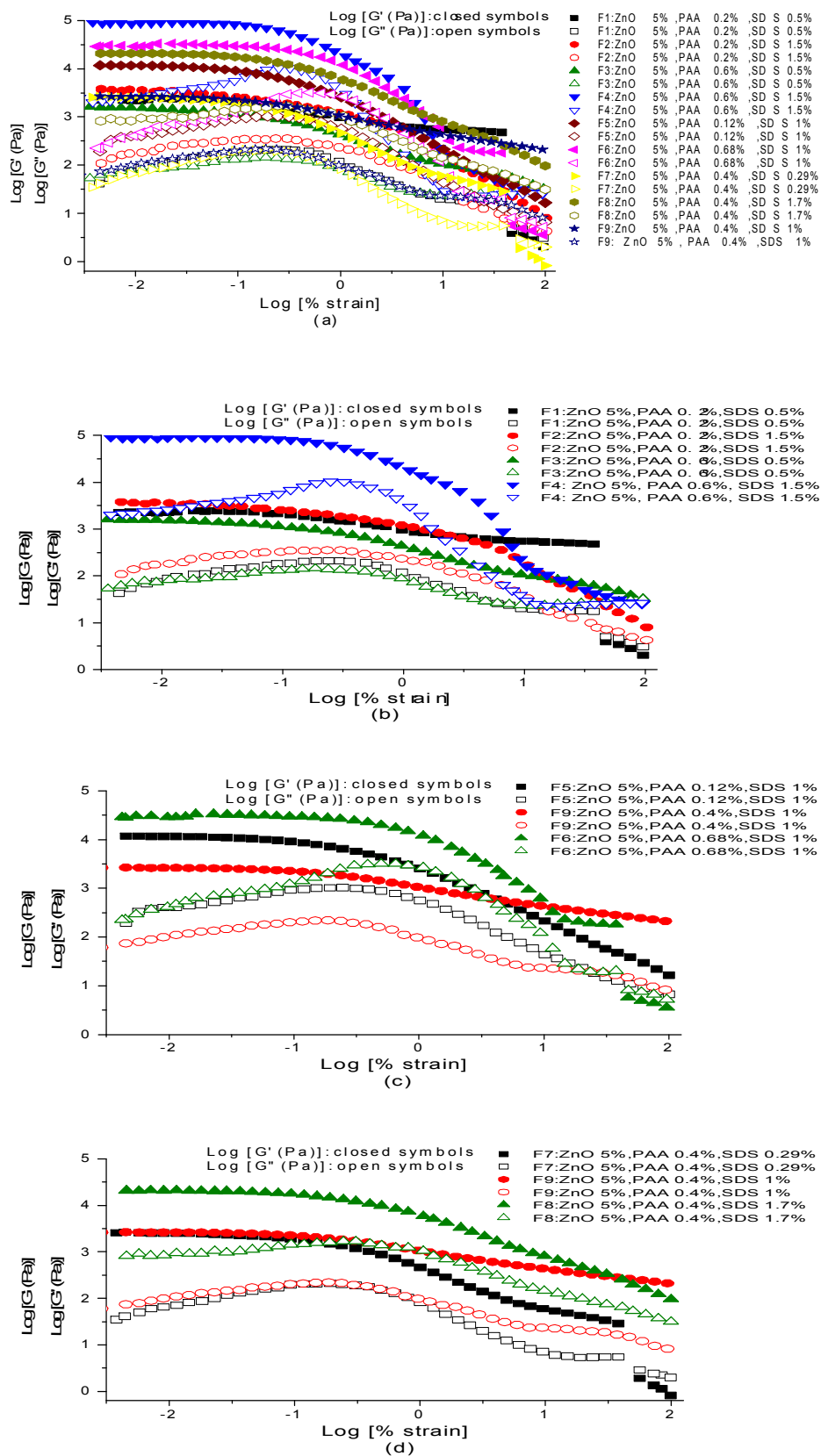


Figure VI.5 : Profils du balayage en déformation (*strain sweep*) : détermination des propriétés viscoélastiques (G' et G'') pour les différentes formules.

Pour des déformations inférieures à 10<sup>-2</sup>% (au voisinage du repos), toutes les formules montrent des valeurs élevées de  $G'$  par rapport à  $G''$  avec des écarts ( $G'-G''$ ) relativement élevés, signifiant un fort comportement d'épaississement ou de solidification [Yeong *et al.* (2004) ; Adeyeye *et al.* (2002)]. Dans le domaine linéaire,  $G'$  reste inchangé tandis que  $G''$  croît avec la déformation, faisant ainsi diminuer l'écart ( $G'-G''$ ). Cela indique une augmentation du comportement visqueux.

Une fois la déformation critique atteinte (début du domaine non-linéaire vers 1% de déformation), l'écart ( $G'-G''$ ) atteint sa valeur minimale. Au-delà de cette déformation,  $G'$  commence à baisser simultanément avec  $G''$  et l'écart ( $G'-G''$ ) est maintenu pratiquement constant, signifiant que le comportement viscoélastique global de nos formules reste inchangé dans cette région de déformation.

Aux environs de 10% de déformation,  $G''$  augmente de nouveau pour les formules F3 et F4 tandis que le  $G'$  continue à baisser diminuant ainsi l'écart ( $G'-G''$ ). Cela indique le passage progressif d'un comportement élastique à un comportement visqueux, expliquant une évolution de la structure interne avec la déformation (écoulement) [Adeyeye *et al.* (2002) ; Safouane (2003) ; Yeong *et al.* (2004) ; Masalova *et al.* (2005)].

Pour F1, F6 et F7, quand la déformation atteint 30%,  $G'$  chute brutalement et  $G''$  demeure supérieur pour le reste de la gamme de déformations étudiée. L'échantillon a, probablement, glissé ou a été éjecté de l'entrefer de la géométrie utilisée. Il est peut-être nécessaire d'utiliser une géométrie sablée ou striée, pour ces formules.

Pour F3 et F4, les modules  $G'$  et  $G''$  se croisent aux environs de 80% de déformation, signifiant l'équilibre des comportements élastique et visqueux. Nous supposons que, dans ce domaine de fortes déformations (LAOS = *Large Amplitude Oscillation Strain*), nous avons complètement brisé la structure du produit [Yeong *et al.* (2004)].

La transition d'un état élastique à un état visqueux (qui indique le début de l'étalement de la formule), par application de faibles déformations, est une caractéristique intéressante et souhaitable pour nos formules car cela peut prédire la facilité de l'étalement de la formule sur la peau [Adeyeye *et al.* (2002)].

Pour les faibles taux de déformation (domaine linéaire),  $G'$  et  $G''$  sont très sensibles à la concentration des additifs (PAA et SDS). Nous avons comparé les modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) des formules, à des teneurs identiques en tensioactif (SDS), pour voir l'effet du

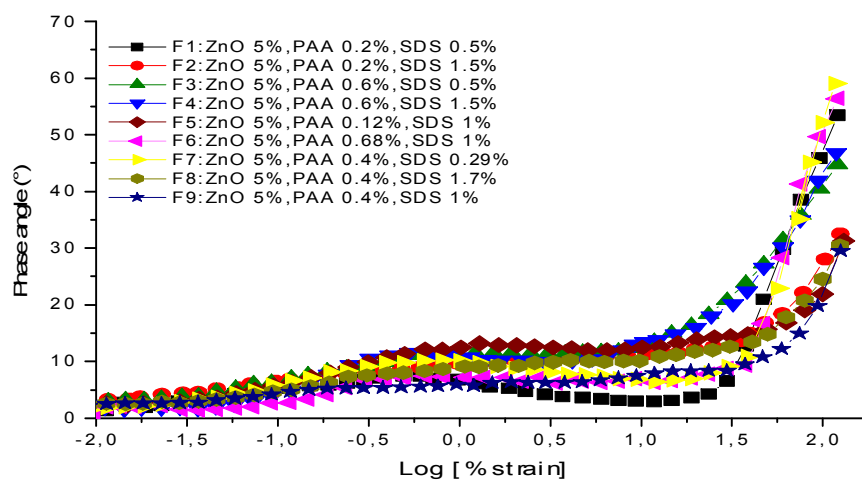
polymère sur les propriétés viscoélastiques de nos formules. Nous avons, également, comparé ces modules, à des teneurs identiques en polymère, dans le but de comprendre l'effet du tensioactif sur les propriétés viscoélastiques.

En comparant la formule F2 à F4 (figure VI.5(b)), F5 à F6 et enfin F9 à F6 (figure VI.5(c)), nous constatons, qu'à teneur identique en SDS, les modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) augmentent avec la concentration du PAA. Notons tout de même que cela n'est pas vérifié en comparant la formule F1 à F3 et F5 à F9.

La comparaison de F1 à F2, F3 à F4 (figure VI.5(b)) ainsi que F7, F8 et F9 (figure VI.5(d)), montre qu'à teneur identique en PAA,  $G'$  et  $G''$  augmentent avec la concentration du SDS.

Nous concluons que le PAA aussi bien que le SDS agissent sur les propriétés élastiques et visqueuses de toutes les suspensions qui font l'objet de cette étude.

L'angle de phase  $\delta$ , défini par  $\tan \delta = G''/G'$ , est un bon indicateur de la nature viscoélastique globale des suspensions. La figure VI.6 montre la variation de cet angle en fonction du taux de déformation pour toutes les formules.



**Figure VI.6 :** Angle de phase en fonction du taux de déformation pour les différentes formules.

Il a été établi que :  $\tan \delta$  inférieure à 1 signifie que les particules sont fortement associées,  $1 < \tan \delta < 3$  indique que les particules sont faiblement associées et  $\tan \delta$  supérieure à 3 indique que les particules sont non associées [Adeyeye *et al.* (2002)].

Aux environs de 0.01% de déformation (repos), l'angle de phase  $\delta$  a été trouvé aux environs de  $5^\circ$ , pour toutes les formules, ( $\tan \delta < 1$ , particules fortement associées). Pour les

déformations comprises entre 0,01% et 1%, l'angle varie entre 5 et 15° ( $\tan \delta < 1$ , particules associées). De 1 à 10% de déformation,  $\delta$  reste pratiquement inchangé, indiquant que la structure viscoélastique globale, des formules, reste la même dans cette région.

Au delà de 10% de déformation, l'angle de phase, des formules F3 et F4 augmente rapidement (changement de structure) et atteint, vers 80%, les valeurs proches de 45° pour F3 et F4 respectivement ( $\tan \delta = G''/G'$  égale à l'unité, signifiant l'équilibre des comportements élastique et visqueux, ce qui a été caractérisé par le croisement des modules  $G'$  et  $G''$ , signalé précédemment (figure VI.5).

Pour les autres formules, l'augmentation se produit vers 30% de déformation pour atteindre la zone 55-65° pour F1, F6 et F7 ( $1 < \tan \delta < 3$  : particules faiblement associées). Tandis que pour F2, F5, F8 et F9,  $\delta$  se retrouve dans la région 30-35° ( $\tan \delta < 1$ ), indiquant que les particules de ces formules restent associées durant tout le test ;  $G''$  reste inférieur à  $G'$ , donc pas de croisement.

Toutes ces valeurs de  $\delta$  sont comprises entre 0° (solide élastique idéal) et 90° (fluide visqueux complètement en écoulement ; fluide visqueux newtonien), indiquant que nos formules sont assez visqueuses pour permettre leur étalement sur la peau [Adeyeye *et al.* (2002)].

Une fois que l'on sait dans quelle gamme de déformation (ou de contrainte) se situe le domaine de viscoélasticité linéaire, on peut réaliser d'autres tests dynamiques (essais en mode oscillatoire). Il faut choisir une déformation (% de déformation) constante comprise dans le domaine linéaire et travailler soit en balayage en fréquence (*frequency sweep*) soit en fonction du temps (*time sweep*). Le système est ainsi étudié dans des conditions proches de l'état de repos (faibles déformations) sans risque de rupture de la structure interne, pour mieux comprendre la structure responsable du comportement observé au repos.

### ***ii) Balayage en fréquence (Frequency sweep)***

Le mode oscillation « *frequency sweep* » permet de savoir s'il est possible de prédire le comportement des suspensions sous haute ou basse fréquence.

A température constante (25 °C) et pour une déformation située dans le domaine de viscoélasticité linéaire (0,015% de déformation), un balayage en fréquences de 10<sup>-2</sup> Hz à 10 Hz a été réalisé pour les différentes formules ainsi que pour toutes les solutions de polymère.

La figure VI.7 montre les résultats du balayage en fréquence pour les différentes formules.

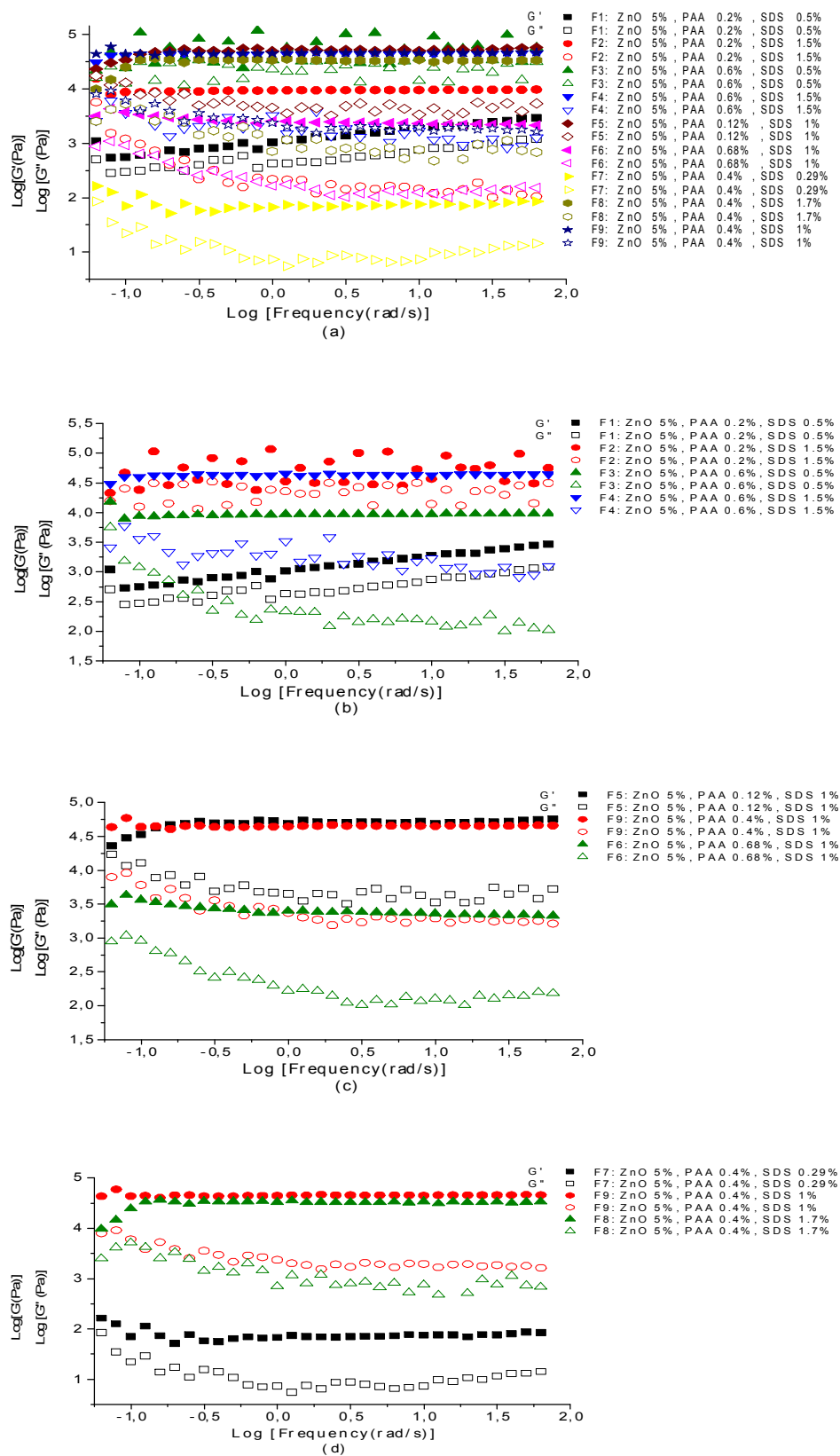


Figure VI.7 : Profils du balayage en fréquence (*frequency sweep*) pour les différentes formules.

Comparés au module élastique ( $G'$ ) de la formule F1, ceux des autres formules, montrent une dépendance bien moindre à la fréquence ; les valeurs du module visqueux ( $G''$ ) sont plutôt dispersées pour toutes les formules.

Toutes les formules montrent une prédominance du module élastique sur l'ensemble de la gamme de fréquences ( $G'$  supérieur à  $G''$ ). Cela indique un fort réseau d'enchevêtrement du polymère PAA, impliquant une interaction stérique assez importante : c'est pour cela que les formules montrent une réponse essentiellement élastique [Shiva Kumar *et al.* (2007) ; Jingyuan Xu *et al.* (2007)].

Généralement, l'augmentation des teneurs en additifs (polymère et tensioactif) fait augmenter les deux modules  $G'$  et  $G''$  [Yeong *et al.* (2004)]. En comparant la formule F1 (PAA 0,2% ; SDS 0,5%) à F3 (PAA 0,6% ; SDS 0,5%) et la formule F2 (PAA 0,2% ; SDS 1,5%) à F4 (PAA 0,6% ; SDS 1,5%), nous constatons que toute augmentation de la teneur en polymère, celle du tensioactif étant maintenue constante, fait augmenter les deux modules  $G'$  et  $G''$ . Cela n'est pas surprenant car, plus la concentration en polymère augmente, moins les particules sont séparées, ce qui engendre de fortes interactions particule/particule en raison du chevauchement des couches de polymère adsorbées à la surface des particules. En revanche, la comparaison des formules F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%) et F6 (PAA 0,68% ; SDS 1%) montre une inversion dans l'évolution des modules (ceux de F6 sont inférieurs à ceux de F9).

A teneurs identiques en polymère, l'augmentation de celle du tensioactif fait augmenter les deux modules  $G'$  et  $G''$  : la formule F1 (PAA 0,2% ; SDS 0,5%) est comparée à F2 (PAA 0,2% ; SDS 1,5%), F3 (PAA 0,6% ; SDS 0,5%) à F4 (PAA 0,6% ; SDS 1,5%) et F7 (PAA 0,4% ; SDS 0,29%) à F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%). De même, la comparaison de F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%) à F8 (PAA 0,4% ; SDS 1,7%) montre une inversion de l'évolution.

Nous concluons que la teneur en polymère de 0,68% et la teneur en tensioactif de 1,7% sont trop élevées donc ne sont pas adéquates.

### ***iii) Balayage en fonction du temps (time sweep)***

A température constante de 25°C, nous avons appliqué aux différentes formules et aux solutions de polyacrylate de sodium, une déformation située dans le domaine de viscoélasticité linéaire (0,015% de déformation) pendant 10 minutes. Un balayage en fonction du temps a été ainsi réalisé (figure VI.8).

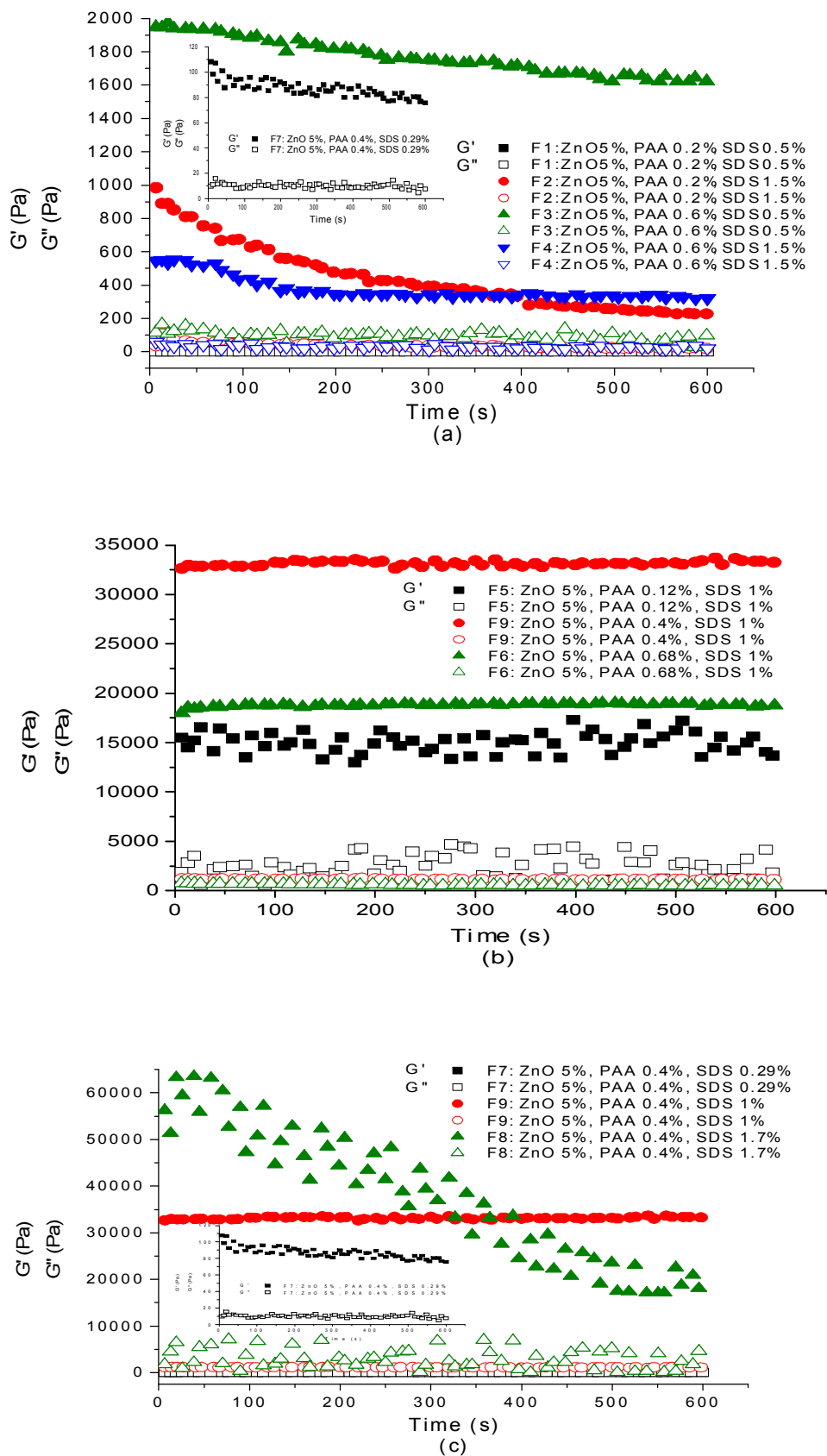


Figure VI.8 : Profils du « time sweep » pour les différentes formules.

Pour toutes les formules, le module élastique ( $G'$ ) est supérieur au module visqueux ( $G''$ ) (prédominance du comportement élastique tout en restant dans le domaine DVEL). Cela indique un fort degré d'enchevêtrement du polymère utilisé dans ces formules et, éventuellement, une stabilité considérable à long terme. Ces résultats sont en bon accord avec ceux du balayage en déformation (*strain sweep*) pour ce domaine.

Pour les formules F1, F5, F6, F7 et F9, les deux modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) ne varient pas en fonction du temps et les écarts  $G'-G''$  restent constants indiquant que les propriétés de ces formules ne changent pas au cours de l'essai. Cependant, pour les formules F2, F4 et F3,  $G''$  ne varie pas mais  $G'$  décroît avec le temps au début du test. Nous remarquons que, pour ces formules, la structure s'est rapidement rétablie et les écarts  $G'-G''$  restent pratiquement inchangés pour la suite de l'essai.

Pour la formule F8, le module visqueux  $G''$  reste pratiquement inchangé contrairement au module élastique  $G'$  qui diminue durant tout le test, montrant ainsi une diminution de l'écart  $G'-G''$ . Cette diminution progressive du caractère élastique vient confirmer les résultats des autres tests dynamiques.

Nous avons comparé les profils du « *time sweep* » des différentes formules à teneurs identiques en polymère, puis à teneurs identiques en tensioactif.

Nous remarquons que pour les formules F1 (PAA 0,2% ; SDS 0,5%) et F3 (PAA 0,6% ; SDS 0,5%), F5 (PAA 0,11% ; SDS 1%) et F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%), toute augmentation de la concentration en polymère, celle du tensioactif étant maintenue constante, fait augmenter les deux modules  $G'$  et  $G''$ . En revanche, en comparant la formule F2 (PAA 0,2% ; SDS 1,5%) à la F4 (PAA 0,6% ; SDS 1,5%) et la formule F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%) à la F6 (PAA 0,68% ; SDS 1%) l'évolution n'est pas la même et cela fait penser que les teneurs de 0,68% en polymère et 1,5% en tensioactif sont trop élevées, donc inadaptées.

De même, pour les formules F1 (PAA 0,2% ; SDS 0,5%) et F2 (PAA 0,2% ; SDS 1,5%), F7 (PAA 0,4% ; SDS 0,29%) et F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%), plus la teneur en tensioactif augmente plus  $G'$  et  $G''$  sont élevés. Cependant, cela n'est pas vérifié dans le cas de la formule F3 (PAA 0,6% ; SDS 0,5%) comparée à la F4 (PAA 0,6% ; SDS 1,5%) et de la formule F9 (PAA 0,4% ; SDS 1%) comparée à la F8 (PAA 0,4% ; SDS 1,7%). Cette comparaison montre, une fois de plus, qu'au-delà de 1% en tensioactif la formule n'est pas compatible.

### VI.3.2.2. Essais en écoulement

Des courbes d'écoulement ont été tracées pour les différentes formules et pour toutes les solutions de polyacrylate de sodium : courbes obtenues à une semaine d'intervalle suivant le protocole expérimental décrit précédemment.

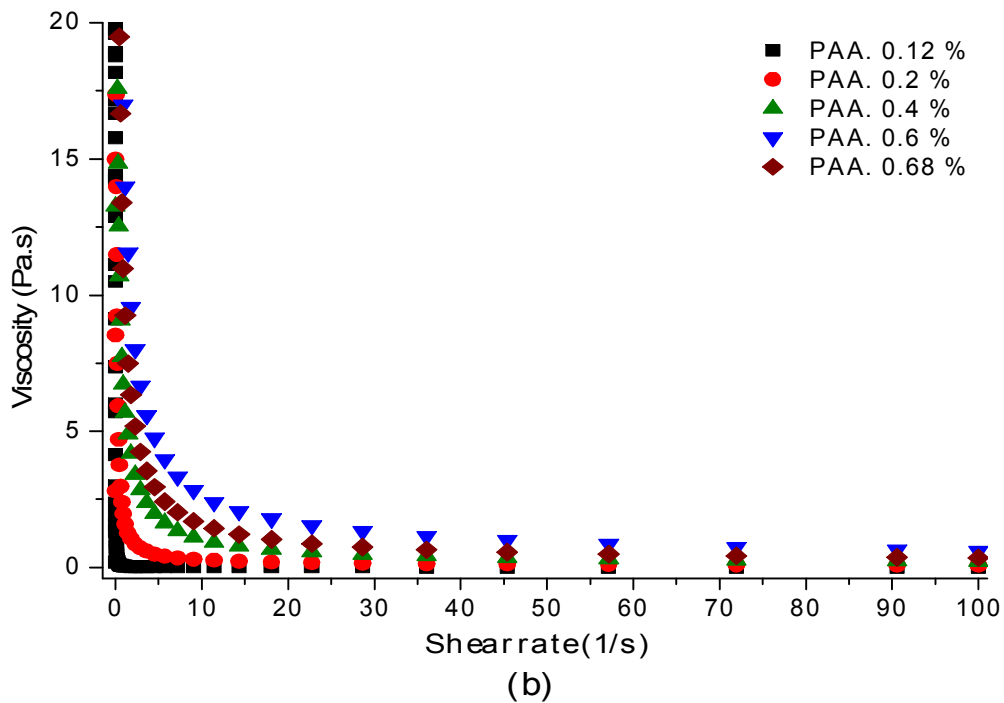
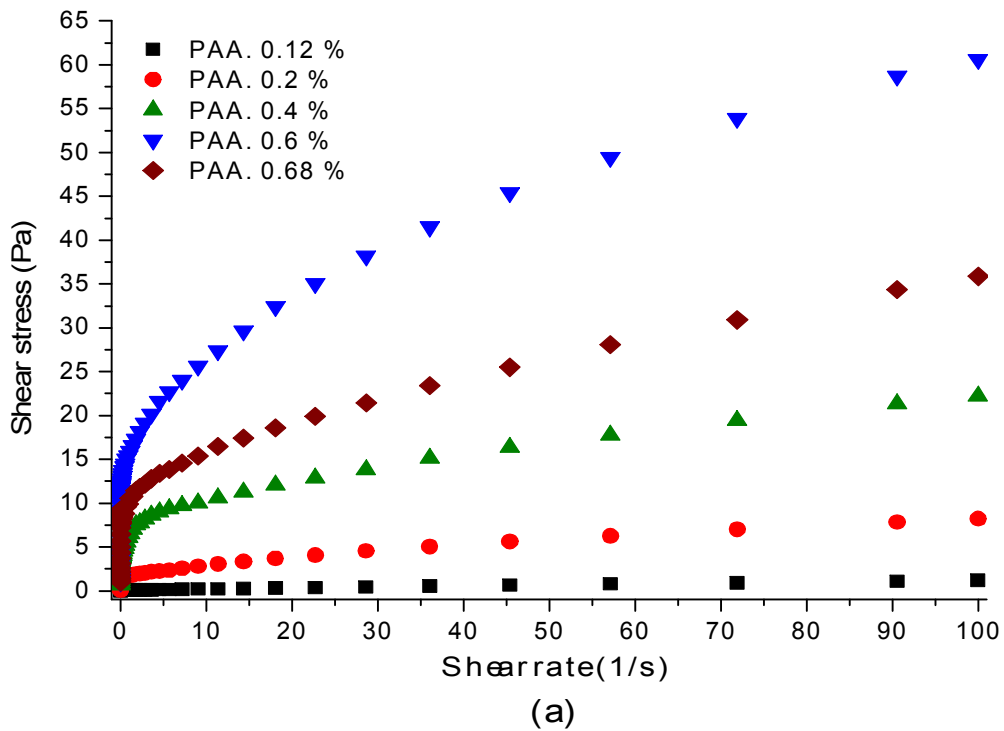
#### *i) Solutions de polyacrylate de sodium*

Les figures VI.9 et VI.10 montrent les courbes d'écoulement des solutions de polyacrylate de sodium à différentes concentrations en PAA en échelles linéaire et logarithmique respectivement.

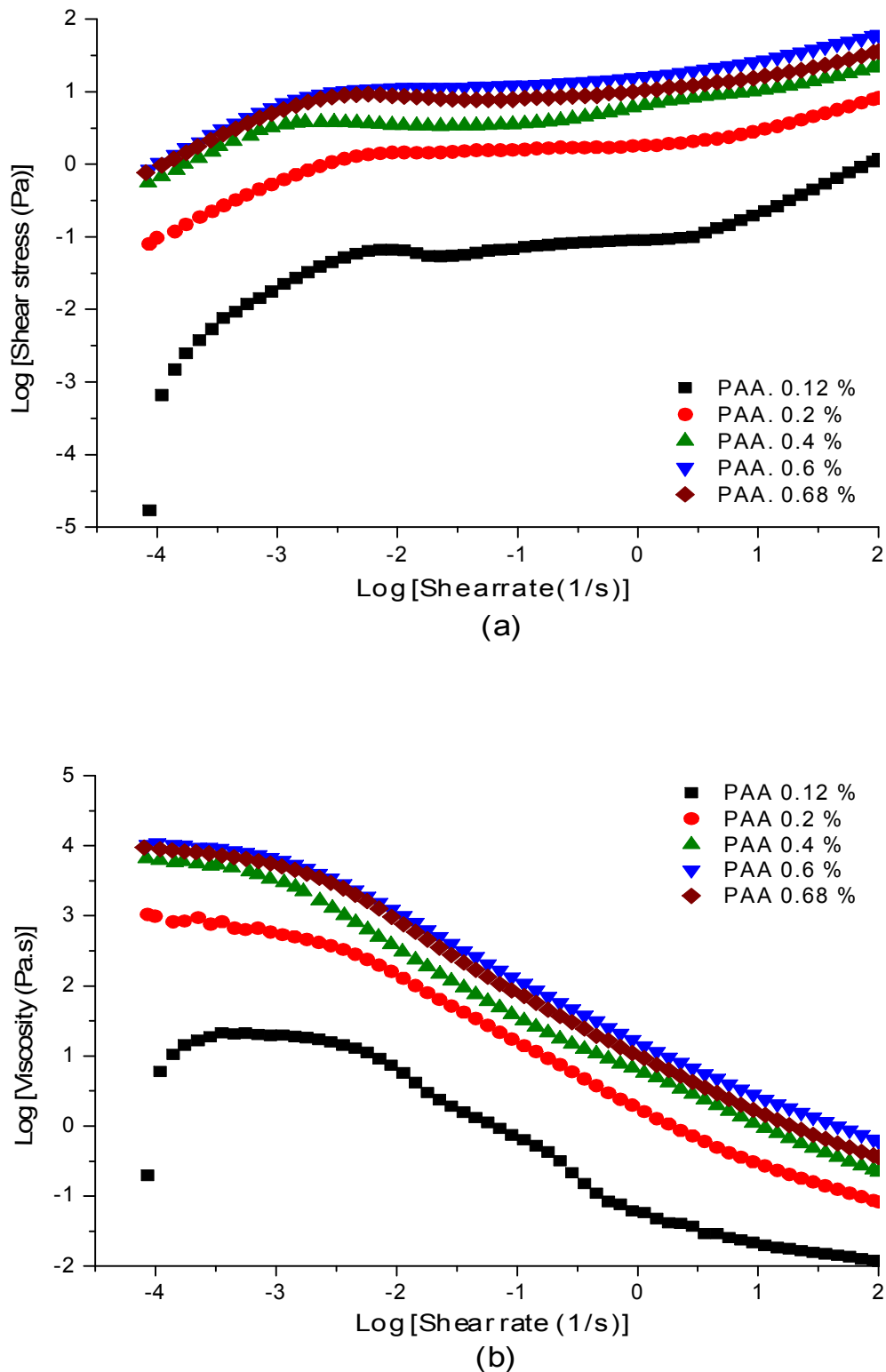
Les courbes d'écoulement des solutions de dodécylsulfate de sodium (0,29%, 0,5%, 1%, 1,5% et 1,7% en SDS) sont données en Annexes (figures A.1(a) et (b)).

Nous remarquons que le comportement des solutions aqueuses de SDS, est typique d'un comportement newtonien. Il a été signalé, dans la littérature, que même si la teneur en SDS est supérieure à la concentration micellaire critique ( $CMC = 8.10^{-3}$  mol/L), le comportement rhéologique des solutions aqueuses de SDS n'est pas très différent de celui de l'eau [Kulicke *et al.* (1998) ; Ma et Cooper (2002) ; Bakshi *et al.* (2003)].

L'application d'un modèle mathématique adéquat (modèle de Newton) confirme le comportement Newtonien de nos solutions aqueuses de SDS.



**Figure VI.9 :** Courbes d'écoulement des solutions de polyacrylate de sodium durant la première semaine de stockage, en échelle linéaire : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.



**Figure VI.10** : Courbes d'écoulement des solutions de polyacrylate de sodium durant la première semaine de stockage, en échelle logarithmique : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.

Le comportement rhéologique des solutions aqueuses de polyacrylate de sodium est très sensible à la concentration. La contrainte de cisaillement augmente avec la concentration du polymère. Cependant, pour la solution à teneur 0,68%, nous remarquons un changement de tendance.

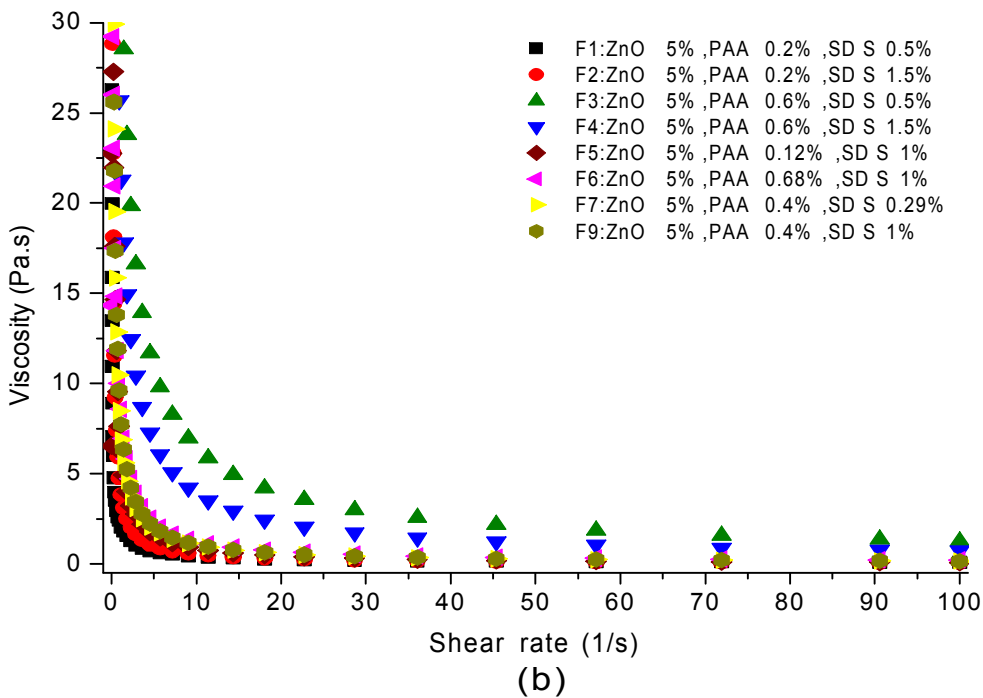
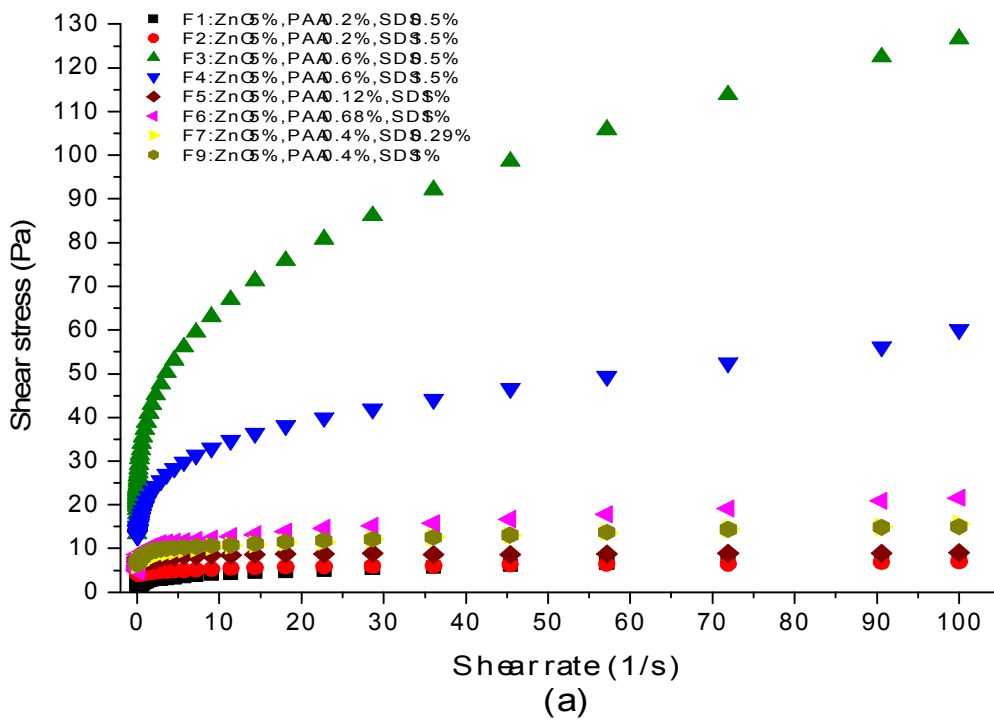
Pour les faibles vitesses de cisaillement (inférieures à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), la solution à 0,11% en PAA, présente un comportement *rhéoépaississant*, où la viscosité apparente augmente avec la vitesse de cisaillement, suivi d'un comportement *rhéofluidifiant*. Cependant, pour les concentrations plus élevées, supérieures à 0,2%, nous observons un comportement *rhéofluidifiant* sur toute la gamme de vitesses de cisaillement.

Généralement, nous admettons que pour des solutions de polymères relativement concentrées, l'augmentation de la vitesse de cisaillement modifie l'ordre des molécules dans le milieu. Aux faibles vitesses de cisaillement (repos), les chaînes du polymère sont très enchevêtrées, ce qui confère à la solution une grande viscosité. L'augmentation de la vitesse de cisaillement permet aux chaînes moléculaires de s'étirer et de s'orienter en formant des couches parallèles dans la solution. Cet alignement moléculaire facilite le glissement entre les chaînes de polymères entraînant la réduction de la viscosité (*rhéofluidification*) [De Gennes (1987) ; Clasen et Kulicke (2001) ; Dunstan (2004)].

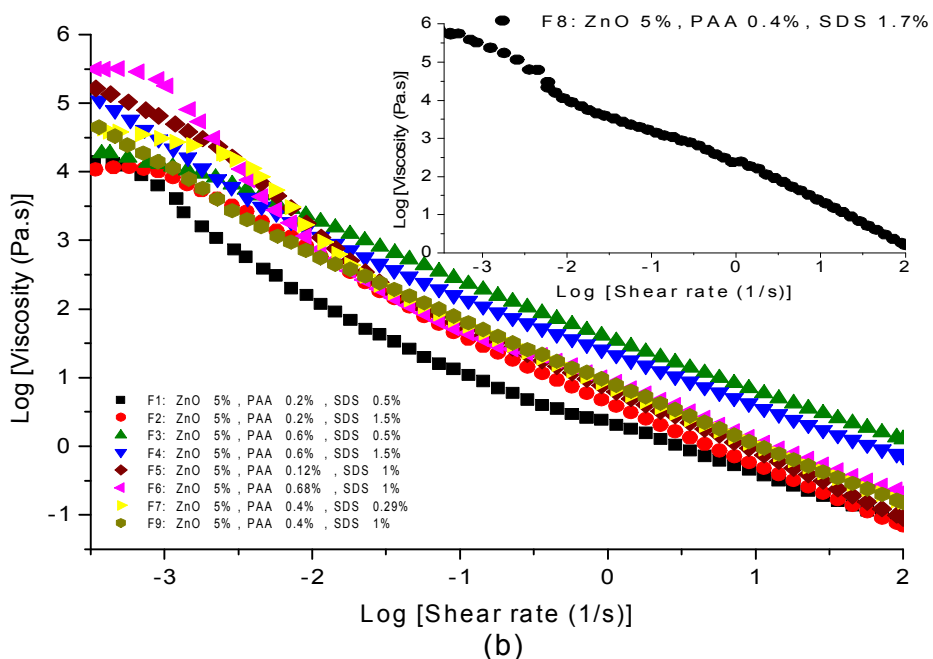
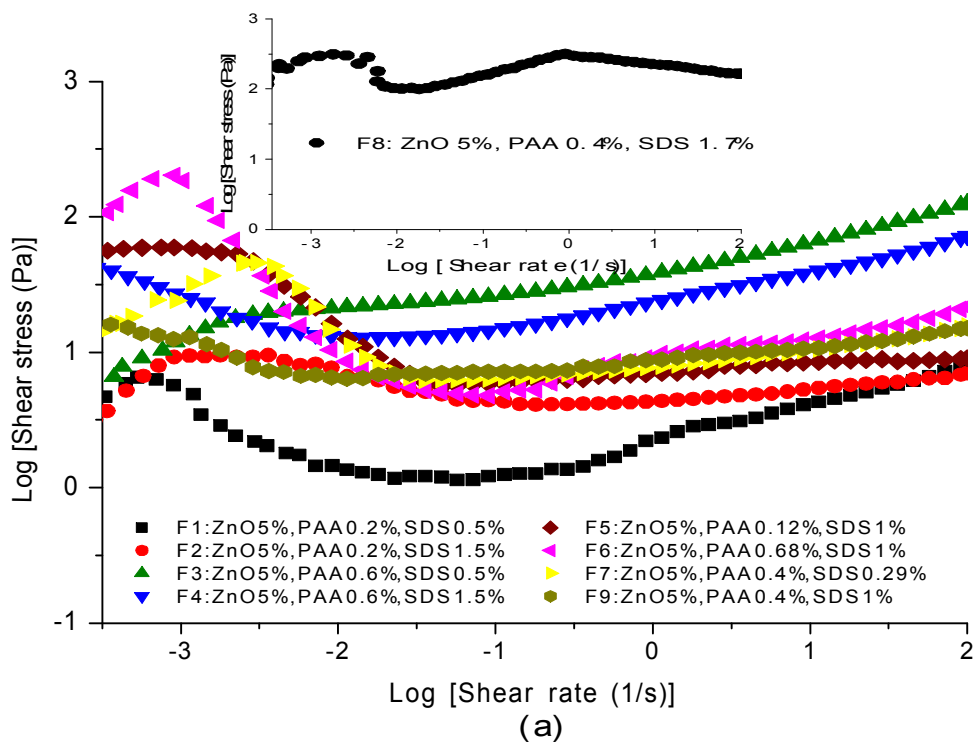
#### ***ii) Mélanges oxyde de zinc-additifs (PAA/SDS)***

Dans le cas des suspensions pharmaceutiques, nous recherchons un comportement *rhéofluidifiant* : une agitation du flacon permet de faire chuter significativement la viscosité et le produit s'écoule du flacon.

Sur les figures VI.11(a) et (b), sont représentées les courbes d'écoulement, donnant la variation de la contrainte et de la viscosité respectivement en fonction de la vitesse de cisaillement, pour les différentes formules et durant la première semaine de stockage. Les mêmes données sont représentées, sur les figures VI.12(a) et (b), en échelle logarithmique.



**Figure VI.11** : Courbes d'écoulement des différentes formules durant la première semaine de stockage, en échelle linéaire : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.



**Figure VI.12 :** Courbes d'écoulement des différentes formules durant la première semaine de stockage, en échelle logarithmique : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.

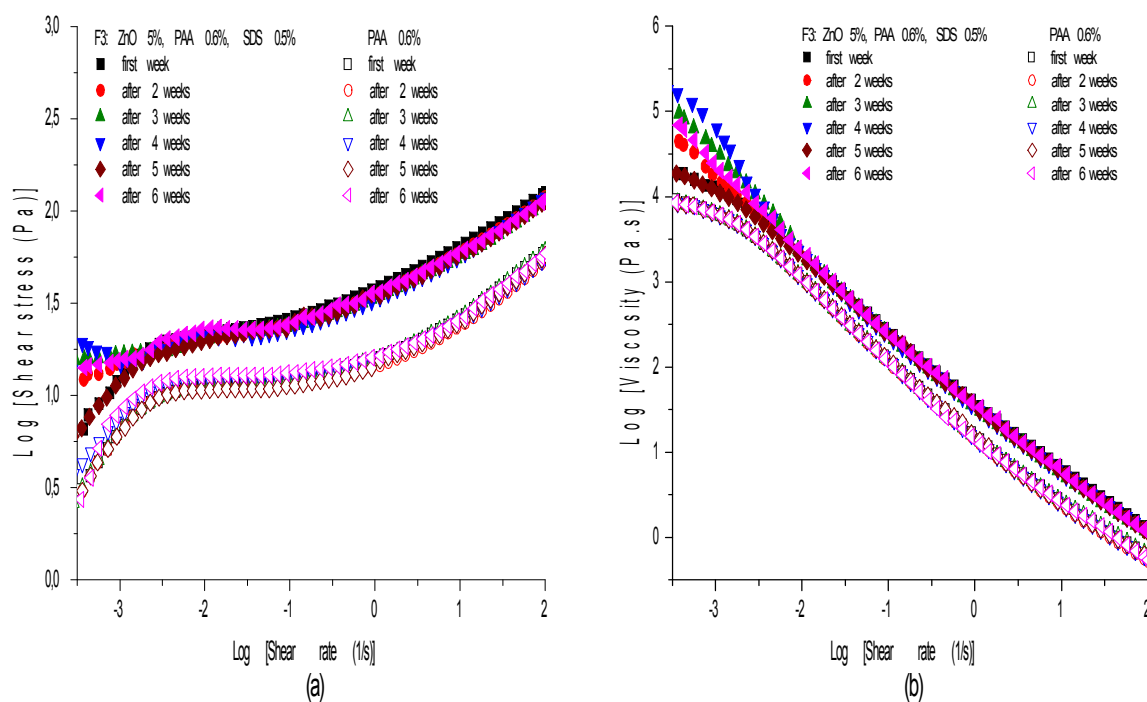
Nous constatons que la contrainte seuil n'est pas négligeable pour la majorité des suspensions. La forme des rhéogrammes des formules est typique d'un comportement rhéologique *rhéofluidifiant*. Son interprétation moléculaire la plus simple consiste à admettre que les molécules ou les unités structurales s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, favorisant ainsi l'écoulement des différentes couches du liquide. Une autre interprétation moléculaire consiste à envisager une modification de structure du liquide (destruction par rupture de liaisons ou défloculation de particules) en fonction de la vitesse de cisaillement [De Gennes (1987) ; Couarraze et Grossiord (2000) ; Clasen et Kulicke (2001) ; Dunstan (2004)].

Généralement, la viscosité des mélanges augmente avec la concentration de matière en suspension [Yeong *et al.* (2004)]. En comparant les rhéogrammes des suspensions à ceux des solutions du polymère polyacrylate de sodium, nous constatons que le polymère a un effet prépondérant sur le comportement rhéologique des suspensions. Toute augmentation de la concentration du polymère, celle du tensioactif étant maintenue constante, provoque un accroissement de la contrainte de cisaillement, donc de la viscosité. L'augmentation de la concentration en polymère renforce l'enchevêtrement des chaînes et gêne davantage l'écoulement du fluide. Notons que l'effet de la concentration du SDS sur le comportement rhéologique des suspensions est moins important (pratiquement inexistant).

Ici à nouveau le comportement de la formule F6 se différencie de celui de F3 et de F4. Elle est moins visqueuse, comparée à ces deux formules, bien que sa teneur en polymère soit plus importante.

Dans la présente étude, le tensioactif, censé jouer le rôle d'agent mouillant, a été utilisé à des concentrations relativement élevées dans certaines formules. La formule F8, contenant 1,7% en tensioactif, montre la limite acceptable de la teneur en SDS, tendant à déstabiliser la suspension. Ce résultat vient confirmer l'interaction Carbopol/SDS déjà signalée par R. Barreiro-Iglesias [Barreiro-Iglesias *et al.* (2001) et (2003)], qui a conclu que la viscosité des solutions du Carbopol 934 chute énormément en présence d'excès de tensioactifs, en se rapprochant de celle d'un fluide newtonien.

L'évolution du comportement d'écoulement de nos suspensions en fonction de leur âge a été traitée. Les rhéogrammes de la formule F3 de composition (ZnO 5% ; PAA 0,6% et SDS 0,5%) sont donnés sur les figures VI.13(a) et (b), en comparaison avec ceux de la solution de polymère à 0,6% ainsi utilisée dans cette formule.



**Figure VI.13 :** Evolution des courbes d'écoulement, au cours du temps, pour la formule F3 et pour la solution de polymère à 0,6%, en échelle logarithmique : variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction de la vitesse de cisaillement.

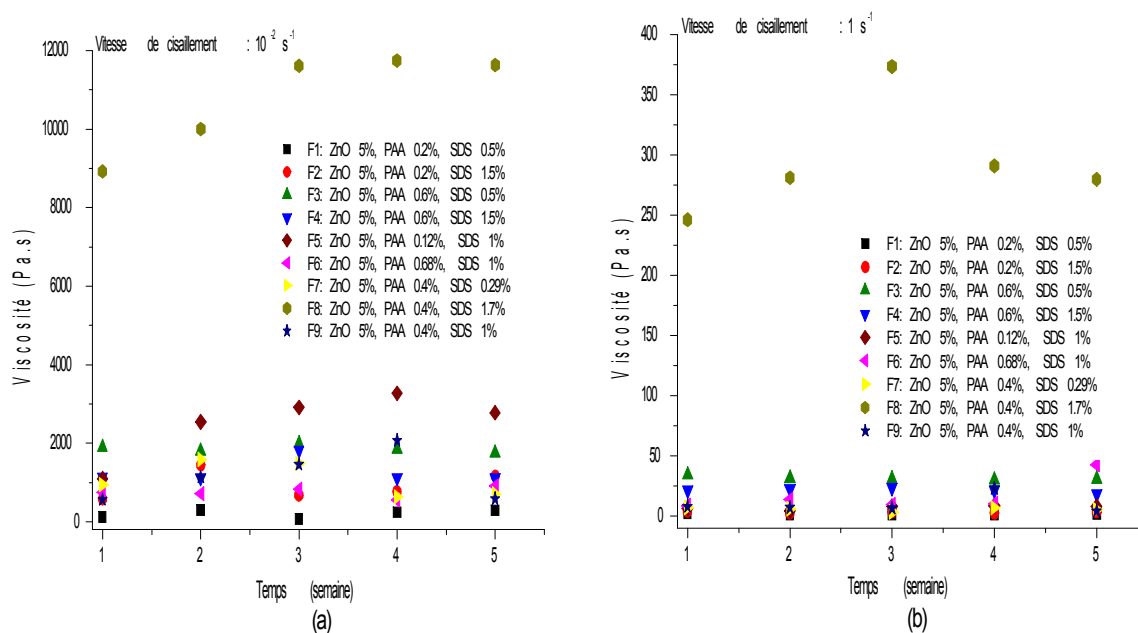
Les rhéogrammes de la solution de polymère à 0,6% sont reproductibles durant toute la période de stockage et sur toute la gamme de vitesses de cisaillement étudiée.

Pour la formule F3, nous constatons une légère différence entre les rhéogrammes de la première semaine et ceux de la deuxième. Au bout d'une quinzaine de jours de stockage, la différence devient négligeable et nous avons enregistré une reproductibilité remarquable des rhéogrammes surtout pour des vitesses de cisaillement supérieures à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , indiquant un comportement rhéologique stationnaire pour cette formule. Nous confirmons le fait que la suspension F3 reste assez stable dans le temps.

Notons que cet équilibre de comportement rhéologique a été vérifié pour toutes les formules contenant 0,4 et 0,6% de polymère, surtout dans la région de vitesses  $1-10^2 \text{ s}^{-1}$ .

L'évolution de la viscosité des différentes formules, durant 5 semaines, pour deux vitesses de cisaillement,  $10^{-2}$  et  $1 \text{ s}^{-1}$ , situées après le DVEL (après écoulement), est illustrée par les figures VI.14(a) et (b).

Nous remarquons que, pour la vitesse de cisaillement de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , exceptée pour F3 dont le comportement rhéologique a été déjà vérifié, la viscosité des autres formules varie dans une gamme assez large (figure VI.14(a)). En revanche, pour  $1 \text{ s}^{-1}$ , la majorité des formules gardent leurs viscosités pratiquement invariables dans le temps, ce qui explique la reproductibilité de leurs rhéogrammes pour les vitesses de cisaillement situées au-delà de  $1 \text{ s}^{-1}$  (région  $1-10^2 \text{ s}^{-1}$ ) (figure VI.14(b)).

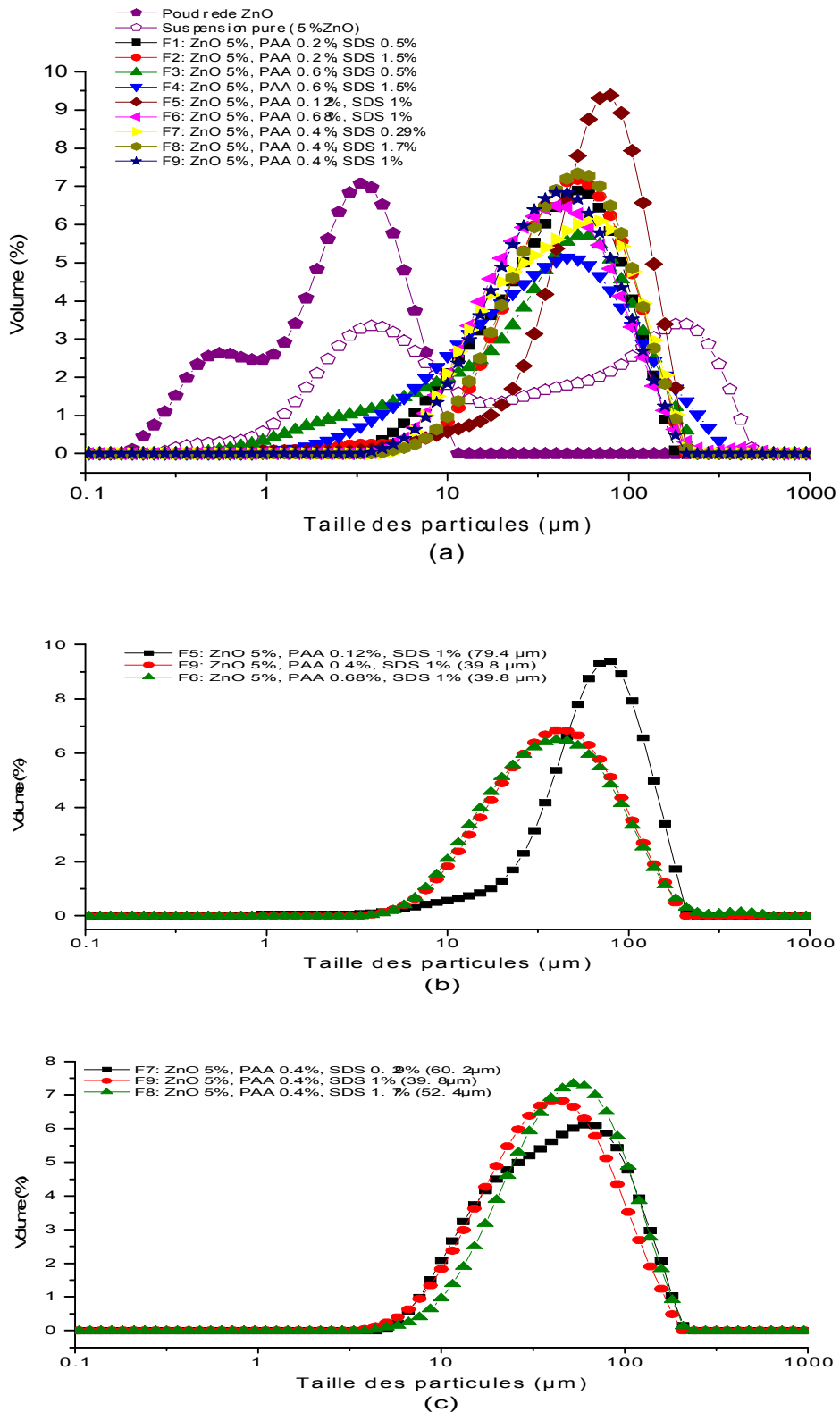


**Figure VI.14 :** Evolution de la viscosité des différentes formules, durant 5 semaines, pour des vitesses de cisaillement situées après le DVEL : (a)  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , (b)  $1 \text{ s}^{-1}$ .

### VI.3.3. Taille des particules en suspension : Diffraction laser

Nos suspensions ont été caractérisées avec un granulomètre laser à diffraction, Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

La figure VI.15 montre les distributions de taille des particules réalisées, durant la première semaine de stockage, en voie sèche pour la poudre de ZnO (exécution d'une « SOP Sirocco ») et en voie humide, avec dilution pour la suspension de base (5% de ZnO) ainsi que pour les formules F1 à F9 (mélanges ZnO-additifs).



**Figure VI.15 :** Distribution de taille des particules, à la première semaine de stockage, pour la poudre de ZnO, la suspension de base (5% de ZnO) et pour les différentes formules (a). Effet de la teneur en PAA (b) et en SDS (c) sur la taille des particules.

Les distributions granulométriques sont de type bimodal pour la poudre de ZnO et pour la suspension de base. La poudre de ZnO présente deux populations de particules : une première, constituée de particules primaires, centrée à 0,54  $\mu\text{m}$ , et une deuxième à 3,31  $\mu\text{m}$  due à la formation d'agrégats de taille relativement importante au sein de la poudre. Cette tendance est aussi observée pour la suspension de base, qui fait clairement apparaître deux populations : une première, dont le maximum est situé à 3,34  $\mu\text{m}$ , et une seconde population d'agrégats, plus gros que ceux observés dans la poudre de ZnO, apparaissant vers 182  $\mu\text{m}$  (effet de l'hydratation).

Pour les mélanges ZnO-additifs, les distributions de taille sont monomodales, excepté pour F3 et F4 qui présentent un épaulement qui s'étale de 1 à 3  $\mu\text{m}$ , indiquant la présence de petites particules de mêmes tailles que celles observées pour la poudre de ZnO et la suspension de base. Les maximums, pour les mélanges ZnO-additifs, s'étendent de 40 à 80  $\mu\text{m}$ , signifiant que l'ajout de PAA et de SDS, même à faibles concentrations, provoque une augmentation du nombre de particules de petites tailles et réduit le pourcentage des grandes particules, observées pour la suspension de base. Nous pouvons interpréter ces résultats, d'une part, par les petites tailles des chaînes de PAA qui se chevauchent moins après sa neutralisation par NaOH et qui trouvent une difficulté pour assurer des liaisons ponts entre les particules de ZnO, d'autre part, par la mouillabilité des particules en suspension (effet de l'agent mouillant, le SDS).

La comparaison des mesures granulométriques a montré que l'augmentation de la concentration du polymère, celle du tensioactif maintenue invariable, fait augmenter le nombre de particules de petites tailles (figure VI.15(b)). De la figure VI.15(c), nous constatons, également, que la taille des particules est réduite avec l'augmentation de la teneur en agent mouillant (SDS), à condition que cette dernière ne soit pas trop élevée car, pour 1,7% SDS, nous observons un changement de tendance.

On admet généralement que la viscosité des suspensions est d'autant plus élevée que la taille des particules diminue, ce qui semble bien confirmé par nos résultats expérimentaux.

La figure VI.16 illustre les distributions de taille des particules, après une durée de stockage de 5 semaines, pour les différentes formules.

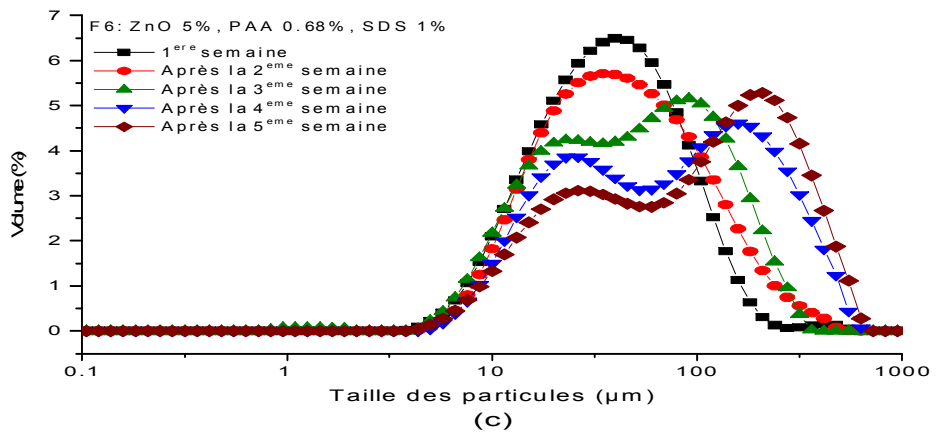
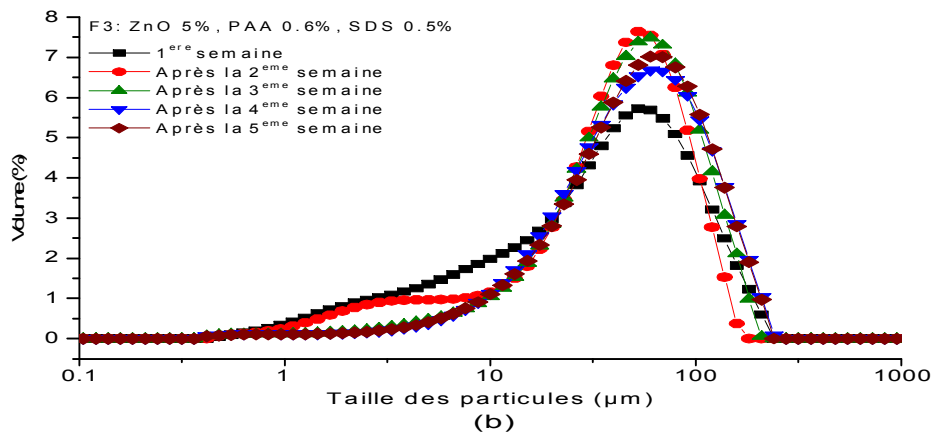
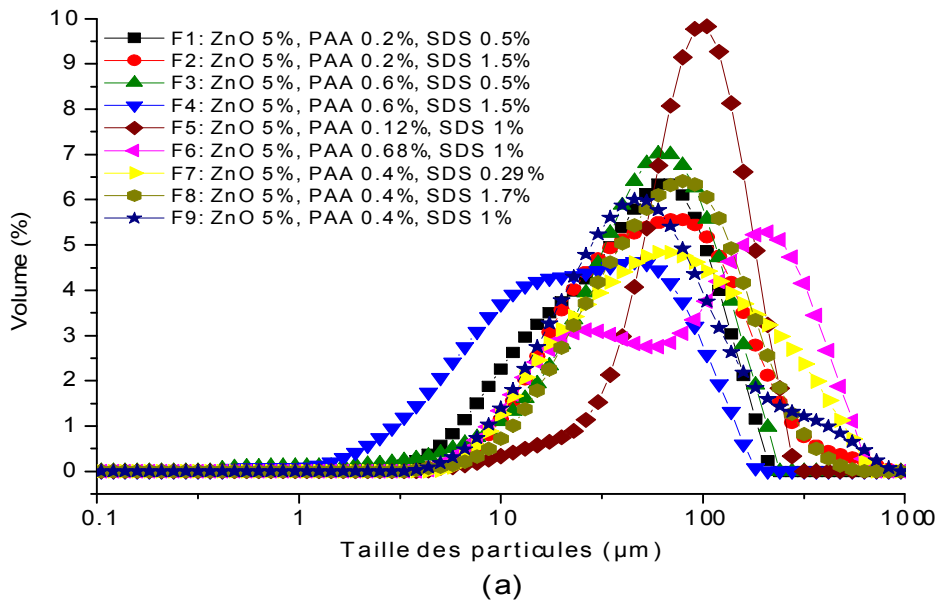


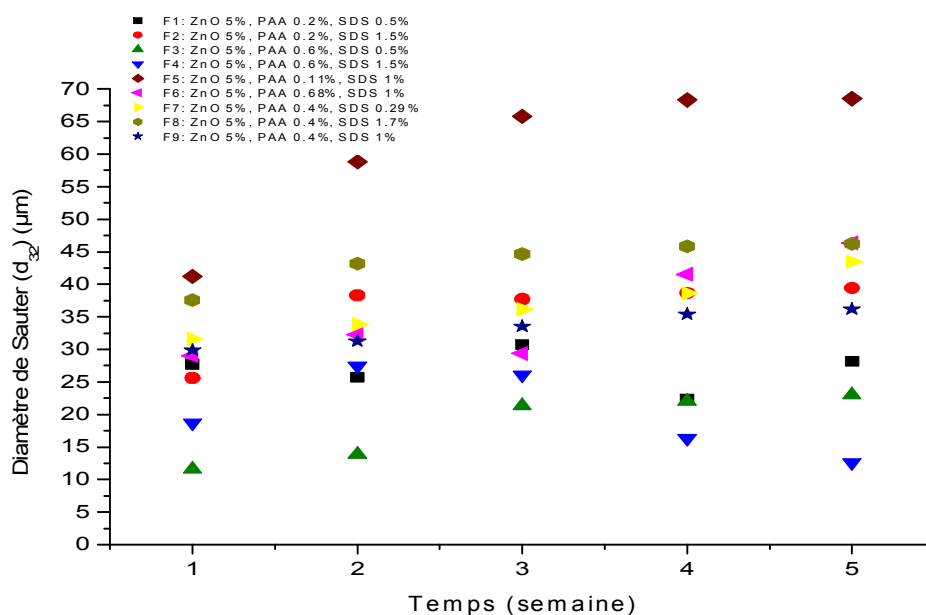
Figure VI.16 : Distribution finale de taille des particules pour les différentes formules (a) et évolution des courbes granulométriques, en fonction du temps, pour F3 (b) et F6 (c).

A l'exception de F6, les distributions granulométriques des autres formules restent monomodales et les maximums marquent de légers déplacements vers les grands diamètres.

Les courbes de F7 et F9 montrent un épaulement vers 300  $\mu\text{m}$ , indiquant la formation de gros agrégats, plus important en volume pour F7. Tandis que la courbe de F4 voit l'épaulement, observé initialement entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  (figure VI.15 (a)), augmenter en volume, traduisant l'augmentation du nombre des petites particules : cela pourrait être interprété par une manifestation tardive de l'effet des additifs au sein de cette formule.

Les figures VI.16(b) et (c) montrent l'évolution de la taille des particules pour F3, formule jugée la plus stable, et pour F6 qui fait apparaître une deuxième population de particules, à la troisième semaine de stockage, due à la formation de gros agrégats au sein de la suspension, et un décalage progressif du pic correspondant vers les grandes tailles. Cependant, nous pensons que les particules en suspension sont de deux types : une première population constituée de particules primaires et une seconde population de gros agrégats, dont le diamètre atteint 300  $\mu\text{m}$  après 5 semaines de stockage.

L'évolution du diamètre de Sauter  $d_{32}$ , avec le temps, pour les différentes formules est donnée par la figure VI.17. A l'exception de F6 (distribution bimodale avec évolution particulière), on constate une faible augmentation de  $d_{32}$  au cours du temps, probablement attribuable en grande partie au mûrissement d'Ostwald.



**Figure VI.17 :** Evolution du diamètre de Sauter  $d_{32}$  au cours du temps.

#### **VI.3.4. Diffusion multiple de la lumière: Analyse au Turbiscan ags**

La caractérisation des déstabilisations (phénomènes de migration et d'augmentation de taille des particules) a été réalisée, au moyen du Turbiscan ags (Formulaction, France), durant deux mois. Les suspensions sont opaques, nous nous intéresserons donc aux variations des profils de rétrodiffusion, et non de transmission. Les profils obtenus, en termes de flux lumineux rétrodiffusé (en %) en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, sont représentés par les figures VI.18(a) à (i).

Rappelons que les variations en bas et en haut de l'échantillon sont liées à des phénomènes migratoires, c'est-à-dire à des variations locales de la concentration en particules (sédimentation, clarification), tandis que les variations observées sur toute la hauteur de l'échantillon sont dues à des variations de taille des particules, donnant lieu à une instabilité physico-chimique (floculation, coagulation) [Mengual *et al.* (1999) ; Durand (2003) ; Lemarchand (2003) ; Buron *et al.* (2004) ; Azema (2006)].

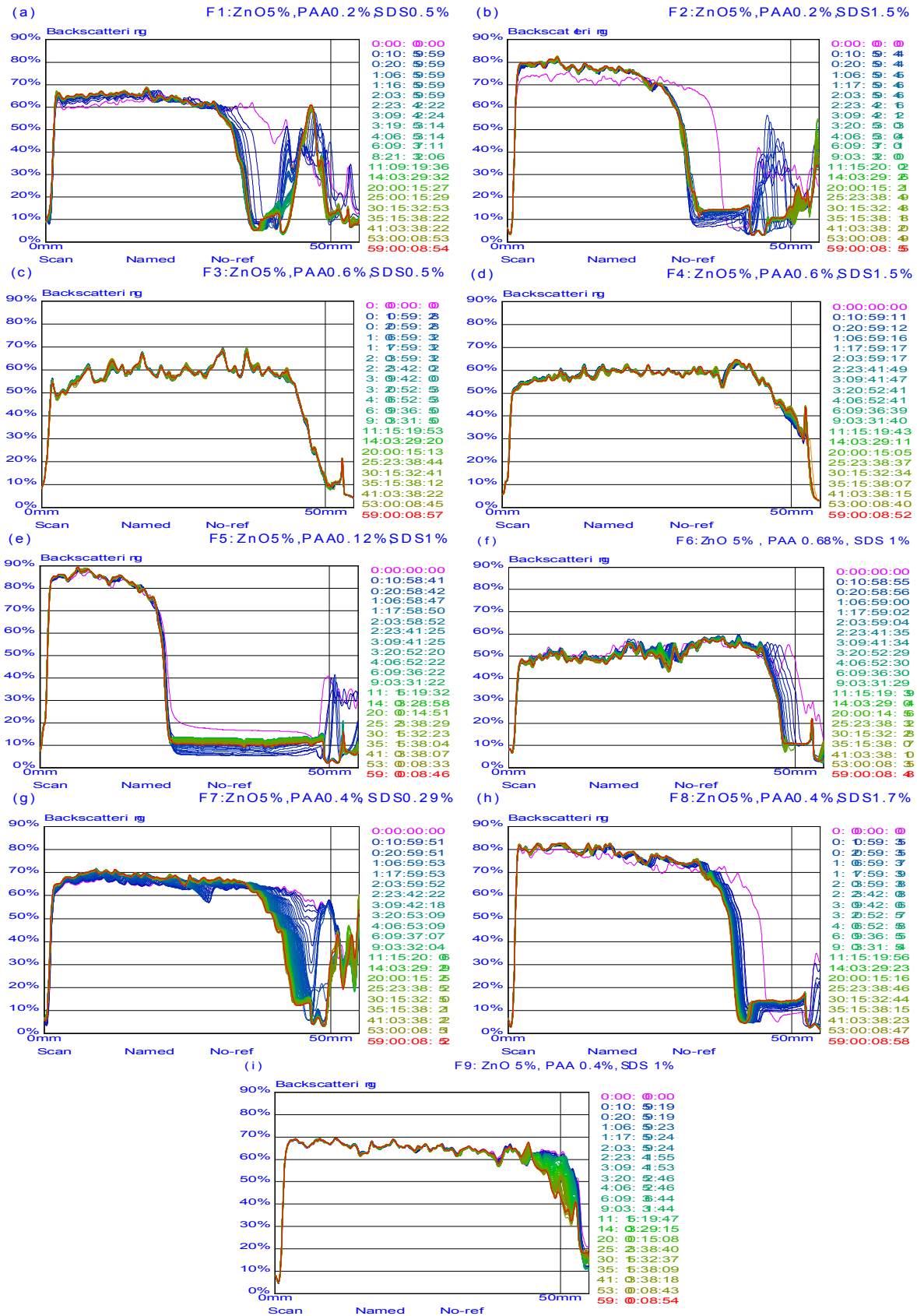


Figure VI.18 : (a) à (i) Profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, réalisés au moyen du Turbiscan ags, pour les différentes formules.

Ces profils permettent de visualiser les variations temporelles du flux lumineux sur toute la hauteur de l'échantillon et de détecter les instabilités naissantes au cours du temps.

Pour les formules F3, F4 et F9 (figures VI.18(c), (d) et (i)), le profil de rétrodiffusion reste uniforme et invariant dans le temps sur l'ensemble de la hauteur de l'échantillon. Ces formules, contenant 0,4 et 0,6% en PAA, demeurent donc stables et macroscopiquement homogènes sur toute la durée d'analyse. Leur homogénéité n'est, d'ailleurs, pas affectée par les variations de taille des particules observées, précédemment, sur les courbes granulométriques. Cela peut prédire la stabilité, à long terme, de ces formules.

Pour les formules F1, F2, F5 et F8 (figures VI.18(a), (b), (e), et (h)), nous observons des variations locales liées à des phénomènes migratoires. Le flux lumineux rétrodiffusé augmente en bas de l'échantillon et décroît en sa partie supérieure. L'augmentation de la rétrodiffusion, en bas de l'échantillon, correspond à une augmentation de la concentration, pour une taille donnée de particules, à ce niveau (sédimentation). Cela est justifié par leurs distributions granulométriques qui ont montré des évolutions de la taille des particules, relativement négligeables.

Pour les formules F6 et F7, nous observons une diminution du flux lumineux de rétrodiffusion dans le temps et sur toute la hauteur de l'échantillon, correspondant à une augmentation de la taille des particules, à concentration donnée. La dépendance de la rétrodiffusion avec le temps est liée aux changements se produisant dans la structure interne de ces formules ; formation de floccs et d'agrégats par floculation-coagulation, dus aux forces d'interaction entre particules (forces de Van der Waals) suivie de sédimentation. La déstabilisation de ces deux formules a été signalée, précédemment, avec le granulomètre laser.

Afin d'avoir une vision plus précise de l'évolution des phénomènes de déstabilisation, des comparaisons de profils ont été faites, à deux semaines d'intervalle, pour chaque formule. Les résultats sont illustrés par les figures VI.19(a) à (i).

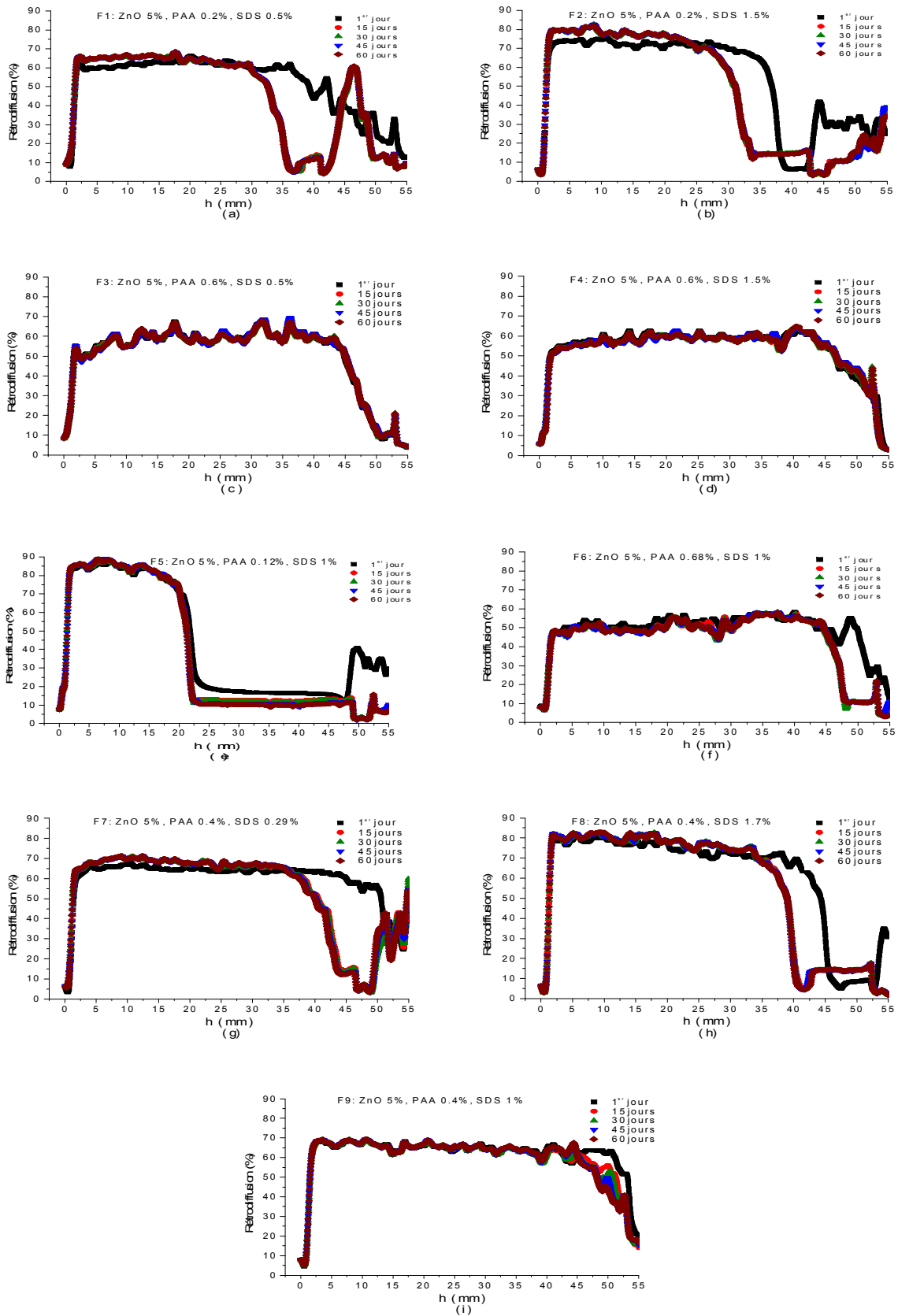


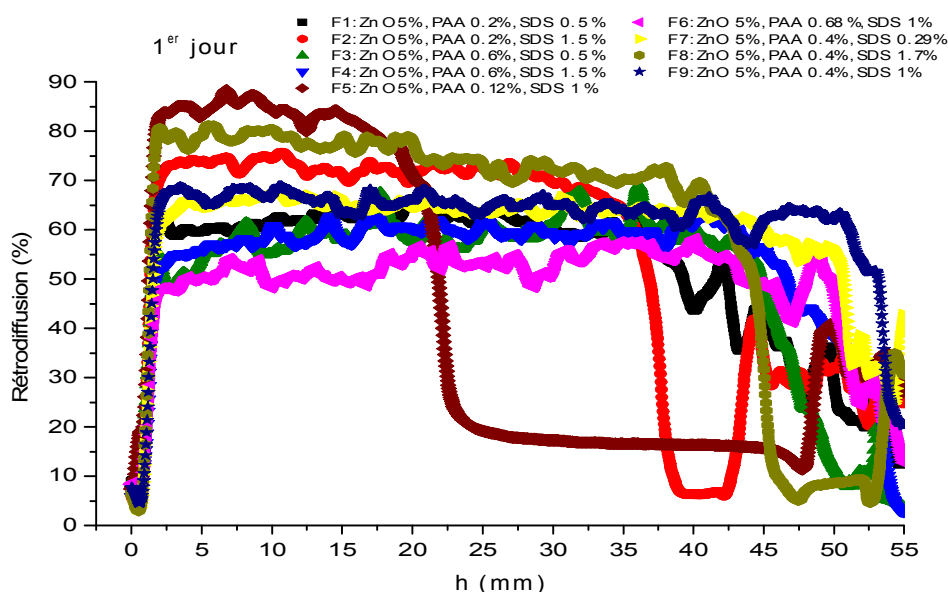
Figure VI.19 : (a) à (i) Evolution des phénomènes de déstabilisation au cours du temps, à deux semaines d'intervalle, pour les différentes formules.

Nous constatons que les profils de rétrodiffusion des formules F3 et F4 restent pratiquement inchangés sur toute la durée d'analyse. Notons que pour F9, une légère clarification, en haut du tube, est observée, mais sans qu'il y ait de sédimentation. Cela peut prédire la stabilité, à long terme, de ces trois formules.

Par contre, les formules F1, F2, F5, F7 (initialement stable) et F8, révèlent une variation continue des profils durant la première quinzaine de jours et sur l'ensemble de la hauteur de l'échantillon. A partir de la deuxième semaine, les profils varient d'une manière non significative, indiquant que les instabilités enregistrées, au sein de ces formules, ont eu lieu durant les deux premières semaines.

L'augmentation de la taille des particules pour la formule F6, induite par les phénomènes de déstabilisation (floculation, coagulation), est facilement identifiée, car elle provoque une diminution de la rétrodiffusion sur toute la hauteur de l'échantillon (figure VI.19(f)). Au-delà de la deuxième semaine, les profils deviennent reproductibles. La reproductibilité de ces profils n'est, de plus, pas affectée par le décalage des courbes granulométriques, vers les grandes tailles, pour cette formule (figure VI.16(c)).

Une comparaison des profils des différentes formules a été établie (figure VI.20), pour étudier l'influence de la taille des particules sur la rétrodiffusion (donc sur les phénomènes de déstabilisation observés pour la majorité des formules) et pour comprendre l'effet de la teneur en additifs sur ces phénomènes.



**Figure VI.20 :** Comparisons des profils de rétrodiffusion des différentes formules.

Les formules F1, F2, F5 et F8 présentent des variations locales du flux lumineux rétrodiffusé, diminution en haut et augmentation en bas de l'échantillon, dès le début de l'analyse, signifiant une manifestation rapide des instabilités au sein de ces formules. Ces variations sont plus significatives pour F5 qui présente le niveau de rétrodiffusion le plus important, en bas du tube, indiquant une sédimentation plus accentuée pour cette formule, qui diminue ensuite de F8 à F1 en passant par F2. La sédimentation de ces formules est directement liée à leurs premières distributions granulométriques (figure VI.15). Plus la dimension particulaire est grande, plus la vitesse de sédimentation est rapide.

Les formules F3, F4, F6, F7 et F9 présentent des profils uniformes sur toute la hauteur de l'échantillon avec des flux lumineux rétrodiffusés relativement faibles, montrant, qu'au début de l'analyse, ces formules sont fortement dispersées (stables) contrairement aux premières (F1, F2, F5 et F8). De même, pour l'ensemble de ces formules, les valeurs du flux lumineux rétrodiffusé sont en bonne corrélation avec les distributions de taille des particules (figure VI.15).

Le polymère a un effet prépondérant sur la rétrodiffusion de nos suspensions. La comparaison de F1 et F3, F2 et F4, et des trois formules F5, F6 et F9, montre qu'à teneur identique en SDS, l'augmentation de celle du PAA fait diminuer le flux lumineux rétrodiffusé ; formation de sédiment de moins en moins importante avec l'augmentation de la teneur en polymère : les formules deviennent donc de plus en plus stables.

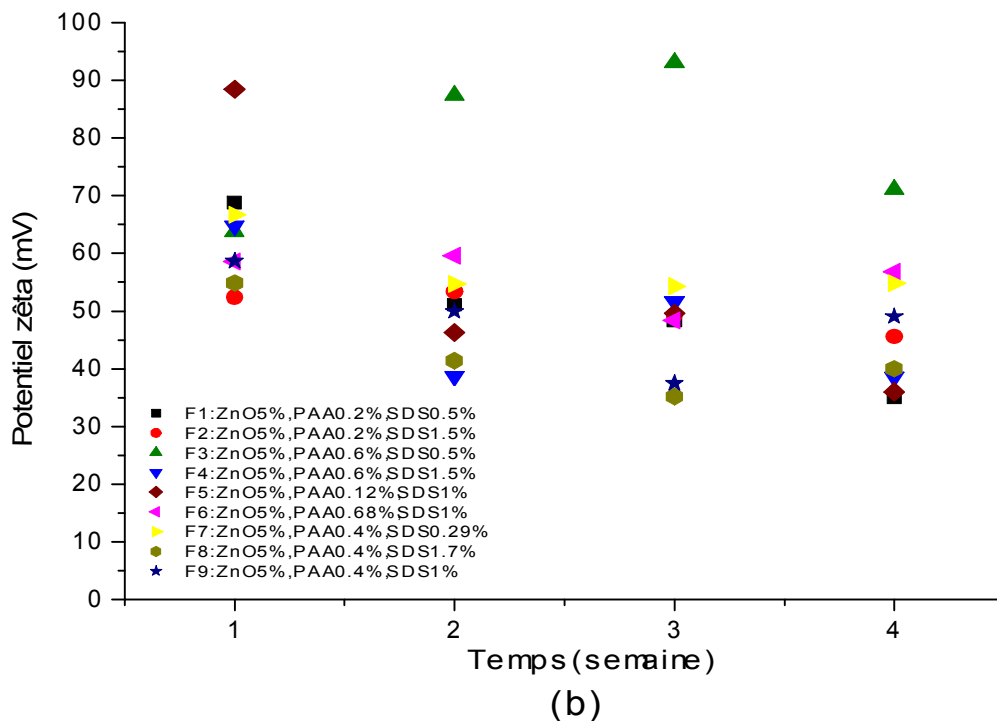
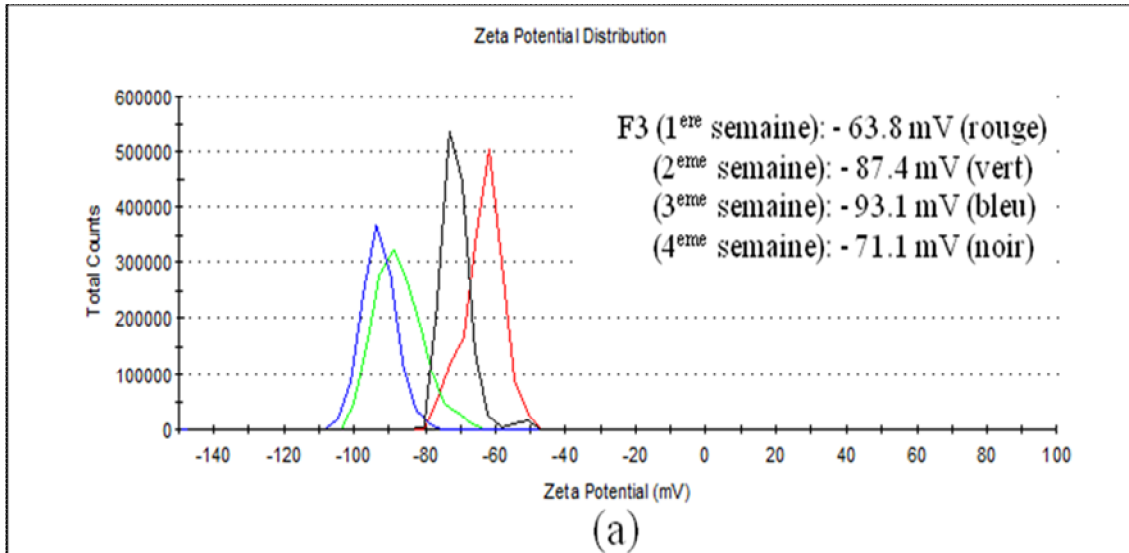
Par contre, à teneur identique en polymère, les suspensions contenant de plus fortes proportions en tensioactif présentent les plus grands flux lumineux de rétrodiffusion : elles sont moins stables (F1 comparée à F2, F3 à F4 et les formules F7, F9 et F8), traduisant ainsi l'interaction polymère/agent de surface qui diminue la viscosité, entraînant une déstabilisation physique rapide de la suspension, signalée précédemment par l'étude rhéologique (figures VI.11 et VI.12). On saisit ici l'attention qu'il faut accorder aux différents rôles joués par tous les ingrédients utilisés et aux niveaux de concentrations de ces derniers.

La diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, vient compléter les investigations rhéologique et granulométrique. Les formules contenant de plus fortes proportions en polymère, présentent des particules de petites tailles, sont plus visqueuses et plus stables.

### VI.3.5. Mesures de potentiel zêta ( $\zeta$ )

Pour compléter les études antérieures et pour mieux caractériser les interactions interparticulaires, des mesures de potentiel zêta ont été réalisées pendant les quatre premières semaines de stockage.

Les résultats expérimentaux sont donnés par la figure VI.21.



**Figure VI.21 :** (a) Distributions du potentiel zêta pour la formule F3, (b) évolution du potentiel zêta, dans le temps, pour les différentes formules (résultats en valeur absolue).

Nous considérons habituellement qu'une suspension est stable lorsque son potentiel zêta est supérieur ou égal à 30 mV en valeur absolue. La stabilité est jugée très bonne lorsque le potentiel zêta est supérieur à 60 mV.

Le potentiel zêta est fortement négatif pour la majorité de nos formules et varie entre 35 et 95 mV, en valeur absolue, correspondant à une zone de stabilité. Il a été déjà montré que le pH de nos formules reste pratiquement inchangé, variant entre 8 et 9, ce qui leur permet de rester dans cette zone de stabilité : l'ajout d'acide polyacrylique, dans nos formules, devrait apporter des charges positives, mais celles-ci sont neutralisées par l'hydroxyde de sodium et le pH augmente. Quand le point isoélectrique est atteint, la suspension se trouve dans son état le plus instable. Un ajout supplémentaire de base (pH aux alentours de 8) ramène la suspension dans une deuxième zone de stabilité.

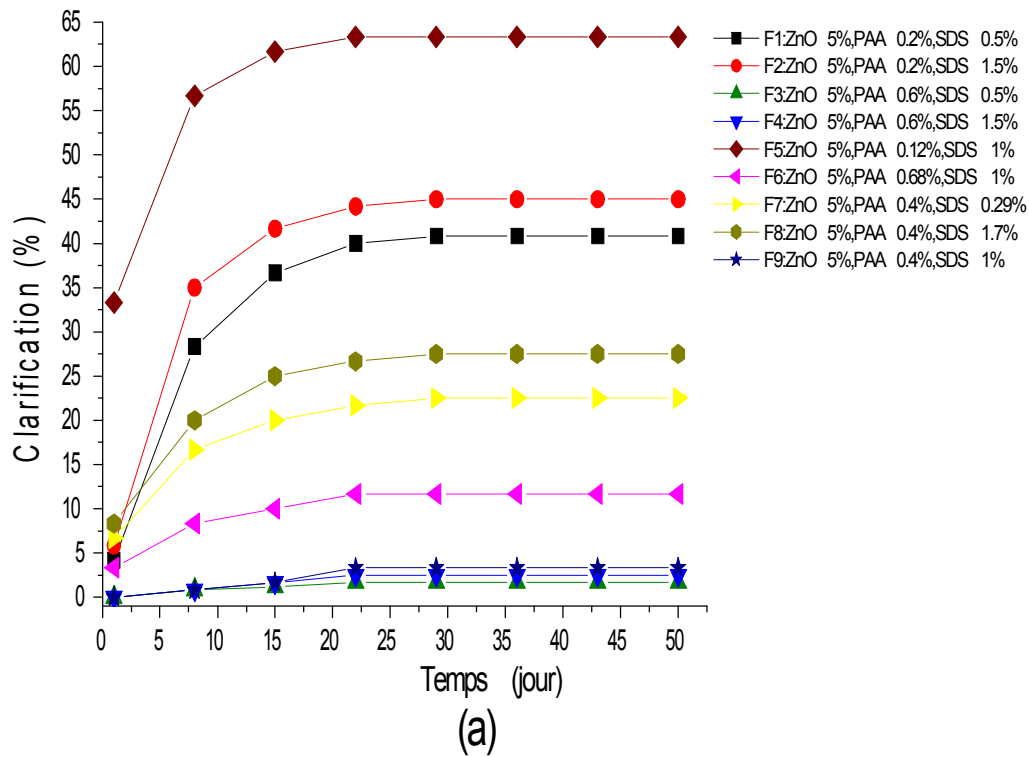
La formule F3 présente les valeurs les plus élevées du potentiel zêta qui varie de 63,8 à 93,1 mV en valeur absolue. Cela indique que les forces de répulsion prédominent ; les particules se repoussent [Le Hir (2001)], ce qui confirme, une fois de plus, la stabilité remarquable de cette formule comparée aux autres.

### **VI.3.6. Sédimentation/Clarification**

Toute suspension a une tendance plus au moins nette à sédimenter. L'allure cinétique du phénomène de sédimentation (ou clarification) est différente suivant la concentration de la suspension. La sédimentation (ou clarification), en fonction du temps, est une relation linéaire pour les suspensions diluées, mais elle ne le serait plus pour les suspensions concentrées : dans ce cas, le phénomène est tout d'abord rapide et ralentit fortement ensuite. La courbe de sédimentation (ou clarification) en fonction du temps a une allure exponentielle.

Nous avons déduit la vitesse de clarification de la variation au cours du temps du taux de clarification défini par le rapport « hauteur de la phase transparente/hauteur totale ».

L'évolution du taux de clarification au cours du temps est présentée sur la figure VI.22.



(b)

**Figure VI.22 :** (a) Evolution du taux de clarification des différentes formules au cours du temps, (b) Image montrant l'aspect physique de la suspension de base (5% de ZnO) et des différentes formules après 8 semaines de stockage.

Seules les formules, F3, F4 et F9, contenant des teneurs en polymère 0,4 et 0,6%, ont résisté à la sédimentation.

Le comportement de la formule F6 (0,68% PAA et 1% SDS) s'écarte, une fois de plus, de celui des mélanges contenant 0,6% de PAA (F3 et F4) et 1% de SDS (F9). Nous avons observé pour cette formule, la formation d'une couche superficielle de phase continue, contenant quelques floccs en suspension et d'autres qui collent au niveau des parois.

La déstabilisation des formules, F1, F2, F5, F6, F7 et F8, est initialement rapide, durant les deux premières semaines de stockage, ralentit fortement ensuite. Les premières mesures indiquent que la formule F5 a sédimenté dès le début du test, avec un taux de clarification de 33%.

L'image présentant l'aspect physique des formules, après huit semaines de stockage, montre clairement que la suspension de base (5% de ZnO) n'a pas résisté à la sédimentation (figure VI.22 (b)).

Les résultats de ce test sont en parfait accord avec ceux de l'analyse au Turbiscan ags.

#### **VI.4. Conclusion**

Le contrôle de la stabilité à long terme d'une suspension pharmaceutique contenant 5% en poids de principe actif (ZnO), additionnée de polyacrylate de sodium et de dodécylsulfate de sodium, est l'objectif principal de ce chapitre. Nous nous sommes, particulièrement, intéressés à l'évaluation des facteurs qui influent sur la stabilité de cette suspension. Les méthodes d'évaluation de la stabilité reposent essentiellement sur des mesures échelonnées dans le temps : rhéologiques, tailles de particules, diffusion de la lumière, potentiel zêta, pH ainsi que la vitesse de sédimentation.

Toutes les formules présentent de fortes propriétés élastiques pour des déformations inférieures à 10% ( $G' > G''$  et  $\tan \delta < 1$ , particules associées). Au-delà de cette déformation critique, un passage progressif d'un comportement élastique à un comportement visqueux a été enregistré. La transition d'un état élastique à un état visqueux (qui indique le début de l'étalement de la formule), en appliquant de faibles déformations, est une caractéristique intéressante et souhaitable pour nos formules car cela peut prédire la facilité de l'étalement de la formule sur la peau.

Toutes les formules montrent un comportement *rhéofluidifiant*, une propriété recherchée pour les suspensions pharmaceutiques : une agitation du flacon permet de faire chuter significativement la viscosité et le produit s'écoule du flacon.

Le polymère a un effet dominant sur le comportement rhéologique des suspensions. Une augmentation de la teneur en PAA fait augmenter la viscosité. L'augmentation de la viscosité avec la réduction de la taille des particules semble bien confirmée par nos résultats expérimentaux.

Nous avons traité l'évolution du comportement d'écoulement de nos suspensions en fonction de leur âge. Les suspensions contenant 0,4 et 0,6% en PAA, montrent une reproductibilité remarquable des rhéogrammes durant la durée de l'expérimentation.

La diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, vient compléter les investigations rhéologique et granulométrique. Les formules contenant de plus fortes proportions en polymère apparaissent plus stables.

En conclusion, les formules préparées avec des proportions plus élevées en polymère (0,4 et 0,6% en poids) contiennent des particules plus petites, sont plus visqueuses et restent stables et macroscopiquement homogènes. En outre, leur homogénéité n'est pas affectée par les changements de taille des particules, observés par diffraction laser. Les mesures du pH, du potentiel zêta ainsi que des tests de sédimentation confirment la stabilité de ces formules.

## **CHAPITRE VII**

### **EFFETS DU SACCHAROSE SUR L'EMULSIFICATION DU TRIGLYCERIDE DE L'ACIDE CAPRYLIQUE AVEC LE MONOLAURATE DE DECAGLYCEROL**

## VII.1. Introduction

Dans cette deuxième partie de notre travail expérimental, nous avons étudié la stabilité physico-chimique d'une émulsion Huile/Eau, très consistante (teneur en huile : 80%). Il s'agit d'une formulation modèle de crème cosmétique (pour application cutanée) élaborée à partir d'ingrédients entièrement d'origine végétale.

Les huiles végétales sont des triglycérides (triesters du glycérol et d'acides gras) largement utilisés non seulement dans le domaine agroalimentaire, mais aussi dans les cosmétiques et produits pharmaceutiques. Les huiles végétales sont facilement métabolisées (hydrolyse enzymatique), gardent la peau lisse et stimulent la formation du film protecteur de l'épiderme.

A noter que la cosmétologie naturelle refuse systématiquement l'utilisation des huiles minérales (ex. paraffines). Notons également que les huiles végétales sont biodégradables contrairement aux huiles de silicone qui sont agréables au toucher mais non écologiques.

Notre choix s'est porté sur le triglycéride de l'acide caprylique (caprylic acid triglyceride), qui est le triester du glycérol et de l'acide caprylique ( $C_8H_{16}O_2$ ) pour ses caractéristiques hydratantes. Sa structure est donnée par la figure VII.1(a). Le Myritol 318 (fournisseur Cognis, France) est une substance peu polaire, légèrement jaunâtre et inodore. Quelques-unes de ses propriétés sont données dans le tableau VII.1.

**Tableau VII.1 :** Propriétés du triglycéride de l'acide caprylique (Myritol 318) à 20 °C.

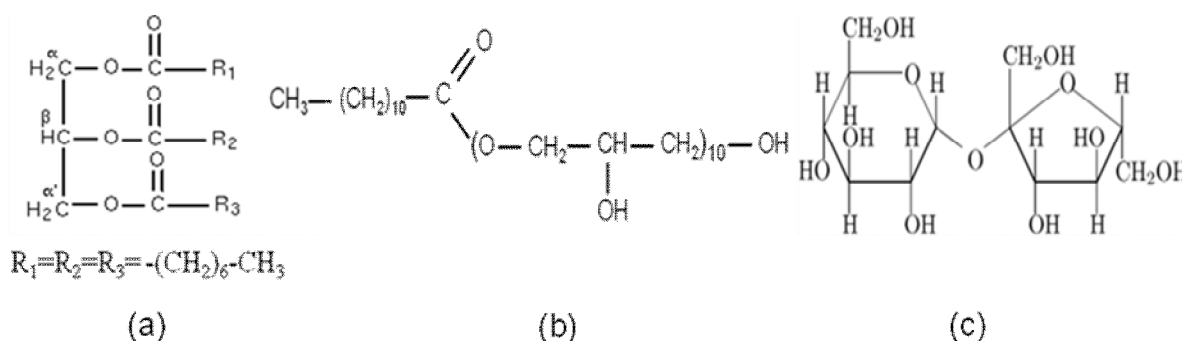
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosité (mPa.s)	Indice de réfraction	Valeur d'étalement (mm <sup>2</sup> /min)	Indice d'acide (mg COOH/g)
0.945-0.949	27-33	1,448-1,450	55	0,1

Une phase huileuse et une phase aqueuse seront mélangées. La teneur en phase dispersée (80% d'huile) étant élevée, la formation d'un film protecteur à l'interface gouttelettes-phase continue devient le facteur prépondérant de stabilisation. C'est parmi les tensioactifs non ioniques que l'on trouve le plus facilement des produits entièrement d'origine végétale et totalement biodégradables. Notre choix s'est porté sur un tensioactif non-ionique, de la famille des esters de polyglycérol et d'acides gras (polyglycerol fatty acid esters notés PGFA). Les esters de polyglycérol trouvent leurs principales applications dans les domaines alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [Saad (1975) ; Hemker (1981) ; Nielloud et Marti-Mestres (2000) ; Motohiro *et al.* (2004) ; Murakami *et al.* (2005) ; Katagi *et al.* (2007) ; Yin *et*

al. (2008)]. Les principales caractéristiques de ce type de tensioactifs ont été citées précédemment (chapitre II).

Après des essais préliminaires réalisés sur différents tensioactifs, et vues les applications diverses de l'acide laurique ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ ) et de ses dérivés dans le domaine cosmétique, notre choix s'est porté sur un PGFA à base de cet acide gras : le monolaurate de décaglycérol (decaglycerol monolaurate, noté DGML) avec un nombre moyen de motifs glycérol égal à 10 (figure VII.1(b)).

Le saccharose (figure VII.1(c)) est utilisé comme agent viscosifiant (gélifiant) dans nos formules.



**Figure VII.1** : Structures chimiques : (a) triglycéride de l'acide caprylique, (b) monolaurate de décaglycérol (DGML) et (c) saccharose (Suc).

Le travail consiste à déterminer les proportions des différents ingrédients qui permettent d'optimiser la stabilité de notre formule. Cette stabilité sera évaluée par des mesures échelonnées dans le temps.

## VII.2. Préparation des émulsions / Démarche et méthodologie

Des tensioactifs, de la famille des PGFA, nous ont été gracieusement fournis par la Société Rossow Cosmétiques (Paris), à savoir : le monolaurate de décaglycérol (S-Face L-1001), le monomyristate de décaglycérol (S-Face M-1001) et le monostéarate de décaglycérol (S-Face S-1001P).

Les caractéristiques propres à chaque tensioactif ainsi que leurs domaines d'application sont mentionnés dans le tableau VII.2.

**Tableau VII.2** : Caractéristiques physiques des PGFA et leurs domaines d'application.

Tensioactif	Caractéristiques			Applications
	Aspect	HLB	Ind. Sap. (mgKOH/g)	
Monolaurate de décaglycérol (DGML) (S-Face L-1001)	Liquide visqueux jaune pâle Faible odeur	15	63 à 83	Crèmes, laits, aérosols (pulvérisations) Solubilisant d'huiles et huiles essentielles
Monomyristate de décaglycérol (DGMM) (S-Face M-1001)	Liquide visqueux jaune pâle Faible odeur	14,5	50 à 70	Participe aux propriétés émollientes et humectantes des émulsions
Monostéarate de décaglycérol (DGMS) (S-Face S-1001P)	Solide jaune pale Faible odeur	14,1	55 à 65	Crèmes et laits

Nous devrions choisir un tensioactif, parmi ces trois PGFA, qui permettrait de contrôler la métastabilité de l'émulsion et d'adapter ses propriétés (finesse, écoulement, étalement ...) aux demandes de l'application. Pour cela, nous avons réalisé des formulations-tests de différentes compositions, avec les trois tensioactifs. Nous allons traiter, dans les prochains paragraphes, les données se rapportant au système de composition : 80% Myritol 318/8% PGFA/5% Saccharose/7% H<sub>2</sub>O, et qui nous semblent satisfaisantes.

L'émulsification a été réalisée dans une cuve cylindrique à double paroi, munie de quatre chicanes, agitée en utilisant une turbine de Rushton (figure VII.2).

**Figure VII.2** : Dispositif expérimental utilisé :  
Cuve cylindrique à double paroi, munie  
de quatre chicanes, agitée avec une turbine  
de Rushton.

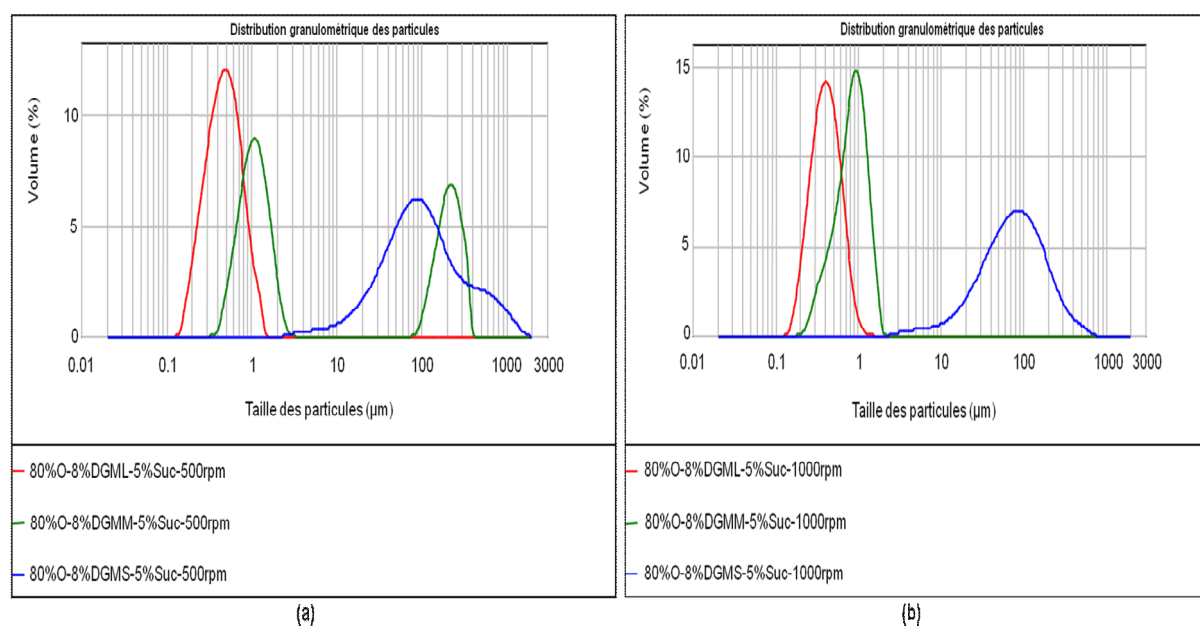


Nos émulsions concentrées ont été obtenues, à 25 °C, par incorporation lente de la phase dispersée (l'huile triglycéride ; le Myritol 318) dans le milieu dispersant (solution aqueuse de tensioactif-saccharose) avec agitation mécanique à 500 rpm (tours par minute). Le débit a été réglé de manière que le temps d'introduction de la quantité d'huile nécessaire pour 500 g de préparation soit de 10 minutes.

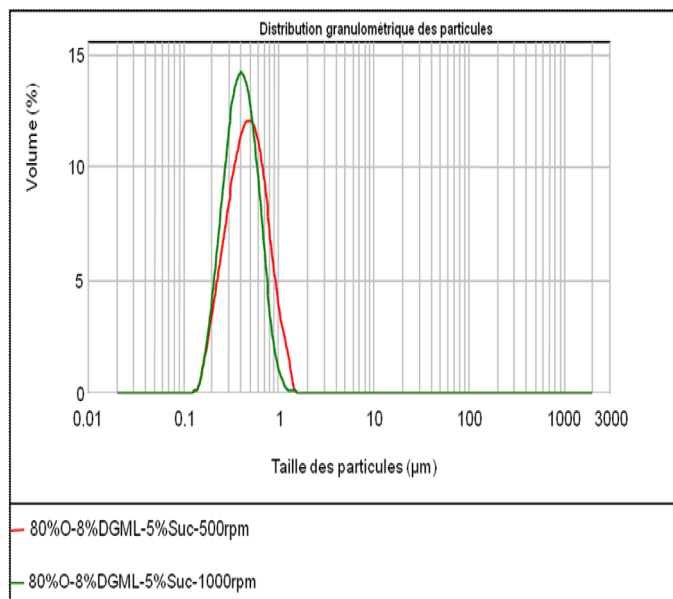
La fabrication de nos émulsions est particulièrement délicate car le système présente une rhéologie très évolutive : au départ, le système est moyennement visqueux, puis il devient fortement *pseudo-plastique* (très visqueux) au fur et à mesure de l'introduction de la phase huileuse.

Rappelons que la turbine de Rushton que nous avons utilisée est un mobile qui développe un écoulement mixte, entre le type axial et le type radial. Cependant, dans le cas de nos émulsions consistantes, nous avons observé une zone morte, à la surface de la cuve, vers la fin de l'émulsification. L'augmentation de la vitesse d'agitation s'impose, c'est ainsi que nous avons réalisé une deuxième série de formules en agitant le système à 1000 rpm.

La comparaison des courbes granulométriques des formules préparées avec les différents tensioactifs, à 500 rpm et à 1000 rpm, est donnée par la figure VII.3. La figure VII.4 montre une comparaison des distributions de taille des gouttes pour les émulsions préparées avec le DGML, à différentes vitesses d'agitation.



**Figure VII.3 :** Distribution de taille des gouttes des émulsions préparées avec les trois tensioactifs : (a) 500 rpm et (b) 1000 rpm.



**Figure VII.4 :** Effet de la vitesse d'agitation sur les distributions de taille des gouttes pour les émulsions préparées avec le DGML.

Nous remarquons que les émulsions préparées avec le DGML sont plus fines que celles renfermant du DGMM ou du DGMS. Pour un même tensioactif, la granulométrie des formules diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

Le DGML forme des émulsions de 0,5 µm de taille de gouttes avec les deux vitesses d'agitation. Pour le DGMM, le diamètre des gouttes de l'émulsion formulée à 1000 rpm est de l'ordre du micromètre. Tandis que celle préparée à 500 rpm présente deux populations de particules : une première aux environs de 1 µm et une seconde au-delà de 100 µm (séparation d'une quantité d'huile). Les émulsions formulées avec le DGMS sont plutôt des émulsions grossières avec séparation d'une quantité d'huile également.

De manière générale, l'émulsion présentant les plus fines gouttelettes résistera mieux, à la longue, aux phénomènes de dégradation. C'est ainsi que notre choix de tensioactif et de vitesse d'agitation, s'est porté sur le monolaurate de décaglycérol (DGML) et sur la vitesse de 1000 rpm.

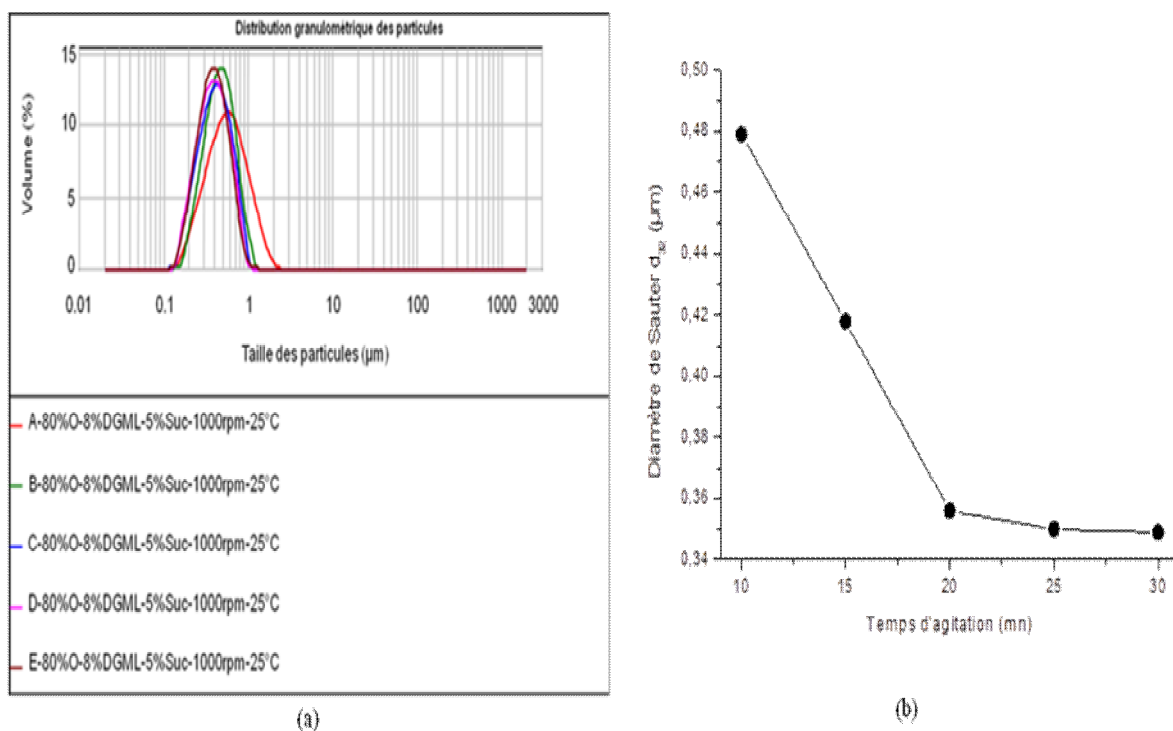
Lors de la mise en œuvre d'une formulation, le résultat recherché découle d'un compromis entre la stabilité à long terme, les propriétés exigées par l'application et l'aspect énergétique (la maîtrise de l'énergie fournie au système). Il s'agit ainsi de formuler l'émulsion la plus fine possible, donc la plus stable (sans perdre de vue qu'une consistance trop élevée rendra son

utilisation difficile), tout en réduisant la consommation énergétique, directement proportionnelle à la durée et à la vitesse d'agitation.

Des travaux antérieurs consacrés à l'étude de l'influence du temps d'agitation sur la granulométrie des émulsions, ont conclu que la taille moyenne des gouttes décroît en fonction de la durée d'agitation et se stabilise au-delà d'une durée optimale. Dans les premières secondes de l'émulsification, le diamètre moyen diminue très rapidement puis atteint lentement une valeur limite [Yuh-Fun et Chung Hsu (1996) ; Kotoulas et Kiparissides (2006) ; Leal-Calderon *et al.* (2007)].

Pour estimer la durée d'agitation nécessaire, des prises d'échantillons ont été faites à différents stades de l'émulsification : un premier prélèvement réalisé à la fin du versement de la phase huileuse ; c'est-à-dire après 10 minutes d'agitation (prélèvement (A)) et d'autres après chaque intervalle de 5 minutes d'agitation supplémentaire (prélèvements (B) après 15 min, (C) après 20 min, (D) après 25 min et (E) après 30 min d'agitation).

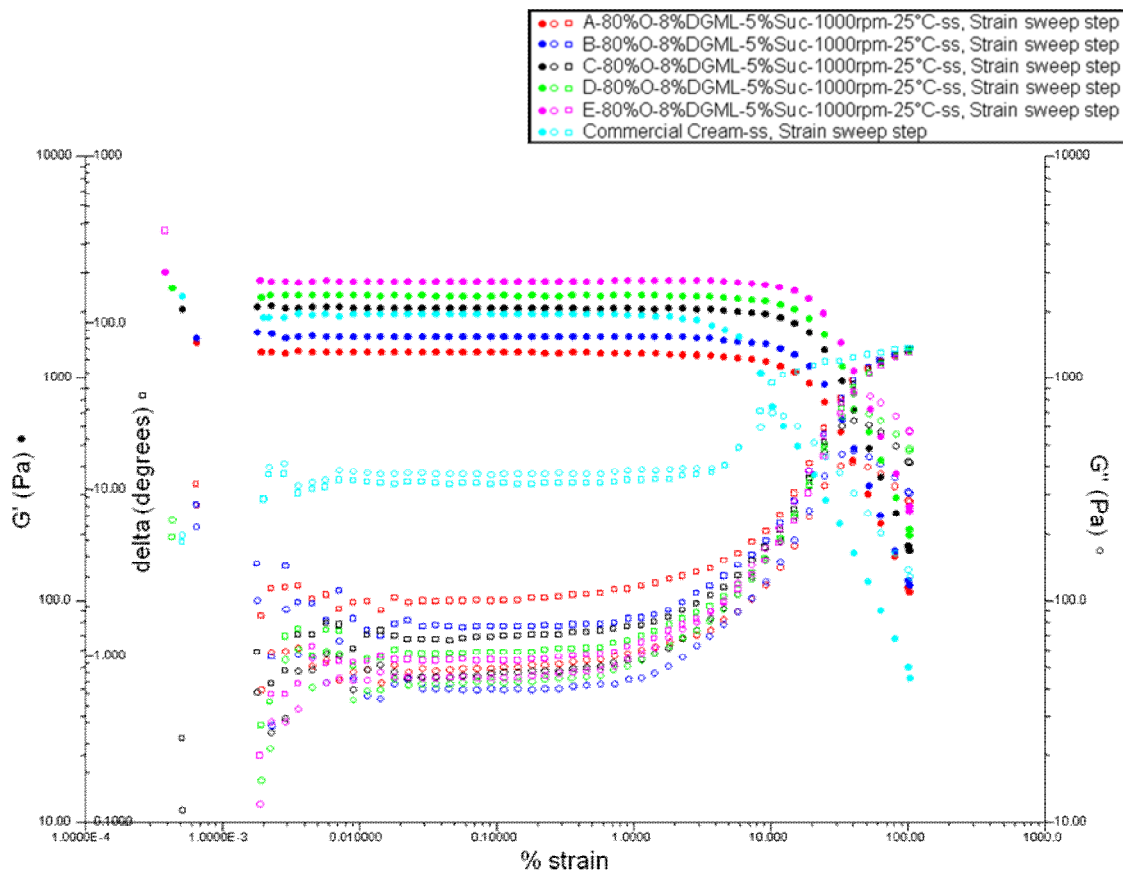
Les figures VII.5(a) et (b) montrent l'effet du temps d'agitation sur les courbes granulométriques, donnant les variations de taille des gouttes entre deux prélèvements successifs, et sur le diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ) respectivement.



**Figure VII.5 :** Effet du temps d'agitation (A (10 min), B (15 min), C (20 min), D (25 min) et E (30 min)) sur : (a) les distributions granulométriques, (b) le diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ).

Nous remarquons qu'en premier lieu la taille des particules diminue lorsque la durée d'agitation augmente. Au-delà du prélèvement (C), les courbes granulométriques restent pratiquement inchangées ; les distributions de taille des gouttes des prélèvements (C), (D) et (E) sont presque identiques ( $d_{32} \approx 0,35 \mu\text{m}$ ).

Nous avons également étudié le comportement rhéologique de notre formule, durant le processus d'émulsification. Pour cela, nous avons réalisé un balayage en déformation (*strain sweep*) pour les différentes prises d'échantillons. Les profils, donnant la variation des propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et l'angle de phase  $\delta$  ( $\tan \delta = G''/G'$ )) en fonction du taux de déformation appliqué, sont montrés sur la figure VII.6.



**Figure VII.6 :** Profils du balayage en déformation des prises d'échantillons, réalisées à différents stades de l'émulsification, (A (10 min), B (15 min), C (20 min), D (25 min) et E (30 min)) : comparaison des propriétés viscoélastiques de notre formule à celles d'une crème commerciale.

Dans le domaine de viscoélasticité linéaire (pour les faibles déformations, au voisinage du repos), notre formule montre des valeurs élevées du module élastique ( $G'$ ) comparées à celles du module visqueux ( $G''$ ) (comportement élastique prédominant). Nous constatons que  $G'$

augmente avec la durée d'émulsification, tandis que  $G''$  et l'angle de phase  $\delta$  varient en sens inverse.

La comparaison des propriétés viscoélastiques linéaires de notre formule (émulsion : 80%O-8%DGMF-5%Suc) à celles d'une crème cosmétique, commerciale, un essai réalisé à part, montre que la réponse élastique de la crème commerciale est pratiquement la même que celle du prélèvement (C). Nous supposons donc que notre formule, aux stades (D) et (E), est trop consistante donc non compatible avec l'application envisagée.

En prenant en considération ces données granulométriques et rhéologiques, nous avons opté pour une durée d'agitation de 20 minutes ; nous arrêtons donc le processus d'émulsification 10 minutes après la fin du versement de l'huile pour minimiser la consommation d'énergie.

Le comportement rhéologique d'un système est étroitement lié à sa composition. Le saccharose qui joue le rôle d'agent viscosifiant dans notre formule, a été utilisé à 5% massique. La figure VII.6 montre clairement que le point de croisement des modules dynamiques (équilibre des comportements élastique et visqueux) de notre formule se produit à des taux de déformation trop élevés (aux environs de 30% de déformation) contrairement à la crème commerciale qui présente un comportement visqueux prédominant au bout de 10% de déformation seulement. Ce passage d'un état élastique à un état visqueux, par application de faibles déformations, est une caractéristique recherchée pour notre formule car cela caractérise la facilité de son étalement sur la peau. Nous supposons donc que 5% en poids de saccharose constitue une valeur quelque peu excessive, d'où la nécessité de baisser cette teneur.

Un autre problème que nous avons rencontré est l'incorporation d'air dans notre formule. Ce qui fait penser que le tensioactif a été utilisé avec excès dans la formule-test, et vue la consistance de cette dernière, ces inclusions d'air sont difficiles à évacuer.

En tenant compte de toutes ces remarques et considérations, nous avons cherché à situer les zones de concentrations les plus judicieuses pour l'obtention de systèmes présentant les caractéristiques optimales. Pour ce faire, nous avons choisi de faire varier la composition des deux ingrédients (DGML et saccharose) de manière à ce que la matrice d'expérimentation conduise à des formules de compositions proches de celle testée précédemment (80%O8%DGML-5%Suc). Les niveaux en additifs et la matrice de formulation sont indiqués dans les tableaux VII.3(a) et VII.3(b) respectivement.

**Tableau VII.3(a) : Niveaux en additifs (DGML et saccharose)**

	Niveau inférieur (-1)	Niveau supérieur (+1)
DGML (% massique)	4	10
Saccharose (% massique)	2	7

**Tableau VII.3(b) : Matrice d'expérimentation**

Essai N°	Myritol 318 (%)	DGML (%)	Saccharose (%)
1	80	4	2
2	80	10	2
3	80	4	7
4	80	10	7
5	80	<b>2,757</b>	4,5
6	80	<b>11,242</b>	4,5
7	80	7	<b>0,964</b>
8	80	7	<b>8,035</b>
9	80	7	4,5

Toutes les formules ont été préparées, à 25 °C, avec le même dispositif expérimental que celui utilisé pour la formule-test : le DGML et la solution aqueuse de saccharose ont été mélangés dans les rapports massiques indiqués dans la matrice de formulation. Puis l'huile (Myritol 318) a été ajoutée très lentement sous agitation mécanique à 1000 rpm, pour obtenir une émulsion visqueuse avec 80% de teneur en huile (10 minutes sont nécessaires pour verser 400 g d'huile rentrant dans les 500 g de préparation, suivies de 10 minutes d'agitation supplémentaires pour affiner nos émulsions).

En plus des compositions données par la matrice, et afin d'étudier l'effet stabilisant du saccharose et de mettre en évidence ses capacités gélifiantes, des formules ne comportant pas de saccharose ont été préparées.

Pour une meilleure comparaison des propriétés des formules et afin de mieux cerner les domaines de concentration des additifs (tensioactif et saccharose) où la stabilité physique est optimale, nous avons intégré d'autres compositions intermédiaires, à savoir : (4%DGML ; 4,5%Suc), (7%DGML ; 2%Suc), (7%DGML ; 7%Suc) et (10%DGML ; 4,5%Suc).

### VII.3. Evaluation de la stabilité physique des émulsions

Dans une émulsion, le rôle stabilisant du tensioactif peut s'expliquer par son aptitude à réduire la tension interfaciale, ce qui va faciliter une augmentation de la surface de séparation entre les phases aqueuse et huileuse. En formant un « *film* » (en fait une monocouche si le tensioactif est sous forme monomère) à l'interface autour des gouttelettes dispersées, les tensioactifs vont, en fait, affecter les propriétés des émulsions de diverses manières :

- par leur action directe sur la taille et la distribution granulométrique des particules ;
- par leur influence sur les propriétés rhéologiques du film interfacial ou par leur influence sur la viscosité des phases interne et continue ;
- par leur influence sur l'énergie d'interaction particulaire (répulsion, agrégation).

L'objectif de cette évaluation est de quantifier les teneurs en tensioactif et en agent viscosifiant (DGML et saccharose), permettant d'avoir des propriétés d'usage compatibles avec le domaine d'application.

La stabilité physique de nos émulsions a été évaluée par des mesures échelonnées dans le temps, au moyen de la granulométrie laser et d'une étude par diffusion multiple de la lumière (Turbiscan ags). Une étude complète des propriétés rhéologiques a été réalisée.

#### VII.3.1. Etude rhéologique

L'étude rhéologique de nos formules a consisté en des essais en oscillation et en écoulement (pour comprendre leurs comportements au repos et sous cisaillement), afin d'évaluer les effets stabilisants du tensioactif (DGML) et du saccharose.

La rhéométrie est la principale technique utilisée, selon trois types principaux de mesures :

- en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire ;
- en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité non-linéaire ;
- en régime permanent où la viscosité est mesurée en fonction de taux de cisaillement (courbes d'écoulement « *rhéogrammes* »).

La caractérisation a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre AR2000 (TA Instruments). La géométrie cône/plan a été choisie pour équiper le rhéomètre. Cette géométrie permet d'avoir un gradient de cisaillement uniforme au sein de l'échantillon.

Vu la consistance de nos émulsions, nous avons utilisé une géométrie de 40 mm de diamètre avec un angle de 4° et une tronçature de 119 µm. Une géométrie cône/plan sablée de 60 mm de diamètre, 1° d'angle et de 41 µm de tronçature (la seule géométrie-sablée disponible) a été utilisée pour vérifier le glissement soupçonné dans quelques échantillons.

Les formules sont vigoureusement secouées avant le prélèvement des échantillons. Ces derniers sont alors laissés au repos, sous la géométrie de mesure, pendant 10 minutes avant la mesure afin qu'ils reprennent leur structure.

### VII.3.1.1. Rhéométrie dynamique

Pour étudier la viscoélasticité de nos émulsions trois types d'expériences ont été réalisées en régime dynamique ; balayages en déformation, en fréquence et en fonction du temps.

#### *i) Balayage en déformation (strain sweep)*

Comme mentionné précédemment, ce test permet de définir les deux régimes de la viscoélasticité (les domaines de viscoélasticité linéaire et de viscoélasticité non-linéaire) et d'étudier les comportements viscoélastiques de nos émulsions (détermination des grandeurs dynamiques).

Le domaine linéaire dépend de la fréquence des oscillations et de la température. Nous avons donc fixé ces deux paramètres (1 Hz, 25 °C) et un balayage de 0 à 100% de déformation a été réalisé pour toutes les formules. Pour montrer l'effet des additifs sur les propriétés mesurées, les profils sont classés et comparés à teneurs identiques en saccharose et en DGML.

Les profils donnant la variation de la contrainte enregistrée et des grandeurs viscoélastiques (le module élastique/ou de stockage ( $G'$ ), le module visqueux/ou de perte ( $G''$ ) et l'angle de phase ( $\delta$ )) en fonction du taux de déformation appliquée, sont donnés par les figures VII.7, VII.8 et VII.9. Le reste des comparaisons est donné en annexe B (figures B.1 et B.2).

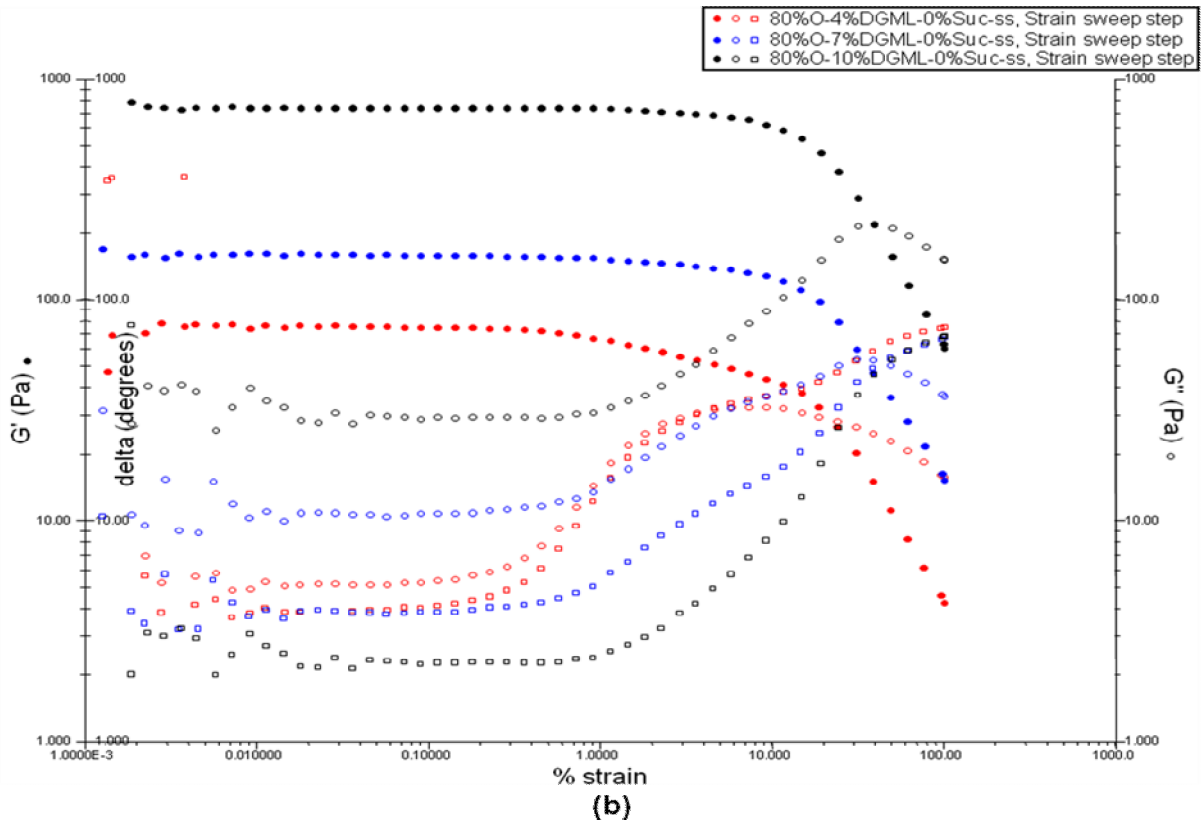
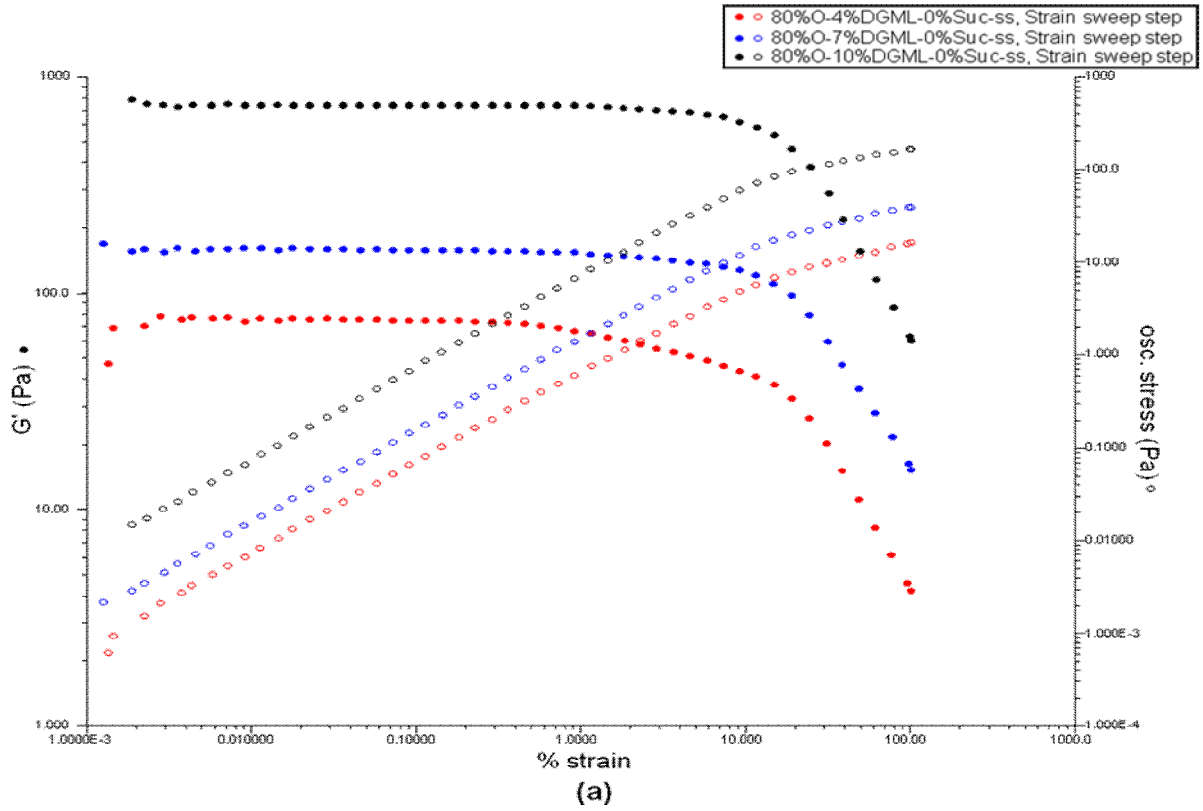


Figure VII.7 : Profils du balayage en déformation (*strain sweep*) des formules sans saccharose (effet du DGML) : (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ).

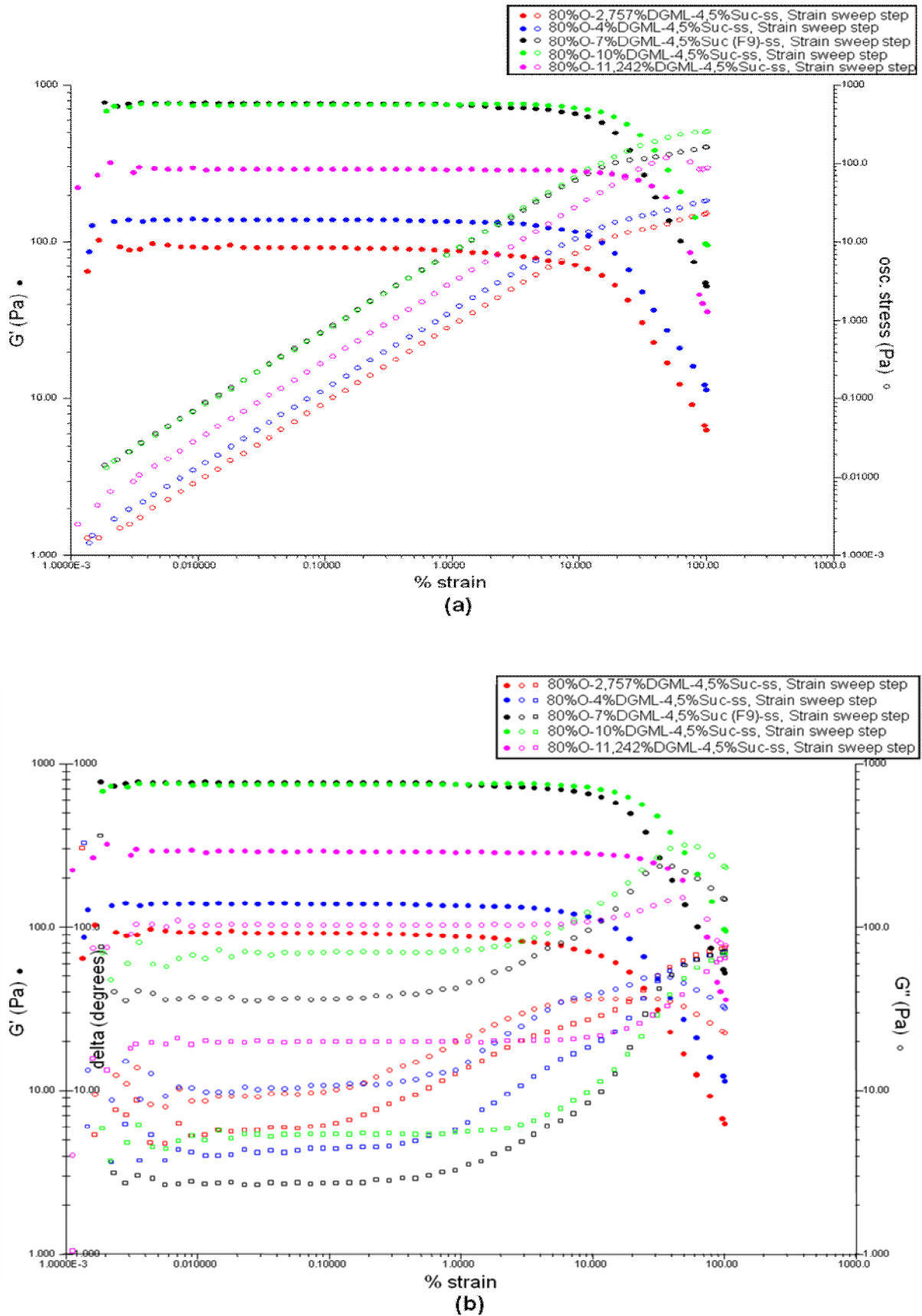


Figure VII.8 : Effet du DGML sur les profils du balayage en déformation (*strain sweep*) : (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ).

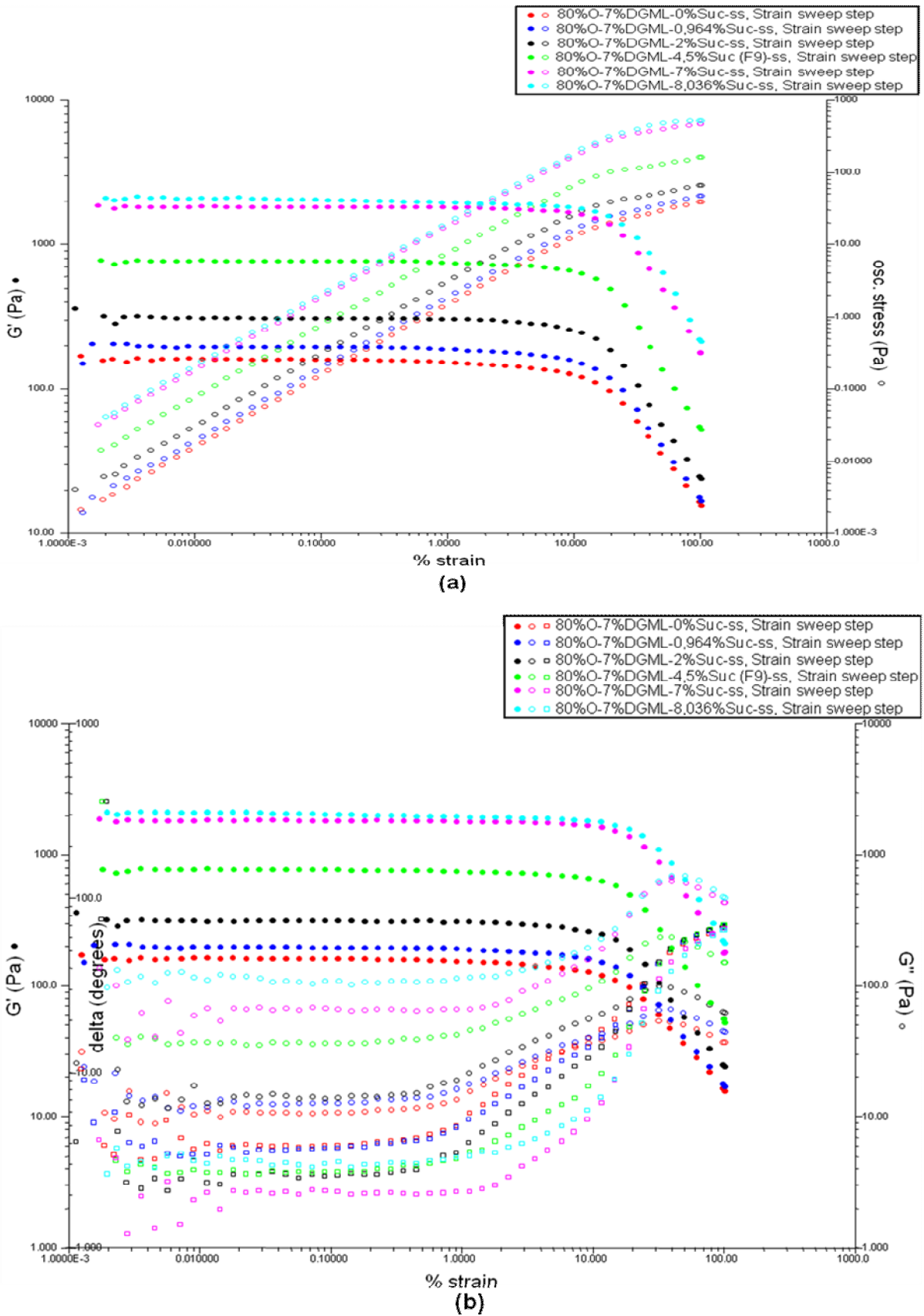
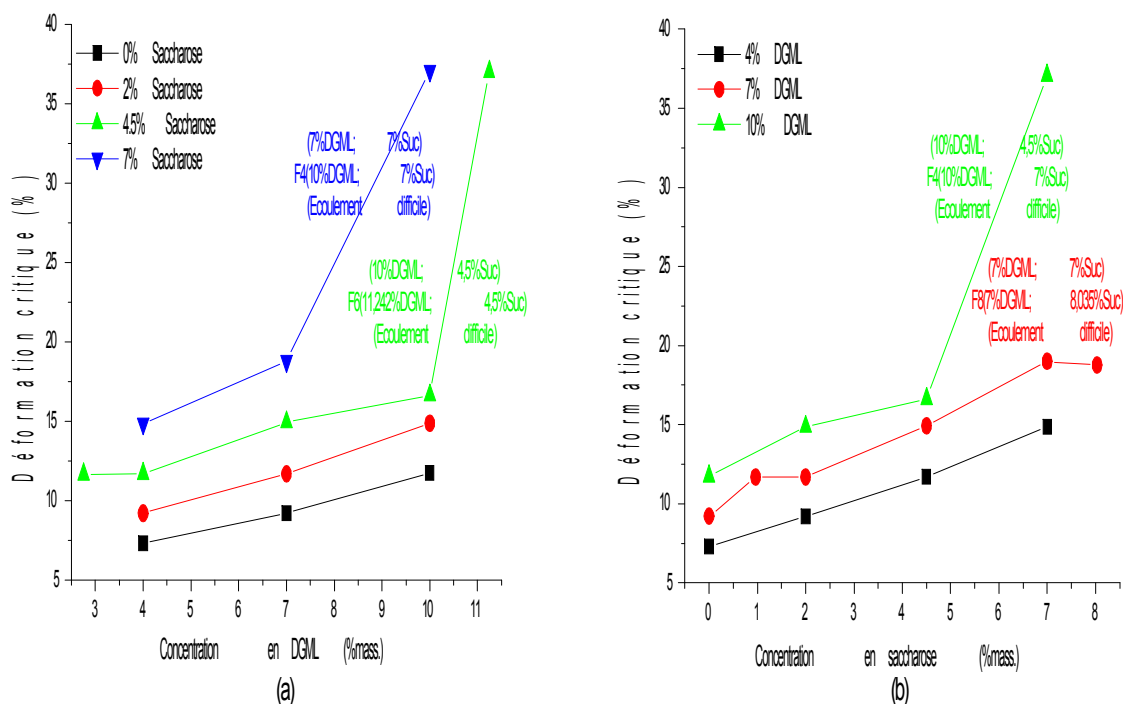


Figure VII.9 : Effet du saccharose sur les profils du balayage en déformation (*strain sweep*)  
 (a) détermination du DVEL, (b) propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ).

Les figures VII.7(a), VII.8(a), VII.9(a) et les figures B.1((a1) et (a2)) et B.2((a1) et (a2)), données en annexes, montrent que toutes les formules présentent de longs domaines où la déformation appliquée et la contrainte (contrainte d'oscillation) enregistrée sont reliées de façon linéaire (DVEL). La fin du domaine linéaire indique un « *seuil de contrainte* » correspondant à une « *déformation critique* », une valeur au-delà de laquelle on aura changement de structure de l'échantillon. Par conséquent, cette contrainte seuil peut être définie comme étant la contrainte nécessaire pour provoquer l'écoulement de la formule [Yeong *et al.* (2004)].

De manière générale, l'étendue du DVEL, autrement dit la déformation critique, dépend de la teneur en additifs. Pour montrer clairement l'effet de ces additifs sur la déformation critique (ou contrainte seuil), correspondant à la fin du DVEL, nous avons porté, sur la figure VII.10, la variation de la déformation critique avec la concentration en DGML, celle du saccharose étant maintenue constante, puis sa variation avec la teneur en saccharose, en maintenant constante celle du DGML (les valeurs de la déformation critique sont données en annexe (tableau E.3)).



**Figure VII.10 :** Variation de la déformation critique (fin du DVEL) pour les différentes formules : (a) effet de la teneur en DGML, (b) effet de la teneur en saccharose.

La figure VII.10 montre que toute augmentation de la concentration de l'un des additifs, celle du deuxième étant maintenue constante, provoque une augmentation de la contrainte critique (donc du DVEL).

Les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc), F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) et F8 (80%O-7%DGML-8,035%Suc) et les deux systèmes (80%O-7%DGML-7%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc) présentent des déformations critiques élevées, donc des domaines de viscoélasticité linéaires étendus ; leur écoulement est donc difficile.

Les figures VII.7(b), VII.8(b), VII.9(b) et les figures B.1((b1) et (b2)) et B.2((b1) et (b2)), données en annexes, montrent les résultats du balayage en déformation en termes de grandeurs viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ), pour l'ensemble des formules.

Sur toute la gamme de déformation, les grandeurs viscoélastiques ( $G'$  et  $G''$ ) sont très sensibles à la concentration du DGML et à celle du saccharose.  $G''$  augmente avec l'augmentation de la concentration des additifs, tandis que  $G'$  observe des changements de tendance.

La comparaison des profils de toutes les émulsions à 4,5% en saccharose (figure VII.8(b)), montre que  $G'$  augmente en passant de 2,757 à 7% DGML (F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) et le système (80%O-10%DGML-4,5%Suc) ont des modules élastiques pratiquement identiques, particulièrement dans le domaine linéaire), puis diminue pour la formule F6 contenant 11,242% de DGML. Nous supposons que le DGML est utilisé en excès dans le système (80%O-10%DGML-4,5%Suc) et dans la formule F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc). Nous déterminons ainsi la limite acceptable de la teneur en DGML qui est de 7%.

De même, en comparant les profils des émulsions à 10% en DGML (figure B.2(b2) donnée en annexes) montre que  $G'$  augmentent en passant de 0 à 2% saccharose, puis baisse pour le système (80%O-10%DGML-4,5%Suc). Ce qui confirme l'excès de tensioactif dans cette formulation. Le comportement de la formule F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) se différencie de celui des autres formules ; nous avons enregistré une légère diminution de  $G''$ , alors que  $G'$  a complètement chuté.

Les deux formules F4 et F6, contenant moins de 5% d'eau, présentent un aspect ou une texture trop visqueuse-collante (formules gluantes), au début, puis nous avons enregistré une déstabilisation complète de la formule F4 (séparation de phases), dès les premiers jours qui

ont suivi sa préparation, et une séparation d'une fine couche d'huile avec le temps, pour F6, due au phénomène de coalescence.

Ceci est probablement dû à une insuffisance en phase aqueuse dispersante (additifs introduits en excès), indiquant une limite acceptable de teneur en additifs, qui ne doit pas dépasser 15% dans le mélange total.

D'autre part, la figure VII.9(b) montre que le module élastique de F8 (80%O-7%DGML-8,032%Suc) est identique à celui du système (80%O-7%DGML-7%Suc). La limite acceptable de la teneur en saccharose est donc de 7%.

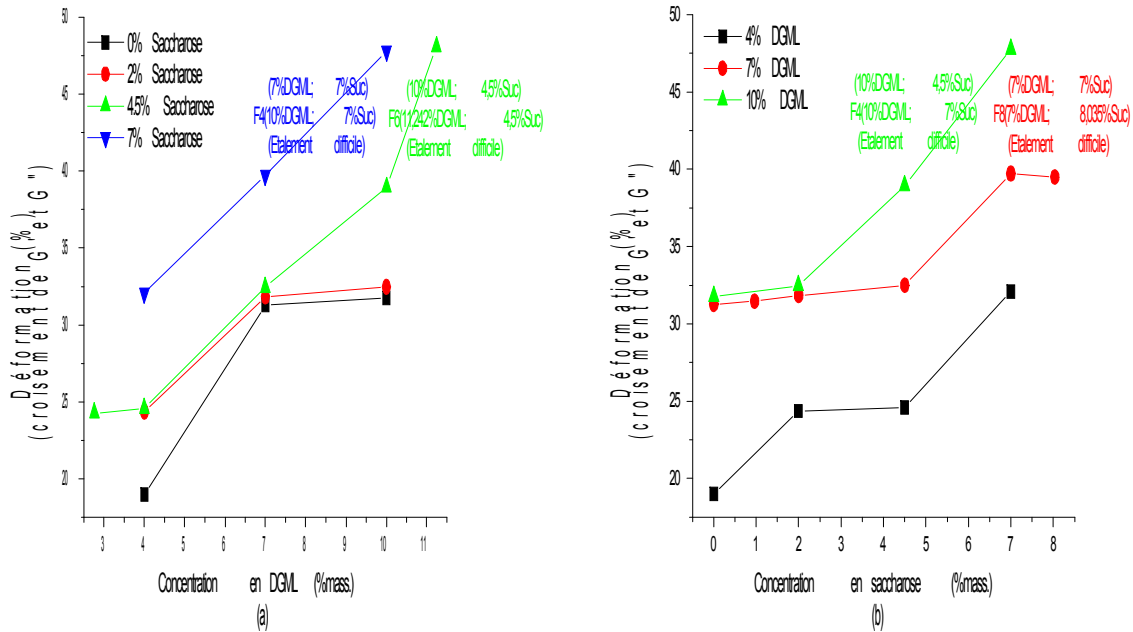
Dans le domaine linéaire, la composante élastique ( $G'$ ) est très prédominante par rapport au module visqueux ( $G''$ ), indiquant des propriétés à fortes dominante élastique. Le cisaillement préliminaire (faibles oscillations ; au-dessous de 1% de déformation) n'affecte pas les modules dynamiques ( $G''$ , pareil à  $G'$ , indépendant de la déformation). Aux environs de 1% de déformation,  $G''$  commence à augmenter, diminuant ainsi les écarts ( $G'-G''$ ).

Quand la déformation critique est atteinte, la dépendance des modules dynamiques avec l'amplitude apparaît, et une transition du domaine linéaire au non-linéaire est clairement observée :  $G'$  décroît tandis que  $G''$  continue à augmenter, diminuant ainsi davantage les écarts ( $G'-G''$ ) (passage progressif d'un comportement élastique à un comportement visqueux). Ceci indique une évolution de la structure interne avec la déformation (la structure commence à se briser : début de l'écoulement) [Adeyeye *et al.* (2002) ; Safouane (2003) ; Yeong *et al.* (2004) ; Masalova *et al.* (2005)].

A une certaine déformation, les modules  $G'$  et  $G''$  se croisent signifiant l'équilibre des comportements élastique et visqueux [Yeong *et al.* (2004)]. Au-delà de cette déformation,  $G''$  demeure supérieur pour le reste des déformations (comportement visqueux prédominant). Cette transition d'un état élastique à un état visqueux (qui indique le début de l'étalement de la formule), en appliquant de faibles déformations, est une caractéristique intéressante et souhaitable pour les crèmes à usage cutané, car cela simule la facilité de l'étalement de la formule sur la peau ; ceci permettrait également une meilleure absorption de ces formules. Par conséquent, la connaissance de ces paramètres viscoélastiques peut prédire la performance d'un produit [Adeyeye *et al.* (2002)].

Les valeurs du % de déformation, correspondant à l'équilibre des comportements élastique et visqueux (croisement des courbes donnant  $G'$  et  $G''$ ), sont données dans le tableau E.3

(annexes). La figure VII.11 montre l'effet des teneurs en DGML et en saccharose sur le point de croisement de ces deux modules (point de transition vers le comportement visqueux).



**Figure VII.11 :** Variation du % de déformation correspondant au croisement des modules dynamiques : (a) effet de la teneur en DGML, (b) effet de la teneur en saccharose.

La comparaison, montre clairement que les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc), F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) et F8 (80%O-7%DGML-8,035%Suc) et les deux systèmes (80%O-7%DGML-7%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc) subissent des transitions, de l'état élastique à l'état visqueux, sous de fortes déformations. Nous supposons que l'étalement (sur la peau, par exemple) de ces formules sera extrêmement délicat en raison de leur état trop visqueux, signalé plus haut.

L'angle de phase  $\delta$  ( $\tan \delta = G''/ G'$ ), est un bon indicateur de la nature viscoélastique globale de nos formules. Les valeurs de  $\delta$  sont comprises entre  $0^\circ$  (solide élastique idéal) et  $90^\circ$  (fluide visqueux complètement en écoulement ; fluide visqueux newtonien). Ces valeurs sont en bonne corrélation avec les propriétés viscoélastiques  $G'$  et  $G''$ . Quand  $\delta = 45^\circ$  ( $\tan \delta = G''/G'$  égale à l'unité), cela signifie l'équilibre des comportements élastique et visqueux caractérisé par le croisement des courbes donnant les modules  $G'$  et  $G''$ .

En résumé, les résultats du balayage en déformation (*strain sweep*) nous permettent de négliger les deux formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) et F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) et éventuellement le système de composition (80%O-10%DGML-4,5%Suc).

Comme les propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ), dans le domaine linéaire, caractérisent la structure de nos émulsions au repos, nous les avons comparées à celles d'une crème cosmétique, commerciale dans un essai réalisé à part (figure VII.6). Cette comparaison permet de ne s'intéresser qu'aux formules possédant des propriétés viscoélastiques linéaires (donc des consistances au repos) proches de celles de la crème commerciale et d'écarter celles dont les propriétés viscoélastiques linéaires sont faibles, à savoir : les formules F1 (80%O-4%DGML-2%Suc), F3 (80%O-4%DGML-7%Suc), F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc) et F7 (80%O-7%DGML-0,964%Suc) et les systèmes (80%O-4%DGML-0%Suc), (80%O-7%DGML-0%Suc), (80%O-4%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-2%Suc).

Une fois que l'on connaît la gamme de déformation (ou de contrainte) dans laquelle se situe le domaine de viscoélasticité linéaire, on peut réaliser d'autres essais en mode oscillatoire. Pour mieux comprendre la structure responsable du comportement rhéologique observé au repos, nous avons étudié nos systèmes dans des conditions proches de l'état de repos sans risque de rupture de la structure interne. Il a donc fallu choisir une déformation (% de déformation) constante comprise dans le domaine linéaire et travailler soit en balayage en fréquence (*frequency sweep*), soit en balayage en fonction du temps (*time sweep*).

### ***ii) Balayage en fréquence « frequency sweep »***

A température constante (25 °C) et pour une déformation située dans le domaine linéaire (0,1% de déformation), nous avons réalisé un balayage en fréquence, de 0,1 à 10 Hz, pour tous les systèmes.

Les variations des grandeurs viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ) en fonction de la fréquence des oscillations et de la teneur en additifs, sont représentées par les figures VII.12 à 14. Le reste des données est porté, en annexes, sur les figures B.3 et B.4.

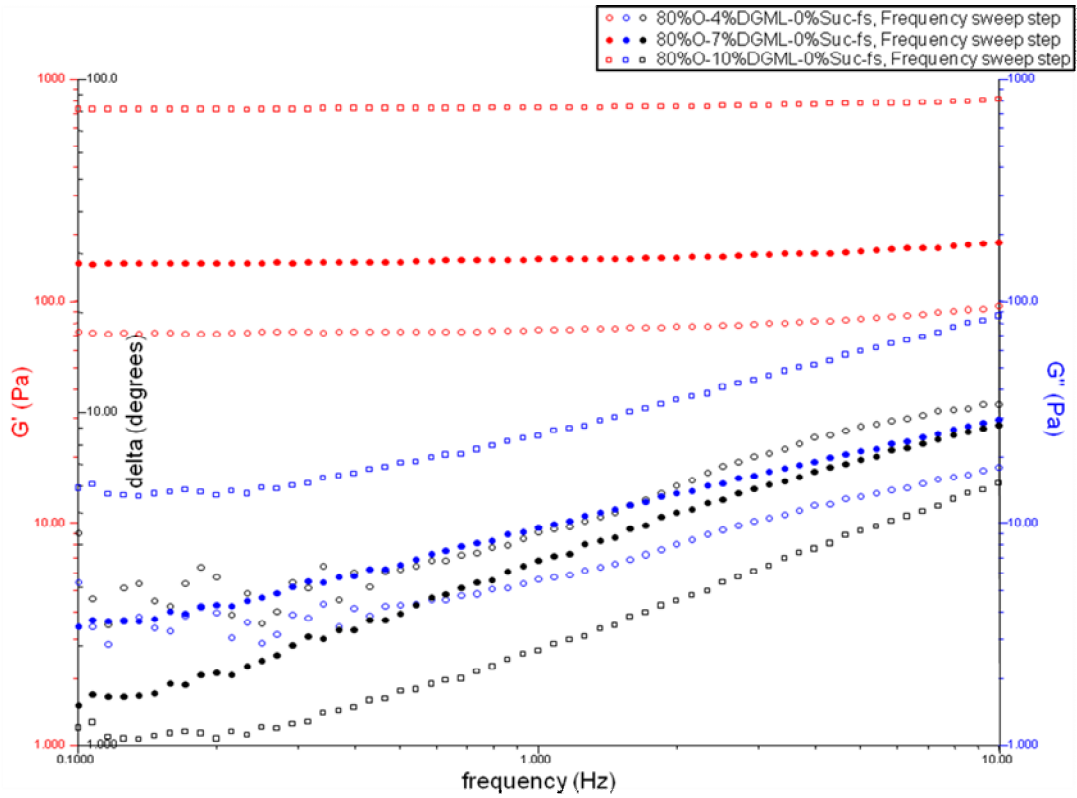


Figure VII.12 : Profils du balayage en fréquence (*frequency sweep*) des formules sans saccharose (effet du DGML).

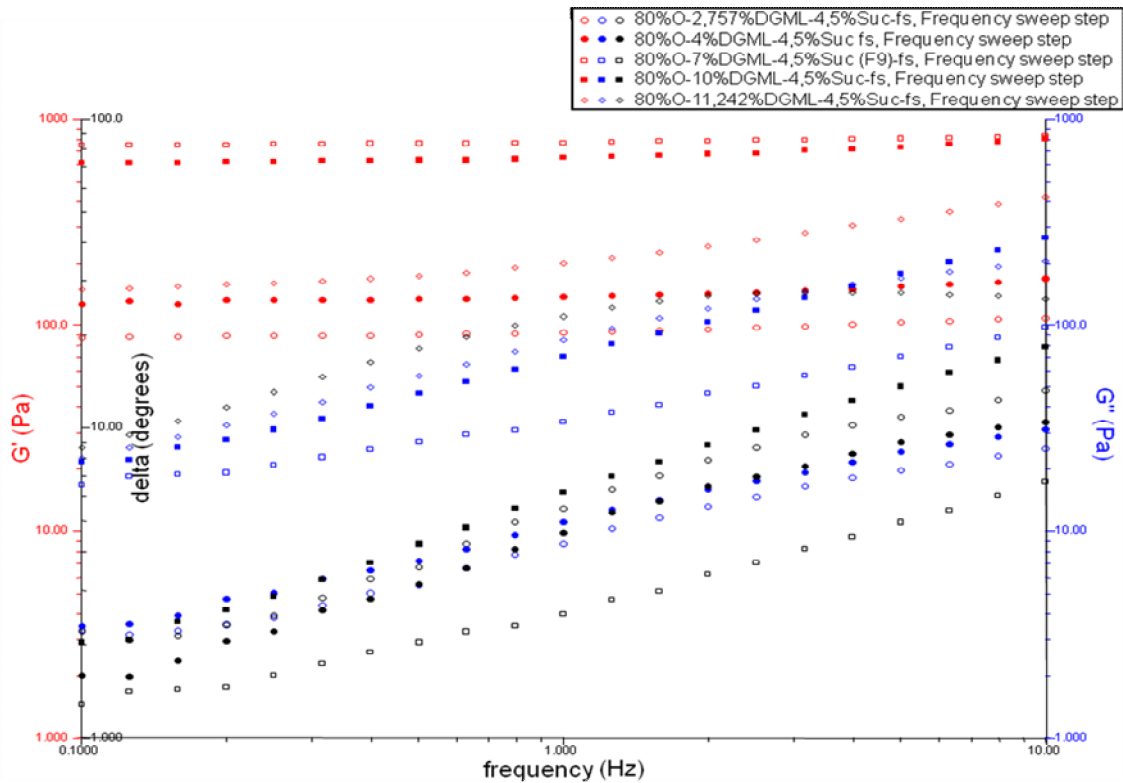
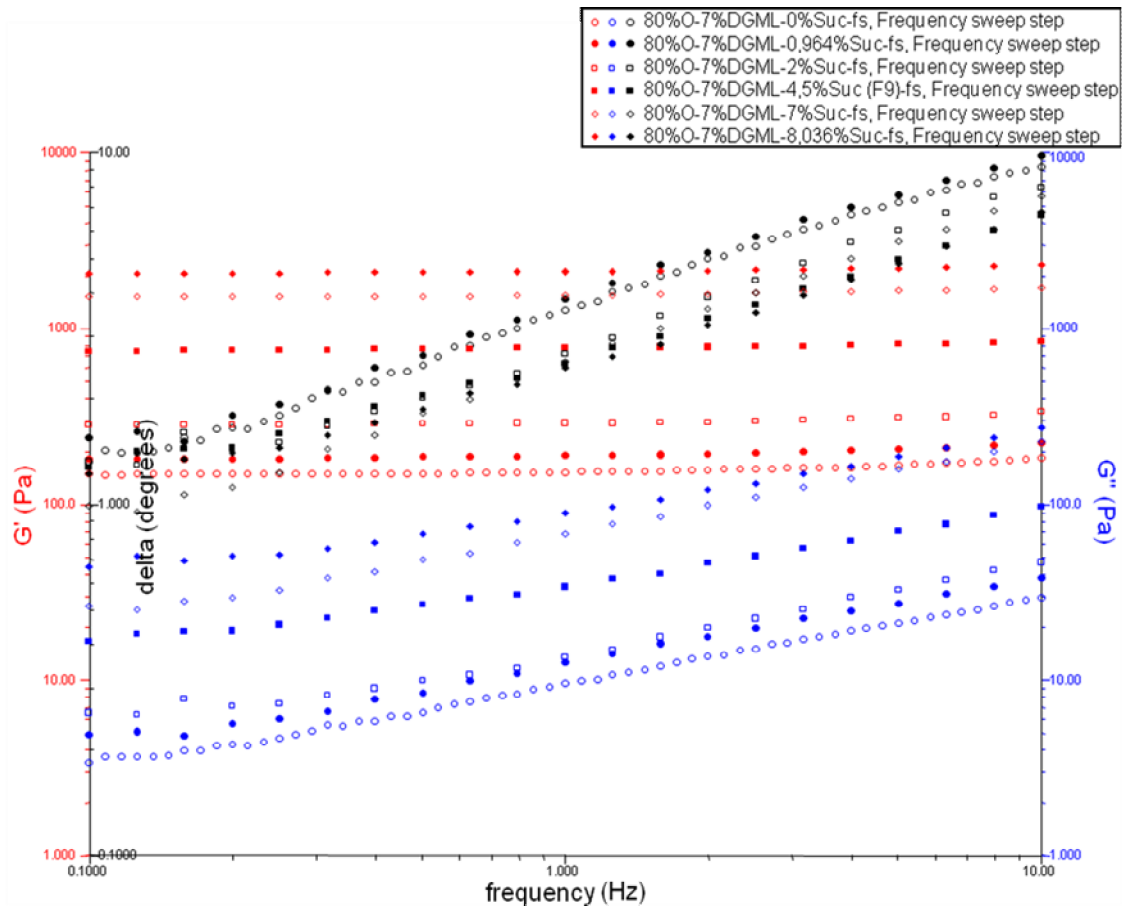


Figure VII.13 : Effet du DGML sur les profils du balayage en fréquence (*frequency sweep*) : formules à 4,5% de saccharose.



**Figure VII.14 :** Effet du saccharose sur les profils du balayage en fréquence (*frequency sweep*) : formules à 7% de DGML.

Toutes les formules montrent une prédominance du module élastique sur l'ensemble de la gamme de fréquences étudiée ( $G'$  supérieur à  $G''$ ). Cela indique un fort réseau d'enchevêtrement du polymère, impliquant une interaction stérique assez importante, c'est pour cela que les formules montrent une réponse essentiellement élastique [Shiva Kumar *et al.* (2007) ; Jingyuan Xu *et al.* (2007)].

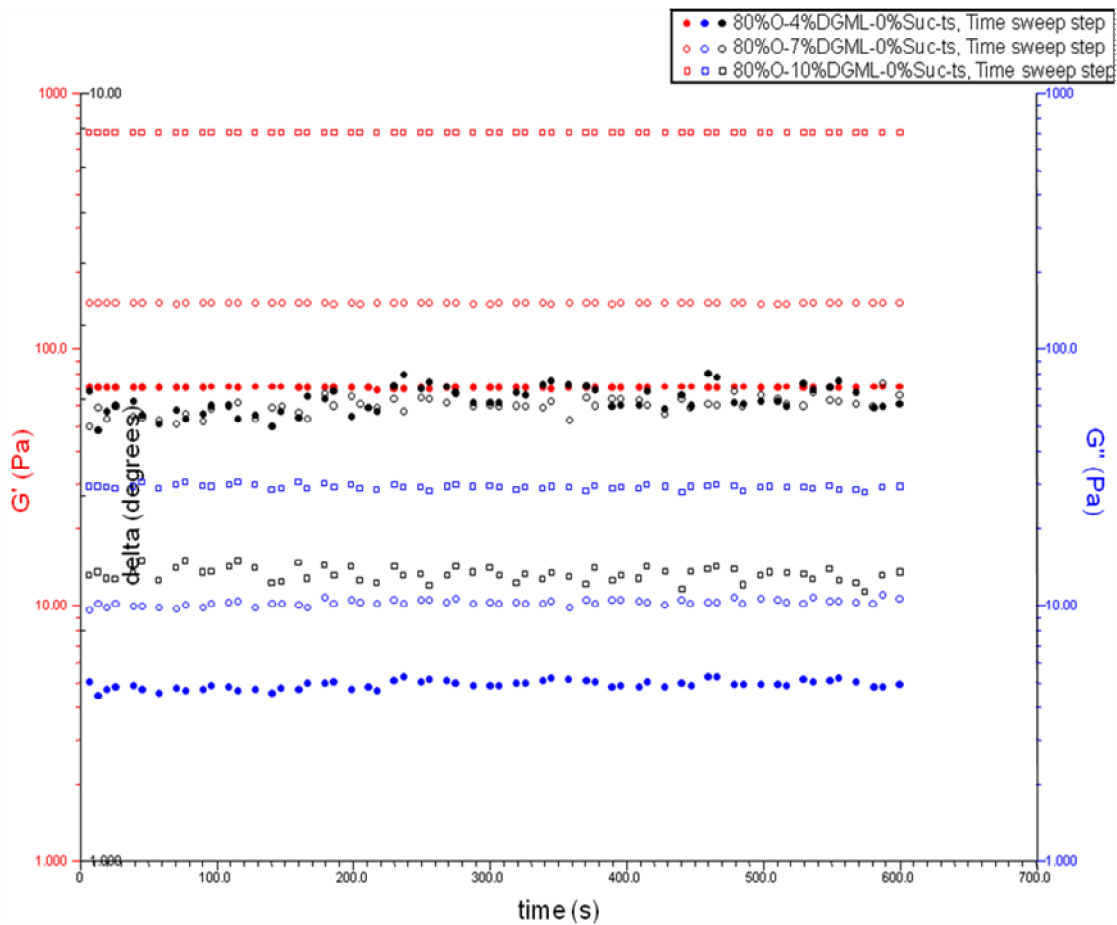
Pour toutes les formules, le module élastique ( $G'$ ) est indépendant de la fréquence des oscillations. Tandis que le module visqueux ( $G''$ ) montre une dépendance à la fréquence. Nous constatons une augmentation de  $G''$  pour tous les systèmes, indiquant l'accroissement de leur comportement visqueux, en passant des basses aux hautes fréquences.

Les grandeurs viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ) sont très sensibles à la concentration des additifs. La comparaison de tous les profils, à teneurs identiques en saccharose et en DGML, aboutit aux mêmes conclusions que le « *strain sweep* », traité dans le paragraphe précédent.

*iii) Balayage en fonction du temps « time sweep »*

A température et fréquence constantes (25 °C, 1 Hz), nous avons appliqué une déformation située dans le domaine linéaire (0,1% de déformation), pour une durée de 10 min, sur tous les systèmes.

Les figures VII.15 à 17 récapitulent les variations des grandeurs viscoélastiques en fonction du temps d'application de la contrainte fixe. D'autres figures sont données en annexes (figures B.5 et B.6).



**Figure VII.15 :** Profils du balayage en fonction du temps (*time sweep*) des formules sans saccharose (effet du DGML).

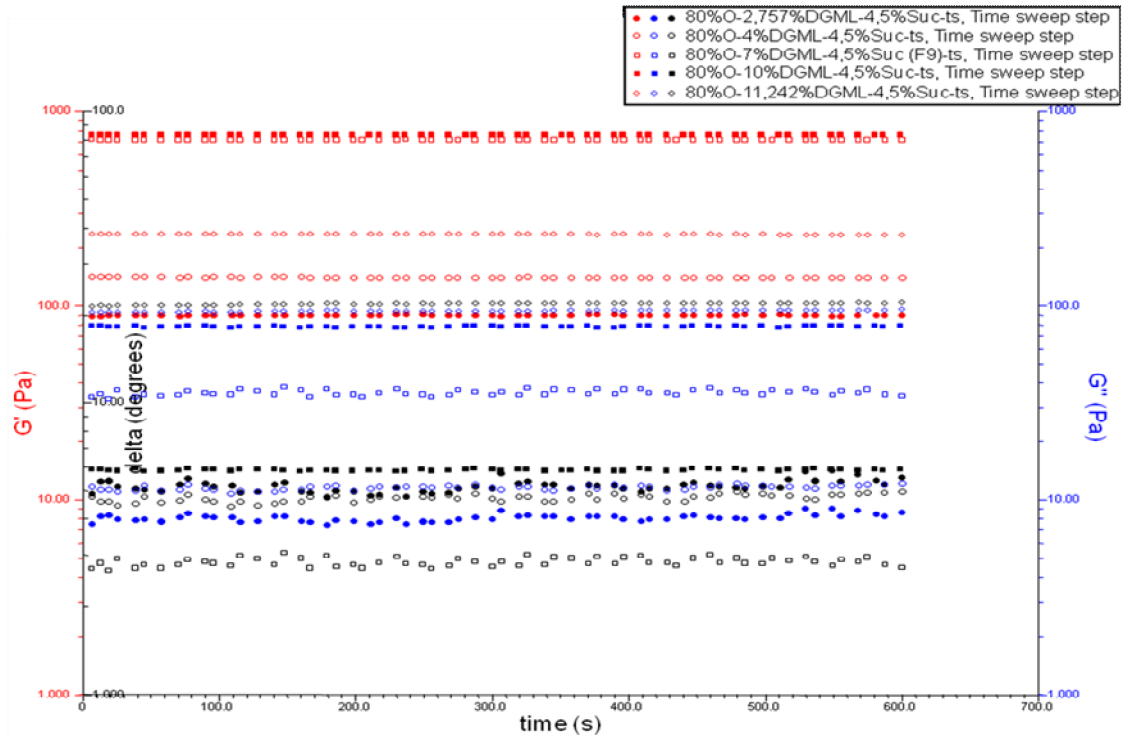


Figure VII.16 : Effet du DGML sur les profils du balayage en fonction du temps (*time sweep*) : formules à 4,5% de saccharose.

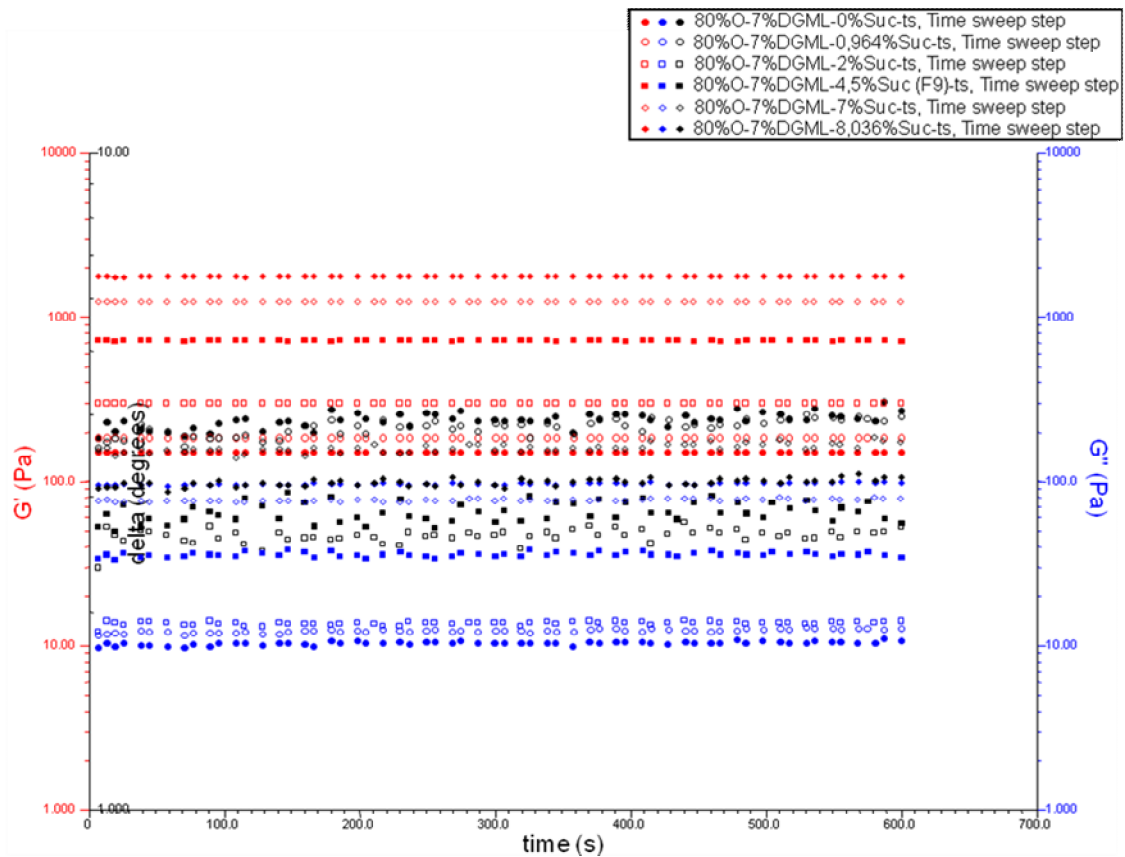


Figure VII.17 : Effet du saccharose sur les profils du balayage en fonction du temps, (*time sweep*) : formules à 7% de DGML.

Le module élastique ( $G'$ ) est supérieur au module visqueux ( $G''$ ) : prédominance du comportement élastique tout en restant dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Nous constatons également que, pour toutes les formules, les deux modules  $G'$  et  $G''$  restent pratiquement inchangés durant tout le test. Cela peut prédire la stabilité, dans le temps, de ces formules.

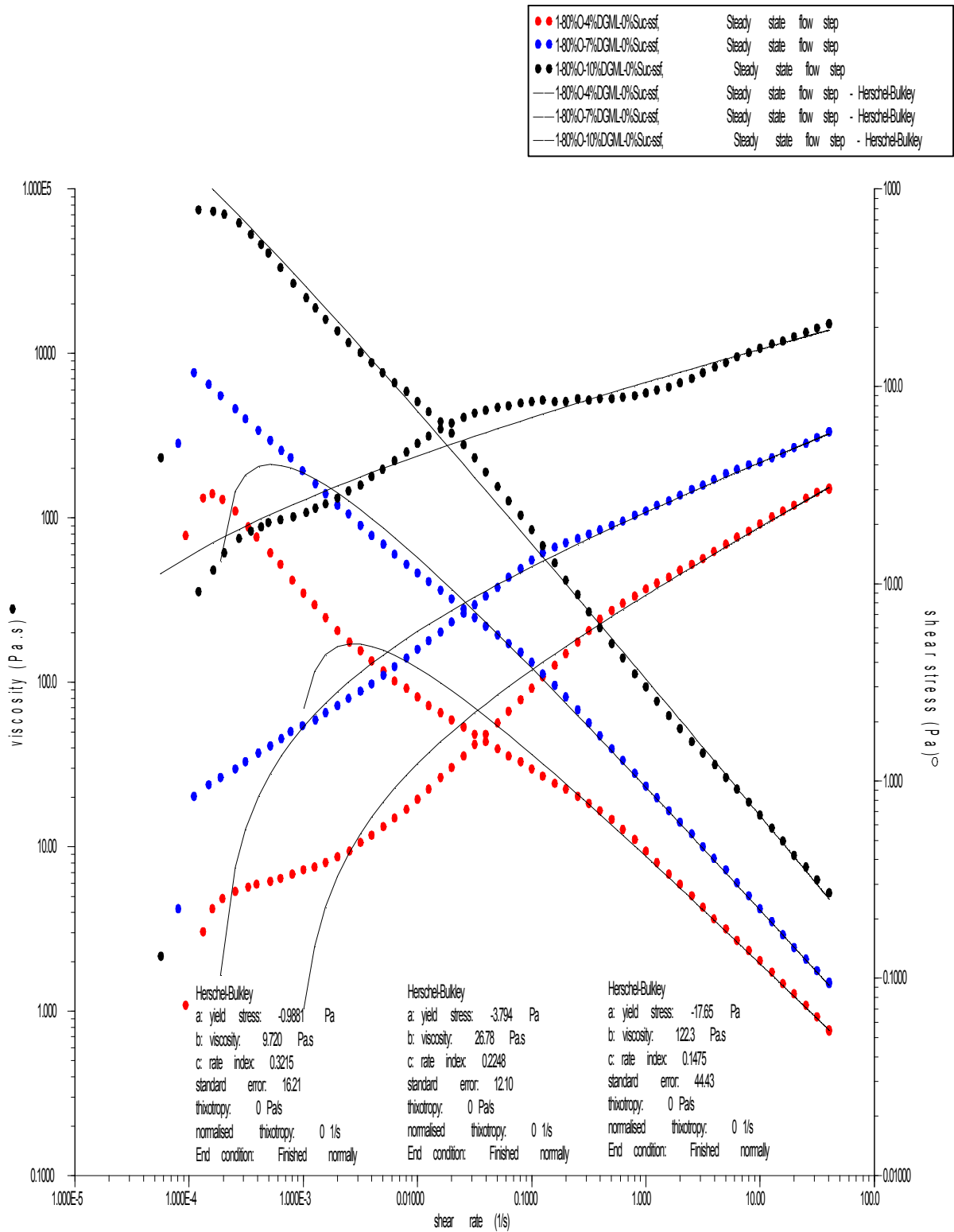
La comparaison de tous les profils, à teneurs identiques en saccharose et en DGML, aboutit aux mêmes conclusions que les autres tests dynamiques, traités dans les paragraphes précédents.

L'évolution des propriétés viscoélastiques avec les teneurs en saccharose et en DGML, est en parfait accord avec les conclusions tirées des autres tests dynamiques (« *strain sweep* » et « *frequency sweep* ») ; le système (80%O-10%DGML-4,5%Suc) et les deux formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) et F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) sont à écarter.

En résumé, le comportement linéaire d'un matériau est relié à son aptitude à supporter des déformations, sans modification de sa structure microscopique. A cet égard nous pouvons considérer que l'étude des propriétés viscoélastiques linéaires nous a permis de caractériser la structure de nos émulsions au repos. La transition vers un régime non linéaire, à partir d'un certain seuil de déformation, s'accompagne d'une modification structurelle.

### VII.3.1.2. Essais en écoulement/Modèle rhéologique

Des courbes d'écoulement ont été tracées pour les différentes formules. Les figures VII.18 à 20, présentent les rhéogrammes donnant la variation de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, en échelle logarithmique, avec application d'un modèle mathématique (Herschel-Bulkley). Les rhéogrammes, en échelle linéaire, sont donnés en annexes (figures B.7 à B.9).



**Figure VII.18 :** Courbes d'écoulement des formules sans saccharose (effet du DGML) avec application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.

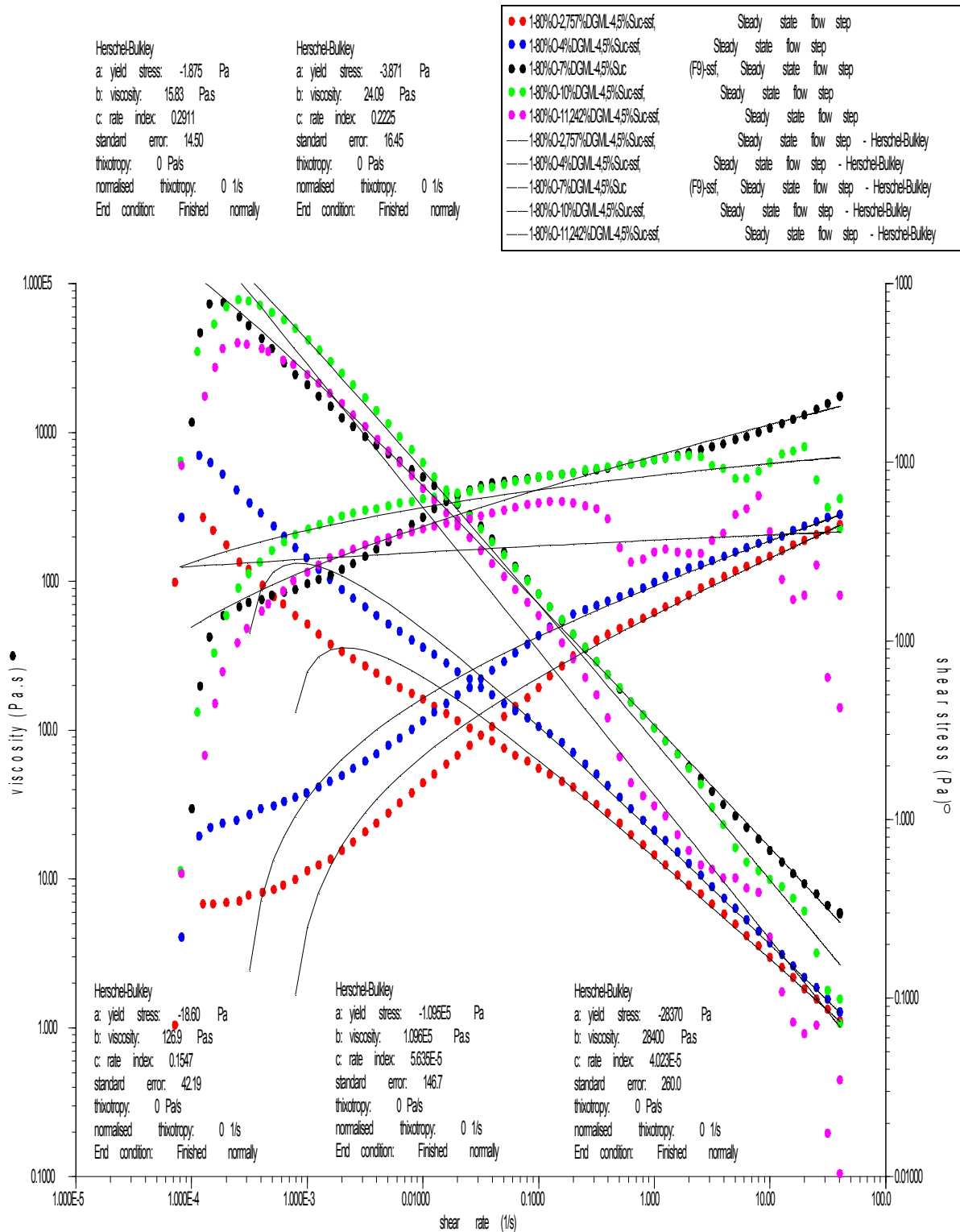


Figure VII.19 : Effet du DGML sur les courbes d'écoulement des formules à 4,5% de saccharose. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.

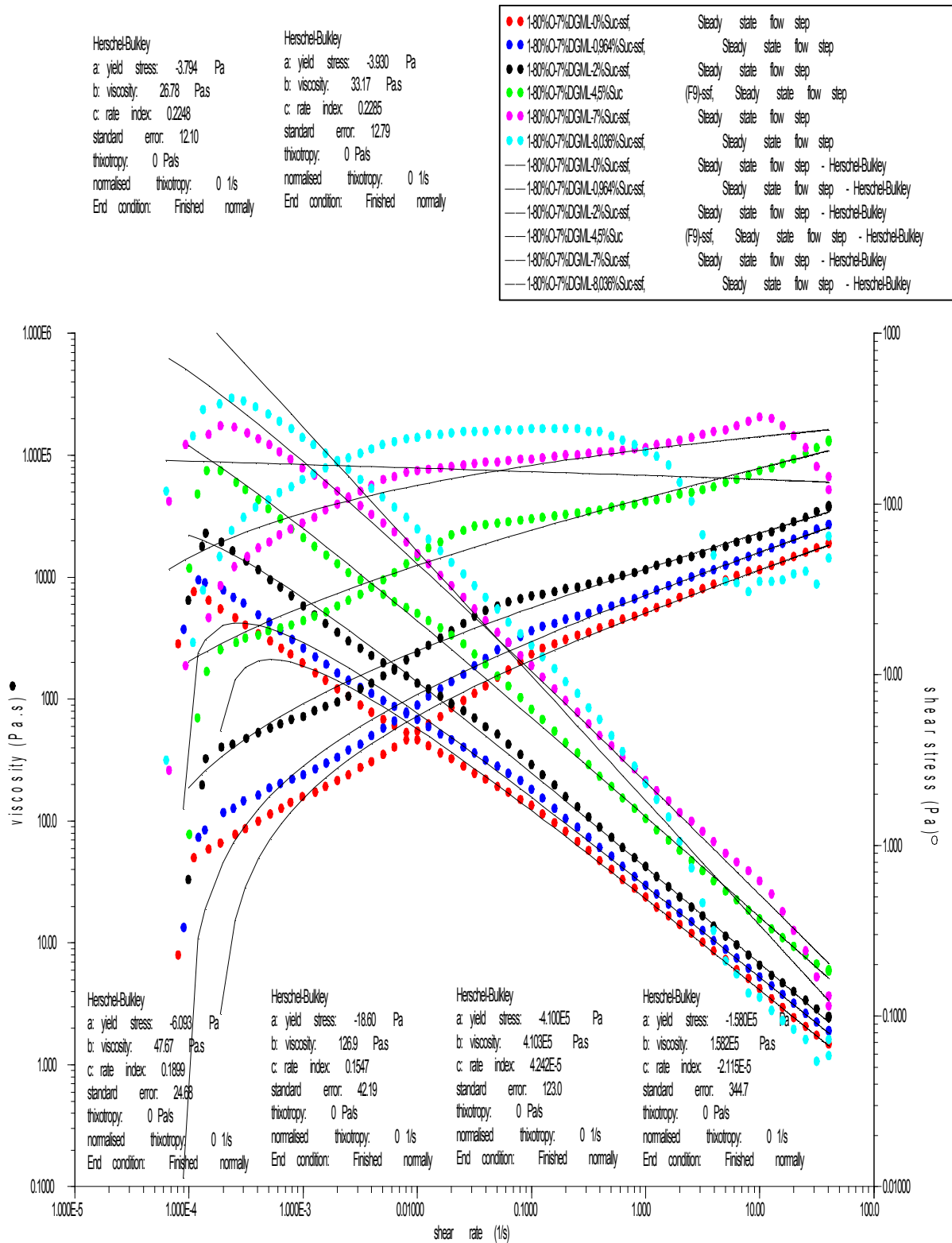


Figure VII.20 : Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement des formules à 7% de DGML. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.

La forme des rhéogrammes de toutes les émulsions est typique d'un comportement rhéologique *fluidifiant*. Ces figures, en particulier les courbes tracées en échelle linéaire (données en annexes), montrent que nos systèmes ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine valeur de la contrainte appelée « *seuil d'écoulement* » et qui représente l'ordonnée à l'origine des courbes d'écoulement (comportement *plastique fluidifiant*). Les rhéogrammes, tracés en échelle linéaire, présentent une concavité dirigée vers le bas, il s'agit donc d'un comportement *plastique fluidifiant* de type *Casson*.

Nous avons soupçonné un glissement d'échantillon (à une certaine vitesse de cisaillement, la contrainte et la viscosité chutent brutalement), pour les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc), F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc), F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc) ainsi que les deux systèmes (80%O-7%DGML-7%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc). L'utilisation d'un autre type de géométrie s'impose, dans ce cas, pour vérifier notre supposition.

Nous avons retracé les rhéogrammes avec une géométrie sablée (60 mm de diamètre, 1° d'angle et 41 µm de troncature). Les résultats obtenus sont pratiquement identiques aux premiers, ce qui permet d'attribuer cette chute de viscosité à un changement extrême de la structure interne (structure brisée).

En comparant les différents rhéogrammes, nous constatons que le tensioactif (DGML) ainsi que le saccharose agissent sur la viscosité de nos émulsions. L'augmentation de la teneur d'un additif, celle de l'autre restant constante, provoque une augmentation de la viscosité (le système (80%O-10%DGML-4,5%Suc), F4 et F6 marquent l'exception).

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence de la nature et de la concentration des additifs (tensioactif et polymères) sur les propriétés d'écoulement des émulsions. Les résultats obtenus sont souvent très difficiles à analyser à cause des influences multiples : les énergies d'interaction particule-particule (répulsive et attractive) et particulièrement la dimension des gouttes. En effet, l'étude de l'influence de la nature et de la concentration des tensioactifs sur les propriétés d'écoulement des émulsions ne peut être envisagée que si l'on compare des systèmes émulsionnés caractérisés par des gouttelettes de même taille et de même distribution granulométrique.

L'augmentation de la concentration en saccharose renforce l'enchevêtrement des molécules (ou des unités structurales) et gêne davantage l'écoulement du fluide. Cette difficulté des unités structurales à se mouvoir se manifeste par un accroissement de la viscosité en fonction de la concentration en saccharose.

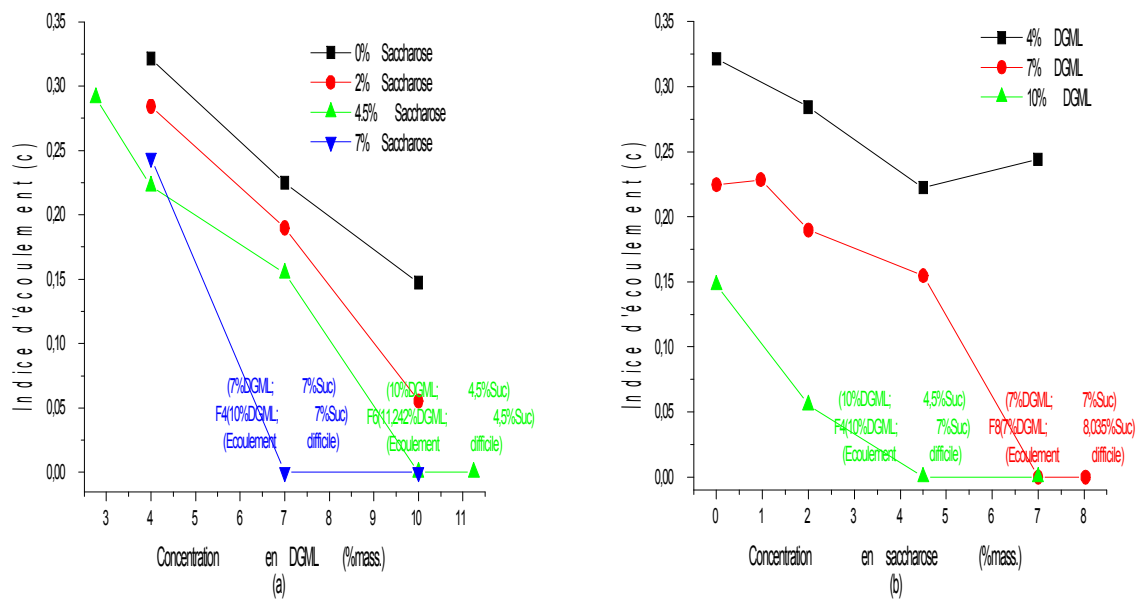
- ***Application du modèle de Herschel-Bulkley***

De nombreuses lois rhéologiques ont été développées pour décrire le comportement de dispersions concentrées de particules polydisperses. Ces modèles décrivent la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

Comme cité précédemment, nos émulsions ont un comportement *plastique fluidifiant* de type *Casson*. Pour décrire quantitativement un tel comportement, nous utilisons deux équations : celles de Casson (équation III.17) et de Herschel-Bulkley (équation III.18). Nous avons constaté que le modèle de Herschel-Bulkley décrit mieux le comportement de la majorité de nos émulsions, c'est ainsi que nous avons choisi ce modèle pour corrélérer leurs comportements d'écoulement.

L'équation de Herschel-Bulkley est de type « *loi de puissance* » avec seuil d'écoulement. La constante  $b$  est appelée « *consistance* » et elle est définie comme étant la viscosité du fluide pour une vitesse de cisaillement unité.  $c$ , un exposant, appelé « *indice d'écoulement* », traduit l'écart au comportement newtonien pour lequel  $c = 1$ . Si  $c$  est inférieur à 1 le fluide est *rhéofluidifiant* et si  $c$  est supérieur à 1 le fluide est *rhéoépaississant*.

Les données du modèle de Herschel-Bulkley (consistance ( $b$ ) et indice d'écoulement ( $c$ )) sont indiquées, en annexes, dans le tableau E.4. Les variations de l'indice d'écoulement ( $c$ ), en fonction des teneurs en DGML et en saccharose, sont portées sur la figure VII.21.



**Figure VII.21 :** Variation de l'indice d'écoulement, donné par le modèle de Herschel-Bulkley, pour les différentes formules : (a) effet de la teneur en DGML, (b) effet de la teneur en saccharose.

Nous concluons que la viscosité des nos systèmes augmente avec la teneur en DGML ou en saccharose, ce qui se traduit par une décroissance de l'indice d'écoulement ( $c$ ) en fonction des concentrations des additifs : évolution compatible avec celle de la viscosité (courbes d'écoulement).

Toutes nos émulsions présentent des indices d'écoulement inférieurs à l'unité ( $c < 1$ ), ce qui confirme leur comportement *rhéofluidifiant*. Les courbes d'écoulement correspondantes présentent toutes une contrainte seuil, caractéristique d'un comportement *plastique fluidifiant*, et puisque leurs courbes d'écoulement, tracées en échelles linéaires (en annexes), présentent une concavité vers le bas, ces milieux sont donc *plastiques fluidifiants* de type *Casson*.

D'après ce modèle, les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc), F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) et F8 (80%O-7%DGML-8,035%Suc) et les deux systèmes (80%O-7%DGML-7%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc) présentent les indices d'écoulement les plus faibles. Leur écoulement est donc difficile, ce qui est compatible, en grande partie, avec les résultats des tests dynamiques.

En résumé, le modèle de Herschel-Bulkley, choisi parmi d'autres, reproduit d'une manière satisfaisante le comportement d'écoulement de nos émulsions.

- ***Courbes d'écoulement en charge-palier-décharge (ou montée-palier-descente)***

Le comportement des fluides non newtoniens a été toujours expliqué par des modifications de leur structure interne [Couarraze et Grossiord (2000), Adeyeye *et al.* (2002) ; Safouane (2003) ; Yeong *et al.* (2004) ; Masalova *et al.* (2005)]. Si ces modifications sont trop rapides, le temps n'intervient pas d'une façon apparente, par contre, si elles sont suffisamment lentes, certains fluides auront un comportement en écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs (*shear history*) : la viscosité dépend de la contrainte appliquée ou de la vitesse de déformation mais aussi du temps (de la durée du cisaillement) [Couarraze et Grossiord (2000) ; Mingzhao (2005)]. Si la viscosité diminue au cours du temps, à taux de cisaillement constant, on dit que le fluide est « *thixotrope* » ; si elle augmente, le fluide est « *rhéopexe* » ou « *anti-thixotrope* ».

Pour mettre en évidence la nature de ces phénomènes, nous avons tracé des courbes d'écoulement suivant une montée-un palier-une descente de vitesse de cisaillement.

Afin de tenir compte du caractère dépendant du temps du comportement rhéologique de nos émulsions, toutes les mesures ont été faites à l'équilibre en prenant un temps de montée en vitesse de cisaillement suffisamment long. Le protocole expérimental retenu est le suivant : une première étape consiste à faire une charge en augmentant la vitesse de cisaillement de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $40 \text{ s}^{-1}$  ; une fois cette vitesse maximale atteinte, on l'applique à l'échantillon pendant un temps fixé (palier à vitesse de cisaillement constante) suivant le mode « *peak hold* », puis on fait une décharge en diminuant la vitesse de cisaillement de  $40 \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les temps de montée et de descente en vitesse de cisaillement sont de 10 minutes alors que le palier à vitesse de cisaillement constante dure 5 minutes.

Les courbes d'écoulement (figures VII.19 et VII.20) ont montré que, pour certaines formules ((80%O-10%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-7%Suc), par exemple), la structure est complètement brisée à partir d'une vitesse de cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Les courbes d'écoulement charge-palier-décharge, pour ces systèmes, ont été limitées à cette gamme de taux de cisaillement ( $10^{-4}$  à  $5 \text{ s}^{-1}$ ).

Les figures VII.23 et VII.24 montrent les courbes d'écoulement obtenues lors de la succession montée-palier-descente (ou charge-palier-décharge) de vitesse de cisaillement pour des formules contenant la même teneur en saccharose et pour d'autres à teneur identique en DGML. Les figures correspondantes, en échelle linéaire, sont données en annexes (figures

B.11 et B.12). Il est intéressant de noter que ces courbes ont été tracées après quelques semaines de stockage.

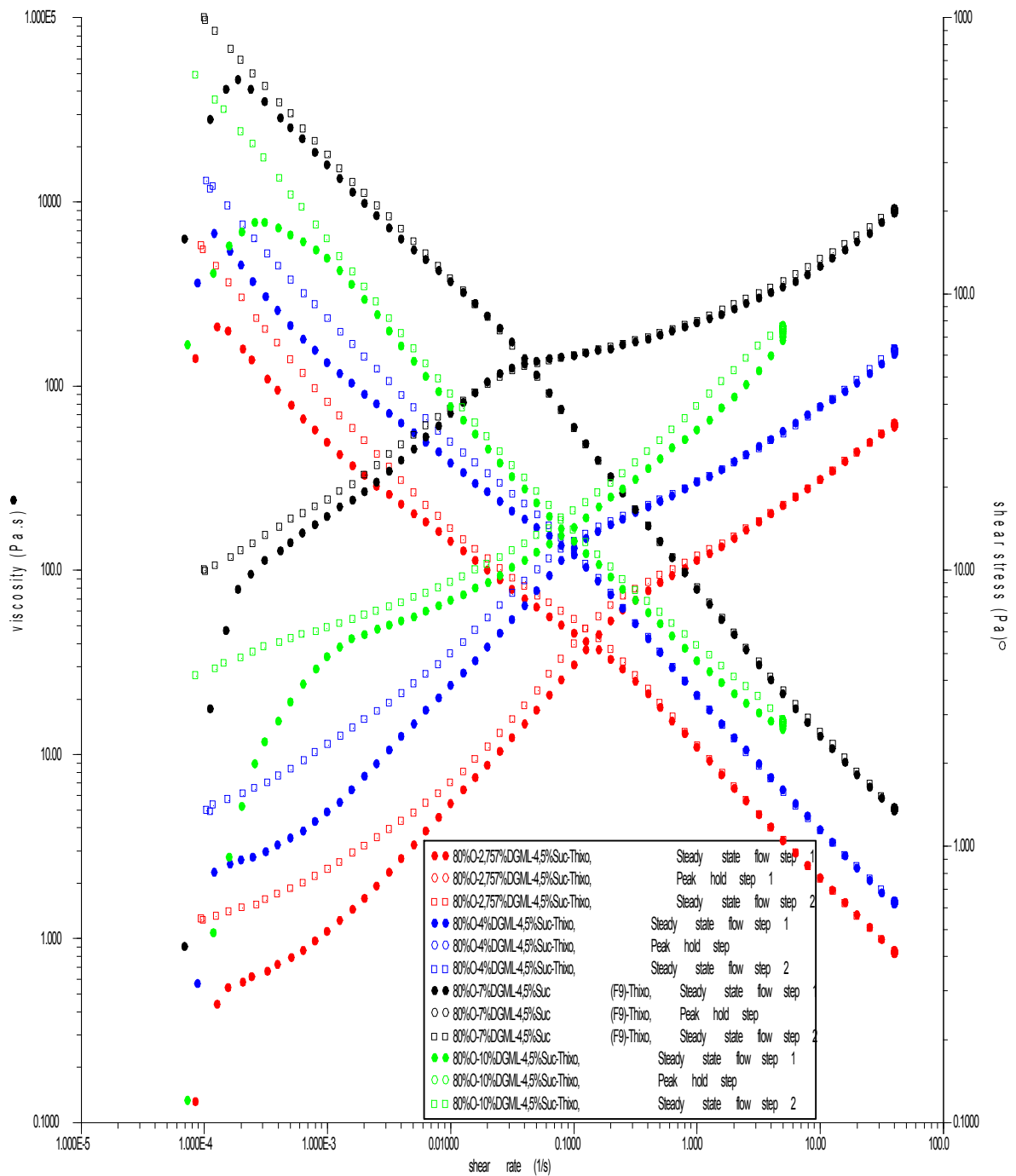
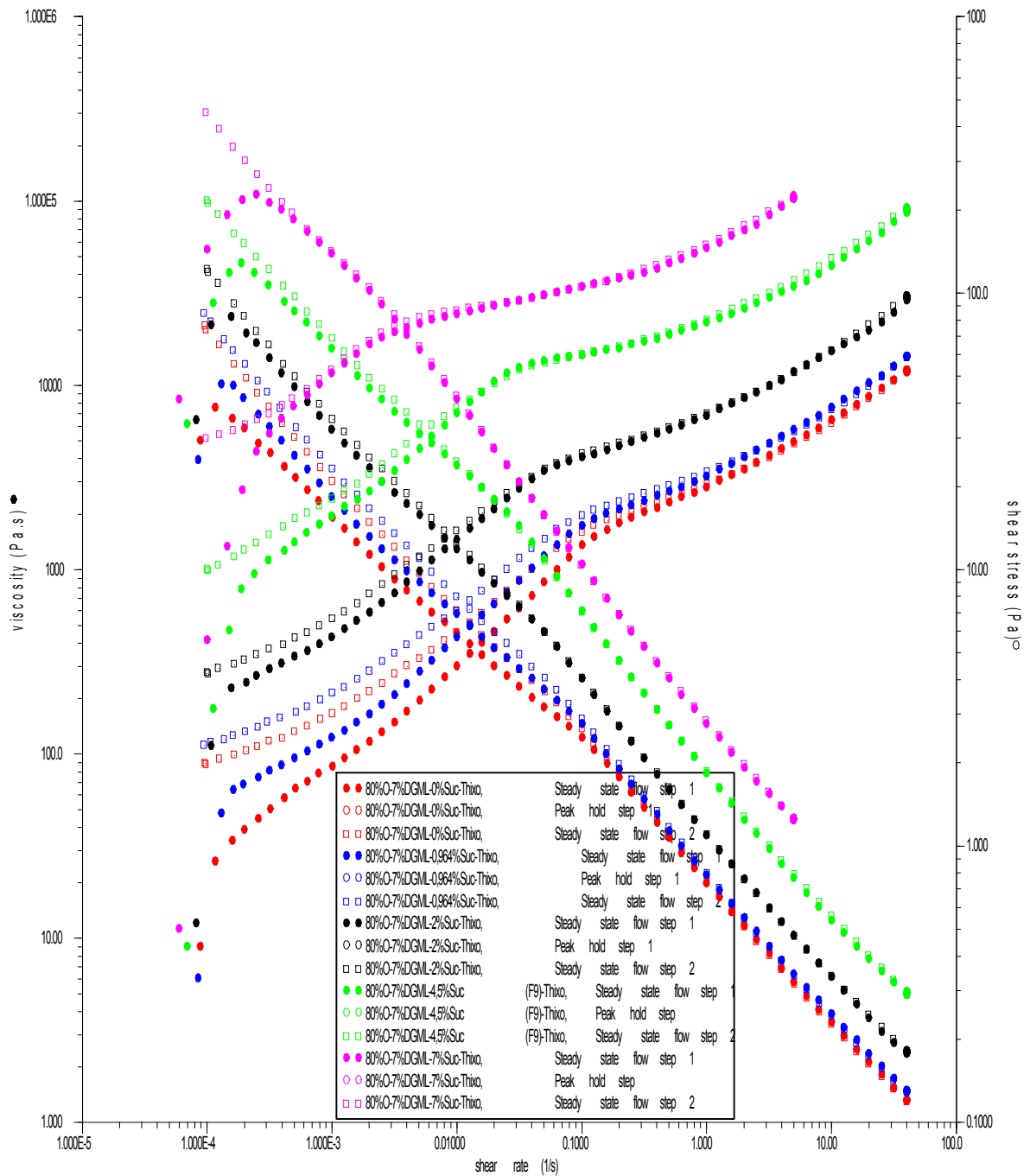


Figure VII.23 : Effet du DGML sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge pour les formules à 4,5% de saccharose.



**Figure VII.24 :** Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge pour les formules à 7% de DGML.

La réponse rhéologique des émulsions a montré que leurs courbes d'écoulement en charge-palier-décharge présentent une surface d'hystérésis qui varie en fonction des concentrations du DGML et du saccharose et qui caractérise bien un comportement chrono-dépendant.

Nous observons également que les courbes de descente en déformation (courbes en décharge), se situent au-dessus des courbes de montée en déformation (courbes en charge). Ce qui

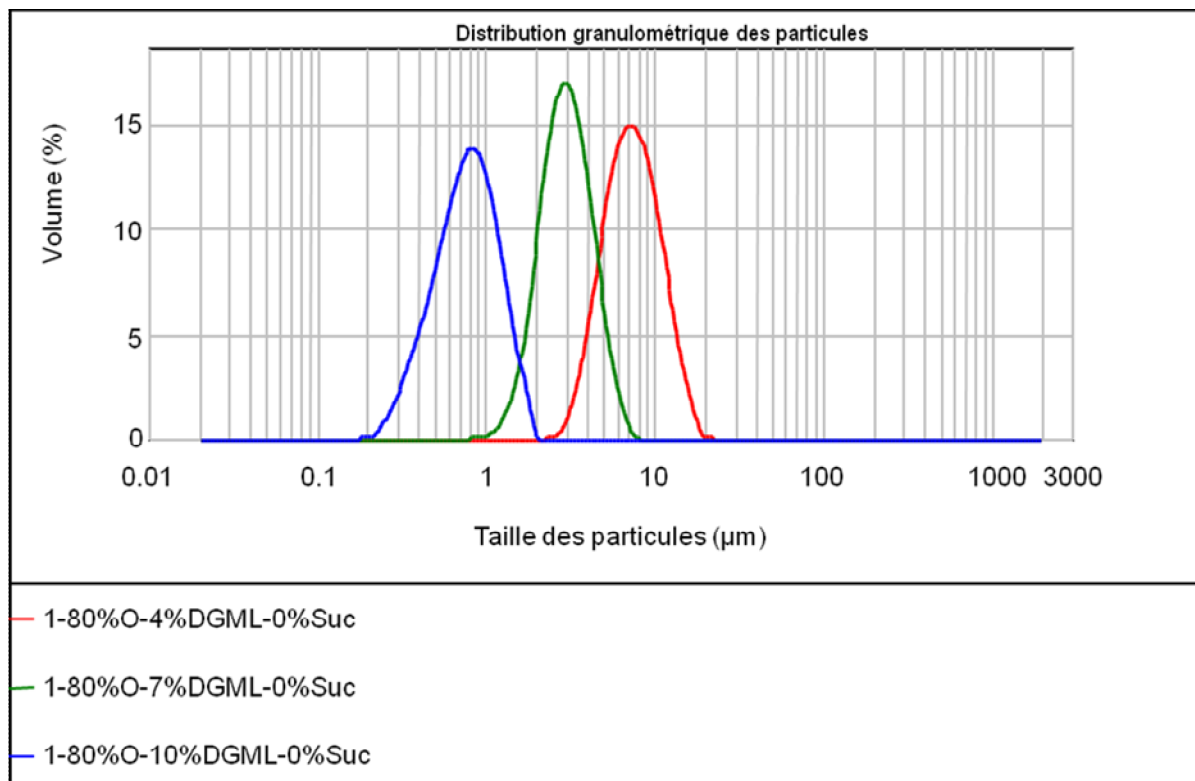
explique qu'à taux de cisaillement constant, la contrainte et la viscosité augmentent en fonction du temps. Il s'agit d'un épaissement de la préparation en fonction de la durée de cisaillement (*rhéopexie*) : ceci représente donc le cas où la structure *se réorganise* sous l'effet du cisaillement [Couarraze et Grossiord (2000)].

Il a été établi que la limite de la rhéopexie correspond approximativement à la limite du domaine de viscoélasticité linéaire [Masalova *et al.* (2005)].

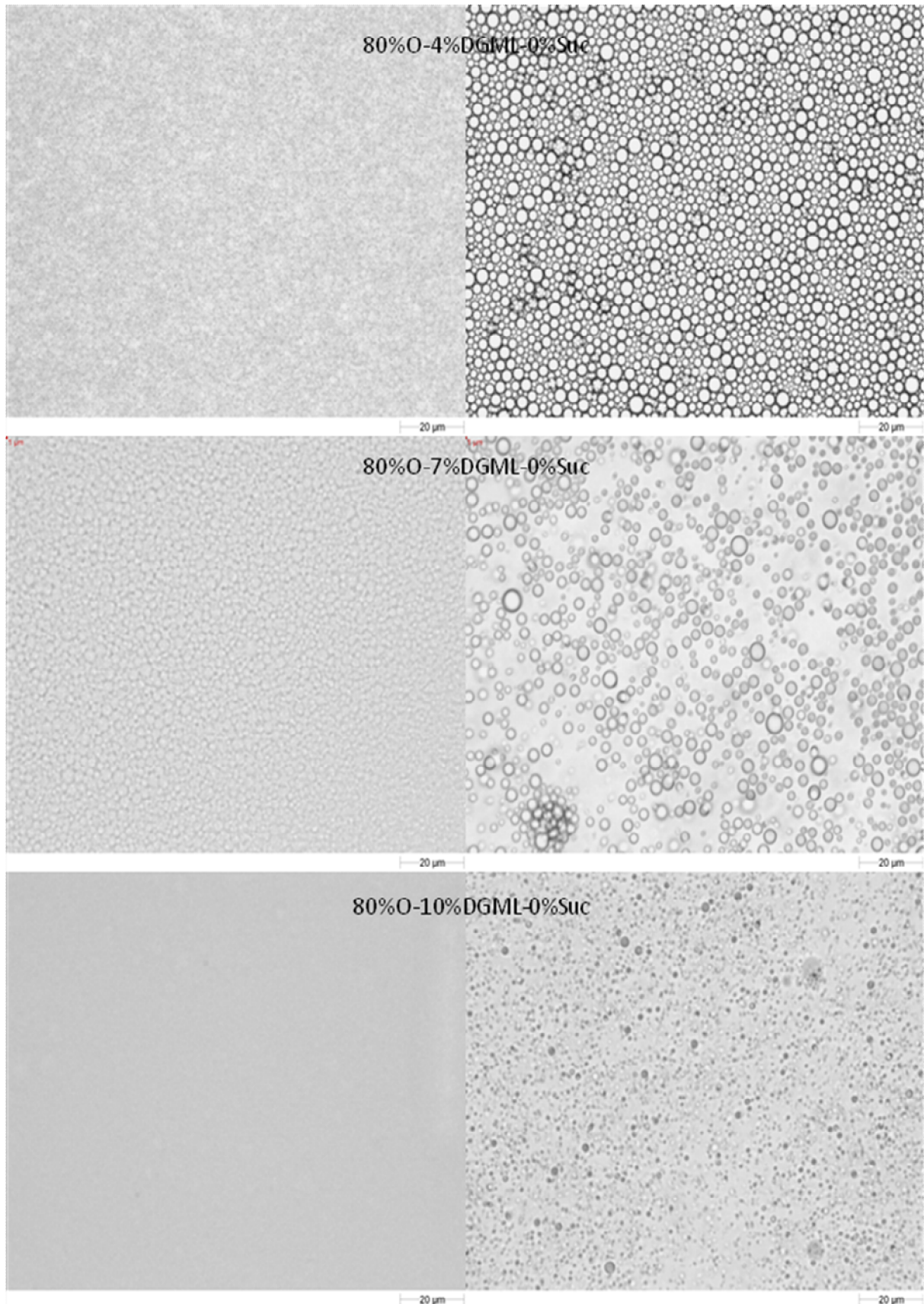
### VII.3.2. Taille des gouttes (diffraction laser/microscopie optique)

Les caractérisations de taille des gouttes ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre laser à diffraction, Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Les distributions granulométriques des gouttelettes, données en volume (%), sont montrées par les figures VII.25, 27 et 29. Le reste des distributions est donné en annexes (figures C.1 et C.2).

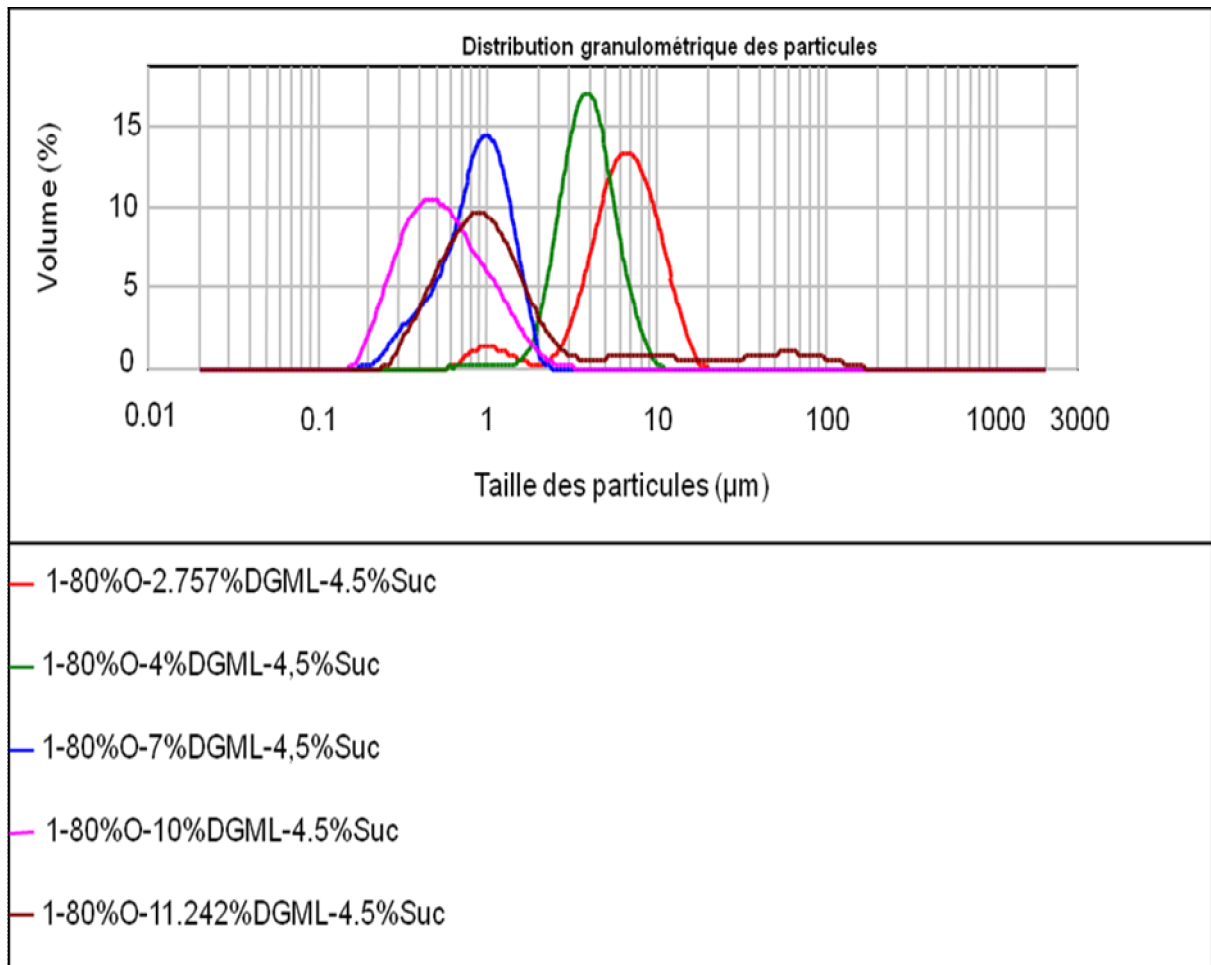
Des images, au microscope optique Morpho G3 (Malvern Instruments), viennent appuyer les distributions granulométriques (figures VII.26, 28 et 30). Pour chaque système, nous présentons deux images successives : la première (à gauche) caractérise l'émulsion dans son état gel. Tandis que la deuxième est prise après dilution.



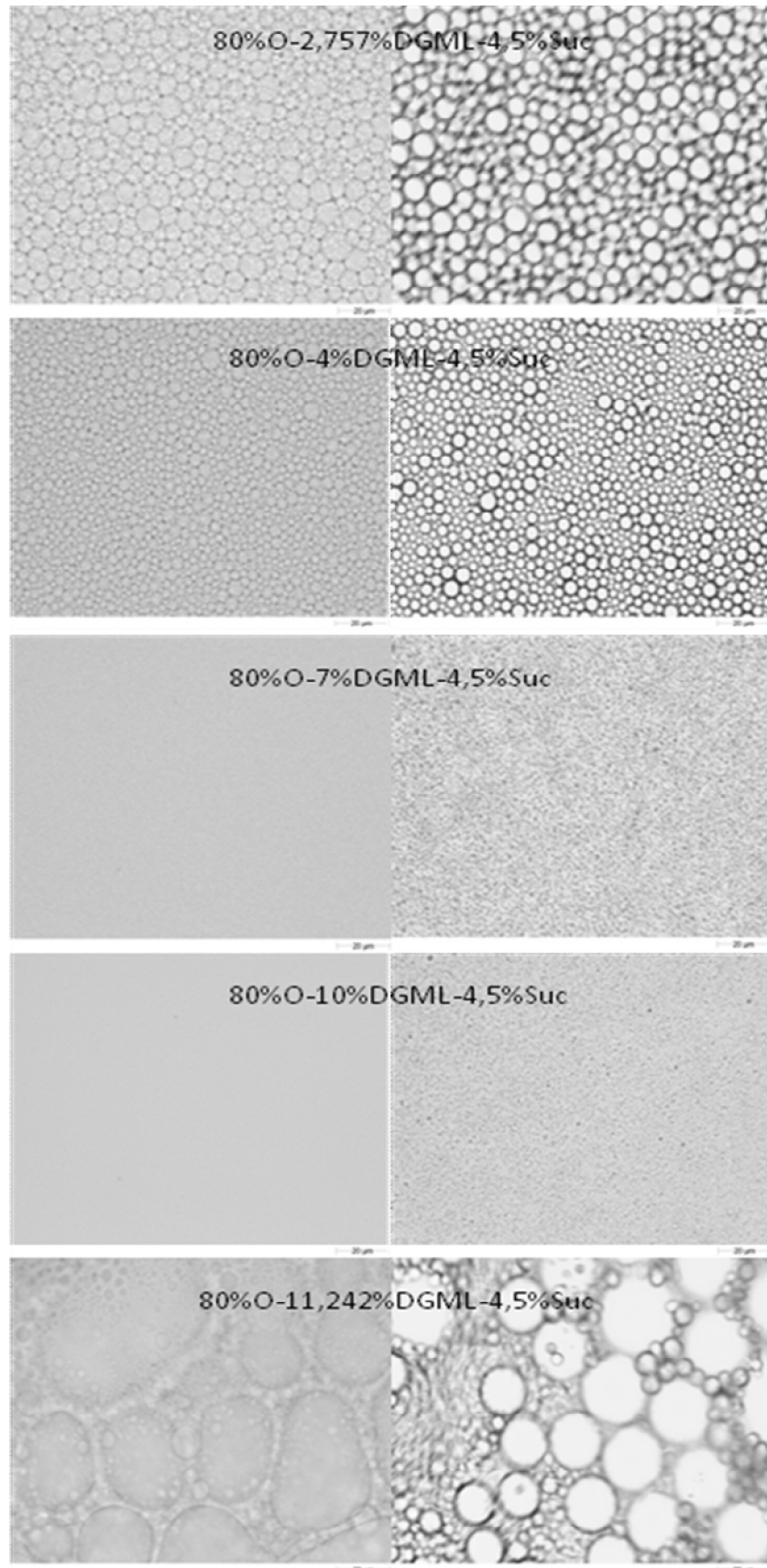
**Figure VII.25** : Evolution des distributions granulométriques pour les émulsions sans saccharose (effet du DGML).



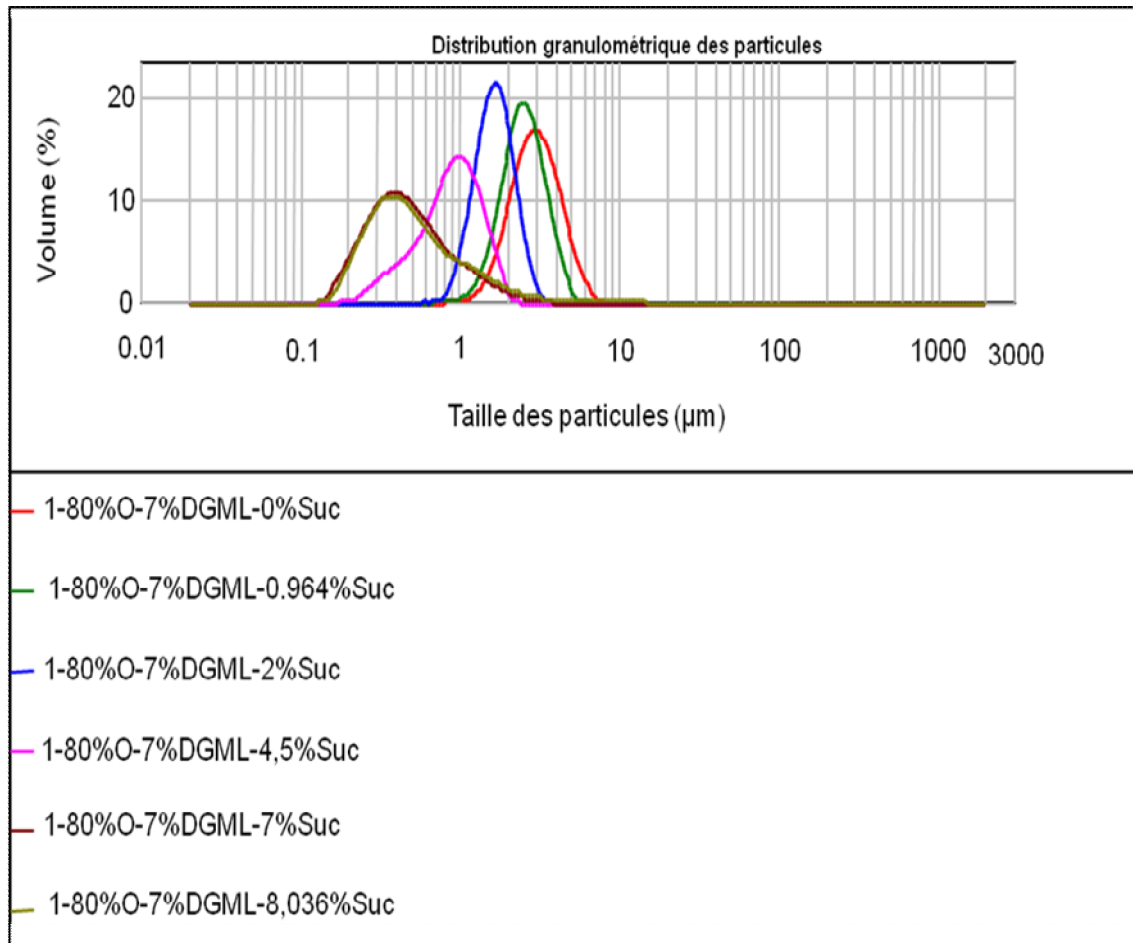
**Figure VII.26 :** Images au microscope optique Morpho G3 montrant la taille des gouttes pour les émulsions sans saccharose (effet du DGML).



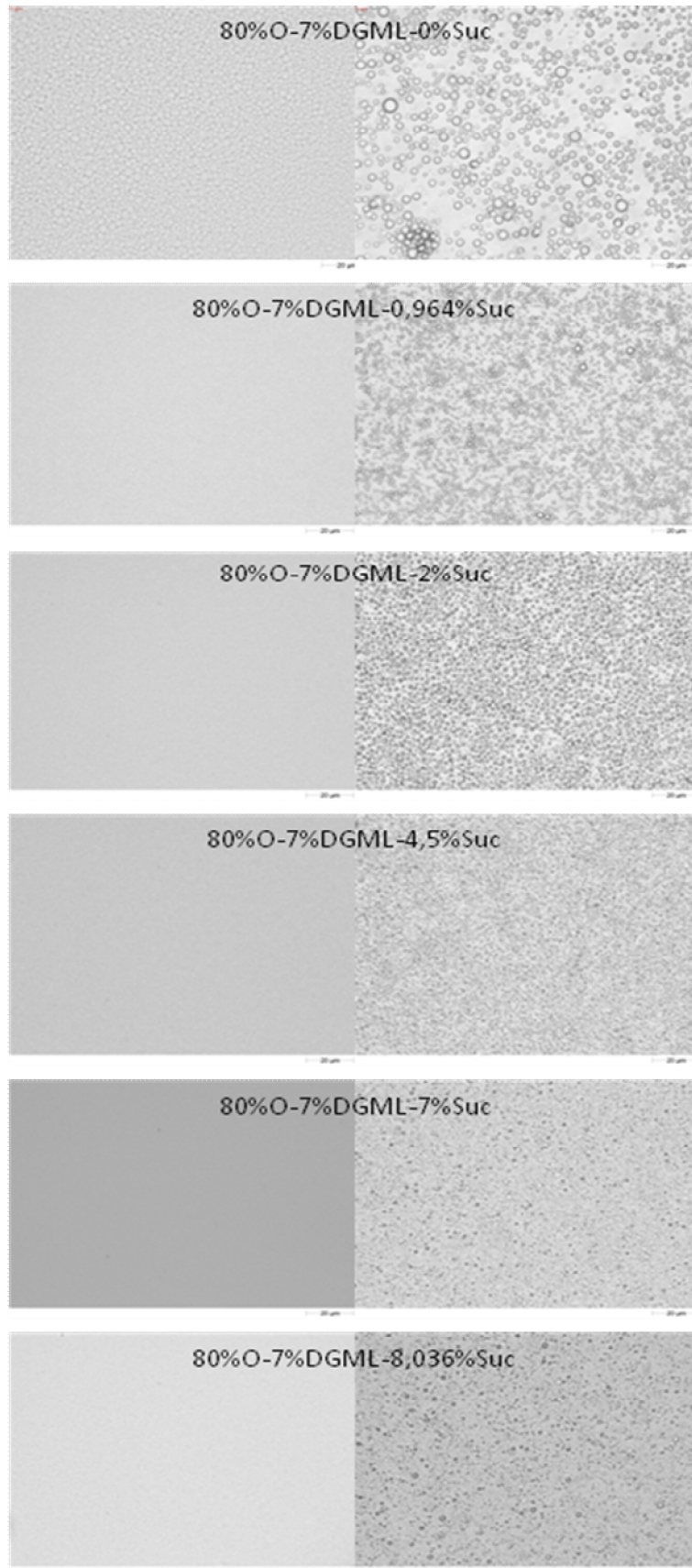
**Figure VII.27** : Effet du DGML sur les distributions granulométriques des formules à 4,5% de saccharose.



**Figure VII.28 :** Images au microscope optique Morpho G3 montrant l'effet du DGML sur la taille des gouttes des formules à 4,5% de saccharose.



**Figure VII.29** : Effet du saccharose sur les distributions granulométriques des formules à 7% de DGML.



**Figure VII.30** : Images au microscope optique Morpho G3 montrant l'effet du saccharose sur la taille des gouttes des formules à 7% de DGML.

Les gammes moyennes de dimension particulaire de nos émulsions sont de 0,1 à 2  $\mu\text{m}$  pour les fines émulsions et de 2 à 10  $\mu\text{m}$  pour les émulsions grossières.

La majorité des distributions de tailles de particules sont de type monomodal. Les deux formules F1 (80%O-4%DGML-2%Suc) et F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc) présentent un épaulement vers 1  $\mu\text{m}$ . Par contre, les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) et F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) montrent un épaulement qui s'étend de 10 à 100  $\mu\text{m}$ , dû à la déstabilisation de ces formules.

La comparaison des courbes granulométriques à teneurs identiques en saccharose (figure C.1(b), donnée en annexes, et figure VII.27), montre que l'augmentation de la teneur en DGML fait diminuer la taille des particules. Cependant, les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) et F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) présentent, en plus des fines gouttelettes dont les maximums se situent vers 2 et 1  $\mu\text{m}$  respectivement, une deuxième population de particules de diamètres allant jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . Nous supposons que ces grosses particules, détectées par le granulomètre laser, sont de deux types (ou populations) : des gouttes d'huile de taille relativement importante (grosses gouttes de diamètres situés aux alentours de 10  $\mu\text{m}$ ) formées par le début de coalescence, et la deuxième population constituée de petits domaines, résultant de l'agglomérations de petites gouttes fortement collées et qui ont résisté à la dilution, exigée par la technique utilisée (la granulométrie laser).

Nous avons tenté de confirmer ces suppositions par des images, prises au microscope optique Morpho G3, montrées dans la figure VII.28. La première image, caractérisant l'émulsion dans son état gel, met en valeur les agglomérats auxquels nous faisons allusion (environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre). Tandis que la deuxième image, prise après dilution, montre les plus fines gouttelettes ainsi que les grosses gouttes de diamètres situés aux alentours de 10  $\mu\text{m}$ .

Le saccharose est utilisé comme agent viscosifiant dans nos formules. En plus de son rôle d'agent viscosifiant, les comparaisons des courbes granulométriques (figure VII.29) et des images prises au microscope optique (figure VII.30), montrent qu'à teneur identique en DGML, le saccharose affine nos émulsions. L'augmentation de la teneur en saccharose, engendre non seulement une augmentation de la viscosité des formules (comme montré par les courbes d'écoulement) mais aussi une diminution de la taille des gouttes.

Nous constatons que la formule F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc) et le système de composition (80%O-7%DGML-7%Suc) sont les émulsions les plus fines et que leurs distributions granulométriques sont pratiquement identiques. Ceci a été caractérisé par des

viscosités les plus élevées et des propriétés viscoélastiques identiques, pour ces deux émulsions. Nous confirmons donc qu'à partir de 7%, l'effet du saccharose n'est pas significatif.

Les résultats de cette analyse nous permettent, une fois de plus, d'écarter les deux formules F4 et F6. Les émulsions, contenant de plus grosses gouttes, auront tendance à se déstabiliser avec le temps, nous écarterons donc les formules F1 (80%O-4%DGML-2%Suc), F3 (80%O-4%DGML-7%Suc), F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc) et F7 (80%O-7%DGML-0,964%Suc) ainsi que les systèmes (80%O-4%DGML-0%Suc), (80%O-7%DGML-0%Suc), (80%O-4%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-2%Suc). Ceci est en parfait accord avec les résultats de l'étude rhéologique.

### **VII.3.3. Evaluation de la stabilité physique des émulsions au cours du temps**

Le suivi de la stabilité, de nos émulsions, consiste à réaliser des mesures échelonnées dans le temps a fin d'obtenir des informations sur leur durée de vie ainsi que leurs évolutions structurales, au repos (spécialement par des mesures réalisées au Turbiscan ags) et sous cisaillement (courbes d'écoulement).

#### **VII.3.3.1. Evolution de la taille des gouttes et de la viscosité**

L'augmentation de la viscosité avec la réduction de la taille des gouttes est bien confirmée par nos résultats (courbes granulométriques et courbes d'écoulement discutées plus haut).

Généralement, les émulsions contenant de plus petites gouttelettes sont plus visqueuses et plus stables. En effet, nous nous intéresserons, particulièrement, aux émulsions présentant les plus fines gouttelettes [F2 (80%O-10%DGML-2%Suc), F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc), F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) et les systèmes de compositions (80%O-10%DGML-0%Suc), (80%O-7%DGML-7%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc)] et présenterons, dans ce rapport, l'évolution de leurs courbes d'écoulement et de leurs distributions granulométriques, obtenues pendant un mois de suivi, par les figures VII.31(a) à (f) et VII.32 (a) à (f) respectivement.

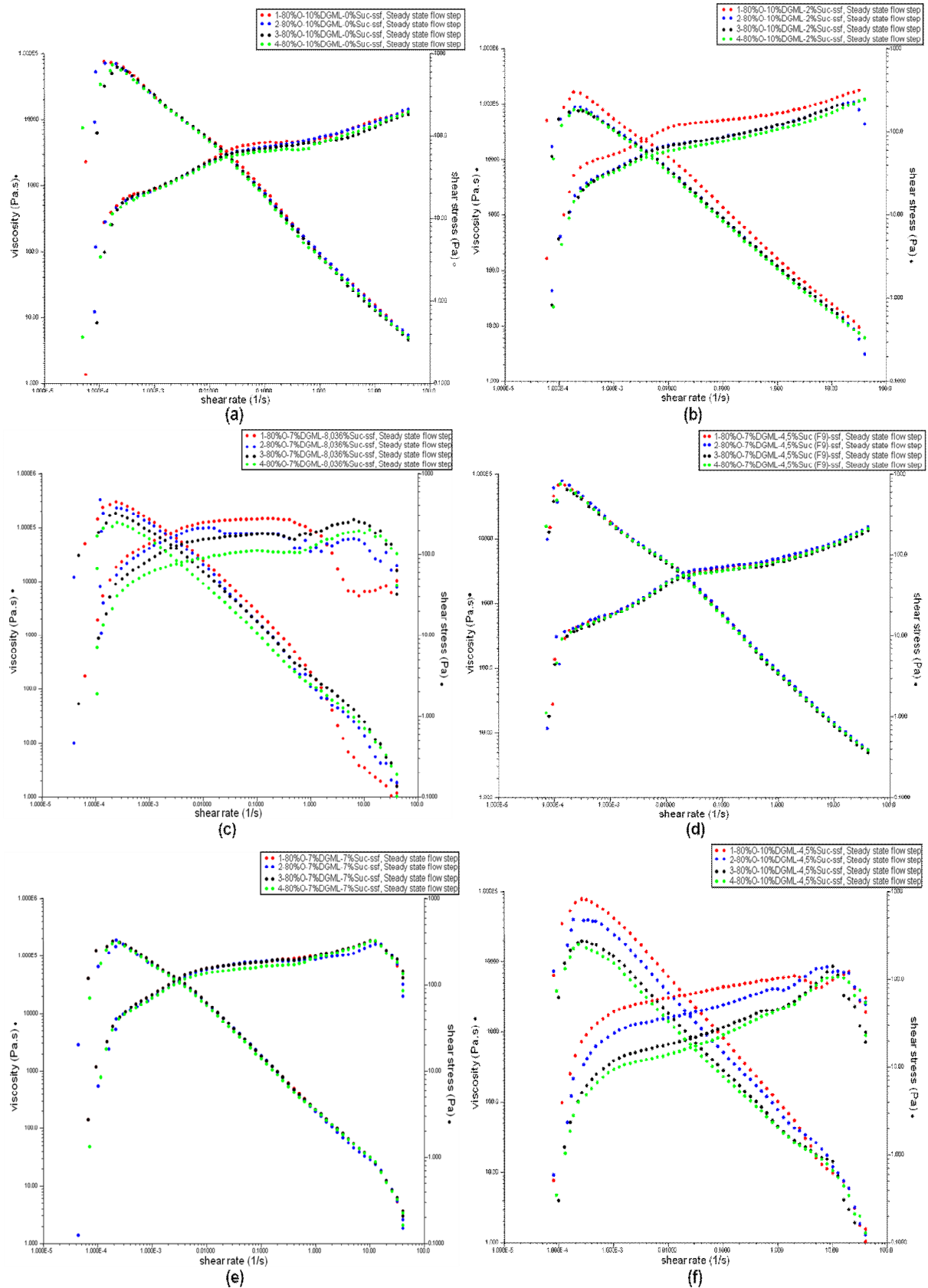


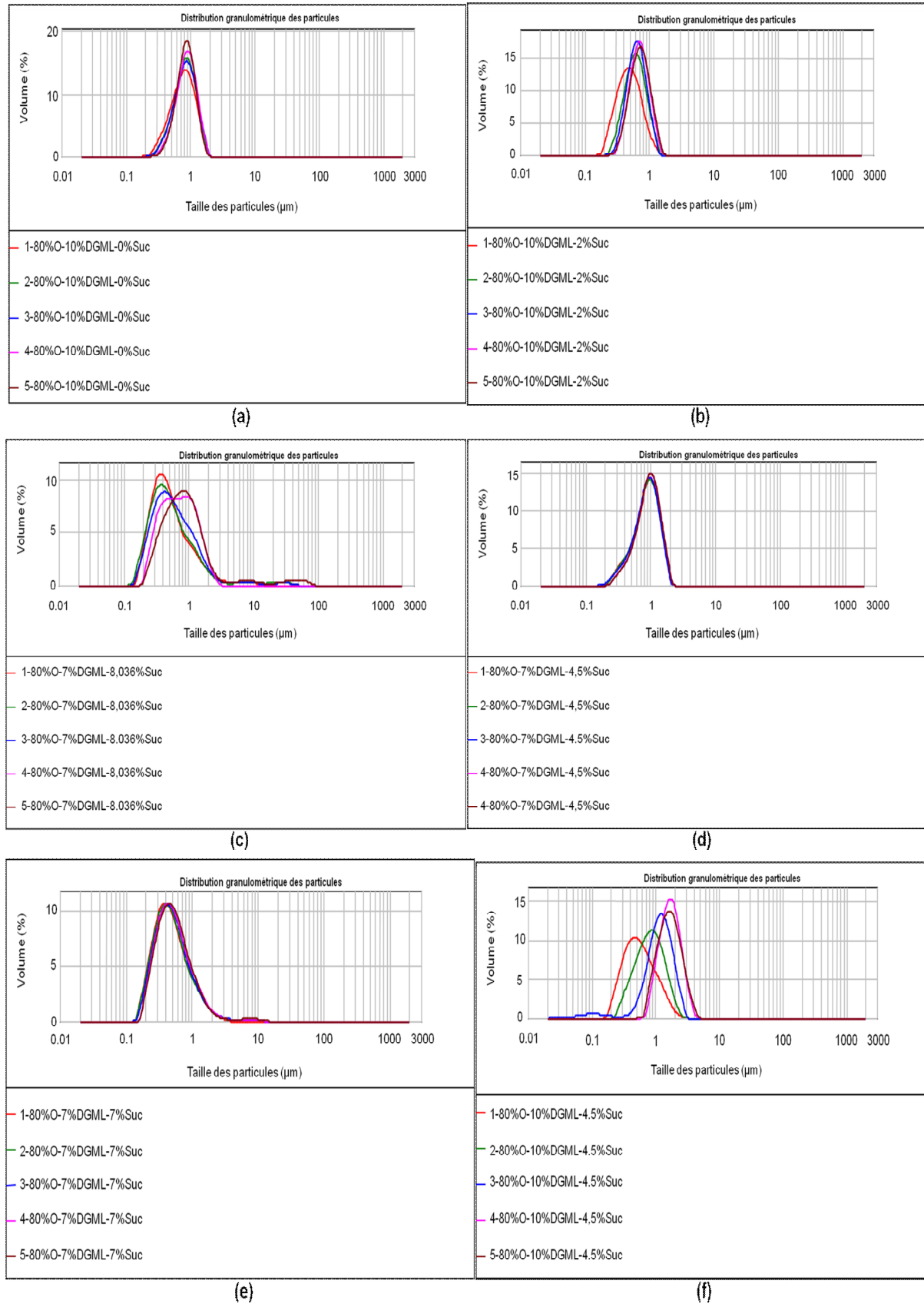
Figure VII.31 : Evolution des courbes d'écoulement, en fonction du temps de stockage, des émulsions les plus fines (rhéogrammes réalisés à 10 jours d'intervalle).

Pour la formule F2 (80%O-10%DGML-2%Suc), nous constatons une différence entre le premier et le deuxième rhéogramme, ce qui explique une chute de viscosité pour cette formule. Au bout de dix jours de stockage, nous avons enregistré une certaine reproductibilité dans le comportement d'écoulement, diminuant ainsi les écarts entre les rhéogrammes.

Les courbes d'écoulement de F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc) et celles des systèmes (80%O-10%DGML-0%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc) ont évolué pendant toute la durée du suivi (diminution de la viscosité d'une manière continue).

La diminution de viscosité observée, pour ces quatre formules, est probablement due à une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes au sein de ces formules.

Nous avons enregistré une reproductibilité remarquable des rhéogrammes pour la formule F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) et pour le système (80%O-7%DGML-7%Suc), indiquant un équilibre de comportement rhéologique pour ces émulsions. Cependant, nous signalons que la structure du système (80%O-7%DGML-7%Suc) commence à se briser à partir d'un taux de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$ .



**Figure VII.32 :** Evolution des distributions granulométriques, en fonction du temps de stockage, des émulsions les plus fines (courbes réalisées à une semaine d'intervalle).

Les distributions granulométriques des formules F2 (80%O-10%DGML-2%Suc) et F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc) et celles des systèmes (80%O-10%DGML-0%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc) marquent des déplacements vers les grands diamètres. Ce qui explique la formation, au sein des ces formules, de gouttes de taille plus importante que celles présentes initialement, par déstabilisation (phénomène de coalescence dû aux forces d'interaction de Van der Waals entre gouttelettes).

Pour F2, le déplacement, vers les grands diamètres, est remarquable la première semaine puis diminue pour le reste du temps de suivi. F8, par contre, montre un déplacement continu des distributions avec apparition d'un épaulement qui s'étend jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  et qui augmente en volume au cours du temps.

Ces déplacements, vers les grands diamètres, sont caractérisés par la diminution de la viscosité de ces formules, signalée dans le paragraphe précédent (figures VII.31(a), (b), (c) et (f)), ce qui confirme notre supposition.

Bien que le système de composition (80%O-7%DGML-7%Suc) présente les gouttelettes les plus fines de tous les systèmes, il marque tout de même de légers déplacements de distributions de taille vers les grands diamètres ; un faible épaulement apparaît aux environs de 10  $\mu\text{m}$ , au bout de la quatrième semaine, signalant ainsi un début de coalescence. Alors que la granulométrie de F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) n'évolue pratiquement pas, cela peut prédire la grande stabilité de cette formule.

En plus des formules éliminées précédemment, ce suivi, dans le temps, des propriétés rhéologiques et granulométriques de nos systèmes, permet d'écarter ces compositions supplémentaires : F2 (80%O-10%DGML-2%Suc), F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc), les deux systèmes (80%O-10%DGML-0%Suc) et (80%O-10%DGML-4,5%Suc), et éventuellement le système (80%O-7%DGML-7%Suc).

La figure VII.33 montre l'évolution du diamètre de Sauter  $d_{32}$ , avec le temps de stockage, pour les différentes formules. La totalité des valeurs est donnée, en annexes, dans le tableau E.5.

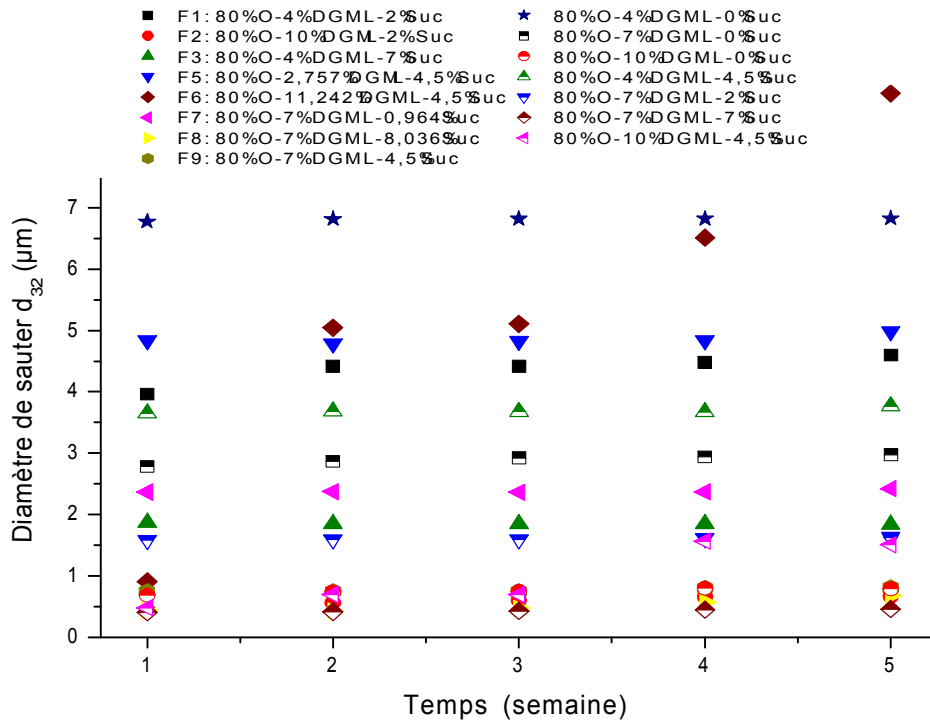


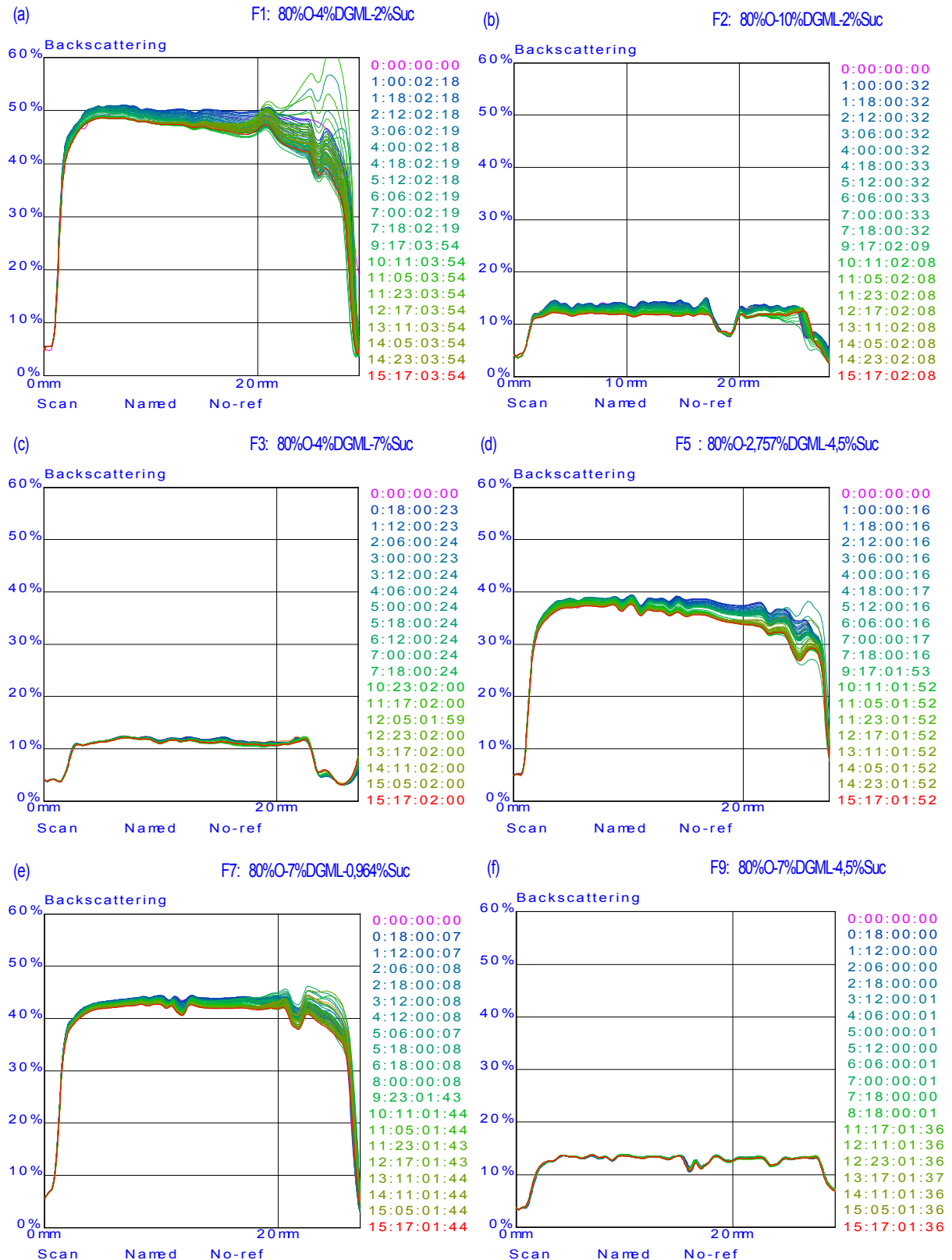
Figure VII.33 : Evolution du diamètre de Sauter  $d_{32}$ , en fonction du temps de stockage, pour les différentes formules.

Nous remarquons que, globalement, la granulométrie des formules reste assez stable dans le temps.

### VII.3.3.2. Evolution des profils de rétrodiffusion de la lumière : Diffusion multiple de la lumière

Le Turbiscan ags (Formulation, France), un appareil optique dont l'objectif principal est de caractériser les dispersions concentrées, a été utilisé pour étudier les comportements de nos émulsions et pour déterminer la vitesse des phénomènes de déstabilisation (phénomènes de migration des particules et les augmentations de taille).

Les profils obtenus, en termes de flux lumineux rétrodiffusé (en %) en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, pour quelques formules sont représentés, en « mode sans référence » par les figures VII.34(a) à (f) et en « mode référence » par les figures D.1(a) à (f) (annexes).



**Figure VII.34** : Evolution des profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, réalisés au moyen du Turbiscan ags, pour quelques formules.

Ces profils permettent de visualiser les variations temporelles du flux lumineux sur toute la hauteur de l'échantillon et de détecter les instabilités naissantes au cours du temps [Mengual *et al.* (1999) ; Durand (2003) ; Lemarchand (2003) ; Buron *et al.* (2004) ; Azema (2006)].

Nous remarquons que les formules F2 (80%O-10%DGML-2%Suc), F3 (80%O-4%DGML-7%Suc) et F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) présentent les taux de rétrodiffusion les plus faibles, cela est dû à l'effet du saccharose qui transforme nos émulsions blanches (émulsions sans saccharose à 4%, 7% et 10% de DGML) en émulsions translucides (émulsions-gel).

Pour F2 et F3, nous constatons la présence de pics situés aux environs 20 mm de hauteur, cela correspond à la présence des bulles d'air, créées pendant l'échantillonnage et vu la viscosité élevée de nos systèmes, ces bulles sont restées emprisonnées. Il est donc important d'éviter les bulles d'air pendant l'échantillonnage car cela conduirait à une diminution de l'intensité rétrodiffusée, à l'endroit où se trouve ces bulles, ce qui peut fausser l'interprétation des données.

Les profils de rétrodiffusion des formules F3 (80%O-4%DGML-7%Suc) et F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) restent uniformes et invariants dans le temps sur l'ensemble de la hauteur de l'échantillon. Ces formules demeurent stables et macroscopiquement homogènes sur toute la durée d'analyse. Cela peut prédire la stabilité, à long terme, de ces formules. Cette stabilité est justifiée par leurs distributions granulométriques qui ont montré des évolutions de la taille des particules, relativement négligeables (la figure C.3, en annexes, pour F3 et la figure VII.32(d) pour F9). Ceci a été caractérisé par une reproductibilité remarquable des rhéogrammes pour ces deux formules (figure VII.31(d) pour F9).

Dans le cas des formules F1 (80%O-4%DGML-2%Suc), F2 (80%O-10%DGML-2%Suc), F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc) et F7 (80%O-7%DGML-0,964%Suc), nous observons une diminution du flux lumineux de rétrodiffusion dans le temps et sur toute la hauteur de l'échantillon, correspondant à une augmentation de la taille des gouttelettes, à concentration donnée. La dépendance de la rétrodiffusion avec le temps est liée aux changements se produisant dans la structure interne de ces formule ; formation de grosses gouttes par coalescence. La déstabilisation de ces formules a été détectée par le granulomètre laser ; les distributions granulométriques de la formule F2, par exemple, ont été données dans la figure VII.32(b).

Cette technique permet de confirmer la déstabilisation des formules F1 (80%O-4%DGML-2%Suc), F2 (80%O-10%DGML-2%Suc), F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc) et F7 (80%O-7%DGML-0,964%Suc) et de conclure que ces formules sont, effectivement, à écarter.

En combinant les résultats des tests dynamiques (balayages en déformation, en fréquence et en fonction du temps), des tests en écoulement et des techniques optiques de caractérisation (la granulométrie laser, la microscopie optique et la diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags), nous aboutissons à la conclusion que seules les deux formules F3 (80%O-4%DGML-7%Suc) et F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) restent stables dans le temps.

Cependant, le choix de la formule F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) s'impose car elle présente la granulométrie la plus fine (diamètres des gouttes allant de 0,2 à 2  $\mu\text{m}$ ) comparées à F3 (gouttes de 0,8 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre). Nous supposons que F9 résistera plus aux phénomènes de déstabilisation et restera stable et macroscopiquement homogène, à la longue, et puisque ses propriétés viscoélastiques linéaires sont plus proches de celles de la crème cosmétique, commerciale, sa consistance sera donc convenable pour application cosmétique.

#### VII.4. Conclusion

L'objectif de cette partie est d'étudier la stabilité d'une émulsion Huile/Eau, très consistante (modèle de crème cosmétique) en utilisant des produits d'origines entièrement végétales et totalement biodégradables (le triglycéride de l'acide caprylique (Myritol 318), le monolaurate de décaglycérol (DGML) et le saccharose).

L'utilisation des méthodes d'investigation (rhéométrie, diffraction laser, microscopie optique et de la diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags) nous a permis de porter les conclusions suivantes :

- L'état des systèmes Huile/DGML/Eau ne contenant pas de saccharose, est *blanc visqueux* et le diamètre des gouttelettes diminue avec l'augmentation de la teneur en tensioactifs (DGML).
- Les formules F1 (80%O-4%DGML-2%Suc), F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc) et F7 (80%O-7%DGML-0,964%Suc) ainsi que les systèmes (80%O-4%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-2%Suc), contenant plus de 10% en poids d'eau, sont également *blancs* mais *plus visqueux* que les précédents, avec de fines gouttelettes.

- Les formules F2 (80%O-10%DGML-2%Suc) et F3 (80%O-4%DGML-7%Suc), contenant des teneurs en eau de 8% et 9% respectivement, montrent un état *blanc (moins turbide)* et *visqueux* et de fines gouttelettes difficiles à observer par le microscope optique Morpho G3.
- La formule F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc), à 8,5% d'eau, montre un état *translucide (presque transparent)* et *visqueux (aspect gel)* et des gouttelettes beaucoup plus fines que les précédentes, difficiles à observer par microscopie optique.
- La formule F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc) et les deux systèmes (80%O-10%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-7%Suc), contenant 5%, 5,5% et 6% d'eau respectivement, montrent un état *presque transparent* mais *trop visqueux* avec des gouttelettes très fines difficiles à observer par microscopie optique. Bien que ces émulsions présentent les granulométries les plus fines, elles ont tout de même subi des déstabilisations au cours du temps.
- Les formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) et F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc), contenant moins de 5% d'eau, sont *translucides* et *trop visqueuses (texture gel-collante)*. Nous avons enregistré une déstabilisation complète de la formule F4 (séparation de phases), dès les premiers jours qui ont suivi sa préparation, et une séparation d'une fine couche d'huile avec le temps, pour F6, due au phénomène de coalescence.

Les résultats des différentes techniques de caractérisation et le suivi, au cours du temps, de l'évolution des différentes propriétés de nos émulsions, nous ont permis de cerner le domaine de concentration des excipients où la stabilité physique est optimale. En définitive, nous recommandons de considérer la formule F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) qui nous semble au mieux remplir le cahier des charges de l'application cosmétique envisagée (modèle de crème pour application cutanée).

Pour appuyer toutes ces conclusions et mettre en valeur l'effet du saccharose sur l'aspect de nos émulsions, nous présentons, dans la figure VII.35, quelques images montrant l'aspect gel induit par l'ajout de cet additif.



**Figure VII.35** : L'aspect gel induit par l'ajout du saccharose.

## **CONCLUSION GENERALE**

Comme nous l'avons présenté à travers les différents chapitres, l'objectif de cette étude était double : nous souhaitons, d'une part, améliorer nos connaissances des méthodes de caractérisation des différentes propriétés de la particule en suspension (rhéométrie, diffraction laser, microscopie optique, diffraction multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, zétamétrie,...), d'autre part, exploiter les possibilités offertes par ces techniques (chaque technique mesure des propriétés différentes de la particule en suspension) pour évaluer la stabilité physique, au cours du temps, de deux types de dispersions (solide-liquide et liquide-liquide) : évolution de leurs comportements rhéologiques, de leurs distributions de taille, détermination des phénomènes de déstabilisation ainsi que d'autres propriétés qu'il est possible d'extraire.

Après une synthèse bibliographique traitant les forces dans les systèmes dispersés, leur physico-chimie, les principes théoriques de rhéologie et des techniques optiques de caractérisation des particules en suspension, la partie expérimentale a été entamée par une description détaillée des appareils de mesure utilisés pour évaluer la stabilité de nos systèmes.

La première partie de notre travail expérimental est plus particulièrement orientée vers le contrôle de la stabilité physique, à long terme, d'une suspension pharmaceutique contenant 5% en poids de principe actif (ZnO), en utilisant le polyacrylate de sodium (PAA) et le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme agent viscosifiant et agent mouillant respectivement. Nous nous sommes, particulièrement, intéressés à l'évaluation des facteurs qui influent sur la stabilité de cette suspension. Les méthodes d'évaluation de la stabilité reposent essentiellement sur des mesures échelonnées dans le temps : rhéologiques, tailles de particules, diffusion de la lumière, potentiel zêta, pH ainsi que la vitesse de sédimentation. Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont conduit à des résultats tout à fait comparables.

La caractérisation des propriétés rhéologiques de nos formules, renseigne sur la relation entre les propriétés mesurées et la structure microscopique de ces formules.

Toutes les formules présentent de fortes propriétés élastiques pour les faibles déformations (particules associées). Au-delà d'une déformation critique, un passage progressif d'un comportement élastique à un comportement visqueux a été enregistré, expliquant une évolution de la structure interne avec la déformation (écoulement). La transition d'un état élastique à un état visqueux (qui indique le début de l'étalement de la formule), en appliquant de faibles déformations, est une caractéristique intéressante et souhaitable pour nos formules car cela peut prédire la facilité de l'étalement de la formule sur la peau.

Toutes les formules montrent un comportement *rhéofluidifiant*, une propriété recherchée pour les suspensions pharmaceutiques : une agitation du flacon permet de faire chuter significativement la viscosité et le produit s'écoule du flacon.

Le polymère a un effet dominant sur le comportement rhéologique des suspensions. Une augmentation de la teneur en PAA fait augmenter la viscosité. L'augmentation de la viscosité avec la réduction de la taille des particules semble bien confirmée par nos résultats expérimentaux.

Nous avons traité l'évolution du comportement d'écoulement de nos suspensions en fonction de leur âge. Les suspensions contenant 0,4 et 0,6% en PAA, montrent une reproductibilité remarquable des rhéogrammes durant la durée de l'expérimentation.

La diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, vient compléter les investigations rhéologique et granulométrique. Les formules contenant de plus fortes proportions en polymère sont plus stables.

En conclusion, les formules préparées avec des proportions plus élevées en polymère (0,4 et 0,6% en poids) contiennent des particules plus petites, sont plus visqueuses et restent stables et macroscopiquement homogènes. En outre, leur homogénéité n'est pas affectée par les changements de taille des particules, observés avec la diffraction laser. Les mesures du pH, du potentiel zêta ainsi que des tests de sédimentation confirment, une fois de plus, la stabilité de ces formules.

La deuxième partie de notre travail expérimental est consacrée à l'étude de la stabilité d'une émulsion Huile/Eau, très consistante (80% en huile ; modèle de crème cosmétique) en utilisant des produits d'origines entièrement végétales et totalement biodégradables : le triglycéride de l'acide caprylique (Myritol 318), le tensioactif monolaurate de décaglycérol (DGML) et le saccharose comme agent viscosifiant. Nous devrions trouver un compromis entre la stabilité, directement proportionnelle à la teneur en additifs, et la nature de l'émulsion qui ne doit pas dépasser une certaine consistance au-delà de laquelle son utilisation devient difficile.

Il est clairement apparu qu'aucune des méthodes d'investigation, citées plus haut, ne permettait, seule, de répondre convenablement à notre problème d'optimisation des propriétés de nos émulsions et de cerner le domaine de concentration des additifs où leur stabilité est compatible avec le domaine d'application, mais qu'il était cependant possible d'exploiter les possibilités offertes par toutes les techniques afin de combiner leurs domaines d'applications

et de caractériser, de la manière la plus complète possible, la stabilité de nos émulsions, au cours du temps.

L'étude des propriétés viscoélastiques linéaires, par des essais en oscillation, nous a permis de caractériser la structure, au repos, de nos émulsions : toutes les formules présentent de longs domaines de viscoélasticité linéaire avec des propriétés élastiques prédominantes (particules associées). La transition vers un régime non linéaire, à partir d'un certain seuil de contrainte « *déformation critique* » (qui est proportionnel aux concentrations des additifs), s'accompagne d'un passage progressif d'un comportement élastique à un comportement visqueux, indiquant une évolution de la structure interne avec la déformation (écoulement). A une certaine déformation, les modules  $G'$  et  $G''$  se croisent signifiant l'équilibre des comportements élastique et visqueux. Cette transition d'un état élastique à un état visqueux (qui indique le début de l'étalement de la formule), en appliquant de faibles déformations, est une caractéristique intéressante et souhaitable, pour les crèmes à usage cutané, car cela simule la facilité de l'étalement de la formule sur la peau ; ceci permettrait également une meilleure absorption de ces formules. Par conséquent, la connaissance de ces paramètres viscoélastiques peut prédire la performance d'un produit.

Sur toute la gamme de déformation, les grandeurs viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et l'angle de phase  $\delta$  ( $\tan \delta = G''/G'$ )) sont très sensibles à la concentration du DGML et à celle du saccharose.  $G''$  augmente avec l'augmentation de la concentration des additifs, tandis que  $G'$  observe des changements de tendance pour le système (80%O-10%DGML-4,5%Suc) et les deux formules F4 (80%O-10%DGML-7%Suc) et F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc).

F4 et F6 présentent les seuils d'écoulement et les déformations, correspondant à l'équilibre des comportements élastique et visqueux (croisement de  $G'$  et  $G''$ ), les plus élevés, montrant que l'écoulement et l'étalement, sur la peau, de ces deux formules sera extrêmement délicat en raison de leur texture trop visqueuse et collante. Nous avons enregistré une déstabilisation complète de la formule F4 (séparation de phases), dès les premiers jours qui ont suivi sa préparation, et une séparation d'une fine couche d'huile avec le temps, pour F6, due au phénomène de coalescence. Ceci indique une limite acceptable de teneur en additifs, qui ne doit pas dépasser 15% dans le mélange total. Nous avons déterminé, par la suite, les limites acceptables des teneurs en DGML et en saccharose qui sont : 7% en DGML et 7% en saccharose.

Les courbes d'écoulement ont montré un comportement *plastique fluidifiant* de type *Casson* pour toutes les formules. La comparaison de ces courbes a abouti à la conclusion qu'un accroissement de la concentration du tensioactif (DGML) provoque une augmentation de la viscosité des émulsions, à l'exception du système (80%O-10%DGML-4,5%Suc) et des deux formules F4 et F6.

Il a été établi que le modèle de Herschel-Bulkley décrit le mieux le comportement de nos émulsions et permet d'accéder à des informations physiques telles que la consistance et l'indice d'écoulement.

Le comportement *anti-thixotrope*, des émulsions, a été mis en évidence. La limite de la *rhéopexie* correspond approximativement à la limite du domaine de viscoélasticité linéaire.

La distribution de taille des particules est un des paramètres-clés dans le suivi de la stabilité des dispersions. A cet effet, nous avons caractérisé la granulométrie de nos émulsions et il a été établi qu'à teneur identique en saccharose l'augmentation de la teneur en DGML fait diminuer la taille des particules. En plus de son rôle d'agent viscosifiant, nous avons conclu que cet additif affine nos émulsions. L'augmentation de la teneur en saccharose, engendre non seulement une augmentation de la viscosité des formules mais aussi une diminution de la taille des gouttes. Ces conclusions ont été confirmées par des visualisations au microscope optique Morpho G3.

Les résultats de l'analyse granulométrique, tout à fait comparables à ceux de l'étude rhéologique, nous permettent de confirmer l'augmentation de la viscosité avec la réduction de la taille des gouttes et d'écarter les formules : F1 (80%O-4%DGML-2%Suc), F3 (80%O-4%DGML-7%Suc), F4 (80%O-10%DGML-7%Suc), F5 (80%O-2,757%DGML-4,5%Suc), F6 (80%O-11,242%DGML-4,5%Suc) et F7 (80%O-7%DGML-0,964%Suc) et les systèmes (80%O-4%DGML-0%Suc), (80%O-7%DGML-0%Suc), (80%O-4%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-2%Suc).

L'étude de l'évolution, au cours du temps, des propriétés rhéologiques, granulométriques et des profils de rétrodiffusion de la lumière (détermination des phénomènes de déstabilisation) est un indicateur essentiel pour l'évaluation de la stabilité physique de nos émulsions. Nous avons constaté que les émulsions les plus fines sont plus visqueuses et plus stables dans le temps et une reproductibilité remarquable des profils de rétrodiffusion, pour les formules F3 (80%O-4%DGML-7%Suc) et F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc), a été enregistrée ; ces deux

formules demeurent stables sur toute la durée d'analyse (leur stabilité a été justifiée par la reproductibilité de leurs distributions granulométriques et de leurs courbes d'écoulement).

En plus des formules déjà éliminées, ce suivi, dans le temps, des propriétés rhéologiques et granulométriques et des profils de rétrodiffusion de nos systèmes, nous a permis d'écarter ces compositions supplémentaires ; F2 (80%O-10%DGML-2%Suc) et F8 (80%O-7%DGML-8,036%Suc) ainsi que les systèmes (80%O-10%DGML-0%Suc), (80%O-10%DGML-4,5%Suc) et (80%O-7%DGML-7%Suc).

Les résultats des différentes techniques de caractérisation et le suivi, au cours du temps, de l'évolution des différentes propriétés de nos émulsions, nous ont permis de cerner le domaine de concentration des excipients où la stabilité physique est optimale. En définitive, nous recommandons de considérer la formule F9 (80%O-7%DGML-4,5%Suc) qui nous semble au mieux remplir le cahier des charges de l'application cosmétique envisagée (modèle de crème pour application cutanée).

Il serait intéressant de revoir la technologie de formulation et de caractérisation de nos systèmes. Ce travail pourrait donc être approfondi et complété, notamment dans trois directions :

Plusieurs points pourraient être modifiés dans la conception du dispositif expérimental. Comme exemple, la turbine de Rushton que nous avons utilisée est un mobile qui développe un écoulement mixte, entre le type axial et le type radial. Cependant dans le cas de nos émulsions consistantes, nous avons observé une zone morte, à la surface de la cuve, vers la fin de l'émulsification, en agitant à 500 rpm. L'augmentation de la vitesse d'agitation s'est donc imposée. L'utilisation d'autres mobiles d'agitation pourrait combler le vide observé en terme de procédé de formulation ; l'agitateur à ruban ou à double ruban hélicoïdal est, avec l'agitateur ancre, parmi les plus utilisés pour les fluides fortement visqueux, serait sans doute une meilleure solution. Ce système d'agitation génère un écoulement axial et il assure une circulation du fluide importante. Un mobile très cisailant comme le rotor-stator pourrait être choisi comme dispositif car il permet de générer de forts cisaillements.

Nous avons montré que la diffraction laser donnait des renseignements intéressants sur la granulométrie des dispersions, mais qu'elle est limitée aux milieux dilués. L'utilisation de la spectroscopie acoustique pour déterminer la granulométrie des dispersions sera plus fructueuse car cette technique permet de mesurer les caractéristiques de milieux dispersés concentrés et optiquement opaques sans aucune dilution, d'où une utilisation possible pour

faire du contrôle en ligne. Dans le cas de nos émulsions très consistantes, des bulles d'air ont été introduites par le mouvement des transducteurs, qui servent à envoyer des ondes ultrasonores à travers l'échantillon. Ces bulles d'air persistent pendant tout le temps de la mesure, ce qui a conduit au blocage du traitement des données par le logiciel Ultramod.

L'objectif de l'utilisation des plans d'expériences était de chercher sur le plan  $(x_1, x_2)$ , où  $x_1$  et  $x_2$  sont les deux facteurs considérés (% en PAA et en SDS, ou alors % en DGML et en saccharose), les meilleures réponses pour les propriétés étudiées (pH, propriétés rhéologiques, granulométrie des particules, rétrodiffusion de la lumière,...). La modélisation n'a pas été réalisée pour tous les systèmes qui font objet de notre thèse (suspensions et émulsions). Un travail plus approfondi reste donc à faire afin de mettre au point une optimisation plus performante des réponses étudiées.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Adamson A. W., Gast A. P.**, (1997), *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth edition, Wiley, New York.
- Adeyeye M. C., Jain A. C., Ghorab M. K. M., and Reilly W. J.**, (2002), Viscoelastic evaluation of topical creams containing microcrystalline cellulose/sodium carboxymethyl cellulose as stabilizer, *AAPS PharmSciTech*, 3 (2) article 8.
- Anton N., Gayet P., Benoit J.-P., Saulnier P.**, (2007), Nano-emulsions and nanocapsules by the PIT method: An investigation on the role of the temperature cycling on the emulsion phase inversion, *International Journal of Pharmaceutics*, 344, 44-52.
- Azema N.**, (2006), Sedimentation behaviour study by three optical methods granulometric and electrophoresis measurements, dispersion optical analyser, *Powder Technology*, 165, 133-139.
- Bakshi M. S., Kaur R., Kaur I., Mahajan R. K., Sehgal P. and Doe H.**, (2003), Unlike surfactant-polymer interactions of sodiumdodécyl sulfate and sodium dodécylbenzene sulfonate with watersoluble polymers, *Colloid Polym. Sci.*, 281, 716-726.
- Barnes H. A., Hutton J. F. and Walters K.**, (1989), *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science Publishers B.V.
- Barnes H. A.**, (1995), A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 56, 221-251.
- Barreiro-Iglesias R., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A.**, (2001), Incorporation of small quantities of surfactants as a way to improve the rheological and diffusional behavior of Carbopol gels, *Journal of Controlled Release*, 77, 59-75.
- Barreiro-Iglesias R., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A.**, (2003), Controlled release of estradiol solubilized in carbopol/surfactant aggregates *Journal of Controlled Release*, 93, 319-330.
- Bekkour K., Scrivener O.**, (1998), Time-Dependent and Flow Properties of Foams, *Mech. Time-Dependent Mat.*, 2, 73-76.
- Bekkour K., Kherfellah N.**, (2002), Linear viscoelastic behavior of bentonite-water suspensions, *Appl. Rheol.*, 12, 234-240.
- Bekkour K., Lounis M.**, (2004), Etude expérimentale des propriétés rhéologiques de mousses à base de PEO-SDS, *Rhéologie*, 6, 38-44.

- Besq A.**, (2000), Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique-Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.
- Bhargava H. N., Nicolai D. W., Oza B. J.**, (1996), Topical Suspensions in Pharmaceutical dosage forms, Disperse Systems, vol. 2, edited by Lieberman H. A., Rieger M. N. et Banker G. S., New York: Marcel Dekker, 183-241.
- Binana-Limbele W., Zana R.**, (1986), Interactions between sodium dodécylsulfate and polycarboxylates and polyethers. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  on these interactions, Colloids and Surfaces, 21, 483-494.
- Bird R. B., Armstrong R. C. and Hassager O.**, (1987), Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York.
- Bonifas J. L.**, (1998), Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite, Thèse de doctorat de l'ULP.
- Brittain H. G.**, (2001), Particle-Size Distribution, Part I: Representations of Particle Shape, Size, and Distribution, Pharmaceutical Technology, 25 (12), 38-45.
- Brochette P.**, (1999), Emulsification : Elaboration et étude des émulsions, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J2 150.
- Buron H., Mengual O., Meunier G., Cayre I. and Snabre P.**, (2004), Review Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control, Polym. Int., 53, 1205-1209.
- Cabane B.**, (2003), Formulation des Dispersions, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J2 185.
- Canselier J. P. et Poux M.**, (2004), Procédés d'émulsification : Mécanismes de formation des émulsions, Techniques de l'Ingénieur, J2 152.
- Cassel S., Debaig C., Benvegno T., Chaimbault P., Lafosse M., Plusquellec D., Rollen P.**, (2001), Original synthesis of linear, branched and cyclic oligoglycerol Standards, Eur. J. Org. Chem., 5, 875-896.
- Chen S. J., Lia L. H., Chen X. T., Xue Z. L., Hong J. M., You X. Z.**, (2003), Preparation and characterization of nanocrystalline zinc oxide by a novel solvothermal oxidation route, J. Cryst. Growth, 252, 184-189.
- Clasen C., Kulicke W.M.**, (2001), Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives, Prog. Polym. Sci., 26, 1839-1919.

- 
- Cognard J.**, (2000), Science et technologie du collage, Presses polytechniques et universitaires romandes, CH 10-15 Lausanne.
- Couarraze G., Grossiord J. L.**, (2000), Initiation à la rhéologie, 3<sup>ème</sup> éd., Tec & Doc Lavoisier.
- Daoud M., Williams C. E.**, (1999), Soft Matter Physics, Springer-Verlag.
- Davies J. T.**, (1985), Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates, Chemical Engineering Science, 40 (5), 839-842.
- Debaig C., Benvegnu T., Plusquellec D.**, (2002), Synthesis of linear and cyclic polyglycerols. Polyglyceryled surfactants: Synthesis and characterization, Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 9, 2-3, 155-162.
- De Gennes P. G.**, (1979), Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press.
- De Gennes P. G.**, (1987), Polymers at an interface; a simplified view, Advances in Colloid and Interface Science, 27, 189-209.
- Derjaguin, B. V.**, (1934), Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion. Kolloid Z., 69, 155-164.
- Derjaguin B. V., Landau L. D.**, (1941), Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes, Acta Physicochim. URSS, 14, 633-662.
- Delhaine H., Preuss W., Wollmann K.**, (1984), Structures in polyglycerol, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 86 (9), 339-343.
- Drappier J.**, (2004), Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII.
- Dunstan D. E., Hill E. K., Wei Y.**, (2004), Direct measurement of polymer segment orientation and distortion in shear: semi-dilute solution behavior, Polymer, 45, 1261-1266.
- Durán J. D. G., Ramos-Tejada M. M., Arroyo F. J., Gonzalez-Caballero F.**, (2000), Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions, J. Colloid Interface Sci., 229, 107-117.
- Durand A., Franks G. V., Hosken R. W.**, (2003), Particle sizes and stability of UHT bovine, cereal and grain milks, Food Hydrocolloids, 17, 671-678.
- Falkiewicz M. J.**, (1996), Theory of suspensions, in pharmaceutical dosage forms, disperse systems, vol. 1, edited by Lieberman H. A., Rieger M. N. et Banker G. S., New York: Marcel Dekker.

- 
- Ferguson J., Kemblowski Z.**, (1991), Applied Fluid Rheology, Elsevier Applied Science, 323p.
- Galindo Alvarez J. M.**, (2008), Etude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Goddard E. D.**, (1986), Polymer-Surfactant interaction. Part II. Polymer and surfactant of opposite charge, Colloids and Surfaces, 19, 301-329.
- Grahame D. C.**, (1947), The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, Chem. Rev., 41, 441-501.
- Griffin W. C.**, (1949), Classification of surface active agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1, 311.
- Güven N., Pollastro R. M.**, (1992), Clay-water interface and its rheological implications, vol. 4. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA.
- Hamaker H. C.**, (1937), The London-Van der Waals attraction between spherical particles, Physica, 4, 1058-1072.
- Hemker W.**, (1981), Associative structures of polyglycerol esters in food emulsions, J. Am. Oil Chem. Soc., 58 (2), 114-119.
- Hu Z. S., Oskam G., Searson P. C.**, (2003), Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles, J. Colloid Interface Sci., 263, 454-460.
- Hunter R. J.**, (1981), Zeta potential in colloid science, Academic Press.
- Ilie C., Balcan M., Băran A., Iovescu A., Stîngă G. et Anghel d. F.**, (2009), Le comportement du Carbopol 980 dans les solutions aqueuses des surfactifs non-ioniques. I. L'étude de la tension superficielle, de la viscosité et du pH, Revue Roumaine de Chimie, 54 (7), 533-538
- Iliopoulos I., Wang, T. K., and Audebert R.**, (1991) Viscometric evidence of interactions between hydrophobically modified poly(sodium acrylate) and sodium dodécylsulfate, Langmuir, 7, 617-619.
- Islam A. M., Chowdhry B. Z., Snowden M. J.**, (1995), Heteroaggregation in colloidal dispersions, Advances in Colloid and Interface Science, 62, 109-136.
- Israelachvili J.**, (1992), Intermolecular and Surface Forces, seconde édition, Academic Press, Londres.

- Izmailova V. N. , Yampolskaya G. P.,** (1998), Concentrated emulsions stabilized by macromolecules and the contributions of Hans Sonntag to this scientific field, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142, 125-134.
- Jiao J., Burgess D. J.,** (2003), Rheology and Stability of Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions Containing Span 83 and Tween 80, *AAPS PharmSci*, 5 (1) article 7.
- Katagi S., Kimura Y., Adachi S.,** (2007), Continuous preparation of O/W nano-emulsion by the treatment of a coarse emulsion under subcritical water conditions, *LWT*, 40, 1376-1380.
- Kibbe A. H.,** (2000), *Hand book of Pharmaceutical Excipients*, 3<sup>rd</sup> ed.
- Kissa E.,** Ed (1999), *Dispersion characterisation, testing and measurement*.
- Kotoulas C., Kiparissides C.,** (2006), A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors, *Chemical Engineering Science*, 61, 332-346.
- Kulicke W. M., Arendt O., Berger M.,** (1998), Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethyl- cellulose solutions in the presence of sodium lauryl sulfate, *Coll. Polym. Sci.*, 276, 617-626.
- Kumar E. S., Das C. K., Banik K., Mennig G.,** (2007), Viscoelastic properties of in situ composite based on ethylene acrylic elastomer (AEM) and liquid crystalline polymer (LCP) blend *Composites Science and Technology*, 67, 1202–1209.
- Larson R. G.,** (1999), *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press edition.
- Leal-Calderon F., Schmitt V., Bibette B.,** (2007), *Emulsion Science Basic Principles*, Second Edition, Springer Science + Business Media, LLC, 20-21.
- Le Hir A.,** (2001), *Pharmacie galéniques bonnes pratiques de fabrication des médicaments*. 8<sup>ème</sup> éd.
- Lemarchand C., Couvreur P., Vauthier C., Costantini D., Gref R.,** (2003), Study of emulsion stabilization by graft copolymers using the optical analyzer Turbiscan, *International Journal of Pharmaceutics*, 254, 77-82.
- Le Pluart L.,** (2002), *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Li A. K., Wu W. T., Kao C. C., Chang R. P. H.,** (2003), Synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles and their luminescent properties, *Key Eng. Mater.*, 247, 405-410.

- Lifschitz E. M.**, (1956), Theory of molecular attractive forces, Soviet Physics JETP, 2, 73-83.
- Li H., Wei S., Qing C., Yang J.**, (2003), Discussion on the position of the shear plane, J. Colloid and Interface Science, 258, 40-44.
- Luckham, P. F., Rossi S.**, (1999), and rheological properties of bentonite suspensions, Adv. Colloid Interface Sci., 82, 43-92.
- Maa Y.-F., Hsu C.**, (1996), Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization, Journal of Controlled Release, 38, 219-228.
- Ma S. X., Cooper S. L.**, (2002), Effect of surfactant on viscoelasticity and shear thickening in aqueous solutions of hydrocarbon end-capped poly(ethylene oxide), J. Rheol., 46, 339-350.
- Maltesh C., Somasundaran P.**, (1992), Evidence of complexation between poly(acrylic acid) and sodium dodécylsulfate Colloids and Surfaces, 69, 167-172.
- Marmur A. J.**, (1979), On approximate solutions to the P-B equation for an asymmetric electrolyte, Journal of Colloid and Interface Science, 71 (3), 610-612.
- Masalova I., Taylor M., Kharatiyan E., Malka A. Ya.**, (2005), Rheopexy in highly concentrated emulsions, J. Rheol., 49 (4), 839-849.
- Mendes P. R. S., Dutra E. S. S.**, (2004), Viscosity Function for Yield-Stress Liquids, Appl. Rheol., 14, 296-302.
- Mengual O., Meunier G., Cayre I., Puech K., Snabre P.**, (1999), Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser : the TURBISCAN MA 1000, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 152, 111-123.
- Midmore B. R.**, (1998), Synergy between silica and polyoxyethylene surfactants in the formation of O/W emulsions, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 145, 133-143.
- Mingzhao H.**, (2005), Slurry rheology of limestone and its effects on wet ultra-fine grinding, Licentiate thesis, University of technology, SE-971 87, Lulea, Sweden.
- Monzer Fanun**, (2009), Microémulsions: Properties and Applications, Surfactant Science Series, Vol. 144, CRC Press.
- Motohiro S., Kobayashi Y., Kimura Y., Adachi S., Matsuno R.**, (2004), Effect of the hydrophilic surfactants on the preparation and encapsulation efficiency in course and fine W/O/W type emulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 238, 83-90.
- Murakami A., Fukada K., Yamano Y., Gohtani S.**, (2005), Effects of Sucrose on Emulsification of Triglyceride by Polyglycerine Fatty Acid Ester, J. Oleo Sci., 54 (6), 335-340.

- Murakami A., Fukada K., Yamano Y., Gohtani S.**, (2005), Effects of Sugars on The D Phase Emulsification of Triglyceride Using Polyoxyethylene Sorbitan Fatty acid Ester, *J. Oleo Sci.*, 54 (12), 633-639.
- Nielloud F., Marti-Mestres G.**, (2000), *Farmaceutical Emulsions and Suspensions*, Vol. 105, Marcel Dekker, New York.
- Nishikawa M., Mori F., Fujieda S.**, (1987), Average drop size in a liquid-liquid phase mixing vessel. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 20 (1), 82-88.
- Noel M.-H.**, (2009), *Ciment à Comportement Rhéologique Ajustable*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie.
- Nogueira Duarte L. de J.**, (2005), *Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques*, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Pal R.**, (2000), Slippage during the flow of emulsions in rheometers, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162, 55-66.
- Payne H. R.** (2001), *Formulation Technology Emulsions, Suspensions, Solid Forms WILEY-VCH*, 253-254.
- Roberts G. P., Barnes H. A., Carew P.**, (2001), Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids, 56, 5617-5623.
- Rodd A. B., Dunstan D. E., Boger D. V.**, (2000), Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology, *Carbohydr. Polym.* 42, 159-174.
- Roustan M., Pharamond J. C. et Line A.**, (1997 et 1999), Agitation. Mélange : concepts théoriques de base ; caractérisation des mobiles d'agitation, *Techniques de l'Ingénieur*, J 3 802 et J 3 803.
- Saad H.**, (1975). *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 127.
- Safouane M.**, (2003), *Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Moussant*, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI Orsay.
- Salager J. L.**, (1999), *Microemulsions. Handbook of detergents Part A: Properties*. G. Broze éditions, Surfactant Science Series. Marcel Dekker, 82, chap. 8, 253-302.
- Salager J. L., Anton R., Andérez J.M., Aubry J. M.**, (2001), Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J2 157.

- 
- Shinoda K., Arai H.**, (1967), The effect of phase volume on the phase inversion temperature of emulsions stabilized with non-ionic surfactants, *Journal of Colloid Interface Sciences*, 25, 429-431.
- 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 Interface Sciences*, 30 (2), 258-263.
- Shinoda K., Kunieda H.**, (1983), Phase properties of emulsions: PIT and HLB, *Encyclopedia of emulsion technology*, Becher P. (éd.), vol. 1, Marcel Dekker, New York.
- Southwick J. G., Jamieson A. M., Blackwell J.**, (1981), Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions, *Macromolecules*, 14, 1728-1732.
- Tadros Th. F.**, (1994), Fundamental principles of emulsion rheology and their applications, *Colloids Surf., A : Physicochem. and Eng. Aspects*, 91, 39-55.
- Takeo M.**, (2000), Brownian motion of particles in concentrated suspensions, *Applied Energy*, 67, 61-89.
- Tang F., Uchikoshi T., Sakka Y.**, (2002), Electrophoretic deposition behavior of aqueous nanosized Zinc Oxide suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (9), 2161-65.
- Tsouris C., Tavlarides L. L.**, (1994), Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers A.I.Ch.E.*, 40 (3), 395-406.
- Usui H., Shimizu Y., Sasaki T., Koshizaki N.**, (2005), Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions *J. Phys. Chem. B*, 109, 120-124.
- Verveey E. J., Overbeek J. T. G.**, (1948), *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York.
- Wang C., Tam K. C.**, (2005), Interactions between poly(acrylic acid) and sodium dodécylsulfate : isothermal titration calorimetric and surfactant ion-selective electrode Studies, *J. Phys. Chem. B*, 109, 5156-5161.
- Winsor P. A.**, (1950), Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes part IX. *Transactions of the Faraday Society*, 46, p. 762.
- Xu J., Bietz J. A., Carriere C. J.**, (2007), Viscoelastic properties of wheat gliadin and glutenin suspensions, *Food Chemistry*, 101, 1025-1030.

**Yang M., Neubauer C. M., Jennings H. M.,** (1997), Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste" *Advanced Cement Based Materials*, 5, 1-7.

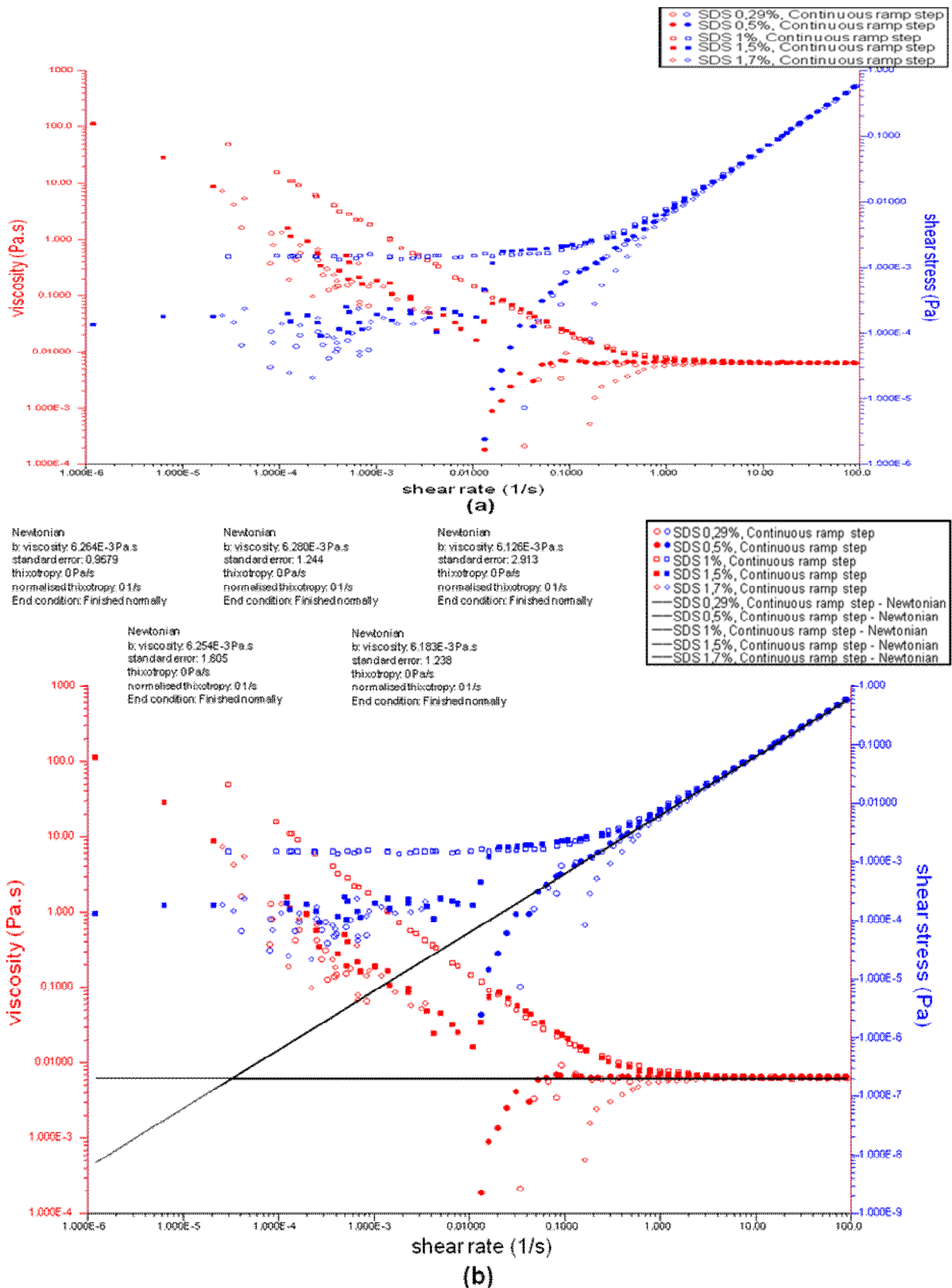
**Yeong S. K., Luckham P. F., Tadros Th. F.,** (2004), Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations, *J. Colloid Interface Sci.*, 274, 285-293.

**Yin L.-J., Kobayashi I., Nakajima M.,** (2008), Effect of Polyglycerol Esters of Fatty Acids on the physicochemical Properties and Stability of  $\beta$ -Carotene Emulsions during Digestion in Simulated Gastric Fluid, *Food Biophysics*, 3, 213-218.

**Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D.,** (2007) Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids), *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 479-489.

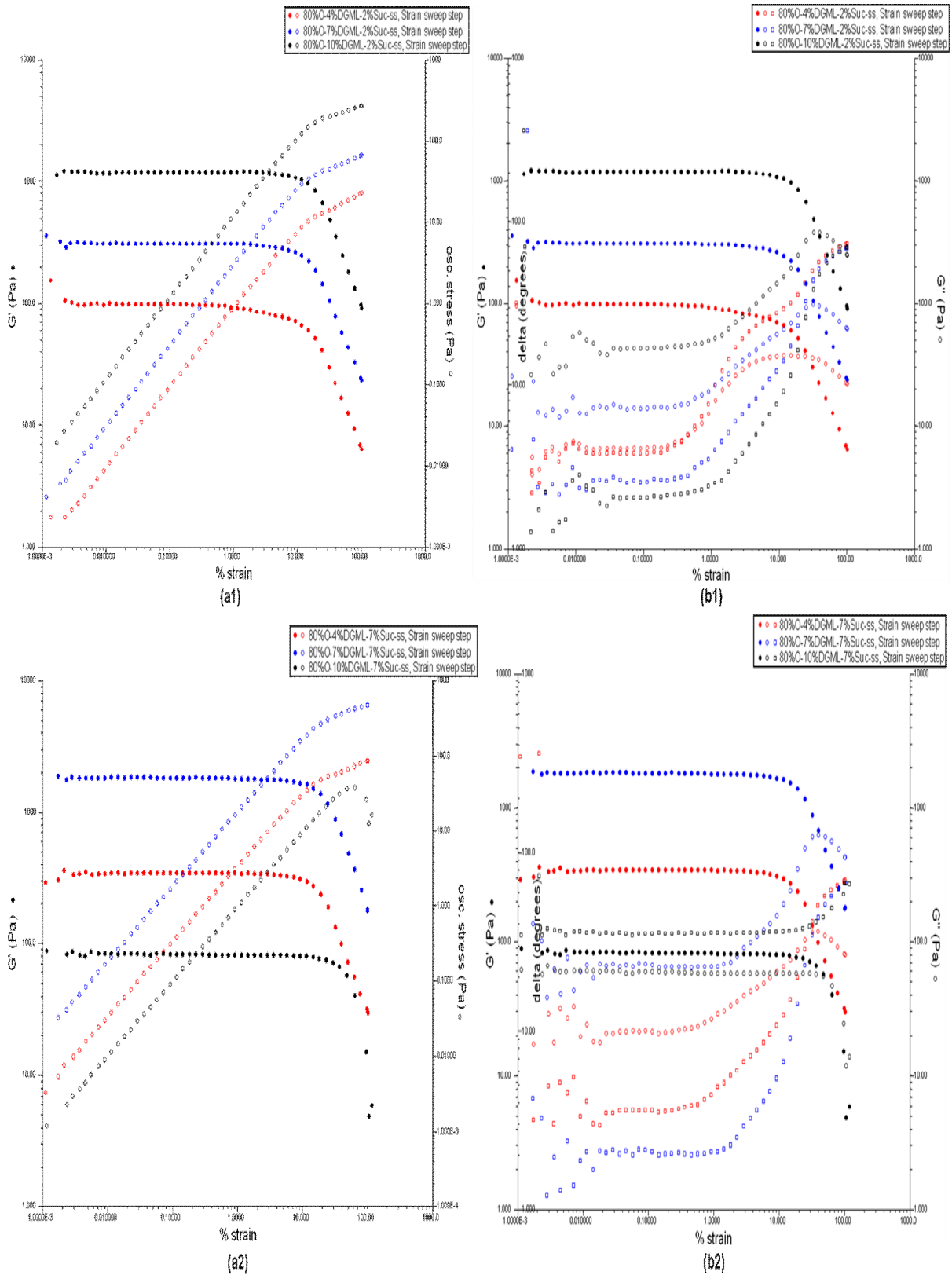
## **ANNEXES**

**Annexe A : Courbes d'écoulement des solutions du dodécylsulfate de sodium.**



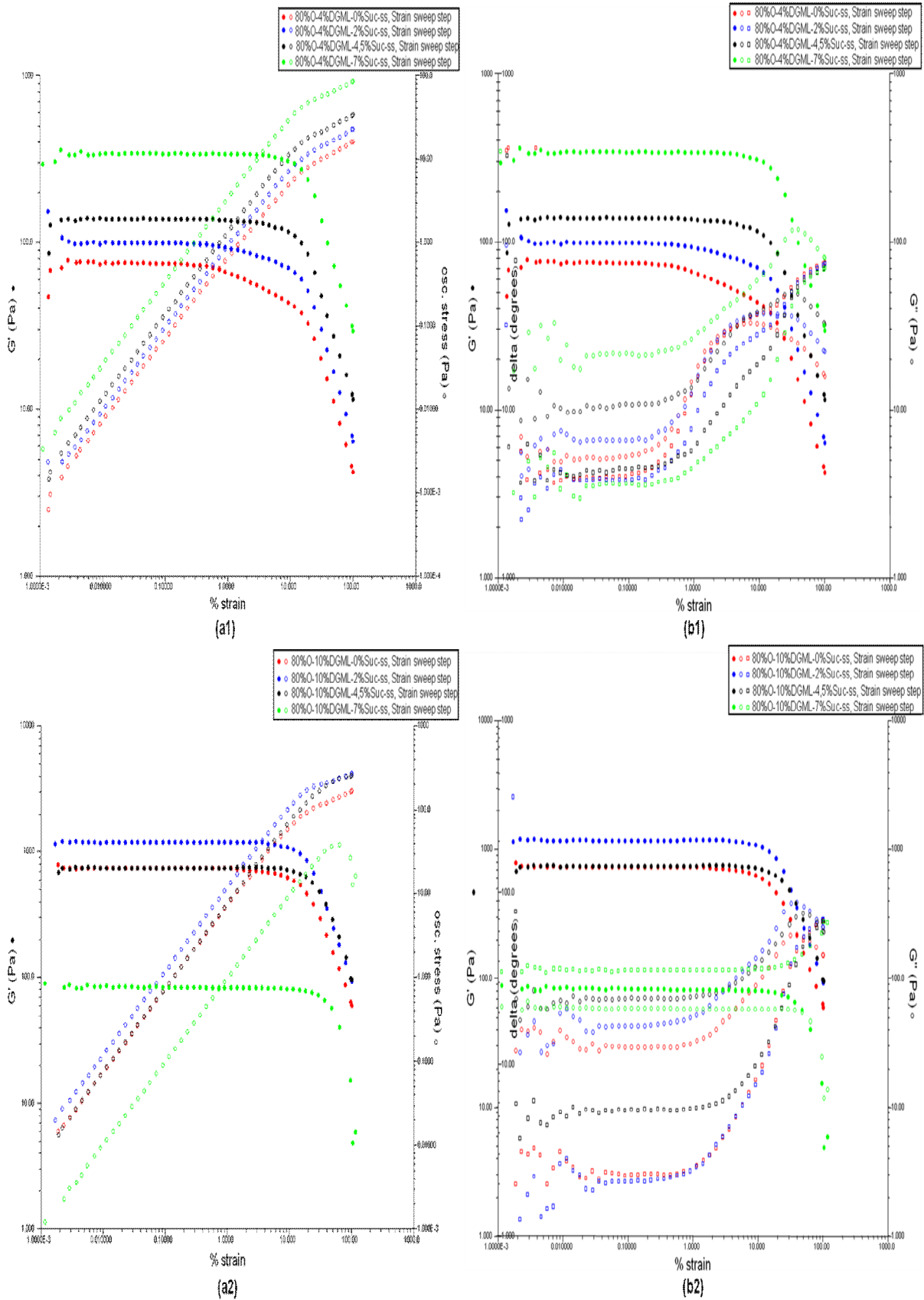
**Figure A.1 :** Courbes d'écoulement des solutions de dodécylsulfate de sodium, en échelle logarithmique : (a) variation de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, (b) application d'un modèle mathématique (modèle de Newton).

## Annexe B : Résultats de l'étude rhéologique des émulsions.



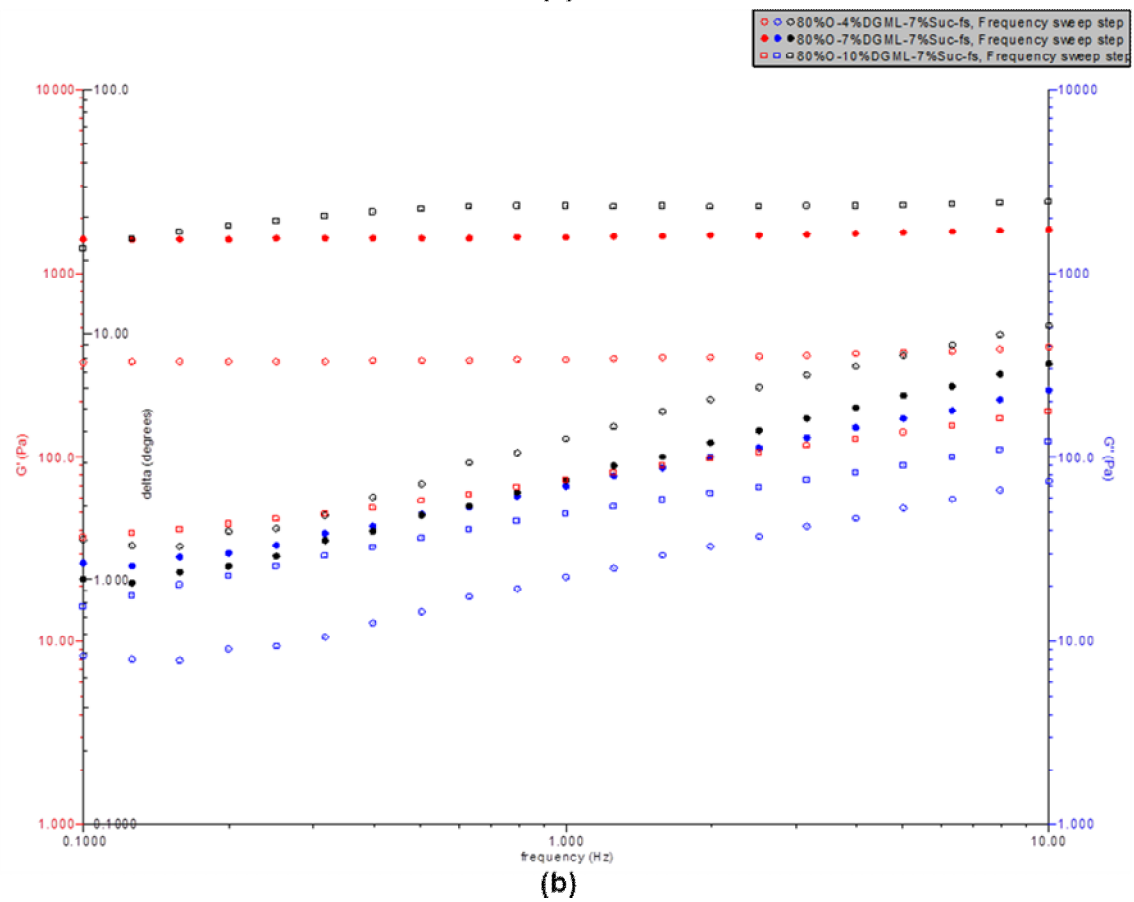
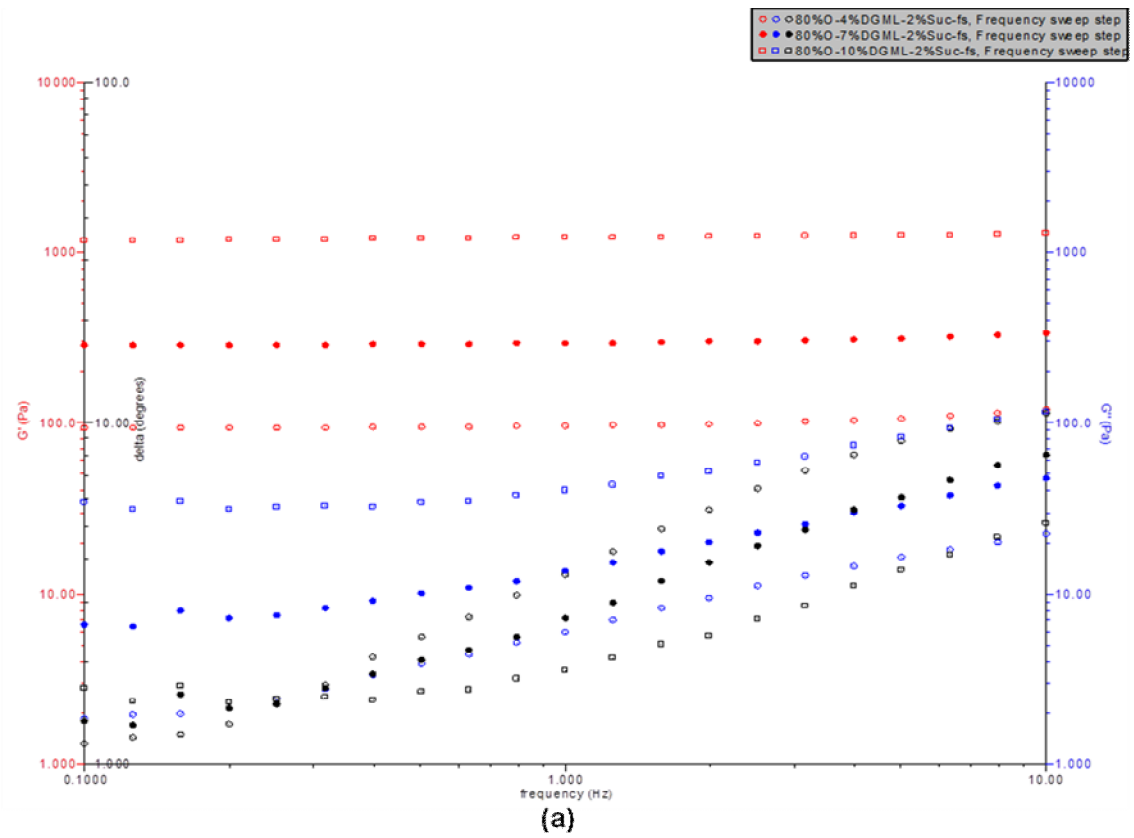
**Figure B.1** : Effet du DGML sur les profils du « strain sweep » :

(a1) et (a2) Détermination du DVEL, (b1) et (b2) Propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ).

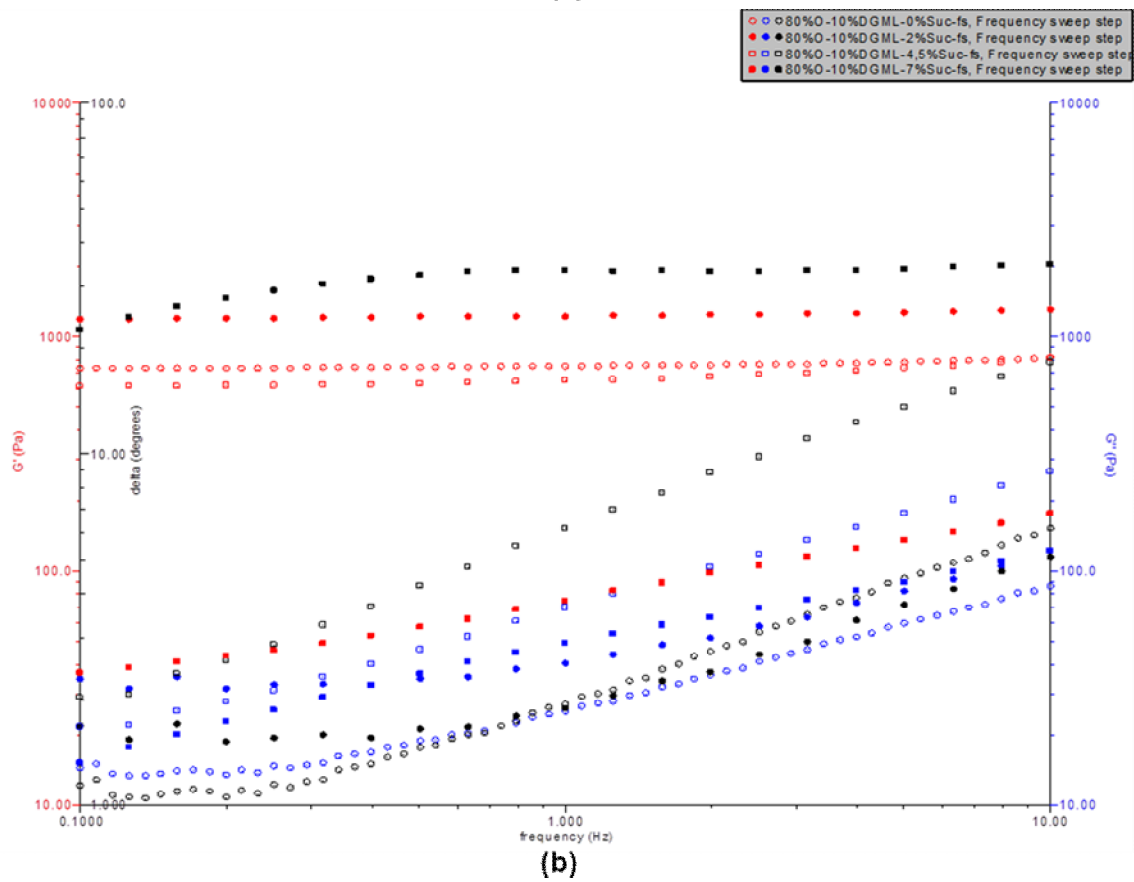
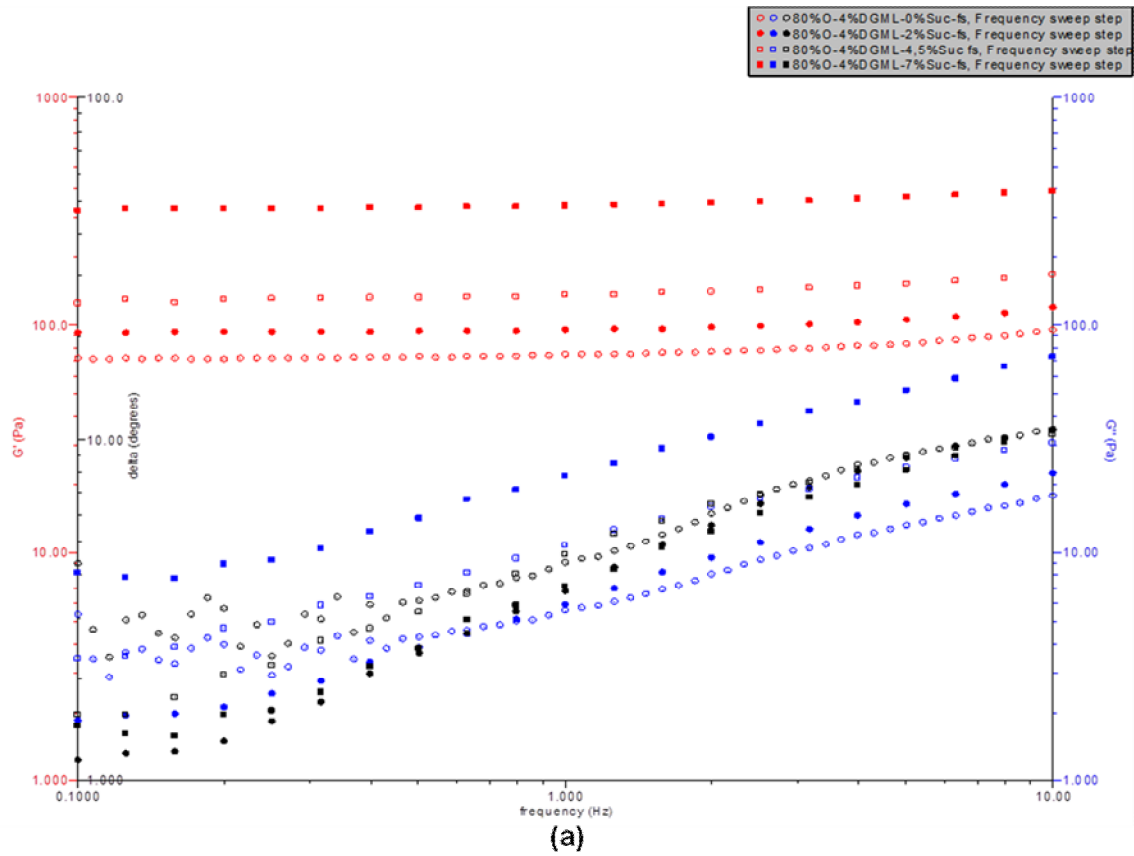


**Figure B.2 :** Effet du saccharose sur les profils du « strain sweep » :

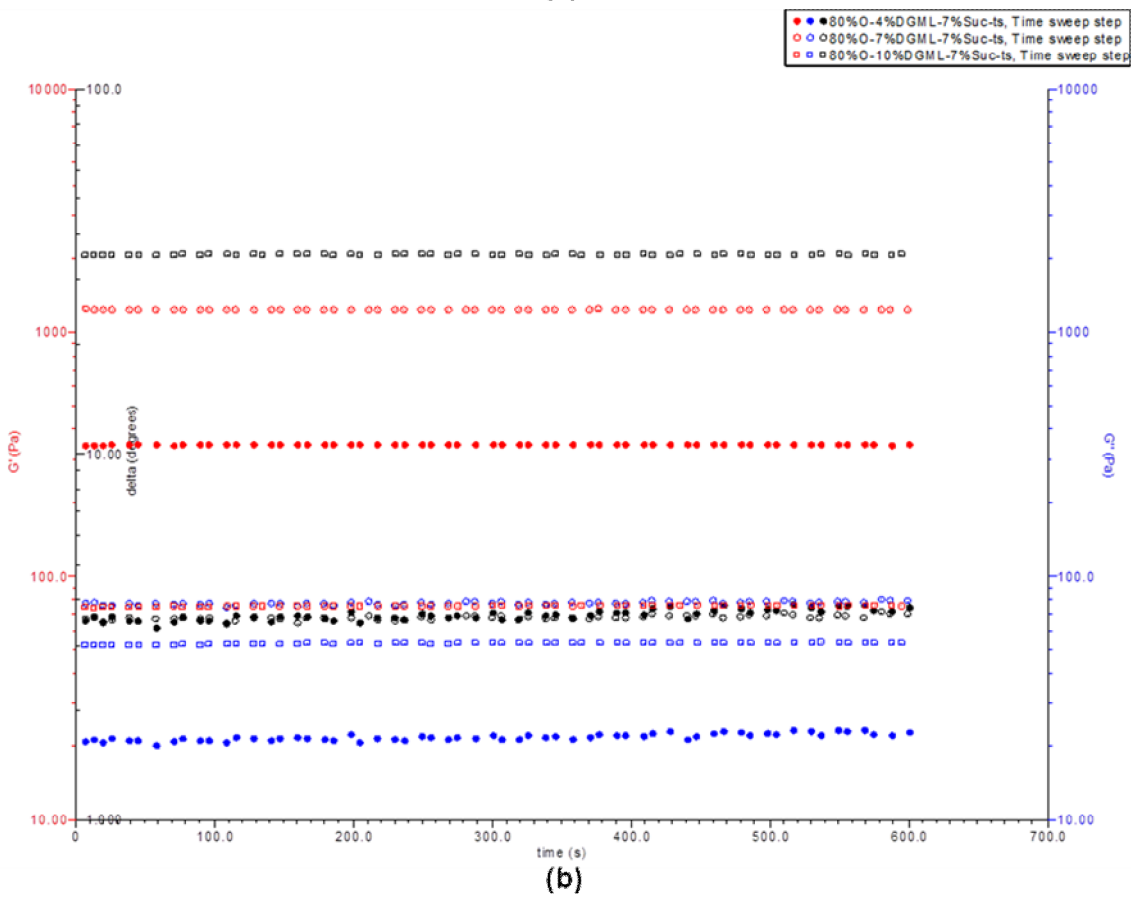
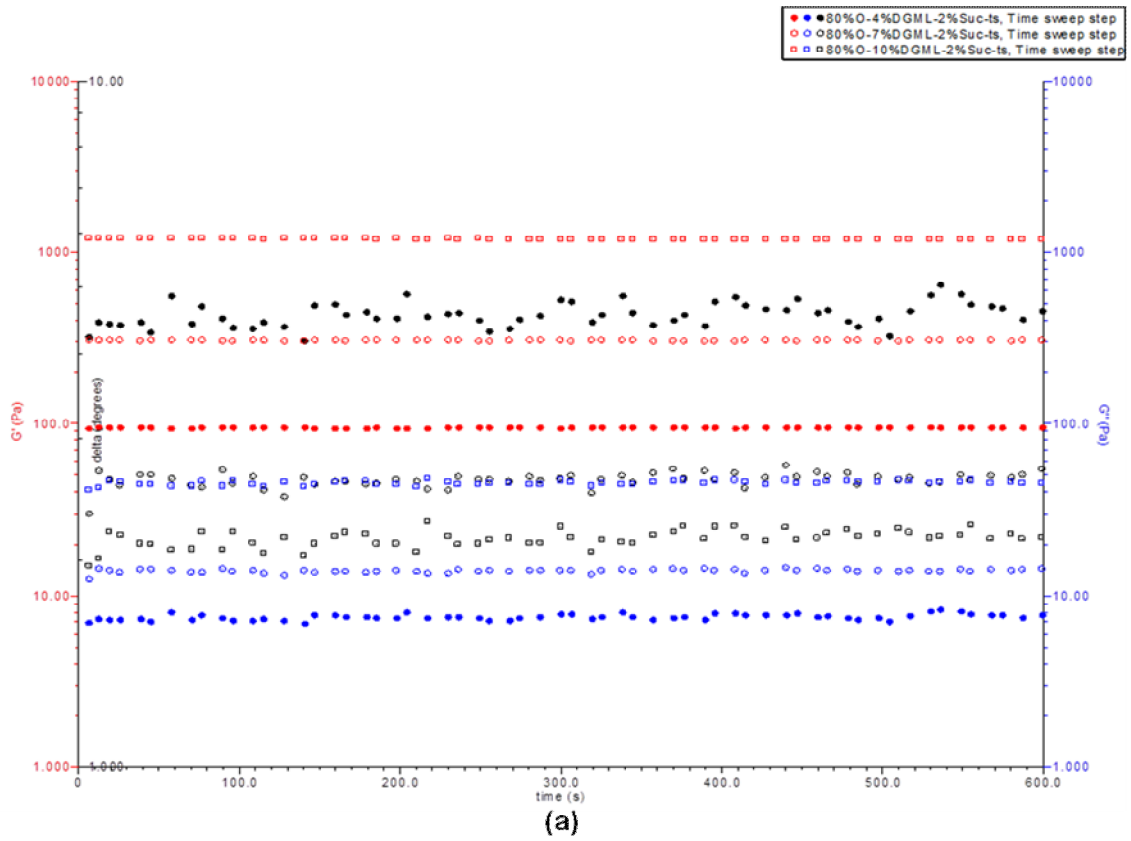
(a1) et (a2) Détermination du DVEL, (b1) et (b2) Propriétés viscoélastiques ( $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$ ).



**Figure B.3** : Effet du DGML sur les profils du « *frequency sweep* » :  
 (a) formules à 2% de saccharose et (b) formules à 7% de saccharose.



**Figure B.4** : Effet du saccharose sur les profils du « *frequency sweep* » :  
 (a) formules à 4% de DGML et (b) formules à 10% de DGML.



**Figure B.5** : Effet du DGML sur les profils du « *time sweep* » :  
 (a) formules à 2% de saccharose et (b) formules à 7% de saccharose.

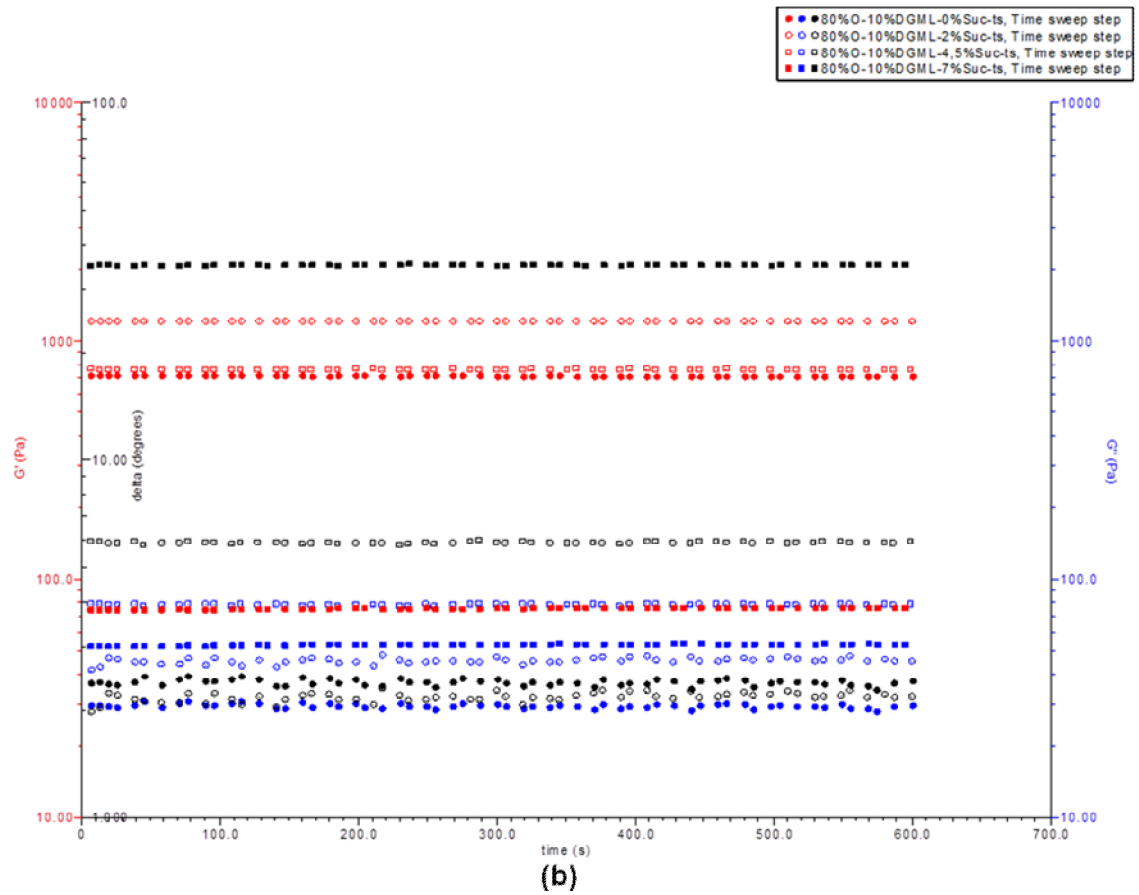
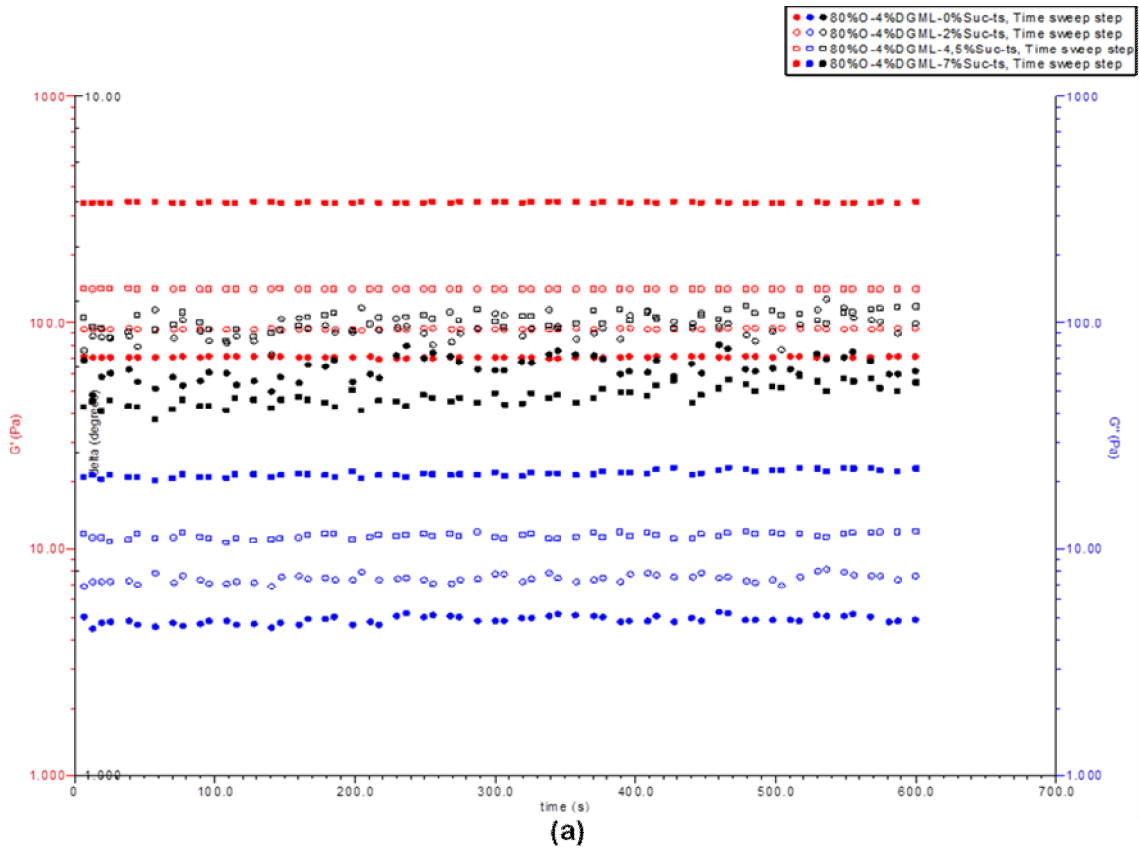
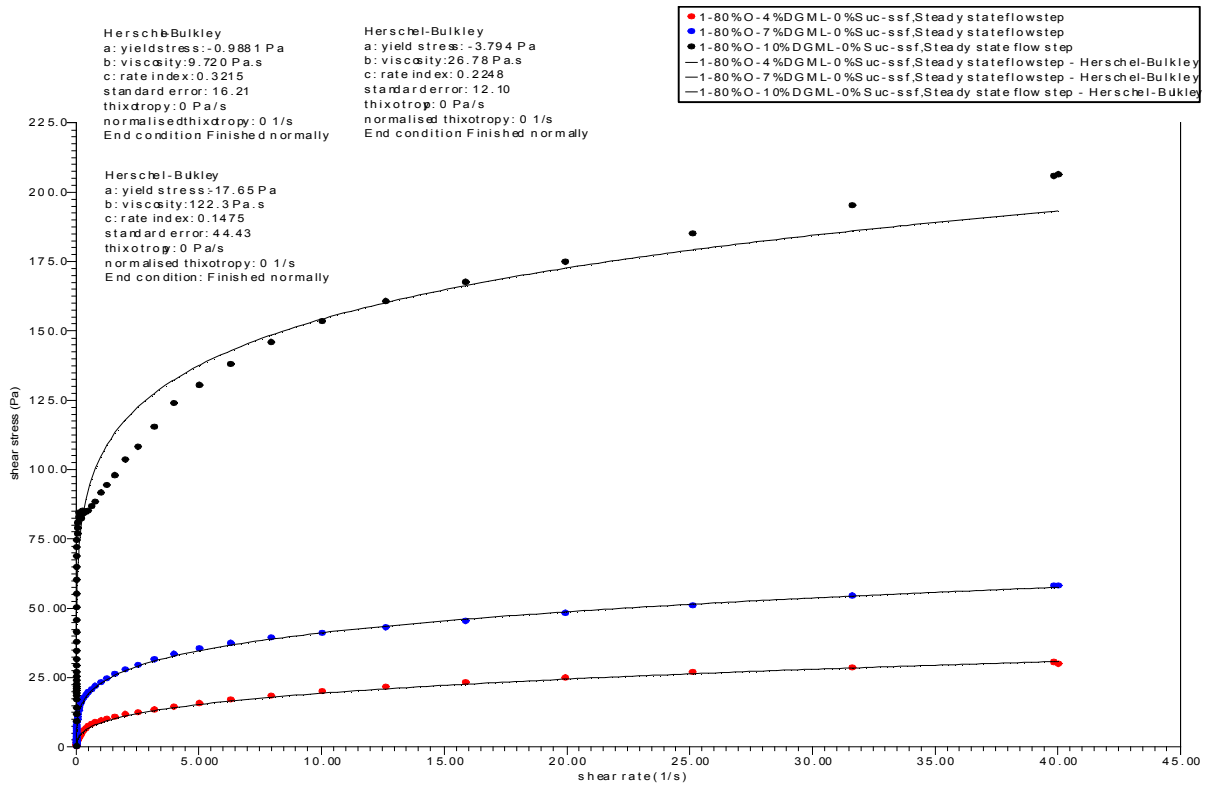
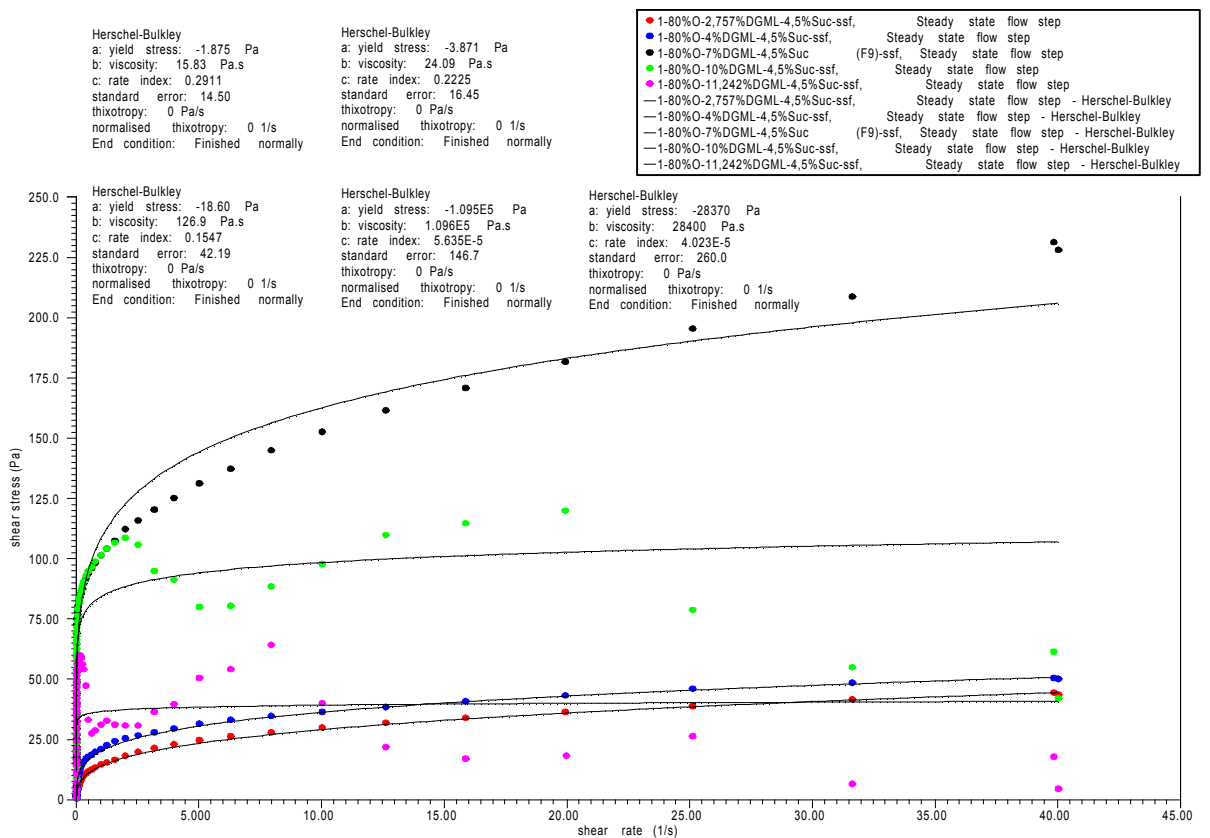


Figure B.6 : Effet du saccharose sur les profils du « time sweep » :

(a) formules à 4% de DGML et (b) formules à 10% de DGML.



**Figure B.7 :** Courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules sans saccharose (effet du DGML) avec application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.



**Figure B.8 :** Effet du DGML sur les courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules à 4,5% de saccharose. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.

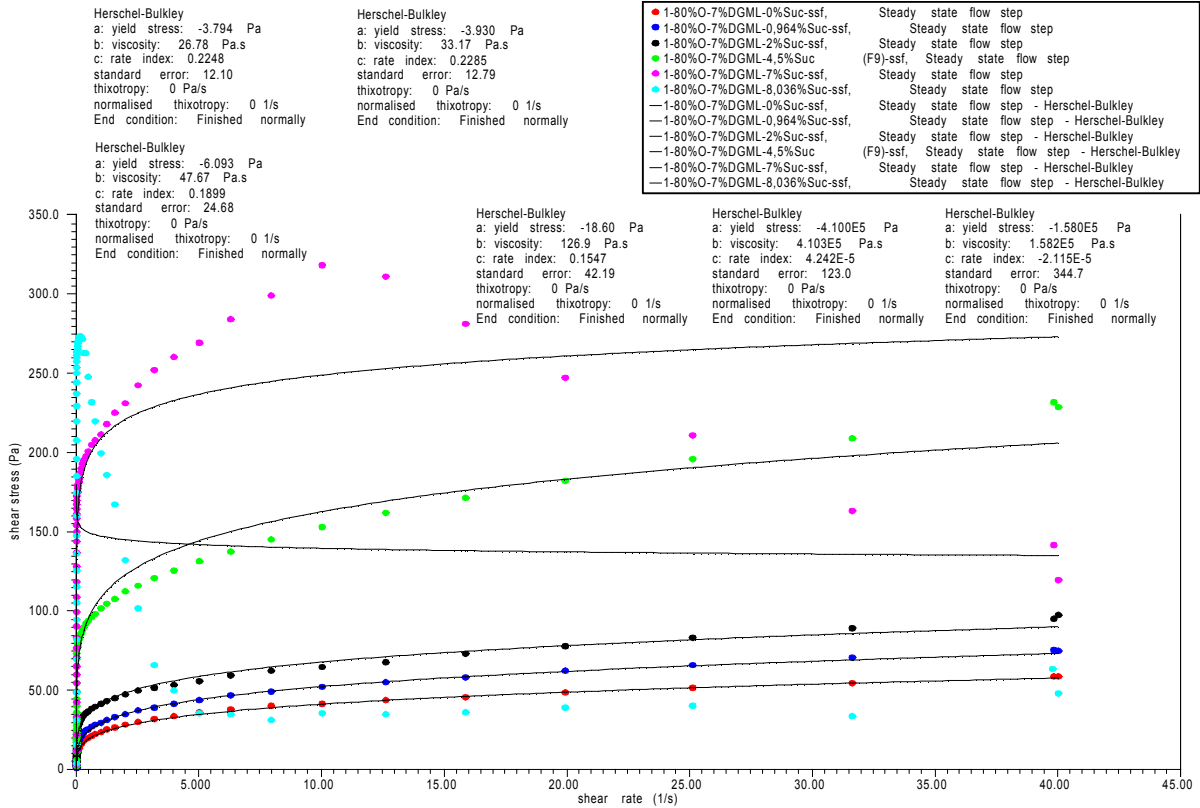


Figure B.9 : Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules à 7% de DGML. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.

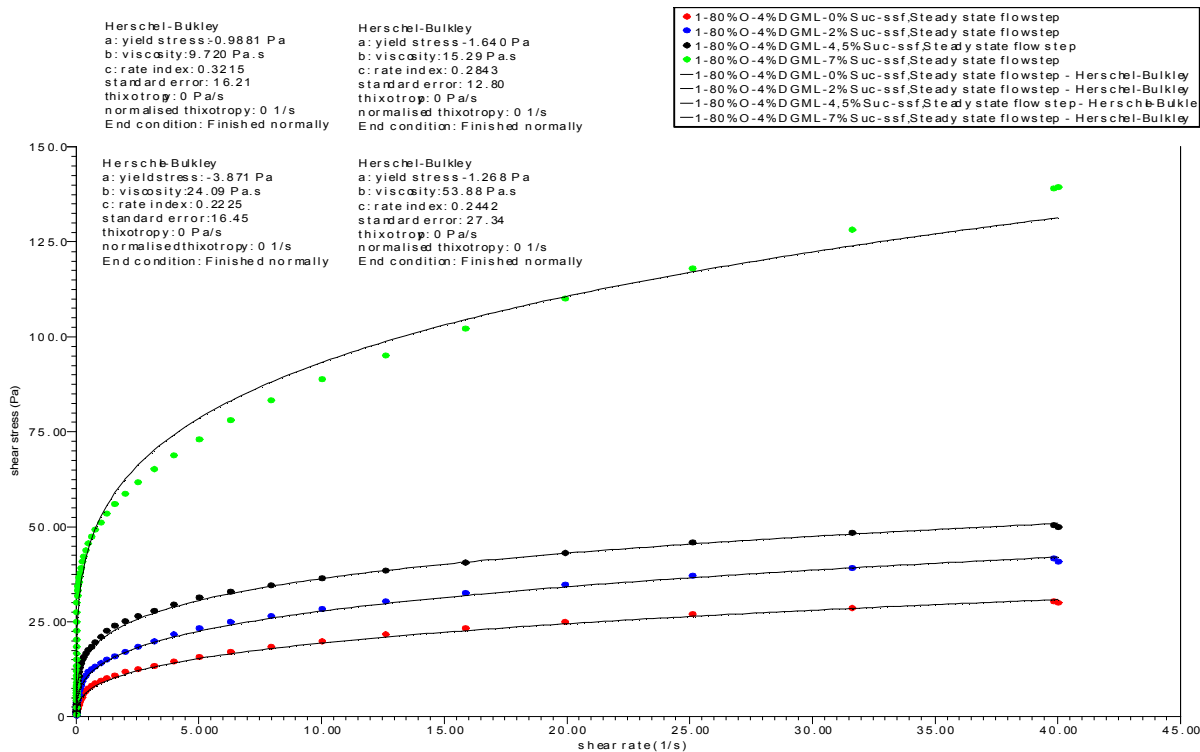
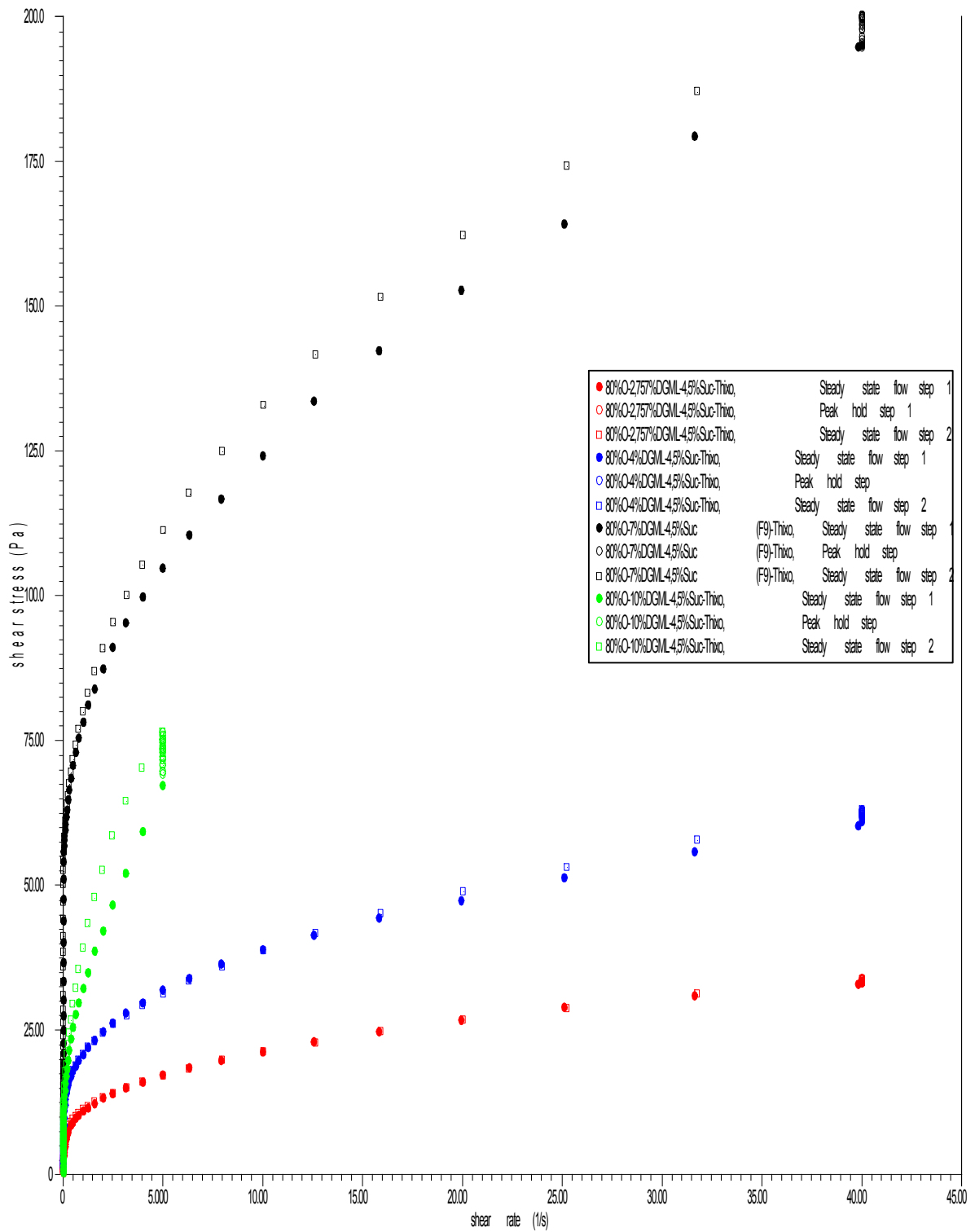
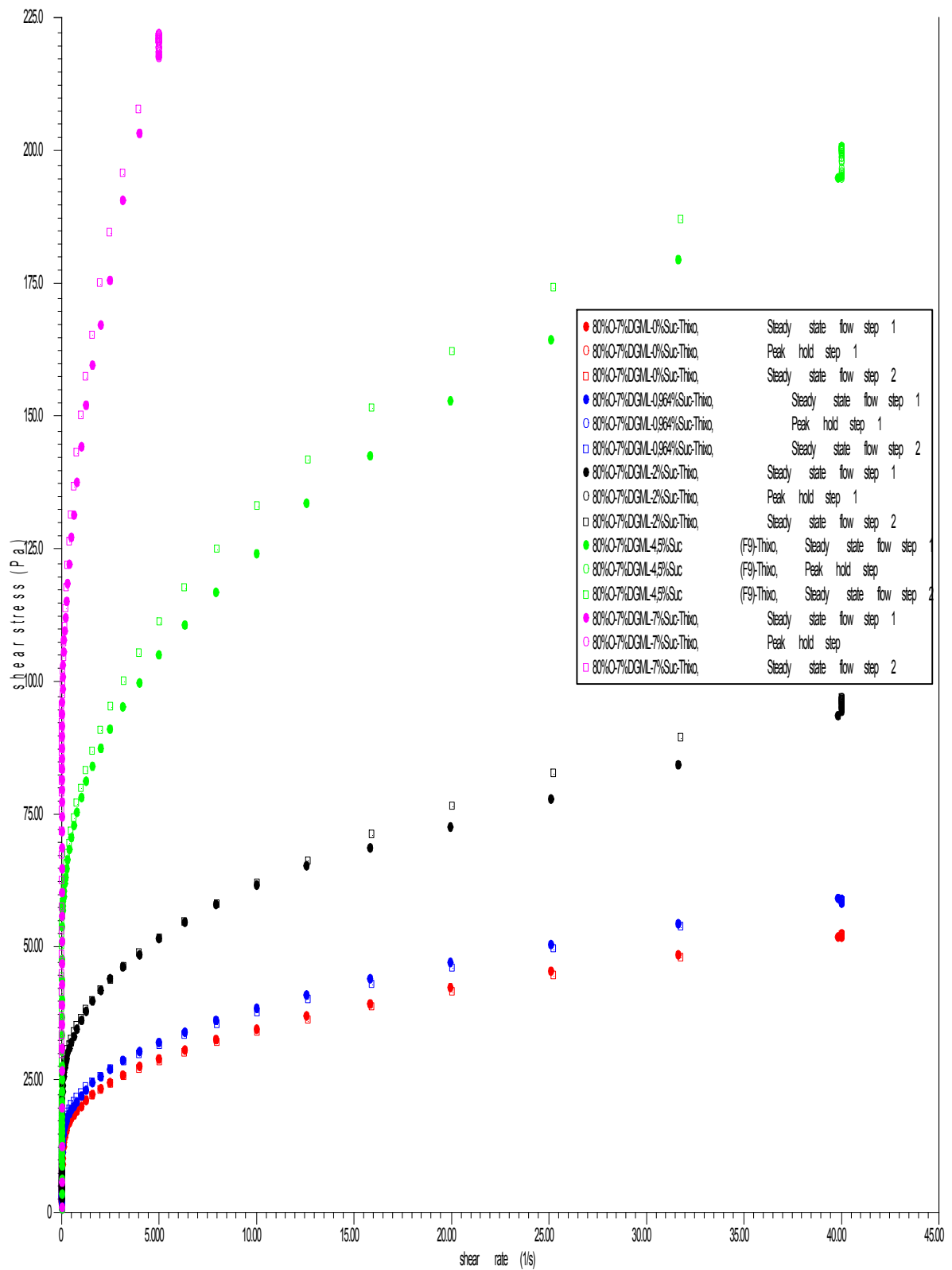


Figure B.10 : Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement, en échelle linéaire, des formules à 4% de DGML. Application du modèle mathématique de Herschel-Bulkley.

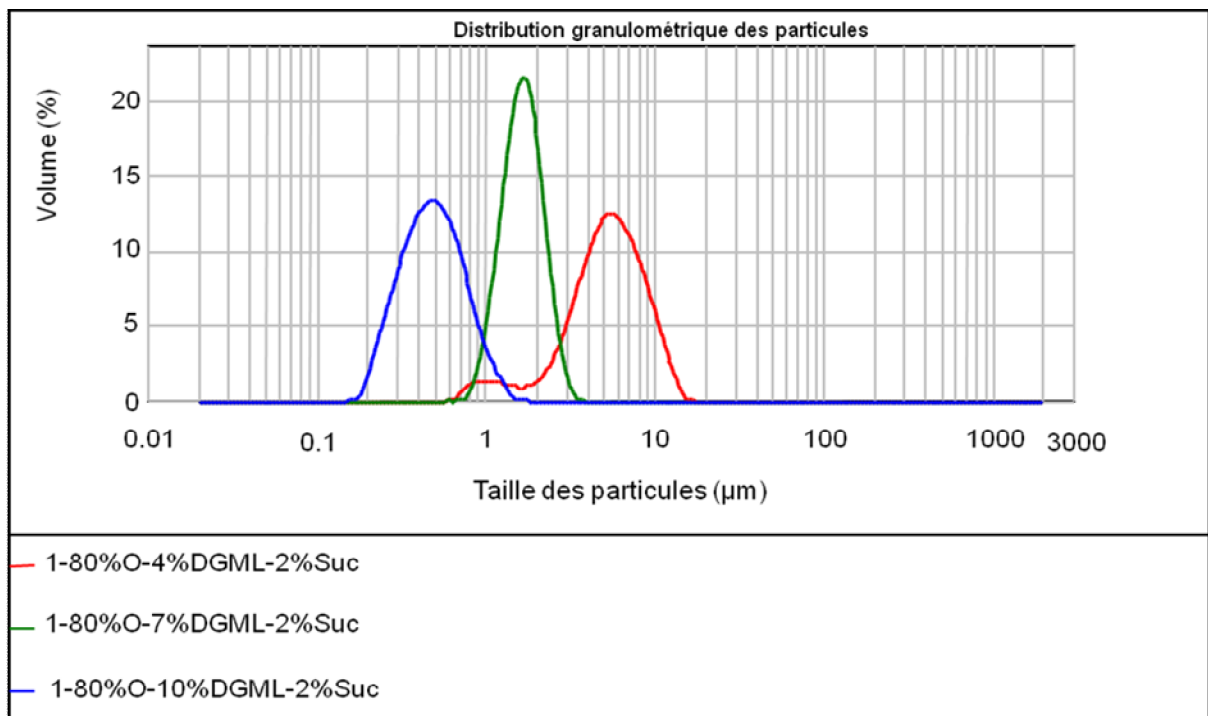


**Figure B.11** : Effet du DGML sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge, en échelle linéaire, des formules à 4,5% de saccharose.

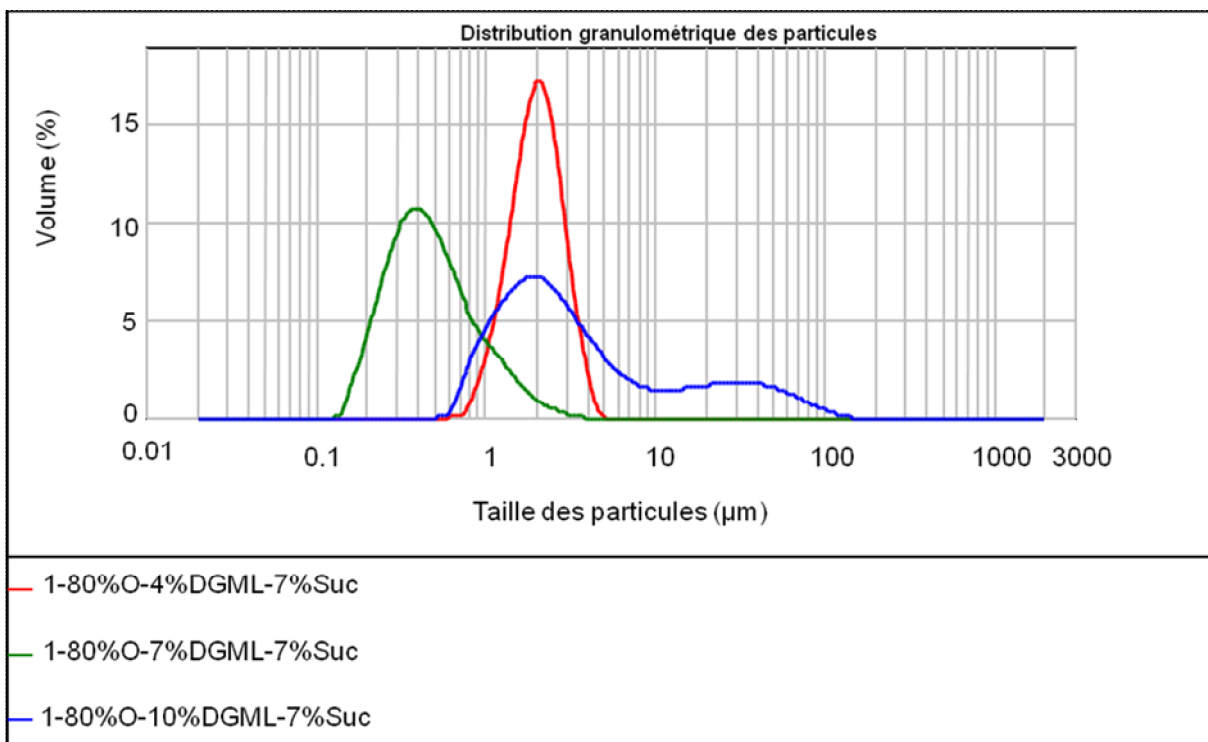


**Figure B.12 :** Effet du saccharose sur les courbes d'écoulement en charge-palier-décharge, en échelle linéaire, des formules à 7% de DGML

## Annexe C : Résultats granulométriques

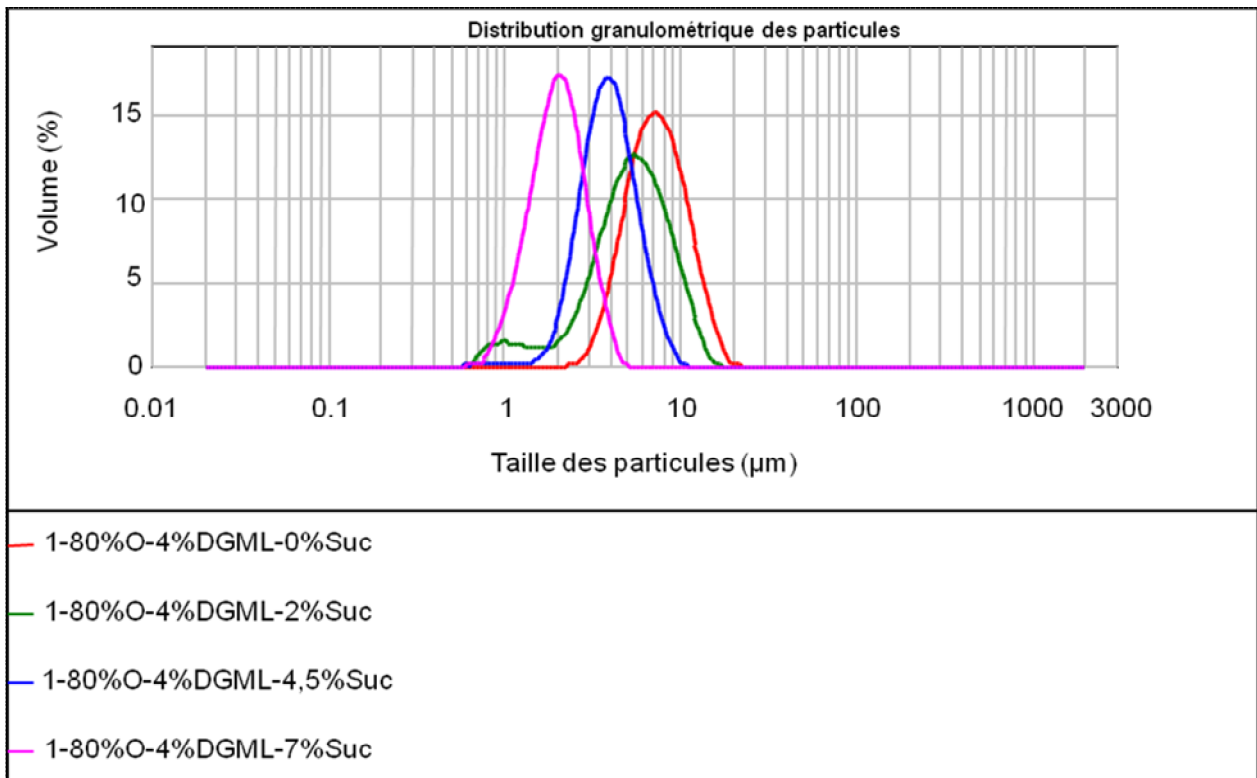


(a)

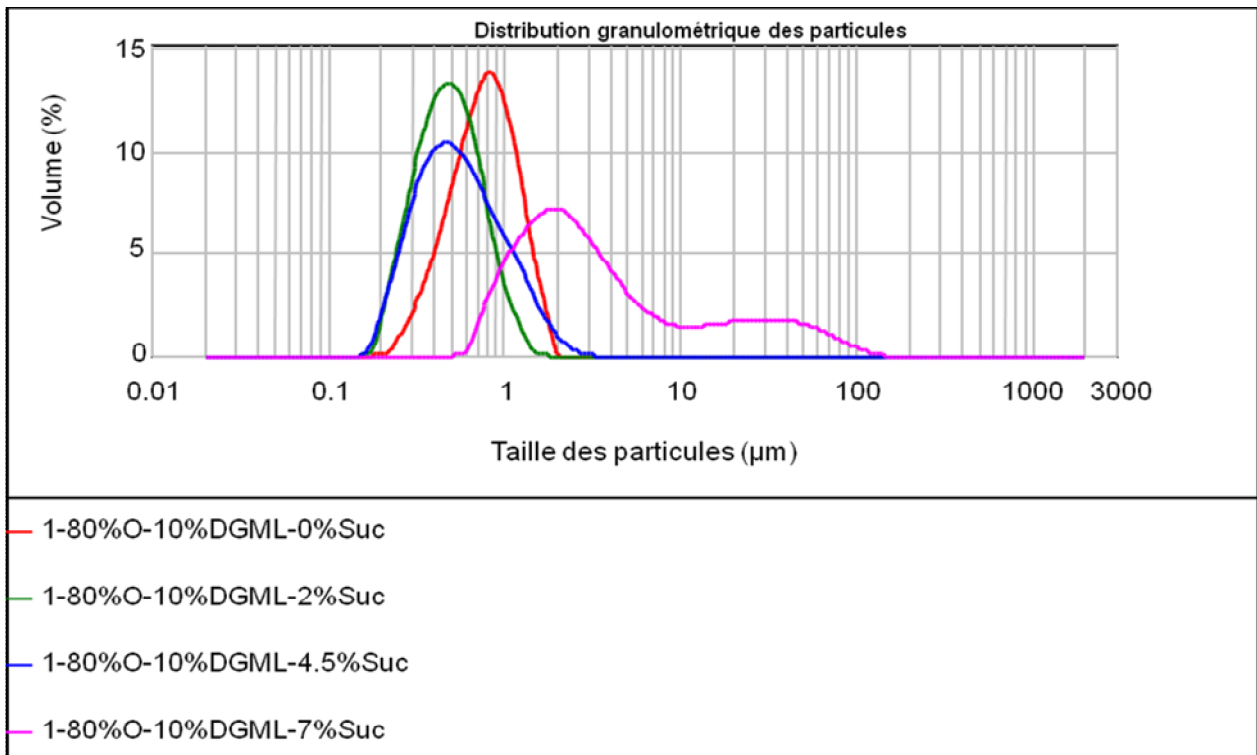


(b)

**Figure C.1** : Effet du DGML sur les distributions granulométriques :  
(a) formules à 2% de saccharose et (b) formules à 7% de saccharose.



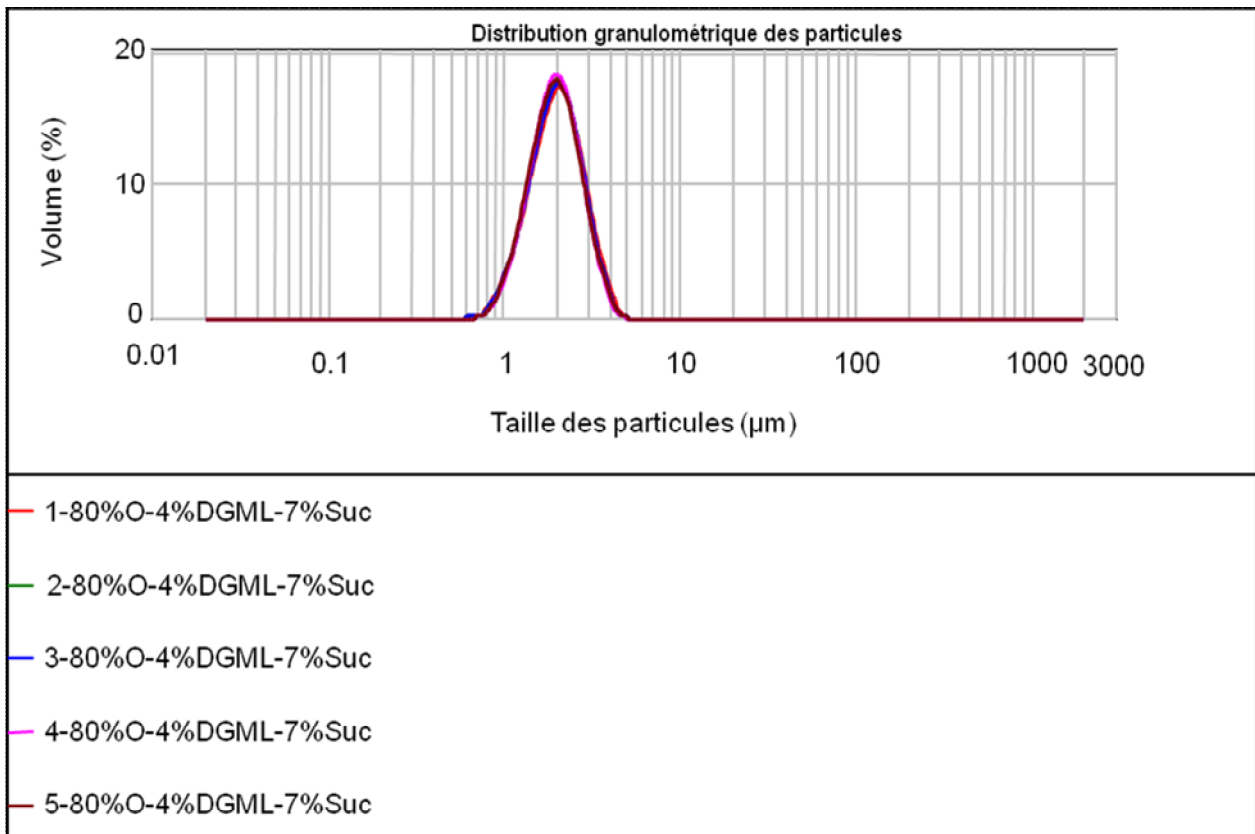
(a)



(b)

**Figure C.2** : Effet du saccharose sur les distributions granulométriques :

(a) formules à 4% de DGML et (b) formules à 10% de DGML.



**Figure C.3** : Evolution des distributions granulométriques, en fonction du temps de stockage, de la formule F3 (80%O-4%DGML-7%Suc).

## Annexe D : Profils de rétrodiffusion des formules en mode référence.

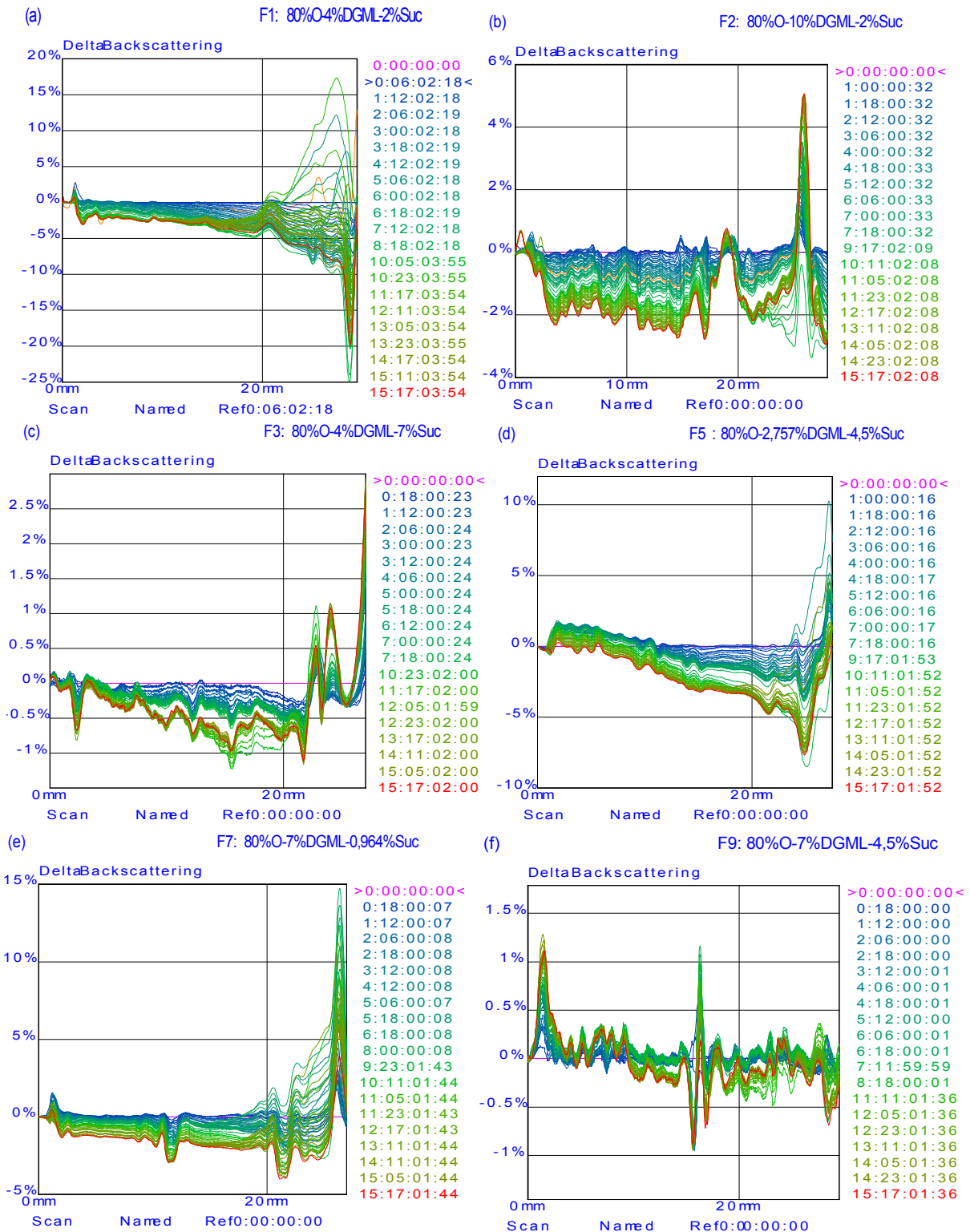


Figure D.1 : Evolution des profils de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps, réalisés au moyen du Turbiscan ags, en mode « référence ».

## Annexe E : Tables de données

**Tableau E.1 :** Evolution du pH des différentes suspensions au cours du temps.

N°(F)	ZnO (g)	PAA (g)	SDS (g)	Eau (g)	NaOH 10% (ml)	pH						
						Gel- polymère	initial	1 <sup>ere</sup> sem	2 <sup>eme</sup> sem	3 <sup>eme</sup> sem	4 <sup>eme</sup> sem	5 <sup>eme</sup> sem
F1	10	0,40	1,00	188,6	1,25	7,21	8,36	8,56	8,49	8,39	8,69	8,58
F2	10	0,40	3,00	186,6	1,25	7,23	8,26	8,36	8,45	8,40	8,71	8,62
F3	10	1,20	1,00	187,8	4,40	8,01	8,98	8,86	8,97	8,95	8,97	9,09
F4	10	1,20	3,00	185,8	3,75	7,50	8,05	8,64	8,65	8,48	8,79	8,77
F5	10	0,2323	2,00	187,7	0,50	7,18	8,19	8,51	8,50	8,43	8,56	8,57
F6	10	1,3657	2,00	186,6	2,50	7,33	8,03	8,14	8,27	8,23	8,26	8,34
F7	10	0,80	0,5858	188,6	1,25	7,39	8,22	8,33	8,45	8,41	8,30	8,47
F8	10	0,80	3,4142	185,7	1,65	7,48	7,95	8,25	8,20	8,24	8,25	8,26
F9	10	0,80	2,00	187,2	1,60	7,45	8,16	8,31	8,36	8,33	8,31	8,43

**Tableau E.2 :** Evolution du pH des différentes émulsions au cours du temps.

N°(F)	pH				
	initial	1 <sup>ere</sup> sem	2 <sup>eme</sup> sem	3 <sup>eme</sup> sem	4 <sup>eme</sup> sem
F1 : 80%O-4%DGML-2%Suc	8.33	8.08	8.01	7.76	7.68
F2 : 80%O-10%DGML-2%Suc	8.31	8.19	8.16	8.12	8.07
F3 : 80%O-4%DGML-7%Suc	8.37	8.27	8.23	8.18	8.21
F4 : 80%O-10%DGML-7%Suc	7.47	7.41	6.35	7.30	7.26
F5 : 80%O-2,757%DGML-4,5%Suc	8.19	8.15	5.20	3.45	3.35
F6 : 80%O-11,242%DGML-4,5%Suc	7.98	7.67	7.34	7.90	7.01
F7 : 80%O-7%DGML-0,964%Suc	8.29	8.11	8.00	7.78	7.78
F8 : 80%O-7%DGML-8,036%Suc	8.20	8.18	8.14	8.16	8.05
F9 : 80%O-7%DGML-4,5%Suc	7.96	7.94	7.90	7.88	7.85
80%O-4%DGML-0%Suc	8.20	7.85	7.82	7.62	7.67
80%O-7%DGML-0%Suc	8.21	7.81	7.73	7.67	7.64
80%O-10%DGML-0%Suc	8.23	8.08	8.05	8.06	7.99
80%O-4%DGML-4,5%Suc	7.94	4.61	3.77	3.75	3.68
80%O-7%DGML-2%Suc	8.10	7.95	7.60	5.22	5.17
80%O-7%DGML-7%Suc	8.42	8.40	8.37	8.24	8.15
80%O-10%DGML-4,5%Suc	8.35	8.31	8.20	8.15	8.09

**Tableau E.3 :** Grandeurs viscoélastiques des différentes émulsions.

Formules	Déformation critique (%)	% de déformation (croisement de G' et G'')
F1 : 80%O-4%DGML-2%Suc	9.2	24.359
F2 : 80%O-10%DGML-2%Suc	14.861	32.466
F3 : 80%O-4%DGML-7%Suc	14.851	32.082
F4 : 80%O-10%DGML-7%Suc	37.073	47.774
F5 : 80%O-2,757%DGML-4,5%Suc	11.648	24.264
F6 : 80%O-11,242%DGML-4,5%Suc	37.01	48.064
F7 : 80%O-7%DGML-0,964%Suc	11.675	31.469
F8 : 80%O-7%DGML-8,036%Suc	18.751	39.501
F9 : 80%O-7%DGML-4,5%Suc	14.934	32.492
80%O-4%DGML-0%Suc	7.307	18.988
80%O-7%DGML-0%Suc	9.203	31.276
80%O-10%DGML-0%Suc	11.729	31.756
80%O-4%DGML-4,5%Suc	11.692	24.583
80%O-7%DGML-2%Suc	11.681	31.839
80%O-7%DGML-7%Suc	18.985	39.721
80%O-10%DGML-4,5%Suc	16.633	38.948

**Tableau E.4 :** Données du modèle Hershel-Bulkley, pour les différentes émulsions : Consistance (b) et indice d'écoulement (c).

Formules	Modèle d'Hershel-Bulkley	
	b (Pa. s)	c
F1 : 80%O-4%DGML-2%Suc	15,29	0,2843
F2 : 80%O-10%DGML-2%Suc	392,7	0,05539
F3 : 80%O-4%DGML-7%Suc	53,88	0,2442
F4 : 80%O-10%DGML-7%Suc	4300	$9,078 \cdot 10^{-5}$
F5 : 80%O-2,757%DGML-4,5%Suc	15,83	0,2911
F6 : 80%O-11,242%DGML-4,5%Suc	28400	$4,023 \cdot 10^{-5}$
F7 : 80%O-7%DGML-0,964%Suc	33,17	0,2285
F8 : 80%O-7%DGML-8,036%Suc	$1,582 \cdot 10^5$	$2,115 \cdot 10^{-5}$
F9 : 80%O-7%DGML-4,5%Suc	126,9	0,1547
80%O-4%DGML-0%Suc	9,720	0,3215
80%O-7%DGML-0%Suc	26,78	0,2248
80%O-10%DGML-0%Suc	122,3	0,1475
80%O-4%DGML-4,5%Suc	24,09	0,2225
80%O-7%DGML-2%Suc	47,67	0,1899
80%O-7%DGML-7%Suc	$4,103 \cdot 10^5$	$4,242 \cdot 10^{-5}$
80%O-10%DGML-4,5%Suc	$1,096 \cdot 10^5$	$5,635 \cdot 10^{-5}$

**Tableau E.5 :** Evolution du diamètre de Sauter, au cours du temps, pour les différentes émulsions.

Formule	Diamètre de Sauter $d_{32}$ ( $\mu\text{m}$ )				
	1 <sup>ere</sup> sem.	2 <sup>eme</sup> sem.	3 <sup>eme</sup> sem.	4 <sup>eme</sup> sem.	5 <sup>eme</sup> sem.
F1 : 80%O-4%DGML-2%Suc	3,962	4,412	4,419	4,475	4,599
F2 : 80%O-10%DGML-2%Suc	0,439	0,561	0,600	0,659	0,667
F3 : 80%O-4%DGML-7%Suc	1,864	1,845	1,849	1,851	1,840
F4 : 80%O-10%DGML-7%Suc	2,309	20,541	228,600	148,961	41,823
F5 : 80%O-2,757%DGML-4,5%Suc	4,835	4,781	4,821	4,842	4,981
F6 : 80%O-11,242%DGML-4,5%Suc	0,908	5,044	5,109	6,513	8,867
F7 : 80%O-7%DGML-0,964%Suc	2,364	2,373	2,361	2,369	2,422
F8 : 80%O-7%DGML-8,036%Suc	0,432	0,428	0,472	0,577	0,677
F9 : 80%O-7%DGML-4,5%Suc	0,748	0,746	0,743	0,804	0,807
80%O-4%DGML-0%Suc	6,778	6,817	6,819	6,823	6,828
80%O-7%DGML-0%Suc	2,782	2,868	2,921	2,937	2,975
80%O-10%DGML-0%Suc	0,682	0,741	0,745	0,797	0,789
80%O-4%DGML-4,5%Suc	3,653	3,684	3,677	3,669	3,766
80%O-7%DGML-2%Suc	1,580	1,591	1,595	1,611	1,628
80%O-7%DGML-7%Suc	0,406	0,413	0,429	0,449	0,457
80%O-10%DGML-4,5%Suc	0,480	0,694	0,692	1,563	1,506

## *Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés*

### **Résumé**

Notre projet est plus particulièrement orienté vers l'étude de la stabilité physique de deux types de dispersions : (1)- une suspension pharmaceutique de ZnO (5% en poids) stabilisée avec le polyacrylate de sodium et le dodécylsulfate de sodium comme agent viscosifiant et agent mouillant respectivement ; (2)- une émulsion Huile/Eau, très consistante (crème cosmétique), contenant 80% en poids d'huile, formulée avec des produits d'origine entièrement végétale et totalement biodégradables ; le triglycéride de l'acide caprylique (phase organique), le monolaurate de décaglycérol (tensioactif) et le saccharose (agent viscosifiant).

La formulation d'une dispersion considère, en premier lieu, les fonctions d'usage de la formule qui imposent le comportement et les propriétés physico-chimiques du produit final. Nous devrions donc trouver un compromis entre la stabilité, directement proportionnelle aux teneurs en additifs, et la nature du fluide qui ne doit pas dépasser une certaine consistance au-delà de laquelle son utilisation devient difficile.

L'évaluation de la stabilité de nos formules repose essentiellement sur des mesures échelonnées dans le temps. L'utilisation des méthodes d'investigation (rhéométrie, diffraction laser, microscopie optique, zétamétrie et la technique de la diffusion multiple de la lumière, au moyen du Turbiscan ags, ou encore le suivi des propriétés physicochimiques classiques ; pH et vitesse de sédimentation) nous a permis de quantifier les interactions entre les ingrédients et de cerner le domaine de concentration des excipients où la stabilité physique est compatible avec les applications envisagées.

**Mots clés :** Stabilité des dispersions, rhéologie, propriétés viscoélastiques, distribution de taille des particules, diffusion multiple de la lumière, suspension de ZnO, poly-(acrylate) de sodium, dodécylsulfate de sodium, émulsion concentrée triglycéride/eau, monolaurate de décaglycérol, saccharose.

---

## *Study of the physical stability of disperse systems*

### **Abstract**

The aim of the present study is the control of the physical stability of two types of dispersions: (1) - a pharmaceutical ZnO (5% wt) suspension stabilized with sodium polyacrylate as a viscosifier, and sodium dodecylsulfate as a wetting agent; (2) - a concentrated oil/water emulsion (cosmetic cream), containing 80 wt % oil, formulated with vegetable and highly biodegradable products; caprylic acid triglyceride (organic phase), decaglycerol monolaurate (surfactant), and sucrose (viscosifier).

The formulation of a dispersion considers, above all, the end-use of the formulated product which dictates the behavior and the physicochemical properties of the product. It was necessary to find a compromise between stability, which is proportional to the additives content, and the nature of the fluid which should not exceed a certain consistency beyond which its final use becomes difficult.

The physical stability of the two systems has been monitored by different methods of investigation (rheological characterization, particle size measurements with laser-light diffraction and optical microscopy, multiple light scattering analysis with the Turbiscan ags, zetametry, sedimentation tests and pH measurements). These methods enabled us to assess the interactions between the ingredients and to determine the optimal concentrations of the excipients allowing a physical stability consistent with the considered applications.

**Key words :** Dispersion stability, rheology, viscoelastic properties, particle size distribution, multiple light scattering, ZnO suspension, sodium poly-(acrylate), sodium dodecylsulfate, concentrated triglyceride-in-water emulsion, decaglycerol monolaurate, sucrose.