



HAL
open science

Mécanismes de gélification et comportement rhéologique d'émulsions d'alcane partiellement cristallisés.

Fabrice Springinsfeld

► **To cite this version:**

Fabrice Springinsfeld. Mécanismes de gélification et comportement rhéologique d'émulsions d'alcane partiellement cristallisés.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00441897

HAL Id: tel-00441897

<https://theses.hal.science/tel-00441897>

Submitted on 17 Dec 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI**

Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Spécialité : Chimie physique

Présentée par

Fabrice SPRINGINSFELD

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Mécanismes de gélification et comportement rhéologique d'émulsions
d'alcane partiellement cristallisés.**

Soutenance prévue le 21 octobre 2009

Après avis des rapporteurs :

**Mme Dominique LANGEVIN
M. Laurent SERVANT**

**Rapportrice
Rapporteur**

Devant le jury composé de :

**M. Emanuel BERTRAND
Mme Valérie CABUIL
M. Olivier GREFFIER
Mme Dominique LANGEVIN
Mme Véronique SCHMITT**

Directeur de thèse

Rapportrice

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier Valérie Cabuil, directrice de l'unité de recherche PECSA dans laquelle j'ai travaillé. Merci donc de m'avoir accueilli et autorisé à me déplacer si souvent à Bordeaux, ce qui m'a permis d'avancer au mieux dans mon sujet de thèse ; cette confiance que tu m'as accordée, j'espère l'avoir assez bien retranscrite à travers ce manuscrit et ma soutenance dont tu m'as fait l'honneur d'être la présidente.

Je tiens également à remercier Dominique Langevin et Laurent Servant qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit ainsi que Véronique Schmitt et Olivier Greffier qui ont accepté d'en être les examinateurs.

Mes remerciements vont tout particulièrement à Emanuel Bertrand, qui m'a encadré durant ces trois années de thèse. Merci beaucoup d'avoir été à la fois un directeur mais aussi un ami avec qui les discussions ont toujours été un enrichissement personnel, que ce soit scientifique, humain voire même politique (ou pas ;-). Je tiens aussi à te souhaiter bon courage pour ta reconversion dans les sciences humaines. La physique perd un très bon scientifique mais tes qualités littéraires seront certainement mieux utilisées et plus épanouies dans ce domaine.

Il me faudrait plus d'une page pour dire tout ce que Véronique Schmitt m'a apporté durant ces trois années. C'est pourquoi un paragraphe reste trop court mais c'est assez pour te remercier comme il se doit. Outre le fait d'avoir parfaitement été accueilli au Centre de Recherche Paul Pascal, tu m'as donné énormément de ton temps et de précieux conseils comme si j'étais un de tes thésards à part entière. J'ai beaucoup appris en collaborant avec toi. Pour tout cela et pour tes qualités humaines, je te remercie du fond du cœur et j'espère que tes doctorants et le CRPP savent la chance qu'ils ont de t'avoir.

Merci à Fernando Leal Calderon pour m'avoir orienté vers Emanuel Bertrand lors du choix de ma thèse et pour les discussions scientifiques durant ma thèse qui m'ont permis d'avancer et de mieux orienter mon travail.

Durant mes trois années de doctorat, j'ai eu l'occasion de rencontrer, soit dans le cadre professionnel soit dans le cadre privé, des gens remarquables. Je tiens à les remercier ici.

Il me faut remercier tout d'abord les personnes qui m'ont accueilli à Paris ; ces personnes qui ont subi ma présence et mes mails capillotractés remplis de boutades et autres galéjades afin d'égayer leurs mornes journées dans ce bâtiment d'une architecture remarquée et très attractive (ou pas).

Je tiens à remercier Delphine Talbot et Ali Abou-Hassan avec qui j'ai partagé le même bureau pendant trois ans. J'ai passé de très bons moments avec vous deux. Delphine, tu es l'âme de ce laboratoire, reste toujours avec cette joie de vivre, c'est comme ça que l'on t'aime. Ali, un ami avec un tempérament enflammé mais avec le cœur sur la main. Nos délires me manqueront.

Un merci tout particulier à Blandine Durand : même si tu n'es pas restée longtemps au laboratoire (je comprends tes raisons, et, pour moi, tu as très bien fait), j'ai appris à te connaître et j'espère que nous resterons en contact.

Merci à Olivier Sandre pour la résolution de tous mes soucis informatiques et à Jérôme Fresnay pour ses conseils lors des répétitions de ma soutenance. Merci aussi à Bruno Frka Petesic et Sebastien Abramson pour les « grandes » discussions de midi ou de 18h (au choix).

Merci aussi à René Massart, dit Le Chef, la seule personne avec qui j'ai pu discuter longuement de rugby. En même temps à Paris, le rugby...

Enfin je remercie toute l'équipe du 5^e étage du laboratoire PECSA (ce n'est pas que je ne veuille pas tous vous citer mais l'angoisse d'oublier rien qu'une personne m'incite à ce raccourci qui, mine de rien, résume assez bien l'ensemble des personnes que je veux remercier) avec qui j'ai passé de bons moments et j'espère que les pique-niques sur les quais, les sorties bowling ou autres joutes équestres (on y viendra un jour, Jean-Michel, on y viendra, ce n'est qu'une question de temps ;-)) continueront à ponctuer la vie du labo, mais je n'en doute pas un seul instant : Aude veille au grain.

Il n'y a pas qu'à Paris que l'on trouve des gens biens, il y en a aussi à Bordeaux :

Merci donc, à Fanny Vialle, qui a travaillé en tant que stagiaire sur mon sujet de thèse. Malgré le peu de temps durant lequel tu es restée, ta bonne humeur, ta gentillesse, et ta rigueur au travail ont rendu ton passage très plaisant.

Merci à Eric Laurichesse qui s'est toujours rendu disponible pour m'aider à résoudre mes problèmes techniques bien que parfois occupé par les siens.

Merci à Florence Thivilliers, qui a fourni un travail rigoureux et détaillé sur lequel j'ai pu m'appuyer pour mes expériences, et pour ses conseils après thèse qui m'ont été utiles.

Merci à Gilles Sigaud et Marie France Achard pour leur aide et leurs conseils en DSC.

Enfin un grand merci à Nadine Laffargue pour son efficacité à récupérer les publications dont j'ai eu besoin. C'est un réel plaisir de pouvoir compter sur une personne comme toi et je suis fier d'être devenu, au cours de ses trois ans, ton ami. Ta franchise (ou grande gueule, suivant le point de vue) et ton humour débordant feront certainement partie des choses qui me manqueront le plus au CRPP.

Les personnes que je veux remercier maintenant n'ont contribué à mon travail que de manière indirecte en partageant mon quotidien. Je ferai bref en exprimant un simple petit mot à certains d'entre eux.

Samy, bonne chance et fais attention à la pâte à chou, Maxime, mon arrière petit fillot CPBien, bon courage pour ta thèse, je viendrai aux nouvelles pour savoir comment ça se passe et n'oublie pas de bien t'occuper de Moulette. Olivier, dommage que j'aie appris à te connaître si tard, car c'est toujours un plaisir de discuter et partir surfer avec toi. J'espère qu'un jour certains comprendront que c'est une passion et qu'il vaut mieux faire une session d'une demi-journée, que de passer sa journée à surfer sur internet. Lise, merci à toi, je sais maintenant murmurer à l'oreille d'une coccinelle pour savoir s'il va pleuvoir ou non. Adeline, merci d'avoir rameuté autant de monde dans notre bureau au CRPP, qui s'est vidé juste après ton départ...va savoir pourquoi. En tout cas bon courage pour ta thèse au pays des caribous. Andie, tu es vraiment un facteur de bonne humeur avec ton entrain et ton dynamisme. Essaie de ne pas le perdre même si la thèse, ce n'est pas toujours facile.

Je ne peux pas énumérer tout le monde mais je suis ravi d'avoir fait la connaissance d'autant de personnes sympathiques tout au long de mes séjours au CRPP. J'espère garder contact avec la majorité d'entre vous.

Merci enfin à l'ADOC (association des doctorants de Bordeaux). J'y ai rencontré des gens super avec qui c'est toujours un plaisir de faire la fête. Je ne ferai pas une liste exhaustive de tous les membres mais je tiens à vous remercier tous, en

particulier Kevin, Cécile, Nico et Etienne pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus, avec une mention spéciale pour Kevin qui m'a donné un surnom qui me va comme un gant et qui est un concurrent sérieux pour les blagues lourdes (remarque, Etienne aussi). Cécile, il faut toujours qu'on aille surfer ensemble.

Merci à mes amis les plus proches, Fred, Mat, Laurence, Isa, Hélène, Aurélie, Greg, Manu, AnnSo, Janic, Pascal, Cathy et Rémy. Je sais que je pourrai toujours compter sur vous et la réciproque est et sera toujours vraie.

Les cordonniers étant toujours les plus mal chaussés, je n'écris pas un mot à chacun mais sachez que je ne vous remercierai jamais assez, vous, ma petite famille, qui avez toujours été là pour moi.

Pour finir, merci Marina d'avoir toujours été là dans les meilleurs comme dans les pires moments, qui m'ont fait réaliser à quel point je tenais à toi.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. Etat de l'art	5
I.1. Stabilité colloïdale.....	5
I.1.1. Interactions colloïdales.....	6
I.1.1.1. Les interactions attractives de van der Waals.....	6
I.1.1.2. Les interactions de déplétion.....	7
I.1.1.3. Stabilisation stérique.....	8
I.1.1.4. Stabilisation électrostatique.....	9
I.1.2. Tension de surface.....	10
I.1.3. Molécules amphiphiles.....	12
I.1.3.1. Les tensio-actifs.....	13
I.1.3.2. Autres espèces stabilisantes.....	17
I.2. Les émulsions : un état métastable.....	19
I.2.1. Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions.....	20
I.2.1.1. Le crémage.....	21
I.2.1.2. La floculation.....	22
I.2.1.3. Le mûrissement d'Ostwald.....	24
I.2.1.4. La coalescence.....	25
I.2.1.5. La coalescence partielle.....	28
I.2.2. La cristallisation de la phase huile.....	31
I.2.2.1. La cristallisation en phase volumique.....	32
I.2.2.2. Cristallisation en émulsion.....	36
I.3. Elaboration de systèmes gélifiés.....	37
I.3.1. Définition des gels.....	38
I.3.1.1. Les gels à liaisons permanentes.....	39
I.3.1.2. Les gels à liaisons temporaire.....	39
I.3.1.3. Les gels à interactions répulsives.....	40
I.3.2. Le concept de « jamming ».....	40
I.3.3. La gélification par coalescence partielle.....	42
I.3.3.1. Gélification par coalescence partielle induite par tempéage.....	43

I.3.3.2.	Gélification d'émulsions foisonnées.....	44
I.3.3.3.	Le barattage : fabrication du beurre.....	46
I.3.3.4.	Emulsions doubles cristallisables	48
I.3.3.5.	Emulsions de mélanges d'alcane cristallisables	49
I.4.	Conclusion sur l'état de l'art et enjeux de la thèse.....	49
Bibliographie.....		50

Chapitre II. Matériels et méthodes **57**

II.1.	Caractérisation rhéologique.....	57
II.1.1.	Définition des grandeurs rhéologiques.....	57
II.1.2.	Géométries.....	60
II.1.2.1.	Géométrie cône-plan	61
II.1.2.2.	Cylindres coaxiaux.....	61
II.1.2.3.	Géométrie plan-plan	62
II.1.3.	Effets indésirables	63
II.1.4.	Protocole expérimental.....	66
II.1.4.1.	Chargement de l'échantillon dans le rhéomètre.....	66
II.1.4.2.	Programme de mesure	66
II.1.5.	Effet Peltier.....	68
II.2.	Caractérisation du système	70
II.2.1.	Microscopie	70
II.2.1.1.	Microscopie en lumière polarisée	71
II.2.1.2.	Limite du microscope optique	71
II.2.2.	Granulométrie.....	72
II.2.2.1.	Description.....	73
II.2.2.2.	Théorie de la granulométrie laser	73
II.2.3.	Calorimétrie différentielle à balayage	76
II.3.	Centrifugation	79
II.4.	Formulation du système colloïdal étudié.....	81
II.4.1.	Les alcanes	81
II.4.1.1.	Généralités	81
II.4.1.2.	Choix des alcanes étudiés.....	82
II.4.1.3.	Caractérisation du mélange C ₁₂ /C ₂₂ par calorimétrie (DSC)	84

II.4.1.4.	Caractérisation du mélange C ₁₂ /C ₂₂ par microscopie optique.....	91
II.4.1.5.	Caractérisation du mélange C ₁₂ /C ₂₂ par rhéologie.....	96
II.4.2.	Emulsification	100
II.4.2.1.	Régime turbulent	101
II.4.2.2.	Régime laminaire.....	103
II.4.2.3.	Préparation d'une émulsion du type huile dans eau	105
	Bibliographie.....	106

Chapitre III. Gélification **109**

III.1.	Préparation des émulsions	110
III.1.1.	Un exemple de mise au point de protocole : émulsion de C ₁₆ (hexadécane) dans de l'eau	110
III.1.2.	Formulation précise du système étudié dans cette thèse.....	113
III.2.	Mécanismes de gélification.....	114
III.2.1.	Observations macroscopiques des gels	114
III.2.1.1.	Protocole expérimental	114
III.2.1.2.	Observations macroscopiques.....	115
III.2.1.3.	Etude calorimétrique des émulsions (DSC)	119
III.2.1.4.	Bilan : diagramme des mécanismes de gélification des émulsions en fonction de la taille des gouttes et de la composition en huile...	120
III.2.2.	Etude du rôle des cristaux dans le processus de gélification par microscopie	121
III.2.2.1.	Influence de la composition en huile	122
III.2.2.2.	Influence de la taille des gouttes.....	123
III.2.2.3.	Influence de la vitesse de refroidissement	124
III.2.2.4.	Bilan sur la taille des cristaux.....	125
III.2.2.5.	Effet Lanza.....	125
III.2.3.	Discussion sur les mécanismes de gélification.....	127
III.3.	Rhéologie des gels d'émulsions de binaires d'alcanes.....	132
III.3.1.	Caractérisation rhéologique.....	132
III.3.1.1.	Détermination du domaine linéaire	132
III.3.1.2.	Protocole d'étude	133
III.3.2.	Influence de la taille et de la composition de la phase dispersée sur le module élastique des gels d'émulsions	134
III.3.2.1.	Influence du taux de solide	134

III.3.2.2. Influence de la taille des gouttes	136
III.3.3. Influence de la vitesse de descente en température lors de la cristallisation	136
III.3.3.1. Tailles de gouttes : 11 μm	137
III.3.3.2. Tailles de gouttes : 23 μm	138
III.3.4. Bilan sur l'influence des cristaux	139
III.3.5. Influence de l'émulsification : comparaison de l'élasticité du mélange de binaire d'alcane seul et des émulsions de ce mélange gélifiées	140
III.3.5.1. Influence de l'émulsification sur les mélanges pauvres en C_{22} ($\leq 30\%$)	142
III.3.5.2. Influence de l'émulsification sur les mélanges riches en C_{22} ($\geq 40\%$)	142
III.3.6. Influence de la fraction massique en phase dispersée dans l'émulsion .	144
III.4. Synthèse sur la gélification au repos	145
Bibliographie	146

Chapitre IV. Etude dynamique des gels – Barattage **149**

IV.1. Comportement du gel sous cisaillement (hors domaine linéaire)	150
IV.1.1. Etude qualitative des gels sous écoulement	150
IV.1.1.1. Taille moyenne des gouttes : 4 μm	152
IV.1.1.2. Taille moyenne des gouttes : 11 μm	155
IV.1.1.3. Taille moyenne des gouttes : 23 μm	155
IV.1.1.4. Variation de la fraction massique de gouttes pour une composition fixée du binaire d'alcane	157
IV.1.2. Rhéologie des gels hors domaine linéaire	160
IV.1.2.1. Influence de la déformation maximale imposée	161
IV.1.2.2. Influence de la composition	167
IV.1.2.3. Influence de la taille ou du mode de gélification	169
IV.1.2.4. Influence du temps	170
IV.1.2.5. Influence de la fraction massique de la phase dispersée φ_d	175
IV.1.3. Conclusion partielle	176
IV.2. Discussion	176
IV.3. Centrifugation	184
IV.3.1. Centrifugation des mélanges binaires d'alcane	184

IV.3.2. Centrifugation des gels d'émulsions des mélanges binaires d'alcane ..	185
IV.3.3. Discussion sur la centrifugation	193
Bibliographie	196
Conclusion	199

Introduction

L'encre de chine, le sang, le lait, la mayonnaise, le chocolat ou bien encore la peinture, tous ces systèmes ont un point commun : ce sont des colloïdes. Les systèmes colloïdaux consistent en la dispersion d'une phase dans une autre, la phase dispersée ayant une dimension comprise entre 1 nm et 1 μm . Parmi ces systèmes, quelques-uns sont thermodynamiquement stables et ont donc tendance à se former spontanément. Mais la grande majorité des systèmes colloïdaux a besoin d'apport d'énergie pour se former et se déstabilise spontanément pour retourner à son état d'équilibre stable : on dit qu'ils sont métastables.

Les émulsions sont un exemple de système colloïdal métastable. Ce sont des mélanges de deux liquides non miscibles, d'aspect macroscopiquement homogène. Elles résultent de la dispersion sous forme de gouttes sphériques, de diamètre variant de 0,1 à quelques dizaines de micromètres, de l'un des liquides dans le second. Thermodynamiquement métastables, leur retour à l'état stable se fait par la séparation macroscopique des deux fluides. Pour remédier à cette métastabilité, l'ajout d'espèces amphiphiles à l'interface des gouttes assure la pérennité des émulsions sur des temps plus ou moins longs. On parle alors de stabilité cinétique. Si on porte un tel intérêt aux émulsions, c'est parce qu'elles représentent un réel atout du point de vue technologique : ces systèmes peuvent servir pour l'encapsulation de molécules (pharmaceutiques par exemple) ou bien pour faciliter l'écoulement d'une substance très visqueuse telle que le pétrole. Elles permettent aussi le mélange d'espèces non miscibles et l'obtention de nouvelles textures, ce que recherchent souvent les industries alimentaires et cosmétiques.

Parmi ces systèmes complexes, nous nous sommes intéressés aux émulsions d'huile cristallisable dans l'eau. Dans ces émulsions, la phase dispersée est une huile, qui peut être partiellement ou totalement cristallisée à la température d'étude. Cette particularité a des conséquences remarquables sur la texture du matériau. En effet, les cristaux provoquent, à la surface de la goutte, une rugosité qui peut engendrer de fortes instabilités au sein du matériau. Il est ainsi possible de gélifier l'émulsion, qui prend alors un caractère solide.

Mises en écoulement, ces émulsions gélifiées peuvent aboutir à des changements de texture, suivant les paramètres imposés. Par exemple, la crème laitière est une émulsion huile-dans-eau de triglycérides partiellement cristallisés, qui,

sous cisaillement, conduit à la formation de grains de barattage à la base de la fabrication du beurre. Ces grains de barattage sont continus en huile et contiennent des poches d'eau : une inversion de phase s'est donc produite au sein du matériau, modifiant sa structure. Le barattage est un phénomène sur lequel des questions restent encore en suspens, et qui est employé de façon empirique dans l'industrie. Des études détaillées ont été menées sur des émulsions de matière grasse laitière, mais le polymorphisme des triglycérides, et l'impossibilité de faire varier la taille des cristaux indépendamment de la taille des gouttes, nous a poussé à étudier le barattage sur des systèmes complètement différents.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à formuler un système « modèle » à nombre minimal de constituants, présentant la même phénoménologie de barattage que les émulsions laitières, afin d'essayer de comprendre l'origine de ce phénomène. Le système élaboré est une émulsion huile-dans-eau d'un mélange binaire d'alcanes. Les deux alcanes retenus ont des points de fusion bien distincts, pour obtenir, au sein des gouttes, une partie de l'huile liquide et l'autre solide, à la température d'étude. Ce choix de mélange nous permet de contrôler aisément, *via* les proportions en chaque huile, le taux de solide et de liquide dans la phase dispersée.

Ce mémoire de thèse se divise en quatre chapitres.

Dans le **chapitre 1** seront abordées les notions de physico-chimie nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit. Nous parlerons d'abord des interactions entre colloïdes ainsi que des propriétés interfaciales telles que la tension de surface. Les émulsions étant métastables, nous passerons en revue les différents mécanismes d'évolution et de déstabilisation de ces systèmes. La coalescence est, par exemple, un mécanisme de fusion entre gouttes qui entraîne la formation de gouttes plus grosses par relaxation de forme. Lorsque l'huile est cristallisée, le réseau cristallin à l'intérieur des gouttes empêche la relaxation de forme quand deux gouttes coalescent : on parle alors de coalescence partielle. Cette instabilité est à l'origine de systèmes gélifiés (la crème Chantilly par exemple), que nous présenterons dans une étude bibliographique sur la gélification en fin de ce chapitre.

Les techniques expérimentales ainsi que les protocoles employés au cours de cette thèse seront décrits dans le **chapitre 2**. Une partie sera consacrée à la caractérisation rhéologique ; la rhéologie nous sert en effet à caractériser les propriétés physiques des matériaux que nous étudions ici. Ensuite, nous exposerons les différentes techniques utilisées pour analyser les systèmes : la granulométrie, la

microscopie optique et l'analyse enthalpique différentielle. Enfin, avant d'aborder l'étude des alcanes et les techniques d'émulsification, nous parlerons brièvement de la centrifugation, utilisée dans le cadre de cette thèse pour soumettre les matériaux à des contraintes de compression.

Le **chapitre 3** décrira tout d'abord la formulation des émulsions à partir desquelles sont formés les gels étudiés. Ces gels sont obtenus par traitement thermique et nous déterminerons les mécanismes à l'origine de la gélification. Nous discuterons de l'influence de certains paramètres de formulation (taille des gouttes, taux de solide dans les gouttes) et du traitement thermique (vitesse de refroidissement) sur la gélification et soulignerons l'importance de la morphologie des cristaux dans ce processus.

Nous terminerons en étudiant, dans le **chapitre 4**, les gels sous cisaillement. La déformation consécutive au cisaillement provoque, soit la rupture des connexions entre gouttes, soit, au contraire, la formation de nouveaux liens. Il en résulte des changements de structure au sein du matériau. Il est ainsi possible, à partir d'une émulsion de mélange binaire d'alcanes, d'obtenir des grains de barattage, et donc, en quelque sorte, un « beurre d'alcane ». Nous verrons alors quels sont les paramètres qui gouvernent ce barattage, et nous tenterons d'expliquer les différents comportements observés. Enfin, nous décrirons, puis discuterons, les observations faites lorsque ces matériaux sont soumis à une compression par centrifugation.

En conclusion, nous dresserons le bilan des principaux résultats obtenus, et nous proposerons des perspectives d'études concernant les questions non résolues au cours de cette thèse.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1. Stabilité colloïdale

L'état colloïdal est un état de la matière comprenant une très large classe de matériaux [1]. Le type le plus simple de système colloïdal consiste en une phase de particules dispersées dans une seconde phase, la phase continue, appelée aussi milieu de dispersion. Le mot « phase » désigne ici une région du système, soit continue, soit discontinue, dans laquelle les variables intensives mesurables telles que la densité, la pression et la constante diélectrique sont constantes. Un système constitué de particules solides de taille comprise entre 1 nm et 1 μm environ, en suspension dans un milieu liquide, est appelé suspension colloïdale (ou sol). Différentes dénominations sont données en fonction des milieux dispersé et dispersant.

Milieu / Phase		Phase dispersée		
Milieu continu		<i>Gaz</i>	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>
	<i>Gaz</i>	Aucun	Aérosol	Fumée, aérosol solide
	<i>Liquide</i>	Mousse	Emulsion	Sol
	<i>Solide</i>	Mousse solide	Emulsion solide	Matériau composite

Tableau 1.1 – Dénomination des différents types de colloïdes existants. Lorsque les particules colloïdales sont des polymères, on parle de latex.

L'équilibre thermodynamique d'une dispersion colloïdale correspond à la séparation macroscopique des phases. Par conséquent, toute stabilité apparente doit être considérée comme un phénomène purement cinétique. Un colloïde est dit stable si, sur une période donnée, l'agrégation ou la migration des particules est à peine détectable. On parle alors de métastabilité ou de stabilité cinétique. Ces

systèmes mettent en jeu des interactions colloïdales ainsi que des propriétés d'interface. Ce sont elles qui déterminent le comportement de phase des dispersions colloïdales.

I.1.1. Interactions colloïdales

Parmi les interactions colloïdales, on peut répertorier les interactions suivantes :

I.1.1.1. Les interactions attractives de van der Waals

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

- i) les interactions de *Keesom* : elles s'exercent entre dipôles électrostatiques permanents (molécules polaires) et dépendent de l'orientation des dipôles,
- ii) les interactions de *Debye* : elles s'exercent entre le dipôle électrostatique induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent,
- iii) les interactions de *London* : elles s'exercent entre dipôles électrostatiques induits et sont toujours présentes, quelle que soit la nature chimique des espèces.

L'attraction de van der Waals entre particules colloïdales de taille sub-micronique dispersées dans un solvant résulte de l'interaction de nombreuses molécules constituant les particules et la phase continue. Pour calculer cette attraction colloïdale, Hamaker a supposé l'additivité des interactions et a négligé les effets de retard liés au temps de polarisation et au solvant. Le potentiel d'interaction entre deux sphères de même rayon R et de masse volumique ρ , distantes de r (centre à centre), c'est-à-dire le travail à fournir pour amener les deux objets de l'infini à une distance r l'un de l'autre, peut être alors calculé par intégration :

$$U_{tot}(r) = -A \frac{R}{12(r - 2R)} \quad (1.1)$$

où $A = \pi^2 C \rho^2$ est la *constante de Hamaker* ($10^{-21} \text{ J} \leq A \leq 10^{-19} \text{ J}$) ; C est une constante représentative des propriétés moléculaires du matériau, pouvant être

exprimée en fonction des constantes diélectriques et des indices de réfraction. La constante de Hamaker est une constante qui est toujours positive lorsqu'il s'agit de deux corps (particules colloïdales) de même nature. Si la nature des corps diffère, alors cette constante peut être négative.

L'interaction de van der Waals entre deux particules est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact ($r = 2R$).

I.1.1.2. Les interactions de déplétion

L'interaction attractive de déplétion est induite par la présence en très grand nombre de particules de rayon a (des micelles de tensioactifs dans les émulsions, par exemple), dans la suspension de particules de rayon R . Les particules de rayon a ($R \gg a$) constituent un gaz et exercent en conséquence une pression osmotique sur les particules de rayon R . Si les particules de rayons R sont suffisamment éloignées les unes des autres, la pression est isotrope. Lorsque la distance interparticulaire est inférieure à $2a$, il se crée une zone dite « de *volume exclu* », dans laquelle les petites particules ne peuvent plus pénétrer (figure 1.1). La pression osmotique devient alors anisotrope et conduit à une agrégation des particules. Le potentiel attractif, au contact, dépend du rapport des tailles entre les deux populations et s'écrit :

$$U_{\text{Déplétion}} = -\frac{3}{2}kT\phi_p \frac{R}{a} \quad (1.2)$$

où ϕ_p représente la fraction volumique en petites particules. Cette expression est valable dans la limite $R \gg a$.

Ces interactions attractives (van der Waals et déplétion) vont concourir à l'agrégation des objets à moins que des interactions répulsives à longue portée ne s'y opposent.

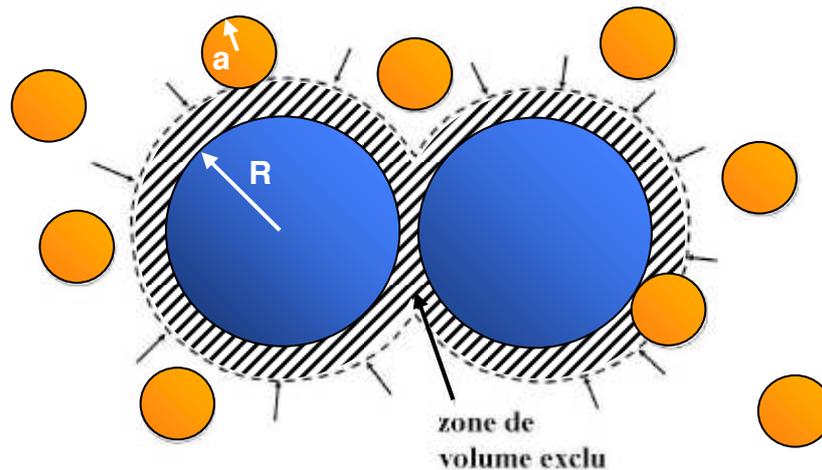


Fig 1.1 – Interaction de déplétion (pour des raisons de clarté, la représentation n'est pas à l'échelle).

I.1.1.3. Stabilisation stérique

Une catégorie d'interactions répulsives concerne les systèmes stabilisés par des polymères. Les forces répulsives sont alors d'origine entropique et dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant. A taux de couverture assez faible, les chaînes polymériques sont isolées les unes des autres. Les interactions entre chaînes sont alors faibles et les chaînes prennent une conformation de type « champignon » (figure 1.2 a)).

Lorsque la densité en chaînes devient élevée, les interactions latérales ont alors une influence sur l'extension des chaînes ; ces dernières s'interpénètrent et prennent une conformation de type « brosse » (figure 1.2 b)). L'état d'étirement des chaînes a une influence sur l'amplitude et la portée des répulsions stériques (portée plus longue dans le cas (b) que dans le cas (a)).

Les interactions répulsives dépendent aussi de la qualité du solvant : en « bon solvant », les contacts polymère-solvant sont favorisés ; lorsque deux surfaces sont proches, les chaînes polymériques sont comprimées et perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique.

En revanche, en « mauvais solvant », et dans une certaine gamme de compression, les interactions peuvent être attractives. Lorsque les surfaces sont très proches, la répulsion stérique domine à nouveau ; le potentiel résultant est donc attractif aux longues distances et répulsif aux courtes distances.

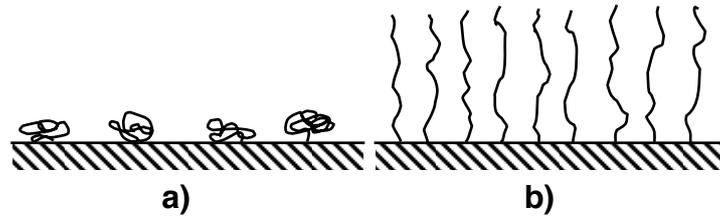


Fig 1.2 – Conformations des polymères adsorbés aux surfaces : a) type « champignon » ; b) type « brosse ».

I.1.1.4. Stabilisation électrostatique

Des répulsions d'origine électrostatique apparaissent lorsque, en solution aqueuse (milieu polaire), les particules sont chargées. La présence de cette charge de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface. Les ions de même signe que la surface (co-ions) s'en écartent tandis que les ions de signe contraire (contre-ions) sont attirés. Cette distribution spatiale est communément appelée double couche électrique et son extension caractéristique correspond à la *longueur de Debye*, notée κ^{-1} :

$$\kappa = \left(\sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i présentes dans le système ; $\rho_{\infty i}$ est la concentration en ions i à une distance « infinie » de la surface, e la charge de l'électron et Z_i est la valence de l'espèce ionique i . Le potentiel électrostatique de répulsion U_{ei} entre deux particules sphériques chargées de rayon R et distantes de r est obtenu par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann [2] :

$$U_{ei}(r) = \left(\frac{64\pi kTR\rho_{\infty}\xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2R)} \quad (1.4)$$

avec $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$, ρ_{∞} la concentration en électrolyte loin des surfaces, z la valence de l'électrolyte et ψ_0 le potentiel de surface des objets. Ce dernier paramètre dépend de la densité des molécules chargées à l'interface. L'équation 1.4 est obtenue en supposant que le potentiel de surface est indépendant de r .

La *longueur de Debye* κ^{-1} est caractéristique de la portée des répulsions électrostatiques. Elle peut varier de quelques micromètres à quelques nanomètres en fonction de la concentration en électrolytes dans la phase continue. Ainsi, faire varier la concentration d'un électrolyte présent dans la phase continue pour modifier la force ionique (équation 1.3) est un moyen très simple de contrôler la portée de la répulsion électrostatique et donc de modifier l'état d'agrégation d'une dispersion colloïdale.

Les interactions attractives et répulsives décrites précédemment s'exercent sur des particules solides mais s'exercent aussi pour des gouttes, dans le cas d'une émulsion. Une émulsion est un mélange métastable de deux liquides non miscibles, d'aspect macroscopiquement homogène. Elle résulte de la dispersion, sous forme de gouttes sphériques, de diamètre variant de 0,1 à quelques dizaines de micromètres, de l'un des liquides dans le second. Comme pour les autres sortes de colloïdes, le système ainsi constitué n'est pas l'état thermodynamiquement stable qui correspond à la séparation macroscopique des deux fluides. Ces systèmes sont caractérisés par une très grande quantité d'interface développée entre les deux milieux non miscibles. Lorsque le rayon des gouttes diminue, l'accroissement de la quantité d'interface entre les deux phases s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre totale du système, ce qui explique leur métastabilité thermodynamique. Les propriétés de l'interface vont jouer un rôle fondamental dans l'évolution cinétique et les propriétés physiques de ces matériaux.

Nous allons donc rappeler ici quelques concepts de physico-chimie des interfaces et plus particulièrement des interfaces entre deux milieux liquides, comme dans le cas des émulsions.

I.1.2. Tension de surface

Deux phases peuvent coexister à l'équilibre si l'interface qui les sépare est stable. Cette interface est caractérisée (selon Gibbs [3]) par son énergie libre, F_s , associée à la formation d'une surface de contact, A , entre les deux phases :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma_{\text{int}} A \quad (1.5)$$

La quantité notée γ_{int} , appelée tension interfaciale, caractérise la variation d'énergie libre, ∂F , associée à une variation ∂A de la surface entre les deux milieux. La tension interfaciale γ_{int} peut être indifféremment définie comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur. Cette force est une force tangentielle qui tend à minimiser l'interface entre les deux phases. Le traitement thermodynamique des surfaces et des interfaces a été introduit pour la première fois par Gibbs [3]. L'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes α et β a une épaisseur non nulle : il s'agit de toute la zone qui est le siège de gradients de concentration (figure 1.3).

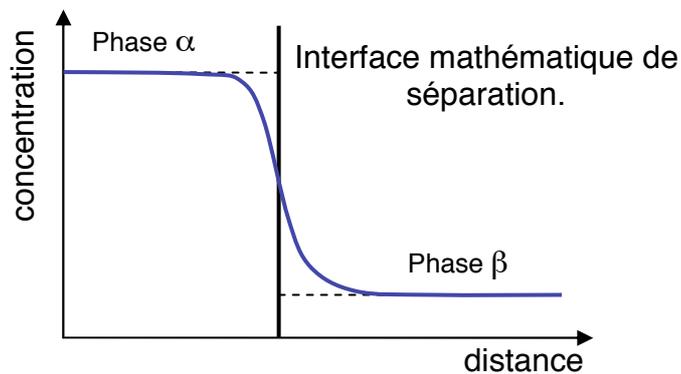


Fig 1.3 – Modélisation de l'interface

Le modèle de Gibbs idéalise le système en remplaçant l'interface d'épaisseur non nulle par une interface virtuelle bidimensionnelle. Les propriétés extensives du système ($F^{\alpha,\beta}$, $S^{\alpha,\beta}$, $n^{\alpha,\beta}$, $V^{\alpha,\beta}$, respectivement énergie libre, entropie, nombre de moles et volume) sont définies dans chaque phase. Il leur est attribué des valeurs qu'elles auraient si l'interface n'existait pas. Pour rendre compte globalement de l'interface, il est donc nécessaire d'introduire des grandeurs d'excès dépendant de la position de l'interface virtuelle que l'on a choisie. Ainsi on obtient :

- Pour le volume : $V = V^\alpha + V^\beta$
- Pour l'énergie libre : $F = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma$
- Pour l'entropie : $S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma$
- Pour le nombre de moles de l'espèce i : $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$

α , β et σ font référence respectivement aux propriétés des phases α , β et de l'interface virtuelle.

La quantité $\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$ correspond à la concentration surfacique ou à la densité de surface d'excès du composé i à l'interface. Elle est encore appelée « adsorption » du composé i . L'isotherme d'adsorption de Gibbs permet de relier les excès interfaciaux à l'énergie interfaciale. En thermodynamique des phases volumiques, la relation de Gibbs-Duhem établit que :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.6)$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i .

Dans la phase interfaciale strictement bidimensionnelle, cette relation s'écrit :

$$SdT + Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.7)$$

A température constante, la relation (1.7), se réduit à :

$$d\gamma_{\text{int}} = - \sum_i \frac{n_i}{A} d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (1.8)$$

connue comme étant l'équation d'adsorption de Gibbs. Cette équation reflète l'influence des espèces adsorbées sur la tension interfaciale. Nous allons dorénavant nous intéresser aux molécules susceptibles de s'adsorber aux interfaces.

I.1.3. Molécules amphiphiles

Diverses espèces peuvent être amenées à s'adsorber à une interface : des molécules dites tensio-actives, des protéines, des polymères ou des particules. Le point commun entre ces espèces est qu'elles possèdent à la fois un caractère hydrophile et un caractère hydrophobe. Dans le cas présent, nous nous intéresserons plus particulièrement aux tensio-actifs adsorbés à une interface huile/eau.

I.1.3.1. Les tensio-actifs

Les tensio-actifs sont des molécules de faible poids moléculaire. Elles sont constituées de deux séquences distinctes (figure 1.4 a)) :

- une partie hydrophile appelée tête polaire, ayant une bonne affinité pour l'eau
- une partie hydrophobe constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées, appelées aussi de chaîne aliphatique.

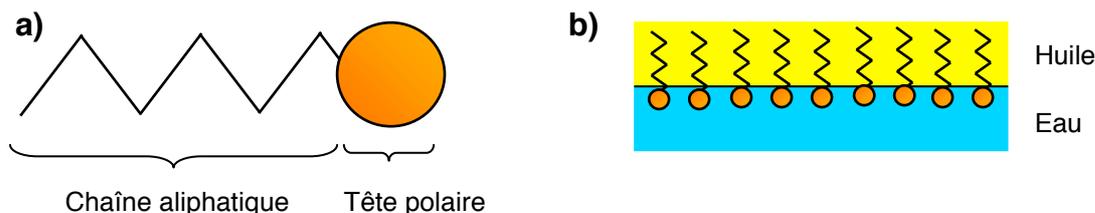


Fig 1.4 – a) schéma d'un tensio-actif ; b) Positionnement du tensio-actif à l'interface eau/huile

Du fait de leur structure amphiphile, les tensio-actifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces eau/huile pour former des monocouches (figure 1.4 b)). L'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie thermique kT , de sorte qu'il existe un équilibre d'adsorption/désorption. La présence de ces molécules tensioactives modifie considérablement les propriétés de l'interface et la stabilité des films interfaciaux.

a. Adsorption des tensio-actifs aux interfaces

La concentration surfacique du tensio-actif Γ_{TA} est un paramètre important puisqu'elle détermine la tension interfaciale de la monocouche. L'évolution de la tension de surface γ_{int} avec Γ_{TA} est décrite par l'équation d'adsorption de Gibbs (équation 1.9), qui s'écrit dans ce cas :

$$d\gamma_{int} = -\Gamma_{TA} d\mu_{TA} \quad (1.9)$$

où μ_{TA} est le potentiel chimique du tensio-actif :

$$\mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + RT \ln a_{TA} \quad (1.10)$$

où a_{TA} est l'activité du tensio-actif. Cette activité est égale à la concentration volumique c_{TA} en solution diluée, ce qui permet d'écrire, à température constante :

$$d\mu_{TA} = RT d \ln c_{TA} \quad (1.11)$$

La combinaison des équations (1.9) et (1.11) donne :

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} RT \quad (1.12)$$

L'équation (1.12) décrit la variation de la tension interfaciale γ_{int} entre deux phases non miscibles avec la concentration surfacique du tensioactif, en régime dilué. L'évolution expérimentale « classique » de γ_{int} est représentée sur la figure 1.5 en fonction de la concentration en tensio-actif (dans la phase où il est solubilisé).

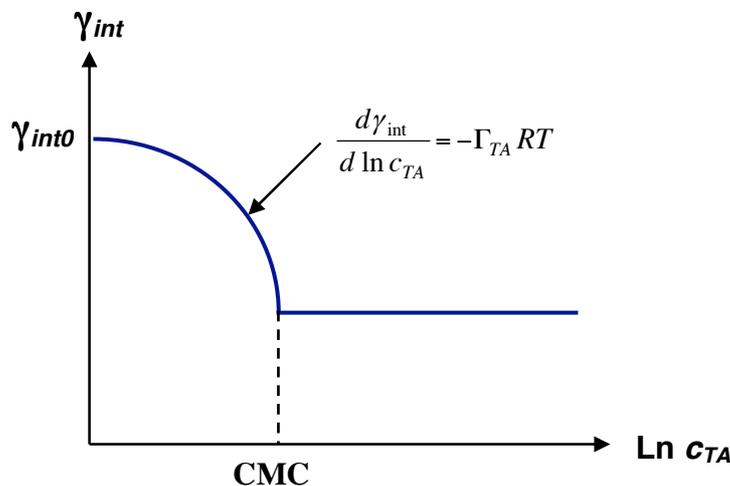


Fig 1.5 – Variation de la tension interfaciale avec la concentration en tensio-actif

Lorsque la concentration en tensio-actif est faible, la tension interfaciale diminue conformément à l'équation (1.12). La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration critique au-delà de laquelle la tension interfaciale reste quasi-constante. La raison est que les molécules tensioactives ont la propriété de s'auto-associer dans le volume à partir de cette concentration seuil. Elles forment alors des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètre : les micelles (figure 1.6). De ce fait, les molécules ne s'adsorbent plus à l'interface et la tension interfaciale n'évolue plus au-delà de la CMC.

Les micelles sphériques ne sont pas les seules structures auto-organisées accessibles aux tensioactifs. Les molécules peuvent former des micelles cylindriques ou des bicouches planes. Ces auto-assemblages de molécules tensio-actives sont gouvernés par la compétition entre l'attraction hydrophobe des chaînes aliphatiques

et les répulsions ioniques et stériques des têtes polaires qui tend à déterminer une surface optimale par tête polaire des molécules amphiphiles, notée a_0 . Israelachvili [2] a déterminé un « paramètre de forme » égal à v/a_0l_c , où v est le volume de la molécule de tensioactif et l_c , la longueur de la chaîne aliphatique. La valeur du paramètre de forme est liée à la forme du volume occupé par la molécule de tensioactif en solution et fixe le rayon de courbure spontanée de la monocouche, ce qui conditionne le type de phase formée (figure 1.6).

$\frac{v}{a_0l_c}$	C_0	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	$\gg 0$	Cône	Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	> 0	Cône tronqué	Micelles cylindriques
~ 1	~ 0	Cylindre	Bicouche plane
> 1	< 0	Cône tronqué inversé	Micelles inverses

Fig 1.6 – Relation entre le paramètre de forme, la courbure spontanée C_0 , la forme de la molécule de tensio-actif et les structures formées en solution. D'après [4].

b. Stabilité des interfaces : effet Gibbs - Marangoni

L'étirement d'une interface engendre une différence de concentration du tensio-actif qui la recouvre. Ceci entraîne alors des gradients de tension de surface qui génèrent une force F par unité de longueur. Les molécules de tensio-actif migrent donc des zones fortement concentrées vers les zones faiblement concentrées, entraînant avec elles des molécules de la phase continue (figure 1.7). Cet entraînement hydrodynamique est appelé l'effet Marangoni ou l'effet Gibbs –

Marangoni pour le cas particulier des systèmes de tensio-actifs. Cet effet aura donc une influence sur la stabilité des films. Par exemple, lors du processus de fragmentation, les surfaces séparant deux gouttelettes nouvellement formées ne sont pas couvertes uniformément par le tensioactif (figure 1.7). Le tensioactif va migrer des régions riches de l'interface vers les régions pauvres en entraînant avec lui du liquide de la phase continue. Cet effet a pour conséquence de séparer les deux gouttes et donc de prévenir la coalescence (figure 1.7). Il faut noter que ce mécanisme de stabilisation n'est efficace que si du tensioactif se trouve dans la phase continue.

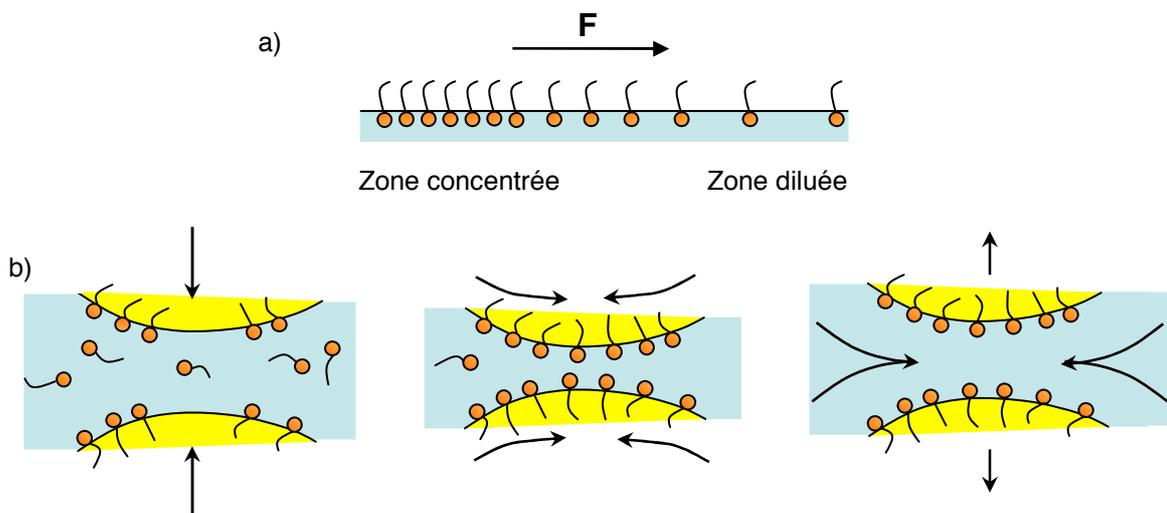


Fig 1.7 – Effet Gibbs – Marangoni : a) gradient de tension de surface ; b) effet hydrodynamique

c. Quelques exemples

Naturels ou synthétisés, on trouve un grand nombre de tensio-actifs, destinés à des usages variés (détergence, stabilisation colloïdale, agent moussant, etc). Il en existe des milliers et de nouveaux apparaissent régulièrement sur le marché. Leur diversité fait qu'ils ont été classés en fonction de leur nature. On distingue deux grandes classes de tensio-actifs : les tensio-actifs ioniques et non-ioniques.

Les tensio-actifs ioniques sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée (hydrophobe) et d'un groupe chargé (hydrophile). Selon la charge portée par la tête polaire, on distingue les tensio-actifs anioniques comme le Dodécyl Sulfate de sodium (SDS), et cationiques, comme le Bromure de Tetradecyltrimethyl Ammonium (TTAB).

Dans le cas des tensio-actifs non ioniques, la partie hydrophobe est une chaîne aliphatique et la partie hydrophile est, par exemple, une chaîne oxyéthylénée

(-CH₂-CH₂-O-). Le polyoxyéthylène sorbitane monolaurate (Tween20®) et les autres produits commercialisés sous cette appellation sont des exemples de tensio-actifs non ioniques.

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons, comme tensio-actif, exclusivement du Tween20®. C'est un tensio-actif non ionique permettant de faire des émulsions du type huile-dans-eau (figure 1.8).

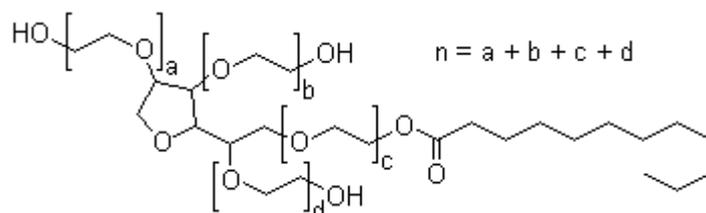


Fig 1.8 – Formule du Tween20® ; sa masse molaire est de 1228 g/mol et sa CMC vaut $8,04 \cdot 10^{-5}$ M. à 21°C ; $n = 20$.

I.1.3.2. Autres espèces stabilisantes

Mis à part les tensio-actifs, il existe d'autres espèces amphiphiles qui se placent à l'interface et la stabilise :

i) *Polymères* : les polymères sont un enchaînement répétitif d'un ou plusieurs monomères unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ce sont des molécules de masse molaire élevée. Les polymères ont la faculté de se mettre à l'interface lorsqu'ils sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent des parties hydrophiles et d'autres hydrophobes. Ainsi, les polymères à blocs sont de bonnes molécules stabilisantes (exemple : si A est un monomère hydrophile et B un monomère hydrophobe, le polymère diblocs AAAAAAABBBBBBBB sera amphiphile)

ii) *Protéines* : les protéines, ou polypeptides, sont des bio-polymères synthétisés dans les cellules vivantes. Elles sont toutes élaborées à partir de la même série de 20 acides aminés, les monomères universels des protéines. La masse moyenne d'une protéine est de l'ordre de $20 \cdot 10^3$ g.mol⁻¹. La caséine est, par exemple, une protéine très utilisée comme émulsifiant alimentaire.

iii) *Particules* : ce sont des particules solides qui possèdent un caractère amphiphile : une partie de la particule est fonctionnalisée de façon à être hydrophile et l'autre partie de façon à être hydrophobe. Selon la phase qui mouille préférentiellement les

particules, on formule des émulsions huile-dans-eau (directes) ou eau-dans-huile (inverses).

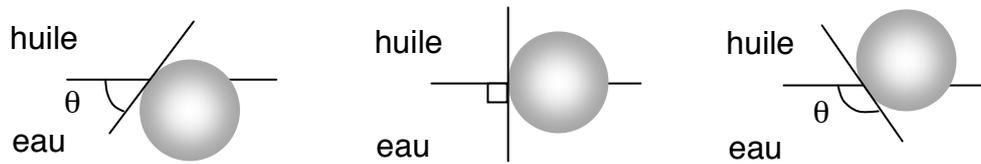


Fig 1.9 – Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact inférieur à 90° (à gauche, particule préférentiellement mouillée par l'eau), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite, particule préférentiellement mouillée par l'huile).

iv) *Hydrocolloïdes* : ce sont des molécules basées sur un squelette de polysaccharides sur lequel sont greffés des groupements non polaires. Ces molécules ont une masse molaire élevée et sont uniquement hydrophiles. Bien qu'utilisés essentiellement comme agent structurant, épaississant ou gélifiant, Dickinson [5] explique qu'il est possible de les utiliser comme agent stabilisant. A faible concentration, les hydrocolloïdes ont plutôt un effet déstabilisant sur l'émulsion car ils créent un effet de déplétion. A plus forte concentration, ils forment un réseau qui emprisonne les gouttes et empêche le crémage. Ils stabilisent ainsi l'émulsion.

Bien que les protéines soient généralement de meilleurs émulsifiants que les hydrocolloïdes, elles sont confrontées à des problèmes de dénaturation lorsque les conditions environnementales ne sont pas favorables. Cela n'est pas le cas pour ces émulsifiants à base de polysaccharides qui forment une couche stabilisante plus épaisse et protègent les gouttes contre l'agrégation pour des conditions peu favorables aux protéines (acidification, gamme de températures...).

Enfin dans sa revue, Dickinson [5] présente le cas des complexes formés entre une protéine et un polysaccharide comme étant une bonne combinaison en tant que stabilisants. Ces complexes sont formés soit par liaison covalente soit par des interactions électrostatiques. Ils améliorent la solubilité de la protéine, sa stabilité dans des conditions peu favorables (faible pH, force ionique élevée) ainsi que ses propriétés émulsifiantes. La grande taille et l'hydrophilie du polysaccharide permettent une répulsion stérique à longue portée entre les gouttes, ce qui est un avantage lorsque, sous certaines conditions extérieures, les protéines confèrent aux surfaces des gouttes, des propriétés attractives.

1.2. Les émulsions : un état métastable

Nous avons vu que les émulsions sont des mélanges de deux liquides non miscibles, sous forme de gouttelettes de l'un dans l'autre et d'aspect macroscopiquement homogène. Les gouttes sphériques ont un diamètre variant de 0,1 à quelques dizaines de micromètres. Les émulsions peuvent être de deux sortes : soit des émulsions d'huile-dans-l'eau dites « directes », soit des émulsions d'eau-dans-l'huile dites « inverses ».

Il importe de savoir prévoir le type d'émulsion que nous allons formuler avant que le mélange eau/huile/tensio-actif soit soumis au cisaillement. Bancroft [6] fut le premier à énoncer une règle empirique de formulation permettant d'anticiper la nature de l'émulsion en fonction du tensio-actif utilisé : « La phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensio-actif ».

En 1949, le concept de balance hydrophile-lipophile (HLB) est introduit par Griffin [7]. C'est un nombre caractérisant la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou dans l'huile. Une formule empirique permettant de calculer la HLB d'une molécule à partir de la nature chimique des groupements constitutifs (tableau 1.2) a été proposée par Davies [8], quelques années plus tard :

$$HLB = 7 + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophiles} + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophobes}$$

Groupements	Valeurs
-SO ₄ Na	38,7
-COONa (ou K)	19,1 (ou 21,1)
-COOR	2,4
-COOR (Sorbitane)	6,8
-COOH	2,1
-OH	1,9
-OH (Sorbitane)	0,5
-O	1,3
=CH-	-0,475
-CH ₂ -	
-CH ₃	
-CH ₂ -CH ₂ -O	0,33
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O	-0,15

Tableau 1.2 – Exemples de valeurs associées aux différents groupes chimiques pour le calcul de la HLB d'une molécule de tensioactif.

L'échelle HLB, définie par Davies et représentée en figure 1.10 montre la relation qualitative qui existe entre HLB, solubilité, courbure spontanée et type d'émulsion.

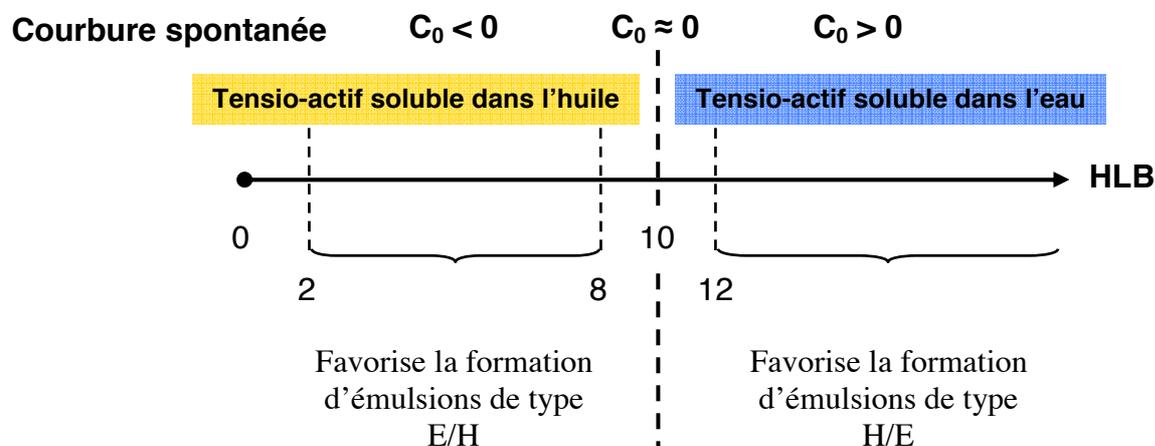


Fig 1.10 – Propriétés du tensio-actif en fonction de sa HLB

Le concept de HLB est cependant limité. En effet, il ne tient compte ni de l'environnement chimique de la molécule dans la monocouche, ni de sa conformation. Il n'est donc qu'une traduction empirique de la courbure spontanée. Un tensioactif très hydrophile est en général à courbure spontanée très positive et est caractérisé par un nombre HLB très élevé. Au contraire, un tensioactif lipophile est en général à courbure spontanée négative et est caractérisé par un nombre HLB faible. Néanmoins, ce concept reste en général un bon moyen pour prévoir le type d'émulsion qui sera formulé en fonction du tensio-actif utilisé.

1.2.1. Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions

L'équilibre thermodynamique d'un système composé de deux phases non miscibles correspond à la séparation macroscopique des phases, état dans lequel la surface de contact est minimale. Les émulsions sont donc des systèmes métastables qui évoluent irrémédiablement vers cette séparation macroscopique.

La déstabilisation d'une émulsion peut survenir via des phénomènes uniquement ségrégatifs (i.e. sans diminution de la quantité d'interface entre les deux phases) ou *via* des phénomènes destructifs (i.e. avec réduction d'interface). Parmi

les premiers, on trouve la floculation et la pesanteur, qui entraînent une répartition non homogène des gouttes. L'agitation permet alors généralement de redisperser les gouttes. La destruction d'une émulsion est, quant à elle, attribuée à deux mécanismes distincts : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence, les deux pouvant se produire simultanément. Nous verrons aussi qu'un mécanisme particulier, la coalescence partielle, peut intervenir dans le cas où les gouttes d'émulsion sont partiellement cristallisées.

I.2.1.1. Le crémage

Le crémage (ou « sédimentation » dans le cas exceptionnel où l'huile concernée est plus dense que la phase aqueuse) est un phénomène lié à la gravité. La différence de densité qui existe entre la phase continue et la phase dispersée entraîne la migration de cette dernière. Dans le cas d'une émulsion directe, huile-dans-eau, la phase dispersée, généralement moins dense que la phase continue, migre vers le haut.

D'après Archimède, la force de poussée F_g , dirigée du bas vers le haut, exercée sur une sphère immergée de rayon R est donnée par

$$F_g = \frac{4}{3} g \pi R^3 (\rho_c - \rho_d) \quad (1.13)$$

où les indices c et d font références, respectivement, aux phases dispersée et continue, ρ est la masse volumique et g est l'accélération gravitationnelle ($g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}$).

En se déplaçant à la vitesse relative v dans le liquide, une goutte isolée va subir une force de friction F_v . D'après Stokes cette force prend la forme :

$$F_v = 6\pi\eta_c Rv \quad (1.14)$$

A l'équilibre, les deux forces sont égales et opposées. La vitesse de migration de la goutte est alors donnée par :

$$v = \frac{2}{9} \frac{g (\rho_c - \rho_d) R^2}{\eta_c} \quad (1.15)$$

Le crémage se produit obligatoirement, du fait de la différence de densité entre les deux phases. Cependant, il est possible de ralentir ce phénomène en réduisant la taille des gouttes, en diminuant la différence de masses volumiques entre les deux phases, ou encore en augmentant la viscosité de la phase continue.

I.2.1.2. La floculation

La floculation est un phénomène entraînant l'agrégation des gouttes sous forme de floes. Le système passe donc d'un état dispersé à un état non dispersé. L'existence de floculation implique la présence d'interactions attractives à longue portée entre les gouttes. Ces attractions entre les particules résultent la plupart du temps des interactions de van der Waals. En général, ce sont les interactions de London qui constituent l'essentiel des attractions de van der Waals entre les gouttes.

Donc, pour que les gouttes soient stables, il faut que s'exerce entre les gouttes une interaction répulsive à longue distance (électrostatique ou stérique), de portée similaire, et au moins aussi intense que l'interaction attractive de van der Waals.

Les interactions attractives le deviennent de façon significative lorsqu'il existe un puits de potentiel U_{\min} (figure 1.11 a)). Nous pouvons alors distinguer trois cas de figures envisageables :

- si $U_{\min} \ll kT$, les gouttes sortent spontanément du puits de potentiel par agitation thermique. La floculation n'a pas lieu.
- si $U_{\min} \approx kT$, une coexistence durable se fait entre des gouttes libres et des gouttes sous forme de floes. L'énergie thermique permet d'atteindre un état d'équilibre avec échange permanent entre gouttes libres et floes.
- si $U_{\min} \gg kT$, les gouttes floeculent dans tout le volume et ne peuvent pas être redispersées par la seule énergie thermique.

Cette vision thermodynamique du phénomène de floculation doit être complétée par une approche cinétique. En effet, le rapprochement entre gouttes peut être ralenti par la présence d'une barrière de potentiel (figure 1.11 b).

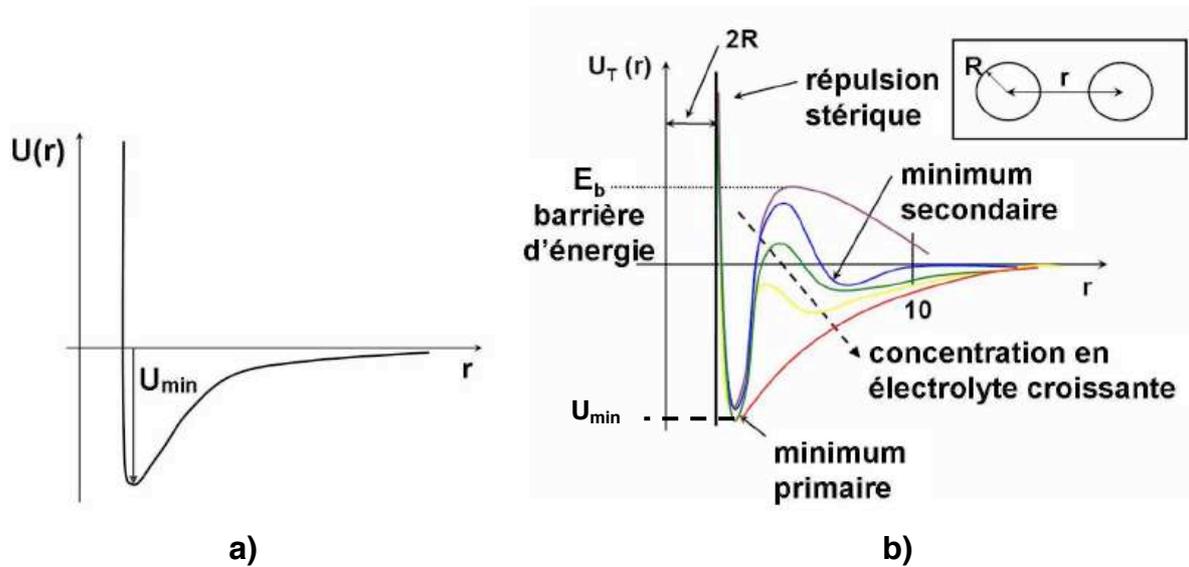


Fig 1.11 – a) puits de potentiel ; b) contrôle de la barrière de potentiel. Adapté de [9].

La cinétique d'agrégation peut s'expliquer, lorsque les colloïdes sont chargés, par le modèle DLVO. Ce modèle, qui repose sur les travaux de Derjaguin et Landau [10] puis de Verwey et Overbeek [11], permet de calculer le potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales chargées, en tenant compte des interactions de van der Waals et des interactions de répulsion électrostatique. Le puits de potentiel primaire est toujours profond ($U_{min} \gg kT$). La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de van der Waals dominent. Ce modèle tient également compte des interactions de cœur dur qui s'exercent à très courte portée, lorsque les nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact.

Trois cas limites se présentent pour l'amplitude E_b de la barrière de potentiel :

- $E_b \gg kT$; la floculation est impossible.
- $E_b \approx kT$; la floculation se fait lentement.
- $E_b \ll kT$; la floculation est rapide et limitée par la diffusion.

La barrière de potentiel peut être modulée en modifiant la *longueur de Debye* κ^{-1} (équation 1.3). En général, les colloïdes chargés sont dispersés à faible salinité ($E_b > kT$). Il existe une concentration seuil en électrolyte au-delà de laquelle une floculation rapide et irréversible se produit. Cette concentration, parfois appelée concentration critique de coagulation (CCC) correspond à la situation où l'amplitude de la barrière E_b devient faible devant kT (figure 1.11).

I.2.1.3. Le mûrissement d'Ostwald

La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte de rayon R , appelée pression de Laplace P_L est donnée par $P_L = 2\gamma_{\text{int}} / R$. Le mûrissement d'Ostwald [12] est dû à la différence de pression de Laplace qui existe entre des gouttes de tailles différentes. Il consiste en un transfert de matière des gouttes de petite taille, où la pression de Laplace est la plus grande, vers les gouttes de grande taille. Le mûrissement d'Ostwald est donc une conséquence de la tension interfaciale γ_{int} existant entre deux milieux non miscibles. Ce phénomène provoque la disparition des petites gouttes au profit des plus grosses (figure 1.12).

Le transfert de matière entre les gouttes de la phase dispersée s'effectue par diffusion moléculaire à travers la phase continue, pour les émulsions peu concentrées en phase dispersée. Ce mécanisme se produit dès qu'il existe une légère solubilité (à l'échelle moléculaire) de la phase dispersée dans la phase continue. Le diamètre des gouttes évolue avec le temps t comme $t^{1/3}$. De ce fait, avec le temps, le processus s'auto-ralentit et la distribution de taille des gouttes devient étroite et auto-similaire [13,14]. Il est cependant possible de bloquer le mûrissement en ajoutant, dans les gouttes, une espèce totalement insoluble dans la phase continue. La diffusion de l'espèce la plus soluble est alors inhibée puisqu'elle entraînerait une réduction de l'entropie de mélange [15].

Pour des émulsions concentrées (i.e. la fraction volumique de la phase dispersée $\varphi_d = 0,78\%$), Schmitt *et al* [16] ont proposé que le transfert de matière se faisait par perméation de la phase dispersée à travers les films liquides qui séparent les gouttes. Ces auteurs ont trouvé, sur des émulsions concentrées d'alcanes dans l'eau stabilisées par un tensio-actif non ionique, que les valeurs du taux de mûrissement étaient 10 à 100 fois supérieures à celles qu'elles devraient être si le mécanisme était la diffusion moléculaire de la phase dispersée à travers la phase continue. Le mécanisme opérant qu'ils ont proposé est donc la perméation de la phase dispersée à travers les films liquides par nucléation de pores transitoires de taille inférieure à la taille critique ($\tau < \tau_c$) conduisant à la fusion des gouttes. Ce mécanisme n'est réfuté par aucune observation expérimentale et l'évolution du diamètre moyen au cours du temps est en adéquation avec ce modèle ($D \propto t^{1/2}$). D'autre part, dans les systèmes qui coalescent (cf paragraphe suivant), où des pores de différentes tailles ($\tau < \tau_c$ et $\tau > \tau_c$) sont activés thermiquement, l'addition à la phase dispersée d'un composé de grande masse molaire, permet de stopper à la fois le mûrissement et la coalescence. Ceci tend à prouver que les deux phénomènes ont bien la même origine microscopique [16].

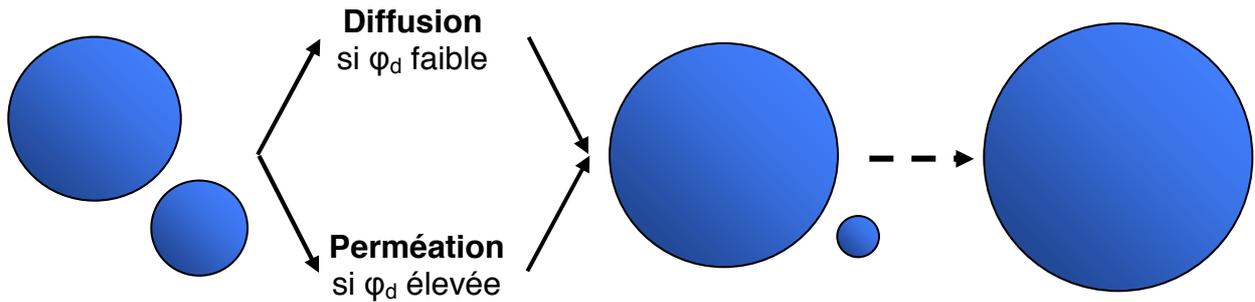


Fig 1.12 – Mûrissement d'Ostwald. Le transfert de matière entraîne la disparition des gouttes les plus petites.

1.2.1.4. La coalescence

La coalescence est un mécanisme qui consiste en une fusion irréversible de deux gouttes adjacentes de phase dispersée. Elle implique donc la rupture du film séparant ces deux gouttes. Un nombre considérable d'événements similaires se produit et transforme peu à peu le système jusqu'à la séparation macroscopique des deux phases non miscibles. La destruction des films liquides peut être décomposée en trois étapes (figure 1.13) :

1 – les deux interfaces, couvertes de tensio-actifs, se mettent au contact l'une de l'autre. Elles forment alors un film plat par drainage du liquide séparant les deux phases [17]. Cette étape n'est à considérer que pour une émulsion dont la fraction de gouttes est inférieure à environ 64%. En effet, en régime très concentré les gouttes sont intrinsèquement au contact et séparées par des films localement plats.

2 – un trou ou canal se forme entre les gouttes.

3 – le diamètre du trou croît et la goutte issue de la fusion adopte une forme sphérique (relaxation de forme gouvernée par la tension interfaciale).

La durée de vie du film liquide est liée à ces trois étapes et dépend essentiellement des propriétés des interfaces mises en jeu. Par exemple, le film peut être instable si la quantité de tensio-actif est très faible ; le temps de vie du film est alors gouverné par la vitesse de drainage (étape 1, figure 1.13).

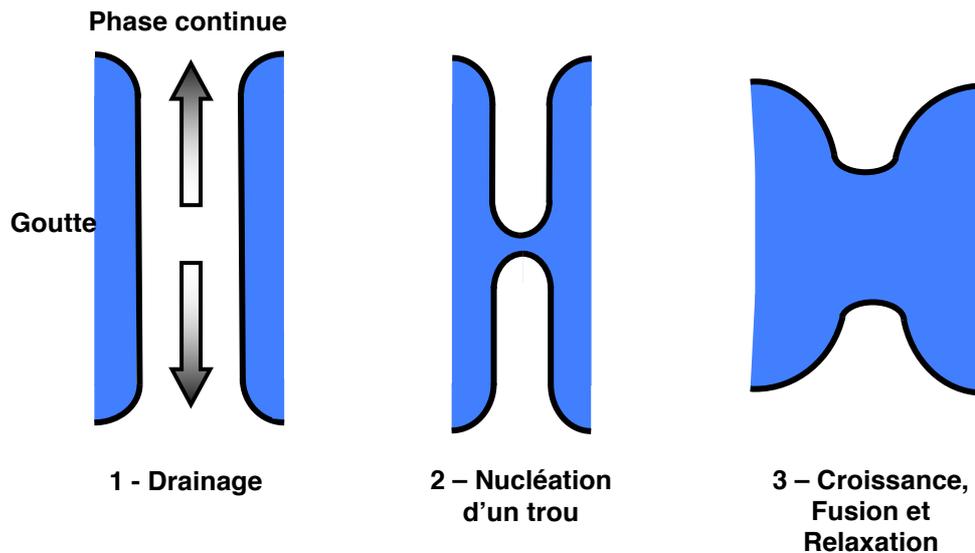


Fig 1.13 – étape du processus de coalescence

Pour décrire la rupture d'un tel film, différents modèles ont été proposés. Ainsi, le modèle de Vrij et Schedulko [18, 19] repose sur l'idée que l'instabilité d'un film est liée aux fluctuations de son épaisseur, induites par l'agitation thermique. Du fait des interactions attractives à longue portée (van der Waals), les ondes capillaires qui se propagent sur les surfaces en vis-à-vis atteignent une amplitude comparable à l'épaisseur du film, produisant sa rupture. Ce modèle est essentiellement adapté à la description de films appauvris en tensio-actifs et relativement instables [20] mais ne permet pas de rendre compte de la métastabilité à long terme d'un grand nombre d'émulsions.

Plus récemment, les modèles proposés considèrent la coalescence comme un phénomène thermiquement activé, c'est-à-dire limité par le franchissement d'une barrière d'énergie. Si le canal formé entre deux gouttes atteint une taille critique r^* , il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes. La formation du canal nécessite une énergie E . Cette énergie dépend du rayon r du canal et passe par un maximum $E(r^*) = E_a$ pour un rayon critique r^* (figure 1.14). L'énergie E_a associée à r^* est appelée énergie d'activation de coalescence. L'existence de ce maximum est liée à deux effets antagonistes :

- la réduction de la surface plane du film par la nucléation d'un trou de rayon r
- la création de surface supplémentaire par le bord du trou.

De Vries relie l'énergie d'activation à l'énergie de création de cette surface supplémentaire et, par conséquent, à la tension interfaciale. [21].

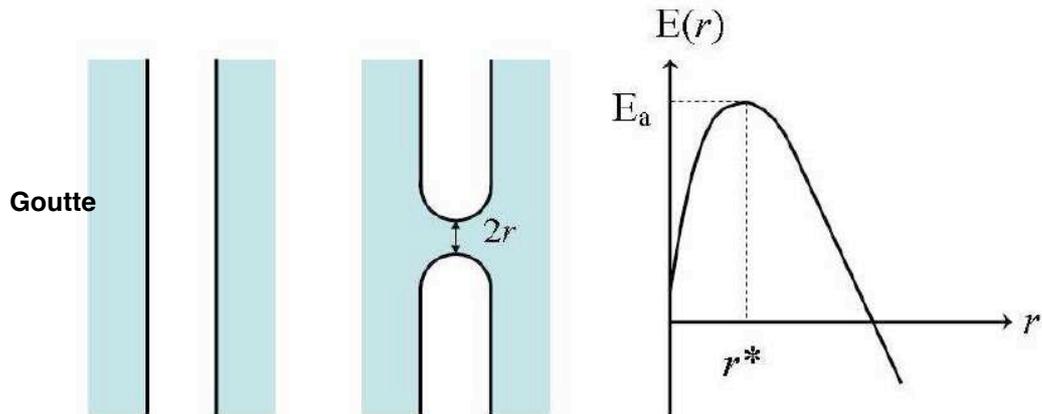


Fig 1.14 – Processus de nucléation d'un canal. Evolution de l'énergie du canal en fonction de son rayon. Adapté de [22].

Wennerström et Kabalnov proposent un modèle où l'énergie d'activation est déterminée par l'énergie de courbure de la monocouche de tensio-actifs [23]. Si on considère un film séparant deux gouttes d'huile, stabilisé par un tensio-actif essentiellement soluble dans l'eau, ce dernier aura une tête polaire volumineuse et une petite chaîne aliphatique (cf figure 1.6). La courbure spontanée de la monocouche, qui correspond à l'empilement le plus compact possible des molécules, se fait alors vers l'huile (figure 1.15).

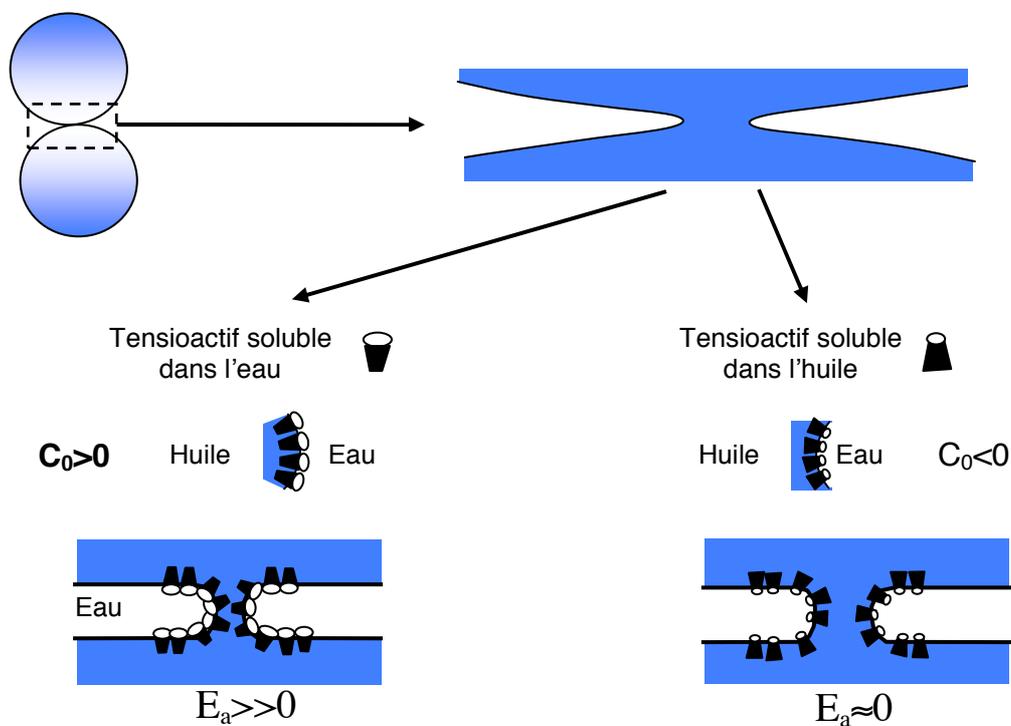


Fig 1.15 – Influence de la courbure spontanée de la monocouche de tensio-actif sur l'énergie d'activation lors de la formation d'un pore dans un film huile-eau-huile. Adapté de [1].

Lors de la création d'un pore dans le film, la monocouche de tensio-actif doit se courber dans le sens opposé à sa courbure spontanée. Pour que la rupture du film ait lieu (i.e. que les gouttes coalescent) il faut donc passer la barrière d'énergie imposée par la courbure de la monocouche. Si, au contraire, le tensio-actif est essentiellement liposoluble, la formation du pore se fera sans passage de barrière d'énergie car elle permettra à la monocouche de retrouver sa courbure spontanée vers l'huile. Cette explication permet par ailleurs de comprendre la règle empirique proposée par Bancroft et énoncée précédemment [5].

I.2.1.5. La coalescence partielle

Dans le cas des émulsions directes, huile dans eau, la phase dispersée peut être constituée d'huile cristallisable. Dans ce cas, un mécanisme de destruction supplémentaire a été observé : la coalescence partielle [24, 25].

Lorsque la phase dispersée contient des cristaux, les surfaces des gouttes peuvent présenter des irrégularités ou des pointes. En effet, lors de la croissance des cristaux, l'énergie du réseau cristallin (réticulaire) peut largement dépasser la tension interfaciale et conduire à la formation de gouttes non sphériques. Lorsqu'un cristal protubérant d'une goutte cristallisée approche la surface d'une autre goutte, il exerce une pression qui est souvent suffisante pour percer l'interface.

La coalescence est alors dite partielle car les cristaux présents dans la phase dispersée forment un réseau suffisamment consistant pour empêcher la relaxation de forme observée lors d'une coalescence totale, et ainsi préserver la forme initiale des gouttes (figure 1.16).

De nombreux auteurs [26-33] ont étudié ce phénomène et ses conséquences sur l'évolution des émulsions. Bien que certaines études aient été menées dans des domaines tels que la pharmaceutique [33], la majorité d'entre elles a été menée dans le domaine de l'industrie laitière. En effet, les émulsions laitières possèdent une phase dispersée partiellement cristallisée aux températures de conservation usuelles ($T \approx 4^\circ\text{C}$).

Le phénomène de coalescence partielle est souvent décrit comme un mécanisme à trois étapes [28, 32] (figure 1.17) :

i) *le rapprochement entre deux gouttes* : cette étape est favorisée par l'agitation thermique, le crémage ou par l'application d'un cisaillement.

ii) *le perçage de l'interface* : Les cristaux percent le film qui sépare deux gouttes. Il est nécessaire que la distance entre les gouttes soit assez petite pour permettre cette perforation.

iii) *le mélange de l'huile* : cette étape correspond à une fuite de l'huile liquide résiduelle qui mouille ainsi le cristal. Ce mouillage permet un élargissement du lien qui vient de se former entre les gouttes. Dès qu'un cristal atteint la phase huile d'une autre goutte, la coalescence partielle est inévitable car le cristal est préférentiellement mouillé par l'huile plutôt que par l'eau. Cependant, malgré ce flux d'huile, la résistance mécanique du réseau cristallin de la goutte limite le mélange de l'huile et garantit le maintien de la forme des gouttes.

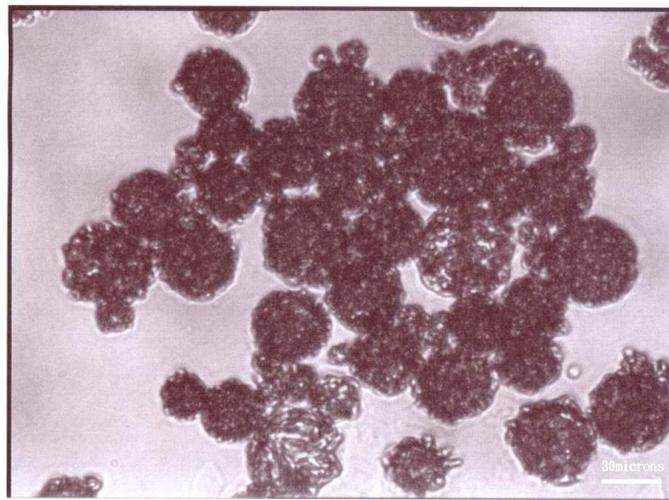


Fig 1.16 – Gouttes de 23 μm d'un mélange d'alcane 40% C_{12} – 60% C_{22} partiellement coalescées. Barre d'échelle : 30 μm . Photographie F. Springinsfeld.

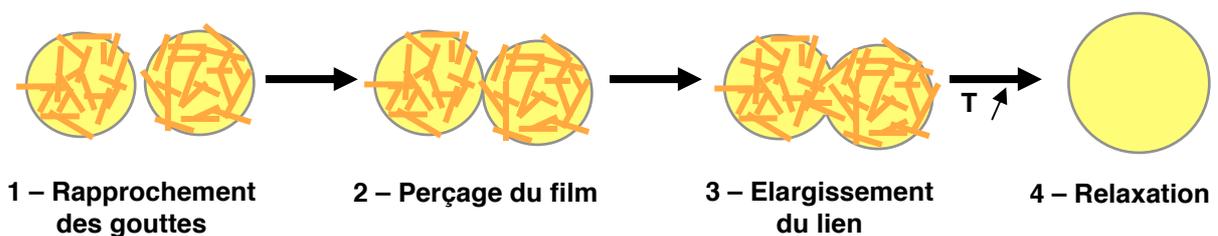


Fig 1.17 – Etapes du processus de coalescence partielle.

La coalescence partielle est donc un phénomène irréversible. Cette déstabilisation conduit à la séparation totale des phases si la matière cristallisée est amenée à une température où elle est totalement fondue ; les gouttes partiellement coalescées relaxent alors leur forme pour constituer une goutte sphérique plus volumineuse [34, 35] (figure 1.17).

Paramètres influençant la coalescence partielle

La coalescence partielle, et par extension la stabilité des émulsions partiellement cristallisées, est influencée par de nombreux facteurs [36]. Walstra [37] a observé que ce phénomène se produisait préférentiellement pour des taux de solide compris entre 10 et 50%.

La microstructure du réseau cristallin détermine la couverture en cristaux de la goutte et les angles de contact du cristal à l'interface huile/eau. Des cristaux rigides sont moins aptes à prendre la forme de la courbure imposée par la surface et sont donc plus saillants [38]. La tension de surface qui se crée entre les trois phases cristaux/huile/eau détermine la mouillabilité des cristaux à l'interface, c'est-à-dire leur localisation et leur orientation à la surface. Si les cristaux sont complètement mouillés par l'huile, ils sont alors totalement dispersés dans le volume de la goutte et n'ont aucun impact sur la coalescence partielle [32].

Comme dans le processus de coalescence, la nature des agents de surface a un rôle prépondérant. Dans le cas d'émulsions stabilisées par des protéines, deux facteurs peuvent influencer la coalescence partielle. D'une part, la concentration surfacique : d'une manière générale, moins la surface est couverte par les protéines, plus la coalescence partielle est rapide [39]. D'autre part, l'épaisseur de la couche protéique adsorbée à l'interface a une grande influence : les protéines formant des couches épaisses à la surface des gouttes sont plus efficaces pour prévenir la coalescence partielle [35, 40]. Certains auteurs [8, 41-43] ont montré que l'état de la protéine pouvait aussi avoir une influence sur la stabilité des émulsions. En effet, les protéines peuvent être dénaturées par un traitement thermique ou en faisant varier le pH, par exemple. Le degré de dénaturation de la protéine contrôle la stabilité de l'émulsion envers la coalescence partielle lorsqu'elle subit un cycle de température : s'il ne reste pas assez de protéines non dénaturées à la surface, la stabilité de l'émulsion diminue.

La présence de tensio-actifs de faible poids moléculaires contribue à fragiliser l'interface et donc à accentuer le phénomène de coalescence partielle [44-46]. En effet, les tensio-actifs sont capables de déplacer les protéines de la surface des gouttes ou de réduire l'interaction latérale des protéines, modifiant ainsi les propriétés viscoélastiques de l'interface. L'interface plus fluide résiste alors moins bien à la pression exercée par un cristal. Pour des émulsions d'huile cristallisable stabilisées seulement par un tensio-actif, la nature de ce tensio-actif a une influence sur la coalescence partielle ; les tensio-actifs hydrosolubles peuvent influencer les interactions colloïdales et, en conséquence, la distance d'approche des globules. Les

tensio-actifs liposolubles peuvent affecter la cristallisation, et ainsi diminuer la tendance des cristaux à flocculer [28].

L'ajout d'additif a aussi une influence sur la stabilité des émulsions envers la coalescence partielle. Il a ainsi été montré que la présence de bulles d'air favorise la coalescence partielle [37, 47]. Benjamins *et al.* [48] se sont intéressés à la coalescence partielle pour contrôler la perception en bouche des émulsions alimentaires. Selon eux, la coalescence partielle serait responsable de la perception sensorielle des textures crémeuses et grasses. Les émulsions, une fois mélangées avec la salive, subissent des changements structuraux : dans la bouche, une émulsion stabilisée par des protéines subit, dans un premier temps, une augmentation de la coalescence partielle. Cette augmentation est encore plus marquée en présence d'air. Lorsque l'émulsion atteint la température de la bouche, la fusion des cristaux entraîne une diminution de la coalescence partielle.

Par ailleurs, dans une émulsion d'huile de palme dans l'eau, stabilisée par du Tween20®, la présence d'oligoesters de saccharose possédant de longues chaînes d'acide gras influe sur la cristallisation de l'huile, et donc sur la stabilité de l'émulsion vis à vis de la coalescence partielle [49, 50]. Un oligoester hydrophobe a effectivement tendance à diminuer la taille des cristaux et à augmenter la température de cristallisation en servant de nucleus, tandis qu'un oligoester hydrophile retarde la transformation de la forme α des cristaux d'huile de palme (cristaux plus larges et moins pointus) vers sa forme plus stable β' (en forme d'aiguille, capable de percer l'interface). La présence de tels oligoesters permet donc de modifier la stabilité des émulsions d'huile cristallisable [50].

1.2.2. La cristallisation de la phase huile

Nous l'avons vu, la présence de cristaux dans les émulsions a un impact crucial sur la stabilité de ces systèmes, et est, en conséquence, une problématique forte dans les secteurs industriels qui y sont confrontés (pharmacie, cosmétique, alimentaire...). Ce phénomène est complexe et est au cœur du sujet de cette thèse. C'est pourquoi nous présentons, dans un premier temps, les mécanismes possibles de cristallisation en phase volumique, avant de nous intéresser à la cristallisation à l'intérieur des gouttes.

I.2.2.1. La cristallisation en phase volumique

La cristallisation d'un liquide se fait en deux étapes :

- la formation d'un nucleus (ou germe) tridimensionnel : c'est un ensemble de molécules présentant une structure ordonnée, dans la phase liquide.
- la croissance du cristal : si le germe atteint une taille critique, le cristal pourra croître à partir des différentes faces du germe.

Pour qu'un système cristallise, la présence d'un certain nombre de nuclei est nécessaire. Ces germes servent de centres de cristallisation. La nucléation est un phénomène complexe qui peut se produire, soit sans aucun cristal présent dans la solution-mère (« nucléation primaire ») soit en présence de cristaux initialement présents (« nucléation secondaire ») (fig 1.18).

Il est à noter que la nucléation primaire peut se faire par deux voies différentes :

i) la voie homogène : les fluctuations locales de densité dans le système peuvent engendrer l'accrétion spontanée et aléatoire de quelques molécules, et former ainsi une petite structure ordonnée, le germe cristallin.

ii) la voie hétérogène : elle implique la présence d'impuretés, qui vont promouvoir la formation du nucleus [51, 52].

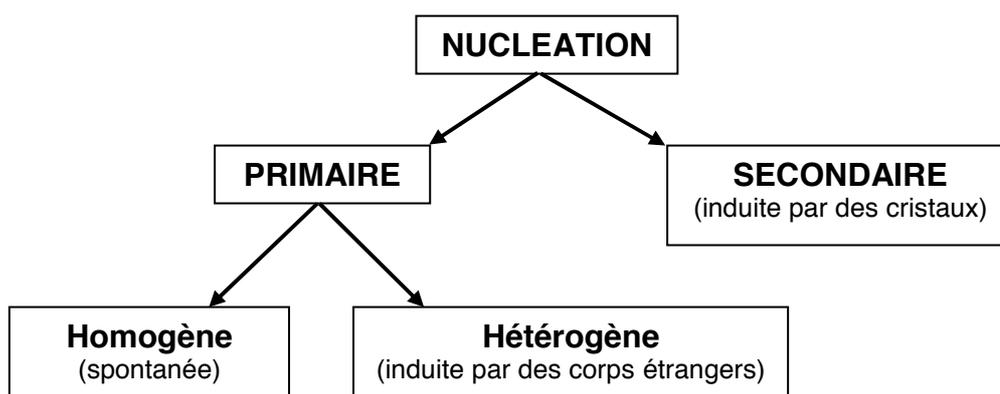


Fig 1.18 – Les différents mécanismes de nucléation. Adapté de [52].

Détaillons maintenant les trois mécanismes de nucléation évoqués (fig 1.18).

a. Nucléation homogène

La nucléation d'un germe de cristallisation peut être considérée comme une réaction où n molécules passent de l'état liquide à l'état solide. Le germe se forme dans un milieu continu et sa composition (densité) est nécessairement différente de la phase continue. La variation d'enthalpie libre associée à la nucléation, notée ΔG , peut alors être considérée comme la somme de deux contributions de signes opposés :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (1.16)$$

où ΔG_v est la variation d'enthalpie libre liée au changement d'état et ΔG_s représente l'énergie de surface du germe. Dans le cas d'un refroidissement, $\Delta G_v < 0$ car l'enthalpie libre d'une phase solide est plus basse que celle d'un liquide. La formation d'un nucleus implique la création d'une interface entre deux phases liquide et cristalline, l'énergie de surface du germe ΔG_s est alors positive. Si l'on considère la transformation de n molécules d'un soluté passant de l'état liquide à l'état solide pour former un germe assimilé à une sphère de rayon r , la relation (1.16) devient :

$$\Delta G = n\Delta\mu_{sl}^\circ + \gamma_{\text{int}} 4\pi r^2 \quad (1.17)$$

où $\Delta\mu_{sl}^\circ$ est la variation de potentiel chimique lors du passage de l'état liquide à l'état solide et γ_{int} la tension interfaciale entre le solide et le liquide. Par ailleurs, le volume du germe V est tel que $V = nV_m$ où V_m est le volume moléculaire. On peut alors écrire, à partir de la relation (1.17) :

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu_{sl}^\circ + \gamma_{\text{int}} 4\pi r^2 \quad (1.18)$$

Le terme $\frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu_{sl}^\circ$ est négatif et est le terme prédominant pour les grandes

valeurs de r . Le terme $\gamma_{\text{int}} 4\pi r^2$ est, quant à lui, positif et est prédominant lorsque r est faible. De ce fait, il existe un rayon critique r^* , en dessous duquel les germes sont trop petits pour compenser l'excès d'énergie imposé par la tension de surface. Les germes ne sont alors pas stables et disparaissent rapidement et spontanément. Au-delà de r^* , les germes sont suffisamment gros pour compenser la tension interfaciale ; la croissance du germe est alors possible (figure 1.19).

La représentation graphique de l'enthalpie libre de nucléation en fonction du rayon r fait apparaître une énergie d'activation. En effet, il est nécessaire de passer une barrière d'énergie pour permettre la cristallisation du système. Cette énergie d'activation permet d'expliquer le phénomène de surfusion correspondant à un retard à la cristallisation (le système reste liquide à une température inférieure à sa température de cristallisation). Bien souvent, lorsque l'on refroidit un système jusqu'à sa température de cristallisation, l'apparition des cristaux nécessite un long délai. Pour accélérer le processus, il est possible d'abaisser la température à une valeur bien plus basse que la température de cristallisation. La barrière d'énergie est ainsi franchie plus aisément.

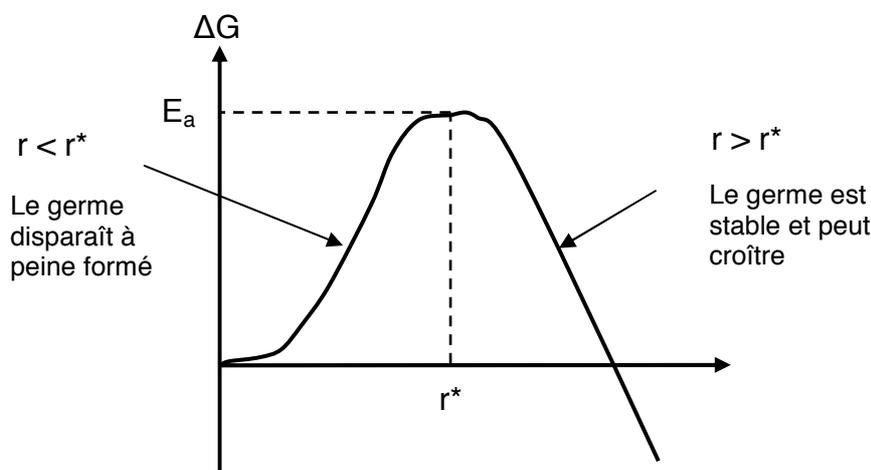


Fig 1.19 – Diagramme de l'enthalpie libre de nucléation faisant apparaître l'existence d'un rayon critique r^* .

b. Nucléation hétérogène

La nucléation homogène demeure cependant un phénomène assez rare. En effet, il est rare que les produits utilisés expérimentalement ou industriellement soit complètement purs (particules, poussières, irrégularités provenant par exemple des parois du récipient). Ces particules étrangères peuvent servir de point de nucléation pour la cristallisation. Il est fréquemment observé que, pour une même substance, un grand volume cristallisera plus vite qu'un plus faible volume. Ceci s'explique par la probabilité plus grande de trouver des particules actives, ou *heteronuclei*, dans un grand volume. La taille des corps étrangers est aussi un paramètre important, et, généralement, les impuretés les plus actives ont une taille comprise entre 0,1 et 1 μm [52].

Les heteronuclei favorisent la nucléation. De ce fait, l'énergie nécessaire pour former un nucleus dans des conditions hétérogènes sera inférieure à celle associée à la nucléation homogène. La relation entre les deux variations d'enthalpie libre peut s'écrire :

$$\Delta G_{hét} = \phi \Delta G_{hom} \quad (1.19)$$

où ϕ est un facteur sans unité inférieur à 1. Le diagramme en figure 1.20 représente l'énergie interfaciale pour trois phases au contact : le liquide l , le cristal c et le corps étranger s . Les trois tensions interfaciales sont notées $\gamma_{int}(cl)$ (entre le dépôt cristallin c et le liquide l), $\gamma_{int}(sl)$ (entre une surface solide étrangère s et le liquide l) et $\gamma_{int}(cs)$ (entre le solide cristallin et le corps solide étranger). En projetant les forces de tension de surface dans la direction horizontale, on obtient la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{int}(sl) = \gamma_{int}(cs) + \gamma_{int}(cl) \cos \theta \quad (1.20)$$

correspond à l'angle de mouillage dans les systèmes liquide-solide. Le facteur ϕ dans l'équation 1.19 ne dépend que de l'angle θ , selon la relation [53] :

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.21)$$

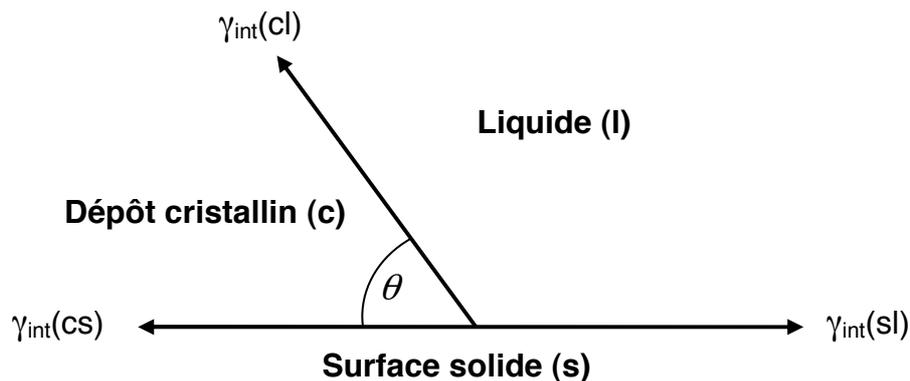


Fig 1.20 – Tensions interfaciales aux limites de trois phases (deux solides et un liquide)

L'angle de contact θ entre le dépôt cristallin et la surface solide étrangère. Dans le cas d'une incompatibilité totale entre le solide cristallin et la surface solide étrangère, $\theta = 180^\circ$ et $\phi = 1$. On retrouve alors l'enthalpie libre totale de nucléation requise pour la nucléation homogène. Dans le cas d'une affinité partielle, $0 < \theta <$

180° et $\phi < 1$, la nucléation est hétérogène et plus facile à accomplir que la nucléation homogène. Dans le cas d'une affinité complète, $\theta = 0^\circ$ et l'enthalpie libre de nucléation est nulle. La cristallisation se fait alors spontanément et la formation de nuclei dans la solution n'est pas nécessaire.

c. Nucléation secondaire

Dans le cas de la nucléation secondaire, des cristaux sont déjà formés ou ont été ajoutés. Ceci permet au système de cristalliser plus rapidement, ou à des niveaux de surfusion plus faibles (i.e. à des températures plus proches de la température de cristallisation théorique). La nucléation secondaire peut se mettre en place suivant plusieurs mécanismes [51, 52] :

- La nucléation secondaire dite *vraie* : elle correspond à la formation de nuclei sous l'effet d'interactions entre les cristaux et la phase liquide ;
- la nucléation secondaire dite *apparente* : les cristaux d'ensemencement servent de source de nuclei ; ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des germes ;
- la nucléation secondaire dite *de contact* : les nuclei résultent de chocs entre cristaux ou de cristaux avec les parois solides du récipient ou des éléments d'agitation. Ce mécanisme est probablement le plus important.

I.2.2.2. Cristallisation en émulsion

Lorsqu'une huile cristallisable est dispersée sous forme de gouttes dans de l'eau, ses propriétés de cristallisation en sont affectées [54, 55].

Dans une phase volumique, les impuretés activent la nucléation de germes de sorte que la cristallisation se produit alors plus rapidement. Cependant, dans un système dispersé tel qu'une émulsion, le nombre de gouttes est bien plus grand que la quantité d'impuretés présente dans l'huile. De ce fait, seulement une faible partie des gouttes contient des corps étrangers. Les gouttes contenant les impuretés cristallisent alors suivant un mécanisme de nucléation hétérogène comme dans le cas d'une phase volumique [56]. En revanche, celles qui en sont dépourvues seront sujettes, en apparence, à une nucléation primaire homogène [57], pouvant expliquer

les *hauts niveaux de surfusion* observés dans les émulsions. On observe généralement que la cristallisation est d'autant plus lente que le diamètre des gouttes est faible [38, 56]. Clause *et al.* [58, 59] ont par exemple montré la corrélation qui existe entre la taille des gouttes et la température de cristallisation pour une émulsion d'eau dans du pétrole. Ils ont ainsi pu mettre en place une technique de caractérisation par calorimétrie, appelée thermogranulométrie, pour mesurer la taille des gouttes, en particulier pour les émulsions concentrées, très visqueuses et opaques.

Cependant, le mécanisme de cristallisation dans les émulsions se révèle bien plus complexe, car d'autres mécanismes peuvent influencer sur la cristallisation. La présence de molécules tensio-actives adsorbées à l'interface des gouttes favorise ainsi la nucléation à l'interface, en servant de point de nucléation pour la cristallisation [50, 57, 60]. Si la partie hydrophobe du tensio-actif a une structure similaire à celle de l'huile, elle peut aussi augmenter le taux de nucléation au niveau de la surface. Ceci s'est vérifié pour des tensio-actifs tels que les monoglycérides ou les diglycérides, qui peuvent eux aussi cristalliser à l'interface des émulsions de triglycérides dans de l'eau, constituant ainsi des germes de cristallisation [44].

La cristallisation en émulsion peut aussi être accélérée par les collisions entre gouttes, particulièrement pour celles de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$, soumises au mouvement Brownien. Des chocs peuvent alors se produire entre des gouttes cristallisées et des gouttes à l'état liquide. Si les cristaux présents dans les gouttes sont protubérants, ils peuvent activer la cristallisation dans une autre goutte lors du choc par un mécanisme de nucléation secondaire [38, 61].

La mise en émulsion a aussi un impact sur le réseau cristallin [62]. En utilisant les rayons X et la calorimétrie, une étude a révélé que, bien que la structure des cristaux soit la même en phase volumique et en émulsion, l'augmentation de la vitesse de refroidissement induit du désordre dans le réseau cristallin. Ce comportement est attribué à la présence de contraintes physiques dues à la courbure de l'interface dans les gouttes de faible diamètre ($< 1 \mu\text{m}$).

I.3. Elaboration de systèmes gélifiés

A température et pression fixées, la matière peut exister sous trois états thermodynamiques : solide, liquide, gaz. Ces états ont été parfaitement définis et

leurs propriétés physique déterminées. Néanmoins, les milieux dispersés permettent d'obtenir des matériaux ayant des propriétés plus complexes, les gels.

I.3.1. Définition des gels

Un gel est un type particulier de colloïde. Il peut être défini soit comme un solide déformable et élastique, formé par un assemblage de particules colloïdales, de gouttes ou de macromolécules reliées les unes aux autres, soit comme un liquide semi-solide. Les gels sont constitués d'au moins deux composants :

- le gélifiant : c'est le composé dispersé ou solubilisé formant le réseau du gel. Il présente une mobilité réduite, tout comme un solide.

- le solvant : ce composé possède un comportement de type liquide.

A l'échelle des petites molécules ou des ions diffusant librement dans un milieu aqueux de dispersion, le gel est « liquide ». Mais, à l'échelle macroscopique, le gel est « solide », car le réseau tridimensionnel de particules ou de molécules polymères est capable de conserver l'énergie mécanique lors d'une déformation. Les gels sont aussi susceptibles de voir leur structure modifiée : ils peuvent se gonfler ou se contracter [63, 64] pour absorber ou expulser du liquide.

Les propriétés spécifiques des gels sont dues au gélifiant contenu dans le liquide. Les gels peuvent ainsi être classés en fonction de la nature de ce gélifiant :

i) Polymère (d'origine synthétique ou biologique) ; la gamme de polymères susceptibles de former des gels est très étendue. On peut citer, par exemple, les biopolymères alimentaires tels que les polysaccharides (agar, alginate, carraghénane, pectine, etc.) ou bien les protéines (gélatine, myosine, etc.).

ii) Petites molécules auto-associatives initialement dissoutes dans le liquide ; les micelles de caséine présentes dans le fromage et le yaourt en sont un exemple.

iii) Particules (minérales ou organiques) ou gouttes d'émulsion ; dans le cadre de cette thèse, nous étudions des émulsions d'alcane capables de gélifier.

Dans tous les cas, le gélifiant forme un réseau d'objets, c'est-à-dire que les positions ou les orientations des objets sont corrélées entre elles. C'est ce réseau qui

est à l'origine de la résistance mécanique du matériau. La formation d'un gel se fait en modifiant un paramètre du système (température, pH, action d'une enzyme etc.). La nature des liens qui sont alors créés peut être de trois types différents.

I.3.1.1. Les gels à liaisons permanentes

Ce sont des liaisons fortes telles que des liaisons covalentes qui assurent la connectivité au sein du gélifiant (figure 1.21 a)). C'est le cas par exemple des gels de polymères réticulés ou des gels de protéines obtenus par catalyse enzymatique (transglutaminase) [65-67]. Ces gels sont aussi appelés « gels chimiques ». Pour casser le gel, il faut rompre les liaisons chimiques formées.

I.3.1.2. Les gels à liaisons temporaires

Certains polymères, comme la gélatine, forment des gels temporaires. L'origine de la gélification est topologique. Ces gels proviennent de l'enchevêtrement de polymères à concentration élevée, et peuvent être gonflés à l'aide de solvant. On ne peut définir, pour ces gels dits « physiques », une structure de type solide qu'aux échelles de temps inférieures à la durée de vie moyenne d'un enchevêtrement. L'énergie de liaison de ces matériaux est de l'ordre de l'énergie thermique (dipôle-dipôle, van der Waals ou liaison H,...), ce qui explique la réversibilité de l'état gélifié.

Il est à noter que les liaisons des gels physiques, comme la gélatine, s'organisent souvent en zones, suivant les conditions imposées : ils adoptent des configurations désordonnées à haute température, mais ils prennent des configurations en hélices à basse température. Les hélices ont tendance à s'agréger et forment des points de réticulation. La solution fluide à haute température devient un gel en refroidissant [68]. En chauffant, les hélices disparaissent et les pelotes de polymères se redispersent. Par exemple, le mélange de gélatine et d'alginate ne modifie pas les propriétés réversibles du gel de gélatine. En effet, Panouillé *et al.* ont montré que, sous certaines conditions, un gel mixte est obtenu : le gel d'alginate, irréversible, se forme tout d'abord par la complexation de l'alginate avec des ions calcium, puis le gel de gélatine est obtenu lorsque la température du système est abaissée. Si on élève la température, le gel d'alginate perdure tandis que le gel de gélatine se défait. Bien que formant un co-gel, les deux réseaux tridimensionnels restent relativement indépendants [69].

De même, il est possible de former un gel à liaisons temporaires dans une solution de particules de silice (particules chargées) : l'ajout de sel écrante les répulsions électrostatiques qui maintenaient les particules dans un état dispersé. Les particules s'agrègent alors et forment un gel colloïdal (figure 1.21 b)) [70].

I.3.1.3. Les gels à interactions répulsives

Il n'est pas nécessaire d'établir des liaisons entre objets pour former un gel : si les mouvements des objets sont inhibés par des interactions répulsives, la solution ne s'écoule plus. Des chaînes polymères comme le xanthane (polysaccharide ionisé et rigide) s'enchevêtrent (figure 1.21 c)). Leur désenchevêtrement se fait par reptation (i.e. par diffusion curviligne le long d'un tube hypothétique) [71]. Sollicitées à haute fréquence, les molécules n'ont pas le temps de s'écouler ; les répulsions stériques leur confèrent donc les propriétés d'un gel.

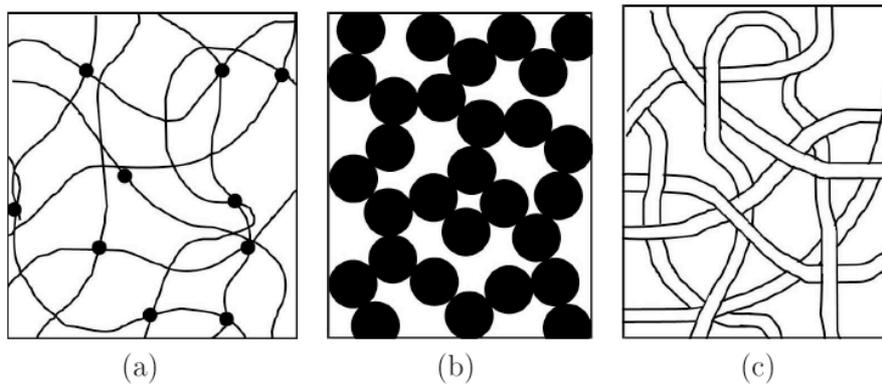


Fig 1.21 – a) Gel à liaisons permanentes b) Gel à liaisons temporaires c) Gel à interactions répulsives.

I.3.2. Le concept de « jamming »

Le « jamming » correspond à un état bloqué des suspensions colloïdales : les particules, au-delà d'une fraction volumique seuil, forment des amas de taille infinie parallèlement à l'axe de compression du système, entraînant l'encombrement de la suspension (figure 1.22). Ce mécanisme de blocage concerne un large domaine de suspensions.

Un système concentré de sphères dures sans interactions attractives soumis à un cisaillement suffisamment intense, n'atteint jamais un état d'écoulement stationnaire : il se bloque [72]. Les films de lubrification entre les particules ne peuvent pas empêcher le contact. Le caséinate de sodium dispersé dans une solution aqueuse forme des agrégats en forme d'étoile qui se bloquent sous cisaillement lorsqu'on dépasse une certaine concentration en caséinate [73].

Ces matériaux bloqués, comme les tas de sable par exemple, ont tout d'abord été considérés comme des solides fragiles : ils résistent à une contrainte appliquée dans la direction des chaînes de particules (figure 1.22) mais s'écroulent si la sollicitation se fait dans une direction différente [74]. Les amas se fragmentent alors et les particules se réarrangent. Le système peut alors se rebloquer en formant des amas selon le nouvel axe de la contrainte.

Bertrand *et al.* [75] ont étudié des particules d'oxychlorure de bismuth, sous forme de plaquettes, d'environ 6 μm de diamètre équivalent, dispersées dans une solution de polyélectrolyte. Ce système possède un comportement rhéologique qui dépend de la fraction volumique. Au-delà d'une certaine fraction volumique, le matériau présente du rhéo-épaississement lorsqu'il est cisailé, et du jamming à des fractions supérieures. Les auteurs décrivent ces deux comportements par la même origine. Selon eux, à faible taux de cisaillement, les couches de particules glissent les unes sur les autres. Lorsque le taux de cisaillement augmente, les couches ordonnées se désordonnent et les particules se bloquent en augmentant la viscosité du système. Ce passage d'un état ordonné vers un état de blocage, a été appelé « transition d'ordre-désordre » par Hoffman [76]. La différence entre le rhéo-épaississement et le jamming vient de la concentration en particules : le rhéo-épaississement disparaît quand le cisaillement est arrêté car les particules ont assez d'espace pour permettre à la suspension de relaxer instantanément et donc le blocage n'est que temporaire. Le jamming est, quant à lui, un état métastable ; les particules n'ont pas suffisamment de place pour relaxer et restent bloquées. Néanmoins, le jamming peut être dissipé en appliquant des vibrations ou en ajoutant une goutte de la même suspension liquide.

Ce comportement est généralisable à de nombreuses suspensions, et la forme des particules, leur rugosité, jouent un rôle important dans ce phénomène. C'est donc un concept assez général, et il semble pouvoir être utilisé pour décrire les transitions vitreuses, l'agrégation ou la gélification dans les systèmes colloïdaux [77-79].

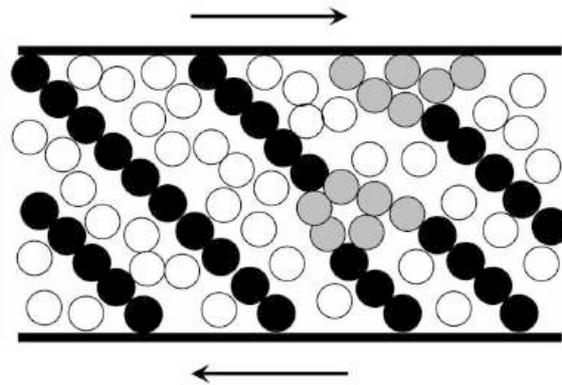


Fig 1.22 – Représentation schématique d'un système colloïdal encombré. Les chaînes de force (en noir) supportent une contrainte appliquée dans l'axe de formation des chaînes (flèches). D'autres particules (en gris) peuvent participer à la résistance du matériau. D'après [74].

Le jamming sera repris plus tard dans cette thèse en tant que mécanisme de gélification pour des émulsions d'huiles cristallisables. D'autres auteurs [80, 81] ont déjà étudié le jamming dans ce cadre. La cristallisation confère en effet aux gouttes une rugosité de surface. Ces aspérités de surface empêchent les particules de se mouvoir librement les unes par rapport aux autres, au-dessus d'une certaine concentration de gouttes. Ces dernières se trouvent alors « bloquées » dans une position donnée, conférant au système des propriétés de gel (figure 1.23).

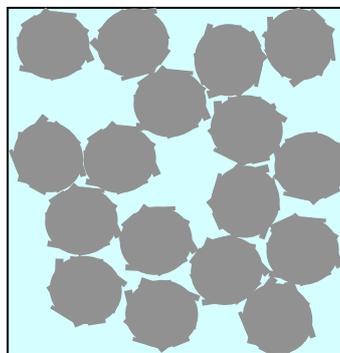


Fig - 1.23 – Gel de particules rugueuses bloquées. Les gouttes gardent leur individualité.

I.3.3. La gélification par coalescence partielle

Le jamming n'est pas le seul phénomène permettant à des gouttes cristallisées de gélifier. La coalescence partielle, que nous avons abordée précédemment, permet aussi la gélification. En effet, cette déstabilisation entraîne la formation d'amas de gouttes connectées les unes aux autres. Les gouttes

partiellement coalescées peuvent alors former un réseau qui s'étend à travers tout l'échantillon, transformant ainsi l'émulsion initiale en gel (figure 1.24).

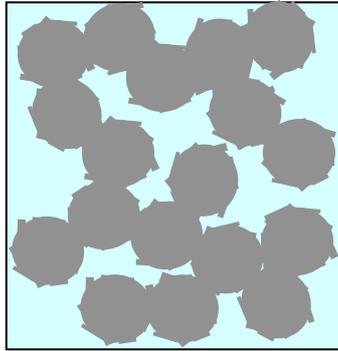


Fig - 1.24 – Gel de gouttes partiellement coalescées. Les gouttes sont connectées les unes aux autres.

A la différence du jamming, qui nécessite l'application d'un cisaillement, les connexions issues du processus de coalescence partielle peuvent se former spontanément au repos (mode péricinétique). Néanmoins, l'application d'un écoulement (mode orthocinétique) permet de favoriser cette coalescence. Pour certains systèmes, le mode orthocinétique est une condition nécessaire à la formation des connexions car il augmente la probabilité de contact entre les gouttes et aide les cristaux à percer les interfaces des gouttes voisines. C'est le cas lorsque les cristaux sont trop petits pour percer spontanément.

Ce type de gels se retrouve dans des produits de consommation courante, en particulier dans le domaine de l'agroalimentaire. Nous présenterons ainsi, dans ce paragraphe, des phénomènes à l'origine de la gélification par coalescence partielle ainsi que des études de systèmes un peu plus originaux

I.3.3.1. Gélification par coalescence partielle induite par tempérage

Le tempérage consiste, dans un premier temps, à amener une émulsion d'une température à laquelle l'huile est totalement liquide à une température plus faible à laquelle toute ou partie de l'huile est cristallisée. Une fois la cristallisation achevée, l'émulsion est réchauffée à une température, dite de tempérage, inférieure à celle de la fusion totale, pendant un temps donné, puis refroidie de nouveau (figure 1.25). Ce traitement thermique est souvent employé pour permettre la gélification au repos

d'émulsions d'huile cristallisable [42, 82] comme la matière grasse laitière anhydre (MGLA) [8, 81].

Selon Boode *et al.* [27], l'application d'un tempérage sur une émulsion de matière grasse laitière anhydre influe sur la nature et la répartition des cristaux à l'intérieur des gouttes : lors de la première cristallisation, les cristaux sont piégés dans un réseau à l'intérieur de la goutte. Le fait de passer par une température de tempérage confère une mobilité aux cristaux qui migrent alors vers l'interface. Lors du deuxième refroidissement, les nouveaux cristaux seraient nucléés préférentiellement à partir de l'interface, entraînant le processus de coalescence partielle. Thivilliers [8] nuance ce propos, car, selon elle, l'augmentation de la connectivité est aussi observée lors du plateau de tempérage. Elle explique que la coalescence partielle est influencée par le type de contact entre les gouttes (cristal/cristal, liquide/liquide ou cristal/liquide), ce qui entraîne un maximum de coalescence partielle en fonction de la température de tempérage.

Le tempérage permet donc de consolider les gels en renforçant la connectivité du réseau de matière grasse. Ainsi, il est possible de conserver une crème Chantilly pendant 3 semaines à 4°C alors que la même crème non tempérée s'effondre au bout de seulement quelques heures [83]. L'histoire thermique a donc une forte influence sur les gels induits par coalescence partielle.

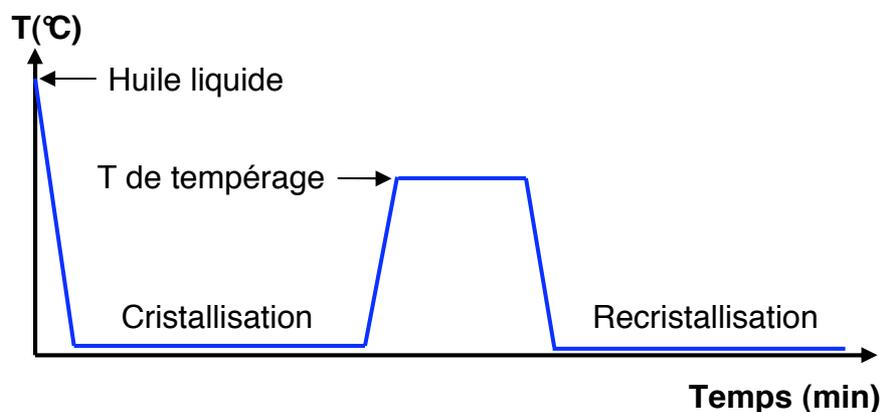


Fig 1.25 – Principe du cycle de température ou « tempérage »

I.3.3.2. Gélification d'émulsions foisonnées

Le foisonnement est un processus qui consiste à incorporer de l'air dans un système fluide, par agitation mécanique. La mousse ainsi formée doit alors être stabilisée. Dans le cas des produits laitiers foisonnés (crème Chantilly ou crèmes

glacées par exemple [40, 84], le fluide initial est la crème laitière, c'est-à-dire une émulsion directe de MGLA stabilisée par des protéines.

Lors de l'élaboration de la crème Chantilly, ce sont tout d'abord les protéines du lait qui stabilisent les bulles d'air incorporées. Par agitation thermique, la membrane des globules gras va être partiellement détruite, permettant leur adsorption à l'interface air/eau. Les bulles d'air ainsi stabilisées ne peuvent toutefois pas constituer à elles seules une structure mécaniquement rigide capable de donner au matériau final ses propriétés visco-élastiques. La formation d'un réseau de gouttes de MGLA connectées par coalescence partielle [40] confère à la mousse sa fermeté (figure 1.26 c)). Le réseau de matière grasse offre une résistance mécanique efficace contre les principaux mécanismes de destruction des mousses (migration, coalescence ou mûrissement d'Ostwald des bulles d'air). Ce réseau nécessite une certaine teneur en matière grasse (30 à 35% en masse) ; en dessous de cette teneur, le foisonnement devient difficile et les mousses se déstabilisent. Pour des teneurs supérieures à 45% en masse, l'incorporation d'air est aussi limitée et le foisonnement conduit rapidement à une inversion de phase, appelée barattage, à l'origine de la fabrication du beurre [85].

Dans les crèmes glacées (figure 1.26 c)), le réseau de matière grasse ne représente que 10% en masse du produit fini. Comme dans le cas de la crème Chantilly, il participe à la stabilisation des bulles d'air. La stabilité du système est toutefois améliorée par la présence des cristaux d'eau dans la phase continue [86].

L'introduction d'air modifie donc les propriétés de l'émulsion de départ. L'impact est différent suivant la formulation de l'émulsion initiale mais provient toujours d'une réorganisation des ingrédients et de l'adsorption des matériaux, qui se fait à l'interface des bulles [87]. Ainsi, pour une émulsion ayant un comportement de gel polymérique (la sauce blanche par exemple – figure 1.26 a)), à cause des stabilisants présents dans le système, l'ajout de bulles d'air n'a pas une grande influence contrairement à la crème Chantilly ou à la glace. Le fromage, possédant une structure de type gel de particule, possède un comportement thixotropique (i.e. une diminution de la viscosité au cours du temps sous contrainte constante) partiellement irréversible. Ceci entraîne une faible affinité vis-à-vis de l'incorporation de bulles d'air.

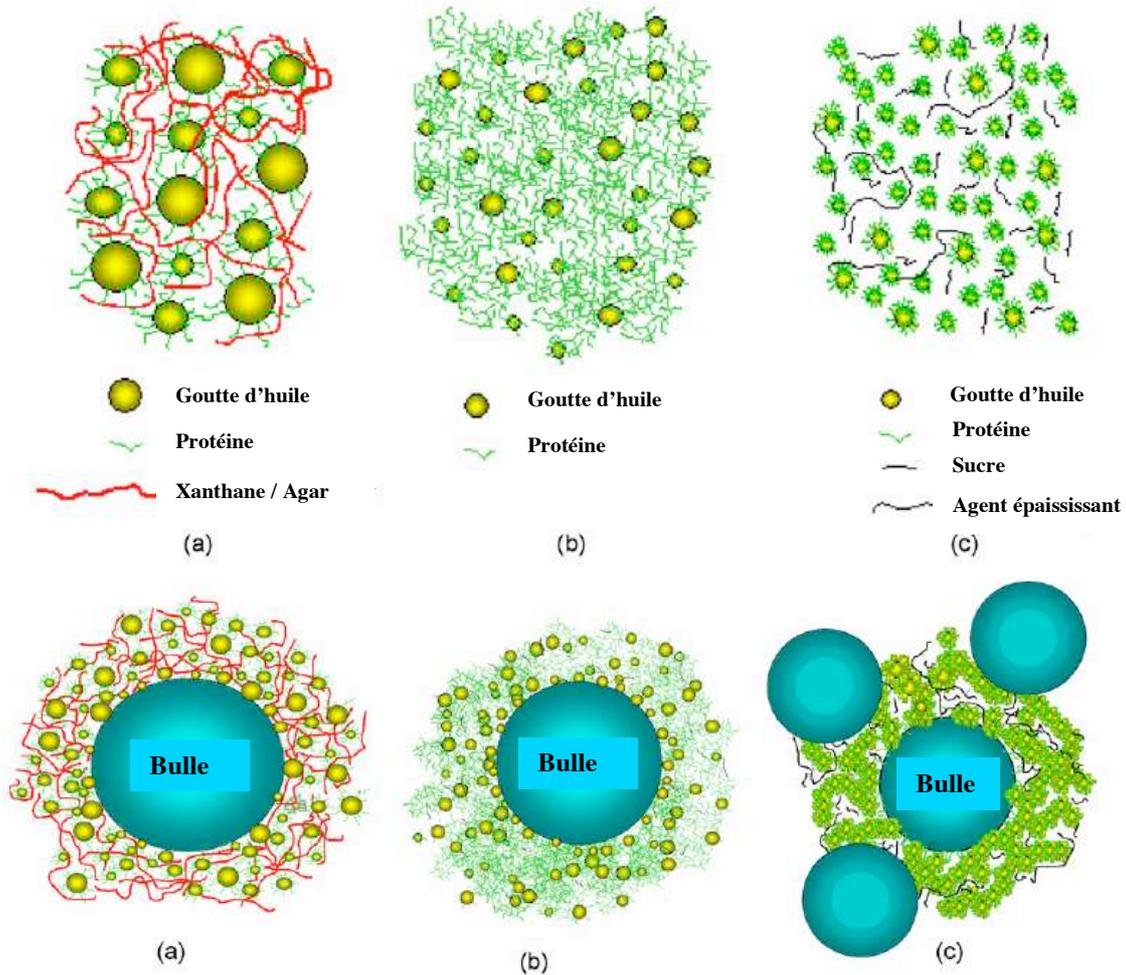


Fig 1.26 Schéma représentant les arrangements des ingrédients dans la microstructure de a) la sauce blanche b) le fromage frais c) la glace et dans la microstructure des mêmes émulsions contenant des bulles d'air. D'après [87].

I.3.3.3. Le barattage : fabrication du beurre

La transformation de la « crème » (émulsion de matière grasse laitière) en beurre est un phénomène complexe d'inversion de phase. Dans le beurre, la matière grasse forme une phase continue emprisonnant à la fois les globules gras restés plus ou moins intacts et des gouttelettes aqueuses.

Sa fabrication consiste en la destruction de la suspension de globules de MGLA par un intense brassage, en présence d'air, à 10-15°C. L'agitation provoque d'abord la formation de mousse où s'accumulent les globules ; elle permet ensuite la libération de la graisse liquide. Une fois les globules connectés et la graisse libérée, la mousse tombe brusquement, en même temps qu'une inversion de phase se

produit : c'est la formation de « grains de beurre » qui grossissent sous l'action de l'agitation, accompagnée d'une séparation de la plus grande partie de la phase aqueuse (babeurre). Ces grains sont ensuite lavés à l'eau fraîche pour limiter la teneur en lactose et protéines des gouttes de babeurre incluses dans les grains ; sans cette dernière étape, des microorganismes se développeraieent, nuisant à la qualité du beurre. Les grains lavés sont ensuite pétris en une masse solide de texture contrôlée [88].

Les grains de beurre se sont formés à partir d'amas de gouttes partiellement cristallisées et connectées par coalescence partielle. Ces amas, initialement bicontinus en eau et en huile, sont compactés sous l'effet de l'agitation. Ainsi, l'apport d'énergie mécanique provoque une inversion de phase qui mène à l'obtention de grains macroscopiques constitués d'une phase huileuse renfermant des poches de phase aqueuse (figure 1.27 a)). Les gouttes initiales ne sont plus discernables individuellement dans les grains barattés (figure 1.27 b)) (91,100).

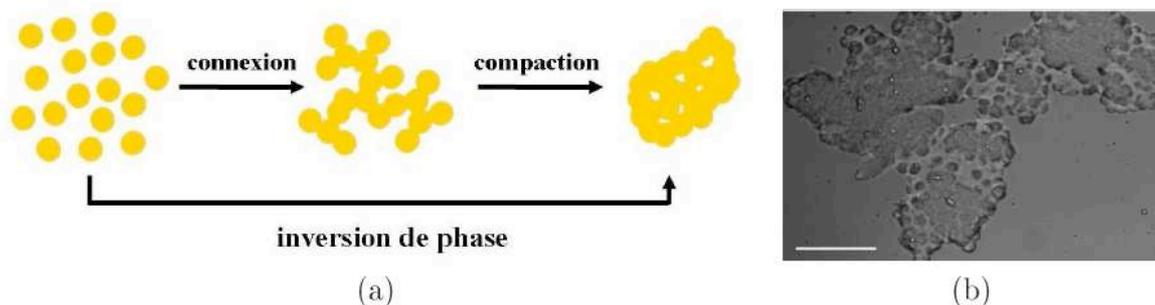


Fig 1.27 – a) Représentation schématique du processus de barattage : une émulsion directe évolue vers une émulsion inverse sous cisaillement ; b) photographie d'amas issus du barattage d'une émulsion à base de matière grasse laitière anhydre obtenue en microscopie optique (barre d'échelle 100 μm). D'après [8].

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influer sur le barattage [89] :

- *l'air* : l'air présent lors de l'agitation accélère l'agrégation en créant des vitesses de déformation localement plus élevées. De plus, ayant une bonne affinité pour l'air, les gouttes d'huile s'étalent à l'interface eau/air. Cette disposition favorise leur agrégation [88].

- *la taille des gouttes* : les gouttes s'agrègent d'autant plus rapidement que leur rayon moyen est élevé. La vitesse d'agrégation en mode orthocinétique évolue en effet comme R^3 . [90].

- *la température* : elle est habituellement entre 8 et 13°C, dans l'industrie. Cependant, l'existence d'une température optimale de barattage a été identifiée ; la température joue à la fois sur le taux de solide à l'intérieur des gouttes d'huile et sur la visco-élasticité des interfaces. Thivilliers [8] a ainsi trouvé que le barattage se produisait à une déformation seuil minimale (donc plus facilement) autour de 25°C, pour une émulsion de matière grasse laitière anhydre ($\varphi_d = 45\%$ massique), et n'observe pas de barattage en dessous de 15°C. Ces résultats sont obtenus dans un rhéomètre avec une géométrie plan-plan, ce qui diffère des conditions industrielles. De plus, dans l'industrie, d'autres contraintes s'imposent : de façon empirique, il a été constaté que si la température est inférieure à [8 - 13°C], le beurre aura une teneur en eau insuffisante (le beurre doit normalement contenir entre 14 et 16% d'eau en masse), et, si elle est au-dessus, le babeurre contiendra beaucoup de matière grasse et le beurre aura tendance à être mou et contiendra trop d'eau [89].

I.3.3.4. Emulsions doubles cristallisables [91]

Les systèmes utilisés sont des émulsions doubles à base d'un mélange de cires dont les points de fusion varient de -20 à +30°C. En d'autres termes, les globules d'huile cristallisable renferment des petites gouttes de phase aqueuse. Les gouttes d'eau à l'intérieur des globules permettent de ralentir l'agrégation des globules huileux. Ce type d'émulsion trouve des applications dans le domaine pharmaceutique, en particulier pour l'encapsulation de principes actifs contenus dans les petites gouttes d'eau internes. Les émulsions sont refroidies à 5°C et stockées pendant 12h pour que l'huile atteigne son état d'équilibre solide/liquide. Alors qu'au repos ces émulsions sont stables, la viscosité de l'émulsion augmente de façon drastique après une période d'induction lorsque le système subit une vitesse de déformation constante. Les auteurs ont montré que cette augmentation de viscosité était due à la formation d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle. Ces amas croissent à travers l'échantillon et confèrent au matériau les propriétés visco-élastiques caractéristiques d'un gel.

L'activité thermique seule n'est pas suffisante pour franchir la barrière d'activation, et la suspension au repos reste cinétiquement stable. On retrouve, dans la littérature, un comportement similaire pour les émulsions de bitume dans de l'eau en présence de particules de silice : au repos, le système reste stable, mais, si un cisaillement est appliqué, l'émulsion est déstabilisée et les gouttes de bitume coalescent partiellement à cause de leur forte viscosité, et forment ainsi un gel [64].

I.3.3.5. Emulsions de mélanges d'alcane cristallisables

La formation de connexions par coalescence partielle dans une émulsion peut être induite par l'application d'une pression sur l'échantillon. Ainsi, la centrifugation d'émulsions à base d'hexadécane et de tétradécane provoque la formation de liens par coalescence partielle entre gouttes cristallisées, au-delà d'une pression critique [92].

Giermanska [80] *et al.* ont observé que des émulsions de type huile-dans-eau à base de paraffines et d'hexadécane stabilisées par du Tween®20 peuvent former des gels après traitement thermique. Suivant la taille des gouttes, le mécanisme de gélification n'est pas le même : les grosses gouttes gélifient préférentiellement par coalescence partielle, tandis que les petites auront tendance à se bloquer par le processus de jamming.

Dans le cadre de cette thèse, nous montrons, pour des émulsions de mélanges d'alcane, qu'il est possible d'obtenir des gels au repos par les mêmes mécanismes (coalescence partielle et jamming) et nous observons le comportement de ces gels sous contrainte mécanique.

I.4. Conclusion sur l'état de l'art et enjeux de la thèse

Les matériaux issus de la gélification d'émulsions à base de gouttes partiellement ou totalement cristallisées sont largement utilisés en tant que produits de consommation courante, en particulier dans l'agroalimentaire.

Le comportement de ces gels lors de la sollicitation mécanique est variable. Les gels peuvent se fragmenter puis se reformer, au repos ou après un traitement thermique modéré tel que le tempérage (Thivilliers).

Si, dans certains cas, ils se fragmentent, dans d'autres, l'application d'un écoulement sur les gels peut conduire à la séparation complète des phases grasse et aqueuse. Le barattage, phénomène à la base de la fabrication du beurre, en est un exemple bien connu. Les données relatives à ce phénomène restent cependant très empiriques. Les travaux effectués par Thivilliers [8] sur les émulsions de matière grasse laitière anhydre ont néanmoins pu éclaircir certains points sur la phénoménologie du barattage. Elle a ainsi pu montrer qu'il existait un optimum de barattage pour un taux de solide intermédiaire dans les gouttes (environ 20%).

Partant du constat que l'essentiel des études expérimentales sur ces systèmes met en œuvre des composés complexes comme la matière grasse laitière, nous avons entrepris de généraliser la phénoménologie correspondante avec des systèmes à nombre minimal de constituants chimiques. Cette approche devrait permettre de s'affranchir de la complexité de composition des systèmes étudiés par Guery [91] ou au cours de la thèse de Florence Thivilliers [8], qui empêche parfois de déduire des comportements complètement génériques des observations expérimentales. Nous avons ainsi pu modifier la taille des cristaux indépendamment de la taille des gouttes, ce que n'avait pu réaliser Thivilliers lors de sa thèse.

Nous avons en effet choisi d'utiliser, comme substance cristallisable, des alcanes linéaires, soit purs soit en mélange binaire. Avant toute chose, nous nous intéresserons aux mélanges d'alcane seuls puis à leur formulation en émulsion directe. Nous mettrons ensuite en évidence les mécanismes permettant d'obtenir des gels à partir de ces émulsions. Enfin, après avoir étudié ces gels au repos, nous suivrons l'évolution de ces matériaux sous écoulement : différents paramètres, que nous déterminerons, sont susceptibles d'influencer l'évolution topologique des gels sous cisaillement (fragmentation du gel ou barattage) ou sous compression.

Bibliographie

- [1]. Leal Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science. Basic Principles* (Springer, N.Y., 2007), 2^{nde} édition.
- [2]. J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, chap. 16 (Academic Press, Inc., San Diego, 1991), 2^{nde} édition.
- [3]. J.W. Gibbs, *The collected works of J.W. Gibbs*, Longmans, Green, NY, **1**, 219 (1931).
- [4]. Stephane Arditty, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2004).
- [5]. Dickinson, *Food Hydrocolloids*, **23**, p. 1473–1482 (2009).
- [6]. Bancroft W., *J. Phys. Chem*, **17**, p. 501 (1913).
- [7]. W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic. Chem.*, **1**, p. 311 (1949).

-
- [8]. J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, (Academic Press, N.Y. 1961).
- [9]. Thivilliers F., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2007).
- [10]. Derjaguin B., Landau L., *Acta Physicochim. URSS*, **14**, p. 633 (1941).
- [11]. Verwey E., Overbeek J., *Theory of Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [12]. Ostwald W., *Die Wissenschaftlichen grundlegen der analytischen Chemie*. (Wilhelm, Ingelmann, Leipzig, 1901), 3^{ème} édition.
- [13]. Kabalnov A., Pertzov A., Shchukin E., *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, p. 590 (1987).
- [14]. Kabalnov A. S., Makarov K.N., Pertzov A.V., Shchukin E.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, p. 98 (1990).
- [15]. M.P. Aronson, M.F. Petsko, *J Colloid Interfac. Sci*, **159**, p. 134 (1993).
- [16]. V. Schmitt, C. Cattelet, F. Leal-Calderon, *Langmuir*, **20** 1, p. 46-52 (2004).
- [17]. Ivanov I., *Thin liquid films: fundamentals and applications* (Marcel Dekker, N.Y., 1988).
- [18]. Vrij A., *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, p. 23 (1966).
- [19]. Schedulko A., *Proc. K. Ned. Akad. Wet. B*, **65**, p. 76 (1962).
- [20]. Perrot F., Guenoun P., Baumberger T., Beysend D., Garrabos Y., Le Neindre B., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, p. 688 (1994).
- [21]. de Vries A., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **77**, p. 383 (1958).
- [22]. Schmitt V., Arditty S., Leal Calderon F., *Emulsions, Structure, Stability and Interactions.*, chap. 15 (Elsevier Academic Press, Paris, 2004).
- [23]. Kabalnov A., Wennerstrom H., *Langmuir*, **12**, p. 276 (1996).

- [24]. van Boekel M., *Agr. Res. Reports Wageningen*, **901**, p. 1 (1980).
- [25]. van Boekel M., Walstra P., *Colloids and Surfaces*, **3**, p. 109 (1981).
- [26]. Walstra P., *Food structure and behavior*, chap. 6, p. 87-106 (Academic Press, New York, 1983).
- [27]. Boode K., Bisperink C., Walstra P., *Colloids and Surfaces*, **61**, p. 55 (1991).
- [28]. Boode K., Walstra P., *Colloids and Surfaces A*, **81**, p. 121 (1993).
- [29]. Boode K., Walstra P., de Groot-Mostert A., *Colloids and Surfaces A*, **81**, p. 139 (1993).
- [30]. Boode K., Thèse de doctorat, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherland (1992).
- [31]. Vanapalli S., Palanuwech J., Coupland J.N., *Colloids and Surfaces A*, **204**, p. 227 (2002).
- [32]. Rousseau D., *Food Research International*, **33**, p. 3 (2000).
- [33]. Fischer P., Eugster A., Windhab E. J., Schuleit M., *International Journal of Pharmaceutics*, **339**, p. 189–196 (2007).
- [34]. Vanapalli S., Coupland J.N., *Food Hydrocolloids*, **15**, p. 507 (2001).
- [35]. Palanuwech J., Coupland J.N., *Colloids and Surfaces A*, **223**, p. 251 (2003).
- [36]. Relkin P., Sourdret S., *Food Hydrocolloids*, **19**, p. 503 (2005).
- [37]. Walstra P., *Food structure and behaviour : stability and mechanical properties* (Academic Press, London, 1987).
- [38]. Coupland J.N., *Current Opinion in Colloid and Interf. Sci.*, **7**, p. 445 (2002).
- [39]. Relkin P., Soudret S., Fosseux P., *Third International Symposium on Food Rheology and Structure*, p. 365 (2003).

-
- [40]. Goff H., *J. Dairy Sci.*, **80**, p. 2620 (1997).
- [41]. Kiokias S., Bot A., *Food Hydrocolloids*, **19**, p. 493–501 (2005).
- [42]. Kiokias S., Bot A., *Food Hydrocolloids*, **20**, p. 245–252 (2006).
- [43]. Segall K.I., Goff H.D., *International Dairy Journal*, **12**, p. 889–897 (2002).
- [44]. Davies E., Dickinson E., Bee R., *Food Hydrocolloids*, **14**, p. 145 (2000).
- [45]. Segall K.I., Goff H.D., *International Dairy Journal*, **9**, p. 683 (1999).
- [46]. Thanasukarn P., Pongsawatmanit R., McClements D., *Food Hydrocolloids*, **18**, p.1033 (2004).
- [47]. Arboleya J.C., Ridout M.J., Wilde P.J., *Food Hydrocolloids*, **23**, p. 1358–1365 (2009).
- [48]. Benjamins J., Vingerhoeds M.H., Zoet F.D., de Hoog E.H.A., van Aken G.A., *Food Hydrocolloids*, **23**, p. 102–115 (2009).
- [49]. Awad T., Sato K., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **25**, p. 45–53 (2002).
- [50]. Arima S., Ueji T., Ueno S., Ogawa A., Sato K., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **55**, p. 98–106 (2007).
- [51]. Hartel R., *Crystallization in Foods* (Aspen, Gaithersburg, 2001), 4^e édition.
- [52]. Mullin J., *Crystallization* (Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 2001), 4^e édition.
- [53]. Volmer M., *Kinetic des Phasenbildung* (Steinkopff, 1939).
- [54]. Walstra P., *Neth. Milk Dairy J.*, **21**, p. 166 (1967).
- [55]. Campbell S., Goff H., Rousseau D., *Relating bulk-fat properties to emulsified systems : characterization of emulsion destabilization by crystallizing fats*, chap. 16 (AOCS Press, Champaign, 2001).
- [56]. Walstra P., van Beresteyn E.C., *Neth. Milk Dairy J.*, **29**, p. 35 (1975).

- [57]. Skoda W., den Tempel M.V., *J. Colloid Sci.*, **18**, p. 568 (1963).
- [58]. Clause D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C., *Journal of Colloid and Interface Science*, **287**, p. 694–703 (2005).
- [59]. Clause D, Gomez F., Pezron I., Komunjer L., Dalmazzone C., *Advances in Colloid and Interface Science*, **117**, p.59 – 74 (2005).
- [60]. Sonoda T., Takata Y., Ueno S., Sato K., *Cryst. Growth Des.*, **6**, p. 306 (2006).
- [61]. Hindle S., Povey M.W., Smith K., *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, p. 370 (2000).
- [62]. Lopez C., Bourgaux C., Lesieur P., Bernadou S., Keller G., Ollivon M., *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, p. 64 (2002).
- [63]. Philip P., Bonakdar L., Poulin P., Bibette J., Leal Calderon F., *Phys. Rev. Lett.*, **84**, p. 2018 (2000).
- [64]. Legrand J., Chamerois M., Placin F., Poirier J.E., Bibette J., Leal-Calderon F., *Langmuir*, **21**, p. 64-70 (2005)
- [65]. Bönisch M.P., Heidebach T.C., Kulozik U., *Food Hydrocolloids*, **22** 2, p. 288-297 (2008).
- [66]. Shand P.J., Ya H., Pietrasik Z., Wanasundara P.K.J.P.D., *Food Chemistry*, **107** 2, p. 692-699 (2008).
- [67]. Manski J.M., van der Goot A.J., Boom R.M., *Journal of Food Engineering*, **79**, p. 706–717 (2007).
- [68]. Djabourov M., Papon P., *Polymer*, **24**, p. 537 (1983).
- [69]. Panouillé M., Larreta-Garde V., *Food Hydrocolloids*, **23**, p. 1074-1080 (2009).
- [70]. Dietler G., Aubert C., Cannell D., Wiltzius P., *Phys. Rev. Lett.*, **57**, p. 3117 (1986).
- [71]. de Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca and London, 1979).

-
- [72]. Melrose J., Ball R., *Europhys. Lett.*, **32**, p. 535 (1995).
- [73]. Pitkowski A., Durand D., Nicolai T., *J. Colloid Interface Sci.*, **326**, p. 96-102 (2008).
- [74]. Cates M.E., Wittmer J.P., Bouchaud J.P., Claudin P., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, p. 1841 (1998).
- [75]. Bertrand E., Bibette J., Schmitt V., *Phys. Rev. E.*, **66**, 060401 (2002).
- [76]. R. L. Hoffman, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, p. 155 (1972).
- [77]. Trappe V., Prasad V., Cipelletti L., Segre P., Weitz D., *Nature*, **411**, p. 772 (2001).
- [78]. Holmes C., Fuchs M., Cates M.E., *Europhys. Lett.*, **63**, p. 240 (2003).
- [79]. Grebenkov D.S., Ciamarra M.P., Nicodemi M, Coniglio A., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 078001 (2008).
- [80]. Giermanska-Kahn J., Laine V., Arditty S., Schmitt V., Leal-Calderon F., *Langmuir*, **21**, p. 4316 (2005).
- [81]. Thivilliers F., Drelon N., Schmitt V., Leal Calderon F., *Europhys. Lett.*, **76** (2), p. 332 – 338 (2006).
- [82]. Bot A., Duval F.P., Bouwman W.G., *Food Hydrocolloids*, **21**, p. 844–854 (2007).
- [83]. Drelon N., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- [84]. van Aken G., *Colloids and Surfaces A*, **190**, p. 333 (2001).
- [85]. Dickinson E., *Les Colloïdes Alimentaires*, chap 4 (Masson Ed., 1996).
- [86]. Dickinson E., *An Introduction to Food Colloids*, chap. 4 (Oxford University Press, Oxford, 1992).

- [87]. Thakur R.K., Vial Ch., Djelveh G., *Chemical Engineering and Processing*, **47**, p. 474–483 (2008)
- [88]. Dickinson E., *Les Colloïdes Alimentaires*, chap 5 (Masson Ed., 1996).
- [89]. Archive de la FAO : *Le lait et les produits laitiers dans la nutrition humaine*, <http://www.fao.org/docrep/T4280F/T4280F0i.htm>
- [90]. Dickinson E., *An Introduction to Food Colloids*, chap. 4 (Oxford University Press, Oxford, 1992).
- [91]. Guery J., Bertrand E., Rouzeau C., Levitz P., Weitz D.A., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, p. 198-301 (2006).
- [92]. Golemanov K., Tcholakova S., Denkov N., Gurkov T., *Langmuir*, **22**, p. 3560 (2006).

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse, nous permettant d'élaborer et de caractériser les systèmes étudiés. Ainsi, nous aborderons, dans un premier temps, la caractérisation rhéologique qui nous permettra d'étudier les propriétés mécaniques de nos matériaux, au repos et sous écoulement. Puis, dans un deuxième temps, nous présenterons les techniques permettant de caractériser ces systèmes. Nous nous intéressons aussi à l'étude des gels sous compression ; c'est pourquoi nous aborderons aussi, dans cette partie, la centrifugation. Ensuite, avant de s'intéresser à proprement parler aux émulsions, il nous faudra évoquer les propriétés de la phase huileuse qui sera dispersée. Enfin, nous terminerons en décrivant les techniques d'émulsification.

II.1. Caractérisation rhéologique

II.1.1. Définition des grandeurs rhéologiques

Plaçons-nous dans le cas d'une expérience simple où un échantillon d'épaisseur e est cisailé entre deux surfaces planes (figure 2.1(a)). Une des plaques est au repos et l'autre se déplace tangentiellement par l'application d'une force F . Le cisaillement déforme le matériau qui s'écoule en couches planes, parallèles entre elles (hypothèse de déformation laminaire). On appelle u , le déplacement de ces couches. Si on se place dans l'hypothèse de non-glissement aux parois, il existe un gradient de déplacement u qui varie entre zéro, pour la couche en contact avec la surface fixe et $u(e; t)$ pour la couche en contact avec la surface mobile (figure 2.1 (b)). La déformation γ du matériau correspond alors à :

$$\gamma = \frac{u(y+dy, t) - u(y, t)}{dy} = \frac{du}{dy} = \tan(\alpha) \quad (2.1)$$

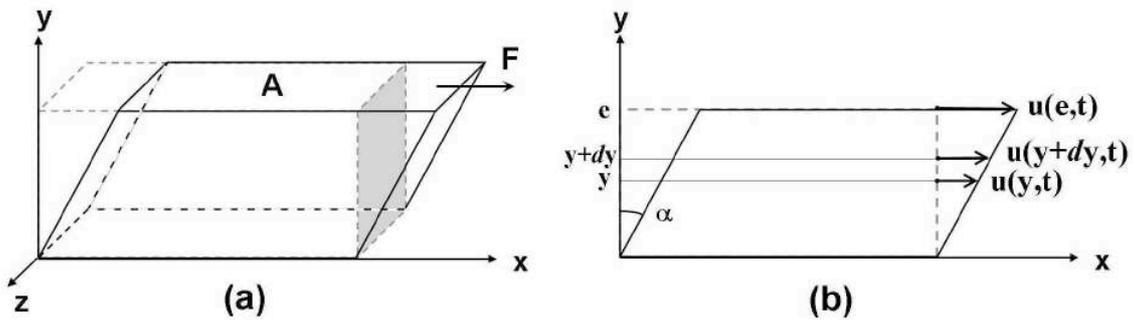


Fig 2.1 – (a) expérience de cisaillement ; (b) déplacement des couches hypothétiques.

La dérivée par rapport au temps de l'équation (2.1) fait apparaître la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ que l'on peut aussi écrire comme un gradient de vitesse, où $v(y,t)$ est la vitesse de la couche positionnée en y :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{du}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left(\frac{du}{dt} \right) = \frac{dv}{dy} \quad (2.2)$$

Dans l'hypothèse de déformation laminaire où le matériau s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, il existe entre les couches, des forces de frottement. Ces forces s'exercent tangentiellement à la surface des couches. En rapportant ces forces à l'unité de surface, on définit la contrainte tangentielle de cisaillement σ dans une couche, exprimée en Pascal (Pa). Ainsi, pour la couche supérieure du matériau $\sigma = F/A$, où A est l'aire de cette couche.

Le comportement rhéologique d'un matériau est défini par son équation rhéologique qui relie la déformation γ ou la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ à la contrainte σ .

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mesuré la réponse de systèmes soumis soit à une contrainte soit à une déformation. Deux régimes sont à considérer :

- le régime *linéaire* : le matériau est soumis à des sollicitations de faible amplitude de telle sorte qu'elles ne modifient pas sa structure. La réponse du matériau est alors une fonction linéaire de la déformation ou de la contrainte imposée en entrée.

- Le régime *non linéaire* : une sollicitation de plus forte amplitude est appliquée au matériau. Elle peut entraîner l'écoulement et/ou modifier la structure de départ du matériau.

Pour de faibles déformations, la contrainte σ est proportionnelle à la déformation γ suivant la loi de *Hooke* :

$$\sigma = G \gamma \quad (2.3)$$

où G est le module de cisaillement. D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre F d'un solide incompressible, soumis à une déformation γ peut s'écrire :

$$F = F_0 + VG \frac{\gamma^2}{2} + O(\gamma^4) \quad (2.4)$$

F_0 étant l'énergie libre du système à déformation nulle, et V le volume total du système. Cette relation n'est valable que pour les faibles déformations. Seules les puissances paires de γ interviennent dans l'expression (2,4) : la variation d'énergie libre ne dépend pas du signe de γ . La loi de Hooke (2,3) est obtenue en dérivant la relation (2,4) par rapport à γ :

$$\sigma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \gamma} \right)_{\gamma=0} \quad (2.5)$$

En combinant les équations (2.3) et (2.4), on obtient l'expression du module de cisaillement :

$$G = \frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2} \right)_{\gamma=0} \quad (2.6)$$

Si le matériau n'est pas un solide parfait et dissipe de l'énergie, il faut modifier la définition du module de cisaillement pour rendre compte des propriétés visco-élastiques. L'analyse oscillatoire, encore appelée dynamique, consiste à imposer à l'échantillon une sollicitation sinusoïdale (déformation ou contrainte) de pulsation ω et de faible amplitude. La réponse du matériau, dans le régime linéaire, est alors une fonction sinusoïdale de même pulsation présentant un certain déphasage δ . Par exemple, en imposant une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

La réponse du matériau sera de la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta(\omega)) \quad (2.8)$$

qui peut se décomposer entre un signal en phase et un signal déphasé de $\frac{\pi}{2}$:

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \cos(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t + \delta(\omega)) \quad (2.9)$$

La composante en phase correspond à l'énergie stockée, tandis que la composante déphasée de $\frac{\pi}{2}$ correspond à la dissipation visqueuse.

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega)) \quad (2.10a)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (2.10b)$$

G' est appelé le **module élastique** et G'' le **module visqueux**. Ils caractérisent les propriétés visco-élastiques des matériaux. Ils ont la dimension d'une contrainte et s'expriment en Pascal (Pa). G' et G'' sont indépendants de la déformation γ_0 si $\gamma_0 \leq \gamma_{DL}$ où γ_{DL} marque la limite du domaine linéaire

II.1.2. Géométries

En pratique, les mesures rhéologiques sont effectuées dans un rhéomètre rotatif à contrainte imposée AR 2000 (TA- Instruments) ou bien dans un rhéomètre à déformation imposée ARES (TA- Instruments). Les grandeurs expérimentales imposées ou mesurées dans un rhéomètre rotatif sont le couple C , l'angle de rotation θ et la vitesse angulaire $\Omega = d\theta/dt$. Les relations entre ces grandeurs et les grandeurs rhéologiques (σ , γ) dépendent de la géométrie utilisée. Il existe plusieurs types de géométrie utilisés :

II.1.2.1. Géométrie *cône plan*

La partie supérieure est constituée d'un cône d'angle α dont le sommet est tronqué (figure 2.2). Le plan inférieur est un plateau fixe. Le rhéomètre impose la rotation d'angle θ et l'écoulement est un mouvement laminaire de cisaillement. Ce type de géométrie permet d'obtenir dans tout l'échantillon une contrainte et une vitesse constantes. Elle permet de travailler avec de faibles volumes d'échantillon et des vitesses de cisaillement élevées. Cependant, lorsque l'échantillon est une suspension ou une émulsion, la troncature induit une déplétion et un confinement. Si la taille des particules n'est pas inférieure au dixième de la troncature, alors les mesures ne sont pas reproductibles.

Les grandeurs rhéologiques pour cette géométrie s'expriment de la façon suivante :

$$\gamma = \frac{\theta}{\tan \alpha} \quad (2.11a)$$

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3} C \quad (2.11b)$$

Lorsque le diamètre du cône diminue, pour un couple donné, la contrainte accessible est plus élevée.

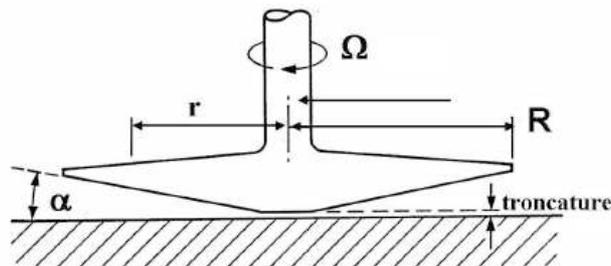


Fig 2.2 – Géométrie *cône-plan*

II.1.2.2. *Cylindres coaxiaux*

Cette géométrie (figure 2.3) est constituée de deux cylindres concentriques l'un étant en rotation et l'autre étant fixe. Le mouvement à l'intérieur est un

mouvement laminaire de cisaillement. Le matériau à l'intérieur de cette cellule s'écoule suivant des couches cylindriques coaxiales de différentes vitesses.

Pour des cylindres coaxiaux, l'expression des grandeurs rhéologiques est la suivante :

$$\dot{\gamma}(r) \approx \frac{R_1 \omega_0}{R_2 - R_1} \quad (2.12a)$$

$$\sigma(r) \approx \frac{C}{2\pi r^2 h} \quad (2.12b)$$

La contrainte est non uniforme. Si on fait l'hypothèse d'un entrefer étroit, alors elle devient constante dans toute la géométrie et est égale à :

$$\sigma(r) = \frac{C}{4\pi R_2^2 \left[1 + \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 \right]} \quad (2.12c)$$

L'inconvénient de ce type de géométrie est la nécessité d'un volume important d'échantillon ainsi que l'impossibilité de mesurer des viscosités élevées.

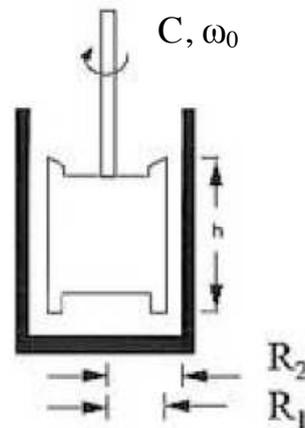


Fig 2.3 – Cylindre coaxiaux

II.1.2.3. Géométrie *Plan-plan*

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons exclusivement ce type de géométrie. Elle se compose d'un plateau en rotation et d'un plateau fixe (figure 2.4).

Le plan en rotation dépend de l'appareil utilisé. Dans notre cas c'est le plan supérieur qui est en mouvement. La partie supérieure de la géométrie est une pièce usinée à l'atelier du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Elle est en aluminium et a un diamètre de 20mm. Comme pour les autres géométries, le mouvement à l'intérieur de l'entrefer est laminaire.

Le rhéomètre impose la rotation d'angle θ du plan supérieur. Dans cette géométrie, les grandeurs rhéologiques s'expriment de la façon suivante :

$$\gamma(r) = \frac{r\theta}{h} \quad (2.13a)$$

$$\sigma(r) = \frac{2r}{\pi R^4} C \quad (2.13b)$$

Les équations 2.13 a et b montrent que, par construction, la contrainte et la déformation ne sont pas constantes dans tout l'échantillon et qu'il existe un gradient radial de ces deux grandeurs. On peut remarquer en revanche que la dépendance en r est la même et que les modules sont indépendants de r .

Malgré cet inconvénient nous avons choisi cette géométrie car elle présente l'avantage de pouvoir choisir l'entrefer à une valeur grande devant la taille des gouttes. De ce fait, nos mesures sont reproductibles et il n'y a pas de confinement au niveau du centre de la géométrie.

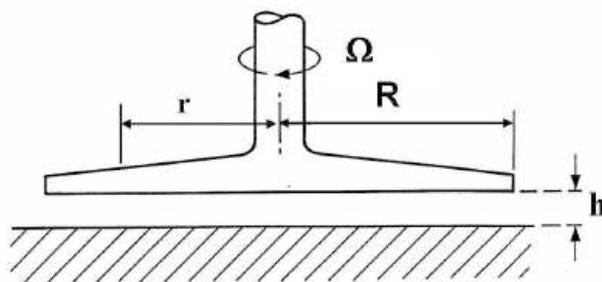


Fig 2.4 – Géométrie plan-plan

II.1.3. Effets indésirables

En rhéologie, plusieurs effets peuvent venir perturber la mesure et fausser le résultat. Pour considérer qu'une mesure est valable, il faut que l'échantillon à l'intérieur de l'entrefer soit dans un état considéré comme stable (i.e. homogène et

sans glissement). Dans ce paragraphe, nous présentons brièvement ces différents effets perturbateurs.

La figure 2.5 récapitule les effets perturbateurs :

- *L'évaporation* : suivant la composition de l'échantillon étudié (produit volatile) et de la température de mesure (température élevée), il y a possibilité d'une évaporation d'au moins un constituant. Pour empêcher cet effet, on utilise une trappe à solvant.

- *L'expulsion* : Si on applique un cisaillement trop important, l'échantillon peut être expulsé de l'entrefer. De ce fait, l'entrefer n'est pas entièrement comblé par l'échantillon et la mesure est erronée. Le contrôle du cisaillement maximal imposé est nécessaire pour éviter la perte de matière dans l'entrefer. Nous appliquerons toujours des déformations ou contraintes suffisamment petites pour ne pas expulser une partie de l'échantillon.

- *Le crémage (sédimentation...)* : pour les milieux dispersés, tels que les émulsions d'alcanes que nous étudions, les particules dispersées peuvent migrer verticalement à l'intérieur de l'entrefer. Les gouttes d'huile (masse volumique < celle de l'eau) auront tendance à crémier (CH I.2.1.a) et le résultat sera faussé car le système sondé à l'intérieur de l'entrefer ne sera pas un système homogène. Le crémage peut être évité en jouant sur la composition de l'échantillon afin de modifier ses propriétés (viscosité, taille des objets).

- *Le remplissage* : lorsque l'échantillon est chargé à l'intérieur de l'entrefer, il faut s'assurer de ne pas en mettre en excès ou, au contraire, en défaut. La surcharge ou le manque d'échantillon influe sur la mesure du rhéomètre.

- *Les glissements à la paroi* (figure 2.6 a) : lors de la mesure, des phénomènes de glissement peuvent se produire. Dans le cas des émulsions, le crémage peut en être une des raisons. Lorsqu'on observe un glissement au niveau des parois, il se crée une discontinuité du profil de vitesse. Le rhéomètre ne mesure plus les propriétés de l'échantillon. Pour diminuer la probabilité de glissement, les surfaces de la géométrie sont striées. Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de glissement en variant l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures sont alors superposables.

- *Les fractures* (figure 2.6 b) : au sein de l'échantillon, il peut se produire des fractures. En général, elles se produisent pour des vitesses de cisaillement élevées et pour des échantillons très « pâteux ». Elles sont difficilement évitables et entraînent une discontinuité du profil de vitesse. On ne peut pas être absolument sûr

qu'il n'y a pas de fracture mais, en vérifiant la reproductibilité de nos résultats, on s'assure de l'intégrité de la structure des échantillons. Les courbes présentant une chute brutale du module G' (signe de fracture) sont écartées.

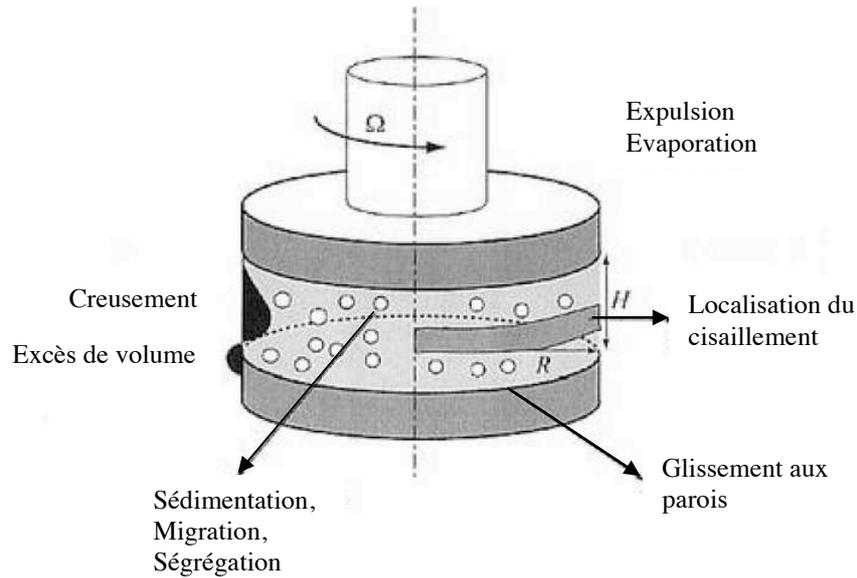


Fig 2.5 – représentation des différents effets perturbateurs possibles lors d'une mesure en rhéologie

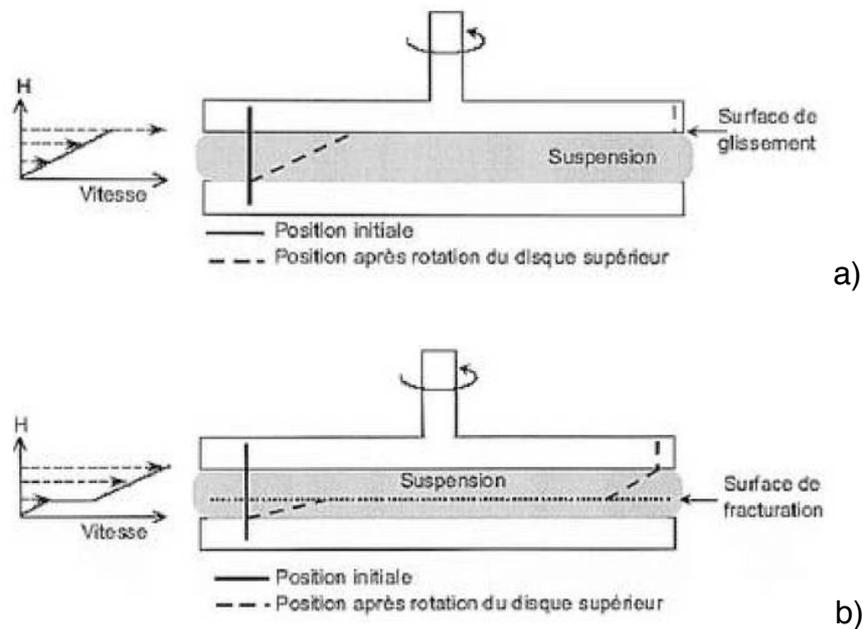


Fig 2.6 – a) Glissement à la paroi sur le plan supérieur ; b) Fracturation au sein de l'échantillon

II.1.4. Protocole expérimental

C'est donc pour éviter que des effets non désirés viennent perturber la mesure et pour obtenir des résultats reproductibles que nous avons mis en place un protocole pour les expériences de rhéologie. Ce protocole servira de base à toutes les mesures faites dans le cadre de cette thèse. Cependant, chaque fois qu'un paramètre sera modifié, nous l'indiquerons.

II.1.4.1. Chargement de l'échantillon dans le rhéomètre

L'introduction de l'échantillon se fait à chaud pour que toute l'huile du système soit liquide. La température du rhéomètre est donc placée au préalable à une température adéquate dépendant de l'échantillon que nous étudions (CH II.4 et III.1). La géométrie utilisée est une géométrie plan-plan de 20mm de diamètre. La hauteur de l'entrefer doit être très grande par rapport à la taille des gouttes d'émulsion. Les gouttes étant de l'ordre de plusieurs microns, l'entrefer est pris égal à 1mm. Une fois chargé dans le rhéomètre, le surplus d'échantillon autour de la géométrie est enlevé afin de ne pas perturber la mesure.

II.1.4.2. Programme de mesure

Le programme établi ici est le programme à partir duquel les mesures sont faites (figure 2.7). Au cours des différentes études menées, certains paramètres ont été modifiés pour en étudier l'influence. Suivant les expériences faites, les modifications par rapport à ce protocole seront explicitées.

De plus, nous avons utilisé deux rhéomètres différents : l'AR 2000 à contrainte imposée et l'ARES à déformation imposée (les deux appareils proviennent de TA Instruments). Suivant la mesure effectuée, nous avons travaillé soit en contrainte imposée, soit en déformation imposée. La relation liant ces deux paramètres de contrôle dépend du module élastique de l'échantillon et l'on peut aisément imposer l'un ou l'autre de ces deux paramètres. Aux faibles déformations, la relation entre la contrainte et la déformation est linéaire (figure 2.8).

L'échantillon est refroidi à 0,5°C/min jusqu'à 0°C. Pour être sûr que les gouttes de l'émulsion ont bien cristallisé, un temps d'attente à 0°C est ajouté pour qu'au total

cette étape préalable à toute mesure dure 2h. La vitesse de descente en température ainsi que le temps d'attente sont des paramètres dont on a étudié l'influence dans le chapitre III de cette thèse.

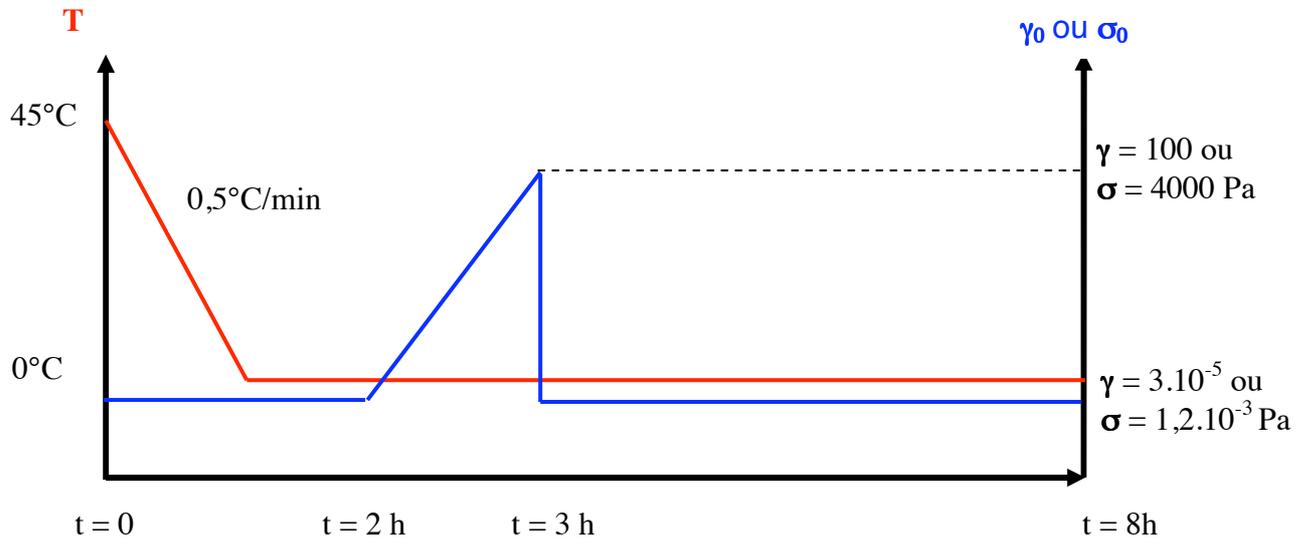


Fig 2.7 – schéma du protocole expérimental de base

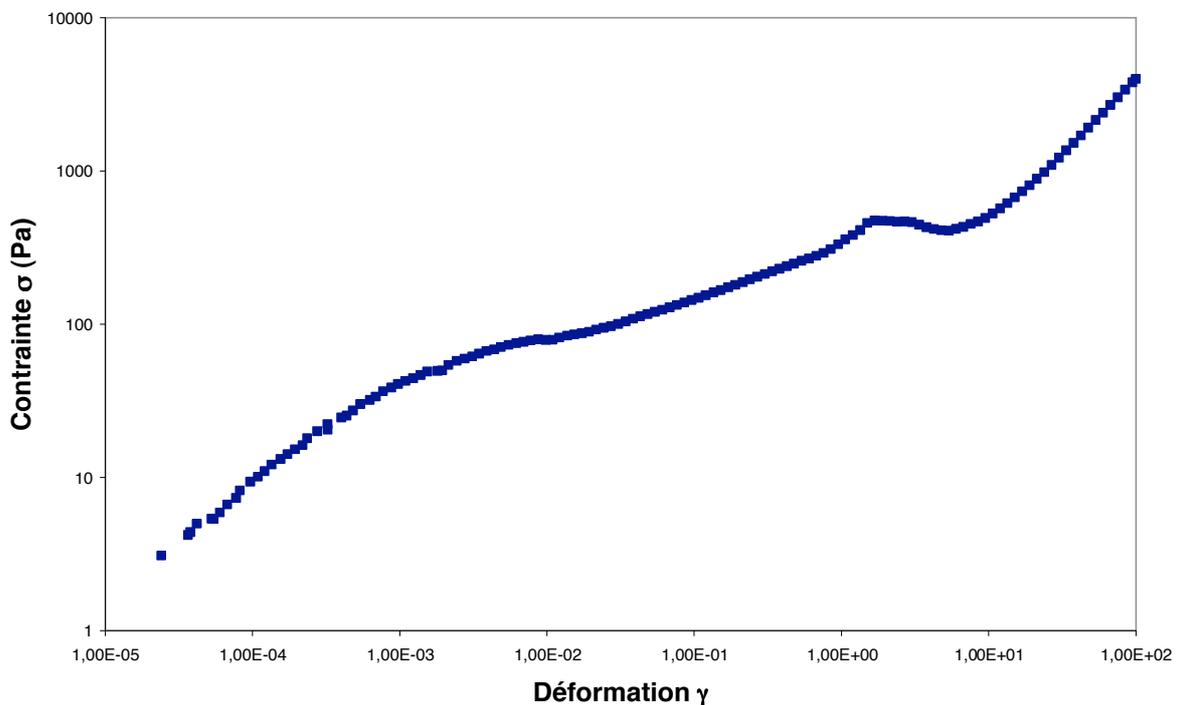


Fig 2.8 – Evolution de la contrainte en fonction de la déformation avec le rhéomètre à contrainte imposée AR2000 pour une émulsion à 40% C_{22} , $11\mu\text{m}$.

Une fois cristallisé, le gel va être soumis à des oscillations de déformation (ou contrainte) de fréquence 1Hz et d'amplitude γ_0 (ou σ_0). L'échantillon subit un balayage en déformation (ou contrainte) allant de $\gamma_0 = 3.10^{-5}$ ($\sigma_0 = 1,2.10^{-3}$ Pa) jusqu'à une amplitude ne dépassant pas $\gamma_0 = 100$ ($\sigma_0 = 4000$ Pa). On mesure, lors de cette étape, le module élastique G' du gel d'émulsion.

Après avoir été cisailé, le gel subit des oscillations de très faible amplitude pour ne pas modifier sa structure finale tout en mesurant son module élastique au cours du temps. Ainsi on peut regarder l'évolution cinétique de l'élasticité, c'est-à-dire la récupération du matériau. Cette étape est appelée « *cicatrisation* » et sa durée est fixée à 5h.

II.1.5. Effet Peltier

La gélification des systèmes étudiés dans cette thèse se fait par diminution de la température. Le contrôle de cette rampe est un paramètre important qui influe sur la gélification. Pour contrôler la descente en température, le rhéomètre est équipé d'un module à effet Peltier situé sous le plan fixe inférieur.

L'effet Peltier (ou effet thermoélectrique) est un phénomène de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique. Cet effet, découvert en 1834 par le physicien *Jean-Charles Peltier*, se produit dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions : lorsqu'une jonction se refroidit, l'autre se réchauffe.

Un module thermoélectrique à effet Peltier est un dispositif basé sur des composants semi-conducteurs asymétriques (figure 2.9). Ils sont connectés thermiquement en parallèle et électriquement en série entre deux plaques de céramique. Les semi-conducteurs sont de types P (chargés positivement : carence d'électrons) et N (chargés négativement : excès d'électrons). Lorsqu'un courant traverse le module, un déplacement des porteurs de charge se fait entre semi-conducteurs. La plaque de céramique dite « froide » est refroidie par l'absorption d'énergie due au passage des porteurs de charge d'un semi-conducteur à l'autre. La plaque dite « chaude » récupère l'énergie thermique arrachée à la plaque froide. Cette chaleur est ensuite évacuée vers une source extérieure pour ne pas réchauffer la plaque froide et endommager le système.

La chaleur Q libérée est reliée à l'intensité par le coefficient Peltier Π_{AB} relatif aux matériaux conducteurs (nommés A et B) utilisés.

$$\Pi_{AB} = \Pi_B - \Pi_A = \frac{Q}{I} \quad (2.14)$$

Une variation thermique entre les deux jonctions peut induire une différence de potentiel électrique. Ce phénomène inverse à l'effet Peltier est connu sous le nom d'effet Seebeck. *Lord Kelvin* a montré le lien entre ces deux effets et entre les deux coefficients Peltier et Seebeck :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T \quad (2.15)$$

L'efficacité d'un module à effet Peltier repose sur trois paramètres : le courant d'alimentation, le nombre de couples semi-conducteurs et le dispositif d'évacuation de chaleur sur la plaque chaude. Le coefficient Peltier doit être élevé, la résistance électrique et la conductivité thermique faibles. Les matériaux couramment utilisés sont des alliages de bismuth, d'antimoine et de tellure.

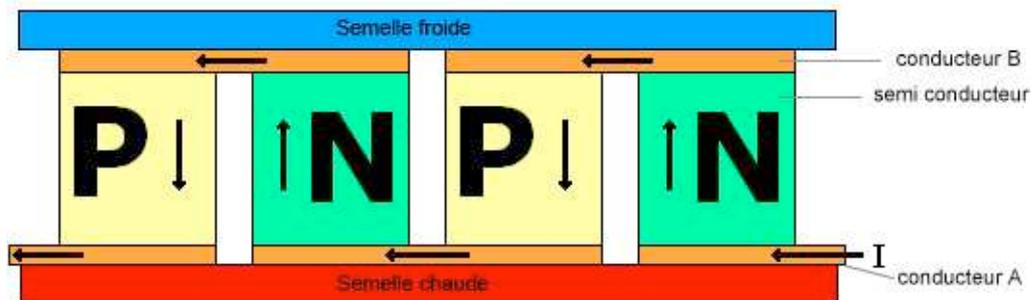


Fig 2.9 – représentation schématique du module à effet Peltier. En inversant le courant, on inverse la source froide et la source chaude.

Placé sous le plan fixe de la géométrie du rhéomètre, le module basé sur l'effet Peltier permet de moduler la température de manière très précise entre -20°C et 200°C . La mesure de la température suit bien la consigne imposée au dixième de degré près pour des vitesses de rampe assez lentes. À la différence, pour un bain-marie, le décalage entre la température et la consigne peut être de 8°C pour des vitesses de l'ordre de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. On comprend alors l'utilité d'un tel module surtout dans le cadre de cette thèse où la vitesse de descente en température influe sur le comportement des systèmes étudiés.

II.2. Caractérisation du système

La connaissance du système étudié est essentielle à la compréhension des phénomènes observés : le diamètre moyen des gouttes, la polydispersité P des émulsions et la présence de cristaux sont des paramètres fondamentaux pour décrire nos systèmes. Plusieurs techniques sont employées pour caractériser les émulsions.

II.2.1. Microscopie

La microscopie optique est une technique d'observation directe permettant de caractériser des systèmes colloïdaux. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives souvent essentielles à la compréhension générale des systèmes. Dans le cas des émulsions contenant des substances cristallisées, la microscopie permet d'estimer la taille moyenne des gouttes, de visualiser leur forme, d'identifier certaines instabilités comme la floculation ou la coalescence partielle. La plupart des observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique inversé (Axiovert S100) relié à une caméra numérique (Hamamatsu) permettant la capture et l'impression de photos grâce à une imprimante photo (Sony). Une platine à effet Peltier, permettant de contrôler l'échantillon en température, peut être installée (figure 2.10). Ce dispositif permettra l'observation des émulsions autour de 0°C .

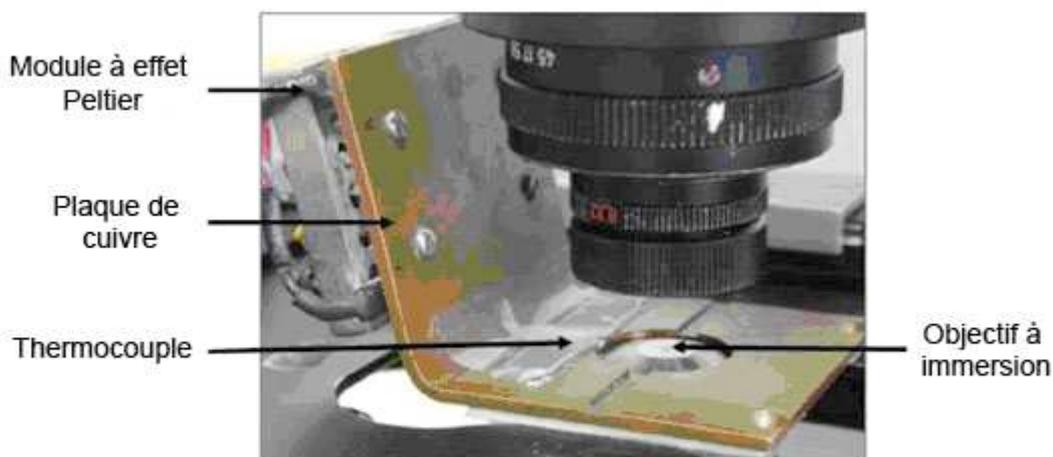


Fig 2.10 – Platine à effet Peltier adaptée au microscope ; fabrication : atelier CRPP

II.2.1.1. Microscopie en lumière polarisée

L'utilisation d'un microscope à lumière polarisée permet d'observer les cristaux anisotropes à l'intérieur des gouttes de l'émulsion, une fois cette dernière refroidie. Cette technique est basée sur les propriétés biréfringentes des cristaux : dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. Ainsi la lumière se propage dans le cristal selon deux axes privilégiés, l'axe ordinaire et l'axe extraordinaire.

Si un milieu isotrope est placé entre un polariseur et un analyseur croisés, on observe une extinction de la lumière émergente (figure 2.11) : le milieu isotrope n'entraîne aucune modification de la polarisation de la lumière traversant le polariseur. La projection de cette lumière est alors nulle sur l'axe de l'analyseur orienté à 90°. En présence de cristaux biréfringents, le milieu étudié modifie la polarisation de la lumière. La composante de la lumière sur l'axe de l'analyseur devient non nulle et les cristaux apparaissent lumineux alors que les zones non cristallisées restent sombres.

II.2.1.2. Limite du microscope optique

La résolution d'un microscope désigne sa capacité à séparer des détails très voisins. Elle est limitée par la diffraction de la lumière, indépendamment du capteur que l'on utilise ou des imperfections des lentilles du microscope. Du fait de la diffraction de la lumière, l'image d'un point par microscopie optique est en fait une tache appelée « tache d'Airy ». Si on considère deux points voisins, leur image sera alors deux taches, qui, si elles se recouvrent, empêchent la distinction entre ces deux points et entraînent une perte de résolution.

La limite de résolution d d'un microscope est la plus petite distance en-dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués. Selon la théorie d'Abbe, d peut s'exprimer à l'aide de l'équation 2.16 :

$$d = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} \quad (2.16)$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, n l'indice de réfraction et α le demi-angle du cône de lumière maximum accessible.

Il est possible d'augmenter la résolution du microscope en augmentant l'indice de réfraction (utilisation d'un objectif à immersion) ou en diminuant la longueur d'onde de la lumière incidente. La limite de résolution du microscope utilisé est d'environ 200nm.

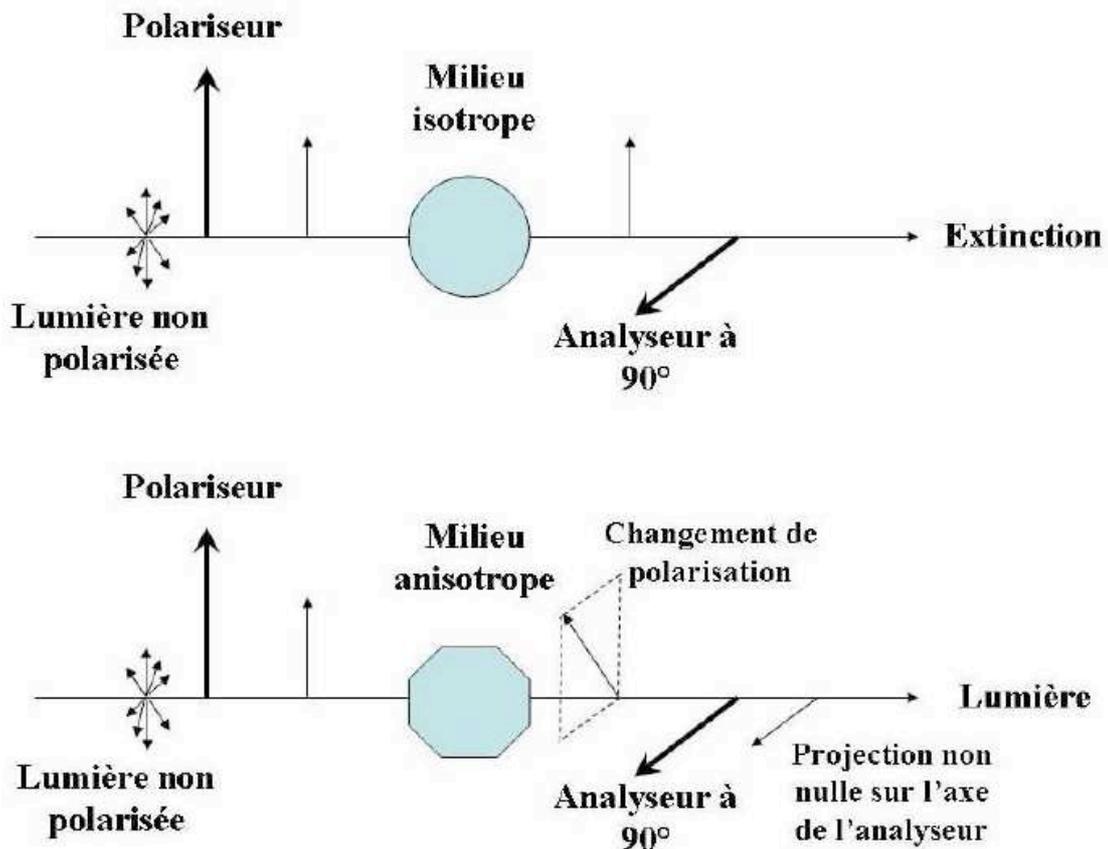


Fig 2.11 – Principe d'observation en lumière polarisée

II.2.2. Granulométrie

La microscopie optique ne permet d'avoir accès à la statistique de la distribution de taille des gouttes que de façon fastidieuse. Pour caractériser plus précisément nos émulsions, nous utilisons un appareil commercial (Mastersizer 2000 – Hydro SM, MALVERN) doté d'un système de mesure des diamètres par diffusion statique de la lumière.

II.2.2.1. Description

Le granulomètre est constitué d'un faisceau laser obtenu en collimatant la lumière issue d'un tube à gaz Hélium Néon (laser rouge He-Ne, $\lambda = 632,8nm$). Les particules à mesurer sont diluées puis mises en circulation dans une cellule. Lorsqu'elles sont éclairées par la lumière laser, elles dévient la lumière de son axe de propagation (figure 2.12).

La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules : les grosses particules dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules au contraire dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles plus larges jusqu'à former des « halos » homogènes autour d'elles. La gamme des diamètres mesurables s'étend de 0,05 à 900 microns.

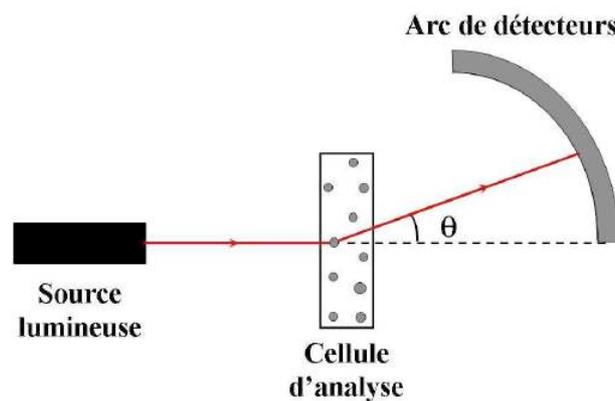


Fig 2.12 – Schéma de principe d'un granulomètre laser

II.2.2.2. Théorie de la granulométrie laser

La granulométrie laser est sensible au volume des particules. La théorie mathématique interprétant la lumière diffusée par l'échantillon est modélisée pour des sphères : c'est la théorie de *Mie*, qui est issue des équations de *Maxwell*. La théorie de *Fraunhofer*, utilisée avant celle de *Mie*, est une simplification de cette dernière : elle assimile les particules à des disques plats et complètement opaques à la lumière. Ceci est une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 microns mais n'est pas valide pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides inférieures à 3 μm .

La théorie de *Mie* nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu. L'eau a un indice de réfraction de 1,33. L'indice de réfraction est un nombre complexe : sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière dans l'air et dans le milieu de propagation considéré ; sa partie imaginaire représente l'absorption du milieu considéré.

Lorsqu'une onde électromagnétique éclaire une particule, les charges électriques qui la constituent sont mises en vibration. Ces charges électriques oscillantes forment alors un ou plusieurs moments dipolaires émettant dans toutes les directions, un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est identique à celle de l'onde principale incidente. C'est le phénomène de diffusion du rayonnement. L'onde totale diffusée résulte de la superposition de chacune des ondes émises par les dipôles (figure 2.13).

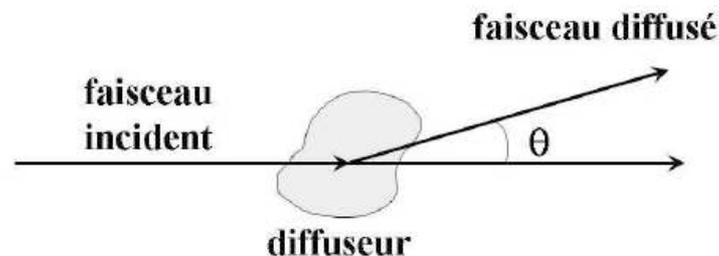


Fig 2.13 – Schéma de principe d'une expérience de diffusion statique de la lumière.

Pour une émulsion monodisperse, la technique de diffusion de la lumière permet de mesurer la moyenne temporelle de l'intensité diffusée, $I(\theta)$, en fonction de l'angle de diffusion θ . Elle se décompose en un produit de trois termes :

$$I(\theta) = K P(\theta) S(\theta) \quad (2.17)$$

avec $P(\theta)$ le facteur de forme, $S(\theta)$ le facteur de structure et K une constante de proportionnalité indépendante de θ . Elle est proportionnelle à la fraction volumique et au contraste d'indices optiques ϕn .

La taille et la forme des objets diffusants sont prises en compte dans le facteur de forme $P(\theta)$. Le facteur de structure $S(\theta)$ tient compte des interférences résultant des interactions entre les gouttes.

Dans la cellule du granulomètre, l'échantillon est dilué de sorte qu'il n'y a plus de corrélation spatiale entre les gouttes : elles se comportent alors comme des émetteurs incohérents et le facteur de structure $S(\theta)$ est égal à 1. De ce fait, mesurer

l'intensité diffusée, $I(\theta)$, revient à mesurer, à la constante K près le facteur de forme $P(\theta)$ des gouttes. En utilisant la théorie de *Mie*, il est possible de remonter au diamètre des gouttes.

Les gouttes utilisées ne sont généralement pas monodisperse. L'émulsion que l'on formule est souvent un mélange de gouttes de diamètres différents : chaque goutte diffuse la lumière, ce qui se traduit par un diagramme de diffusion $P(\theta)$, caractéristique de son diamètre d_i . La somme de ces facteurs de forme pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre d_i correspond à l'intensité diffusée mesurée. Une déconvolution mathématique de ce signal complexe est réalisée par l'appareil pour obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon.

On définit deux grandeurs qui seront, par la suite, utilisées pour caractériser ces distributions de tailles des gouttes :

- le diamètre moyen en volume, noté $D(4,3)$, défini par :

$$D(4,3) = \frac{\sum_i V_i d_i}{\sum_i V_i} = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3} \quad (2.18)$$

où V_i et N_i sont respectivement le volume et le nombre des gouttes de diamètre d_i .

- un indicateur de la polydispersité de l'émulsion, P , défini par :

$$P = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i V_i |\bar{d} - d_i|}{\sum_i V_i} \quad (2.19)$$

où \bar{d} est le diamètre médian de la distribution (50% de la distribution possède un diamètre inférieur ou égal à \bar{d}). Une émulsion sera considérée suffisamment monodisperse si son indicateur de polydispersité est inférieur à 35%.

Pour toute mesure en granulométrie laser, il faut s'assurer que l'échantillon à mesurer est bien dispersé et non agrégé. Une forte dilution ainsi qu'une agitation vigoureuse dans la cellule de mesure sont souvent nécessaires et recommandées. Cependant, il faut veiller à ce que ces deux opérations de dilution et d'agitation ne modifient pas les distributions de taille que l'on cherche à déterminer. C'est pourquoi

les mesures seront toujours accompagnées d'une observation en microscopie optique.

II.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est utilisée dans différents domaines tels que les polymères, les cristaux liquides, la biologie, la pharmacie et aussi dans les sciences alimentaires.

C'est une méthode mesurant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de température, sous atmosphère contrôlée. Elle permet de détecter toute modification énergétique d'un matériau lors d'un balayage en température : il est ainsi possible de déterminer la température de la transformation observée et de quantifier la variation d'enthalpie mise en jeu.

L'appareil utilisé fonctionne sur le principe de compensation de puissance. L'échantillon et la référence (capsule d'air) sont munis d'éléments chauffants permettant de varier la température à une vitesse prédéterminée. Un thermocouple détecte les différences de température entre les deux creusets et permet d'ajuster la puissance d'entrée (i.e. le flux de chaleur) de manière à annuler les écarts de température (figure 2.14). Un signal proportionnel à la différence de chaleur dH/dt fournie entre l'échantillon et la référence est enregistré. La puissance de compensation sera donc égale à la puissance calorifique dégagée ou absorbée lors de la transformation de l'échantillon.

En conséquence si aucun événement thermique (fusion ou cristallisation de matière) ne se produit, les températures de la référence et de l'échantillon augmentent toutes deux linéairement en fonction du temps, leur différence restant quasiment nulle et constante. Lorsqu'un événement thermique affecte l'échantillon, l'appareil lui fournit une quantité de chaleur pour maintenir sa température égale à celle de la référence.

Pour analyser les différents pics, il est nécessaire de rappeler le principe thermodynamique d'une transition de phase. A la transition solide-liquide d'un corps pur, la variation d'entropie du système, ΔS , est :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.20)$$

avec ΔH la variation d'enthalpie. En montée en température $T > 0$ et $\Delta S > 0$ (car on va toujours thermodynamiquement d'un état plus ordonné (ex : solide) vers un état moins ordonné (ex : liquide)). Par conséquent suivant l'équation (2.20), ΔH est positif pour une transition dite thermodynamique. On verra donc un pic positif apparaître sur le spectre DSC à la température de transition d'état T . La réaction est donc endothermique. Si un pic négatif apparaît sur le diagramme de la DSC, c'est-à-dire $\Delta H < 0$, cela signifie que la réaction est exothermique et donc que la transition n'est pas thermodynamique mais métastable. En descente en température, pour une transition thermodynamique, $\Delta H < 0$.

En intégrant l'aire sous les pics de transition de la courbe représentant le flux thermique en fonction de la température (ou du temps), on peut calculer les enthalpies de ces transitions. L'enthalpie de transition peut s'exprimer suivant l'équation (2.21) :

$$\Delta H = K A \quad (2.21)$$

Où ΔH est l'enthalpie de transition, K , la constante calorimétrique et A , l'aire sous la courbe.

Pour notre étude, deux appareils ont été utilisés : un calorimètre Pyris 1 (Perkin Elmer) et une micro DSC III (Setaram instrumentation). Le Pyris1 permet de balayer une gamme de températures entre -80°C et $+1500^{\circ}\text{C}$ à des vitesses de 0,1 à $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La micro DSC III balaye seulement de -20°C à 120°C à des vitesses très faibles (0,001 à $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) mais permet de faire des détections de très haute sensibilité. Cet appareil est destiné essentiellement aux études de produits en milieu confiné (transition, gélification...). Cette DSC est un calorimètre de type Calvet (figure 2.15) : le capteur est constitué de plusieurs thermocouples qui entourent entièrement les deux capsules (échantillon et référence). Cela permet la mesure de l'échange total de chaleur entre l'échantillon et son environnement.

Contrairement au Pyris 1, la sensibilité de l'appareil ne dépend pas de la nature de la capsule, ni du gaz qui circule autour de l'échantillon.

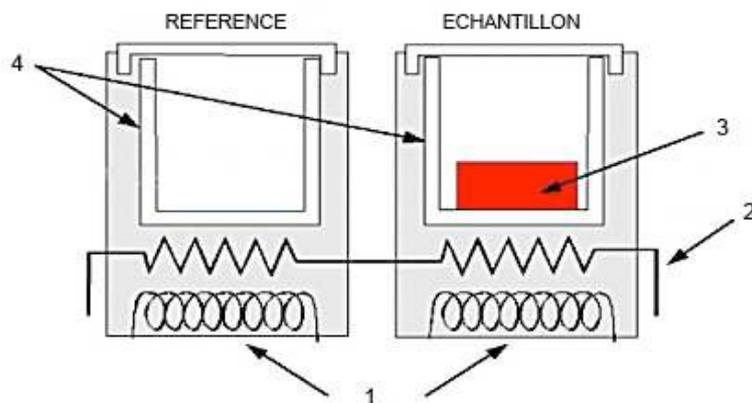


Fig 2.14 – schéma de principe de la DSC (Pyris 1) : 1 – sources de chaleur ; 2 – Thermocouple en platine ; 3 – échantillon ; 4 – creuset en aluminium. La référence est une capsule d'air

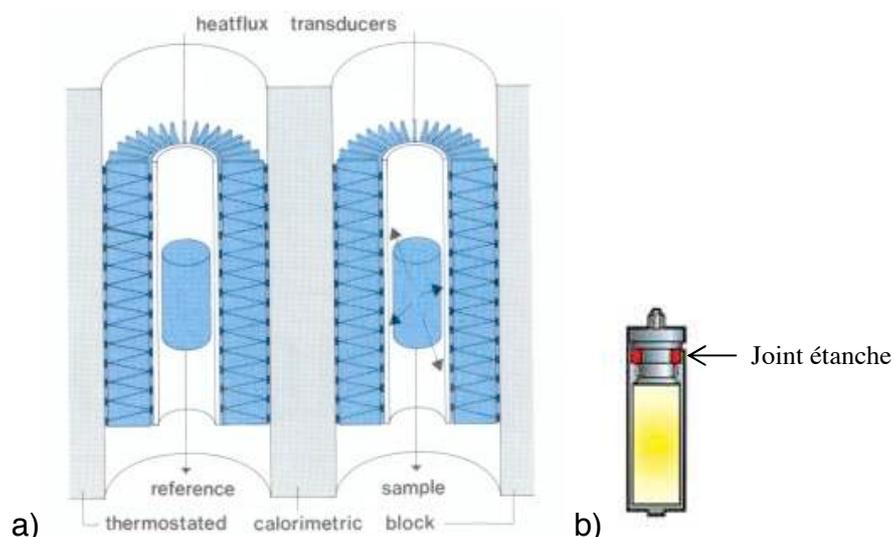


Fig 2.15 – a) schéma du calorimètre de type Calvet ; b) capsule de la micro DSC III. Les capsules vont par paire (référence et échantillon) et les éléments d'une paire ont un poids identique.

Protocole expérimental

Le protocole que nous avons établi est utilisé pour les deux appareils de DSC. L'utilisation du Pyris 1 nous a permis de faire un travail préliminaire (avec une rampe de température de 2°C/min) tandis que la micro DSC III nous a donné des résultats plus précis.

Les échantillons subissent tout d'abord une cristallisation à la même vitesse que dans le rhéomètre (0,5°C/min) puis une isotherme à 0°C pendant une minute avant de remonter en température jusqu'à ce que toute l'huile ait fondu. On ne descend pas plus bas que 0°C car la phase aqueuse continue des émulsions gèlerait

et il nous importe seulement de connaître les transformations qui s'opèrent dans les émulsions d'alcane à 0°C, température d'étude en rhéologie.

Pour les mélanges d'huiles seuls, le même traitement est suivi. On leur fait aussi subir une descente jusqu'à -30°C pour faire cristalliser entièrement l'échantillon et observer les différentes modifications thermiques sur le thermogramme.

Le travail en calorimétrie a permis d'en savoir plus sur la phase dispersée de notre système, ce que nous exposons dans la partie II.4 de ce chapitre.

II.3. Centrifugation

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation.

Au repos, une émulsion d'huile dans de l'eau aura tendance à crémier (CH I.2.1.a) de façon plus ou moins rapide selon la différence de masses volumiques, la taille des gouttes, et selon la viscosité de la phase continue. La vitesse du crémage varie donc suivant les systèmes. La centrifugation permet « d'optimiser » le crémage : augmentation de la vitesse de séparation, et de la séparation elle-même.

Pour séparer les différentes phases par centrifugation, on travaille avec de très grandes accélérations grâce à des centrifugeuses ou ultracentrifugeuses. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons une ultracentrifugeuse Optima TLX de chez BECKMAN. Cet appareil se compose de plusieurs éléments :

- un moteur capable de tourner à plusieurs dizaines de milliers de tours par minute,
- un rotor ou « bol » en rotation à grande vitesse autour d'un axe. L'accélération du bol est proportionnelle à la distance à l'axe de rotation et varie comme le carré de la vitesse angulaire. Le rotor est à « godets oscillants » (figure 2.16). Il permet des séparations plus fines, la force centrifuge s'exerçant dans le sens de la longueur du godet. La vitesse maximale que l'on peut atteindre avec ce bol est de 55 000 tours/min (ou rpm en anglais),
- une enceinte blindée dans laquelle est disposé le rotor. Pour de très grandes vitesses de rotation, le déplacement des extrémités du rotor est supersonique. De ce fait, l'enceinte est réfrigérée et sous vide pour éviter tout échauffement.

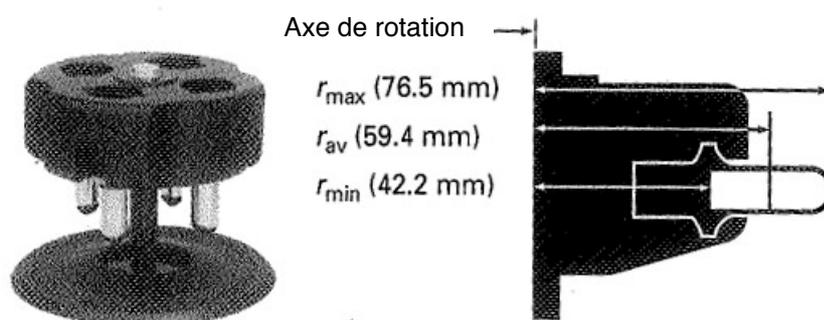


Fig 2.16 – rotor à godets oscillants (TLS-55) pour ultracentrifugeuse. Possibilité de centrifuger 4 échantillons de 2,2mL maximum.

L'accélération a subie est reliée à la vitesse de rotation ω par la relation suivante :

$$a = \frac{\omega^2 R_{\min}}{g} \quad (2.22)$$

où a est exprimée en unité g . (g étant l'accélération de la pesanteur, égale à $9,8 \text{ m.s}^{-2}$).

Protocole

La centrifugation dans le cadre de cette thèse est utilisée pour appliquer une compression sur les échantillons.

Les godets du rotor ont un poids déterminé très supérieur au poids des échantillons : ceci permet de s'affranchir de peser exactement la même quantité pour chaque tube à centrifuger.

Les tubes sont alors placés dans les godets puis la centrifugeuse est refroidie à 5°C . Elle n'est pas descendue à 0°C (température d'étude des différentes expériences faites durant cette thèse) pour éviter le givre. On maintient cette température pendant plusieurs heures pour que tous les échantillons soient bien cristallisés et afin de minimiser l'effet de la surfusion.

Le temps et la vitesse de rotation sont les paramètres que nous faisons varier. Trois vitesses sont utilisées : 10 000, 30 000 et 50 000 rpm, ce qui correspond respectivement à 1172,2, 10 550 et 29 305,5 m.s^{-2} .

II.4. Formulation du système colloïdal étudié

II.4.1. Les alcanes

II.4.1.1. Généralités

Les composés utilisés dans cette étude sont des alcanes à chaînes droites (autrement dit, non ramifiés), de formule brute C_nH_{2n+2} . On les appelle encore n-alcanes ou alcanes normaux. Dans la suite de ce travail, ils seront souvent désignés par l'abréviation C_n .

Les n-alcanes utilisés sont des produits de haute pureté. Leur dénomination, leur fournisseur respectif et leur taux de pureté sont donnés dans le tableau 2.1. Il apparaît dans la littérature [1] que les principales impuretés sont essentiellement des alcanes homologues, c'est-à-dire de longueurs de chaînes voisines.

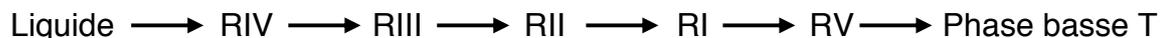
Formule brute	Dénomination	Provenance	Pureté
$C_{12}H_{26}$	Dodécane	VWR	99,9%
$C_{16}H_{34}$	Hexadécane	Aldrich	99%
$C_{18}H_{38}$	Octadécane	Aldrich	97%
$C_{20}H_{42}$	Eicosane	Aldrich	99%
$C_{22}H_{46}$	Docosane	Aldrich	99%

Tableau 2.1 – Provenance et pureté des alcanes étudiés

Les n-alcanes, souvent appelés paraffines dans la littérature, font l'objet d'études cristallographiques depuis maintenant une soixantaine d'années. On en comprend l'intérêt pour les industries pétrolières, étant donnée leur provenance : le pétrole brut, jusqu'à $n = 33$. Les n-alcanes cristallisent en trois groupes appelés « phases basses températures » : selon un réseau orthorhombique pour les n impairs avec $11 < n < 39$, triclinique pour n pairs avec $6 < n < 26$ et monoclinique pour n pairs avec $26 < n < 36$ [1-3]. Dans toutes ces structures, les hydrocarbures sont linéaires et en conformation « trans » les chaînes sont parallèles entre elles, et les groupes méthyles terminaux forment les surfaces de couches qui sont perpendiculaires à l'axe des chaînes.

De nombreux alcanes présentent (de C_9 à C_{43} pour n impair et de C_{22} à C_{44} pour n pair) des phases intermédiaires métastables appelées phases rotatoires. Il s'agit de phases avec un fort degré de liberté rotatoire (donc plus désordonnées). Il en existe cinq différentes (notées R_I , R_{II} , R_{III} , R_{IV} et R_V) mais un alcane particulier ne présente pas plus de trois phases rotatoires au maximum. Cependant, quelle que

soit la combinaison affectant un composé, leur succession, en diminuant la température, est toujours le suivant :



Tout comme les phases basses températures, les phases rotatoires R forment des structures en couches. De plus, ces phases métastables sont présentes sur des plages de température de quelques kelvins au maximum ; les alcanes cristallisent toujours, à l'équilibre thermodynamique, dans leur forme basse température.

Laurence Robles [1] a montré que malgré l'appartenance à une même famille, il existe un effet de parité, c'est-à-dire une similitude des propriétés des alcanes suivant leur parité. Cet effet de parité est très marqué pour les alcanes les plus courts, avec $8 \leq n \leq 21$, mais aussi pour les alcanes tels que $21 < n \leq 28$, où l'effet est un peu moins fort mais significatif. Il semble toutefois que cet effet s'estompe lorsque n atteint des valeurs plus grandes. De ce fait, nous avons opté, dans nos systèmes, pour des alcanes de même parité (n -pair), et donc ayant des propriétés analogues.

II.4.1.2. Choix des alcanes étudiés

Des études sur les alcanes purs [1-3] ou bien sur des alliages d'alcanes consécutifs (binaire : C_n-C_{n+1} voire ternaire : $C_n-C_{n+1}-C_{n+2}$) sont reportées dans la littérature. Ainsi Kai Jiang *et al* [4] ont étudié la cristallisation d'un mélange $C_{18}-C_{19}$ dans des microcapsules, ceci dans le but de mieux comprendre la nucléation et le comportement des différentes phases.

Pour notre étude, nous cherchons à formuler un système modèle pour comparer les émulsions d'alcanes aux émulsions d'huile cristallisable à base de triglycérides (matière grasse laitière anhydre, beurre de cacao) [5-11]. Dans ces mélanges, à une température donnée, une proportion de triglycérides se trouve sous forme liquide et le reste sous forme solide.

Pour mimer cette coexistence, nous avons imaginé de mélanger deux alcanes dont les points de fusions sont très éloignés : en se plaçant à une température intermédiaire entre les deux points de fusion, une partie de l'huile sera cristallisée, l'autre sera liquide. Ainsi, à une température donnée, le taux d'huile solide sera fixé uniquement par les proportions du mélange.

Une fois le binaire d'alcanes mis en émulsion, le refroidissement entraîne la cristallisation d'une partie de l'huile. Cependant, il est nécessaire de ne pas travailler

à des températures inférieures à 0°C, afin d'éviter la cristallisation de la phase aqueuse continue. En effet, même si la surfusion de l'eau implique que l'eau a une forte probabilité d'être liquide à 0°C, cet état surfondu est métastable et risque de se transformer en état solide thermodynamiquement stable en cours d'expérience. Il faut donc utiliser un binaire comprenant un alcane avec un point de fusion en dessous de 0°C et un autre avec un point de fusion au-dessus de 0°C.

Nos expériences préliminaires ont montré que plus on augmente la quantité d'alcane à bas point de fusion, plus il y a un retard à la cristallisation. Afin que ce décalage en température ne soit pas trop proche de 0°C, nous avons donc opté pour un mélange C₁₂/C₂₂. Les alcanes C₁₆ (T_f ≈ 18°C), C₁₈ (T_f ≈ 28,2°C) et C₂₀ (T_f ≈ 36,8°C) ne permettraient pas de balayer toute la plage de composition (de 0 à 100%) et l'utilisation d'alcane plus long aurait rendu la fabrication de l'émulsion plus complexe, puisqu'elle se fait à l'état totalement liquide, donc à plus haute température. Si le point de fusion est trop haut, le maintien de la température durant les différentes étapes de la fabrication devient alors compliqué.

Le point de fusion du dodécane C₁₂H₂₆ se situe autour de -10°C. Il cristallise dans une structure triclinique et ne présente pas de polymorphisme. Au contraire, le docosane C₂₂H₄₆ possède trois phases rotatoires (RI, RII et RV) (figure 2.17). Lorsque le C₂₂ cristallise le passage par ces différentes phases se fait sur quelques kelvins avant d'atteindre la forme basse température triclinique. Dans la littérature, le point de fusion du C₂₂ est donné autour de 43°C.

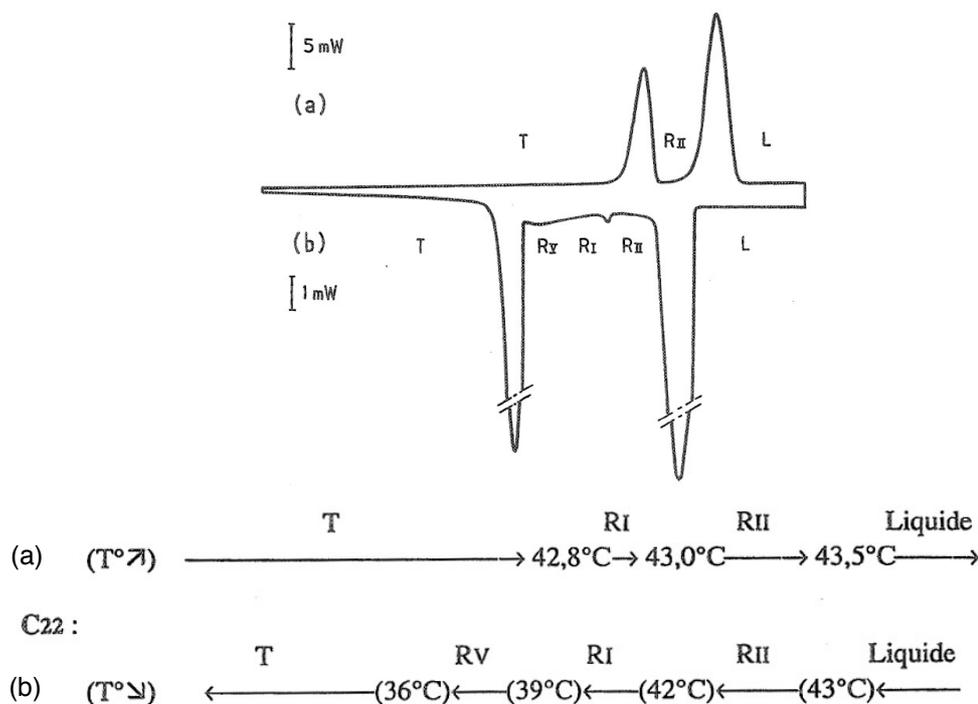


Fig 2.17 – enchaînement des transitions de phase pour le C₂₂ en fusion (a) et cristallisation (b).

R_i : phase rotatoire ; T : phase triclinique. D'après [1].

Lorsque l'on refroidit un mélange contrôlé C_{12}/C_{22} , une partie de l'huile cristallise (figure 2.18). Nous cherchons tout d'abord à déterminer les pourcentages de solide et de liquide effectifs.

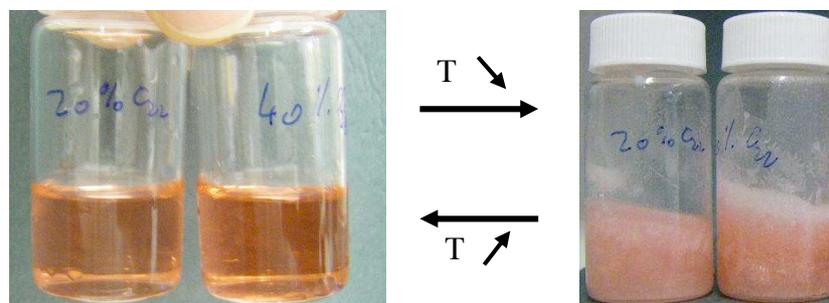


Fig 2.18 – Cristallisation des mélanges binaires C_{12}/C_{22} : 20% C_{22} et 40% C_{22} . Les alliages se solidifient et ne coulent plus sous leur propre poids.

II.4.1.3. Caractérisation du mélange C_{12}/C_{22} par calorimétrie (DSC)

L'étude calorimétrique des mélanges binaires d'alcane s'est faite en deux temps. Nous avons tout d'abord exploré une large gamme de température (de -30°C à 50°C) à une vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ avec le calorimètre DSC Pyris1 afin de déceler les différentes transitions de phase. Puis, grâce à la microDSC III, nous avons affiné notre étude en nous focalisant sur la transformation ayant lieu entre la température initiale ($35 \leq T \leq 50^{\circ}\text{C}$) et la température finale 0°C (CH II.2.4). Plusieurs cycles cristallisation-fusion ont été réalisés pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

La première étape de cristallisation des échantillons nous permet de déterminer de manière qualitative la plage de température d'étude. En effet, lorsqu'on diminue la température, la figure 2.19 confirme l'hypothèse de deux transitions de phase, une à basse température et une autre à plus haute température. La transition à basse température semble ne pas varier quelle que soit la composition de l'huile, contrairement à la transition à plus haute température : plus la composition est pauvre en docosane, plus le pic des hautes températures se rapproche du deuxième pic, rendant la plage d'étude plus petite. On observe pour les forts taux en C_{22} un dédoublement des pics : ceci marque bien la présence de phases rotatoires. On retrouve ainsi les résultats présents dans la littérature pour le C_{22} pur [1] (figure 2.17). De même pour le C_{12} pur, qui ne présente pas de polymorphisme.

La deuxième étape consiste en une élévation de température. C'est cette étape qui nous permet de déterminer la température de fusion du système. En effet, en cristallisation, une surfusion intervient (CH 1.2.2). L'état surfondu est un état métastable et rend l'exploitation de l'étape de cristallisation impossible. Durant l'étape de fusion, la température est augmentée au-delà des deux transitions de phases.

On retrouve sur les courbes obtenues en fusion (figure 2.20) les deux transitions de phase des mélanges binaires d'alcane étudiés. La transition à basse température est un pic bien défini. Bien que ce soit des transitions isothermes, les pics ont une certaine largeur due au fait que la mesure est faite en dynamique. Cette largeur dépend de l'appareillage, du mode opératoire (vitesse de chauffe, dimension des capsules d'aluminium...) et de l'échantillon analysé (nature, masse...). Contrairement au premier pic bien défini, le second, aux plus hautes températures, est plus étalé. Ceci est d'autant plus marqué que le taux de C₂₂ diminue. Les transitions étant du premier ordre, la coexistence diphasique qui existe entre les deux alcanes peut expliquer la forme étalée du pic qui apparaît à T > 0°C.

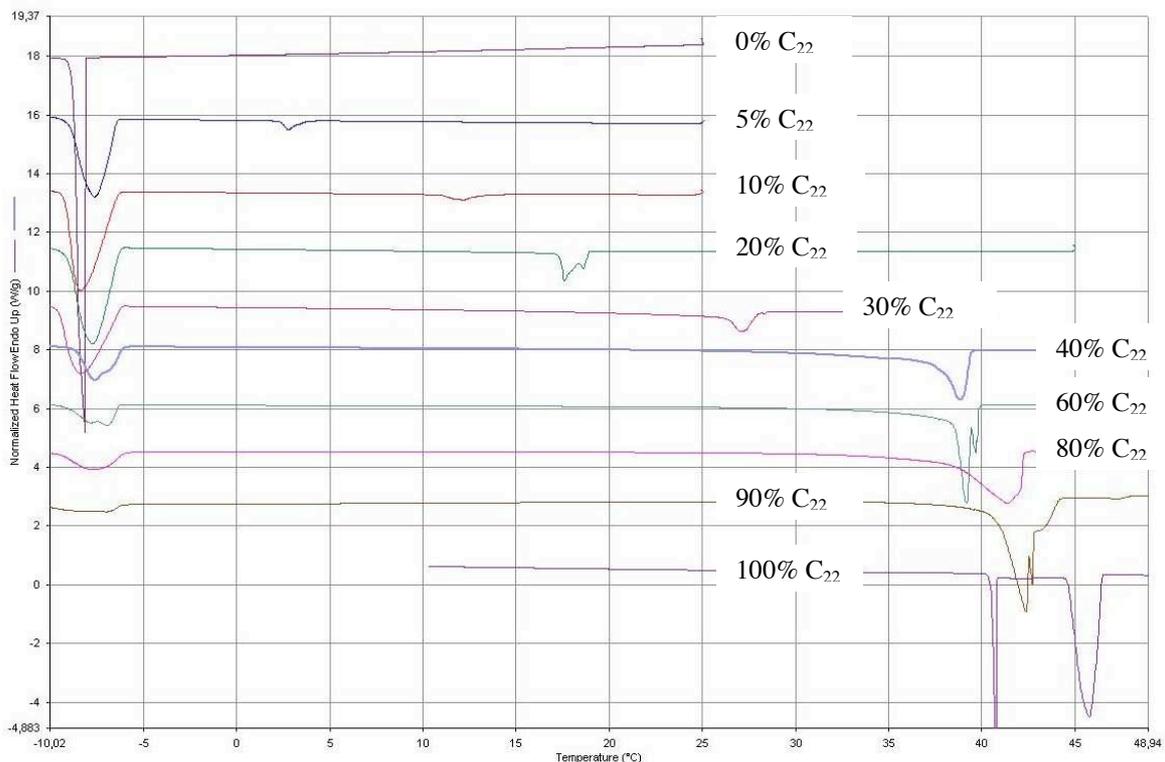


Fig 2.19 – Courbe de cristallisation en DSC à 2°C/min pour différentes compositions du mélange d'huiles C₁₂-C₂₂, obtenues à l'aide du calorimètre Pyris.

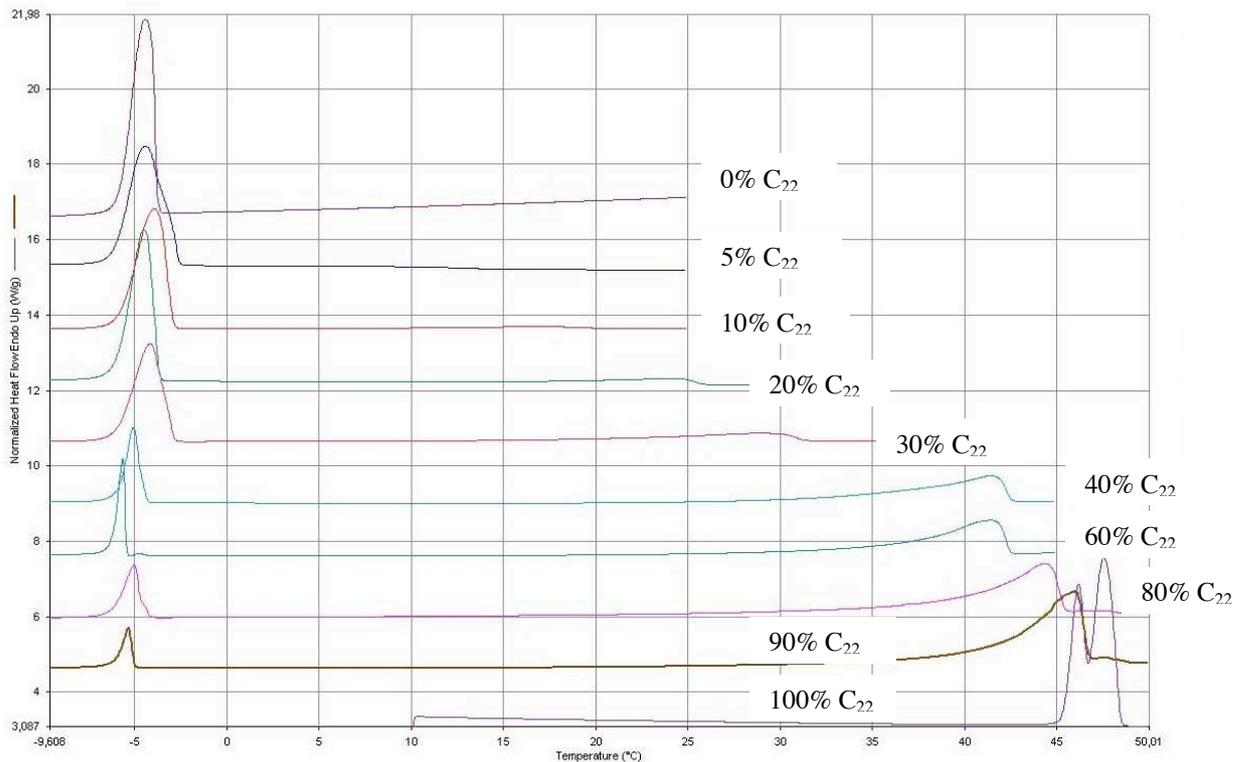


Fig 2.20 – Courbe de fusion en DSC à 2°C/min pour différentes compositions du mélange d’huiles C_{12} - C_{22} , obtenues à l’aide du calorimètre Pyris.

A partir des courbes de fusion, nous pouvons déterminer les températures de fusion des différents mélanges binaires d’alcane étudiés. En fait, nous définissons deux températures : la température de fusion T_f à proprement parler, qui est déterminée par l’intersection entre la ligne de base et la tangente au pic du côté des basses températures. La deuxième température correspond à la température des derniers cristaux fondus T_{DC} . Elle est déterminée par l’intersection entre la ligne de base et la seconde tangente au pic (figure 2.21).

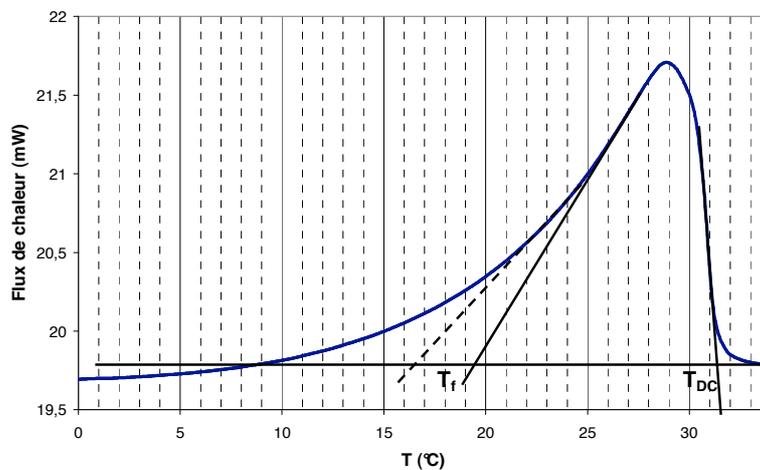


Fig 2.21 – Détermination de T_f et T_{DC} pour un mélange binaire C_{12}/C_{22} contenant 30% massique de C_{22} . La montée en température se fait avec une rampe de 2°C/min. Pour l’explication des traits, cf texte.

L'étalement du pic en début de fusion rend la détermination de T_f plus difficile que T_{DC} . En effet, plus la pente est faible plus le tracé de la tangente est entaché d'erreur. Sur la figure 2.21, on montre, pour un échantillon donné, la variation qui peut exister pour déterminer T_f : les traits noirs continu et en pointillé représentent deux tangentes possibles pour le même pic. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à T_{DC} qui possède une pente plus forte et dont la détermination est plus précise. Par la suite, les valeurs de chaque courbe de températures obtenues pour T_f et T_{DC} , auront une même barre d'incertitude moyenne.

Nous rappelons que les mesures de DSC sont faites en dynamique. De ce fait, les pics ne sont pas des isothermes et les températures T_f et T_{DC} dépendent de la rampe de température. C'est pourquoi nous avons travaillé à deux vitesses différentes. Nous nous intéressons uniquement aux températures des transitions qui s'effectuent au-dessus de 0°C . On ne tient pas compte du polymorphisme car, lorsqu'on se place à 0°C , c'est la phase basse température qui est cristallisée et c'est la fusion de cette phase que T_f signale. T_{DC} est la température de fusion des derniers cristaux : toutes les formes cristallines ont alors fondu. Ces températures, pour les différentes compositions en huile, sont répertoriées sur le diagramme de la figure 2.22.

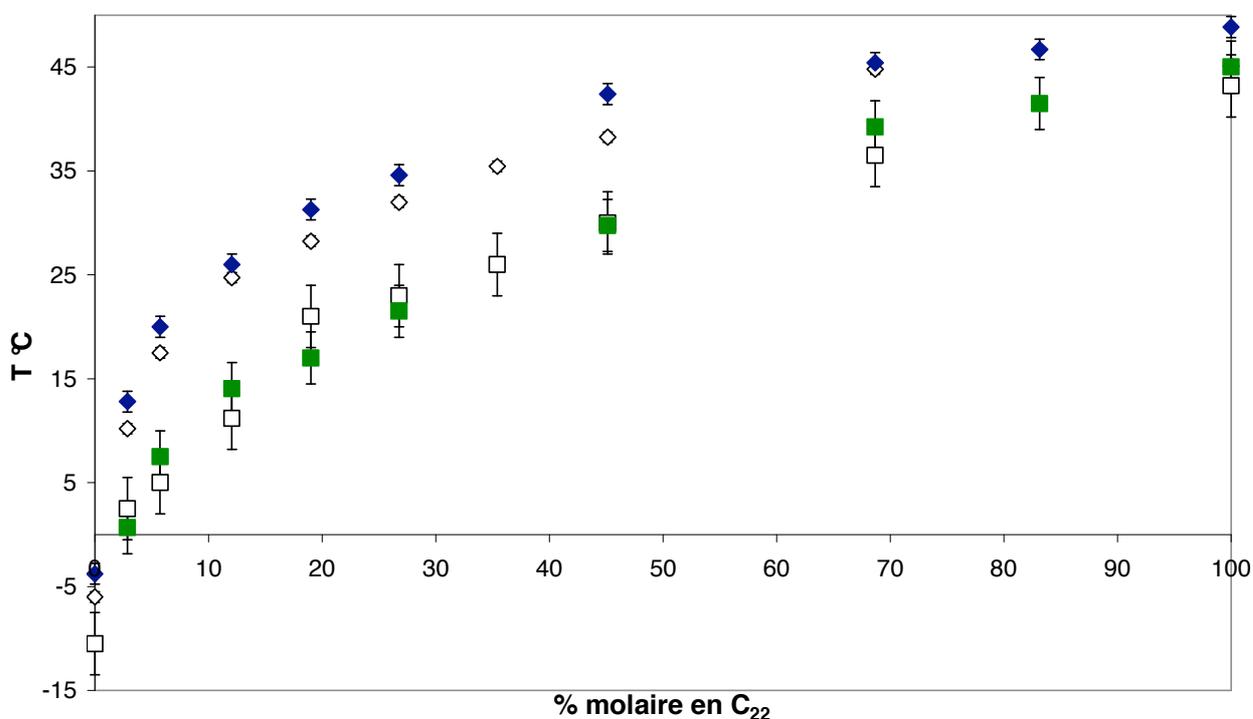


Fig 2.22 – Diagramme simplifié du mélange binaire C_{12}/C_{22} en fonction de la composition molaire en C_{22} ; □ T_f à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, ■ T_f à $2^\circ\text{C}/\text{min}$, ◇ T_{DC} à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (la taille du symbole correspond à la hauteur de la barre d'erreur), ◆ T_{DC} à $2^\circ\text{C}/\text{min}$

On constate que toutes les courbes suivent la même tendance avec une légère différence entre les vitesses 0,5°C/min et 2°C/min. Pour les courbes de températures de fusion, cette légère différence est de l'ordre de la barre d'erreur : on peut donc considérer que les courbes sont semblables. Ce n'est pas le cas pour les températures de fusion des derniers cristaux : le décalage entre les courbes est plus grand que les barres d'erreur et donc significatif. Le fait de travailler en dynamique a donc plus d'influence sur T_{DC} que sur T_f .

Grâce aux courbes de DSC (figure 2.22), nous savons qualitativement, en fonction de la composition des mélanges, quelle est la plage d'étude dans laquelle nous devons nous placer pour que seulement une partie de l'huile soit sous forme de cristaux. La température de fusion du C_{12} pur est inférieure à 0°C et, pour tous les mélanges, il existe une transition à une température inférieure à 0°C et une transition à une température supérieure à 0°C. Ainsi, à cette température de 0°C, pour tous les mélanges, on a une partie liquide et une partie solide. Il reste cependant à déterminer la nature des cristaux et de l'huile qui reste liquide.

En effet, la question qui se pose est de savoir si les cristaux que l'on observe sont composés de C_{22} purs ou s'ils sont composés d'un mélange. Si on fait l'hypothèse que les deux corps purs de notre mélange sont non miscibles à l'état solide, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de terme de mélange, nous pouvons utiliser un modèle s'apparentant à la loi de Raoult.

La loi de Raoult est normalement utilisée pour les équilibres liquide-gaz. Elle dit que la pression de vapeur d'une solution idéale est une combinaison linéaire de la pression partielle de chaque constituant et de leur fraction molaire respective. Si on considère une solution liquide, elle obéit à la loi de Raoult si chaque constituant de la solution vérifie les deux relations équivalentes suivantes :

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln X \quad (2.23a)$$

$$p_i = p_{VS_i} X \quad (2.23b)$$

où X est la fraction volumique, μ le potentiel chimique, p_i la pression partielle, p_{VS_i} la pression de vapeur saturante du composé i , et p^\ominus la pression de référence, généralement égale à 1 atm.

Dans le cas présent, c'est l'équilibre solide-liquide qui nous intéresse. On peut écrire, pour un composé (C_{22}) l'égalité des potentiels chimiques de sa phase liquide et de sa phase solide (équation 2.24) :

$$\mu_{C_{22},Solide(S)} = \mu_{C_{22},Solution(Sol)} \quad (2.24)$$

En développant cette égalité en fonction des potentiels chimiques des produits purs μ^{\oplus} on obtient l'équation 2.25 :

$$\mu^{\oplus}_{C_{22},(S)} + RT \ln a_{C_{22},(S)} = \mu^{\oplus}_{C_{22},(L)} + RT \ln x_{C_{22}} \quad (2.25)$$

où $a_{C_{22},(S)}$ est l'activité du composé à l'état solide et $x_{C_{22}}$ la fraction molaire en C_{22} dans la solution. L'activité à l'état solide $a_{C_{22},(S)}$ étant égale à 1, son logarithme ln est donc nul :

$$RT \ln a_{C_{22},(S)} = 0 \quad (2.26)$$

On peut donc écrire la relation simplifiée 2.27 suivante :

$$\mu^{\oplus}_{C_{22},(L)} - \mu^{\oplus}_{C_{22},(S)} = -RT \ln x_{C_{22}} \quad (2.27)$$

L'énergie libre de fusion du C_{22} correspond à la différence des potentiels chimiques du composé pur aux états liquide $\mu^{\oplus}_{C_{22},(L)}$ et solide $\mu^{\oplus}_{C_{22},(S)}$:

$$\mu^{\oplus}_{C_{22},(L)} - \mu^{\oplus}_{C_{22},(S)} = \Delta_{fus} G^{\circ}_{C_{22}} \quad (2.28)$$

$\Delta_{fus} G^{\circ}_{C_{22}}$ s'écrit en fonction de l'enthalpie, l'entropie et la température de fusion qui sont des données accessibles dans la littérature :

$$\Delta_{fus} G^{\circ}_{C_{22}} = \Delta_{fus} H^{\circ}_{C_{22}} - T_{fus} \Delta_{fus} S^{\circ}_{C_{22}} \quad (2.29)$$

En recoupant entre elles les équations 2.27, 2.28 et 2.29, on obtient la relation 2.30 qui relie T et $x_{C_{22}}$:

$$-\ln x_{C_{22}} = \frac{\Delta_{fus} H^{\circ}_{C_{22}} - T_{fus} \Delta_{fus} S^{\circ}_{C_{22}}}{RT} \quad (2.30)$$

Le tableau 2.2 répertorie les données obtenues dans la littérature nous permettant de tracer le modèle théorique basé sur la loi de Raoult (modèle sans paramètre ajustable).

	T_{fus}	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$	$\Delta_{\text{fus}}S^\circ$	M
$C_{22}H_{46}$	317,2 K	48,9 kJ.mol ⁻¹	154,2 kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹	334,6 g.mol ⁻¹

Tableau 2.2 – Données concernant les énergies mises en jeu lors de la fusion du C_{22}

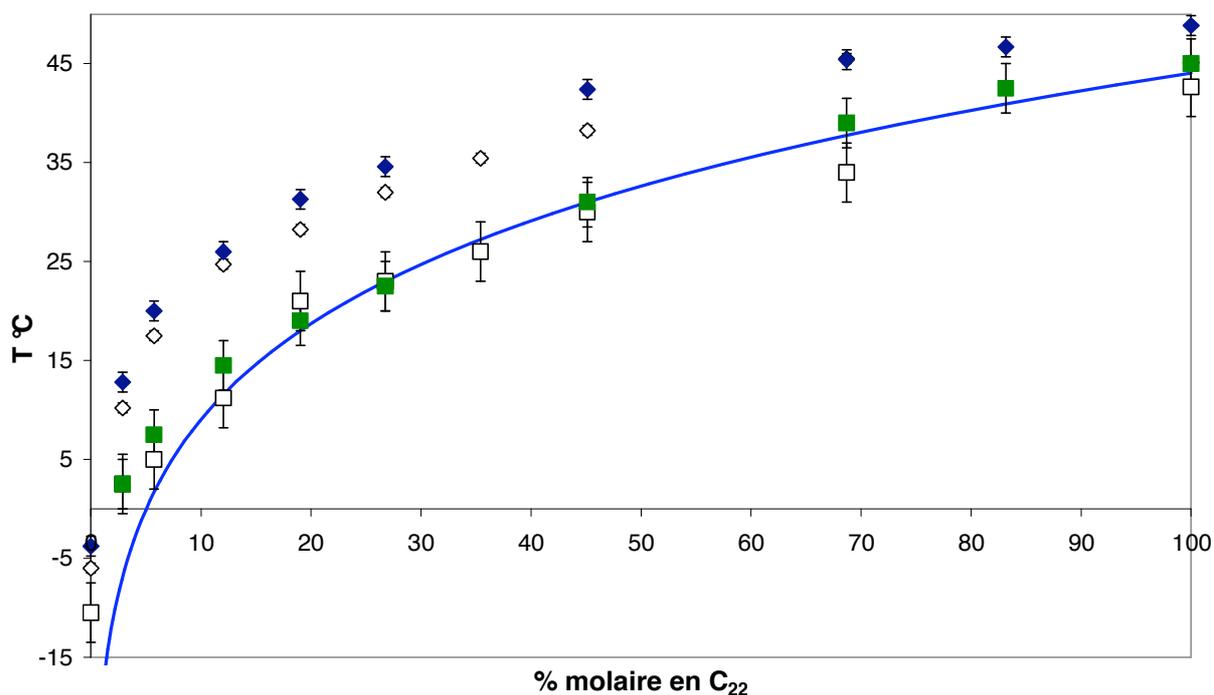


Fig 2.23 – Diagramme du mélange binaire C_{12}/C_{22} en fonction de la composition en C_{22} ; le modèle théorique est représenté en *trait continu*; □ T_f à 0,5°C/min, ■ T_f à 2°C/min, ◇ T_{DC} à 0,5°C/min (la taille du symbole correspond à la hauteur de la barre d'erreur), ◆ T_{DC} à 2°C/min

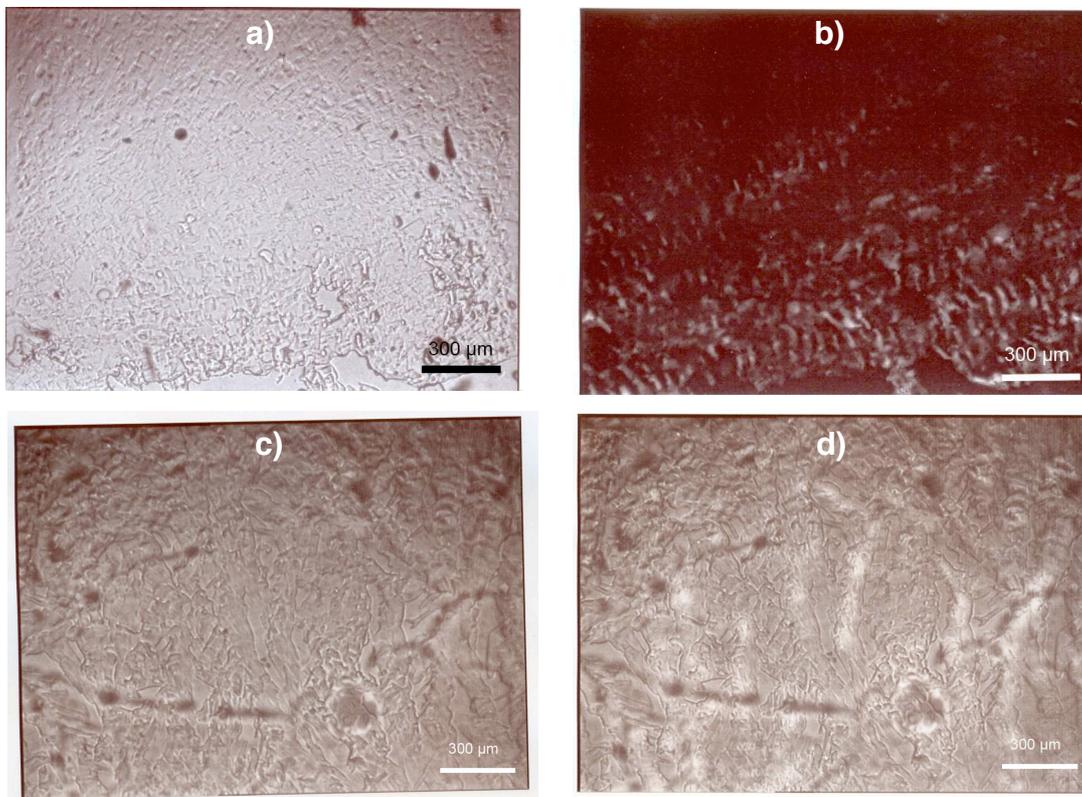
Le modèle théorique obtenu suit donc la même tendance que les mesures faites pour les différentes compositions en huile (figure 2.23). Il apparaît une légère dérive vers les faibles pourcentages en C_{22} (~ 15% molaire de C_{22}), ce qui est normal, car on s'éloigne du comportement de mélange idéal. Cependant, la corrélation entre le modèle et l'expérience, dans le domaine de validité de la loi de Raoult, permet de dire que l'hypothèse de non miscibilité des huiles solides semble juste et que l'huile qui cristallise peut être considérée comme du C_{22} pur. Le modèle est calculé à partir des paramètres de la littérature correspondant à T_f , ce qui

explique le décalage entre le modèle et les courbes de T_{DC} . D'autre part, T_{DC} dépend de la vitesse de montée en température, et donc la mesure en dynamique ne permet pas une corrélation entre T_{DC} et le modèle. Comme il y a une relation bijective entre la température et le pourcentage de C_{22} , nous pourrions aussi utiliser cette méthode pour analyser un mélange de composition inconnue.

Cependant la DSC ne renseigne pas sur la forme et la taille des cristaux. L'observation en microscopie optique permet d'obtenir des informations sur l'organisation de ces cristaux, qui diffèrent selon la quantité et la taille de ces cristaux.

II.4.1.4. Caractérisation du mélange C_{12}/C_{22} par microscopie optique

L'observation des cristaux au microscope optique va nous permettre de connaître leur taille moyenne et leur forme. Pour cela, on place entre lame et lamelle différentes compositions de mélange C_{12}/C_{22} à $T > 45^\circ\text{C}$. La température est ensuite abaissée à une vitesse de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les échantillons ainsi préparés sont observés à l'aide d'un objectif $\times 2,5$ (ZEISS)



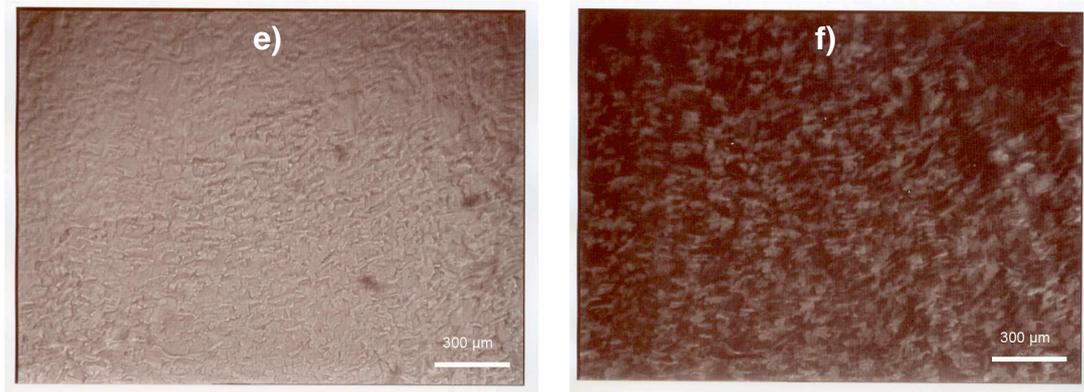


Fig 2.24 – Mélanges d’alcane refroidis de 45°C à 0°C entre lame et lamelle à 0,5°C/min. a) 70% C_{12} – 30% C_{22} en lumière non polarisée ; b) 70% C_{12} – 30% C_{22} en lumière polarisée ; c) 60% C_{12} – 40% C_{22} en lumière non polarisée ; d) 60% C_{12} – 40% C_{22} en lumière polarisée ; e) 40% C_{12} – 60% C_{22} en lumière non polarisée ; f) 40% C_{12} – 60% C_{22} en lumière polarisée. Barre d’échelle : 300 μm .

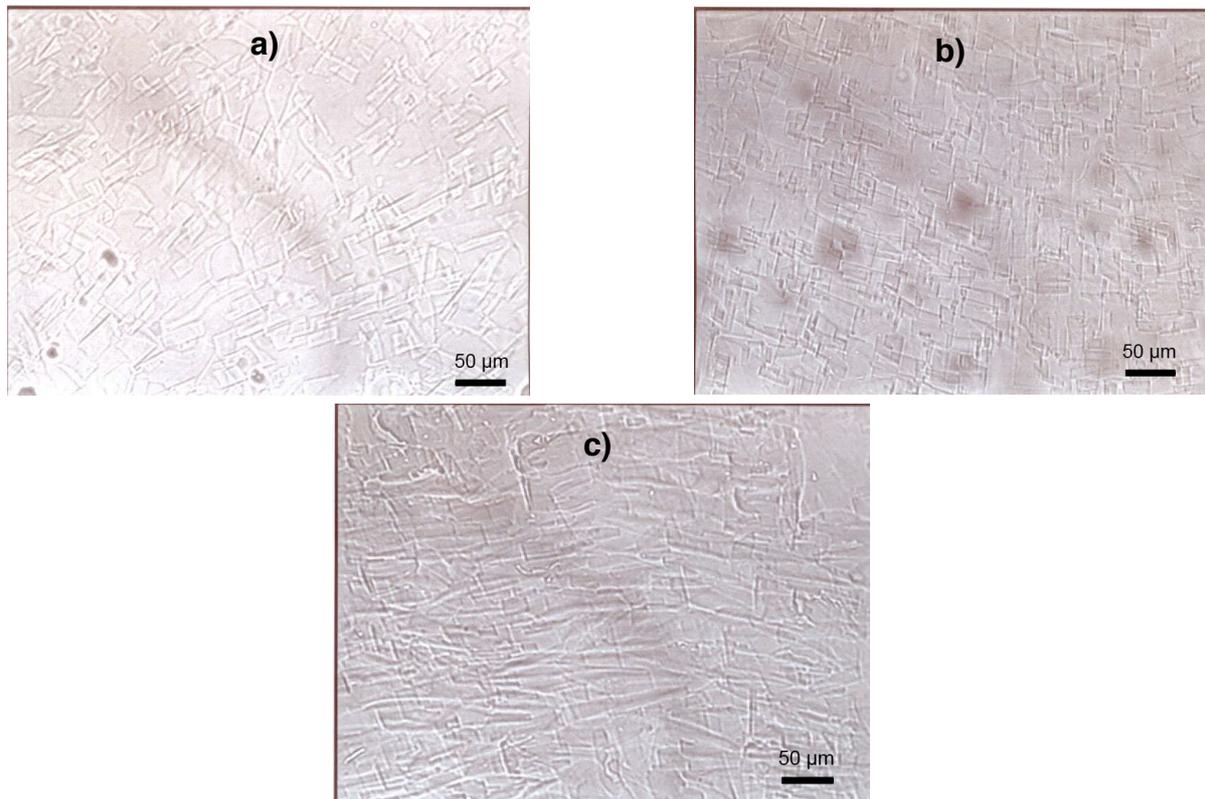


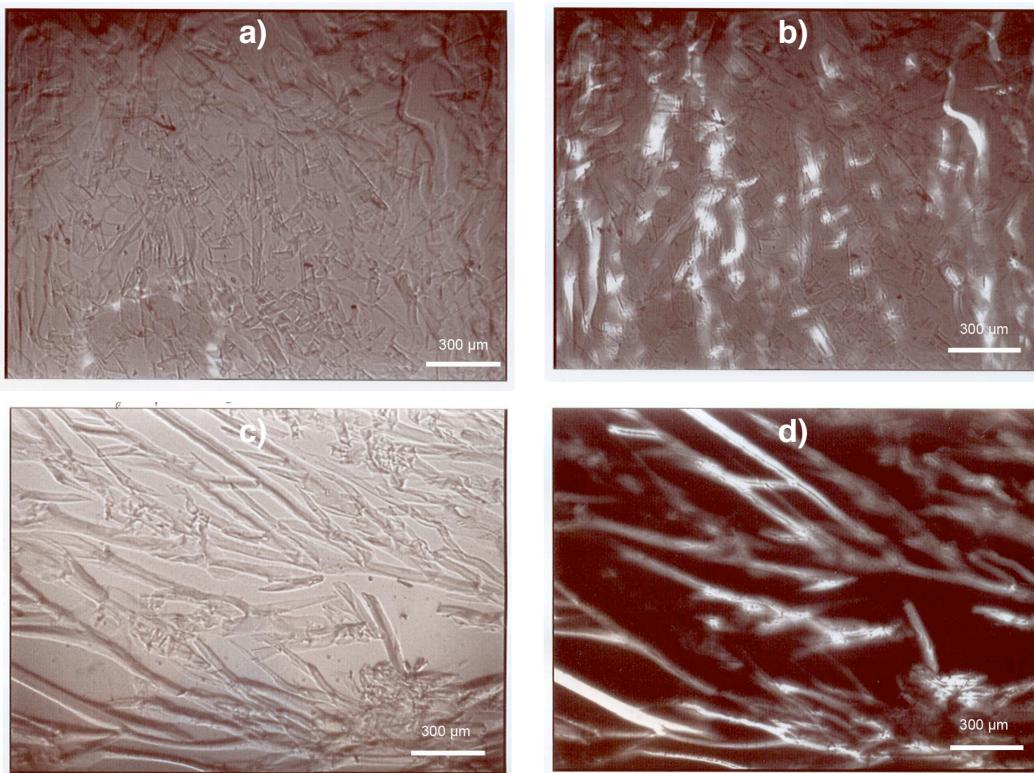
Fig 2.25 – Mélanges d’alcane refroidis de 45°C à 0°C entre lame et lamelle à 0,5°C/min. a) 70% C_{12} – 30% C_{22} en lumière non polarisée ; b) 60% C_{12} – 40% C_{22} en lumière non polarisée ; c) 40% C_{12} – 60% C_{22} en lumière non polarisée. Barre d’échelle : 50 μm .

Les cristaux ainsi obtenus prennent une forme plaquettaire. Leur taille varie entre 20 et 60 μm environ. On constate que, plus on augmente la quantité de docosane (C_{22}), plus le réseau est dense, et plus les cristaux semblent petits et plus

organisés (figures 2.24 et 2.25). La variation de taille est encore plus marquée pour la largeur des cristaux : pour 30% de C_{22} , elle est plutôt de l'ordre de 20 à 30 μm , et diminue de moitié lorsque le mélange contient 60 % de C_{22} .

Pour pouvoir contrôler la taille des cristaux, le paramètre sur lequel nous pouvons jouer est la vitesse de descente en température. En effet, en changeant la vitesse de refroidissement, on modifie le nombre de nuclei à partir desquels les cristaux vont croître. Plus la rampe de refroidissement est rapide, plus on a de cristaux de petite taille. Alors que, si l'on diminue la température lentement, on se rapproche d'un phénomène quasi-statique : on diminue le nombre de nuclei et on favorise leur croissance. Il en résulte moins de cristaux de plus grande taille. Ce phénomène bien connu se retrouve dans notre mélange binaire, comme on peut le voir sur les photographies ci-après (figures 2.26, 2.27 et 2,28). En descendant à 0,1°C/min, les cristaux sont plus gros tandis qu'une augmentation de la vitesse jusqu'à 10°C/min provoque une diminution nette de la taille des cristaux (de l'ordre de la centaine de microns à 0,1°C/min alors qu'ils sont bien inférieurs à 50 μm à 10°C/min), qui sont aussi mieux organisés.

Il est intéressant de noter l'organisation différente du réseau en fonction de la vitesse et donc en fonction de la taille des cristaux. En effet plus la vitesse est lente plus il semble que le réseau soit aléatoire.



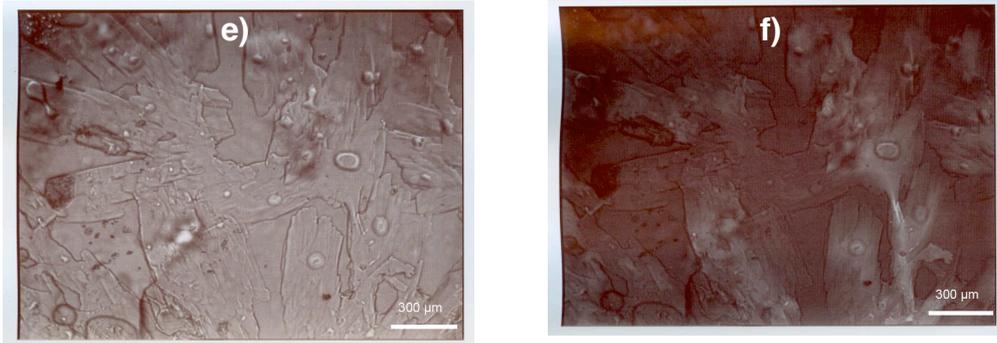


Fig 2.26 – Mélange d’alcane C_{12}/C_{22} refroidi à 0°C entre lame et lamelle à $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. . a) $70\% C_{12} - 30\% C_{22}$ en lumière non polarisée ; b) $70\% C_{12} - 30\% C_{22}$ en lumière polarisée ; c) $60\% C_{12} - 40\% C_{22}$ en lumière non polarisée ; d) $60\% C_{12} - 40\% C_{22}$ en lumière polarisée ; e) $40\% C_{12} - 60\% C_{22}$ en lumière non polarisée ; f) $40\% C_{12} - 60\% C_{22}$ en lumière polarisée. Barre d’échelle : $300\ \mu\text{m}$.

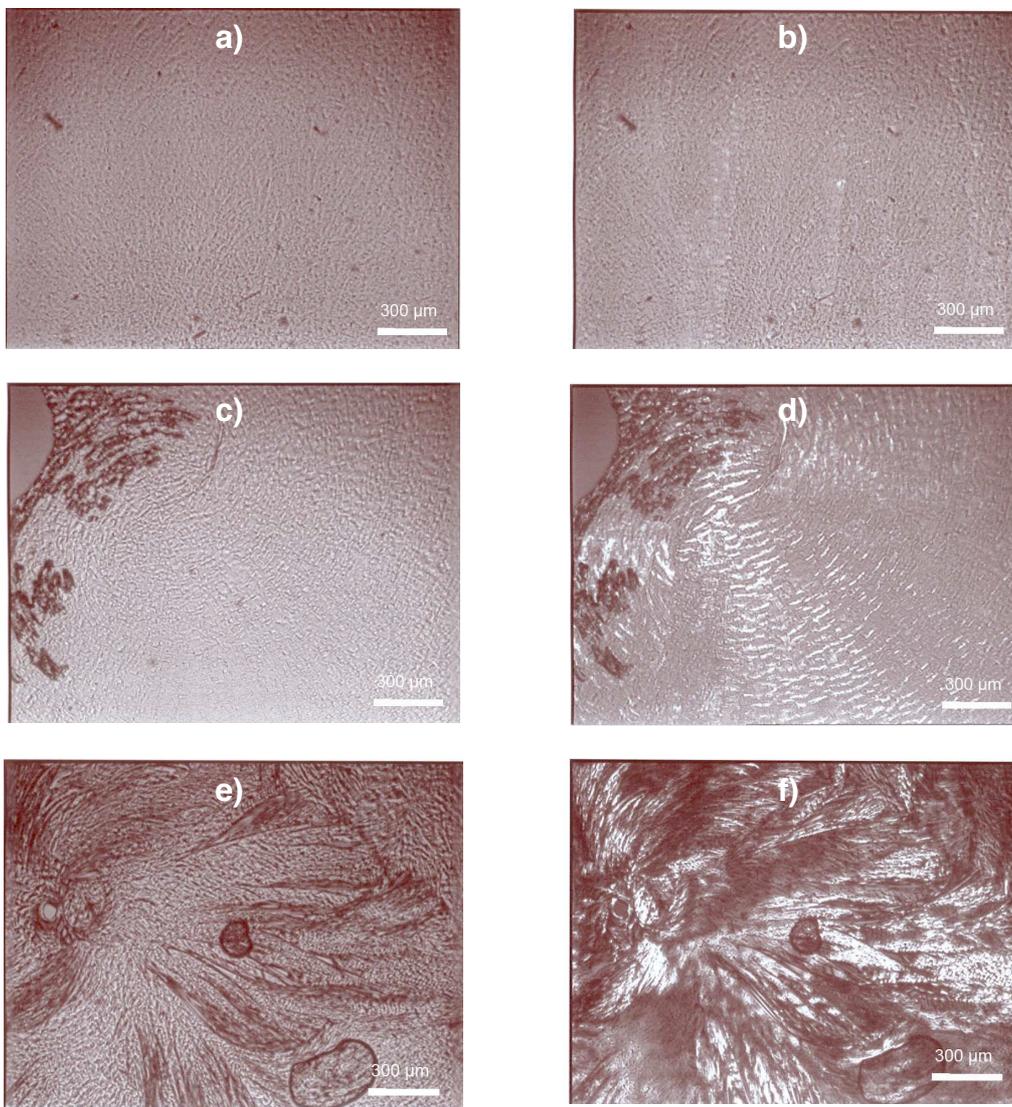


Fig 2.27 – Mélange d’alcane C_{12}/C_{22} refroidi à 0°C entre lame et lamelle à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. . a) $70\% C_{12} - 30\% C_{22}$ en lumière non polarisée ; b) $70\% C_{12} - 30\% C_{22}$ en lumière polarisée ; c) $60\% C_{12} - 40\% C_{22}$ en lumière non polarisée ; d) $60\% C_{12} - 40\% C_{22}$ en lumière polarisée ; e) $40\% C_{12} - 60\% C_{22}$ en lumière non polarisée ; f) $40\% C_{12} - 60\% C_{22}$ en lumière polarisée. Barre d’échelle : $300\ \mu\text{m}$.

On a pu constater sur les clichés de microscopie optique (avec et sans lumière polarisée) que les réseaux cristallins différaient suivant la vitesse de cristallisation. En lumière polarisée, les cristaux sont plus biréfringents lorsqu'ils sont gros. Cela va dans le sens des observations faites auparavant : à 0,1°C/min, les cristaux sont plus gros et la microscopie en lumière polarisée donne des cristaux très biréfringents. Au contraire à 0,5°C/min, les cristaux sont plus petits et la biréfringence est peu marquée. La quantité de cristaux influe aussi, car on constate, pour 10°C/min, où les cristaux sont petits, que plus le taux de docosane est élevé, plus l'échantillon est biréfringent.

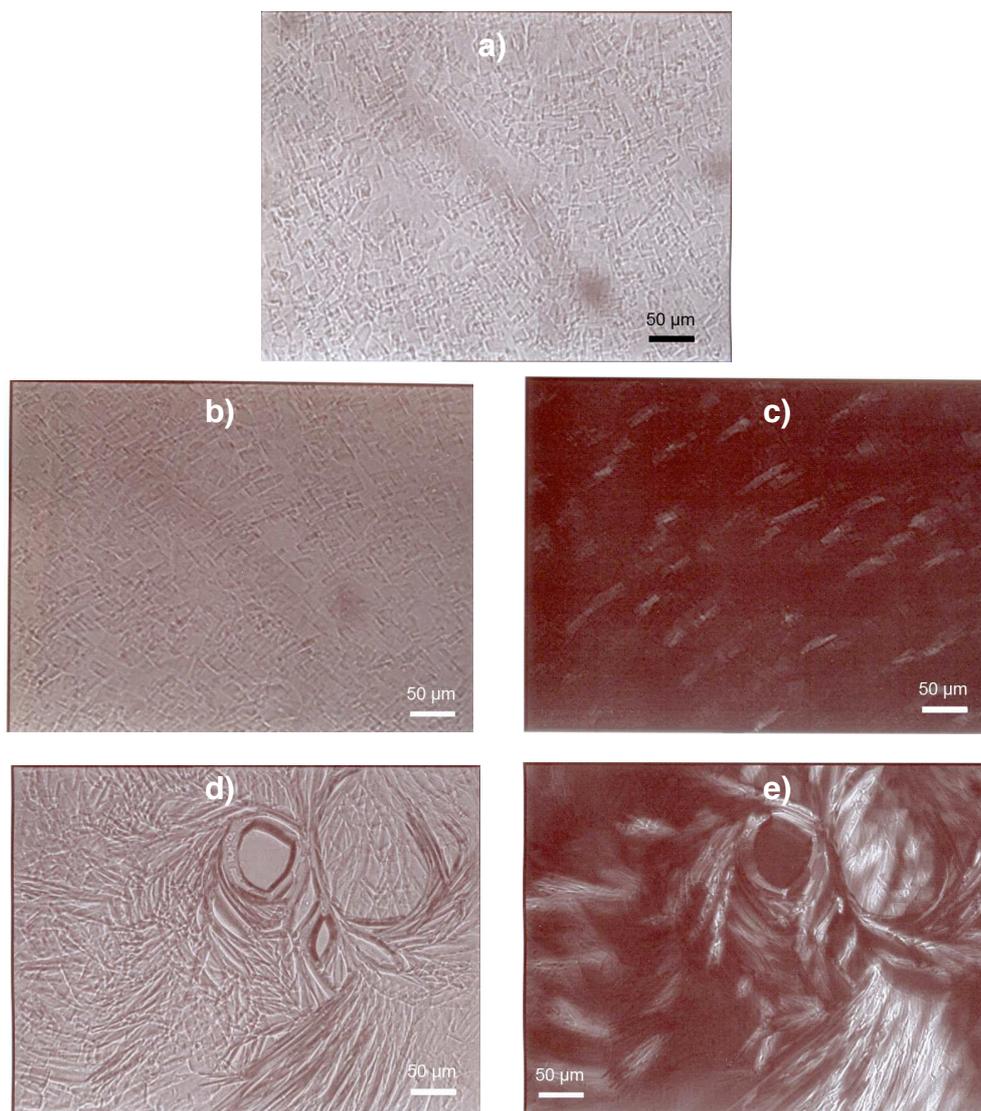


Fig 2.28 – Mélange d'alcane C_{12}/C_{22} refroidi à 0°C entre lame et lamelle à 10°C/min. . a) 70% C_{12} – 30% C_{22} en lumière non polarisée ; b) 60% C_{12} – 40% C_{22} en lumière non polarisée ; c) 60% C_{12} – 40% C_{22} en lumière polarisée ; d) 40% C_{12} – 60% C_{22} en lumière non polarisée ; e) 40% C_{12} – 60% C_{22} en lumière polarisée. Barre d'échelle : 50 μm .

Lars Wiking *et al* [12] ont étudié de la même manière les cristaux de matière grasse laitière. Ils ont constaté que lorsqu'on cristallise lentement, des cristaux plus gros se forment mais de manière plus hétérogène, plus désordonnée (taille des cristaux variant entre 50 et 950 μm). Au contraire, à des vitesses plus grandes, la nucléation et la cristallisation apparaissent plus tard et ils observent un réseau de cristaux de taille plus petite mais plus uniforme (tous les cristaux sont de taille inférieure à 250 μm). Cependant, le polymorphisme de la MGLA empêche de contrôler réellement la taille des cristaux à l'équilibre.

A une même température, la quantité d'huile solide ne dépend pas de la vitesse de cristallisation [13,14] : elle reste la même à une température donnée. De ce fait, lorsque la vitesse de la rampe de température est rapide, on forme un plus grand nombre de cristaux mais cela implique une diminution de leur taille. Pour des paraffines (n-alcanes) contenus dans du pétrole brut, Venkatesan [13] obtient des cristaux moyens de 19 μm de longueur, 15 μm de large, et 1 μm d'épaisseur pour une vitesse de $-16,8^\circ\text{C}/\text{min}$ ($1,8^\circ\text{F}/\text{min}$). Pour une vitesse de $-11,8^\circ\text{C}/\text{min}$ ($10,8^\circ\text{F}/\text{min}$), les cristaux font 12,2 μm de longueur, 12 μm de large et 1 μm d'épaisseur. De plus, cette comparaison de la taille des cristaux montre que l'épaisseur ne varie pas et que la croissance des cristaux se fait en deux dimensions. Les résultats obtenus par Kané *et al* [14] confirment aussi la croissance en 2D des cristaux des n-alcanes. Ceci explique la forme plaquettaire de ces cristaux.

Les cristaux suspendus dans la fraction d'huile liquide peuvent former un réseau. La cohésion entre les cristaux est assurée par des liaisons de type van der Waals [2], permettant ainsi la formation d'un réseau cristallin. Le système devient alors plus ou moins solide. Il est alors intéressant de mesurer l'évolution des propriétés mécaniques de ces matériaux lorsqu'on fait varier la taille des cristaux ou bien leur quantité.

II.4.1.5. Caractérisation du mélange $\text{C}_{12}/\text{C}_{22}$ par rhéologie

Le module élastique des mélanges binaires d'alcanes est mesuré à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée AR2000. Les échantillons subissent la procédure mise en place dans la partie « caractérisation rhéologique » de ce chapitre. Cette procédure est la même que celle employée pour les émulsions, à savoir : une cristallisation à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'un temps d'attente pour qu'au final, cette étape dure 2h. S'ensuit une mesure du module élastique G' de l'échantillon en le soumettant à des oscillations de contrainte (fréquence : 1Hz, amplitude : σ). Le balayage en contrainte allant de $\sigma_0 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à une amplitude ne dépassant

pas $\sigma_0 = 4000$ Pa. On mesure, lors de cette étape, le module élastique G' . Cependant, bien que l'on balaye sur une large plage de contrainte, c'est la valeur de G' dans le domaine linéaire (où la structure du matériau reste intacte) qui nous intéresse.

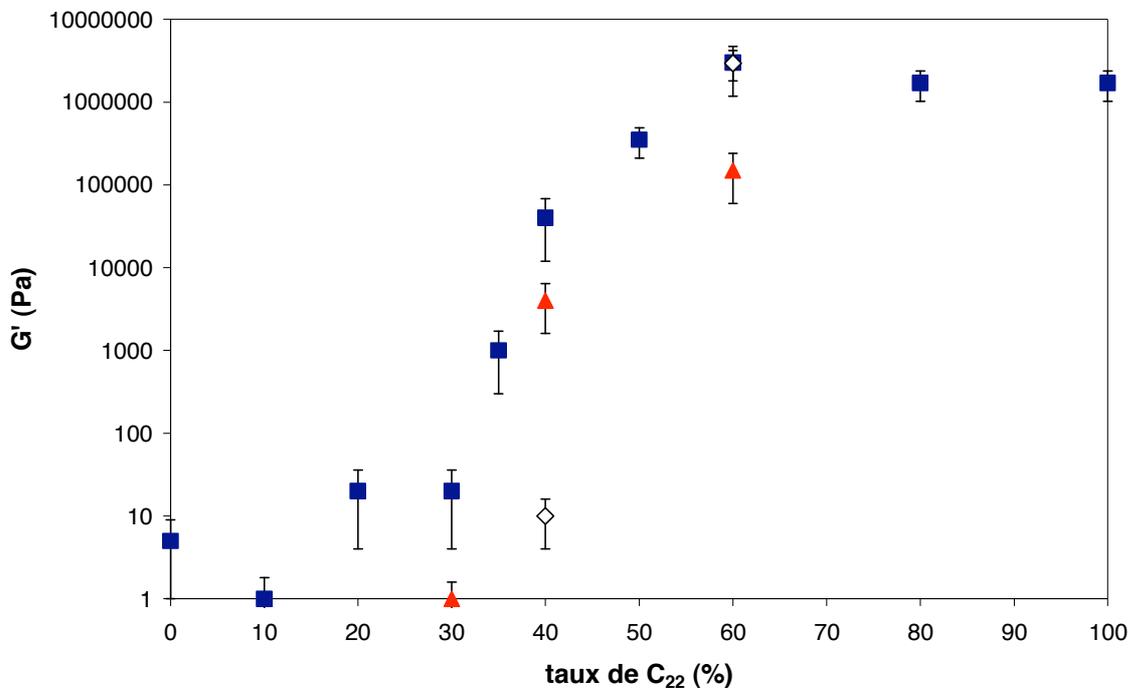


Fig 2.29 – Evolution du module élastique G' des mélanges binaires d'alcane en fonction du taux de C_{22} . ◇ 10°C/min ■ 0,5°C/min ; ▲ 0,1°C/min. la valeur du module à 0% de C_{22} est à l'incertitude de mesure près, équivalente à celle de l'échantillon contenant 10% de C_{22} .

Mis à part pour le C_{12} pur (où il n'y a pas de cristaux à la température d'étude), le module élastique G' est toujours supérieur au module visqueux G'' . Le comportement des gels est donc dominé par l'élasticité. G' évolue en fonction de la composition des mélanges d'alcane et de la vitesse de cristallisation. Lorsqu'on augmente le taux de C_{22} , le module élastique augmente. On observe trois régions en fonction de la composition ($\chi = \%$ de C_{22}) (figure 2.29) :

i) $\chi \leq 30 \% C_{22}$: le module G' est faible et varie peu. Le mélange d'huiles ne coule pas sous son propre poids une fois cristallisé (figure 2.30) : un réseau cristallin est formé et emprisonne l'huile restée liquide. Cependant, ce réseau est peu riche en cristaux, et le module élastique qui en résulte est donc faible.

ii) $30 \% C_{22} < \chi < 60 \% C_{22}$: le module élastique augmente avec χ . Les cristaux sont plus nombreux et, plus on augmente le taux de cristaux, plus G' augmente : le

réseau cristallin se densifie et l'augmentation du nombre de cristaux renforce l'élasticité du système.

iii) $\chi \geq 60\% C_{22}$: le G' est élevé et est quasiment indépendant de χ . Il semble que le réseau « sature » et que les cristaux qui s'ajoutent en augmentant la quantité de C_{22} ne renforcent pas la structure du matériau. Il y a probablement une compétition entre la proportion de cristaux, qui augmente, et la taille de ces mêmes cristaux, qui diminue.



Fig 2.30 – Mélange d'alcane refroidi de 45°C à 0°C dans la glace. Une fois partiellement cristallisé, les mélanges ne coulent plus sous leur propre poids. De gauche à droite : 20% C_{22} ; 40% C_{22} ; 60% C_{22} ; 80% C_{22} ; 100% C_{22} .

L'existence de ces trois régimes est indépendante de la vitesse de refroidissement. Cependant, leur extension (limites du domaine) et le taux de variation de G' en dépendent. Nous constatons que l'augmentation de G' intervient pour des vitesses de refroidissement supérieures à 0,5°C/min. Pour 40% de solide, les cristaux sont plus nombreux et plus petits après un refroidissement à 10°C/min, mais ne sont pas suffisamment corrélés pour former un réseau rigide. Après un refroidissement à 0,5°C/min ou à 0,1°C/min, les cristaux sont moins nombreux mais plus gros. G' est donc essentiellement influencé par la taille des cristaux. Cet effet l'emporte sur l'influence du nombre de cristaux.

La morphologie des cristaux va influencer sur les propriétés élastiques des matériaux. On a pu constater que l'élasticité évolue avec la quantité de cristaux dans le système : il y a une augmentation du module élastique G' quand le taux de C_{22} augmente, jusqu'à atteindre une saturation. Ce genre d'évolution se retrouve dans la littérature. En effet Kané *et al* [15] ont observé une phénoménologie similaire pour du pétrole brut (figure 2.31).

Pour les deux systèmes, on observe deux régimes (figures 2.31 et 2.32) : un régime de variation rapide, où G' augmente brusquement, et un régime de variation

lente où on atteint une saturation dans notre cas. Dans le cas de Kané *et al* [15], l'étude n'est menée que jusqu'à 15% de solide mais l'allure de la courbe laisse suggérer qu'une saturation est atteinte au-delà de 15%.

A noter que, pour les pétroles bruts, la formation du réseau cristallin se fait à des taux en cristaux plus faibles. La présence d'alcane différents et longs permet en effet de former un réseau plus aisément.

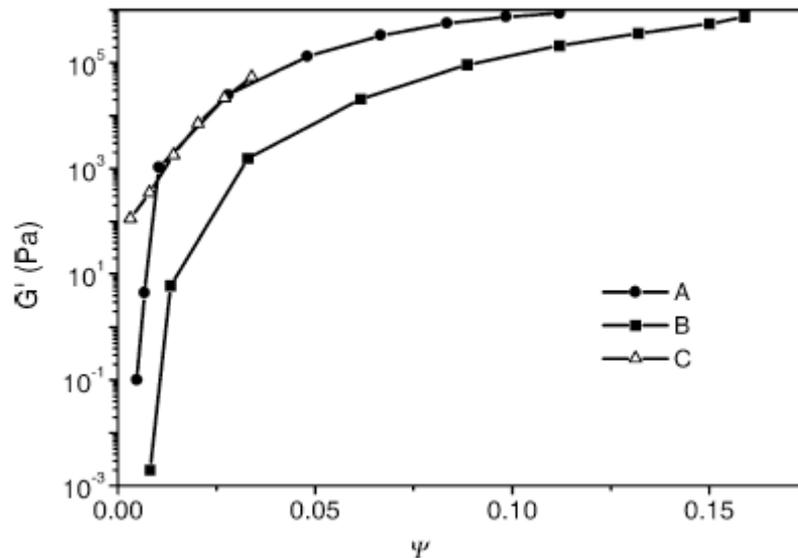


Fig 2.31 – Module élastique en fonction de la fraction volumique de cristaux de paraffine pour trois pétroles différents. D'après [15].

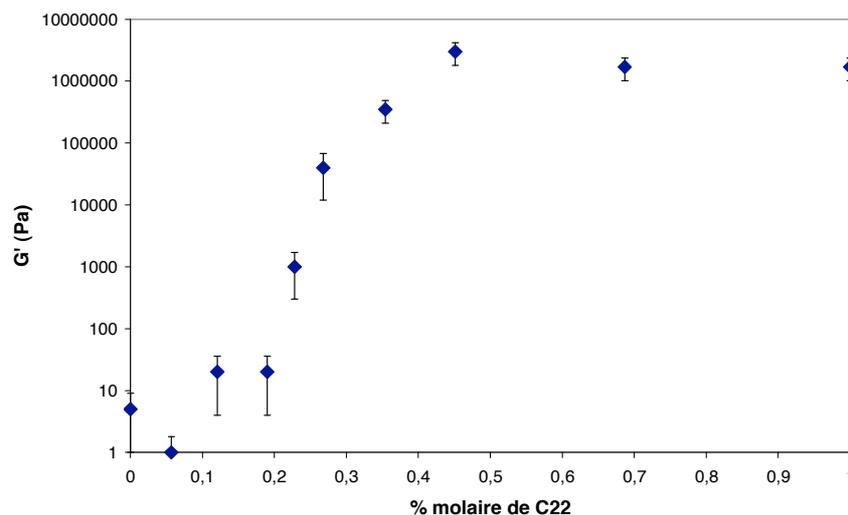


Fig 2.32 – Module élastique en fonction de la fraction volumique de cristaux de C_{22} .

La taille des cristaux joue aussi un rôle important. Elle influe sur la structure du réseau cristallin (cf microscopie) et, par conséquent, sur les propriétés mécaniques

du matériau. Dans la littérature, il existe des contradictions : certains auteurs voient G' augmenter quand la vitesse de cristallisation diminue [13]. L'explication viendrait du fait que plus les cristaux sont gros, plus on forme un gel fort. Dans notre cas, nous observons aussi cette augmentation de G' avec la vitesse entre 10°C/min et 0,5°C/min. A 10°C/min les cristaux sont trop petits pour former un réseau assez rigide. Cependant lorsqu'on diminue la température à 0,1°C/min, les cristaux sont beaucoup plus gros mais G' diminue. Les clichés de microscopie montre que l'organisation du réseau n'est pas la même ce qui pourrait expliquer cette diminution du module élastique. Si on fait une analogie avec les systèmes colloïdaux, les petits cristaux ont un rapport surface à volume plus élevé. De ce fait, ils possèdent plus de surface de contact permettant de faire des liens entre eux. La formation d'un plus grand nombre de liens entre les cristaux entraînerait une augmentation du module G' .

Il y a donc une forte influence de la taille et de la quantité des cristaux. La taille peut être modulée en faisant varier la vitesse de cristallisation, permettant ainsi de modifier les propriétés élastiques des matériaux à composition constante. Nous avons montré que les cristaux qui se forment correspondent à la quantité de C_{22} introduite au départ.

Maintenant que nous avons caractérisé nos mélanges binaires, nous pouvons envisager de les disperser dans des gouttes (émulsification) et étudier l'influence de la taille et de la quantité de cristaux sur les propriétés des émulsions.

II.4.2. Émulsification

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des émulsions. Une des méthodes les plus couramment utilisées consiste à fournir de l'énergie mécanique à un mélange de deux fluides non miscibles pour former des gouttes de l'un dans l'autre. L'émulsification implique la création d'interfaces par le biais de deux mécanismes : la déformation des gouttes, suivie d'une fragmentation en gouttes plus petites. Différentes techniques d'émulsification existent [16] et forment un éventail utile pour la fabrication de systèmes variés. Elles permettent de répondre au cahier des charges fixé par l'expérimentateur (taille, distribution plus ou moins resserrée, etc...). Ces techniques d'émulsification peuvent se regrouper en fonction du régime d'écoulement imposé lors de la fragmentation. Seules les techniques employées pour cette étude sont présentées.

II.4.2.1. Régime turbulent

L'émulsion initiale est une émulsion grossière d'huile dans eau, très polydisperse. Le but est de diminuer la taille moyenne des gouttes et de resserrer leur distribution pour rendre l'émulsion plus monodisperse. Pour cela, on fragmente les gouttes d'huile à l'aide d'un mélangeur Rayneri Turbotest (VMI). Cet appareil est constitué de deux cylindres concentriques, un rotor (cylindres interne de 24 mm de diamètre interne) et un stator (cylindre externe de 25 mm de diamètre interne). L'entrefer qui sépare les deux cylindres mesure 1 mm. La circulation du fluide à l'intérieur de l'entrefer se fait grâce à la dentelure (de forme carrée) qui se trouve à l'extrémité des deux cylindres (figure 2.33).

La grande vitesse de rotation du rotor (entre 100 et 3300 tours par minute soit un taux de cisaillement variant entre 520 s^{-1} et 17200 s^{-1}) aspire l'émulsion, dans le sens axial, dans la tête de dispersion. L'émulsion est ensuite comprimée dans le sens radial à travers les fentes du système rotor/stator. Les gouttes sont fragmentées dans le gradient de vitesse régnant dans l'entrefer.

L'écoulement permet ainsi de fragmenter les gouttes. Vankova *et al* [17] explique qu'il existe deux régimes turbulents : inertiel et visqueux (figure 2.34). Dans le régime inertiel, les gouttes sont plus grosses que les « vortex » qui se créent à l'intérieur de l'entrefer tandis qu'elles sont plus petites qu'eux dans le régime turbulent visqueux.

En plus de la fragmentation des gouttes, des collisions très énergétiques provoquent des phénomènes de recombinaison (coalescence). Après quelques minutes, un régime stationnaire s'instaure où la distribution des tailles de gouttes résulte d'un couplage complexe entre la fragmentation et la recombinaison. Si on en revient aux différents régimes turbulents, le diamètre maximum que peuvent atteindre les gouttes dans le régime inertiel est déterminé par l'équilibre qui s'établit entre les fluctuations de la pression hydrodynamique de la phase continue (qui agissent sur la surface des gouttes et induisent la déformation) et la pression capillaire des gouttes (qui s'oppose à la déformation de ces dernières). Dans le régime visqueux, le diamètre maximum des gouttes est déterminé par l'équilibre entre l'action d'une contrainte visqueuse venant de la phase continue sur la surface des gouttes et la pression capillaire des gouttes.

La transition entre les deux régimes turbulents dépend de la taille λ_0 des plus petits vortex permettant la fragmentation, dans le flux turbulent. λ_0 est donné par la relation de Kolmogorov (2.31) [17, 18] :

$$\lambda_0 \approx \varepsilon^{-1/4} \eta_C^{3/4} \rho_C^{-3/4} \quad (2.31)$$

où η_c est la viscosité, ρ_c est la masse volumique de la phase continue et ϵ est le taux d'énergie dissipée par unité de masse de fluide (J/Kg.s), qui caractérise les conditions hydrodynamiques durant l'émulsification.

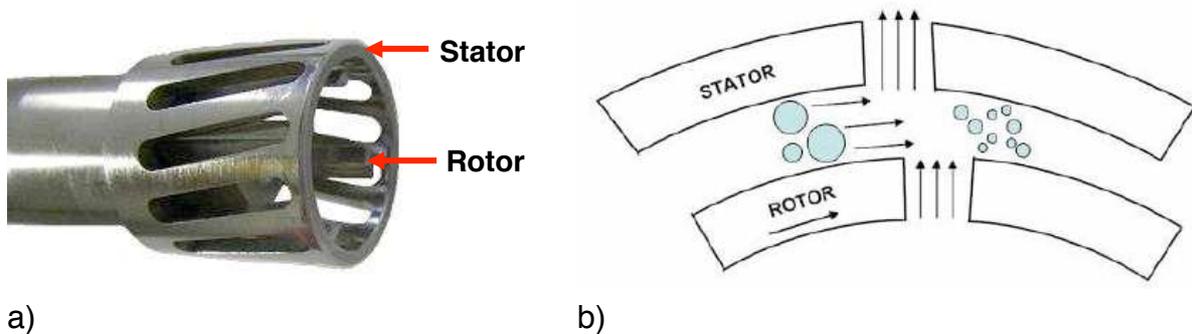


Fig 2.33 – a) axe utilisé pour le Rayneri Turbotest constitué d'un rotor et d'un stator ; b) principe de dispersion des gouttes

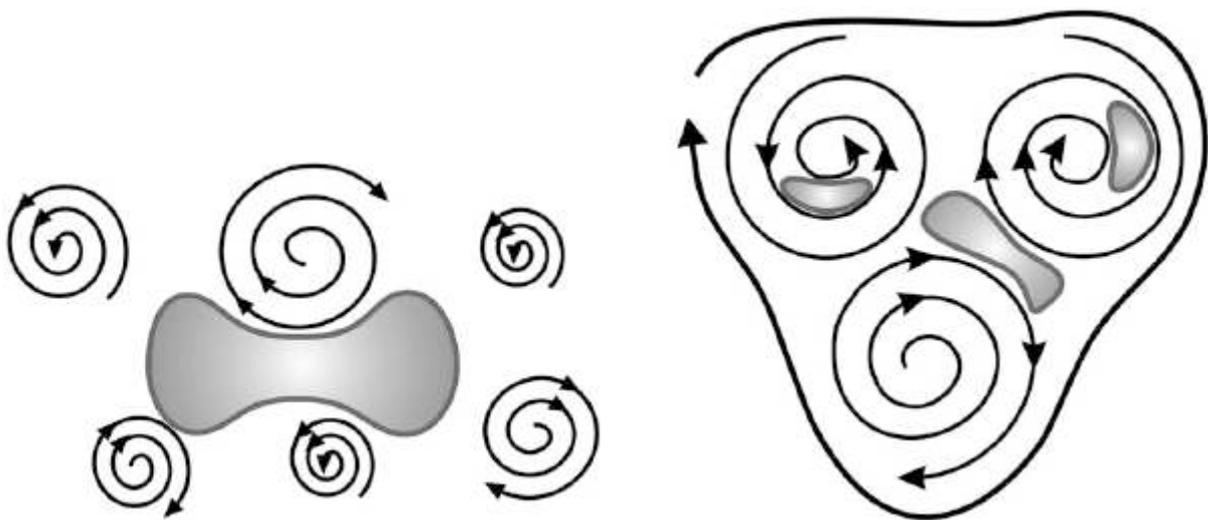


Fig 2.34 – schéma représentant les deux types de régimes turbulent : a) le régime turbulent inertiel où les gouttes sont plus grosses que les vortex ; b) le régime turbulent visqueux où les gouttes sont plus petites que les vortex. D'après [17].

La distribution de taille des gouttes est généralement plus large qu'en régime laminaire du fait des collisions entre gouttes. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons préféré fabriquer nos émulsions en régime laminaire à l'aide d'un émulsificateur Couette.

II.4.2.2. Régime laminaire

En régime laminaire, on considère que le déplacement se fait par couches qui ne se mélangent pas. Fabriquer une émulsion dans ce régime nécessite que la phase continue soit suffisamment visqueuse. L'application d'un cisaillement contrôlé permet l'obtention de systèmes relativement monodisperses [19].

La pression à l'intérieur d'une goutte de rayon R et de viscosité η_d peut se décomposer en deux termes :

$$P_I = P_0 + P_L \quad (2.32)$$

où P_0 est la pression à l'extérieur de la goutte et P_L la pression de Laplace de la goutte. La pression de Laplace gouverne la déformabilité de cette dernière : plus la pression de Laplace est élevée, moins la goutte sera déformable. Elle s'exprime en fonction de la tension interfaciale entre les deux liquides γ_{int} et du rayon de la goutte :

$$P_L = \frac{2\gamma_{\text{int}}}{R} \quad (2.33)$$

La déformation et la fragmentation de la goutte vont dépendre de deux paramètres adimensionnels : le rapport des viscosités des deux fluides $p = \frac{\eta_{\text{dispersée}}}{\eta_{\text{continue}}}$, et

le nombre capillaire, qui est le rapport entre la contrainte de cisaillement $\tau = \eta_C \dot{\gamma}$ et la demi-pression de Laplace :

$$C_a = \frac{2\tau}{P_L} = \frac{\eta_C \dot{\gamma} R}{\gamma_{\text{int}}} \quad (2.34)$$

Le nombre capillaire traduit donc la compétition qui existe entre le cisaillement qui tend à déformer la goutte et la pression de Laplace qui tend à maintenir la forme sphérique de la goutte. En régime d'écoulement laminaire quasi-statique, la fragmentation de la goutte a lieu lorsque le nombre capillaire C_a dépasse une valeur critique C_a^{crit} [19, 20]. On peut alors déterminer le plus faible rayon accessible :

$$R \geq C_a^{\text{critique}} = \frac{\gamma_{\text{int}}}{\eta_C \dot{\gamma}} \quad (2.35)$$

C_a^{crit} est un coefficient qui dépend à la fois du ratio p et du type d'écoulement mis en œuvre (élongationnel, cisaillement pur ou combinaison des deux). En régime non quasi-statique, il existe aussi un nombre capillaire critique au-dessus duquel a lieu la fragmentation. Ce nombre capillaire critique dépend peu du rapport des viscosités $\frac{\eta_D}{\eta_C}$ [19, 20].

Pour obtenir une émulsion monodisperse à partir d'une émulsion polydisperse, la condition sur C_a doit être respectée, mais il faut aussi que $0,01 \leq p \leq 0,3$. Pour que cette condition soit respectée, soit on rajoute un agent épaississant dans la phase continue soit on concentre les gouttes à des fractions supérieures ou égales à 70% afin de tirer profit de la viscosité moyenne élevée de l'émulsion. Tout se passe alors comme si les gouttes se trouvaient dans un milieu effectif de viscosité η_e supérieure à la viscosité de la phase continue η_c .

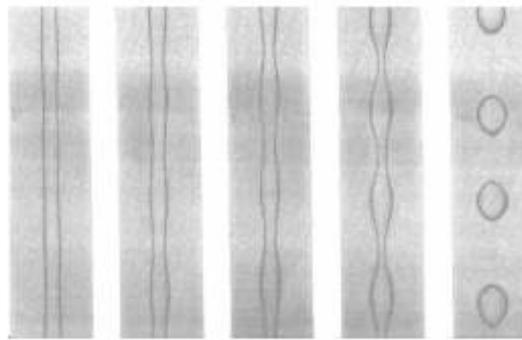


Fig 2.35 – instabilité de Rayleigh à l'origine de la fragmentation d'une goutte isolée.

En régime non quasi-statique, si le rapport p est compris entre 0,01 et 0,3, le mécanisme de fragmentation est une instabilité capillaire dite « instabilité de Rayleigh » et l'émulsion ainsi obtenue est assez monodisperse (indice de polydispersité $\leq 20\%$) [20, 21].

Lorsque $C_a > C_a^{crit}$, les gouttes s'allongent progressivement jusqu'à ce que leur longueur relative L/R_0 (R_0 est le rayon initiale du filament) atteigne une valeur critique $(L/R_0)_{crit}$. Une fois cette valeur atteinte, la goutte se casse en plusieurs gouttelettes.

L'instabilité de Rayleigh résulte du fait que la surface totale des gouttes issues de la fragmentation est inférieure à celle du cylindre étiré. Cette instabilité tend à minimiser l'énergie de surface de la goutte déformée et allongée en un long cylindre. Des distorsions se créent à la surface du cylindre et, à une longueur d'onde bien définie, ces ondulations entraînent la fragmentation en petites gouttes (figure 2.35).

L'instabilité de Rayleigh sous écoulement est particulièrement efficace pour produire des émulsions monodisperses avec des cinétiques rapides (de l'ordre de la seconde). Dans la suite, nous nous placerons dans des conditions pour lesquelles cette instabilité est opérante.

II.4.2.3. Préparation d'une émulsion de type huile-dans-eau

L'émulsificateur de type Couette (Ademtech S.A.) permet de se placer dans les conditions propices à la fabrication d'émulsions de type huile-dans-eau quasi monodisperse. L'appareil est schématisé en figure 2.36. Il est constitué de deux cylindres coaxiaux et d'un système d'injection. Le cylindre externe reste fixe (stator) tandis que le cylindre interne tourne (rotor), entraîné par un moteur, à une vitesse contrôlée ω (gamme de vitesse comprise entre 0 et 680 tours/min). L'entrefer entre les deux cylindres peut être de 100 ou de 200 μm (changement de stator).

Une pré-émulsion faite à la main est introduite dans la chambre d'injection. Elle est assez polydisperse et, généralement, de fraction volumique élevée, pour que la condition sur le rapport des viscosités p soit respectée. Le gradient de cisaillement imposé à l'émulsion est déterminé par la vitesse de rotation et la largeur de l'entrefer e :

$$\dot{\gamma} \cong \frac{\omega R_r}{e} = \frac{\omega R_r}{R_s - R_r} \quad (2.36)$$

où R_r est le rayon du rotor et R_s du stator. La largeur standard de l'entrefer de 100 μm permet d'imposer des gradients de cisaillement très élevés ($\dot{\gamma}_{\text{max}} \sim 14280 \text{ s}^{-1}$).

La vitesse d'injection est également contrôlée. Le temps de séjour de l'émulsion dans l'entrefer varie alors de 1 à 10 s. Ce laps de temps est suffisant pour que l'instabilité de Rayleigh se produise. Un collecteur est placé dans la partie supérieure de l'appareil pour récupérer l'émulsion cisailée.

La température des émulsions étudiées dans cette thèse doit être contrôlée. L'émulsificateur de type Couette est muni d'une enceinte thermostatée permettant de se placer à une température supérieure à la température ambiante grâce à une résistance chauffante. Le rotor est aussi thermostaté grâce à un système de circulation d'eau et d'une résistance installée dans le rotor.

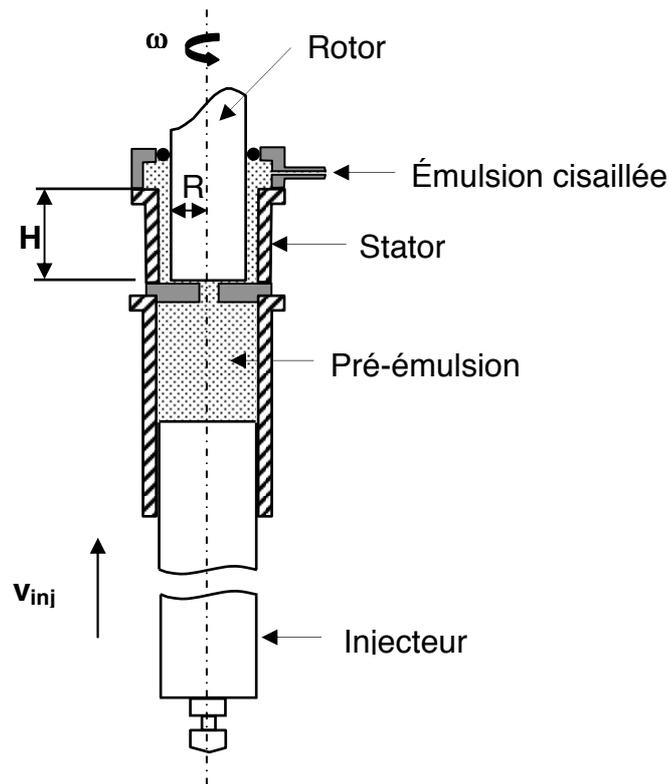


Fig 2.36 – Emulsificateur de type Couette

Bibliographie

- [1]. Robles L., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (1995).
- [2]. Robles L., Mondieig D., Haget Y., Cuevas-Diarte, M.A., *J. Chim. Phys.*, **95**, p. 92 – 111 (1998).
- [3]. Espeau P., Robles L., Mondieig D., Haget Y., Cuevas-Diarte, M.A., Haj Oonk, *J. Chim. Phys.*, **93**, p. 1217 – 1238 (1996).
- [4]. Kai Jiang, Yunlan Su, Baoquan Xie, Shichun Jiang, Ying Zhao, Dujin Wang, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16485 (2008).
- [5]. Boode K., Walstra P., *Colloids and Surfaces A*, 81, p. 121 (1993).

-
- [6]. Boode K., Walstra P., De Groot-Mostert A., *Colloids and Surfaces A*, **81**, p. 139 (1993).
- [7]. Vanapalli S.A., Palanuwech J., Coupland J.N., *Colloids and Surfaces A*, **204**, p. 227 – 237 (2002).
- [8]. Rousseau D., *Food Research International*, **33**, p. 3 (2000).
- [9]. Thivilliers F., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2007).
- [10]. Thivilliers F., Drelon N., Schmitt V., Leal Calderon F., *Europhys. Lett.*, **76** (2), p. 332 – 338 (2006).
- [11]. Drelon N., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- [12]. Wiking L., De Graef V., Rasmussen M., Dewettinck K., *International Dairy Journal*, **19**, p. 424 – 430 (2009).
- [13]. Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.-B., Sastry A.M., Fogler H.S., *Chemical Engineering Science*, **60**, p. 3587 – 3598 (2005).
- [14]. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G., *Fuel*, **82**, p. 127 – 135 (2003).
- [15]. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G., *Fuel*, **83**, p. 1591 – 1605 (2004).
- [16]. Leal Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science*, chap 1 (Springer, N.Y., 2007), 2^{nde} edition.
- [17]. Vankova N., Tcholakova S., Denkov N., Ivanov I.B., Vulchev V.D., Danner T., *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, p. 363-380 (2007).
- [18]. Kolmogorov A.N., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, URSS, **66**, p. 825 (1949).
- [19]. Mabile C., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2000).
- [20]. Mabile C., Leal Calderon F., Bibette J., Schmitt V., *Europhys. Lett.*, **61**, p. 708 (2003).

[21]. Mason T., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, p. 3481 (1996).

Chapitre III

Gélification

Dans une émulsion de type huile-dans-eau, la cristallisation totale ou partielle de la phase huileuse dispersée entraîne une modification de la surface des gouttes initialement sphériques : les cristaux présents dans les gouttes déforment l'interface qui devient rugueuse et froissée.

Ces irrégularités de surface peuvent entraîner la gélification des émulsions selon deux mécanismes [1]. La gélification peut en effet être provoquée par les phénomènes de coalescence partielle ou de jamming (CH I.3). Dans le premier cas, les cristaux, localisés à l'interface et protubérant dans la phase aqueuse, peuvent percer le film interfacial qui sépare deux gouttes adjacentes, entraînant la formation d'un pont huileux irréversible entre elles. La présence de solide empêche alors la relaxation de forme du doublet de gouttes, et c'est pourquoi la coalescence est dite « partielle ». Dans le second cas, la rugosité de surface des gouttes entraîne un blocage du système, sans rupture du film interfacial.

Cette phénoménologie a été étudiée principalement à partir de systèmes mettant en œuvre des composés complexes comme la matière grasse laitière [2]. Nous avons donc entrepris de reproduire cette phénoménologie avec des systèmes à nombre minimal de constituants chimiques, dont nous exposerons la composition et la formulation dans un premier temps. Il est important de comprendre ensuite le comportement de ces systèmes au repos. Nous exposerons donc, dans un deuxième temps, les mécanismes à l'origine de la gélification de ces émulsions et les paramètres qui ont une influence sur ces mécanismes. Puis nous étudierons, dans un troisième temps, l'évolution de la structure des gels au repos lorsque certains paramètres sont modifiés.

III.1. Préparation des émulsions

Les systèmes que nous étudions sont des émulsions du type « huile dans eau » dont la fraction massique en phase dispersée Φ_d est de 45%. La phase continue contient 5% en masse de Tween20®, 2% en masse d'alginate et 0,3% en masse d'un anti-bactérien, l'azide (NaN_3).

III.1.1. Un exemple de mise au point de protocole : émulsion de C_{16} (hexadécane) dans de l'eau

Travailler avec du C_{16} permet de mettre en place un protocole en restant à température ambiante (son point de fusion étant à 18°C) et sans utiliser des alcanes plus longs, qui sont plus coûteux.

Dans un premier temps, une émulsion grossière, appelée « prémix », est préparée manuellement en incorporant, dans un mélange eau/Tween20® (5%*m*), l'huile de manière progressive, tout en agitant avec une spatule. La fraction massique en huile est alors de 80%. Ce prémix est ensuite cisailé au Rayneri (pour des vitesses de cisaillement faibles [100-3000 tr/min]) ou à l'ultraTurrax (pour des vitesses plus élevées [8000-24000 tr/min]). Ces appareils appelés Rayneri et Ultraturax sont des homogénéiseurs reposant sur un cisaillement en régime turbulent et non laminaire (cf CH II.4.2). Les distributions de taille sont relativement larges et la taille des gouttes est contrôlée a posteriori par granulométrie.

La figure 3.1 montre l'évolution de la taille moyenne en fonction de la vitesse de cisaillement. Cette évolution montre 2 régimes : la distribution de la taille des gouttes diminue rapidement jusqu'à 10 μm pour des vitesses inférieures à 5000 tr/min. Au-delà, la taille diminue très peu. Ce résultat est très classique et similaire à une étude menée par C. Mabile [3]. Elle observe aussi une diminution non linéaire de la taille des gouttes en fonction du gradient de cisaillement. Par un cisaillement contrôlé d'une émulsion polydisperse en milieu confiné, il est donc possible d'obtenir une émulsion calibrée dont la taille moyenne dépend de la composition de l'émulsion et du taux de cisaillement appliqué.

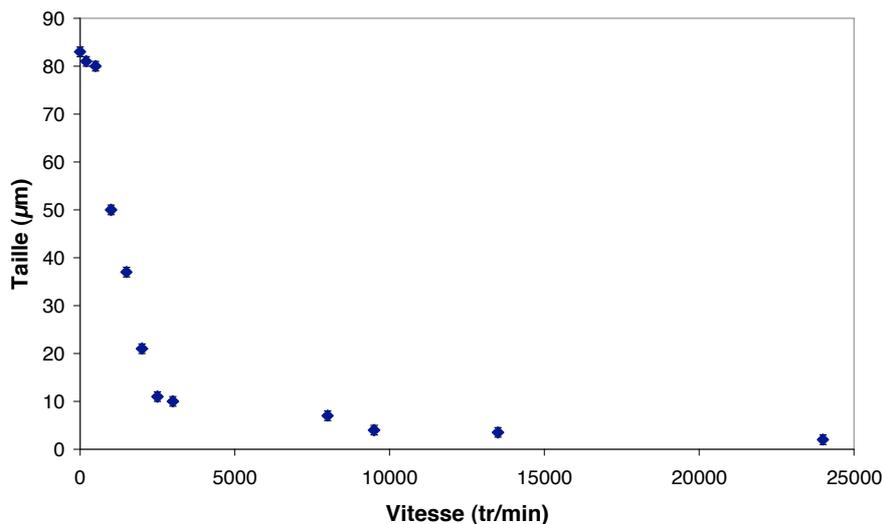


Fig 3.1 - Evolution de la taille moyenne des gouttes de C_{16} en fonction de la vitesse de cisaillement. L'erreur est estimée à $\pm 1 \mu\text{m}$.

La polydispersité des émulsions est de l'ordre de 30% à 40%, et nous considérerons qu'elles sont suffisamment monodisperses pour nos études.

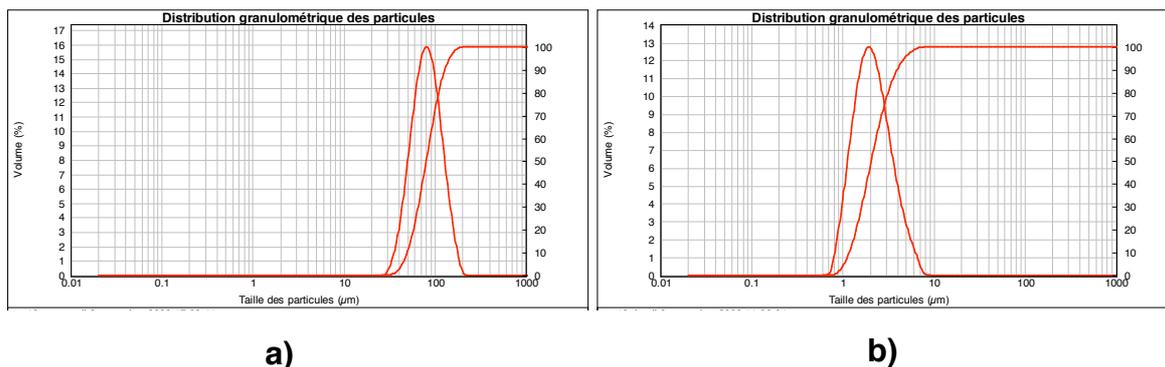


Fig 3.2 - Distribution de taille d'émulsions de C_{16} à différentes vitesses de cisaillement a) 500 tr/min ; b) 24000 tr/min

Une fois la taille voulue obtenue, l'émulsion est diluée dans une solution eau/Tween20® (5%*m*)/alginate (2%*m*) jusqu'à la fraction massique en phase dispersée $\Phi_d = 45\%$.

L'alginate, en tant qu'épaississant, augmente la viscosité de la phase continue et permet ainsi de ralentir le crémage des émulsions. Le fait de diluer l'émulsion concentrée à 80%*m* dans la solution contenant l'alginate ne modifie pas de manière significative la distribution de taille (figure 3.3).

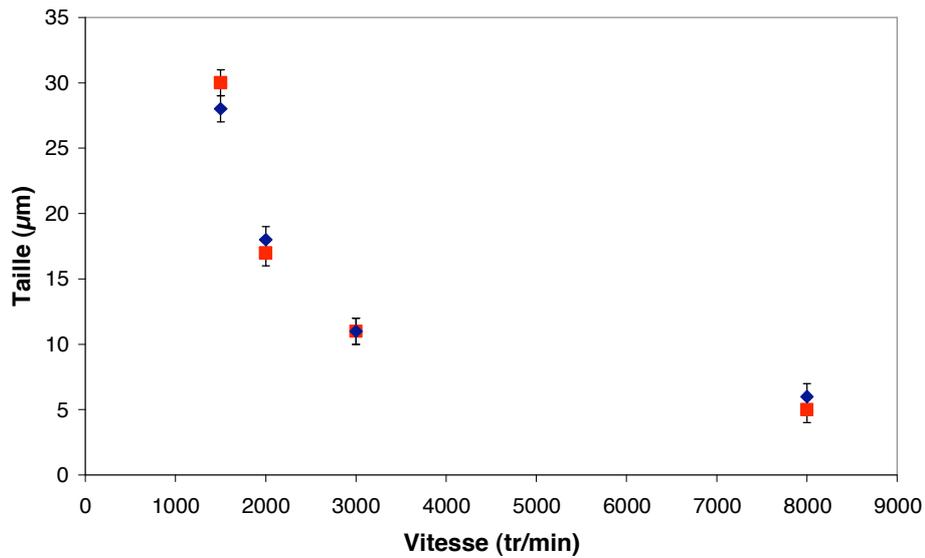


Fig 3.3 - Evolution de la taille moyenne des gouttes de C_{16} en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction massique en phase dispersée : ■ $\varphi_d = 80\%$; ◆ $\varphi_d = 45\%$. L'erreur est estimée à $\pm 1\mu\text{m}$.

Pour obtenir des gouttes plus petites, le prémix a été préparé directement dans une solution eau / Tween20® (5% m) / alginate (2% m) à des vitesses de cisaillement plus faibles (figure 3.4).

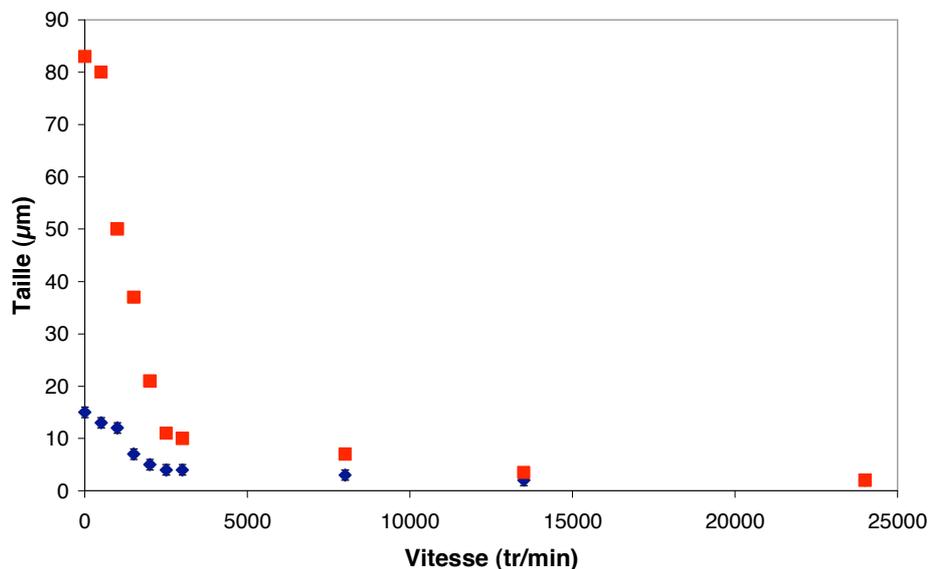


Fig 3.4 - Evolution de la taille moyenne des gouttes en fonction de la vitesse de cisaillement et de la phase continue du prémix, pour des émulsions de C_{16} à 80% massique en phase dispersée. ■ sans alginate ; ◆ avec alginate. L'erreur est estimée à $\pm 1\mu\text{m}$.

Pour fabriquer nos systèmes, nous avons préféré utiliser un émulsificateur thermostaté de type Couette, qui met en jeu un écoulement laminaire et permet d'obtenir une meilleure monodispersité que les homogénéiseurs Rayneri et Ultraturrax. Nous allons désormais décrire le protocole de formulation mis au point pour le système majoritairement étudié dans cette thèse.

III.1.2. Formulation précise du système étudié dans cette thèse

La phase dispersée des émulsions étudiées est un mélange binaire de dodécane (noté C_{12}) et de docosane (noté C_{22}). Le point de fusion du C_{22} étant supérieur à 40°C , les émulsions sont formulées à chaud. On ajoute un colorant rouge liposoluble, le RedOil EGN (Aldrich CAS - 4477-79-6) dans l'huile afin d'augmenter le contraste visuel pour les observations macroscopiques des échantillons.

La concentration d'alginate dans la phase continue du prémix est modifiée en fonction de la taille de goutte que l'on veut obtenir.

Le prémix est ensuite placé dans la seringue d'injection de l'émulsificateur Couette. L'ensemble de l'appareillage est thermostaté à 45°C . L'entrefer et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de l'émulsificateur Couette sont modifiés en fonction de la taille de gouttes voulue. On répertorie dans le tableau 3.1 les paramètres fixés pour obtenir les tailles de gouttes voulues.

Taille moyenne des gouttes Les # étapes	$4\mu\text{m}$	$11\mu\text{m}$	$23\mu\text{m}$
Phase continue du prémix ($\Phi_{\text{dispersée}} = 70\% \text{m}$)	Eau Tween20® (5% m) Alginate (2% m) Azide (0,3% m)	Eau Tween20® (5% m) Alginate (1% m) Azide (0,3% m)	Eau Tween20® (5% m) Azide (0,3% m)
Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	14 164	2083	14 164
Phase de dilution pour que $\Phi_d = 45\% \text{m}$	Eau Tween20® (5% m) Alginate (2% m) Azide (0,3% m)	Eau Tween20® (5% m) Alginate (2,54% m) Azide (0,3% m)	Eau Tween20® (5% m) alginate (3,1% m) Azide (0,3% m)
Entrefer (μm)	100	200	100

Tableau 3.1 – Paramètres pour la fabrication des émulsions de tailles différentes

Pour une taille de goutte donnée, le protocole d'émulsification est le même quelles que soient les proportions des deux alcanes. Les émulsions ainsi obtenues ont donc toutes la même composition (mis à part la composition de la phase dispersée), et ne diffèrent que par la taille des gouttes.

Les échantillons sont stockés dans une étuve à 45°C afin d'éviter la cristallisation de l'alcane à haut point de fusion dans les gouttes, ce qui aurait pour conséquence la déstabilisation de l'émulsion par gélification du système.

III.2. Mécanismes de gélification

Lorsque les émulsions du mélange binaire d'alcanes C_{12} - C_{22} sont refroidies, la cristallisation d'une partie de l'huile (le C_{22}) entraîne la gélification du système. Dans le premier chapitre (CH I.3), nous avons décrit deux mécanismes de gélification :

- i) Le *jamming*, phénomène de blocage du système dû au manque de volume libre et à la rugosité de surface des gouttes
- ii) La *coalescence partielle*, ou connexion entre les gouttes, entraînée par les cristaux qui pointent à la surface des gouttes et percent l'interface des gouttes voisines. La relaxation de forme est bloquée grâce au réseau que ces cristaux forment à l'intérieur des gouttes.

Dans un premier temps, nous allons identifier les mécanismes responsables de la gélification.

III.2.1. Observations macroscopiques des gels

III.2.1.1. Protocole expérimental

Des émulsions de différentes compositions en mélange d'huile C_{12}/C_{22} et de trois tailles moyennes différentes sont placées dans la glace. Elles y reposent pendant plusieurs heures pour assurer la cristallisation du C_{22} et diminuer la probabilité de gouttes contenant du liquide surfondu. Les échantillons sont ensuite sortis de la glace pour regarder s'ils coulent sous leur propre poids afin de déterminer si on peut les considérer comme des gels ou pas. Les échantillons sont ensuite réchauffés à 50°C de façon à ce que toute l'huile soit liquide et que la

relaxation de forme ait lieu, afin d'identifier le mécanisme de gélification. Il est en effet possible, à ce stade, de distinguer les deux mécanismes d'après les critères suivants :

L'observation d'une seule phase, qui est une émulsion de même taille que l'émulsion initiale, est la preuve que la gélification a été engendrée par du *jamming*. En effet, si la taille des gouttes est identique à celle de l'émulsion initiale, cela prouve que, lors de l'étape de fusion des cristaux, chaque goutte a gardé son individualité. La topologie du système initial n'a donc pas été modifiée au cours de la gélification, ce qui est caractéristique du mécanisme de jamming.

A contrario, l'observation d'une séparation de phases, entre une phase aqueuse (ou émulsion résiduelle) et une phase huileuse, est la signature d'une gélification par coalescence partielle. En réchauffant, on a fait fondre le réseau cristallin qui empêchait la relaxation de forme. Une fois les cristaux fondus, la coalescence est totale et la ségrégation des deux phases est inévitable.

III.2.1.2. Observation macroscopique

Suivant la taille et la composition en alcanes de la phase dispersée, nous pouvons distinguer différentes zones (figure 3.5) :

a. Taille de Gouttes de 4 μm .

A très faible taux de solide ($\leq 10\%$ de fraction massique en C_{22}), les émulsions ne gélifient pas.

Aux taux intermédiaires de solide (20% à 70% en masse de C_{22}), un gel est formé mais, si on le chauffe, on n'observe qu'une seule phase. La présence d'une seule phase suggère que la gélification a été induite par un phénomène de jamming. La mesure de la distribution de taille par granulométrie (figure 3.6) montre qu'elle n'évolue pas après le traitement thermique : elle reste autour de 4 μm . La phase unique que l'on observe correspond donc bien à une gélification du système par jamming.

Aux fortes compositions en huile dans les gouttes, une séparation de phase est observée après réchauffement. Cette dernière se fait entre de l'huile et une émulsion résiduelle à 4 μm .

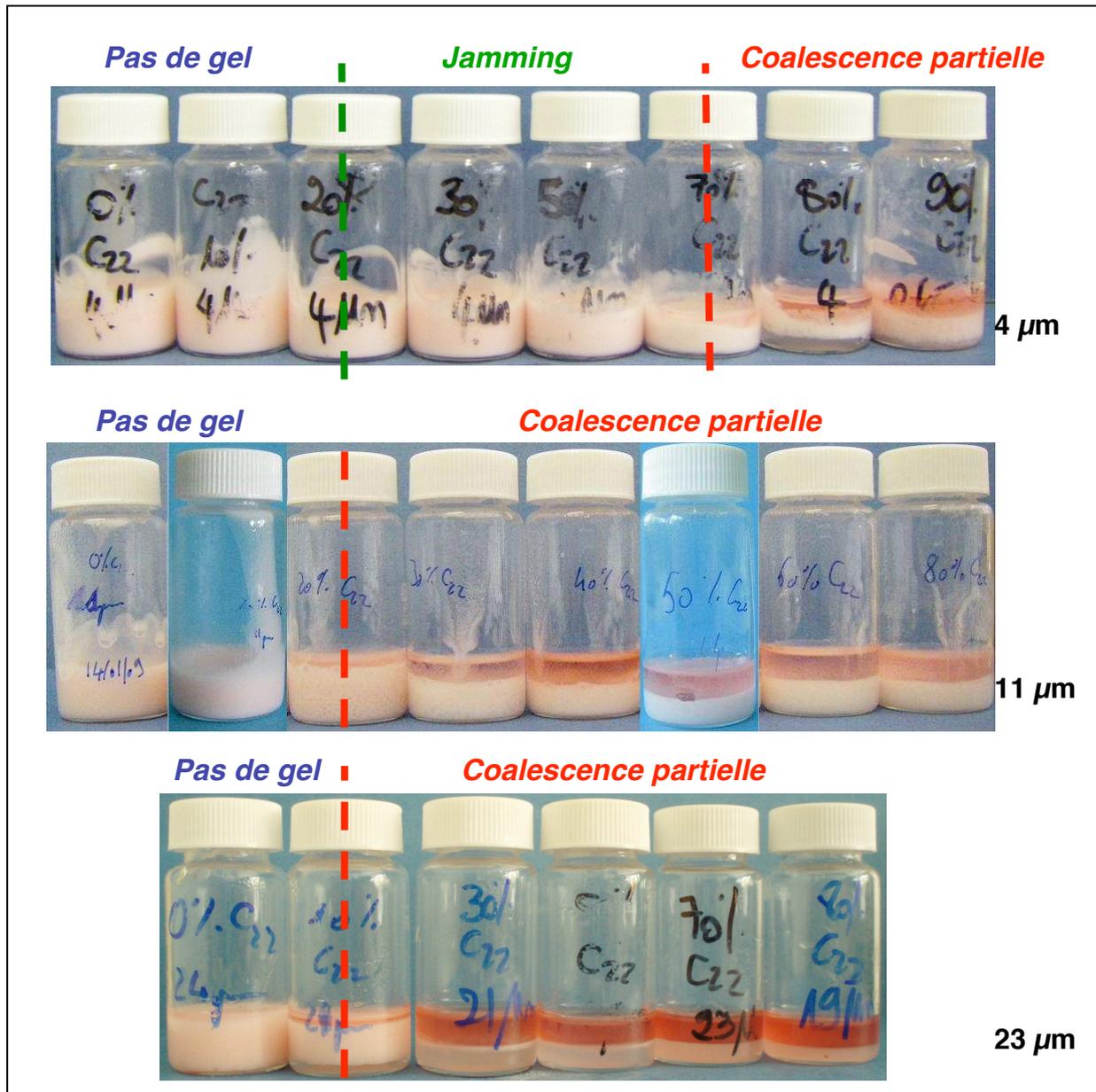


Fig 3.5 – Emulsions de mélanges binaires C_{12}/C_{22} à différentes compositions en huile et différentes tailles de gouttes, placées à 0°C pendant 4h puis chauffées à 50°C

b. Comparaison des différentes tailles de gouttes.

Comme pour les émulsions à 4 μm , il existe, pour les tailles de gouttes supérieures, un domaine de composition où le système ne gélifie pas. Ce domaine concerne les faibles taux de solide et diminue lorsque la taille des gouttes augmente.

Le mécanisme de gélification impliqué pour des taux de solide intermédiaires évolue avec la taille des gouttes. Pour les tailles intermédiaires (11 μm), un gel est formé et lorsqu'on chauffe, il apparaît une émulsion résiduelle et une phase huile. Le

volume relatif de la phase huile augmente lorsque la composition de l'huile passe de 20% C_{22} à 40% C_{22} . Au-dessus de cette dernière composition, la proportion entre les deux phases n'évolue plus. Il semble donc que le mécanisme de gélification mis en cause ici soit la coalescence partielle. Cependant, il est nécessaire de caractériser l'émulsion résiduelle afin d'obtenir des informations sur la taille des gouttes qui la composent.

La zone correspondant à 20-30% en masse de C_{22} montre peu d'huile relarguée. On mesure la taille moyenne de l'émulsion résiduelle (figure 3.7). Il apparaît un déplacement du pic vers les plus faibles tailles ($5 \mu\text{m}$) et un épaulement aux grandes tailles. Il est possible que les gouttes de plus faibles tailles ne participent pas à la coalescence partielle, et soient donc les seules présentes après la trempe (en accord avec les observations des gouttes de $4 \mu\text{m}$).

Au contraire, l'épaulement s'explique par la participation des grosses gouttes à la coalescence partielle. La grande majorité de cette population a disparu, devenue trop grosse pour être mesurée en granulométrie (couche d'huile), et il ne reste que les gouttes de 20 à $100 \mu\text{m}$ sur le granulogramme.

La granulométrie de l'échantillon à 50% C_{22} confirme cette hypothèse : la figure 3.8 montre bien le même déplacement vers les faibles tailles, mais l'épaulement n'apparaît plus : beaucoup plus de grosses gouttes ont coalescé à chaud, et ne sont plus visibles en granulométrie, ce que confirme l'observation macroscopique.

Pour les grandes tailles ($23 \mu\text{m}$), un gel est formé et le fait de chauffer entraîne une séparation macroscopique du système en deux phases, une phase huileuse et une phase aqueuse très appauvrie en gouttes. Le phénomène mis en cause lors de la gélification des émulsions de $23 \mu\text{m}$ est donc la coalescence partielle, à la différence des plus petites tailles ($4 \mu\text{m}$). Aucune granulométrie n'a pu être faite pour les échantillons qui ont gélifié, car il n'y a que très peu d'émulsion résiduelle. La majorité des gouttes participe à la coalescence partielle. La granulométrie de l'émulsion initiale (figure 3.9) montre que la distribution de taille est resserrée et ne contient pas de très petites gouttes. Comme les grosses gouttes participent à la gélification par coalescence partielle, on peut en déduire que, lorsque l'on chauffe le gel pour faire fondre les cristaux, la phase aqueuse ne contient plus de gouttes mesurables par granulométrie. L'observation macroscopique montre bien une phase aqueuse faiblement troublée par la présence de gouttes.

Enfin, le mécanisme de gélification est le même pour toutes les tailles lorsque la composition de la phase dispersée est riche en solide. La séparation de phase observée après la fusion des cristaux implique que le phénomène à l'origine de la gélification est la coalescence partielle. Il est intéressant de noter que, plus on

augmente la taille des gouttes, plus l'émulsion résiduelle après fusion des cristaux est translucide, et est donc appauvrie en gouttes.

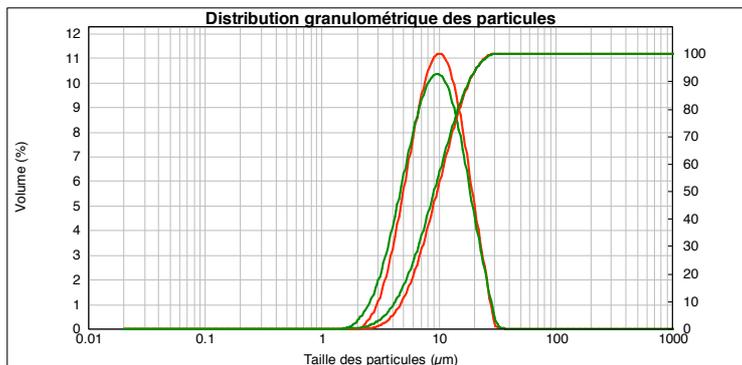


Fig 3.6 - Distribution de taille d'émulsions de C_{12} avant la trempe (vert) et après la trempe (rouge). La taille moyenne des gouttes de l'émulsion initiale est de $11 \mu\text{m}$.

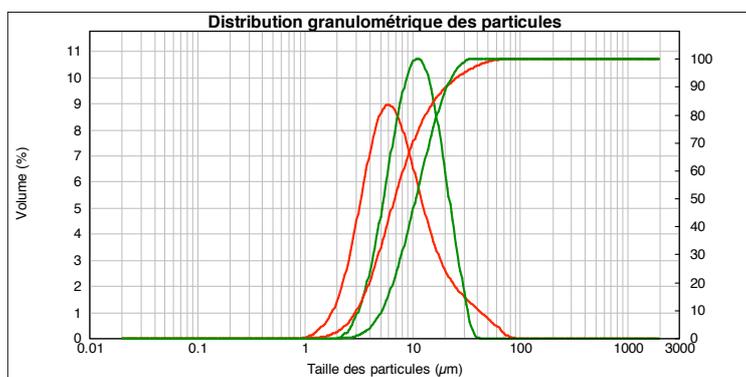


Fig 3.7 - Distribution de taille d'émulsions à 20% massique de C_{22} avant la trempe (vert) et après la trempe (rouge). La taille moyenne des gouttes de l'émulsion initiale est de $11 \mu\text{m}$.

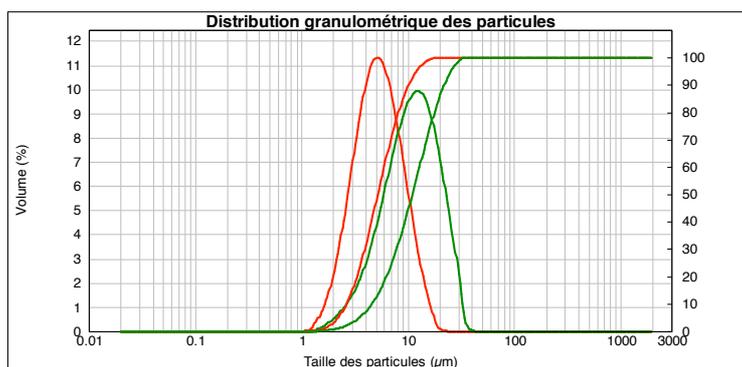


Fig 3.8 - Distribution de taille d'émulsions de 50% C_{22} avant la trempe (vert) et après la trempe (rouge). La taille moyenne des gouttes de l'émulsion initiale est de $11 \mu\text{m}$.

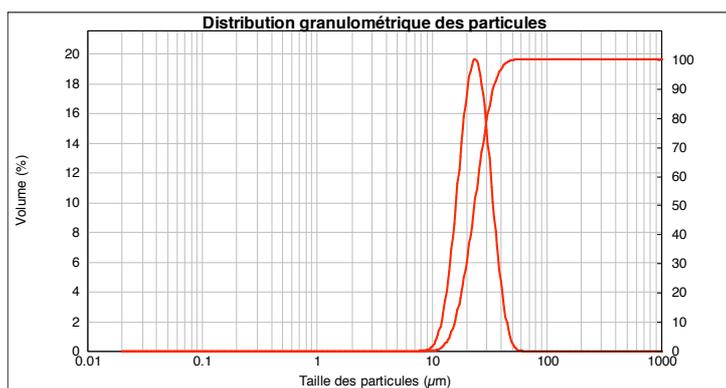


Fig 3.9 – Distribution de taille d'une émulsion à 40% massique en C_{22} . Les gouttes ont une taille moyenne de $23 \mu\text{m}$.

Afin de comprendre pourquoi les transitions entre les différents états et mécanismes de gélification dépendent de la taille des gouttes, nous cherchons à déterminer l'influence de la taille des gouttes sur les cristaux.

III.2.1.3. Etude Calorimétrique des émulsions (DSC)

Dans le chapitre II, nous avons étudié le comportement des binaires d'alcane, lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique (CH II.4). L'analyse calorimétrique a mis en évidence la présence d'une phase huile solide et d'une autre liquide correspondant respectivement à la proportion de C_{22} et de C_{12} . Nous nous intéressons maintenant au mélange d'alcane en émulsion.

Nous avons vu que l'émulsification entraînait un retard à la cristallisation (surfusion) (CH II.2). En effet, lorsqu'on fait subir aux émulsions une descente en température de 45°C jusqu'à 0°C , on constate que la surfusion augmente avec la diminution de la taille des gouttes, quelle que soit la vitesse de descente en température (tableau 3.1). Cet effet a été aussi observé sur des émulsions eau-dans-pétrole par Clause *et al.* [4,5], qui ont mis en place une méthode de granulométrie à partir de la DSC, appelée thermogranulométrie. Ils ont constaté que la polydispersité influençait la multiplicité des pics de cristallisation, et qu'en construisant une courbe de calibration en s'aidant de la microscopie, il était possible de revenir à la taille des gouttes par calorimétrie.

Nous avons aussi constaté que la composition de l'huile avait une influence sur la cristallisation. En effet, à taille de goutte égale, plus on diminue la quantité de solide dans les gouttes, plus le retard à la cristallisation augmente (tableau 3.1). Ce résultat était déjà observé pour les mélanges binaires d'alcane non émulsionnés (CH II.4) : moins il y a de C_{22} dans le mélange d'huiles, plus la température de la

première transition est basse. L'émulsification accentue ce phénomène par la surfusion qu'elle engendre.

Composition en huile	Taille des gouttes	T_c
20% de C_{22}	11 μm	$11,8 \pm 2^\circ\text{C}$
30% de C_{22}	4 μm	$5,6 \pm 1^\circ\text{C}$
30% de C_{22}	11 μm	$16,5 \pm 2^\circ\text{C}$
40% de C_{22}	11 μm	$20,5 \pm 1^\circ\text{C}$
50% de C_{22}	11 μm	$24,3 \pm 1^\circ\text{C}$
60% de C_{22}	11 μm	$27,8 \pm 1^\circ\text{C}$

Tableau 3.1 – Température de cristallisation pour des émulsions de tailles ou de compositions différentes.

Après avoir cristallisé, les émulsions subissent une augmentation de température de 0°C à 45°C à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La figure 3. 10 compare les températures de fusion des derniers cristaux T_{DC} du binaire d'alcane et de l'émulsion à 11 μm , pour différentes compositions en huile. On constate que les températures obtenues pour les émulsions sont du même ordre que celles des mélanges : c'est donc la même quantité d'huile qui cristallise, en volume et en émulsion. Ce résultat est valable quelle que soit la taille. En effet, pour une même composition (70% C_{12} - 30% C_{22}), on retrouve, à l'imprécision de mesure près, la même valeur pour T_{DC} ($T_{DC} = 27,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pour des gouttes de 11 μm et $T_{DC} = 27,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pour des gouttes de 4 μm).

III.2.1.4. Bilan : diagramme des mécanismes de gélification des émulsions en fonction de la taille des gouttes et de la composition en huile

Nous observons donc que, quelle que soit la taille des gouttes, il faut une quantité minimale d'huile cristallisée pour induire la gélification. Cette quantité est de l'ordre de 20%, et diminue un peu lorsque la taille des gouttes augmente. Lorsqu'on augmente la fraction cristallisée, la gélification se fait majoritairement par jamming, puis majoritairement par coalescence partielle. La taille des gouttes favorise l'un ou l'autre des deux mécanismes : des gouttes de faible diamètre ont tendance à gélifier par jamming, alors que des gouttes de plus gros diamètre se connectent préférentiellement par coalescence partielle. Ces résultats sont résumés sur le diagramme suivant (figure 3.11).

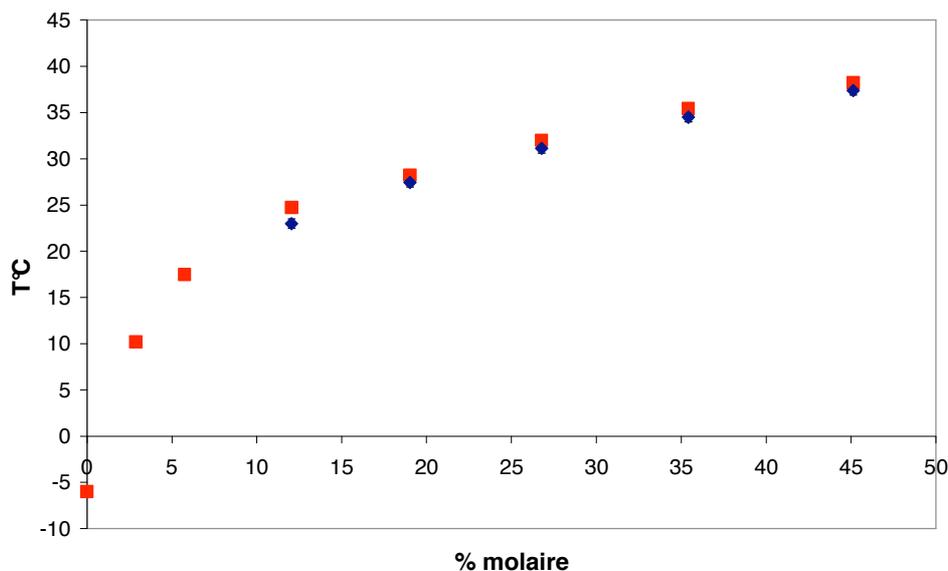


Fig 3.10 – Température de fusion des derniers cristaux T_{DC} pour différentes compositions de mélanges binaires d'alcane non émulsionnés (■) et en émulsion (◆) dont les gouttes sont centrées sur $11 \mu\text{m}$.

Les observations macroscopiques ne permettent pas de rendre totalement compte du rôle des cristaux dans le mécanisme de gélification. En effet, aucune information n'est obtenue quant à l'évolution de la taille et de la forme des cristaux. C'est pourquoi nous avons utilisé la microscopie, afin d'étudier l'influence de différents paramètres sur la taille et la forme des cristaux.

III.2.2. Etude du rôle des cristaux dans le processus de gélification par microscopie

On a vu dans la partie II.4. que le docosane (C_{22}) cristallisait sous forme de cristaux plaquettaires de taille supérieure à quelques dizaines de microns. Qu'en est-il lorsqu'il est en émulsion avec le dodécane (C_{12}) ? Quelle est l'influence de la proportion C_{12} - C_{22} et de la taille des gouttes ? Observe-t-on une influence de la rampe de descente en température sur la taille des cristaux ?

Des émulsions de différentes compositions sont diluées à 1% en masse dans une solution eau-Tween20® (5%). Elles sont refroidies à l'aide d'un système à effet Peltier (II.1) pour descendre lentement en température, ou dans de la glace pour descendre plus rapidement. Puis on observe les gouttes cristallisées au microscope

optique, en faisant varier différents paramètres tels que la composition de l'huile, la taille des gouttes, et la vitesse de refroidissement (figure 3.12).

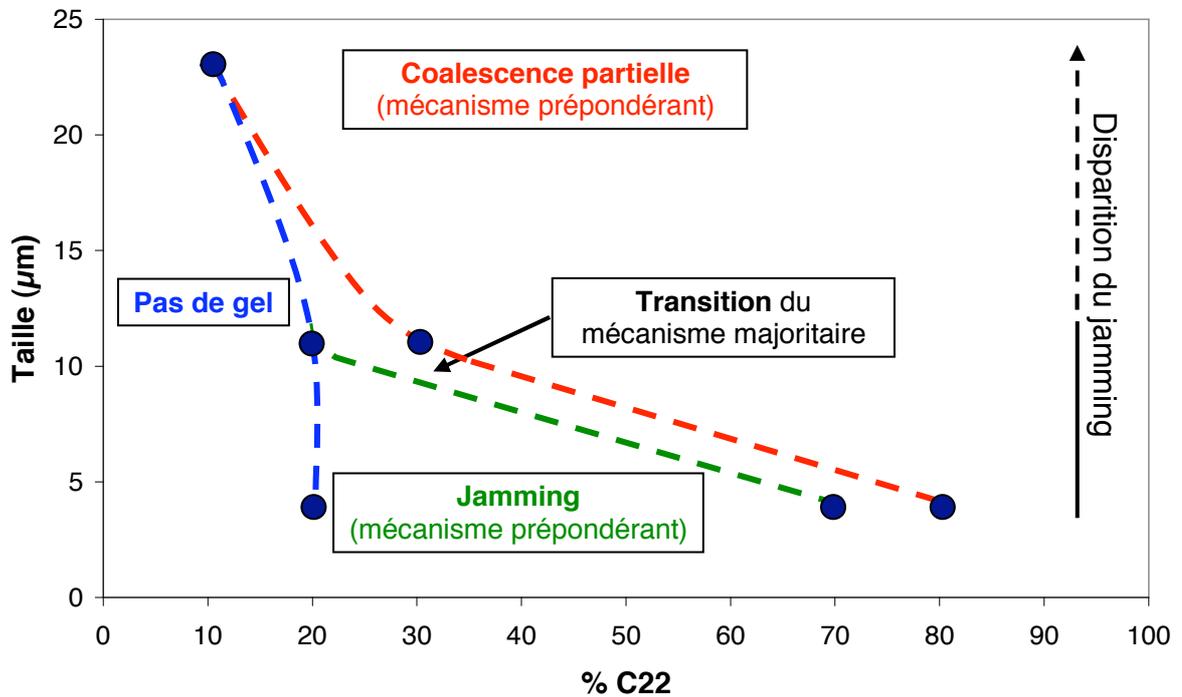


Fig 3.11 – Diagramme des mécanismes de gélification en fonction de la taille des gouttes et de la composition en huile. La flèche noire, à droite, indique la disparition progressive du jamming avec la taille dans la zone où prédomine la coalescence partielle.

III.2.2.1. Influence de la composition en huile

Les clichés (figure 3.12) peuvent être divisés en deux parties suivant la composition de la phase dispersée :

i) **20% C₂₂, 30% C₂₂** : on observe de gros cristaux plaquetaires à l'intérieur des gouttes. Ils se placent préférentiellement dans le plan équatorial et déforment la goutte avec peu de cristaux à la surface de la goutte.

ii) **40% C₂₂, 60% C₂₂** : on ne distingue plus vraiment les cristaux au même grossissement, ni avec un plus fort grossissement. Les cristaux semblent plus fins, plus en forme d'aiguille, et présentent en grand nombre de petites protubérances à la surface des gouttes.

Ainsi, plus le taux de solide est élevé, moins les cristaux ont de place pour croître dans la goutte, et, de ce fait, plus ils sont fins et petits.

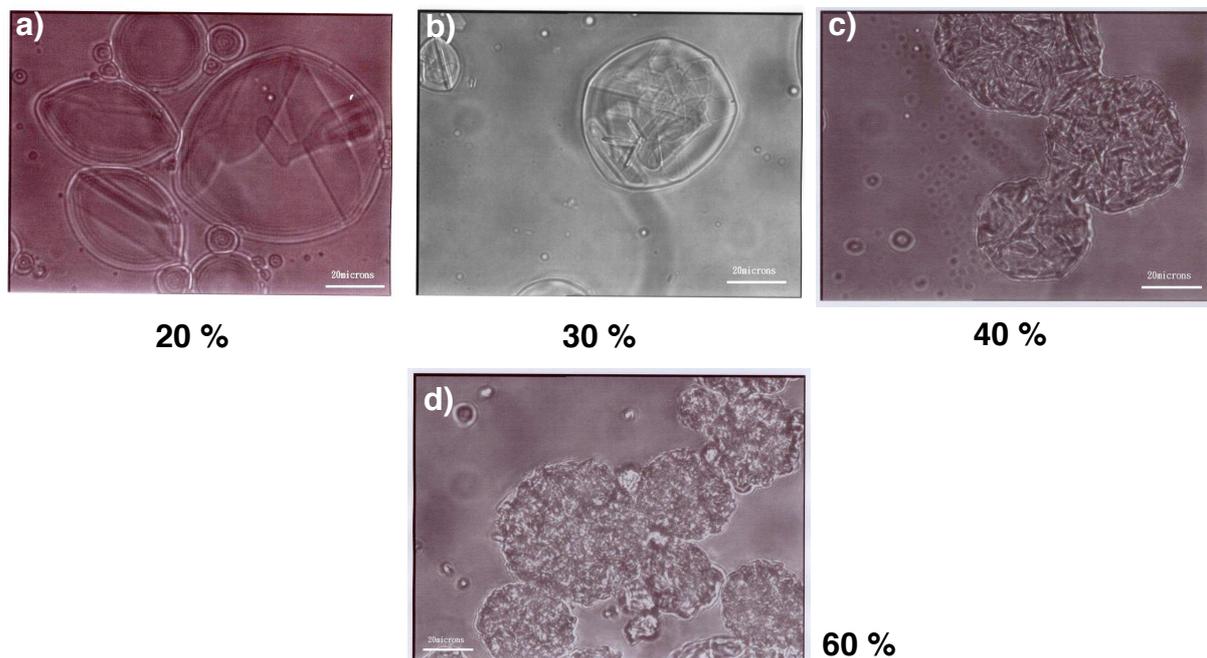


Fig 3.12 – Emulsions de taille moyenne $23 \mu\text{m}$ diluées à 1% massique en phase dispersée dans de l'eau et du Tween20® à 5%, à différentes compositions du mélange d'alcane C_{12} - C_{22} : a) 20% C_{22} b) 30% C_{22} c) 40% C_{22} d) 60% C_{22} . Les émulsions sont refroidies à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ par effet Peltier. La barre d'échelle mesure est de $20 \mu\text{m}$.

III.2.2.2. Influence de la taille des gouttes

La taille de la goutte influe sur la taille des cristaux. En effet, pour des gouttes de $4 \mu\text{m}$, la taille des cristaux s'adapte à la taille de la goutte. Ainsi, les cristaux ne font plus qu'en moyenne $5 \mu\text{m}$ et les gouttes ne semblent contenir qu'un seul cristal (en forme de « grain de café »). Pour des gouttes plus grosses, jusqu'à $40 \mu\text{m}$ de diamètre, la taille des cristaux varie entre $7 \pm 1 \mu\text{m}$ et le diamètre de la goutte. Au-delà, –les plus gros cristaux observés mesurent $40 \pm 2 \mu\text{m}$ au maximum (figure 3.13). La taille des cristaux que l'on observe en émulsion est inférieure à celle mesurée en volume. La contrainte physique imposée par la goutte influence la croissance des cristaux, ainsi que leur organisation. Ce comportement a déjà été étudié pour des émulsions de triglycérides [6] : une analyse par diffraction des rayons X a montré que, bien que la structure des cristaux soit la même en phase volumique et en émulsion, le réseau cristallin obtenu par refroidissement rapide en émulsion est plus désordonné.

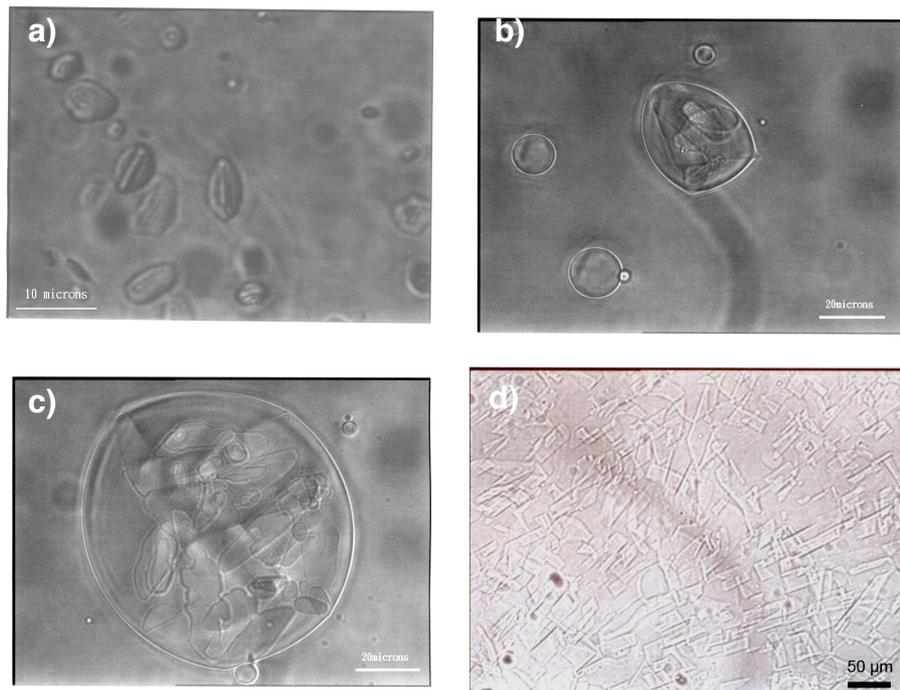


Fig 3.13 – Emulsions de taille moyenne de gouttes différentes refroidies jusqu'à 0°C à 0,5°C/min et diluées à 1%*m* en phase dispersée dans de l'eau et du Tween20® à 5%, à 30% de C₂₂. a) 4 μm ; b) ~ 35 μm c) 90 μm. Ces différentes émulsions sont comparées à la même composition en huile (30% de C₂₂) non émulsionnée (d). Barres d'échelle (a) 10 μm ; b) et c) 20 μm et d) 50 μm).

III.2.2.3. influence de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement joue un rôle crucial dans la taille des cristaux. Pour un même échantillon à 40% C₂₂ on constate qu'une descente à 0,1°C/min donne des cristaux plus larges que lorsqu'on descend rapidement en température (figure 3.14). On observe aussi très bien l'augmentation de la quantité de cristaux par rapport à 30% C₂₂ (figure 3.12 b) et les nombreuses protubérances.

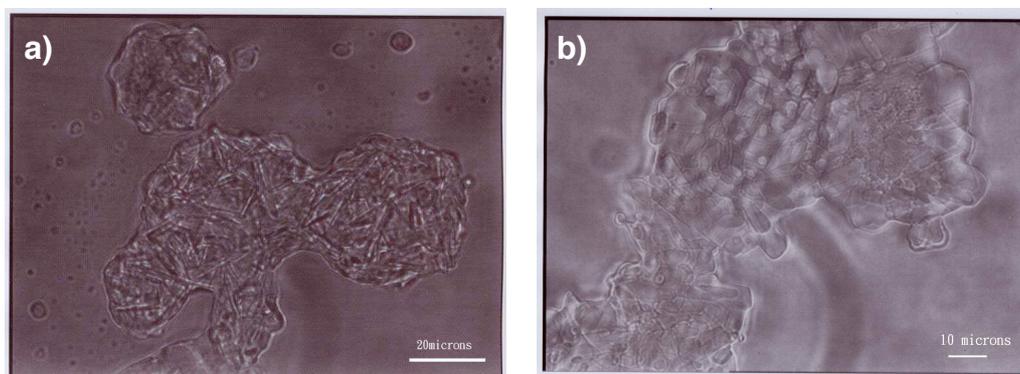


Fig 3.14 – Emulsions de taille moyenne 23 μm diluées à 1%*m* en phase dispersée, dans de l'eau et du Tween20® à 5%, à 40%*m* C₂₂. a) 0,5°C/min (barre d'échelle 20 μm) ; b) 0,1°C/m in (barre d'échelle 10 μm).

III.2.2.4. Bilan sur la taille des cristaux

A partir de tous ces clichés, nous avons pu constater l'influence de trois paramètres sur la taille des cristaux : le taux de solide dans les gouttes, la taille des gouttes, et la vitesse de descente en température. En les modifiant, il est alors possible de moduler la forme des cristaux, qui varie d'une forme plaquettaire à une forme en aiguille. On peut ainsi diminuer la taille des cristaux en augmentant le taux de solide ou bien augmenter leur taille en diminuant la vitesse de refroidissement. En dessous d'environ $40 \mu\text{m}$, la taille des gouttes impose une limite de taille aux cristaux, due à la contrainte imposée par la courbure de l'interface. Ainsi, la taille des cristaux diminue avec la taille des gouttes, et le nombre de cristaux diminue parallèlement (pour des gouttes de $4 \mu\text{m}$, il ne reste qu'un cristal, cf. figure 3.13 a).

Nous avons focalisé notre attention sur les cristaux à l'intérieur des gouttes, cependant, à cause de la présence de tensio-actif, des cristaux peuvent être présents dans la phase aqueuse. Cet effet s'appelle l'effet Lanza.

III.2.2.5. Effet Lanza

L'effet Lanza est connu dans l'industrie. C'est un procédé utilisé pour extraire une dispersion de cristaux lipidiques d'une phase huileuse en la mettant au contact d'une solution aqueuse de tensioactif et en centrifugeant. Cet effet a été utilisé par Lanza en 1905 pour extraire des cristaux de stéarine (triglycéride à haut point de fusion) d'une phase oléique (triglycéride à bas point de fusion) à l'aide de solutions aqueuses de tensioactifs [7].

Les gouttes des émulsions d'alcane dans l'eau étant stabilisées par un tensioactif, le Tween20®, on a ainsi pu constater, à l'intérieur de ces systèmes, la présence de cristaux dans la phase aqueuse par l'effet Lanza.

La figure 3.15 montre l'évolution au cours du temps d'une émulsion à 10%_m C₂₂ $11 \mu\text{m}$, qui ne gélifie pas mais qui contient tout de même des cristaux lorsqu'elle est refroidie. Elle est placée dans un réfrigérateur à 4°C pendant une semaine en vérifiant, tous les jours, que l'échantillon n'a pas crémé.

Après plusieurs heures à froid, des gros cristaux (plus gros que la taille moyenne des gouttes) sont apparus dans la phase continue aqueuse. Cependant, leur quantité reste négligeable. La surfusion, due au confinement, ralentit la cristallisation, et, de ce fait, on observe peu de cristaux en dehors des gouttes. Au bout de six jours, beaucoup de gouttes ont pu cristalliser et on observe, à plus fort

grossissement, les cristaux sortent des gouttes d'huile. On appelle ce phénomène « démouillage », car les cristaux lipidiques ne sont plus mouillés préférentiellement par l'huile liquide.

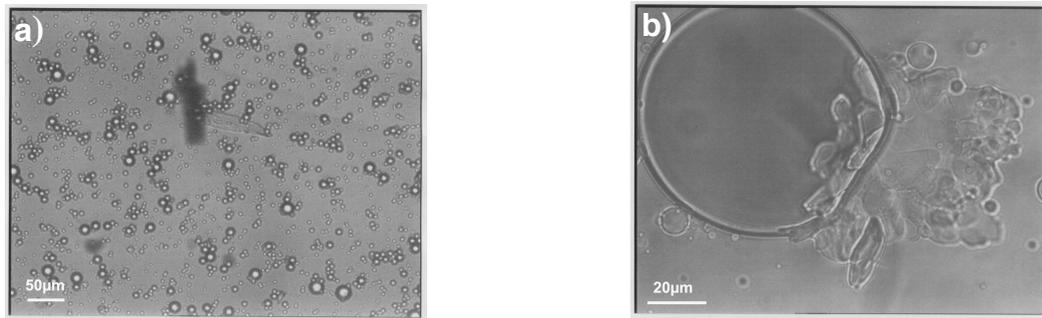


Fig 3.15 – Emulsions de taille moyenne $11\mu\text{m}$ diluées à froid à 1%*m* en phase dispersée dans de l'eau et du Tween20® à 5%, à 10%*m* C_{22} a) après 8h (barre d'échelle $50\mu\text{m}$) b) après 6 jours (barre d'échelle $20\mu\text{m}$).

Spicer *et al.* [8] ont observé deux sortes de démouillage des cristaux (figure 3.16) :

i) soit il y a expulsion d'un cristal isolé lors d'un démouillage rapide

ii) soit il y a création d'un enchaînement de cristaux comme une « trainée d'étoile filante » [8] lors d'un démouillage plus lent.

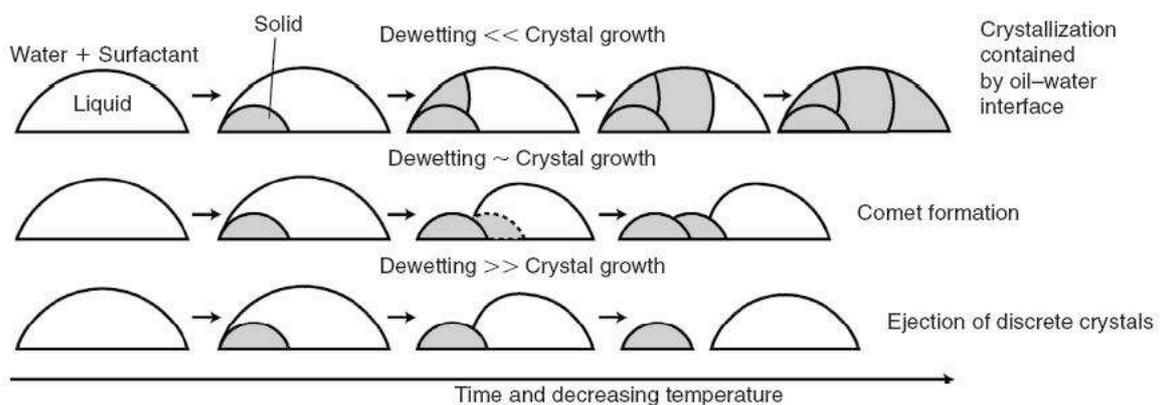


Fig 3.16 – Schéma des différents cas possibles de démouillage lors de la cristallisation des gouttes. D'après [8].

L'expulsion des cristaux dépend à la fois des vitesses de démouillage et de cristallisation, de la pureté de l'huile, de l'adsorption du tensioactif et de son paramètre de forme.

Pour toute émulsion d'huile cristallisable stabilisée avec du tensioactif, le démouillage lors de la cristallisation ne peut se faire que si la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, proche du maximum d'adsorption. L'ajout d'un co-tensioactif permet de modifier le paramètre de forme du tensioactif et d'accélérer ainsi le démouillage.

Dans le cas étudié dans cette thèse, nous avons principalement constaté un effet de démouillage aux faibles concentrations en solide. Le démouillage se manifeste principalement par la libération de cristaux isolés. Cependant, le phénomène reste peu fréquent car nous n'utilisons qu'un tensioactif, et car le mélange dodécane-docosane, dans la mesure où les cristaux de docosane sont parfaitement solubles dans le dodécane, diminue l'effet de démouillage.

III.2.3. Discussion sur les mécanismes de gélification

Les observations macroscopiques ont montré que la largeur de la zone sans gélification diminue quand la taille des gouttes augmente. Cette zone existe lorsqu'il n'y a pas assez de cristaux pour permettre la gélification du système. La taille des cristaux permet d'expliquer le changement de mécanisme majoritaire en fonction de la taille des gouttes.

Pour les tailles de gouttes élevées, les cristaux sont plus gros, ils ont donc plus de facilité à déformer l'interface, et ont ainsi la possibilité de percer le film des gouttes voisines. C'est pourquoi, même à faible taux de solide (10% en C_{22}), lorsque les gouttes sont de grande taille, de la coalescence partielle apparaît. La coalescence partielle reste cependant limitée, aux faibles taux de solide. Cela peut s'expliquer par l'orientation équatoriale des cristaux. En effet, cette orientation ne favorise pas la connexion entre gouttes : Boode *et al.* [9] ont montré que les cristaux de triglycérides qu'ils étudient doivent être orientés tangentiellement à l'interface de la goutte pour favoriser la coalescence partielle. Il est donc possible que cette phénoménologie s'applique aussi aux cristaux d'alcane dans les gouttes, lorsque le taux de C_{22} est faible.

Lorsque la taille des gouttes diminue, les cristaux sont plus petits. On comprend bien qu'il devient alors plus difficile pour les cristaux de percer l'interface des gouttes voisines lorsque la taille des gouttes est plus petite. En augmentant légèrement le taux de solide dans les gouttes, l'interface est déformée, mais les cristaux ne percent pas les membranes voisines. Les surfaces rugueuses des gouttes favorisent alors le blocage du système par jamming. Au delà d'un certain

taux de solide, même pour de petites tailles de gouttes, il y a assez de cristaux dans les gouttes pour obtenir la coalescence partielle.

On retrouve, pour les compositions intermédiaires en huile de la phase dispersée, un résultat de Giermanska *et al.* (ref), qui ont observé, pour des émulsions de paraffine, à une fraction massique en gouttes équivalente (i.e. de 45%), une gélification par jamming pour des gouttes dont la taille moyenne était d'environ 7 μm et une gélification par coalescence partielle pour des distributions de taille centrées sur 23 μm .

La polydispersité des émulsions est un facteur qui favorise la présence des deux mécanismes de gélification dans l'émulsion. En effet, nous avons vu que la coalescence partielle étaient favorisée par des grosses gouttes et le jamming par des petites. Une distribution large favorisera donc la présence des deux mécanismes. Ainsi, alors que la coalescence est prédominante, la phase aqueuse obtenue après fusion des cristaux contient plus de gouttes à 11 μm qu'à 23 μm . En effet, les émulsions centrées sur 11 μm contiennent plus de petites gouttes pouvant gélifier par jamming (figure 3.5).

La présence de coalescence partielle aux forts taux de solide est un point assez inattendu. Selon Florence Thivilliers [2], la coalescence partielle est favorisée par un contact de type « solide contre liquide ». Bien que le protocole pour gélifier soit différent (pas de tempérage pour notre système), on pourrait s'attendre à ce qu'en augmentant le taux de solide, les contacts de type « solide contre liquide » soient défavorisés. En conséquence, le système devrait tendre vers un système de billes dures et rugueuses, gélifiant préférentiellement par jamming et non par coalescence partielle. Cependant, il est fondamental de comprendre que la cristallisation ne se produit pas de façon homogène dans une émulsion [10-11], ce qui entraîne la coexistence de gouttes cristallisées et de gouttes liquides. La rencontre entre les cristaux d'une goutte cristallisée et la matière grasse liquide d'une goutte non cristallisée provoque la cristallisation dans la goutte surfondue par un mécanisme de nucléation hétérogène. (Figure 3.17). On peut ainsi supposer que le retard à la cristallisation dans certaines gouttes est à l'origine de la coalescence partielle à haut taux de solide.

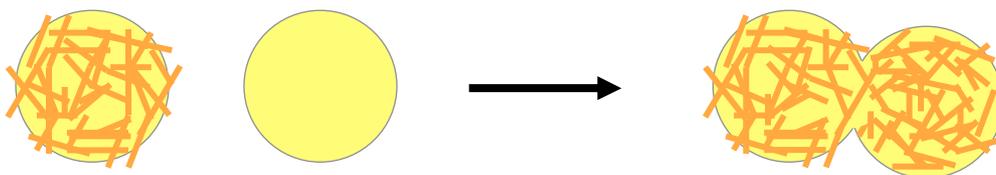


Fig 3.17 – Formation d'un lien rigide par cristallisation hétérogène induite dans une goutte surfondue par contact avec une goutte cristallisée. Adapté de [2].

Afin de mettre en évidence ce phénomène de surfusion, nous avons placé des émulsions diluées à 1‰m sous l'objectif d'un microscope optique. A l'aide d'une plaque à effet Peltier, l'échantillon est refroidi lentement jusqu'à 0°C. La figure 3.18 a montre la coexistence entre une goutte liquide et un amas de gouttes qui ont coalescé partiellement pour une émulsion à 30% massique en C_{22} , avec une taille moyenne de 23 μ m. On observe sur le deuxième cliché (b) de la figure 3.18, la connexion qui s'est faite entre l'amas, la goutte surfondue et la goutte cristallisée au-dessus.

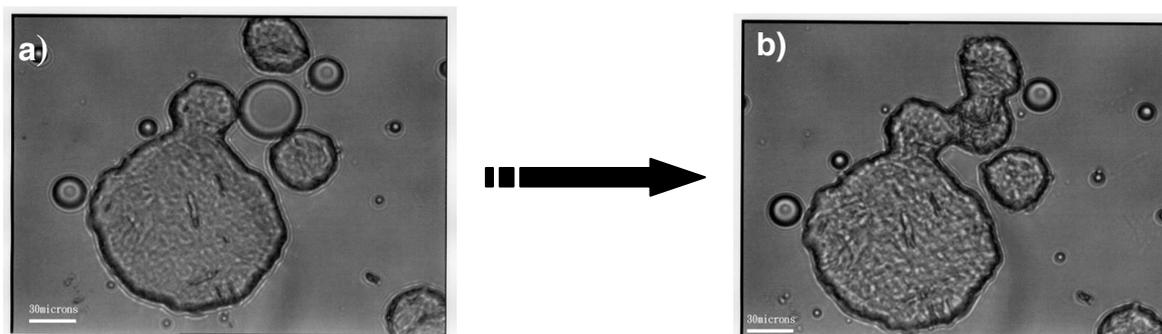


Fig 3.18 – Emulsion 30% m C_{22} de taille moyenne 23 μ m : coalescence partielle entre un amas de gouttes coalescées partiellement et une goutte surfondue. a) b)

Le volume d'émulsion que l'on fait cristalliser, s'il est trop important, provoque un gradient de température dans l'échantillon lors du refroidissement. Ce gradient participe à la surfusion : les gouttes ne cristalliseront pas à la même vitesse et la coalescence partielle, à fort taux de solide, sera favorisée. Pour démontrer cette hypothèse, on cherche à utiliser de plus faibles volumes. Nous cherchons donc à déterminer si, pour des petits volumes, la coalescence partielle est observée à fort taux de solide.

Une émulsion contenant 80% m de solide dans les gouttes, de taille moyenne 11 μ m, est injectée dans deux tubes en verre fins, de 3,5 mm de diamètre interne et de 5cm de long. Un des tubes est placé dans la glace pour faire cristalliser l'échantillon très rapidement et le deuxième est placé dans une plaque en métal posée sur un Peltier pour refroidir à 0,1°C/min, tout en contrôlant cette température (Figure 3.19). Un emplacement dans la plaque est réservé au thermocouple pour vérifier le suivi de la consigne de température à l'intérieur de la plaque de métal.

Lorsque les échantillons ont cristallisé (5h au total), ils sont ramenés à 50°C pour faire fondre toute l'huile. On constate que, même avec ces faibles volumes, on observe une gélification par coalescence partielle des échantillons à fort taux de solide, quelle que soit la vitesse de descente en température.

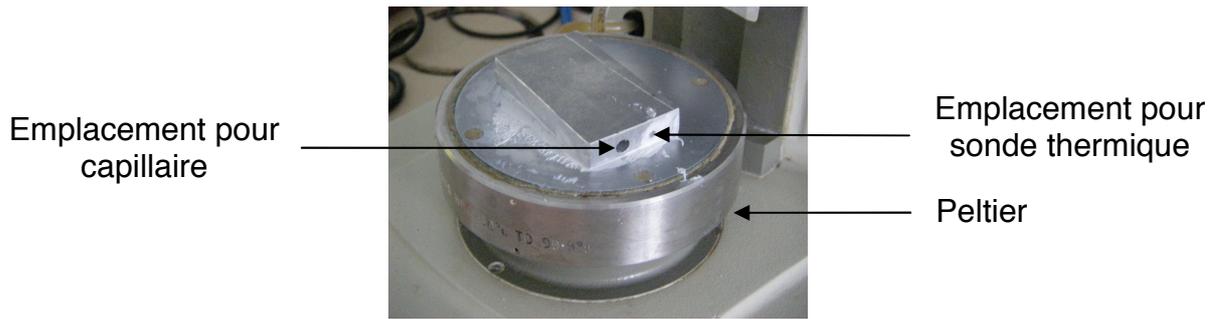


Fig 3.19 – Système de refroidissement du tube fin utilisant un Peltier. On contrôle la température grâce à une sonde thermique

Pour s'affranchir un peu plus de l'effet de la surfusion, la même expérience est effectuée sur un échantillon à 80% en C₂₂ contenant 10⁵ particules de silice de 16 nm de diamètre. Ces billes vont jouer le rôle d'impuretés et de germes de nucléation dans les gouttes et favoriser ainsi la cristallisation des gouttes (CH I.2)

Pour calculer le nombre de particules dans les gouttes, on considère que les billes de silice sont sphériques. La masse d'une particule est donc :

$$m_{part} = \frac{4}{3} \pi R_{part}^3 \rho_{part} \quad (3.1)$$

où R_{part} est le rayon de la particule et ρ_{part} , sa masse volumique. En faisant le rapport de la masse de n particules de silice sur la masse d'huile dans les gouttes, on peut remonter au nombre n de billes dans une goutte à partir de la masse de silice ajoutée dans l'huile.

$$n = \frac{m_{Si}}{m_{huile}} \left(\frac{R_g}{R_{part}} \right)^3 \frac{\rho_{huile}}{\rho_{part}} \quad (3.2)$$

avec m_{Si} , la masse totale de silice ajoutée, m_{huile} la masse d'huile, R_g le rayon de la goutte et ρ_{huile} la masse volumique du mélange d'alcane.

Les échantillons refroidis puis chauffés à 50°C présentent deux phases (figure 3.20). Il y a donc eu gélification par coalescence partielle malgré la présence des billes de silice. Ces seules expériences ne suffisent néanmoins pas pour conclure sur le rôle de la surfusion vis-à-vis de la coalescence partielle dans les émulsions à fort taux de solide, car il faudrait être sûr que toutes les gouttes cristallisent au même moment.

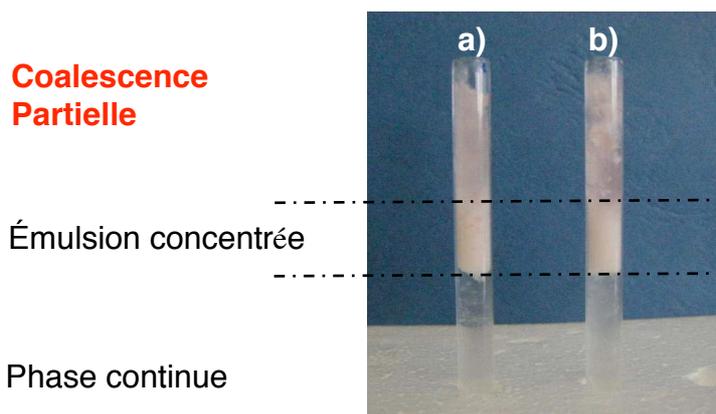


Fig 3.20 – Emulsions d'un mélange binaire 20% m C_{12} – 80% m C_{22} 11 μ m contenant des particules de silice : observation après refroidissement à 0°C a) à 0,1°C/min b) dans la glace puis réchauffement des échantillons à 50°C

Le système mis en place dans ce chapitre permet d'obtenir des gels à partir d'émulsions calibrées de binaires d'alcane.

Des observations macroscopiques et de la granulométrie des émulsions de mélanges binaires d'alcane, il résulte qu'un taux de solide minimum est nécessaire pour permettre la gélification du système. Cette gélification se fait soit par jamming, soit par coalescence partielle en fonction de la taille des gouttes et de la composition de la phase dispersée.

Les observations microscopiques ont mis en évidence la morphologie des cristaux de C_{22} en émulsion, l'influence de la taille des gouttes ainsi que celle de la vitesse de descente en température : les cristaux plaquettaires de C_{22} ont une taille qui diminue lorsque la taille des gouttes diminue, lorsque le taux de solide augmente ou encore lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

Nous ne connaissons pas exactement l'influence de l'effet Lanza sur le système mais une hypothèse serait que le démouillage dans les émulsions concentrées favorise le perçage du film des gouttes par les cristaux et donc favorise la gélification par coalescence partielle. Cet effet, ainsi que la surfusion, expliquerait la prédominance de la coalescence partielle à fort taux de solide dans les gouttes.

La gélification modifie la structure des émulsions et donc modifie leurs propriétés viscoélastiques. Jusqu'à présent, nous avons procédé à des observations très qualitatives. Intéressons-nous donc désormais, de manière plus quantitative, à l'évolution de ces propriétés en fonction de différents paramètres, tels que la taille des gouttes, la vitesse de refroidissement, ou encore la fraction massique en goutte.

III.3. Rhéologie des gels d'émulsions de binaires d'alcanes

III.3.1. Caractérisation rhéologique

Lorsque les échantillons sont gélifiés, ils possèdent un comportement viscoélastique. Ils réagissent alors à une contrainte à la fois comme un solide élastique et comme un liquide visqueux. Les propriétés viscoélastiques des gels d'émulsion sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (cf CH.II), en géométrie plan-plan (diamètre 20 mm , entrefer 1 mm). La température est contrôlée par un module à effet Peltier (II.1) incorporé dans le plan inférieur. Un système anti-évaporation évite à l'échantillon de sécher au cours du test.

III.3.1.1. Détermination du domaine linéaire

Lorsqu'une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 est appliquée à l'échantillon, il existe un domaine où la déformation est assez faible pour ne pas engendrer de changement de structure au sein de l'échantillon. Si la structure de l'échantillon n'est pas modifiée par la déformation qu'on lui impose, il est alors possible de caractériser cet échantillon en le considérant comme « au repos ».

Dans un premier temps, on détermine la limite γ_{DL} du domaine linéaire du matériau. En dessous de cette limite, la structure du gel est considérée comme inchangée. Au-delà de γ_{DL} , la linéarité de la relation *contrainte* = f (*déformation*) est perdue et les modules élastique et visqueux (définis au CH.II) deviennent dépendants de l'amplitude de déformation.

Pour notre étude, un balayage en déformation est appliqué entre $3 \cdot 10^{-5}$ et 100 sur les différents échantillons gélifiés pour déterminer la limite γ_{DL} . Les modules élastique (G') et visqueux (G'') étant peu dépendants de la fréquence, nous travaillons à la fréquence de 1 Hz dans l'ensemble de cette thèse. On détermine alors à quelle déformation la relation entre la contrainte et la déformation cesse d'être linéaire.

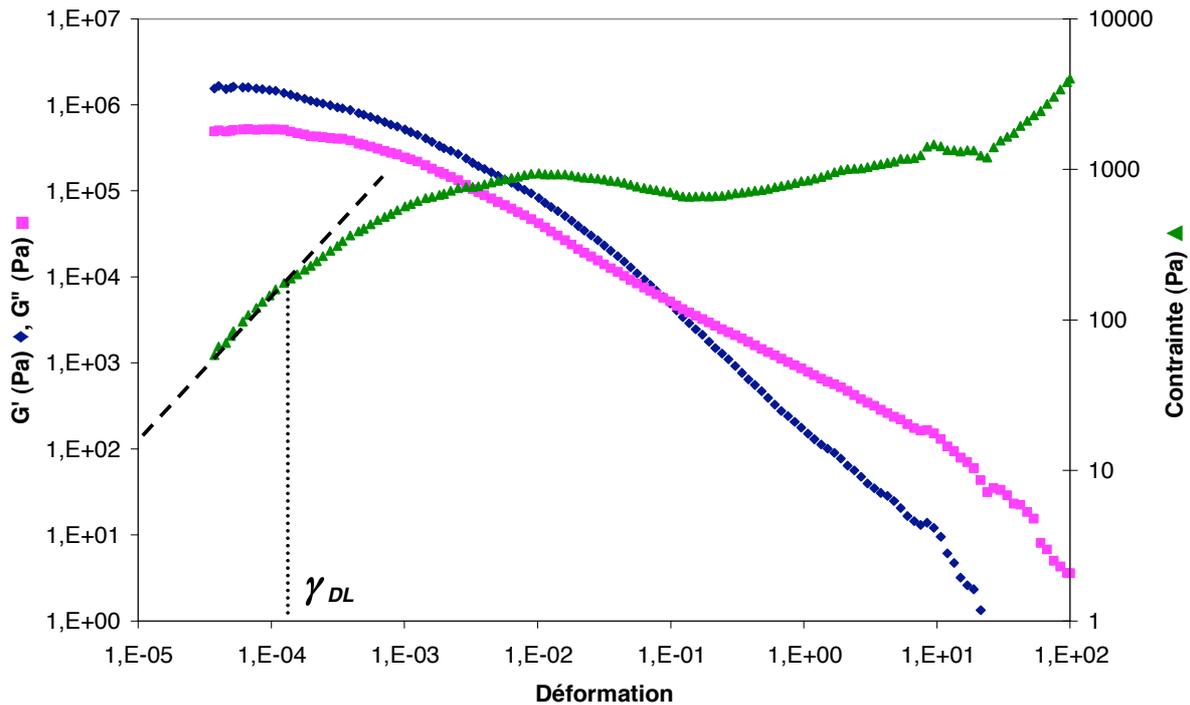


Fig 3.21 – Détermination du domaine linéaire de l'émulsion à 80% en C_{22} , de taille moyenne $11\mu\text{m}$ gélifiée, à 0°C , fréquence $f = 1\text{Hz}$. La limite du domaine linéaire est $\gamma_{DL} = 1,2 \cdot 10^{-4}$

Sur les différentes mesures faites, la limite du domaine linéaire γ_{DL} se situe toujours dans l'intervalle de déformation $[10^{-4} ; 4 \cdot 10^{-4}]$. Pour être sûr que la structure des systèmes étudiés n'évolue pas, quel que soit l'échantillon, on fixera la limite du domaine linéaire γ_{DL} à sa valeur mesurée la plus basse, c'est-à-dire $\gamma_{DL} = 10^{-4}$.

III.3.1.2. Protocole d'étude

Le rhéomètre que nous utilisons est un rhéomètre à contrainte imposée AR2000 (TA instruments) décrit au Chapitre II de cette thèse. L'échantillon est placé dans l'entrefer et refroidi à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 0°C . Pour être sûr que les gouttes de l'émulsion ont bien cristallisé, un temps d'attente à 0°C est ajouté pour qu'au total cette étape préalable à toute mesure dure 2h. Il n'est pas nécessaire que cette étape soit plus longue : un échantillon subissant un temps d'attente plus long (expérience menée avec une étape de cristallisation durant 12h) présente par la suite, les mêmes propriétés élastiques

Une fois cristallisé, le gel est soumis à des déformations inférieures à γ_{DL} pour mesurer le module élastique G' du système, caractéristique de l'élasticité du matériau. Comme le montre la figure 3.21, le module élastique est supérieur au module visqueux dans le domaine linéaire. Ceci est vrai pour tous les gels étudiés et met en évidence le caractère élastique prédominant de nos matériaux. Il a été aussi observé que le module élastique restait supérieur au module visqueux pour les émulsions ne gélifiant pas (i.e. à faible taux de solide).

L'élasticité des gels d'émulsions d'alcane peut être modifiée en fonction de différents paramètres. On a pu constater une influence de la taille des gouttes, de la composition de la phase dispersée, de la vitesse de descente en température, et de la fraction volumique en gouttes.

III.3.2. Influence de la taille et de la composition de la phase dispersée sur le module élastique des gels d'émulsion

Les échantillons placés dans le rhéomètre sont des émulsions dont la fraction massique en phase dispersée est de 45%. La rampe de descente en température est fixée à 0,5°C/min. La figure 3.22 montre l'évolution du module élastique en fonction de la proportion C_{12} - C_{22} dans les gouttes pour trois tailles moyennes de gouttes : 4,11 et 23 μm .

III.3.2.1. influence du taux de solide

La figure 3.22 met en évidence deux zones, qui correspondent bien aux observations faites macroscopiquement (III.2).

i) Aux faibles taux de solide dans les gouttes ($< 20\% C_{22}$), le module élastique G' est faible, de l'ordre de 100 Pa quelle que soit la taille des gouttes. Cette zone correspond aux taux de solide pour lesquels les émulsions ne gélifient pas. Le module élastique que l'on mesure correspond donc simplement au module élastique de l'émulsion. Cette élasticité résulte de la floculation des gouttes, par déplétion, à cause de l'excès de tensio-actif et de l'alginate.

ii) A partir de 20% en docosane (C_{22}), une forte augmentation du module élastique est mesurée, ce qui correspond à une évolution de la structure des émulsions vers l'état de gel. La forte barre d'erreur pour la composition de 20% en huile (particulièrement pour les petites tailles) est due au fait que ce taux de solide se situe en frontière de la zone de gélification. Il arrive que la gélification ne se produise pas et que le module élastique reste donc faible.

iii) Au-delà de 20% en C_{22} , le module élastique G' augmente progressivement, quelle que soit la taille. Ceci traduit une augmentation de la connectivité entre les gouttes à l'intérieur du gel, le rendant de plus en plus élastique. Un maximum d'élasticité et donc de connectivité est observé aux différentes tailles. Ce pic d'élasticité se déplace vers les forts taux de solide quand la taille diminue. Il passe ainsi de 50% en C_{22} pour des gouttes de $23 \mu\text{m}$ à 80% en C_{22} pour des gouttes de $4 \mu\text{m}$. Ce maximum de connectivité est certainement lié à la coalescence partielle, car il n'apparaît que dans les zones où ce mécanisme de gélification est pertinent (figure 3.11).

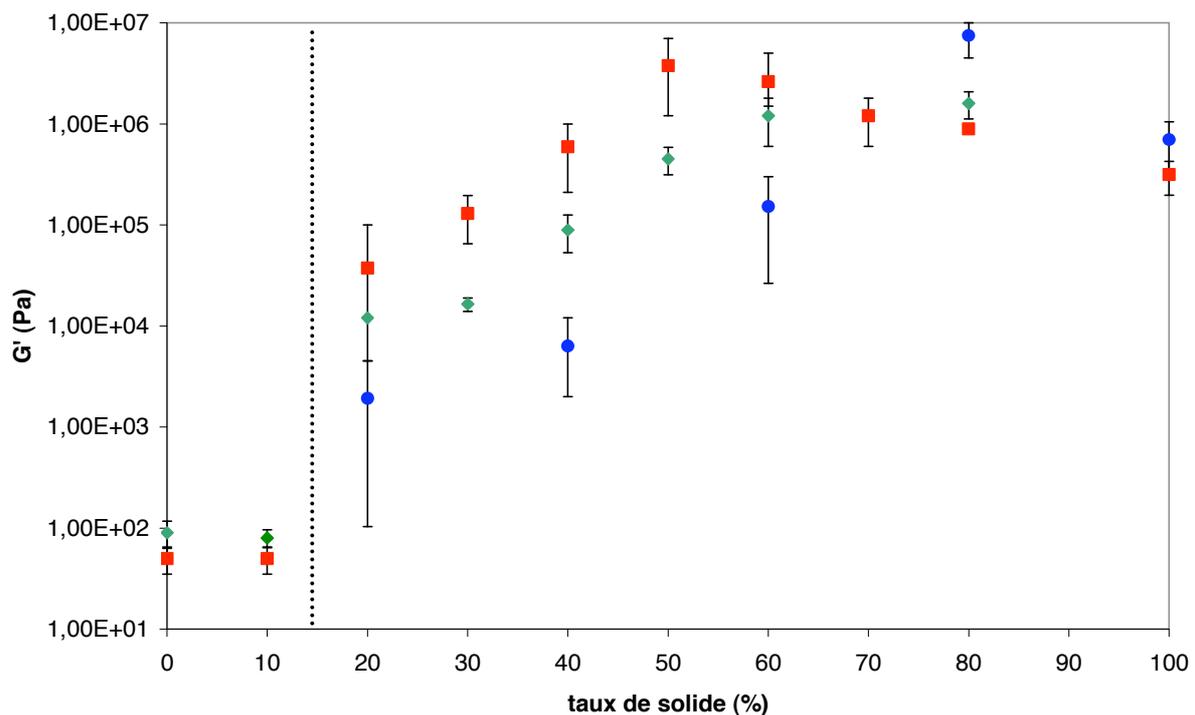


Fig 3.22 – Evolution du module élastique des gels au repos à 0°C , en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, pour 3 tailles de gouttes : $4 \mu\text{m}$ ●, $11 \mu\text{m}$ ◆ et $23 \mu\text{m}$ ■.

III.3.2.2. Influence de la taille des gouttes

Si maintenant on s'intéresse à l'évolution de l'élasticité en fonction de la taille des gouttes, il apparaît qu'aux taux de solide intermédiaires, plus la taille des gouttes est grande, plus le module élastique est grand. Pour ces compositions, on sait que les mécanismes de gélification sont différents suivant la taille : les grosses gouttes gélifient par coalescence partielle tandis que les petites se bloquent par un phénomène de jamming (III.2). Les gels formés par coalescence partielle sont donc des gels plus élastiques que ceux formés par jamming.

Cependant, cette tendance s'inverse au-delà de 70% en C_{22} . A ces pourcentages, la coalescence partielle est le mécanisme prépondérant, quelle que soit la taille. Ce sont alors les plus petites gouttes qui forment les gels de plus forte élasticité. En effet, pour les plus petites gouttes, le rapport surface sur volume est plus élevé. Il y a donc vraisemblablement plus de connexions, et donc plus d'élasticité.

L'élasticité des matériaux obtenus dépend donc de la taille des gouttes et de la teneur en huile solide dans ces gouttes. Nous avons vu précédemment que la taille des gouttes et le pourcentage de C_{22} ont une influence sur la morphologie des cristaux (III.2). L'évolution des propriétés élastiques des gels dépend donc probablement des propriétés des cristaux. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait varier la vitesse de cristallisation du système, qui affecte également la taille et la forme des cristaux.

III.3.3. Influence de la vitesse de descente en température lors de la cristallisation

Varié la vitesse de descente en température permet de modifier la morphologie des cristaux : plus la rampe sera lente et plus les cristaux auront le temps de croître et donc plus ils seront gros (CH III.2). Il est donc intéressant d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur les courbes « module élastique en fonction du taux de solide dans les gouttes ». C'est pourquoi les mesures sont effectuées pour différentes vitesses de refroidissement et pour 2 tailles de gouttes données (11 et 23 μm). (figure 3.23 et 3.24).

En premier lieu, on constate que la vitesse de descente en température n'influe pas sur l'allure générale de la courbe « module élastique en fonction de la composition en solide de la phase dispersée ». On retrouve l'allure de la figure du III.3.2. (figure 3.22).

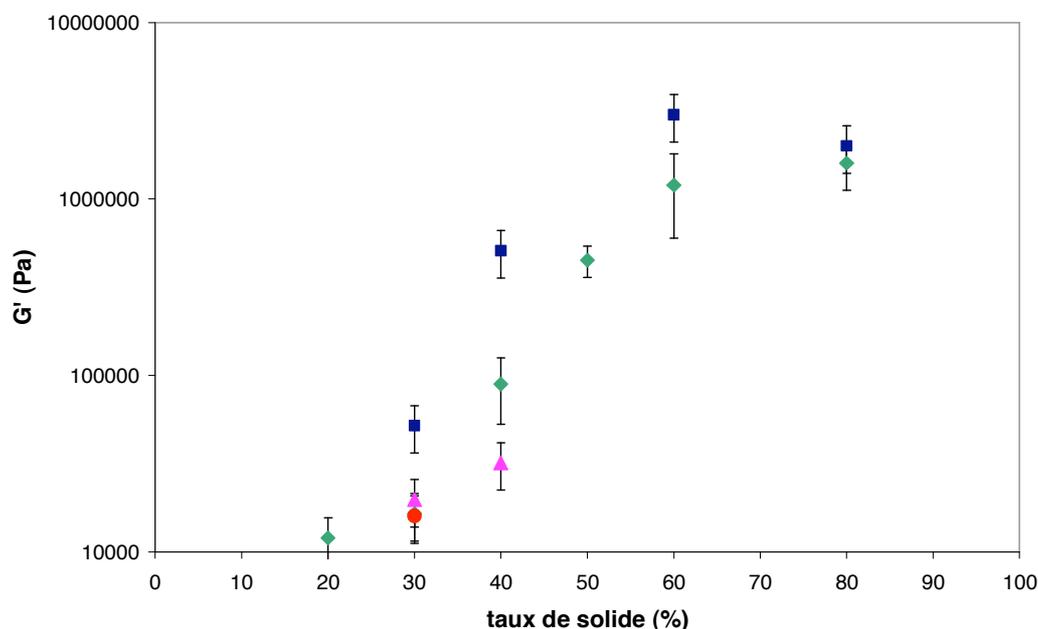


Fig 3.23 – Evolution du module élastique des gels au repos à 0°C, en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, pour différentes vitesses de refroidissement : 0,1°C/min ■, 0,5°C/min ◆, 5°C/min ●, et 10°C/min ▲. La taille des gouttes de l'émulsion initiale fait 11µm.

III.3.3.1. Taille de gouttes : 11 µm

Lorsque la température est diminuée très rapidement ($> 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), le module élastique mesuré varie peu pour des faibles taux de solide (30% en C_{22}) : les cristaux sont plus petits ou de taille égale aux cristaux obtenus à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A très faible vitesse ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), les cristaux sont plus gros et on observe une augmentation significative du module élastique G' jusqu'à 60% en huile solide dans les gouttes. Au-delà de cette composition, l'élasticité du matériau ne dépend plus significativement de la vitesse de la rampe en température : les cristaux sont limités par l'encombrement stérique dans les gouttes, leur croissance est alors bloquée et ne dépend plus de la vitesse de refroidissement.

A la fraction massique en C_{22} de 40%, l'influence de la vitesse est la plus marquée. La différence est significative entre les 3 vitesses étudiées : le G'

augmente de $3,4 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) à $9 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) puis $5,1 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$).

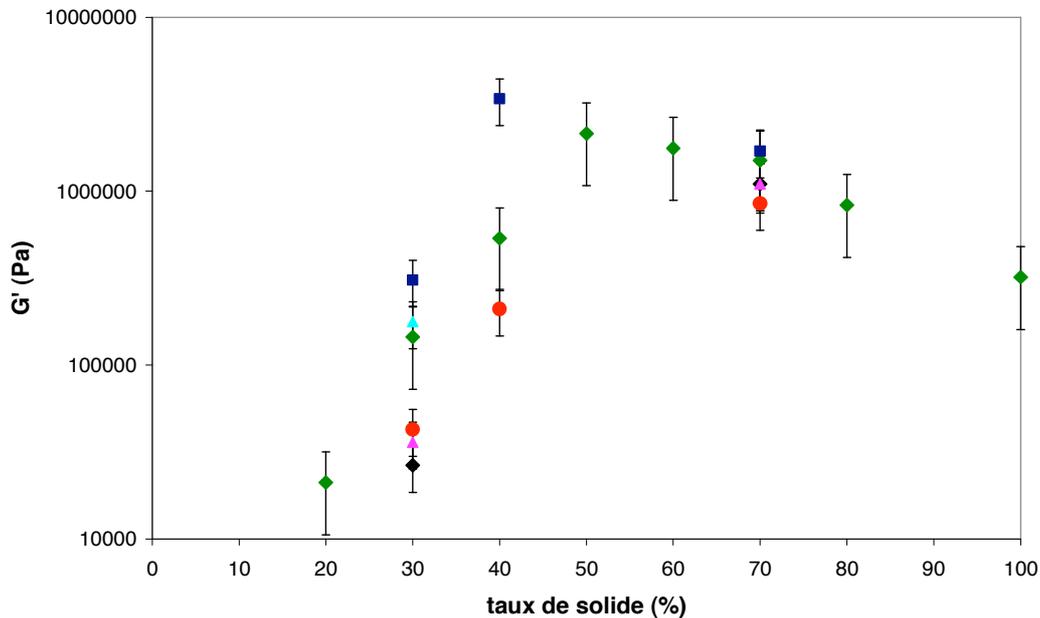


Fig 3.24 – Evolution du module élastique des gels au repos à 0°C , en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, pour différentes vitesse de refroidissement : $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ ■, $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ▲, $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ◆, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ◆, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ●, et $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ▲. Les gouttes de l'émulsion initiale font $23\mu\text{m}$.

III.3.3.2. Taille de gouttes : $23\mu\text{m}$

L'influence de la vitesse pour des gouttes plus grosses est plus marquée, ce qui est certainement lié au plus grand volume dont disposent les cristaux pour croître.

En effet, si on se concentre sur l'échantillon à 30% en C_{22} , on constate que des vitesses supérieures à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ne permettent pas d'obtenir une élasticité équivalente à celle obtenue à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La valeur du module élastique obtenue à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ est inférieure d'une décade à celle mesurée à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Comme pour les gouttes de $11\mu\text{m}$, lorsque les cristaux ont le temps de croître, c'est-à-dire dans le cas d'une descente lente en température, le module G' augmente significativement. Il semble donc que : plus les cristaux sont gros, plus ils ont de chance de former des protubérances à la surface des gouttes et de permettre des connexions entre ces gouttes.

Aux taux de solide élevés, les cristaux sont trop nombreux et leur croissance est limitée par le volume des gouttes, quelle que soit la vitesse. L'influence de cette dernière s'en voit alors fortement diminuée.

De même que pour les gouttes de $11 \mu\text{m}$, c'est pour un pourcentage d'huile cristallisable intermédiaire (40% en C_{22}), que l'influence la plus notable de la vitesse de refroidissement est observée.

III.3.4. Bilan sur l'influence des cristaux

L'étude de l'influence de la vitesse de refroidissement a montré qu'en modifiant la taille des cristaux, à taille de gouttes constante, il est possible de modifier la connectivité entre les gouttes. Ainsi, augmenter la taille des cristaux, en diminuant la vitesse de refroidissement, permet d'atteindre des élasticités plus élevées, à taille de gouttes et taux de solide identiques.

De plus, lorsqu'on fait varier la vitesse, le maximum du module élastique observé en fonction du taux d'huile cristallisée se déplace vers les plus bas taux de solide. L'augmentation de la taille des cristaux accentue la protubérance de ces derniers à la surface des gouttes, ce qui favorise la connexion entre les gouttes. L'augmentation de la taille des gouttes a le même effet sur le maximum d'élasticité, car elle implique aussi une augmentation de la taille des cristaux. En effet, le volume disponible pour la croissance des cristaux augmente avec la taille des gouttes, ce qui favorise la connexion par coalescence partielle, et augmente le module élastique.

La morphologie des cristaux joue un rôle quel que soit le mécanisme de gélification. Dans le cas du jamming, la taille et la quantité des cristaux est contrainte par la taille de la goutte. Or, l'étude en DSC a montré que la même quantité d'huile cristallisait quelle que soit la taille de la goutte. On peut supposer que le fait de faire des gouttes plus petites entraîne la présence de gouttes sans cristaux. L'augmentation du taux de solide entraîne donc un taux plus élevé de gouttes contenant des cristaux, et par là même favorise le jamming, et augmente donc le module G' du système. Lorsque beaucoup de gouttes contiennent des cristaux, la gélification se fait par coalescence partielle (taux de solide $\geq 70\%$). Dans ce cas, le module élastique G' obtenu est supérieur à celui obtenu avec des grosses gouttes. Ceci peut s'expliquer par le fait que, les gouttes étant plus petites, le rapport surface sur volume est plus élevé. Il y a donc vraisemblablement plus de connexions, et donc une plus grande élasticité.

Il est donc possible de moduler l'élasticité d'un gel d'émulsion de binaire d'alcane en modifiant la morphologie des cristaux. Nous avons mis en avant trois paramètres capables d'affecter les propriétés des cristaux : le taux de solide, la taille des gouttes, et la vitesse de refroidissement du système.

Sachant que le mélange d'alcane seul (sans phase aqueuse) peut gélifier (réseau de cristaux emprisonnant l'huile restée liquide), il est intéressant de comparer les deux systèmes gélifiés et leurs propriétés élastiques.

III.3.5. Influence de l'émulsification : comparaison de l'élasticité du mélange de binaire d'alcane seul et des émulsions de ce mélange gélifiées

Lorsque le mélange d'huiles non émulsifié, ou « matière grasse », cristallise, il forme un solide plus ou moins élastique suivant le ratio C_{12} - C_{22} . Sur les figures 3.25, 3.26 et 3.27, on compare le module élastique des émulsions de différentes tailles de gouttes avec celui de la matière grasse seule.

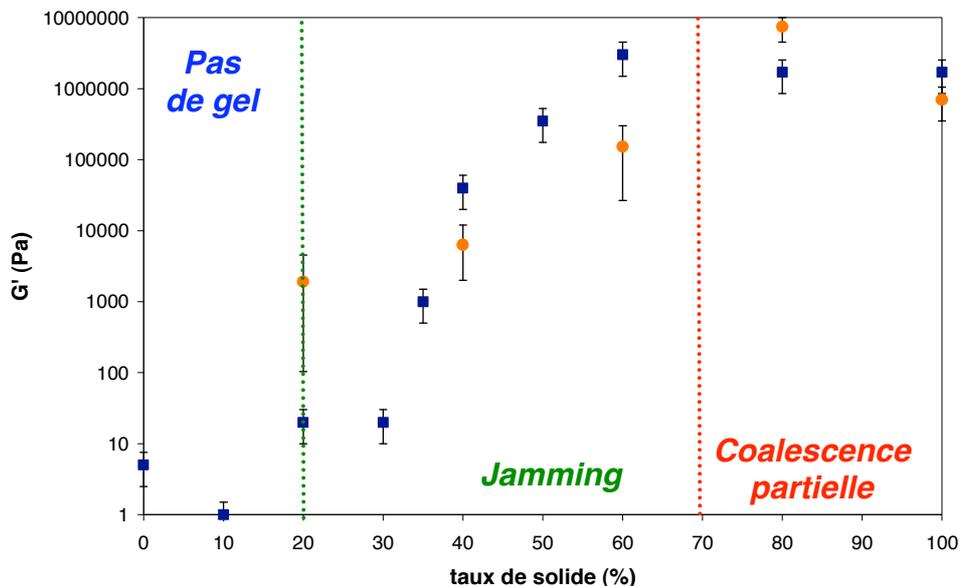


Fig 3.25 - Evolution du module élastique à 0°C (vitesse de refroidissement : 0,5°C/min), en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, des gels d'émulsions au repos ● ainsi que de la phase grasse seule ■. La taille des gouttes de l'émulsion initiale fait 4µm. Les mécanismes de gélification prédominants sont marqués sur le graphe.

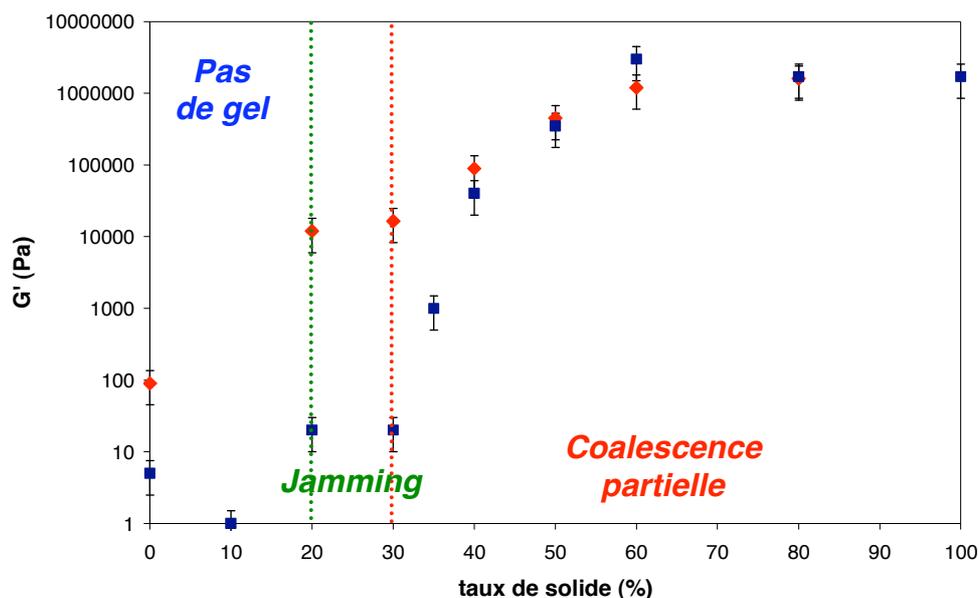


Fig 3.26 - Evolution du module élastique à 0°C (vitesse de refroidissement : 0,5°C/min), en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, des gels d'émulsions au repos ◆ ainsi que de la phase grasse seule ■. La taille des gouttes de l'émulsion initiale fait 11µm. Les mécanismes de gélification prédominants sont marqués sur le graphe.

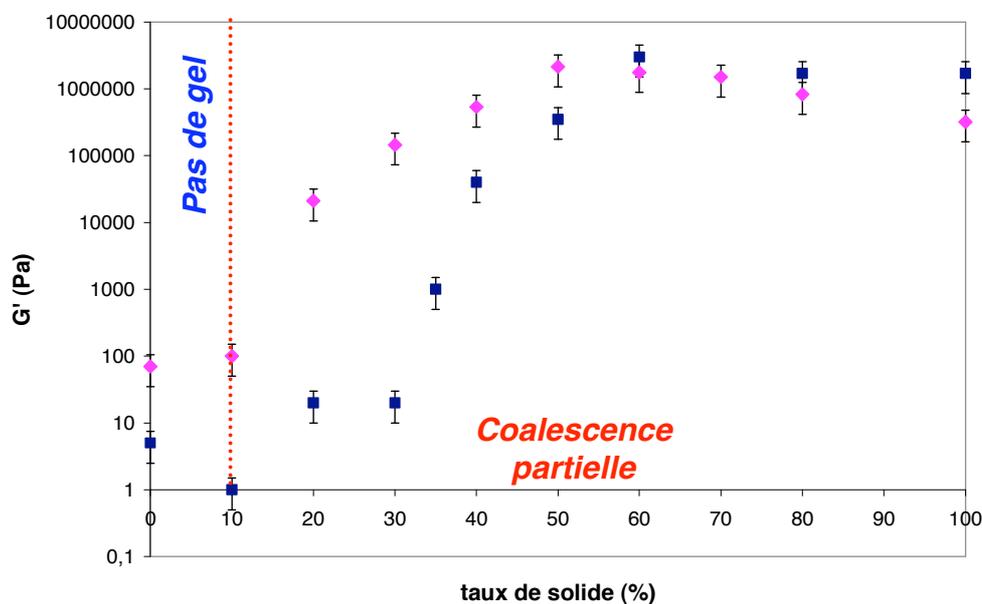


Fig 3.27 - Evolution du module élastique à 0°C (vitesse de refroidissement : 0,5°C/min), en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, des gels d'émulsions au repos ◆ ainsi que de la phase grasse seule ■. La taille des gouttes de l'émulsion initiale fait 23µm. Les mécanismes de gélification prédominants sont marqués sur le graphe.

La courbe du module élastique du mélange binaire d'huiles en fonction de la composition a déjà été étudiée dans la partie II.4 de cette thèse. Néanmoins, nous pouvons rappeler les différentes zones qui composent cette courbe.

- i) *A 0% C_{22}* , le G' est très faible étant donné que l'huile est entièrement liquide.
- ii) *Jusqu'à 30% C_{22}* , l'élasticité est un peu plus élevée. Il n'y a pas assez de cristaux pour créer un réseau suffisamment solide pour que le module G' augmente de façon significative : les contacts entre les cristaux sont peu nombreux.
- iii) *Entre 30 et 60% de C_{22}* , les cristaux sont plus nombreux et, plus on augmente le taux de cristaux, plus G' augmente : le réseau cristallin se densifie et l'augmentation du nombre de cristaux renforce l'élasticité du système.
- iv) *A partir de 60% C_{22}* , le G' est élevé et est quasiment indépendant du taux de solide.

III.3.5.1. Influence de l'émulsification sur les mélanges pauvres en C_{22} (jusqu'à 30%)

Lorsque l'émulsion est refroidie pour donner un gel, l'élasticité du matériau par rapport à la matière grasse seule augmente de manière significative, gagnant plusieurs décades. La mise en émulsion favorise la gélification car les gouttes au contact créent un chemin préférentiel de cristallisation (« pré-réseau ») pour le docosane, à l'intérieur du matériau. Ainsi, lorsque la cristallisation a lieu, la quantité de cristaux nécessaire pour former un réseau est plus faible que pour le mélange d'huile seule : les cristaux jouent essentiellement le rôle de ponts entre les gouttes.

La quantité de liens influe sur l'augmentation du module élastique. L'augmentation du module G' est progressive : elle dépend du taux de solide.

III.3.5.2. Influence de l'émulsification sur les mélanges riches en C_{22} (à partir de 40%)

A ces taux de solide, l'influence de l'émulsification dépend aussi de la distribution de taille :

i) *Pour les tailles de 4 μm* , le module élastique de l'émulsion est inférieur à celui du mélange d'huile jusqu'à 80% en C_{22} , composition où ils sont similaires. Le mécanisme de gélification qui prédomine est le jamming. Bien que les gouttes soient au contact, les cristaux ne percent pas le film des gouttes voisines. Il n'y a donc pas de réseau cristallin connecté qui se forme, mais uniquement un blocage des gouttes entre elles par jamming. A partir de 70% (cf III.2), la coalescence partielle est le mécanisme de gélification qui prédomine. Le gel obtenu est « bicontinu », et il y a donc, à travers le matériau, formation d'un réseau cristallin continu qui confère son élasticité au matériau.

ii) *Pour les tailles de 11 μm* , nous avons vu que la coalescence partielle était progressive (cf III.2) : il y a donc de plus en plus de connexions entre les gouttes quand le taux de solide augmente. Le réseau cristallin se forme alors à travers les gouttes dans tout l'échantillon. Il confère au matériau une élasticité qui augmente progressivement avec la proportion de solide. A partir de 50% en solide, le module élastique est proche de celui du mélange binaire d'huiles.

iii) *Pour les tailles de 23 μm* , la coalescence partielle régit la gélification du système dès les petites proportions en solide. L'évolution progressive du module élastique, tout comme pour les gouttes de 11 μm , est due à l'augmentation du nombre de connexions. Cependant, la taille des cristaux influe pour les faibles taux de C_{22} : pour des gouttes de 23 μm , les cristaux sont plus gros que pour des gouttes de 11 μm (cf III.2), ce qui peut expliquer les différences d'élasticité entre ces 2 tailles de gouttes.

Pour conclure, la mise en émulsion permet de former des gels plus élastiques à des taux de solide plus bas, par rapport à la matière grasse cristallisable seule. Ceci est dû au fait que les gouttes forment un « pré-réseau », c'est-à-dire qu'elles forment un chemin préférentiel pour la cristallisation de l'huile. A faible taux de solide, les cristaux forment un réseau qui se limite à la liaison entre les gouttes ; puis ce pré-réseau se densifie avec le taux de solide. L'augmentation du taux de solide permet en effet d'accroître le nombre de contacts entre les gouttes, et renforce ainsi l'élasticité.

En modifiant la fraction massique des gouttes dans les émulsions, nous allons chercher à modifier la densité du « pré-réseau », et ainsi à moduler l'élasticité des gels pour un même taux de solide.

III.3.6. Influence de la fraction massique en phase dispersée dans l'émulsion

Les échantillons placés dans le rhéomètre sont des émulsions dont la fraction massique Φ en phase dispersée varie de 30% à 60%. La rampe de descente en température est fixée à 0,5°C/min et la taille moyenne des gouttes est de $11\mu\text{m}$. La figure 3.28 montre l'évolution du module élastique G' , en fonction de la fraction massique en goutte, de deux gels différents : l'un est riche en C_{22} (60%) et l'autre pauvre en C_{22} (30%).

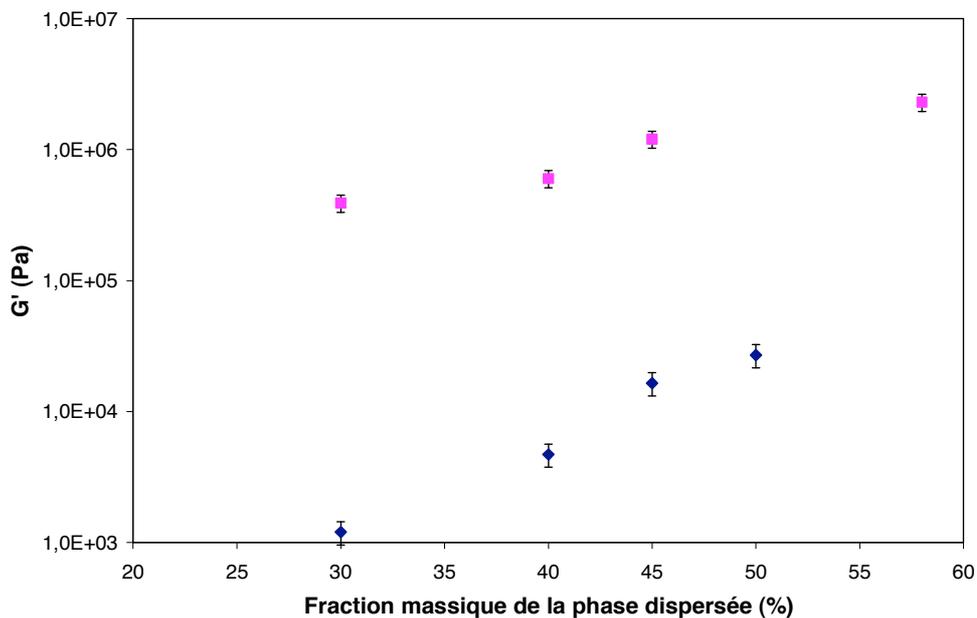


Fig 3.28 – Evolution du module élastique des gels d'émulsions à 0°C en fonction de la fraction massique en phase dispersée pour 2 compositions fixées. La vitesse de refroidissement est de 0,5°C/min. La taille moyenne des gouttes est de $11\mu\text{m}$. a) 30% en C_{22} ◆ ; b) 60% en C_{22} ■

On constate que plus la fraction massique en goutte est élevée, plus le module élastique est grand, quelle que soit la composition en huile. Cette évolution croissante du module avec Φ traduit l'augmentation de la connectivité des gouttes. Le nombre de liens potentiels est d'autant plus important que la fraction Φ est grande. En effet, augmenter Φ implique que les gouttes auront plus de voisines, et donc qu'il y aura plus de contacts entre elles. Le « pré-réseau » est alors plus dense, et le module G' mesuré plus grand.

De plus, des contraintes locales de compression entre gouttes apparaissent aux fractions massiques élevées, facilitant le perçage des films par les cristaux saillants [2].

La fraction massique en gouttes influe donc sur la probabilité de contacts, préalable indispensable à la coalescence partielle, ainsi que sur le nombre maximal de liens susceptibles d'être formés. Il s'agit donc d'un paramètre essentiel pour le contrôle de la rigidité du gel.

III.4. Synthèse sur la gélification au repos

A basse température, les émulsions à base d'huile cristallisable peuvent former des gels. Cette transformation nécessite, pour certains systèmes comme les émulsions de MGLA, un cycle de tempérage [2,12]. Pour d'autres systèmes, comme les émulsions de mélange binaire d'alcane étudiées dans le cadre de cette thèse, il suffit de descendre en température jusqu'à une température intermédiaire entre les deux points de fusion des alcanes en présence.

Deux mécanismes peuvent être impliqués dans cette gélification : la coalescence partielle et le jamming. Ces deux modes de gélification sont très sensibles à l'état de cristallisation de l'huile dans les gouttes, c'est-à-dire à la quantité de cristaux, à leur taille, à leur organisation. La prédominance de l'un de ces deux processus, dans la gélification du système, varie suivant la formulation de l'émulsion et le traitement thermique qu'elle a subi.

Le jamming est prédominant lorsque les gouttes sont petites, donc que les cristaux sont petits. Etant donnée leur taille, ces cristaux ne peuvent percer le film interfacial, mais déforment les gouttes, leur conférant une rugosité de surface.

Pour que la coalescence partielle ait lieu, il est nécessaire que les cristaux puissent percer le film interfacial séparant les deux gouttes. Favorisé par un contact entre un cristal d'une goutte et une zone liquide de la surface d'une goutte voisine [2], ce processus présente un maximum d'efficacité pour un taux de solide intermédiaire. Cependant, ce taux optimal de cristaux dans les gouttes est moins marqué pour les émulsions d'alcane que pour les émulsions de matière grasse laitière, probablement à cause de la nature différente des cristaux. Dans le cas étudié dans la présente thèse sur les émulsions d'alcane, la dureté des cristaux et les contraintes locales engendrées par la forte concentration en gouttes permettent la formation de liens de coalescence partielle à très fort taux de solide. La coalescence partielle est donc favorisée lorsque les gouttes sont grosses ou quand le taux de solide dans les gouttes est élevé.

Les propriétés et la concentration des cristaux ont donc une très grande importance dans la gélification des émulsions partiellement cristallisables. En modifiant la taille des cristaux, il est possible de déplacer le taux correspondant au maximum d'élasticité des gels. La taille des cristaux influe sur la connectivité entre les gouttes, et est affectée par la taille des gouttes, le taux de solide (quantité de cristaux), et la vitesse de descente en température. En faisant varier ces paramètres, on peut changer la morphologie des cristaux : on obtient ainsi des cristaux qui peuvent aller d'une forme plaquettaire à une forme d'aiguille. La taille des cristaux peut aussi être modulée de quelques microns à quelques dizaines de microns ; plus on diminue la taille des gouttes, plus on limite la taille maximale des cristaux.

Ainsi, bien qu'il soit possible de former des gels de mélanges binaires d'alcane (sans phase aqueuse), changer l'élasticité de ces gels reste difficile et limité. En revanche, ces mélanges d'alcane en émulsion forment des gels dont on peut varier la connectivité, et par conséquent l'élasticité, dès les faibles taux de solide. En effet, on a constaté qu'à partir de 20% de solide dans la phase dispersée, la formation d'un gel était possible, ce qui n'est pas le cas pour un mélange d'alcane seul. Les gouttes d'émulsions permettent, soit de bloquer le système grâce à la rugosité de surface que provoquent les cristaux à l'intérieur des gouttes (jamming), soit créent un « pré-réseau » de gouttes, qui, une fois connectées par des cristaux, entraînent la gélification du système (coalescence partielle).

Ce « pré-réseau » de gouttes est aussi un paramètre que l'on peut moduler afin de changer l'élasticité du matériau. En effet, en faisant varier la fraction massique en gouttes dans l'émulsion, on modifie les contacts entre les gouttes, et donc le nombre de liens (connexions) possibles lors de la gélification. En jouant sur ce nombre de liens, on modifie l'élasticité du matériau final.

Bibliographie

- [1]. Giermanska-Kahn J., Laine V., Arditty S., Schmitt V., Leal-Calderon F., *Langmuir*, **21**, p. 4316 (2005).
- [2]. Thivilliers F., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2007).

-
- [3]. Mabilille C., Schmitt V., Gorria P., Leal Calderon F., Bibette J., *Langmuir.*, **16**, p. 422 (2000).
- [4]. Clause D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C., *Journal of Colloid and Interface Science*, **287**, p. 694–703 (2005).
- [5]. Clause D, Gomez F., Pezron I., Komunjer L., Dalmazzone C., *Advances in Colloid and Interface Science*, **117**, p.59 – 74 (2005).
- [6]. Lopez C., Bourgaux C., Lesieur P., Bernadou S., Keller G., Ollivon M., *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, p. 64 (2002).
- [7]. Lanza F., Brevet allemand 191 238 (1905).
- [8]. Spicer P.T., Hartel R.W., *Aust. J. Chem.*, **58**, p. 655 – 659, (2005).
- [9]. Boode K., Walstra P., *Colloids and Surfaces A*, **81**, p. 121 (1993).
- [10]. Coupland J.N., *Current Opinion in Colloid and Interf. Sci.*, **7**, p. 445 (2002).
- [11]. Walstra P., *Neth. Milk Dairy J.*, **21**, p. 166 (1967).
- [12]. Drelon N., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).

Chapitre IV

Etude dynamique des gels – Barattage

L'étude menée dans le chapitre précédent nous a permis de déterminer les mécanismes à l'origine de la gélification des émulsions de mélanges binaires d'alcane. Nous avons aussi déterminé quels étaient les paramètres qui influent sur la gélification de ces systèmes. Le présent chapitre expose l'étude de ces gels lorsqu'ils sont soumis à de fortes déformations. En règle générale, le cisaillement a deux effets antagonistes (figure 4.1) : il peut soit fragmenter des liens existants, soit favoriser la formation de nouveaux liens.

Si le gel se fragmente en amas de plus petite taille, il perd une partie de ses propriétés élastiques. Si, au contraire, il y a création de nouveaux liens, les gouttes qui constituent le gel sont compactées (elles ne sont plus discernables), et forment des grains macroscopiques compacts. Ces grains sont constitués d'une phase continue huileuse, partiellement cristallisée, renfermant des poches de phase aqueuse. Le phénomène à la base de cette transformation de la structure est le barattage.

Cette évolution de la structure des gels dépend de certains paramètres que nous chercherons à déterminer dans ce chapitre. A faible taux de solide dans les gouttes, les grains de barattage sont remplacés par un gel d'alcane contenant des inclusions d'eau. Nous nous intéresserons plus particulièrement à ce cas. Enfin lorsqu'on soumet ces gels à une centrifugation, le comportement diffère suivant la composition en solide dans les gouttes. Nous chercherons à comprendre ce phénomène

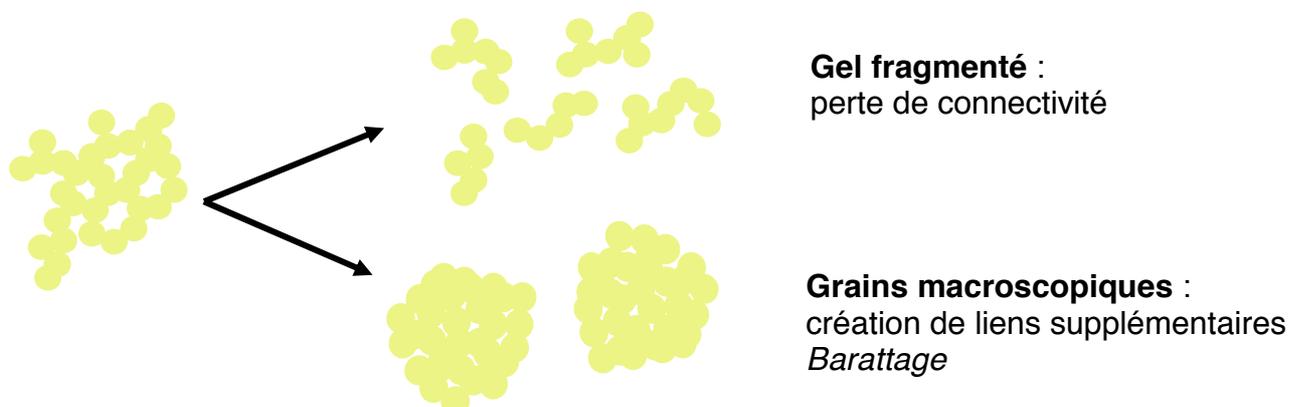


Fig 4.1 – représentation schématique des deux comportements extrêmes d'un gel soumis à un cisaillement : fragmentation ou barattage.

IV.1. Comportement du gel sous cisaillement (hors domaine linéaire)

Dans cette partie, les gels à base d'émulsions de mélanges binaires d'alcane subissent de fortes déformations, c'est-à-dire des déformations hors du domaine linéaire où la structure de l'échantillon est préservée. Dans un premier temps (paragraphe IV.1.1), les déformations ne sont pas contrôlées : les gels sont cisailés à la main pour observer de façon qualitative leur comportement.

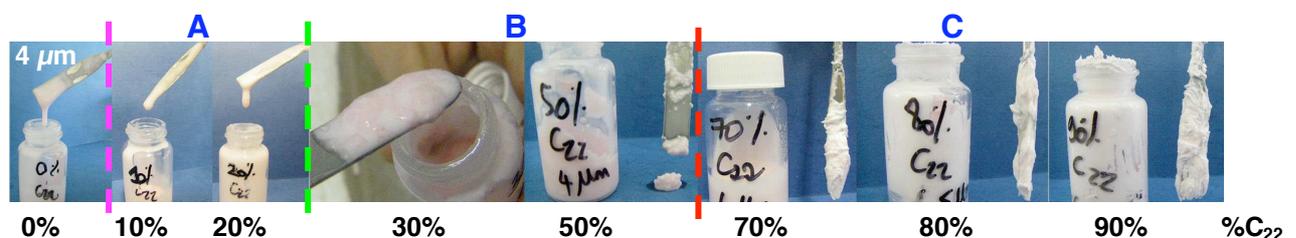
Dans un deuxième temps (paragraphe IV.1.2), les émulsions sont placées dans un rhéomètre qui permet de contrôler l'amplitude des déformations appliquées. On peut ainsi étudier le comportement des gels en fonction de l'amplitude de déformations.

Nous rappelons la composition des émulsions : la phase aqueuse contient 5% massique de tensioactif non ionique, 2% m d'alginate et 0,3% m d'azide. La fraction massique en phase dispersée est de 45% et nous étudions trois tailles moyennes de gouttes : 4 μm , 11 μm et 23 μm .

IV.1.1. Etude qualitative des gels sous écoulement

Des émulsions de différentes compositions en mélange d'huile C_{12}/C_{22} sont refroidies jusqu'à 0°C. Elles y reposent pendant plusieurs heures. L'objectif de cette phase de repos est de s'assurer que tout le C_{22} est cristallisé, c'est-à-dire de minimiser la présence de gouttes contenant du liquide surfondu. A l'aide d'une spatule refroidie préalablement, pour être à la même température que les échantillons, on cisaille les différents gels formés, pendant 10 min.

La figure 4,2 présente la texture des différentes compositions pour les trois tailles moyennes de gouttes étudiées.



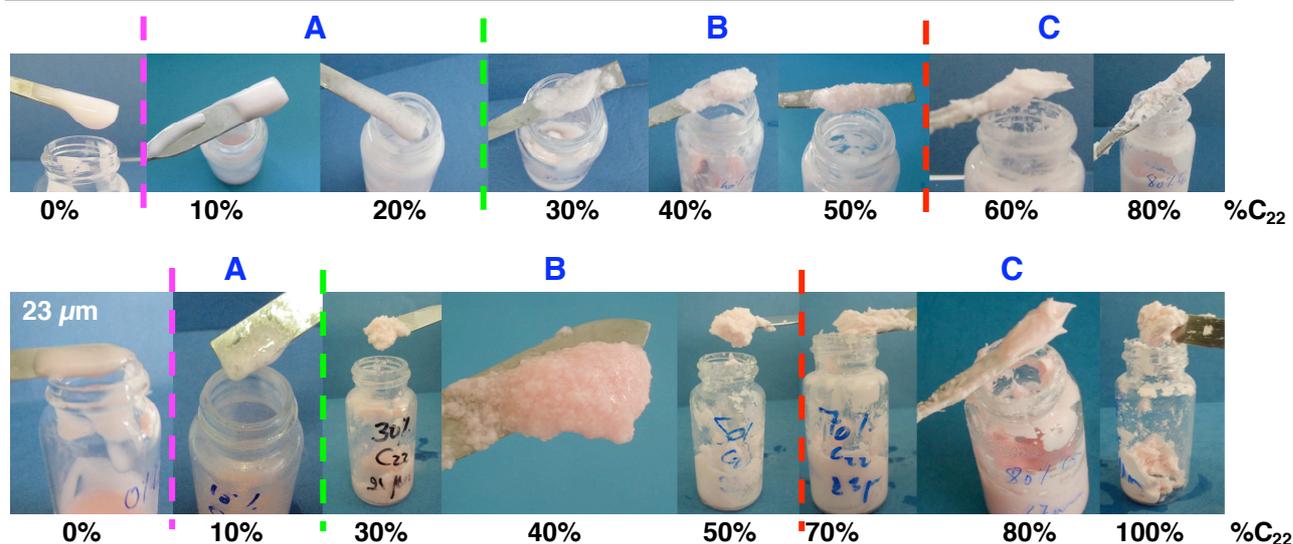


Fig 4.2 – Gels de mélanges binaires d’alcane après cisaillement. La texture change en fonction de la composition du binaire d’alcane dans les gouttes.

La formation de grains de barattage dans un échantillon entraîne une hétérogénéité de texture. En effet les grains ont une phase continue huile tandis que le gel fragmenté résiduel est à phase continue eau. Le colorant rouge liposoluble (Red oil EGN) permet d’augmenter le contraste entre les grains et le gel fragmenté. Lorsque l’on forme des grains de barattage continus en huile, le colorant se trouve alors en phase externe et est donc plus intense que dans les gouttes. Les zones fortement colorées seront donc continues huile (grains de barattage) tandis que les zones peu colorées seront continues eau (gel fragmenté).

Les séries de photos de la figure 4.2 présentent trois zones. Ces trois zones existent quelle que soit la taille moyenne des gouttes, et les transitions entre les différentes zones sont progressives. De ce fait il est parfois difficile de déterminer les limites entre elles.

i) La première zone (**A**) correspond aux faibles taux de solide dans les gouttes. Le gel formé est un gel faible (cf CH III) et le cisaillement de ces échantillons entraîne une fragmentation du gel et un relargage d’huile liquide.

ii) A des taux de solide intermédiaires, les échantillons présentent une hétérogénéité de texture. Il y a formation de grains de barattage. (zone **B**)

iii) Les émulsions contenant de forts taux de C_{22} forment des gels forts qui, lorsqu’on les cisaille, ont une texture de pâte homogène. (zone **C**)

L’émulsion ne contenant que de l’huile liquide (100% de C_{12}) a un comportement singulier : comme elle ne contient pas de cristaux, elle ne forme pas

de gel et ne se déstabilise pas lorsqu'on la cisaille. Les différentes zones sont délimitées sur la figure 4.2 par les traits de couleurs, pour chaque taille.

IV.1.1.1. Taille moyenne des gouttes : 4 μm

La zone A est comprise entre 0% et 30% de C_{22} . On peut noter le passage progressif d'une zone à l'autre, en comparant aux résultats du chapitre III. En effet, à 4 μm , l'émulsion à 10% en solide ne forme pas de gel tandis que celle à 20% forme un gel. Les deux comportements au repos sont donc différents. Pourtant les deux émulsions montrent le même comportement lorsqu'on les cisaille : elles relarguent de l'huile sans former de grains de barattage.

L'émulsion contenant 30% de solide forme un gel faible au repos, comme l'émulsion à 20%. Cependant, son comportement est différent sous cisaillement : on observe peu d'huile relarguée mais surtout la formation de grains roses, d'un rose plus intense que l'émulsion initiale. C'est donc le début de la zone B de barattage qui s'étend jusqu'à 50% de C_{22} . Les grains sont de plus en plus marqués et l'huile liquide rejetée de moins en moins présente. Le système devient de plus en plus pâteux à mesure que les gels initiaux deviennent forts. Au-delà de 60% (composition limite), les gels ne font plus de grains de barattage, et le fait de les cisailer n'entraîne que des fractures au sein du matériau : le gel est fragmenté.

Les gels d'émulsions centrées à 4 μm , à différentes compositions, une fois cisailés, sont chauffés afin de faire fondre les cristaux présents dans le système. La figure 4.3 compare alors les comportements statiques (figure 4.3 a) et sous agitation (figure 4.3 b) des émulsions gélifiées.

On observe des modifications de comportement dans les différentes zones présentes à la gélification au repos.

i) *aux forts taux de solide*, où on observe peu de coalescence partielle lors de la gélification au repos, le cisaillement provoque une séparation de phase bien plus marquée, l'émulsion résiduelle est plus translucide (moins de gouttes). Malgré la présence d'un grand nombre de cristaux dans les gouttes le cisaillement force le contact entre les cristaux et les interfaces des gouttes voisines, ce qui explique l'augmentation de connexions par coalescence partielle.

ii) la zone de jamming observée au repos à *des taux de solide intermédiaires* a disparu sous cisaillement. Cette zone correspond aux échantillons qui ont baratté et

l'on observe une séparation de phases. Les grains de barattage étant continus en huile, la fusion des cristaux entraîne la séparation des deux phases.

iii) dans la zone où on ne forme pas de gel à $4 \mu\text{m}$, c'est-à-dire à *très faible taux de C_{22}* ($0\% \leq x\% \leq 20\% C_{22}$), on constate qu'une partie de l'huile surnage. Il y a donc eu des connexions qui se sont faites entre les gouttes. Le cisaillement favorise la coalescence partielle en augmentant la probabilité que les cristaux percent l'interface des gouttes voisines. Le taux de solide étant trop faible pour empêcher la relaxation de forme, les nouvelles connexions entre gouttes entraînent la coalescence totale.

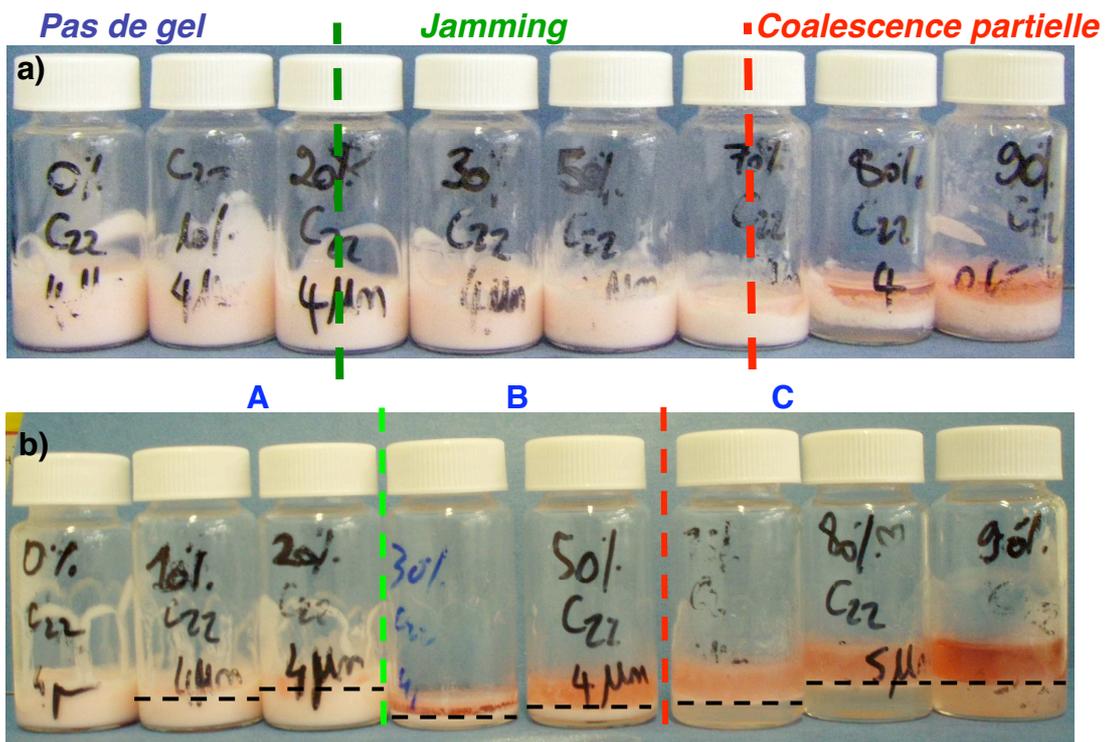
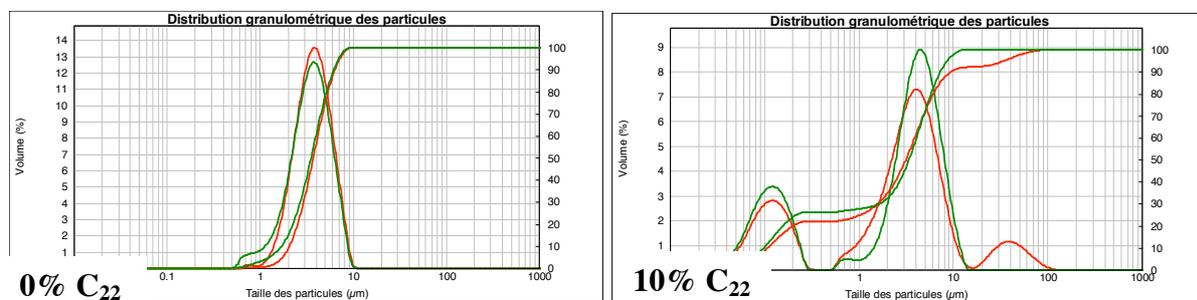


Fig 4.3 – a) Emulsions à $4 \mu\text{m}$, de mélanges binaires C_{12}/C_{22} à différentes compositions placées à 0°C pendant 4h puis chauffées à 50°C ; b) Emulsions à $4 \mu\text{m}$, de mélanges binaires C_{12}/C_{22} à différentes compositions, placées à 0°C pendant 4h, cisillées puis chauffées à 50°C .



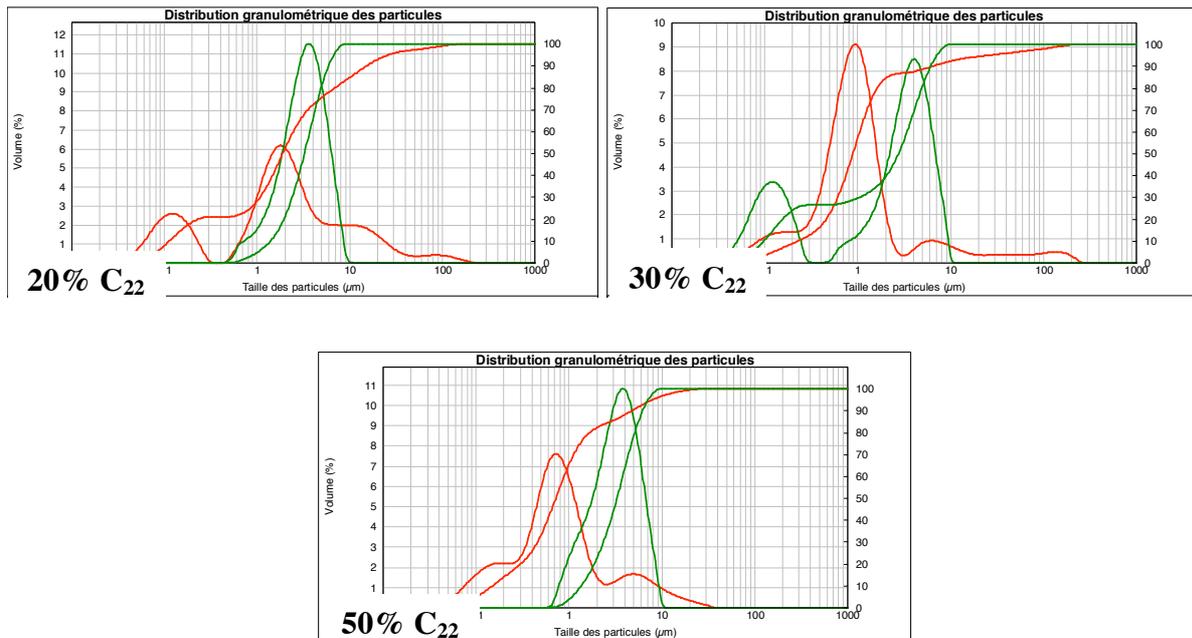


Fig 4.4 – Evolution de la granulométrie des émulsions dont la taille initiale des gouttes est d'environ 4 μm. **En vert** : avant gélification ; **en rouge** : après gélification, cisaillement et réchauffement

Si on fait la granulométrie des émulsions résiduelles après gélification, cisaillement puis réchauffement (Figure 4.4), on constate que, par rapport aux émulsions de départ :

- le pic majoritaire se déplace vers des gouttes de taille plus petites. Plus la composition en C₂₂ augmente plus le pic se déplace.
- un épaulement, ou pic, apparaît à des tailles supérieures à la taille initiale.
- le pic pour 0% de C₂₂ ne bouge pas, confirmant le fait qu'il ne se passe rien dans ce cas particulier, même après cisaillement.
- le pic aux très faibles tailles est un artefact de mesure, causé par un dysfonctionnement d'une pièce de l'appareil, et qui a été corrigé par la suite.

Ces observations montrent que les plus « grosses » gouttes ont servi à faire des connexions par coalescence partielle : la fusion des cristaux permet la relaxation de forme (et donc la coalescence totale), et l'apparition du pic aux plus grandes tailles (et l'huile surnageante observée) est le résultat de la connexion de plus petites gouttes entre elle.

IV.1.1.2. Taille moyenne des gouttes : 11 μm

Dans le cas des tailles de gouttes intermédiaires, la zone A s'étend entre 0 et 20% de C_{22} . Si on compare entre 4 et 11 μm , la déstabilisation est plus marquée à 20% de solide pour les gouttes de 11 μm . Au-delà de 20%, des grains apparaissent. Le barattage est présent jusqu'à 50% de solide. A partir de 60%, le cisaillement entraîne une fragmentation du gel sans pour autant déclencher le barattage (figure 4.2).

L'observation de la texture lors du cisaillement permet de souligner deux points, de façon qualitative :

- au début du cisaillement, on constate l'évolution de la « dureté » des gels avec la composition de l'huile. Sans cristaux (0% C_{22}), l'émulsion est fluide. A partir de 20%, un épaissement du fluide se fait sentir jusqu'à atteindre une texture de pâte à 40% de solide. Cette pâte devient de plus en plus difficile à cisailier lorsque la composition augmente. La difficulté à cisailier qui augmente avec le taux de solide peut traduire la difficulté à compacter les gouttes lorsque la quantité de cristaux augmente.
- La facilité d'apparition d'une déstabilisation dans les échantillons dépend du taux de solide dans les gouttes. En effet, lors de nos différentes expériences, il est apparu que le temps de cisaillement nécessaire pour faire apparaître des grains de barattage était plus court à 40% de solide qu'à 30 ou 50%. Cette observation purement qualitative peut traduire la présence d'un optimum d'obtention du barattage en fonction du taux de solide.

IV.1.1.3. Taille moyenne des gouttes : 23 μm

Pour des tailles de gouttes plus grandes que 11 μm , on retrouve quasiment la même répartition pour les différentes zones en fonction de la composition. La zone A s'étend jusqu'à 20% de C_{22} , qui est la composition limite entre la zone A et B (composition de transition). La zone B où se produit le barattage va de 30 à 50% de solide. A 60%, on a un comportement de transition, quelques grains qui apparaissent difficilement mais l'aspect global est celui de gel fragmenté (figure 4.2).

La figure 4.5 montre l'évolution au cours du temps de la texture d'un gel d'émulsion d'un mélange d'alcanes 60% C_{12} - 40% C_{22} . On se situe dans la zone de

barattage. Les grains formés grossissent au cours du temps. Ceci est dû à la compaction des petits grains de barattage de départ entre eux mais aussi à la compaction de gouttes entre elles et de gouttes avec des grains déjà formés. Ces clichés reflètent donc l'évolution de la connectivité entre les gouttes au cours du temps. L'évolution entre 5 min et 10min est moins marquée. On peut donc imaginer que la formation de grains est limitée, ou encore que la compaction des gouttes dans un grain ne peut pas augmenter indéfiniment.

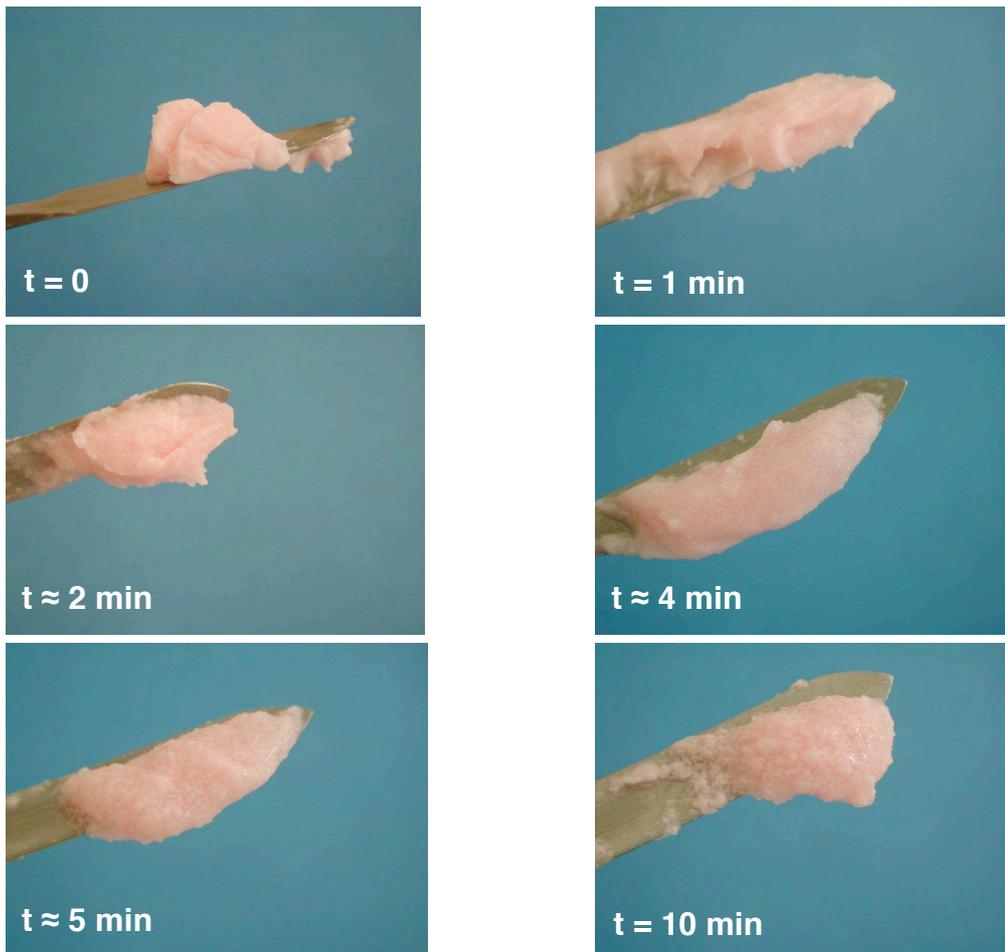


Fig 4.5 – Evolution au cours du temps de la texture d'un gel d'émulsion d'un mélange d'alcane 60% C_{12} - 40% C_{22} ; taille moyenne des gouttes de 23 μm

Ces observations ont montré qu'il existe une évolution progressive de la texture sous cisaillement lorsque la composition de la phase huile dispersée varie. Elles ont montré aussi le fait qu'il existe probablement un maximum de barattage, c'est-à-dire une composition optimale, pour laquelle il est plus facile d'entraîner une déstabilisation et une augmentation du nombre de connexions. De plus, la taille des gouttes accentue le phénomène : plus les gouttes sont grosses plus l'évolution de la texture est visible. Nous avons travaillé avec une fraction de gouttes constante. Nous

nous intéressons maintenant aux modifications de la texture sous cisaillement lorsqu'on fait varier la fraction de gouttes présentes dans l'échantillon.

IV.1.1.4. Variation de la fraction massique de gouttes pour une composition fixée du binaire d'alcanes

Dans cette partie, la composition de la phase continue des émulsions ne change pas (5%*m* de tensioactif non ionique, 2%*m* d'alginate et 0,3%*m* d'azide). La composition du mélange binaire d'alcanes est fixée : nous étudions deux mélanges, un contenant 30% de C_{22} et l'autre contenant 60% de C_{22} . La taille moyenne des gouttes est aussi fixée et fait 11 μm .

Nous faisons varier la fraction massique de gouttes dans le système : la fraction massique de la phase dispersée varie entre 30 et 60%. Comme pour les systèmes précédents, les émulsions à différentes fractions massiques en phase dispersée sont refroidies jusqu'à 0°C pour obtenir des gels. Elles sont laissées au repos pendant plusieurs heures pour être sûr que tout le C_{22} ait cristallisé. A l'aide d'une spatule refroidie préalablement, pour être à la même température que les échantillons, on cisaille les différents gels formés, pendant 10 min.

La série de photos de la figure 4.6 montre le résultat du cisaillement des systèmes décrits précédemment. On rappelle qu'à 45% en masse de gouttes, un gel contenant 30% de solide dans les gouttes barattait tandis qu'un gel contenant 60% de solide dans les gouttes donnait un gel fracturé après cisaillement, avec l'apparition de quelques petits grains épars.

Pour le gel formé à partir d'une émulsion contenant un mélange 70% C_{12} – 30% C_{22} , on constate que, lorsqu'on cisaille, plus on augmente la fraction massique de gouttes, plus il est facile de former des grains de barattage. Ces grains de barattage semblent grossir avec la fraction massique. Cette observation est logique, car, si l'on augmente le nombre de gouttes, cela augmente la possibilité de connexions entre gouttes, et donc la taille des amas que l'on peut former.

Le gel contenant 40% C_{12} – 60% C_{22} montre différents aspects lorsqu'il subit une déformation, suivant la fraction massique de gouttes :

Pour $30\%m \leq \Phi_d \leq 40\%m$, le gel soumis à une contrainte se fragmente et forme quelques grains de barattage.

Pour $45\%m \leq \Phi_d$, le gel se casse sous la contrainte mais ne forme pas de grains de barattage. Il y a juste une perte de connectivité entre les gouttes.

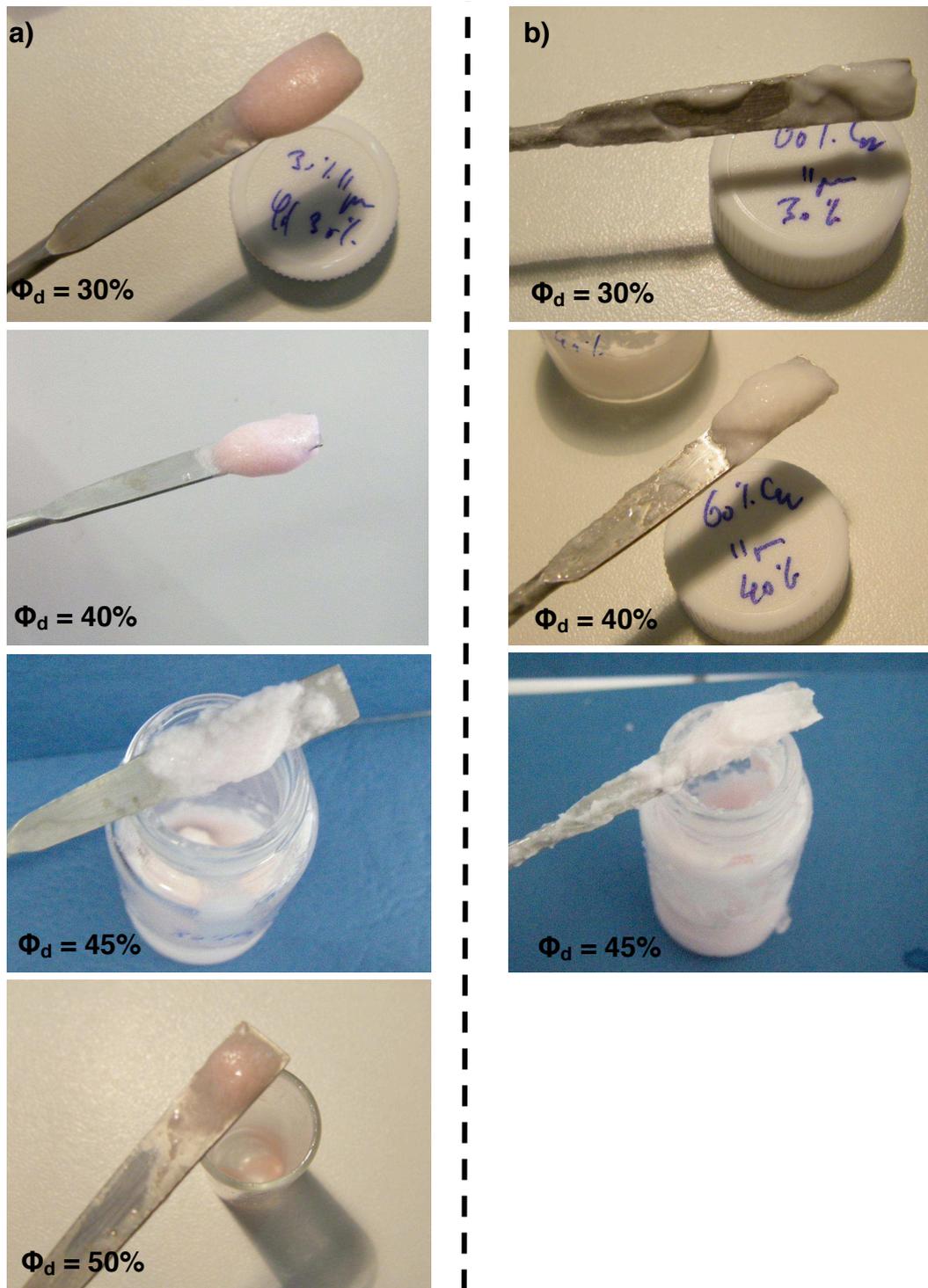


Fig 4.6 – Emulsions gélifiées puis cisillées à 0°C, à différentes fractions massiques en gouttes. a) 70% C_{12} – 30% C_{22} ; b) 40% C_{12} – 60% C_{22} .

Il semble donc qu'à 60% de solide, plus on augmente la fraction massique de la phase dispersée, plus il est difficile de former des grains de barattage. Une hypothèse serait qu'il devient de plus en plus dur de compacter les gouttes.

Cette étude macroscopique qualitative nous a permis de distinguer différentes zones de comportement. Cependant, les limites de ces zones sont difficiles à discerner, car le passage d'une zone à une autre se fait de façon progressive. La figure 4.7 résume les comportements observés de manière qualitative en fonction du taux de solide et de la facilité à obtenir du barattage. Dans le prochain paragraphe, nous nous intéresserons au comportement de ces gels, de façon plus quantitative, sous cisaillement contrôlé, à l'intérieur d'un rhéomètre.

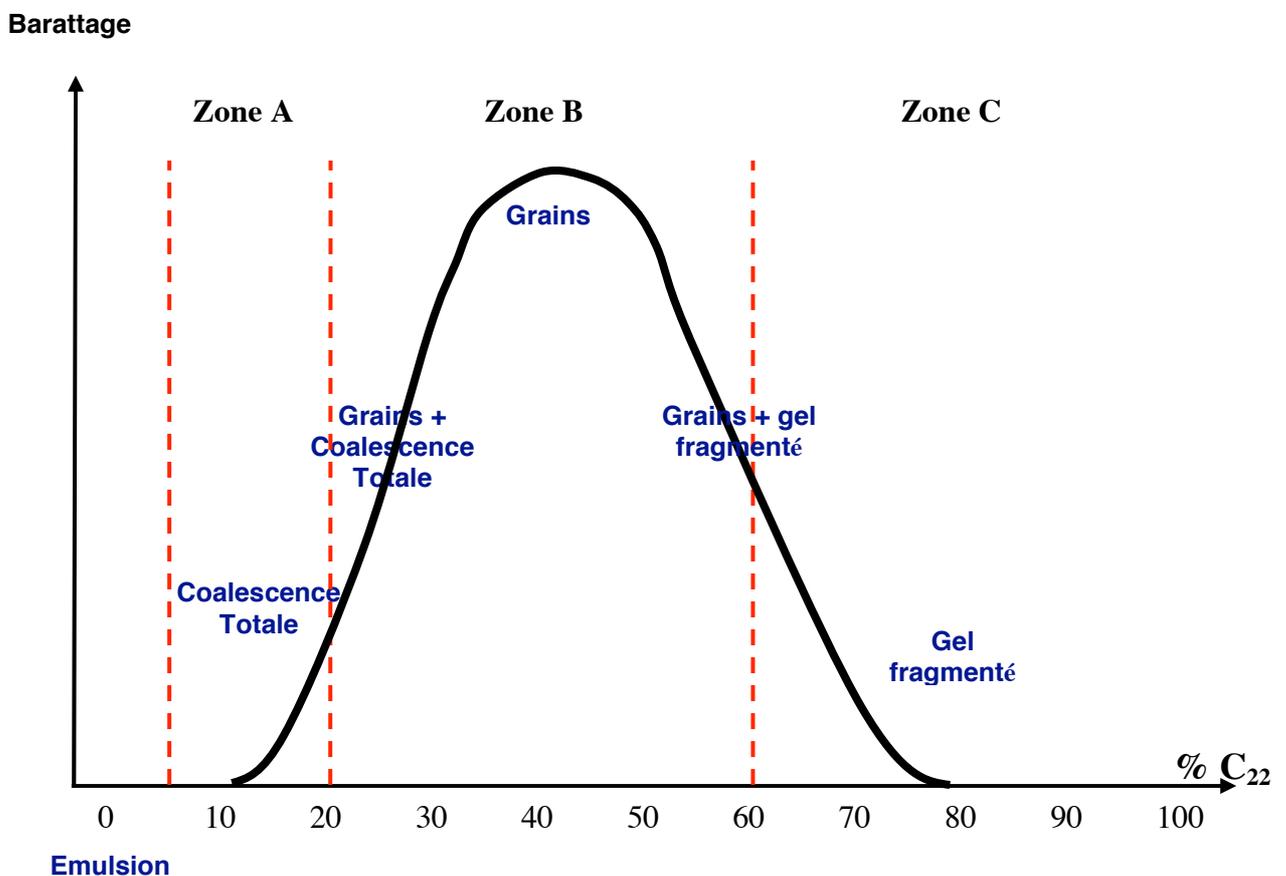


Fig 4.7 – Schéma de l'évolution du barattage à 0°C en fonction du taux de solide dans les gouttes d'émulsion gélifiée.

IV.1.2. Rhéologie des gels hors domaine linéaire

Les résultats qualitatifs obtenus en volume ont montré une évolution du comportement des gels en fonction de la composition du mélange binaire d'alcane. Dans cette partie, nous cherchons à montrer l'influence d'autres paramètres, en particulier l'influence de la déformation appliquée et de la durée de la déformation.

Placées dans le rhéomètre, les émulsions subissent une rampe décroissante de température, d'une température initiale où toute l'huile est liquide jusqu'à 0°C. A cette température, une partie de l'huile est cristallisée, ce qui permet de former des gels à partir des émulsions.

Ces gels sont soumis à un **balayage en contrainte** (AR2000) (ou déformation (ARES)) de fréquence 1Hz et d'amplitude $\sigma_0 > \sigma_{DL}$ ($\gamma_0 > \gamma_{DL}$). Puis, en se plaçant à de très faibles oscillations, on mesure l'évolution cinétique du module élastique G' après déformation. Cette étape est appelée « cicatrisation ». Sauf lorsque cela est précisé, l'étape de cicatrisation est toujours effectuée. Par la suite, pour améliorer la compréhension des résultats, la contrainte étant liée à la déformation (cf CH II), nous ne parlerons qu'en termes de déformation, même lorsque c'est une contrainte qui est imposée. On appellera γ_m , la déformation maximale appliquée lors du balayage en déformation. La figure 4.8 représente le module élastique G' en fonction de la déformation, courbe typique des matériaux étudiés.

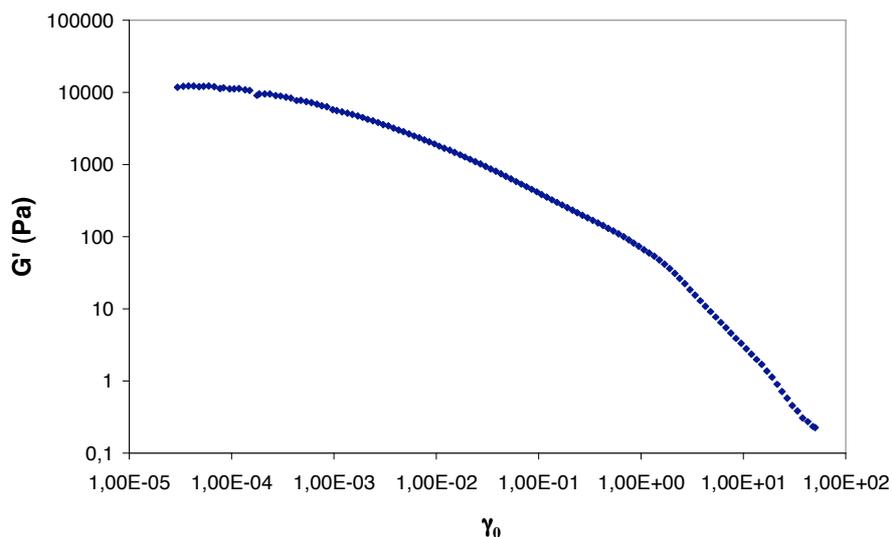


Fig 4.8 – Evolution du module élastique d'une émulsion gélifiée à 0°C à 0,5°C/min, contenant 30% massique de C₂₂ dans des gouttes de 11 μm, soumis à un balayage en déformation jusqu'à $\gamma_m = 50$

IV.1.2.1. Influence de la déformation maximale imposée

Nous étudions l'évolution de la structure des gels en fonction de la déformation maximale imposée. La taille moyenne des gouttes de l'émulsion initiale est fixée à $11\mu\text{m}$ et la fraction de phase dispersée reste fixée à 45%*m*. L'expérience dure huit heures (2h de cristallisation, $\sim 1\text{h}$ ou moins de mesure et 5h de cicatrisation. CH II). Comme en volume, nous avons observé différentes zones de texture. Nous regarderons l'évolution de la texture en fonction de la déformation maximale dans chacune de ces zones.

a. Evolution de la texture dans la zone A : 10% C_{22} , $11\mu\text{m}$

Nous rappelons que dans cette zone, nous avons observé que le cisaillement entraîne un relargage d'huile : le gel, faible, est fragmenté et une séparation de phase a lieu. La figure 4.9 montre un comportement similaire pour une déformation maximale égale à $\gamma_m = 10$. On observe, en périphérie de la géométrie, des poches d'huile qui se sont formées.

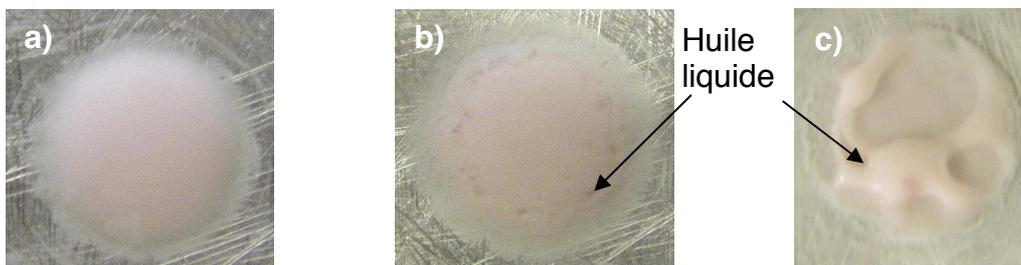


Fig 4.9 – Emulsion contenant un mélange binaire d'alcane 90% C_{12} – 10% C_{22} , refroidie à 0°C à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, puis cisailée jusqu'à différentes déformations a) $\gamma_m = 1$; b) $\gamma_m = 10$; c) $\gamma_m = 100$.

Une déformation comprise entre 1 et 10 est nécessaire pour entraîner une déstabilisation. En dessous de cette déformation, le cisaillement n'est pas assez fort pour permettre aux quelques cristaux présents de percer le film des gouttes voisines. Comme nous l'avons dit dans la partie précédente, il n'y a pas assez de cristaux pour empêcher la relaxation de forme, ce qui explique les gouttes d'huile, en périphérie, obtenues par coalescence totale.

On s'intéresse maintenant aux compositions en binaire d'alcane se situant dans la zone B, c'est-à-dire la zone où apparaît le barattage.

b. Evolution de la texture dans la zone B : 30% C_{22} , 11 μm

Dans la zone B observée en volume, les échantillons présentaient des grains de barattage. A 30% de solide, les grains étaient entourés d'un mélange fluide tandis qu'à 50%, les grains apparaissaient au sein d'un gel pâteux. Si on regarde maintenant les changements de texture en fonction de la déformation maximale appliquée, on note une progression dans la texture (figure 4.10) :

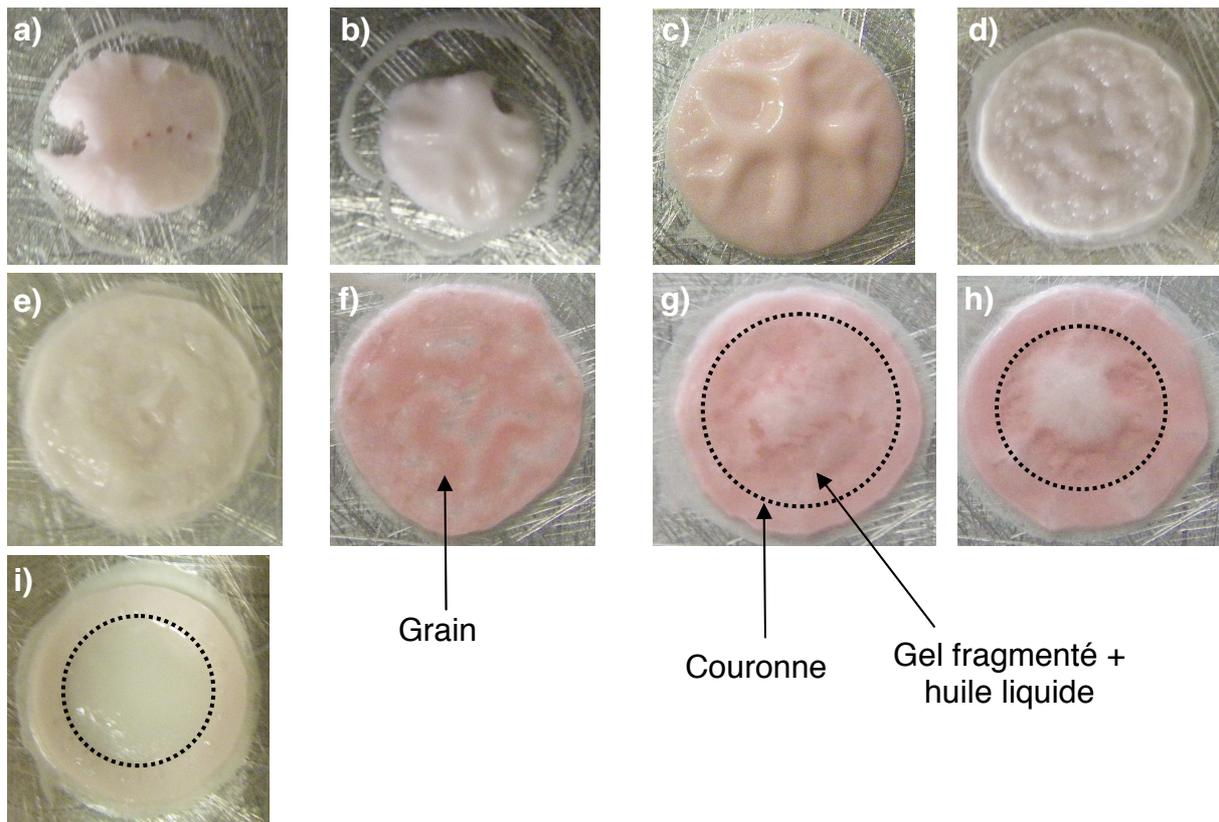


Fig 4.10 - Emulsion contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} - 30% C_{22} , refroidie à 0°C à 0,5°C/min, puis cisailée jusqu'à différentes déformations a) $\gamma_m = 0,01$; b) $\gamma_m = 0,1$; c) $\gamma_m \approx 1$ d) $\gamma_m = 10$; e) $\gamma_m = 15$; f) $\gamma_m \approx 35$; g) $\gamma_m \approx 50$; h) $\gamma_m \approx 70$; i) $\gamma_m \approx 100$

- Pour $1 < \gamma_m \leq 35$, le gel devient granuleux, des zones plus rouges apparaissent et une « couronne » commence à apparaître légèrement.

- Au-dessus de $\gamma_m = 35$, une « couronne » se crée en périphérie de l'entrefer, de l'huile liquide surnage, et, au centre, reste un fluide qui est en fait le gel fragmenté (figure 4.13). Cette couronne est d'un rouge plus marqué, suggérant que la structure n'est pas la même que dans le gel initial. Pour confirmer cette hypothèse, un colorant soluble dans l'eau (bleu de méthylène) est utilisé comme sonde diffusive, permettant de révéler la continuité du domaine aqueux (figure 4.11). Après plusieurs heures, le

colorant ne semble pas avoir diffusé dans la couronne : si on retourne l'échantillon, la couleur bleue n'est pas visible (figure 4.11 c). Ce test qualitatif montre que le continuum aqueux des gels d'émulsions formés au départ est perdu dans la couronne qui se crée lors du cisaillement. Cette couronne (mais aussi les zones rouges plus contrastées comme sur la figure 4.10 f) est donc continue en huile. Les clichés de microscopie confirment cette continuité en huile (figure 4.12). On observe le réseau de cristaux que constitue cette couronne.

Si la couronne est portée à haute température pour faire fondre les cristaux (figure 4.11 d), on constate la présence de phase aqueuse et d'huile. Ceci montre qu'en plus d'être continue en huile, la couronne renferme des poches d'eau : à forte déformation, pour un gel contenant 30% d'huile solide, le phénomène de barattage se produit donc et une couronne de « beurre d'alcanes » se forme.

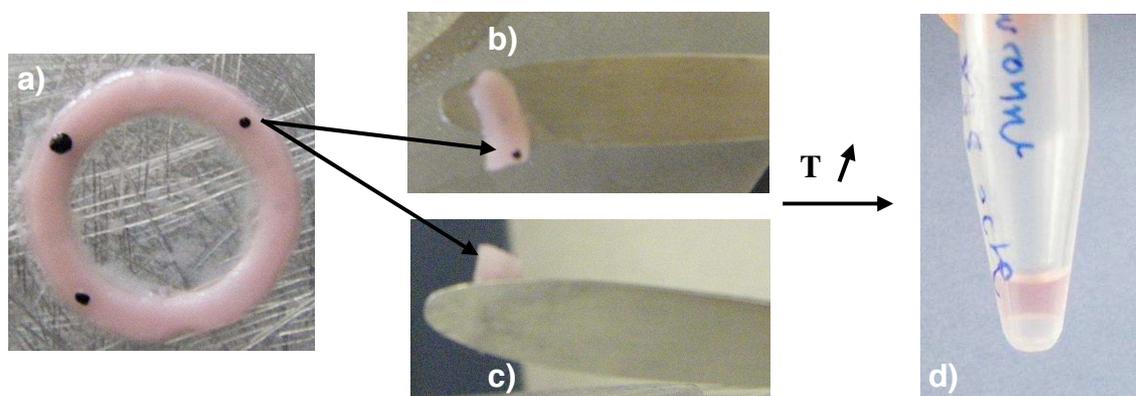


Fig 4.11 - Couronne d'huile d'une émulsion contenant un mélange binaire d'alcanes 70% C_{12} – 30% C_{22} , refroidie à 0°C à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cisailée jusqu'à une déformation $\gamma_m = 50$. Voir le texte pour les explications.

La présence d'huile surnageante suggère que la composition de l'huile constituant la couronne diffère de la composition initiale. Après avoir fait fondre la couronne, l'huile constituant la couronne est séparée de la phase aqueuse qu'elle emprisonnait et est analysée en DSC. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II de cette thèse, nous relevons la température de fusion des derniers cristaux T_{DC} dont la barre d'erreur est moins grande que la température de fusion T_f .

L'huile composant la couronne est descendue en température à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 50°C jusqu'à 0°C . Une isotherme de quelques minutes est effectuée puis la température est remontée jusqu'à 50°C avec la même vitesse. Le cycle de cristallisation - fusion est fait plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité.

La mesure donne la température $T_{DC} = 38,4 \pm 1^\circ\text{C}$. Si on compare cette valeur à celle que nous avons obtenue pour un mélange d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} , égale à $T_{DC} = 31,3 \pm 1^\circ\text{C}$, on constate une variation d'environ 7° . Ceci prouve que la couronne est plus riche en huile solide et explique la présence d'huile liquide surnageante.



Fig 4.12 – clichés de microscopie de la couronne d'huile d'une émulsion contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} , refroidie à 0°C à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, cisailée jusqu'à une déformation $\gamma_m = 25$. a) couronne non diluée ; b) couronne en présence d'une goutte d'eau. Le réseau ne se défait pas car continu en huile. La barre d'échelle est de $50 \mu\text{m}$.

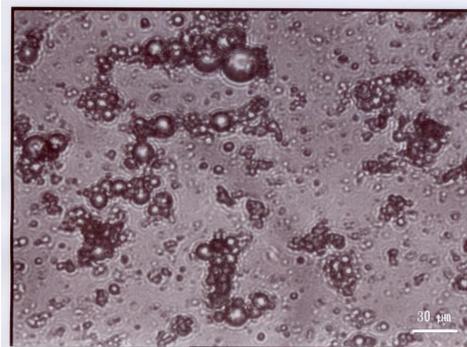


Fig 4.13 – Gel fragmenté (centre de l'échantillon de l'entrefer) dilué dans une solution Eau/Tween20 (5% m), à partir d'une émulsion contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} , refroidie à 0°C à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, cisailée jusqu'à une déformation $\gamma_m = 25$. La barre d'échelle est de $30 \mu\text{m}$.

Le barattage n'est observé que dans la partie externe de l'échantillon. Cette observation peut suggérer l'existence d'une « déformation limite », au-delà de laquelle le barattage se produit. En effet, la déformation du matériau est effectuée, dans le rhéomètre, en géométrie plan-plan, configuration dans laquelle la déformation appliquée est directement proportionnelle à la position radiale r :

$$\gamma(r) = \frac{r\theta}{e} \quad (4.1)$$

où θ est l'angle de rotation du plan et e l'épaisseur de l'entrefer ($e = 1$ mm).

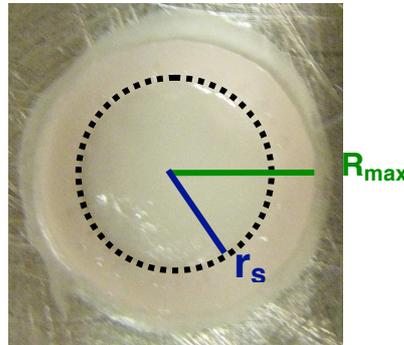


Fig 4.14 – Détermination de la limite de déformation à la transition gel fragmenté-barattage. Dans cet exemple, $R = 20$ mm, $\gamma_m \approx 100$, et $r_s = (17 \pm 1)$ mm. La déformation limite est donc $\gamma_s = (85 \pm 5)$.

Sur la photographie, la lecture du rayon r_s au niveau de la zone de transition permet de déterminer la valeur de la déformation limite γ_s (figure 4.14) :

$$\gamma_s = \gamma(r_s) = \frac{r_s \theta}{e} = \gamma_m \frac{r_s}{R_{\max}} \quad (4.2)$$

où γ_m est la déformation maximale imposée et $R_{\max} = 20$ mm le rayon du plan du rhéomètre.

L'utilisation de la formule précédente nous permet de déterminer que le barattage est obtenu pour une déformation supérieure à $\gamma_s = 85 \pm 5$. Cependant l'observation des échantillons pour des déformations égales à 50 et 70 présente la formation d'une couronne. Il n'existe donc pas de seuil de barattage γ_s bien défini, indépendant de la valeur de la déformation maximale appliquée. La zone observée pour $1 < \gamma_m \leq 35$ présente des grains sur la totalité de l'échantillon. On peut raisonnablement supposer que le changement de structure qui s'opère dans l'échantillon se propage et qu'il est accéléré lorsque la déformation maximale appliquée augmente.

Le comportement d'un gel contenant 30% de taux de solide dans les gouttes diffère donc selon la déformation maximale appliquée. Tout comme dans la zone A, une déformation comprise entre 1 et 10 est nécessaire pour déclencher une déstabilisation de l'échantillon. Dans la zone B, cette déstabilisation se traduit par

l'apparition d'une couronne périphérique dont la consistance varie suivant la composition (couronne continue huile à 30%, couronne de grains aux compositions supérieures). Cependant, le phénomène à la base est identique, quelle que soit la composition : il s'agit du barattage.

Dans la zone C, l'étude en volume a montré que, lorsqu'on cisaille l'échantillon, on garde une texture homogène, celle du gel initial. Intéressons-nous à une composition en mélange binaire d'alcane dans cette zone, lorsqu'on cisaille à déformation contrôlée.

c. Evolution de la texture dans la zone C : 80% C₂₂, 11 μm

Le cisaillement des gels appartenant à la zone C dans un rhéomètre donne, quelle que soit la déformation maximale appliquée, la même texture gélifiée que le gel initial (figure 4.15) : l'échantillon garde la même texture, même après de fortes déformations ($\gamma_m = 100$). A fort taux de solide, l'influence de la déformation est donc infime.



Fig 4.15 - Emulsion contenant un mélange binaire d'alcane 20% C₁₂ – 80% C₂₂, refroidie à 0°C à 0,5°C/min, puis cisillée jusqu'à $\gamma_m = 100$. L'échantillon garde une texture homogène. Les trous dans le gel sont dus à la séparation des géométries : le reste de l'échantillon se trouve sur l'autre partie de la géométrie.

d. Conclusion sur l'influence de la déformation maximale imposée

La déformation maximale appliquée a donc une réelle influence sur la texture des gels d'émulsions de binaires d'alcane. Au-delà d'une certaine déformation, la texture du gel est modifiée par la fragmentation des connexions entre gouttes et/ou la formation de nouveaux liens. On observe ainsi une déstabilisation du gel, qui dépend à la fois de la déformation et de la composition du binaire d'alcane.

IV.1.2.2. Influence de la composition

On a montré précédemment que la déformation maximale imposée jouait un rôle dans la modification de la texture des gels. Cette modification varie suivant la composition du mélange binaire d'alcane, c'est-à-dire en fonction du taux de solide dans les gouttes de l'émulsion initiale.

La figure 4.16 représente les différentes compositions étudiées pour une déformation fixée égale à $\gamma_m = 100$. La taille moyenne des gouttes des émulsions initiales reste fixée à $11 \mu\text{m}$.

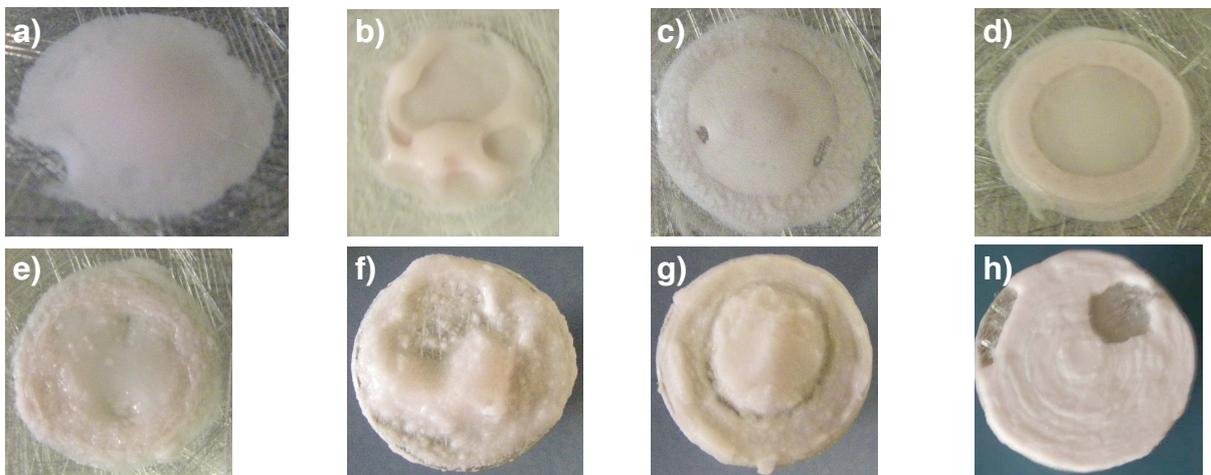


Fig 4.16 - Emulsions contenant différents mélanges binaires d'alcane, refroidie à 0°C à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, puis cisillées jusqu'à $\gamma_m = 100$. a) 100% C_{12} – 0% C_{22} ; b) 90% C_{12} – 10% C_{22} ; c) 80% C_{12} – 20% C_{22} ; d) 70% C_{12} – 30% C_{22} ; e) 60% C_{12} – 40% C_{22} ; f) 50% C_{12} – 50% C_{22} ; g) 40% C_{12} – 60% C_{22} ; h) 20% C_{12} – 80% C_{22} .

Les résultats en rhéologie sont similaires à ce qui a été observé en volume : il existe une progression dans l'évolution de la texture en fonction du taux de solide. Pour une déformation donnée, plusieurs constatations peuvent être faites :

- Plus on augmente le nombre de cristaux, plus l'échantillon devient « pâteux ». L'huile liquide relarguée aux faibles pourcentages de C_{22} disparaît au fur et à mesure que le taux de solide augmente.
- La couronne d'huile observée à 30% de C_{22} devient, aux pourcentages de solide plus élevés, une couronne de grains. Cette couronne nécessite un cisaillement plus fort pour se former lorsqu'on augmente le taux de solide. De plus, le nombre de grains formés diminue lorsque le pourcentage d'huile solide augmente.

- La couronne observée à 60% de C_{22} comporte quelques grains mais est continue en eau. Les grains sont mélangés au gel fragmenté par la déformation.

- la couronne observée à 20% de C_{22} est plus fine qu'aux autres compositions. La coalescence totale y est plus marquée.

Le diagramme de la figure 4.17 résume le comportement des gels en fonction de la composition de l'huile et de la déformation appliquée. La zone de barattage observée en volume est représentée sur la figure.

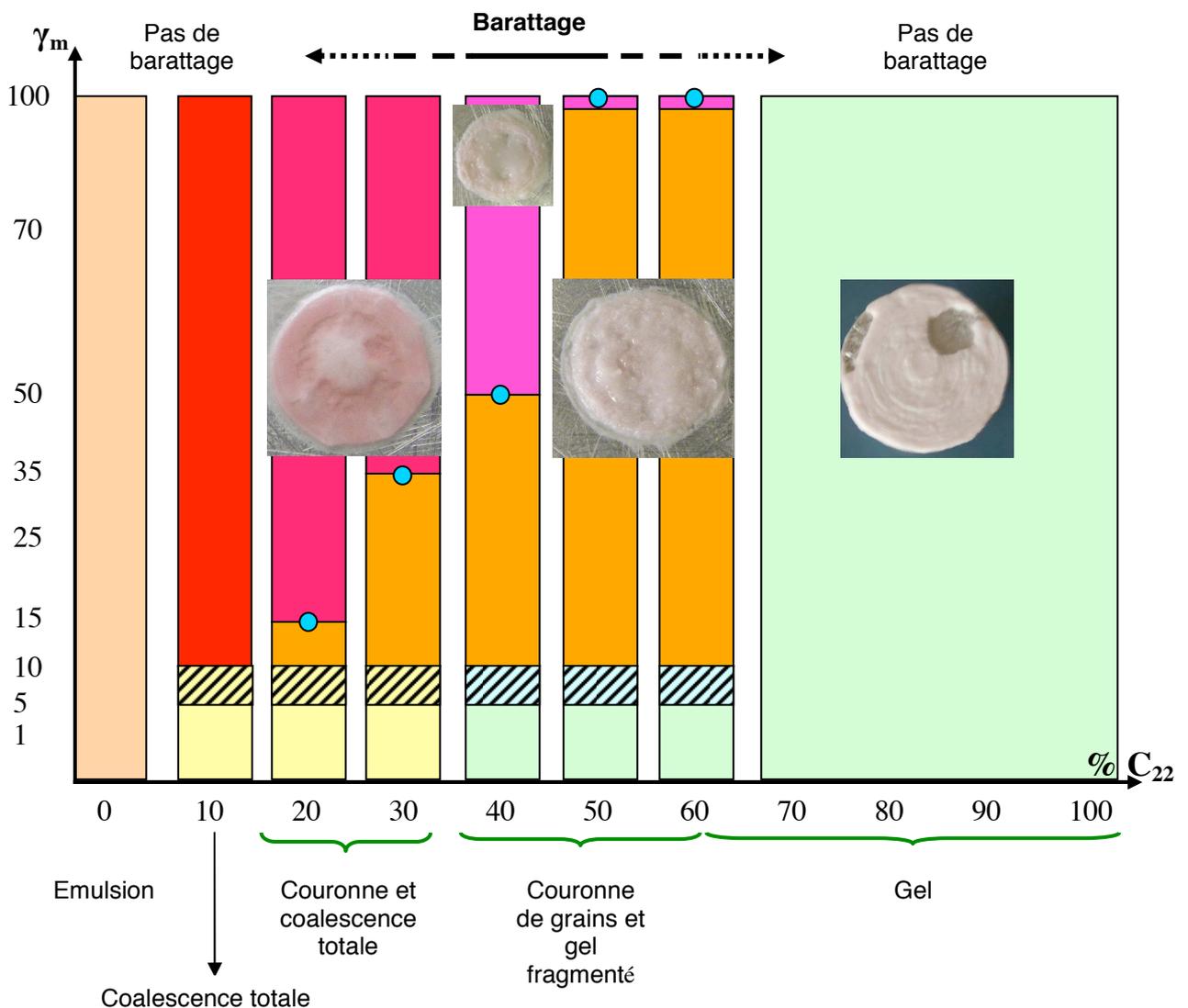


Fig 4.17 – Diagramme de comportement des émulsions gélifiées à 0°C en fonction de la déformation maximale appliquée en balayage et du taux de C_{22} (taux de solide) dans les gouttes.

émulsion ; gel faible ; gel fort ; coalescence totale (C.T.) ; gel fragmenté + grains ; couronne d'huile + C.T. + gel fragmenté ; couronne de grains + gel fragmenté ; zone de transition entre gel et déstabilisation. Des mesures manquent pour déterminer la transition entre les grains et la zone où apparaît la couronne pour les compositions 50 et 60% C_{22} .

L'influence de la déformation maximale et celle de la composition de l'huile ont été mises en évidence. Nous avons vu précédemment que la taille des gouttes avait une influence sur le mode de gélification et par conséquent sur les connexions entre les gouttes (CH III). Dans ce chapitre IV, nous avons observé que, quelle que soit la taille, la zone où apparaît le barattage est sensiblement la même (IV1.1.). Nous cherchons donc maintenant à établir, de façon plus précise, en utilisant la rhéologie, si cette modification du mode de gélification influe sur le comportement du gel sous cisaillement.

IV.1.2.3. Influence de la taille ou du mode de gélification

Nous travaillons dans cette partie à composition en huile constante : 70% C₁₂ – 30% C₂₂. L'influence de la taille est étudiée en appliquant un balayage en déformation. Les observations sont faites pour différentes valeurs de la déformation maximale appliquée (figure 4.18).

Au-delà d'une déformation $\gamma_m \approx 5$, la texture de l'échantillon est modifiée, quelle que soit la taille. Cependant, le comportement diffère suivant la distribution de taille.

A $4 \mu\text{m}$, quelle que soit la déformation appliquée, la déstabilisation est marquée par l'apparition d'une couronne.

A $23 \mu\text{m}$, à la différence des petites gouttes, le cisaillement provoque la formation de grains dans tout l'échantillon, quelle que soit la déformation appliquée.

La taille moyenne intermédiaire, $11 \mu\text{m}$, présente les deux textures, en fonction de la déformation appliquée. Pour une déformation supérieure à $\gamma_m = 35$, une couronne se forme, tandis qu'une déformation comprise entre 5 et 35 entraîne la formation de grains dans tout l'échantillon.

Il semble donc que, plus les gouttes sont grosses, plus l'apparition de la couronne nécessite une déformation grande. Ceci n'a pu être vérifié pour les plus grandes gouttes ($23 \mu\text{m}$) car les gammes de contrainte et de déformation de l'appareil ne le permettent pas.

La taille des gouttes influe donc non seulement sur le mode de gélification mais aussi sur le barattage. Or, jouer sur la taille des gouttes, c'est jouer sur la taille des cristaux. En effet plus les gouttes sont petites, plus les cristaux sont petits.

On constate, sur la figure 4.18, une différence entre les couronnes à 4 μm et celle observée à 11 μm . La différence vient du mode opératoire : les échantillons à 4 μm n'ont pas subi de cicatrisation. Cette observation montre qu'il existe un autre paramètre qui influe sur la texture des échantillons cisailés : le temps.

IV.1.2.4. Influence du temps

Le temps peut influencer de différentes façons au cours du protocole de cisaillement utilisé. En effet, le protocole se divise en trois étapes dont les durées respectives peuvent être modifiées.

a. L'étape de cristallisation :

En variant la vitesse de la descente en température, on modifie la taille des cristaux. Nous avons vu précédemment que la taille des cristaux avait une influence sur l'élasticité des gels (CH III). Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la taille des cristaux sur le barattage.

La figure 4.19 montre l'évolution d'une émulsion gélifiée contenant 30% de solide dont la taille moyenne des gouttes fait 23 μm . L'observation des textures montre une diminution de la taille des grains macroscopiques quand on augmente la vitesse de descente en température, c'est-à-dire quand on diminue la taille des cristaux. En variant la vitesse de cristallisation des systèmes, on peut donc contrôler la taille des cristaux et influencer le barattage lorsqu'on cisaille.

Pour des gouttes centrées sur 11 μm , une émulsion gélifiée contenant 40% de C_{22} dans les gouttes forme des grains en couronne, pour une déformation maximale égale à $\gamma_m = 100$, lorsque la vitesse de descente en température est supérieure à 0,5°C/min (figure 4.20). Si les cristaux sont plus gros, c'est-à-dire que la vitesse de cristallisation est plus lente, la couronne observée est une couronne d'huile plus large, pour une même déformation.

La taille des cristaux a donc bien une influence sur la texture des émulsions gélifiées cisillées.

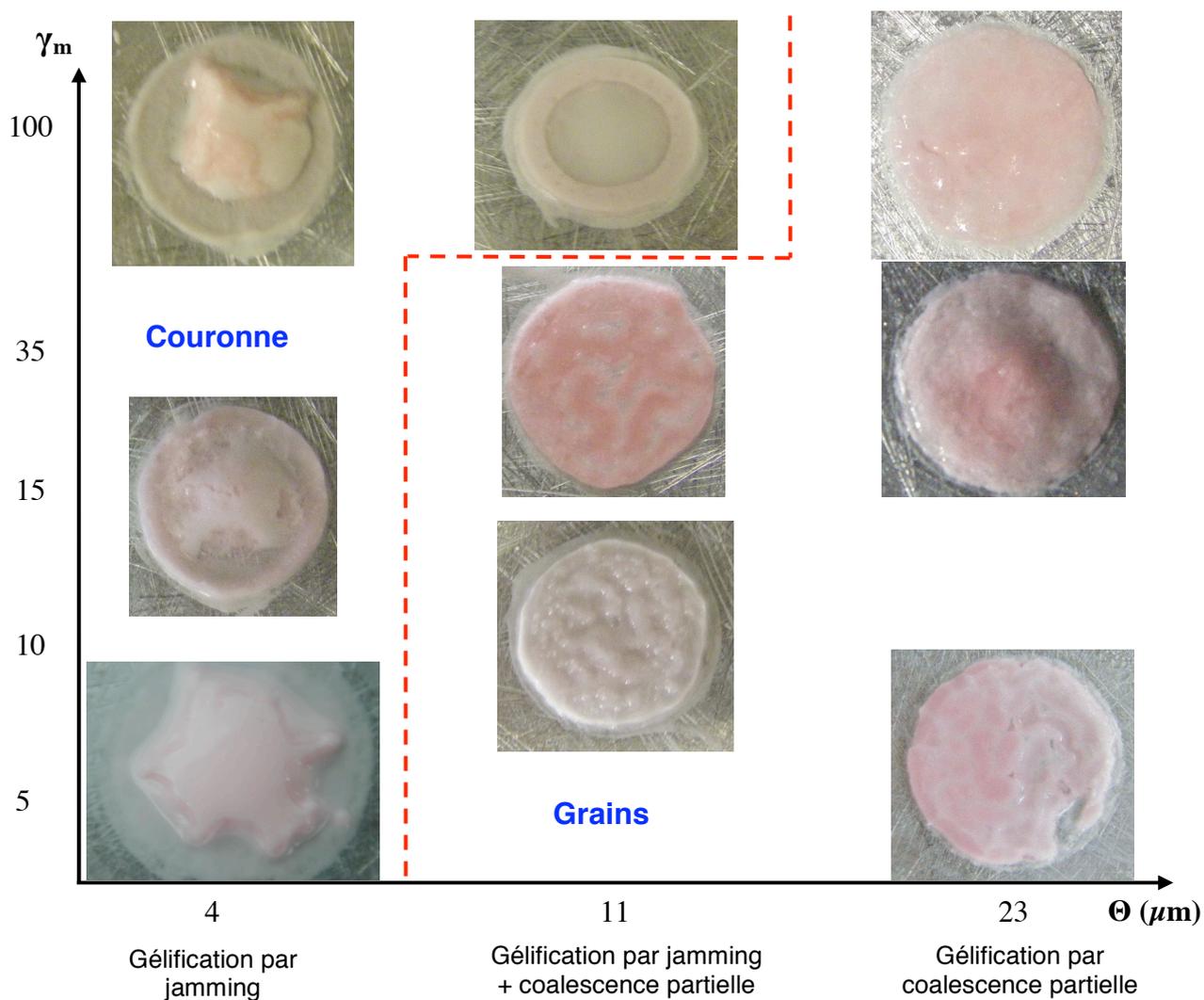


Fig 4.18 – Diagramme de comportement des émulsions gélifiées à 0°C en fonction de la déformation maximale appliquée en balayage et de la taille des gouttes pour une composition en huile de 70% C_{12} – 30% C_{22} . Les émulsions gélifiées dont les gouttes sont centrées sur 4 μm n'ont pas subi l'étape de cicatrisation après cisaillement.

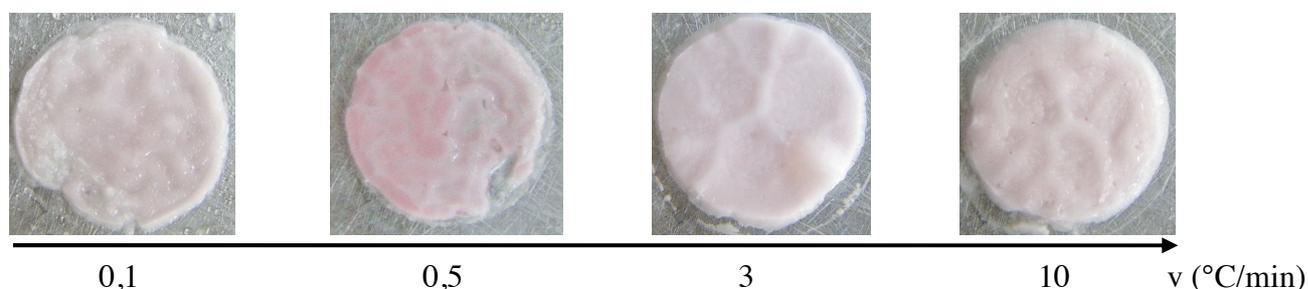


Fig 4.19 – Diagramme de comportement d'une émulsion gélifiée à 0°C contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} , en fonction de la vitesse de descente en température pour une déformation $\gamma = 6$. La taille moyenne des gouttes est de 23 μm . rhéomètre à contrainte imposée (ARES)

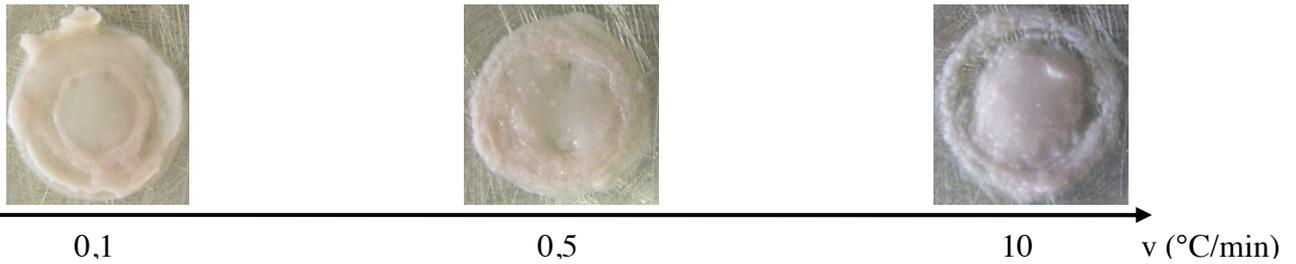


Fig 4.20 – Diagramme de comportement d'une émulsion gélifiée à 0°C contenant un mélange binaire d'alcane 60% C_{12} – 40% C_{22} , en fonction de la vitesse de descente en température pour une déformation $\gamma = 100$. La taille moyenne des gouttes est de 11 μm .

b. L'étape de cisaillement

Lorsqu'on balaye une plage de déformation ou de contrainte, le temps passé à la déformation maximale est très bref. En augmentant le temps passé à cette déformation maximale, il est possible de moduler le changement de texture de l'échantillon.

Un balayage en contrainte (AR2000) est effectué sur une émulsion gélifiée à 0°C (vitesse de descente en température : 0,5°C/min). La déformation maximale appliquée correspondante est $\gamma_m \approx 50$ (figure 4.21 a). La même expérience est faite en restant une heure à $\gamma_m \approx 50$ après le balayage en contrainte (figure 4.21 b).

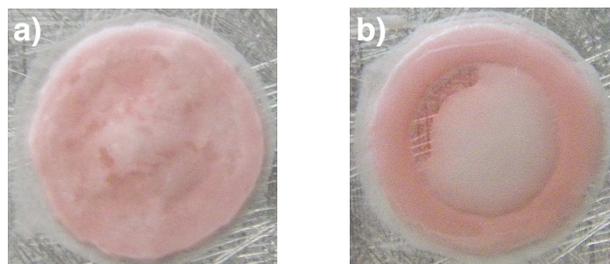


Fig 4.21 – Emulsion gélifiée à 0°C (0,5°C/min) contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} . La taille moyenne des gouttes est de 11 μm . a) balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 50$; b) balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 50$ puis maintien de la contrainte maximale pendant 1h.

On constate que le fait de rester longtemps à une forte déformation permet de former une couronne de barattage plus nette. Cet effet s'observe aussi lorsqu'on applique un cisaillement constant sans balayage préalable. La figure 4.22 compare la

même émulsion gélifiée ayant, dans le premier cas (figure 4.22 a), subi un balayage en contrainte jusqu'à une contrainte correspondant à une déformation $\gamma_m = 10$, et dans le deuxième cas, une contrainte constante correspondant à une déformation $\gamma = 10$ (figure 4.22 b). On constate que, dans le premier cas, on forme simplement des grains alors que, dans le second, on forme une couronne de barattage. Le temps passé aux fortes déformations permet de renforcer le phénomène de barattage. Si on applique un balayage, puis que l'on reste une heure à la déformation maximale, la couronne est d'autant plus marquée (figure 4.22 c).

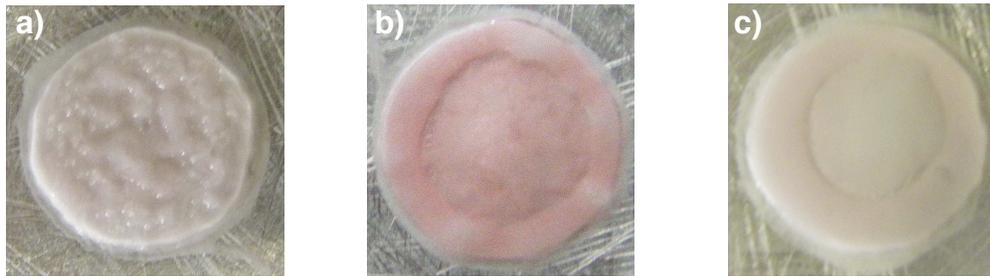


Fig 4.22 – Emulsion gélifiée à 0°C (0,5°C/min) cont enant un mélange binaire d'alcane 70% C₁₂ – 30% C₂₂. La taille moyenne des gouttes est de 11 μm. a) balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 10$; b) contrainte constante équivalente à une déformation d'amplitude $\gamma \approx 10$; c) balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 10$ puis maintien de la contrainte maximale pendant 1h.

c. L'étape de récupération (dite « cicatrisation »)

Cette étape, que nous avons fixée à 5h, a une influence sur la texture de l'échantillon. Suivant que l'on fasse cette étape ou non, la texture de l'échantillon en sortie de rhéomètre en est fortement changée. Elle consiste en l'application d'oscillations très faibles (pour être dans le domaine linéaire, afin de ne pas perturber la structure de l'échantillon) et la mesure de la récupération du module élastique au cours du temps après déformation.

Sur une émulsion contenant 30% de solide dans les gouttes, le protocole suivant est appliqué :

Une rampe de température à 0,5°C/min est appliquée jusqu'à atteindre 0°C. Un temps d'attente à 0°C est ajouté pour que l'étape de cristallisation dure 2h. L'échantillon, une fois gélifié, subit un balayage en contrainte (AR2000) jusqu'à une contrainte maximale équivalente à $\gamma_m = 50$, que l'on maintient pendant une heure.

Si l'étape de cicatrisation n'est pas effectuée, la couronne est formée, mais n'est pas « rigide » ; en quelque sorte, elle « colle » au gel cassé lorsqu'on soulève le plan

supérieur de la géométrie (figure 4.23 a). L'ajout de cette étape de cicatrisation « rigidifie » la couronne (figure 4.23 b). Pour s'assurer que ce « durcissement » de la couronne n'est pas dû aux faibles déformations appliquées durant la cicatrisation, qui pourrait entraîner un réarrangement de la texture de la couronne, on effectue une étape de repos : on laisse l'échantillon au repos pendant 5h (comme pour une cicatrisation) puis on regarde l'état de l'échantillon (figure 4.23 c). On constate alors que la couronne a « durci » aussi dans ce cas. Incidemment, cette expérience permet aussi de vérifier le fait que nous sommes bien dans le domaine linéaire et que les faibles oscillations ne modifient pas la texture de l'échantillon. C'est donc bien le temps qui influe sur la texture.

Le temps a donc une influence une fois que la couronne s'est formée. La présence d'huile surnageante lorsqu'on fait subir à l'échantillon une cicatrisation ou un temps de repos marque aussi l'évolution de la texture de la couronne au cours du temps.

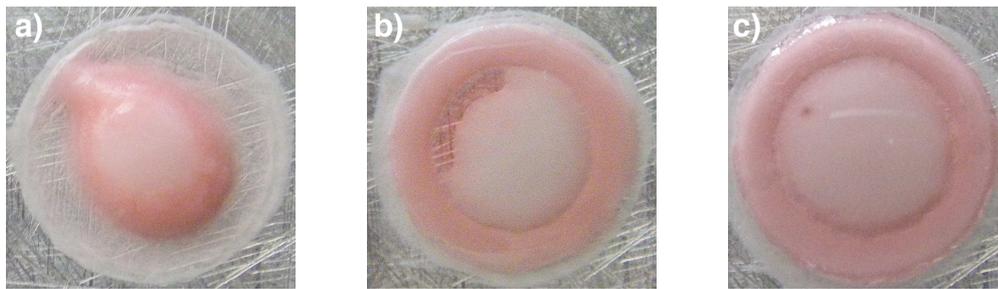


Fig 4.23 – Emulsion gélifiée à 0°C (0,5°C/min) cont enant un mélange binaire d'alcane 70% C₁₂ – 30% C₂₂. La taille moyenne des gouttes est de 11 μm. L'échantillon subit un balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 50$ puis maintien de la contrainte maximale pendant 1h a) sans cicatrisation ; b) 5h de cicatrisation ; c) repos pendant 5h.

Le temps est donc un paramètre important qui aura différentes conséquences suivant l'étape du protocole : la vitesse de refroidissement (et donc le temps mis pour refroidir) modifie la taille des cristaux lors de l'étape de cristallisation, alors qu'il entraîne des changements de textures (et probablement de structure) lors du cisaillement et de la cicatrisation.

Lorsqu'on cisaille un échantillon, le contact entre les gouttes est « forcé ». Nous avons vu l'effet en volume de l'augmentation de la fraction de gouttes. Regardons maintenant l'évolution de la rhéologie des gels d'émulsions de binaires d'alcane lorsque la fraction massique des gouttes est augmentée.

IV.1.2.5. Influence de la fraction massique de la phase dispersée Φ_d

La composition du mélange binaire d'alcane est fixée : nous étudions deux mélanges, un contenant 30% de C_{22} et l'autre contenant 60% de C_{22} . La taille moyenne des gouttes est aussi fixée et fait 11 μm .

Nous faisons varier la fraction massique de gouttes dans le système : la fraction massique de la phase dispersée varie entre 30 et 58%.

Les textures obtenues pour chaque échantillon sont présentées dans la figure 4.24.

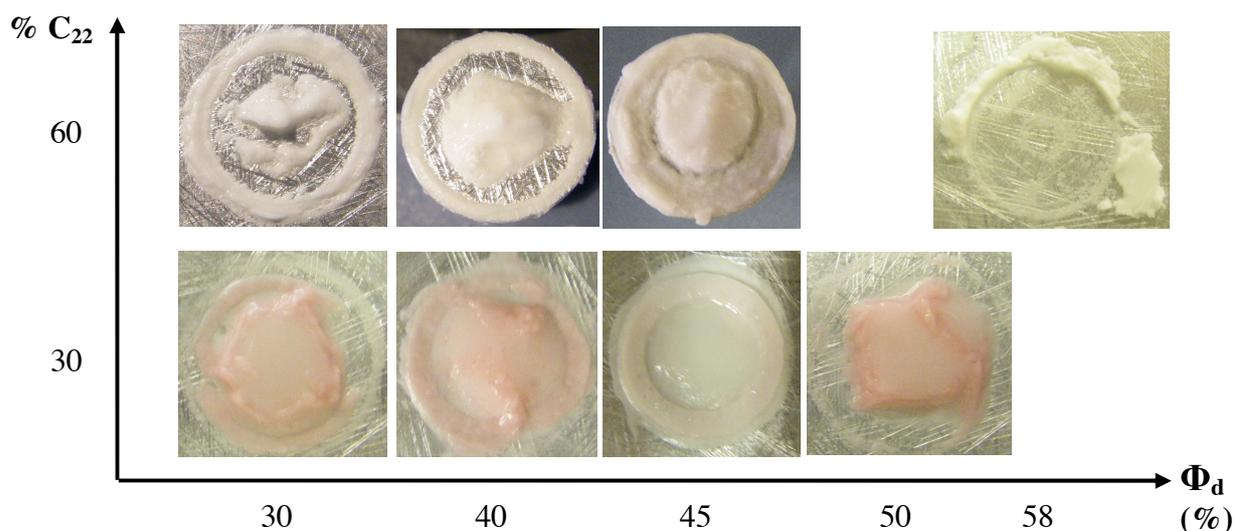


Fig 4.24 – Emulsions gélifiées à 0°C (0,5°C/min) contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} et 40% C_{12} – 60% C_{22} . La taille moyenne des gouttes est de 11 μm . Les échantillons subissent un balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 100$. L'étape de cicatrisation n'a pas été effectuée pour les fractions massiques différentes de 45%. Le fait que les échantillons de fraction massique de 45% soient plus contrastés n'est donc pas significatif.

Les résultats ne montrent pas de variations significatives pour les systèmes contenant 30% de solide dans les gouttes, sur la plage Φ_d étudiée. En revanche les émulsions gélifiées contenant un mélange binaire d'alcane 40% C_{12} – 60% C_{22} sont plus sensibles à la variation de la fraction massique en gouttes. En effet, à fraction massique élevée, le gel est expulsé de l'entrefer : le gel est trop rigide et se fracture sous la contrainte. En revanche lorsqu'on diminue la fraction en goutte, le gel sous cisaillement forme des grains de barattage. On retrouve ici les résultats obtenus en volume (paragraphe IV.1.1) : à 60% de C_{22} dans les gouttes, plus on augmente la fraction de gouttes, plus il est difficile de former des grains de barattage.

Florence Thivilliers a montré, dans sa thèse, qu'en dessous de $\Phi_d = 30\%m$, le barattage dans les émulsions de triglycérides n'avait plus lieu [1]. Nous sommes, nous aussi, restés au-dessus de cette fraction massique en gouttes. Cependant, la

différence qui existe entre notre système et celui de F. Thivilliers fait qu'il aurait été intéressant d'aller malgré tout explorer des fractions massiques plus faibles.

IV.1.3. Conclusion partielle

Le travail effectué en volume et en rhéologie a pu mettre en évidence que, sous cisaillement, les gels d'émulsions de binaires d'alcanes se déstabilisaient. En effet, l'application de fortes déformations entraîne la fragmentation des gels dans certains cas, mais aussi la formation de nouvelles connexions dans d'autres cas. La formation de nouveaux liens peut entraîner la création de grains macroscopiques appelés « grains de barattage », ou bien provoquer la séparation entre l'huile et la phase continue aqueuse s'il n'y a pas assez de cristaux dans les gouttes d'huile.

Le passage d'un comportement rhéologique à un autre se fait de manière progressive, et il est parfois difficile de délimiter précisément les domaines d'existence des diagrammes de comportements lorsqu'on fait varier les paramètres qui influent sur ces différents comportements. Les paramètres de contrôle que nous avons étudiés sont : le taux de solide dans les gouttes d'huile, la déformation maximale appliquée, le temps, la taille moyenne des gouttes, et la fraction massique de phase dispersée.

IV.2. Discussion

L'observation des émulsions d'alcanes gélifiées soumises à un cisaillement a mis en évidence différentes textures. Ces textures dépendent de la taille et de la quantité des cristaux présents dans les gouttes.

En dessous de 20% de solide dans les gouttes, le cisaillement force le contact entre les gouttes. Les gouttes coalescent alors totalement car le réseau cristallin est trop faible pour empêcher la relaxation de forme (figure 4.25 a).

Entre 20 et 30% de solide, le réseau devient assez dense pour empêcher la relaxation de forme. Cependant, la quantité de cristaux reste faible, permettant ainsi une forte compaction des gouttes entre elles. De gros grains de barattage sont alors

formés, et, si la déformation est assez grande, ces grains peuvent former une couronne en périphérie de la géométrie du rhéomètre (figure 4.25 b).

Entre 40% et 60% de C_{22} , plus le nombre de cristaux est grand, plus la compaction devient difficile. Les grains formés sont alors de plus en plus petit et de moins en moins nombreux (figure 4.25 c).

Au-delà de 60% de C_{22} dans les gouttes, la compaction est trop faible pour permettre l'apparition de grains. On retrouve ici un résultat similaire à celui obtenu avec des émulsions de matière grasse laitière. Van Boekel [2] a en effet observé que, si l'huile est majoritairement solide, la rigidité des gouttes cristallisées confère une certaine stabilité sous cisaillement aux émulsions gélifiées. Le cisaillement des gels contenant beaucoup de solide fragmente les connexions entre gouttes, mais ne provoque pas d'instabilités telles que le barattage.

La taille des grains de barattage dépend donc de la compaction des gouttes : plus les gouttes sont sensibles à la compaction, plus les grains seront gros. Cela signifie aussi que, plus on augmente le taux de solide, plus les grains formés sous cisaillement seront petits (figure 4.25). Il y a donc un effet dû à la quantité de cristaux (compaction) mais aussi un effet de la taille des cristaux. Nous avons en effet vu (CH IV.1.2.d) que, si l'on diminue la taille des cristaux dans les gouttes, en refroidissant les échantillons plus rapidement, la taille des grains diminue (figure 4.26).

La formation des grains se produit dans tout l'échantillon, il ne semble pas y avoir de contrainte seuil, comme on l'observe pour les émulsions de matière grasse laitière [1]. Cependant lorsqu'une contrainte de cisaillement élevée est appliquée, une couronne (d'huile ou de grains) se forme. Il est possible que ce phénomène se produise par migration des grains, provoquée par le gradient de déformation appliqué (figure 4.27).

Notre travail a montré qu'il était plus facile de former des grains en volume que dans un milieu confiné tel que le rhéomètre. Dans son livre [3], Dickinson explique que le barattage est favorisé par l'incorporation d'air, ce qui est le cas quand on cisaille en volume. L'agrégation des globules gras est fortement accélérée par le barattage en présence d'air, car l'incorporation énergétique d'air augmente la vitesse de cisaillement locale. Il en résulte alors une augmentation de la vitesse de formation des amas. De plus, les bulles d'air permettent à l'huile liquide libérée par les globules gras rompus, de s'étaler à l'interface air-eau, et cette association d'amas par des ponts de matière grasse liquide constitue le début de la formation des grains de barattage [3].

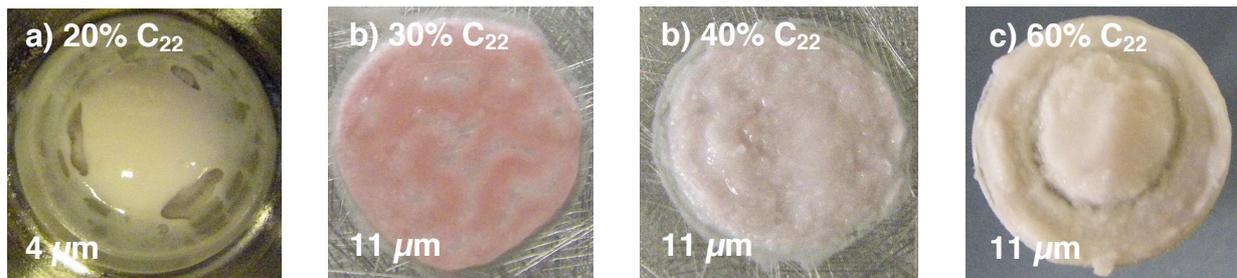
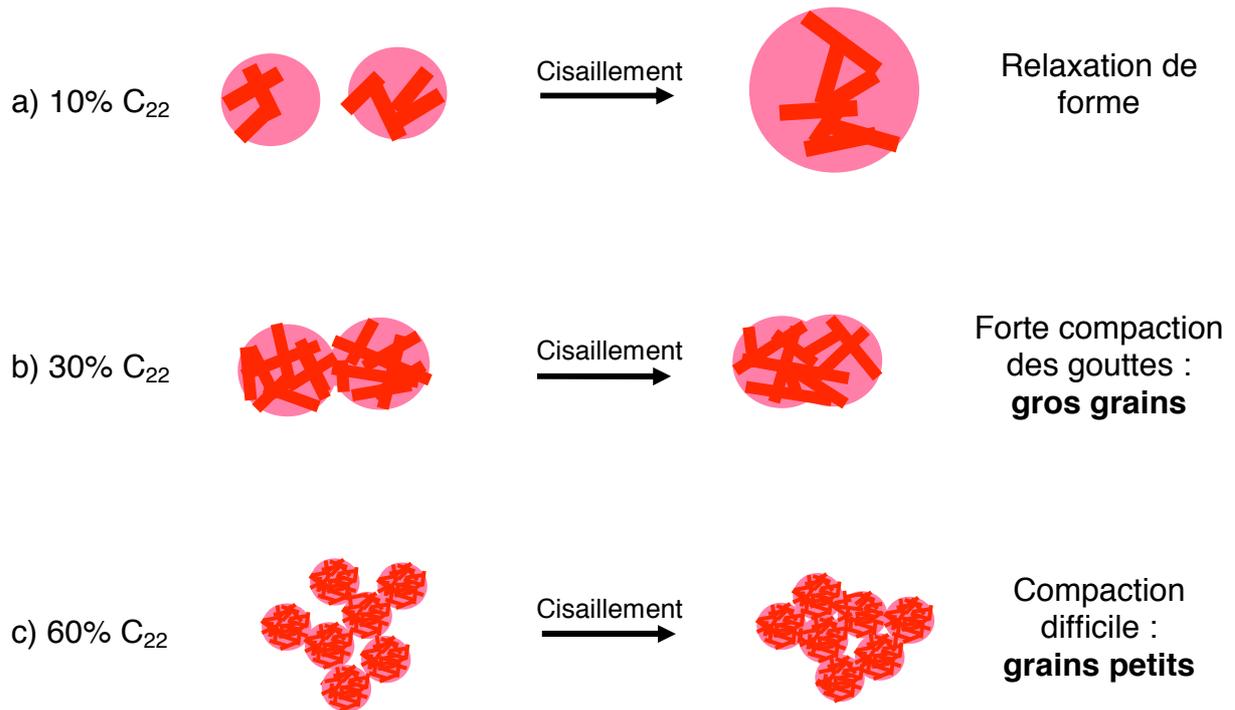


Figure 4.25 – Schéma de l'influence du taux de solide sur la compaction des gouttes lors d'un cisaillement des gels. Les photos représentent les différents comportements sous cisaillement schématisés. a) relaxation de forme ; b) gros grains qui diminuent quand le taux de solide augmente c) formation difficile de petits grains.

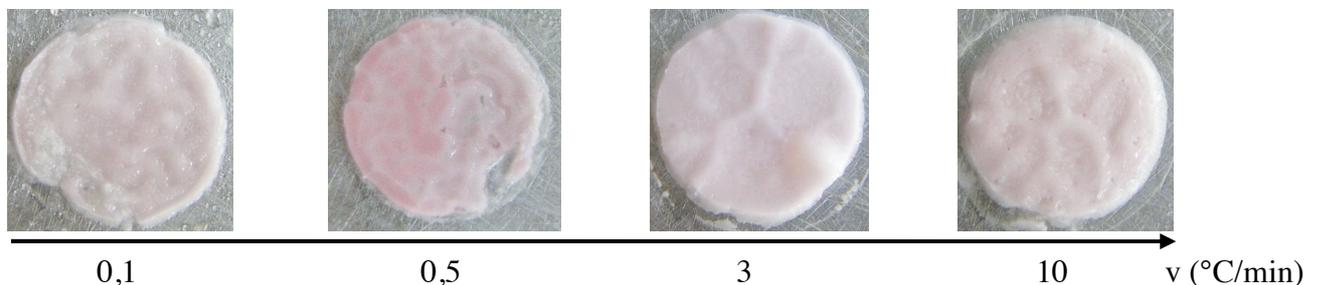


Fig 4.26 – Diagramme de comportement d'une émulsion gélifiée à 0°C contenant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} , en fonction de la vitesse de descente en température pour une déformation $\gamma = 6$. La taille moyenne des gouttes est de $23 \mu\text{m}$. rhéomètre à contrainte imposée (ARES)

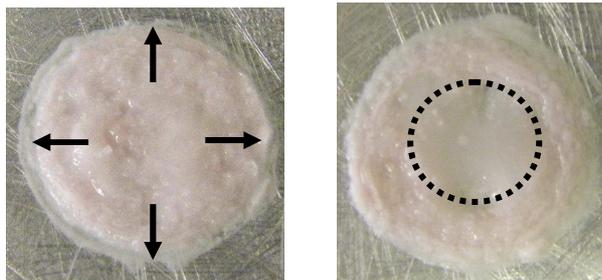


Fig 4.27 - Emulsion contenant un mélange binaire d'alcane 60% C_{12} – 40% C_{22} , refroidie à 0°C à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, puis cisailée jusqu'à différentes déformations maximales a) $\gamma_m \approx 25$: les grains sont plus nombreux en périphérie qu'au centre ; b) $\gamma_m \approx 100$: il n'y a plus de grain au centre de l'échantillon. Le gradient de déformation fait migrer les grains vers les bords de la géométrie, où la déformation est la plus forte. (AR 2000)

Détermination de la proportion de solide dans la couronne d'huile

A 30% de solide dans les gouttes, les émulsions qui gélifient forment une couronne lorsqu'une déformation assez grande est appliquée. Cette couronne est à phase continue huile et contient des inclusions d'eau. Le passage de la phase huile de cette couronne en DSC a montré (CH II.4.1.c) que, si on compare les températures de derniers cristaux du mélange d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} et de l'huile de la couronne obtenue pour une déformation égale à 50, elles diffèrent de plusieurs degrés ($\Delta T \approx 7^{\circ}\text{C}$).

Dans le chapitre II, nous avons tracé la courbe $T_{DC} = f(\% \text{ molaire de } C_{22})$ (figure 4.28). Cette courbe est bijective et va donc nous permettre de déterminer le pourcentage d'huile solide (aux erreurs expérimentales et de lecture graphique près) dans la couronne en utilisant la température de fusion des derniers cristaux.

Pour une couronne obtenue à $\gamma = 50$, la température de fusion des derniers cristaux indique qu'elle est composée à environ $35,5 \pm 1,5\%$ molaire de C_{22} soit $\sim 50,1 \pm 2,7\%$ massique de C_{22} . Ce résultat montre que, comparé au mélange initial à 30% massique de C_{22} , la couronne formée sous cisaillement, et après une cicatrisation de 5h, est plus riche en solide. Nous répertorions dans le tableau 4.1, les valeurs de teneurs en huile solide dans la couronne, obtenues par la même méthode graphique. Ces différentes couronnes sont obtenues en faisant varier la déformation et le temps de cicatrisation.

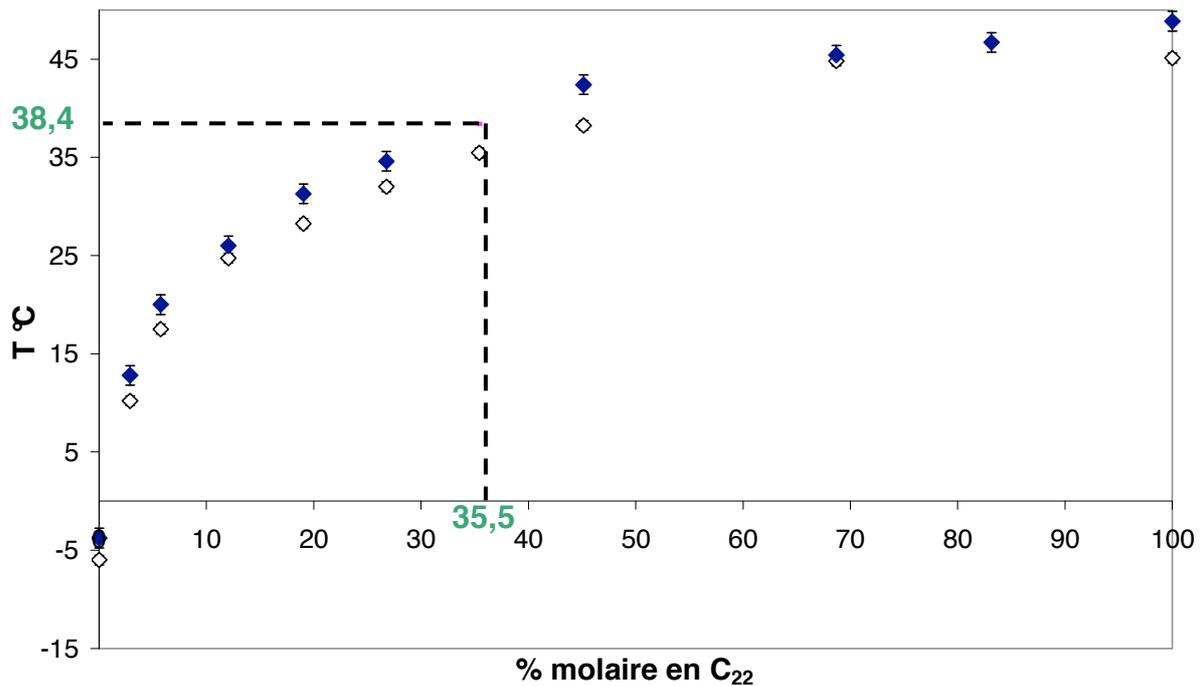


Fig 4,28 – Diagramme simplifié de température de fusion des derniers cristaux du mélange binaire C_{12}/C_{22} en fonction de la composition molaire en C_{22} ; \diamond T_{DC} à 0,5°C/min, \blacklozenge T_{DC} à 2°C/min

Déformation	Cicatrisation	T_{DC}	%m de C_{22} dans la couronne
5	5h	$39,8 \pm 1^\circ\text{C}$	$52,7 \pm 2,7\%$
25	1h	$34,3 \pm 1^\circ\text{C}$	$37,9 \pm 1,8\%$
25	2h	$33,8 \pm 1^\circ\text{C}$	$36,8 \pm 1,8\%$

Tableau 4.1 – Teneur en huile solide dans la couronne d'un gel cisailé contenant initialement 30% de C_{22} dans les gouttes, pour différentes déformation et différents temps de cicatrisation.

Ces différentes mesures montrent que la teneur en huile solide de la couronne ne dépend pas de la déformation maximale appliquée, puisqu'à l'erreur expérimentale près, la teneur en C_{22} est la même à $\gamma = 50$ et $\gamma = 5$. Cependant, à différents temps de cicatrisation, il apparaît que le taux de C_{22} de la couronne évolue : le taux de solide dans la couronne augmente avec le temps de cicatrisation.

Singh *et al.* [4] ont décrit un phénomène similaire pour le pétrole brut. En effet, lors de l'extraction du pétrole, les paraffines présentes dans le pétrole cristallisent et se déposent sur les parois froides des pipelines des océans formant un gel qui renferme une grande quantité d'huile liquide. Cette huile liquide se compose d'aromatiques, de

naphtènes, de résines, d'asphaltènes, et de paraffines restées liquides à la température d'étude (chaînes carbonées plus courtes que celles des paraffines qui cristallisent : il existe un nombre critique de carbones qui sépare les deux types de chaînes). Les auteurs expliquent que les cristaux des paraffines qui précipitent dans les tuyaux ont de fortes interactions et affinités entre eux, permettant la formation d'un réseau cristallin. Sinh *et al.* résument le vieillissement de ces gels d'hydrocarbures en cinq étapes :

- i) Gélification d'un film de paraffines sur les surfaces froides des pipelines.
- ii) Diffusion des molécules de paraffines (dont le nombre de carbones est supérieur au nombre critique) du volume vers la couche gélifiée.
- iii) Diffusion interne de ces molécules à travers l'huile liquide piégée dans le gel.
- iv) Précipitation des molécules sur le dépôt déjà présent.
- v) Diffusion de l'huile liquide en dehors du gel vers le volume.

Les trois dernières étapes impliquent une augmentation de la quantité de paraffine solide entraînant un durcissement du gel.

Bien que notre système ne comporte que deux alcanes, le phénomène est très probablement le même : le vieillissement de la couronne se fait par diffusion de l'huile liquide en dehors du réseau cristallin, provoquant le durcissement du gel d'alcane. Cela expliquerait l'huile liquide présente après cicatrisation (figure 4.29) et la modification de la texture et de la teneur en C_{22} de la couronne.

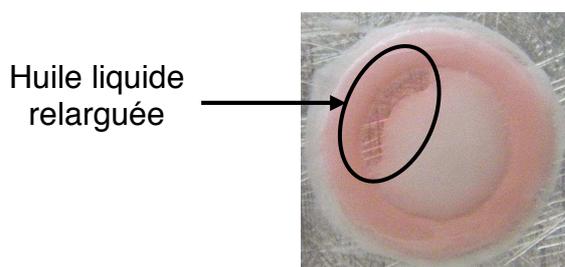


Fig 4.29 – Emulsion gélifiée à 0°C à 0,5°C/min cont enant un mélange binaire d'alcane 70% C_{12} – 30% C_{22} . La taille moyenne des gouttes est de 11 μm . L'échantillon subit un balayage en contrainte jusqu'à une contrainte maximale correspondant à une déformation $\gamma_m \approx 50$ puis maintien de la contrainte maximale pendant 1h suivi d'une cicatrisation pendant 5h.

Le vieillissement de la couronne peut aussi expliquer l'allure de la courbe de cicatrisation (figure 4.30). En effet, cette dernière représente le module élastique de

l'échantillon cisailé en fonction du temps. L'élasticité augmente jusqu'à un maximum autour de deux heures de cicatrisation avant de diminuer jusqu'à être quasi nulle. On peut donc supposer qu'il y a une compétition cinétique entre le « durcissement » de la couronne et la diffusion de l'huile. Pendant les deux premières heures, le vieillissement de la couronne est marqué par son durcissement, et le module élastique augmente. Puis l'huile liquide devient trop abondante et forme un film entre l'échantillon et le plan supérieur de la géométrie du rhéomètre : le module élastique mesuré diminue.

Cette allure de cicatrisation s'observe aussi pour l'échantillon à 20% de C_{22} , pour lequel on observe également de l'huile liquide après cicatrisation. Pour les autres échantillons présentant un phénomène de barattage, le module élastique ne fait qu'augmenter au cours de la cicatrisation, sans jamais saturer (figure 4.31). Une hypothèse serait que les grains de barattage formés, qui sont continus en huile, sont compactés lors du cisaillement. De ce fait la diffusion de l'huile liquide à travers le réseau cristallin compacté serait plus difficile et le module élastique mesuré correspondrait à l'agrégation des grains entre eux.

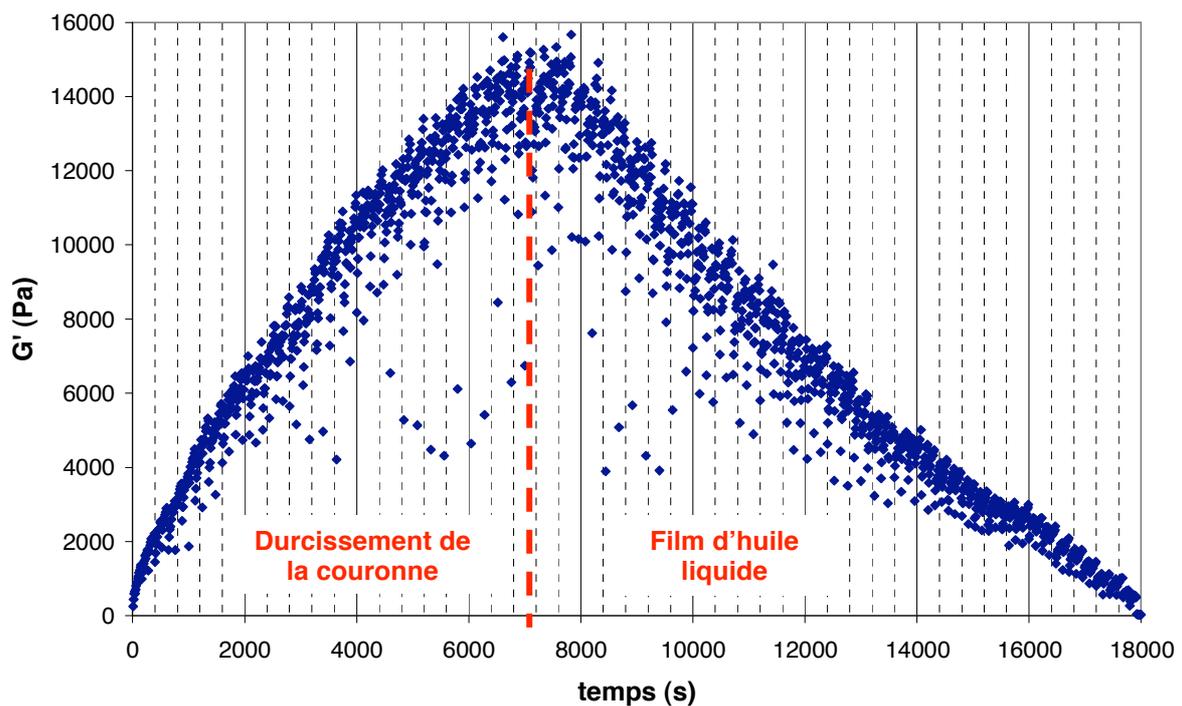


Fig 4.30 – Evolution du module élastique G' au cours du temps après application d'une contrainte constante équivalente à $\gamma_0 = 25$ pendant une heure, pour une émulsion gélifiée à 0°C ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) contenant 30% de C_{22} dans les gouttes. La distribution de taille est centrée sur $11 \mu\text{m}$.

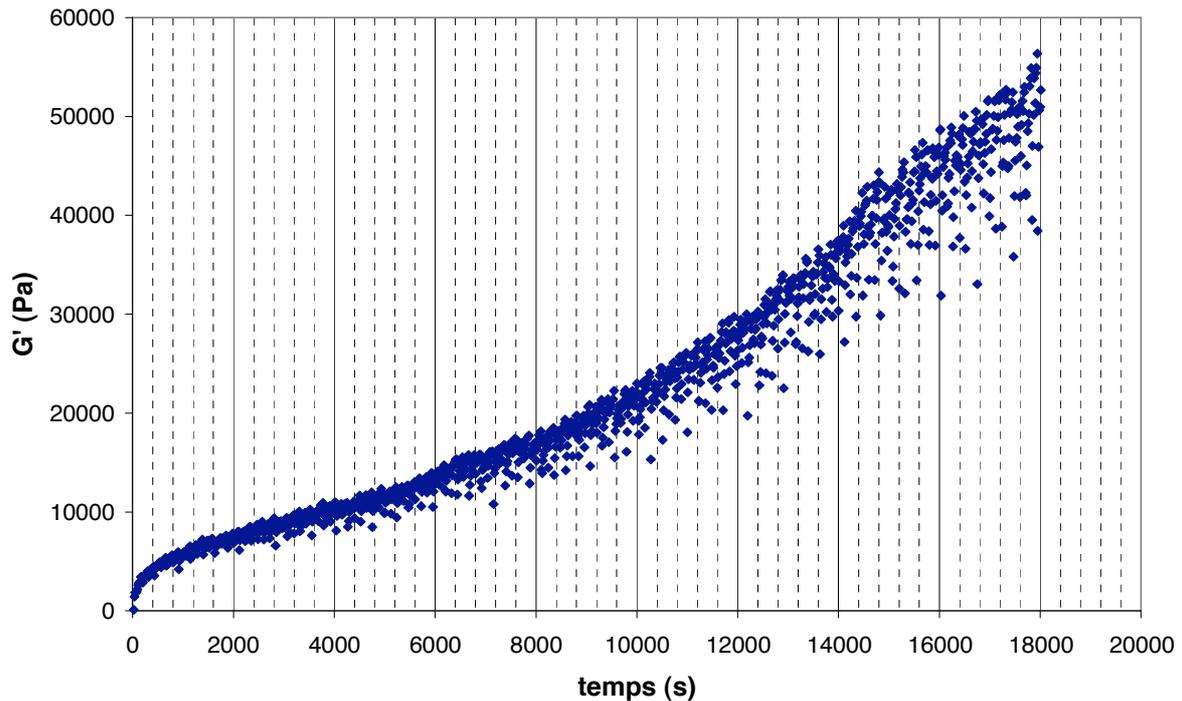


Fig 4.31 – Evolution du module élastique G' au cours du temps après application d'un balayage en contrainte jusqu'à une contrainte équivalente à $\gamma_0 = 25$ pendant une heure, pour une émulsion gélifiée à 0°C ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) contenant 40% de C_{22} dans les gouttes. La distribution de taille est centrée sur $11\ \mu\text{m}$.

Cette étude de la rhéologie des gels d'émulsions de mélanges binaires d'alcane nous a permis de déterminer les paramètres influençant le comportement sous cisaillement de ces gels et de comprendre les évolutions observées.

En particulier, la diffusion de l'huile liquide en dehors de la couronne est un phénomène qui s'observe durant l'extraction du pétrole brut : il s'agit de vieillissement.

En centrifugeant les échantillons, nous allons chercher à appliquer une contrainte de compression sur les gels et à étudier son influence sur la diffusion de l'huile liquide.

IV.3. Centrifugation

Cette partie synthétise le comportement des mélanges binaires d'alcane et des émulsions gélifiées de ces mêmes mélanges lorsqu'on les soumet à une centrifugation.

Les échantillons sont placés dans les godets puis la centrifugeuse est refroidie à 5°C. On rappelle qu'on ne descend pas à 0°C pour éviter le givre. Les échantillons sont laissés au repos à $T = 5^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures pour que tous les échantillons soient gélifiés et pour minimiser la surfusion. Le temps et la vitesse de rotation sont les paramètres que nous faisons varier. Trois vitesses sont utilisées : 10 000, 30 000 et 50 000 tours/min (ou rpm en anglais), ce qui correspond respectivement à $4,3 \cdot 10^5$, $3,9 \cdot 10^6$ et $1,1 \cdot 10^7$ m.s⁻².

IV.3.1. Centrifugation des mélanges binaires d'alcane

Différents mélanges sont centrifugés pendant une heure à 10 000, 30 000 et 50 000 rpm. Les résultats montrent qu'à 10 000 rpm, le mélange cristallisé reste intact. Les différences de couleur observées sur la figure 4.34 sont dues aux concentrations différentes en colorant entre les divers échantillons. Une séparation de phases apparaît pour 30 000 et 50 000 rpm : on observe des cristaux au fond des tubes et de l'huile liquide au-dessus (figure 4.34). L'évolution est progressive en fonction de la vitesse de rotation et en fonction de la concentration en C_{22} : plus la vitesse de rotation est grande, plus la séparation est importante ; plus la concentration en huile solide est grande, plus il faut centrifuger vite pour qu'il y ait une séparation.

Une mesure en DSC (Pyris ; rampe : 2°C/min) est effectuée sur l'huile liquide relarguée du mélange binaire 60% C_{12} – 40% C_{22} et présente un fort pic en dessous de 0°C et un faible pic très étalé au-dessus de 0°C . Ceci indique que l'huile liquide est très riche en C_{12} . En reportant sur le diagramme du chapitre II la température relevée $T_{DC} = 17,4 \pm 1^\circ\text{C}$, on trouve que l'huile relarguée contient $8 \pm 0,5$ % massique de C_{22} , ce qui confirme l'hypothèse faite à partir de l'allure de la courbe de DSC.

Il est donc possible de séparer partiellement les deux alcanes à basse température en centrifugeant le mélange à des vitesses supérieures ou égales à 30 000 rpm.

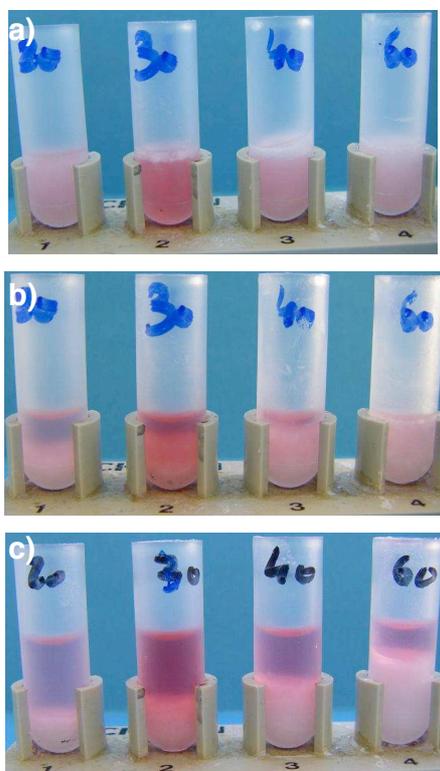


Fig 4.34 - Mélanges d'huiles à 20, 30, 40 et 60% de C_{22} , refroidis à 5°C puis centrifugés pendant 1h à a) 10 000 rpm, b) 30 000 rpm, c) 50 000 rpm.

IV.3.2. Centrifugation des gels d'émulsions des mélanges binaires d'alcanes.

Nous étudions, dans un premier temps, des émulsions dont la taille moyenne des gouttes fait $11\ \mu\text{m}$. Les gels obtenus à partir de ces émulsions subissent à leur tour une centrifugation à 10 000, 30 000 et 50 000 rpm pendant une heure (figure 4.35).

Deux phénomènes interviennent. En premier lieu, à 30, 40 et 50% de C_{22} , une *déstabilisation apparaît* : de l'huile liquide apparaît au-dessus du gel qui s'est compacté et appauvri en phase continue. Le deuxième phénomène est un *gradient de concentration* qui se crée par force centrifuge. En effet, si on regarde les échantillons contenant peu de cristaux (0% à 20% C_{22}) dans les gouttes, on constate

que l'émulsion est plus rose sur le dessus. Ce n'est pas un relargage d'huile car cette partie du dessus est très visqueuse : le gel ne coule pas sous son propre poids, comme le montre la figure 4.36 pour des émulsions de 0% et 5% de C_{22} , centrifugés à 30 000 rpm pendant une heure. La redispersion de ces système se fait aisément (figure 4.36) et la granulométrie montre bien que l'on garde une distribution de taille similaire à l'émulsion initiale (figure 4.37). La microscopie de cette phase plus dense en gouttes montre des gouttes qui ont perdu leur forme sphérique (figure 4.38) : le film de la phase continue entre les gouttes devient tellement mince que le gel devient plus rose. Cet effet est d'autant plus marqué que la vitesse de centrifugation augmente.

Toutes les émulsions présentent cet effet, qui est d'autant plus marqué que la composition en huile solide diminue. Les émulsions contenant 30, 40 et 50% de solide dans les gouttes présentent donc les deux effets (figure 4.39).

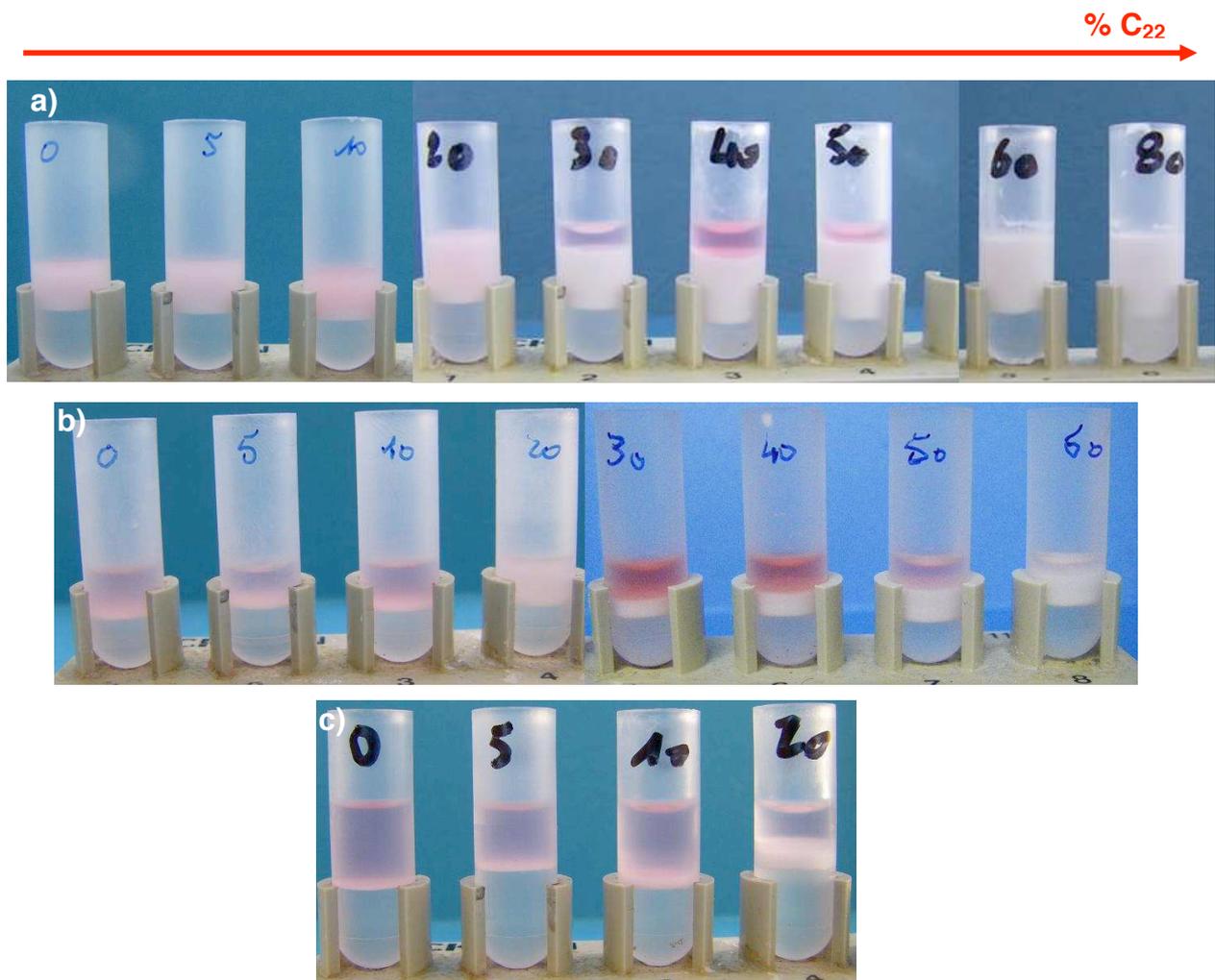


Fig 4.35 - Émulsions à $11\mu\text{m}$ à différentes compositions en C_{22} , refroidies à 5°C puis centrifugées pendant 1h à : a) 10 000 rpm ; b) 30 000 rpm ; c) 50 000 rpm.

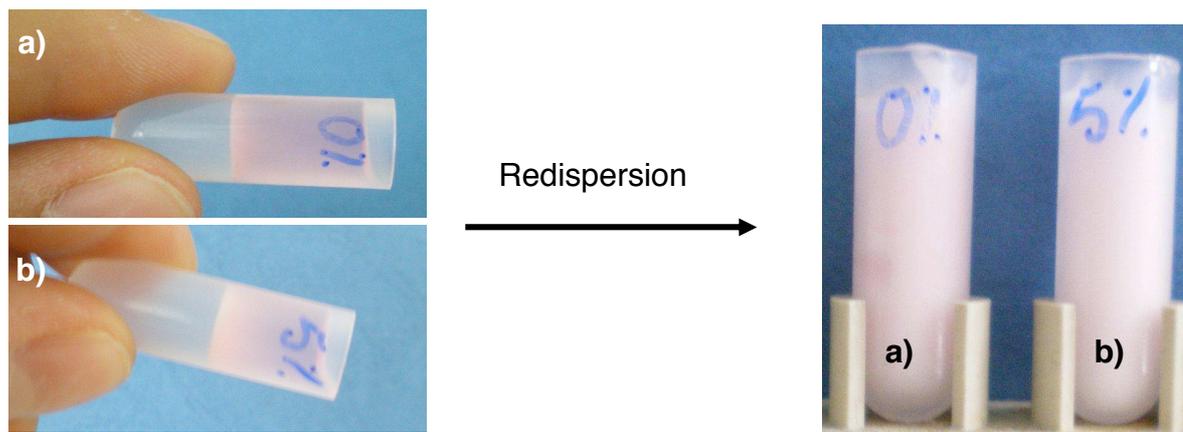


Fig 4.36 – Emulsions ayant subi une centrifugation à 30 000 rpm pendant 1h puis redispersées. a) 100% C_{12} – 0% C_{22} ; b) 95% C_{12} – 5% C_{22} . le gel rose formé par la centrifugation ne coule pas sous son propre poids et se redisperse aisément : ce sont des gouttes très concentrées.

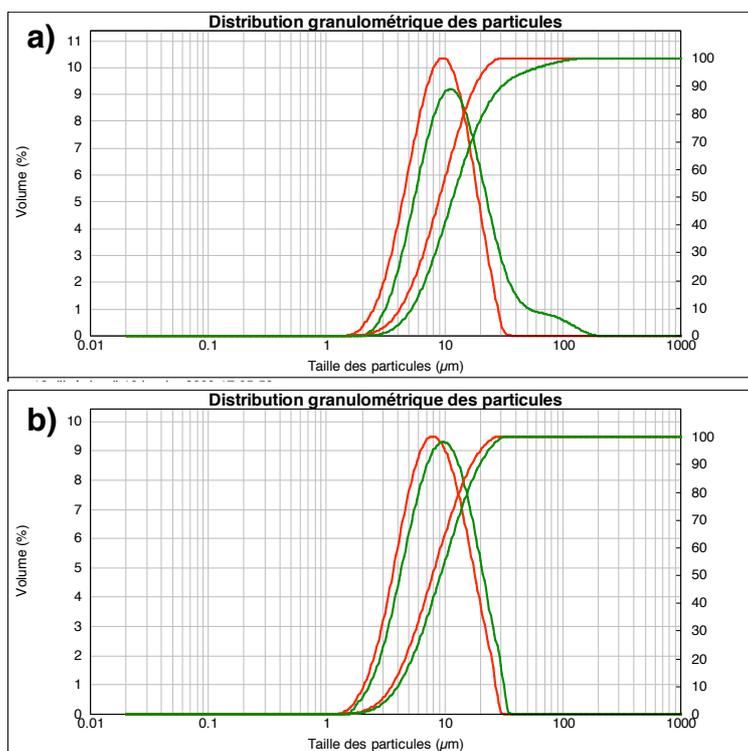


Fig 4.37 – Granulométrie des émulsions redispersées après centrifugation pendant 1h à 30 000 rpm, à 5°C. **taille initiale** / **taille après centrifugation**. a) 100% C_{12} – 0% C_{22} . l'épaule observé après centrifugation est dû à la présence de gouttes non redispersées ; b) 95% C_{12} – 5% C_{22}

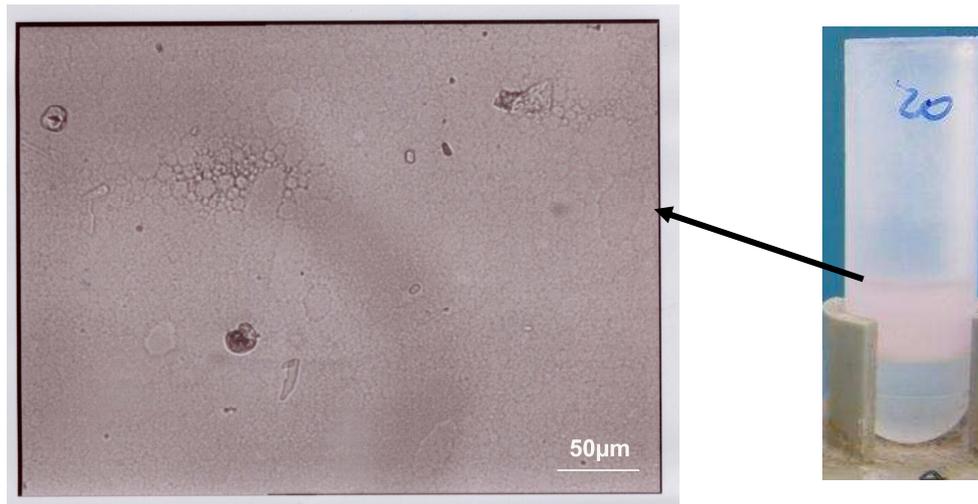


Fig 4.38 – Microscopie du gel d'émulsion contenant un mélange binaire d'alcane 80% C_{12} – 20% C_{22} , ayant subi une centrifugation à froid à 30 000 rpm pendant une heure



Fig 4.39 - Gel d'émulsion contenant un mélange binaire d'alcane 60% C_{12} – 40% C_{22} , ayant subi une centrifugation à froid à 30 000 rpm pendant une heure. Après avoir ôté l'huile libérée, il reste un gel rose intense dû à une concentration élevée en gouttes.

À 10 000 rpm, le gradient de concentration est beaucoup moins marqué tandis que l'apparition d'huile liquide est bien présente. En faisant varier le temps de centrifugation, on peut modifier la quantité d'huile relarguée. En effet, lorsqu'on applique une centrifugation pendant 30 min, seul l'échantillon contenant un mélange 60% C_{12} – 40% C_{22} , libère de l'huile (figure 4.40 a). Au bout d'une heure, nous avons vu que les gels contenant 30, 40 et 50 % de C_{22} dans les gouttes initiales libéraient de l'huile avec un maximum de quantité d'huile relarguée pour 40% de solide (figure 4.40 b). Après deux heures, aucun autre échantillon ne présente cette déstabilisation (figure 4.40 c). Par contre, une centrifugation qui dure cinq heures à 10 000 rpm déstabilise le gel contenant un mélange 80% C_{12} – 20% C_{22} (figure 4.40 d) : une mince couche d'huile apparaît sur le dessus.

Les échantillons centrifugés pendant 2h sont chauffés après avoir ôté l'huile relarguée, pour faire fondre les cristaux (figure 4.41 a). On constate une séparation de phase sur tous les échantillons. La séparation qui se fait pour l'échantillon à 20% de C_{22} est très faible et, si on fait la granulométrie de l'échantillon (figure 4.42), la

taille moyenne des gouttes est légèrement plus faible que la taille initiale et la distribution est plus large. On retrouve le même résultat pour l'échantillon à 20% de C_{22} centrifugé pendant 5h (figure 4.41 b) : la fusion des cristaux fait apparaître une légère coalescence partielle. Le gel restant se redisperse facilement dans la phase continue et la distribution de taille est proche de l'émulsion initiale (figure 4.43).

Il y a donc eu majoritairement, pour cet échantillon, une gélification par jamming, alors que, pour les compositions supérieures en C_{22} , la gélification s'est faite par coalescence partielle. Si on se réfère au chapitre III.2 de cette thèse, ces observations sont en accord avec les mécanismes de gélification observés au repos. La centrifugation n'a donc pas favorisé la coalescence partielle par rapport à la gélification par jamming.

L'utilisation de la DSC sur l'huile surnageante, permet de déterminer sa composition, comme pour les mélanges d'huiles. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4.2.

Composition du mélange d'alcane initiale	T_{DC}	Proportion de C_{22} dans l'huile relarguée
70% C_{12} – 30% C_{22}	$10,3 \pm 1^\circ\text{C}$	$4,2 \pm 0,5 \%w$
60% C_{12} – 40% C_{22}	$11,6 \pm 1^\circ\text{C}$	$4,65 \pm 0,5 \%w$
50% C_{12} – 50% C_{22}	$14,5 \pm 1^\circ\text{C}$	$6,2 \pm 0,5 \%w$

Tableau 4.2 – Proportion de C_{22} dans l'huile relarguée pour des émulsions à $11\mu\text{m}$ aux trois différentes compositions en C_{22} , refroidies à 5°C puis centrifugés à 10 000 rpm pendant 1h, présentant une libération d'huile.

Comme le mécanisme de gélification n'est pas modifié par la centrifugation, nous avons cherché à étudier l'effet de la taille des gouttes sur le relargage d'huile. Les émulsions contiennent 30% de C_{22} et nous faisons varier la taille ($4,11$ et $23\mu\text{m}$) (figure 4.44 a). A 10 000 rpm pendant une heure, seuls les gels dont la taille de gouttes initiale est supérieure ou égale à $11\mu\text{m}$ présentent une libération d'huile. A $4\mu\text{m}$, où le mécanisme de gélification est le jamming, on n'observe aucune huile surnageante. La DSC de l'huile libérée par centrifugation, pour une émulsion gélifiée dont les gouttes font $23\mu\text{m}$, donne une température $T_{DC} = 9,1 \pm 1^\circ\text{C}$. L'huile contient alors $3,6 \pm 0,5\%$ massique de C_{22} .

Si on sépare l'huile libérée du gel centrifugé et qu'on chauffe pour faire fondre les cristaux, on s'aperçoit que les émulsions centrées sur 11 et $23\mu\text{m}$ ont bien gélifié par coalescence partielle (2 phases), et l'émulsion centrée sur $4\mu\text{m}$, par jamming (une seule phase) (figure 4.44 b).

Le mécanisme de gélification a donc une influence déterminante sur la libération d'huile par centrifugation : seules les émulsions gélifiées par coalescence partielle libèrent de l'huile.

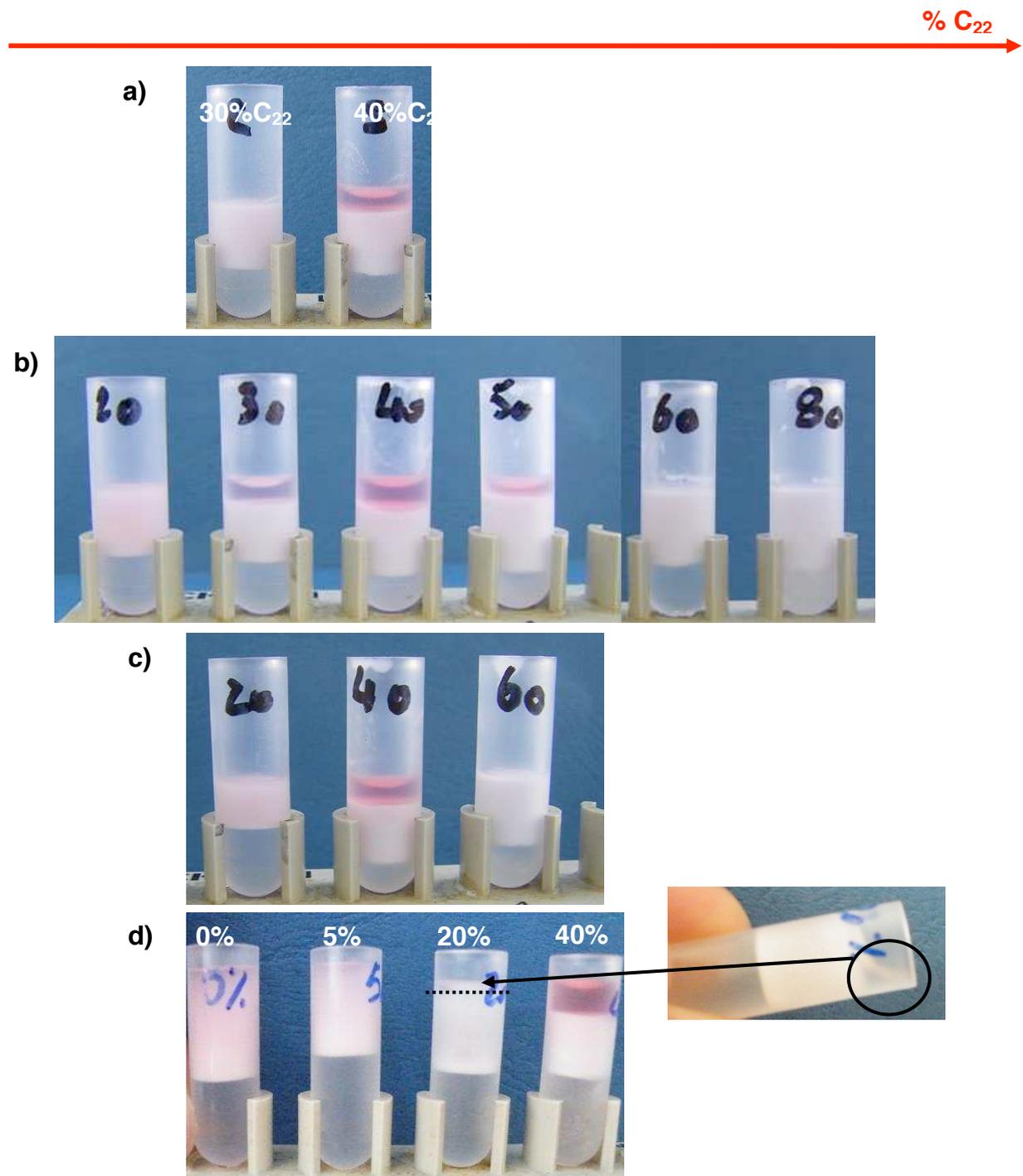


Fig 4.40 - Émulsions à $11\mu\text{m}$ à différentes compositions en C_{22} , refroidies à 5°C puis centrifugés à $10\,000\text{ rpm}$ pendant a) 30mn ; b) 1h ; c) 2h ; d) 5h.

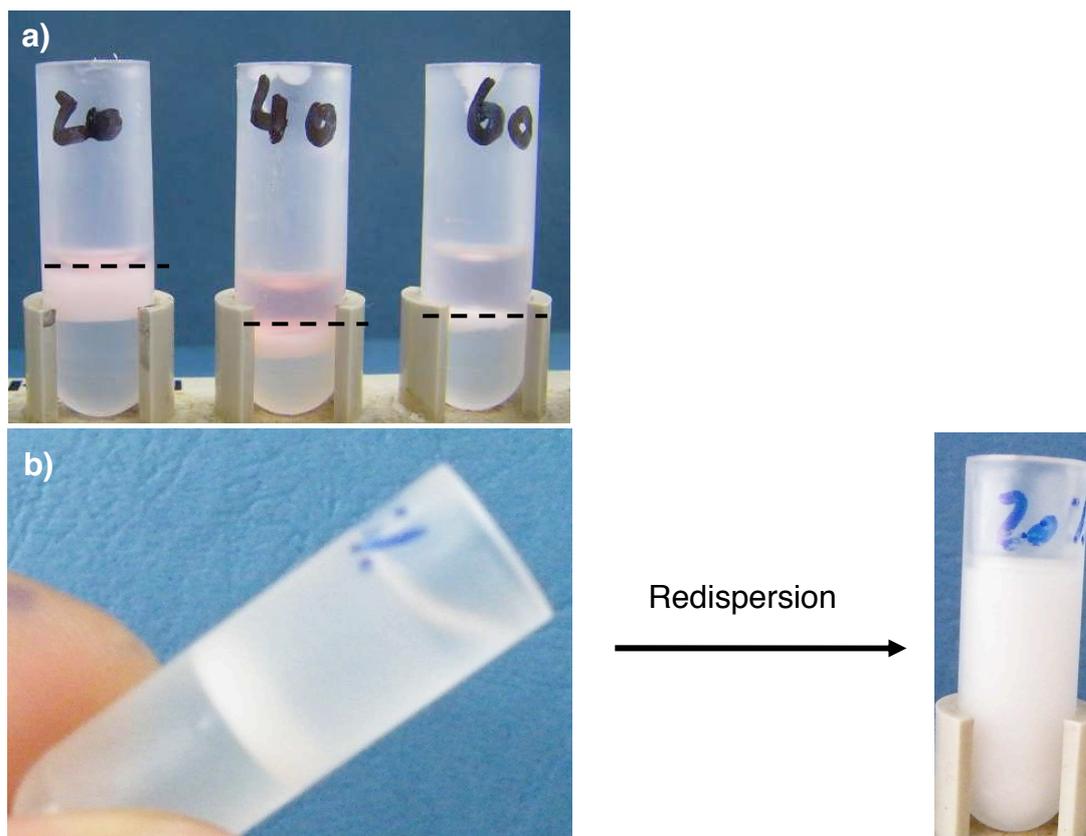


Fig 4.41 - Émulsions à $11\mu\text{m}$ à différentes compositions en C_{22} , refroidies à 5°C puis centrifugés à $10\,000\text{ rpm}$ pendant a) 2h b) 5h pour un échantillon à 20% de C_{22} . L'huile libérée par la centrifugation est enlevée puis le gel restant est chauffé pour faire fondre les cristaux.

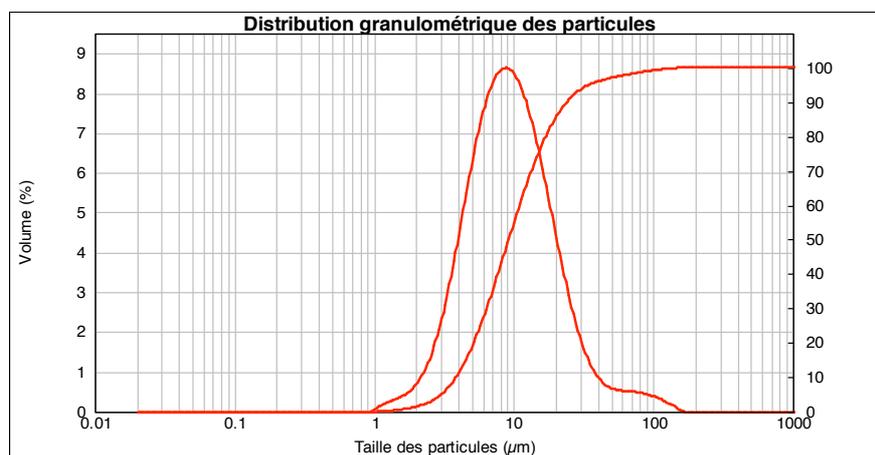


Fig 4.42 – Granulométrie de l'émulsion à $11\mu\text{m}$ à 20% de C_{22} dans les gouttes, refroidies à 5°C puis centrifugés à $10\,000\text{ rpm}$ pendant 2h. Le gel est chauffé pour faire fondre les cristaux. La distribution de taille est centrée sur $\sim 9\mu\text{m}$ et la polydispersité est de 74%.

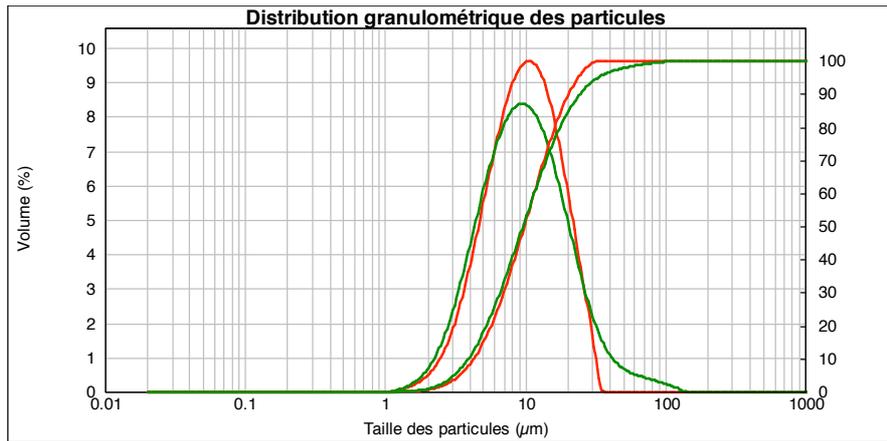


Fig 4.43 – Granulométrie de l'émulsion à $11\mu\text{m}$ à 20% de C_{22} dans les gouttes, refroidies à 5°C puis centrifugés à 10 000 rpm pendant 5h. Le gel est chauffé pour faire fondre les cristaux. La distribution de taille est centrée sur $\sim 9,7\mu\text{m}$ et la polydispersité est de 75%.

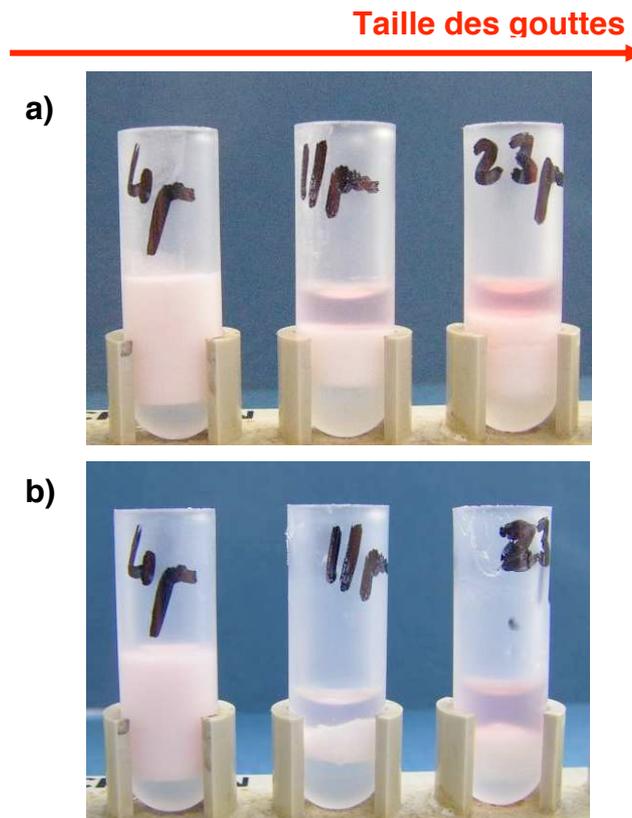


Fig 4.44 - Emulsions à 30% de C_{22} dans les gouttes, refroidies à 5°C . La taille moyenne des gouttes varie entre 4 et $23\mu\text{m}$. a) centrifugées à 10 000 rpm pendant 1h ; b) centrifugées à 10 000 rpm pendant 1h puis, l'huile libérée par la centrifugation est enlevée et le gel restant est chauffé pour faire fondre les cristaux.

On trouve donc que l'huile relarguée contient entre environ 3 et 7% de C_{22} , ce qui est inférieur à ce que nous avons trouvé pour le mélange d'huiles seules. De plus, la vitesse de centrifugation nécessaire pour séparer l'huile est plus faible pour les émulsions que pour les mélanges d'huiles (10 000 contre 30 000 rpm).

IV.3.3. Discussion sur la centrifugation

La centrifugation agit sur les échantillons en compression et non en cisaillement, comme le rhéomètre. Les cristaux des mélanges d'huiles forment un gel dans une matrice d'huile liquide dont la maille se resserre quand on augmente le nombre de cristaux. Le réseau cristallin peut aussi être considéré comme un milieu poreux dans lequel va diffuser l'huile liquide lorsqu'on va le centrifuger le système. L'augmentation de la vitesse permet une diffusion plus rapide de l'huile tandis qu'une augmentation du taux de solide (i.e. du nombre de cristaux dans le réseau) a pour effet de ralentir la diffusion. En effet, on a vu que plus on augmente le taux de solide, plus les cristaux sont petits et plus le réseau cristallin est dense. De ce fait, les « chemins » par lesquels l'huile liquide peut passer sont plus rares et plus tortueux.

Pour les gels, le mécanisme de gélification intervient de façon cruciale. En effet, nous avons vu que le mécanisme qui régit la gélification de chaque échantillon au repos n'est pas modifié par la centrifugation. Au contraire, c'est précisément ce mécanisme de gélification qui régit le comportement des gels en compression.

Une émulsion qui gélifie majoritairement par jamming ne relarguera pas d'huile liquide par centrifugation, tandis qu'une émulsion qui gélifie majoritairement par coalescence partielle libérera, plus ou moins facilement, de l'huile liquide.

Le jamming se produit essentiellement pour les gouttes de faibles diamètres. Pour ces gouttes, la microscopie a montré qu'elles possédaient peu de cristaux et qu'ils se plaçaient en position équatoriale (cf. forme de « grain de café » du paragraphe III.2.1.a). Dans cette configuration spatiale, la compression par centrifugation ne force donc pas le contact entre le liquide des gouttes et les cristaux des gouttes voisines, c'est-à-dire que la probabilité qu'un cristal perce le film d'une goutte voisine reste faible. De ce fait, le passage de l'huile liquide à travers l'échantillon est extrêmement réduit, étant donné que les gouttes gardent leur individualité.

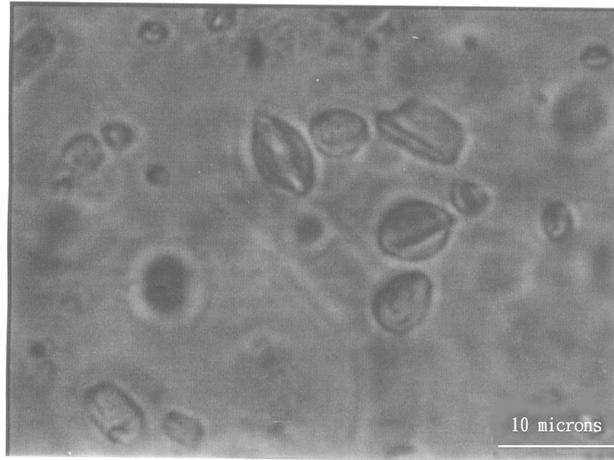


Fig 4.45 – Emulsion contenant 30% de solide dans les gouttes, refroidie dans la glace et diluée à 1% dans de l'eau + Tween20® (5%w). La distribution de taille est centrée sur 4 μm

En revanche la coalescence partielle permet de créer un gel bicontinu. Ce gel possède un réseau qui permet la diffusion de l'huile à travers l'échantillon lorsqu'on exerce la compression. Le gel agit ainsi comme un milieu poreux et l'huile liquide circule à travers les canaux formés par les gouttes interconnectées.

Le mécanisme de gélification est donc bien un paramètre de contrôle crucial du comportement des gels en compression, et ce paramètre est régi par la taille des gouttes.

Par ailleurs, on a constaté, de manière qualitative, qu'il était plus facile de relarguer de l'huile liquide lorsque le taux d'huile solide dans les gouttes d'émulsion était de 40%. En effet, à cette composition, l'huile liquide est libérée plus rapidement et en plus grande quantité. Il y a donc à la fois un effet « géométrique » et un effet cinétique.

Ces deux effets sont liés à la compétition qui existe entre le nombre de connexions entre les gouttes et le taux de solide. S'il existe beaucoup de connexions entre les gouttes, le réseau de canaux est plus dense et donc il existe beaucoup plus de chemins par lesquels l'huile liquide peut passer. Donc, plus il y a de connexions entre les gouttes, plus la libération de l'huile devrait être rapide. Il s'agit d'un effet cinétique. Néanmoins, cette augmentation du nombre de connexions passe par une augmentation du taux de solide dans les gouttes. Or on a constaté, pour les mélanges d'huiles (non émulsionnés), que, plus le taux d'huile solide augmente, plus la diffusion de l'huile est lente, car la maille du réseau cristallin, qui est plus dense, est plus petite.

Il existe donc, dans le gel, deux échelles de taille, chacune étant influencée par le taux de solide (figure 4.46).

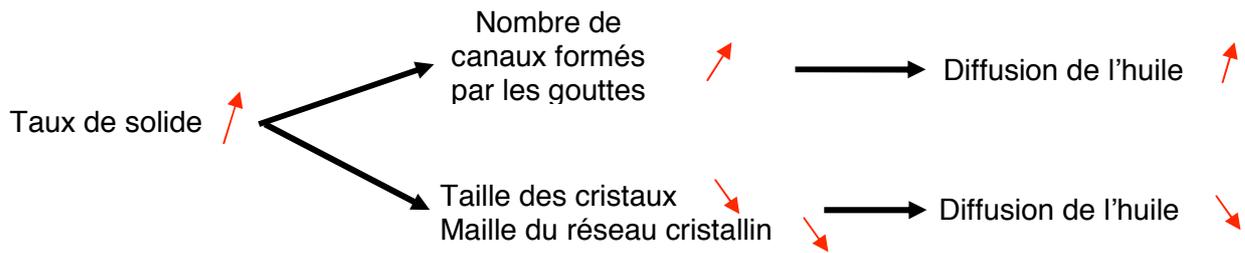


Fig 4.46 – schéma de l'influence du taux de solide sur la diffusion de l'huile par centrifugation

La figure 4.47 présente l'évolution du module élastique G' au repos des gels dont les gouttes initiales font $11 \mu\text{m}$, en fonction du taux de solide dans les gouttes. Ce graphique montre bien qu'à 40% de solide, le maximum de connexions entre les gouttes n'est pas atteint, bien que l'on observe, pour ce même taux de solide, un maximum de la quantité d'huile relarguée.

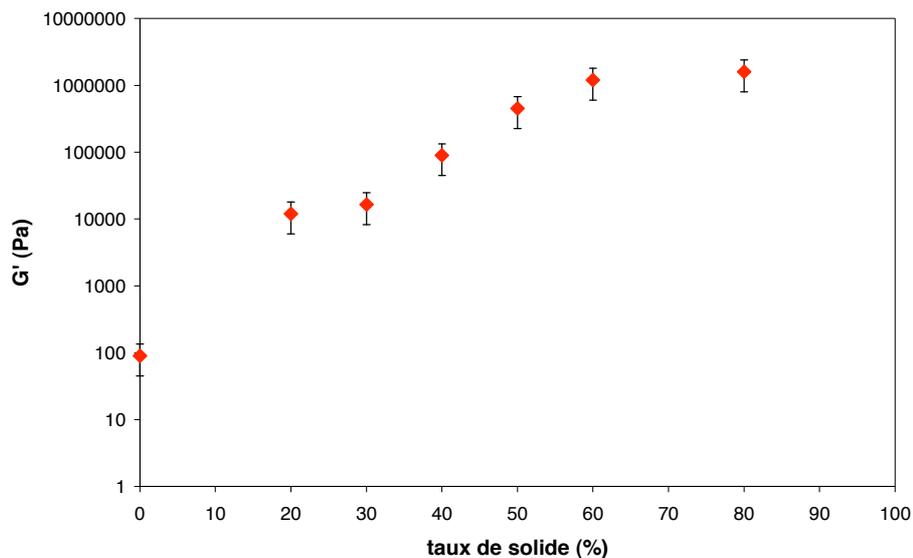


Fig 4.47 – Evolution du module élastique du gel au repos à 0°C , en fonction de la composition en huile de la phase dispersée, pour des gouttes de taille moyenne $11 \mu\text{m}$

Il y a donc deux paramètres qui influent sur la libération de l'huile lors de la centrifugation : le taux de solide et la taille des gouttes.

Ces deux paramètres jouent tout d'abord sur le mécanisme de gélification : s'il n'y a pas formation de gel bicontinu par coalescence partielle, la diffusion d'huile n'est pas possible.

Ils influent ensuite sur la taille des cristaux et donc sur la topologie du réseau formé par les gouttes. La taille et le nombre des cristaux sont déterminants quant à la diffusion de l'huile à travers le sous-réseau cristallin. Le réseau formé par les gouttes joue aussi sur la diffusion de l'huile : la taille des gouttes influe sur le diamètre des « canaux » du réseau tandis que le taux de solide a une influence sur le nombre de connexions et donc sur le nombre de « canaux » formant le réseau de gouttes interconnectées.

Il aurait été intéressant d'observer les gels par cryofracture afin d'essayer d'étudier l'organisation du réseau et de mesurer la taille des canaux du gel bicontinu. La cryofracture est un procédé qui permet l'observation au microscope électronique d'échantillons tels que des gels, des suspensions colloïdales (émulsions, suspensions solides), des phases organisées de tensioactif ou des cellules biologiques (tout système organisé à une échelle comprise entre 1 nanomètre et 100 micromètres). Cette technique est une des seules qui permette de visualiser dans l'espace direct la structure de phases fluides à l'échelle du nanomètre. Il serait alors possible, dans notre cas, d'observer la structure des émulsions gélifiées avant et après l'application d'une contrainte, et de mesurer la variation de taille des canaux formés par le réseau de gouttes interconnectées.

Par ailleurs, la présence de C_{22} dans l'huile relarguée peut être due à l'arrachement de cristaux du réseau cristallin lors de la centrifugation. Cela pourrait expliquer pourquoi la quantité de C_{22} est plus importante pour les mélanges d'alcane non émulsionnés : les cristaux y sont plus gros et plus nombreux que dans les gels d'émulsions.

Enfin, nous remarquons que les compositions en huile solide qui présentent une libération d'huile liquide par compression correspondent exactement aux compositions présentant du barattage sous cisaillement. Bien que ces deux phénomènes soient physiquement différents, ils reposent tous les deux sur la formation de connexions entre les gouttes d'émulsion et sont donc intrinsèquement influencés par le taux de solide dans les gouttes.

Bibliographie

- [1]. Thivilliers F., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2007).

- [2]. van Boekel M., Thèse de doctorat, Université de Wageningen (1980).
- [3]. Dickinson E., *Les Colloïdes Alimentaires*, chap 4 (Masson Ed., 1996).
- [4]. Singh, P., Venkatesan, R., Fogler, H.S., Nagarajan, N.R., *A.I.Ch.E. Journal*, **46**, p. 1059–1074 (2000).

Conclusion

Cette thèse a été le cadre d'une étude sur l'évolution texturale et rhéologique d'émulsions à base d'huile cristallisable soumises à un traitement thermique et/ou mécanique. Le mélange d'alcane dispersé peut cristalliser partiellement, ce qui a des répercussions sur la texture et l'élasticité du système. En effet, la cristallisation des gouttes peut être à l'origine de la formation d'un gel. Deux mécanismes de gélification sont alors possibles.

Les cristaux apportent des irrégularités de surface aux gouttes, qui perdent leur sphéricité. Dans l'un des mécanismes de gélification, cette rugosité de surface provoque le blocage des gouttes pour des fractions volumiques inférieures à celle de l'empilement compact aléatoire. Dans ce mode de gélification, appelé « jamming », les gouttes gardent leur individualité, il n'y a pas de rupture du film interfacial, et l'on retrouve l'émulsion initiale si l'on fait fondre les cristaux. Nous avons montré que ce sont préférentiellement les gouttes de faible diamètre moyen qui gélifient par ce mode. Le second mode de gélification, appelé « coalescence partielle », est obtenu par rupture du film interfacial. Les cristaux protubérants à la surface des gouttes percent l'interface des gouttes voisines, entraînant ainsi la coalescence. Cependant, la présence du réseau cristallin à l'intérieur des gouttes empêche la relaxation de forme, et la coalescence n'est que partielle. La connexion des gouttes entre elles conduit à la formation d'un gel « bicontinu ». Il s'agit d'un processus irréversible : les gouttes étant connectées, la fusion des cristaux entraîne la séparation des deux phases, huile et eau. Nous avons montré que ce second mode de gélification est favorisé par des grosses gouttes et/ou par de fortes concentrations en solide.

La taille des gouttes, le taux de solide, ainsi que la vitesse de refroidissement, sont des paramètres qui influent fortement sur la morphologie des cristaux. Les cristaux d'alcane sont de forme plaquettaire, mais une modification de ces paramètres permet de se rapprocher d'une forme en aiguille. En changeant la taille et la forme des cristaux, on modifie le nombre de connexions entre gouttes, et donc l'élasticité des matériaux. Ainsi, pour un même taux de solide, il est possible de faire varier le nombre de connexions entre gouttes au sein du gel. Nous avons également observé un maximum d'élasticité en fonction du taux de solide, pour une taille de gouttes donnée. Par ailleurs, lorsque la taille des gouttes diminue, le nombre de cristaux et la taille des cristaux diminuent : le maximum d'élasticité se déplace alors vers les forts taux de solide. Au contraire, en ralentissant la vitesse de

refroidissement, il est possible de faire croître davantage les cristaux, qui ont alors plus de facilité à percer l'interface à des taux de solide plus faibles : le maximum d'élasticité se déplace alors vers les faibles taux de solide.

Quelles que soient les conditions, une quantité minimale d'huile cristallisée est nécessaire pour induire la gélification. Nous avons montré que cette quantité est de l'ordre de 20% de solide et qu'elle diminue un peu lorsque la taille des gouttes est augmentée. Notons que cette valeur est bien inférieure à celle qui est nécessaire pour former un gel de cristaux dans un mélange d'alcane (~ 35%). Dès les faibles taux de solide, les gouttes peuvent être déformées par les cristaux. Cette déformation de l'interface peut engendrer le blocage du système (jamming) ou la formation de connexions par coalescence partielle. Dans ce second cas, les gouttes forment un chemin préférentiel au sein du matériau, et la quantité de cristaux nécessaire à la formation du gel est plus faible que dans le cas du mélange d'alcane seul (c'est-à-dire non dispersé dans une phase aqueuse) : le réseau cristallin assure la jonction entre les gouttes qui forment le gel. Lorsque le taux de solide augmente, le réseau cristallin se densifie et forme un gel qui détermine l'élasticité du matériau. En modifiant la fraction volumique en gouttes, on change également le nombre de contacts entre les gouttes, et donc l'élasticité du matériau.

Sous contrainte mécanique de cisaillement, les matériaux obtenus se déstabilisent, et exhibent différents comportements. L'application de fortes déformations entraîne la fragmentation des gels dans certains cas (aux forts taux de solide dans les gouttes), mais aussi la formation de nouvelles connexions entre gouttes dans les autres cas. La formation de nouveaux liens peut entraîner l'apparition de grains macroscopiques, appelés « grains de barattage », ou bien provoquer la séparation entre l'huile et la phase continue aqueuse, s'il n'y a pas assez de cristaux dans les gouttes d'huile. Cette phénoménologie se retrouve aussi dans le cas des émulsions gélifiées par jamming : le cisaillement force le contact entre les gouttes, et les cristaux peuvent percer l'interface des gouttes voisines.

Les expériences de rhéologie ont montré que la formation des grains de barattage ne se produit pas pour une valeur seuil de déformation, mais s'apparente plutôt à un phénomène de propagation au sein de l'échantillon. L'augmentation de la déformation entraîne la formation, dans l'entrefer du rhéomètre, d'une « couronne », qui est continue en huile et contient des poches d'eau. La texture de cette couronne varie suivant le taux de solide, et donc suivant le degré de compaction des gouttes. Le passage d'un comportement rhéologique de barattage à une fragmentation du gel se fait de manière progressive en augmentant le taux de solide, et il est parfois difficile de délimiter précisément les domaines d'existence de ces comportements.

L'application d'une compression par centrifugation sur les mélanges d'alcane provoque la séparation partielle des huiles liquide et solide. La même sollicitation sur les gels d'émulsions entraîne un gradient de concentration du gel, qui se sépare partiellement de la phase aqueuse. Pour des compositions intermédiaires en solide dans les gouttes (30% à 50%), la compression induit une libération de l'huile liquide. Mis à part le taux de solide, le second paramètre qui influe sur la libération de l'huile lors de la centrifugation est la taille des gouttes. Ces deux paramètres jouent tout d'abord sur le mécanisme de gélification : s'il n'y a pas formation de gel bicontinu par coalescence partielle, la diffusion d'huile n'est pas possible. Ils influent ensuite sur la taille des cristaux, et donc sur la topologie du réseau formé par les gouttes. Ainsi, la taille des gouttes a une répercussion sur le diamètre des « canaux » du réseau de gouttes, tandis que le taux de solide joue sur le nombre de connexions, et donc sur le nombre de « canaux » formant le réseau de gouttes interconnectées.

Le résultat remarquable que nous avons obtenu est que les compositions en huile solide qui présentent une libération d'huile liquide par compression correspondent exactement aux compositions présentant du barattage sous cisaillement. Bien que ces deux phénomènes soient physiquement différents, ils sont tous deux gouvernés par la formation de connexions entre les gouttes d'émulsion, et sont donc influencés intrinsèquement de la même façon par le taux de solide dans les gouttes.

Tout au long de ce travail, nous avons pu montrer qu'en faisant varier certains paramètres expérimentaux, il était possible d'obtenir des gels aux propriétés et aux comportements variés. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance fondamentale de la morphologie des cristaux. De plus, nous avons montré que ces gels d'émulsion, constitués d'un nombre minimal de composés chimiques, permettent, sous cisaillement, de fabriquer ce que l'on pourrait appeler du « beurre d'alcane ». Cependant, l'étude menée au cours de cette thèse reste principalement de nature phénoménologique, et beaucoup de questions restent en suspens. Dans un travail futur, il serait intéressant d'approfondir certains points :

- i) lors du travail sur la couronne, nous avons observé que, suivant la déformation maximale appliquée, la quantité d'eau contenue dans la couronne n'était pas la même. Il serait donc intéressant de mesurer la teneur en eau dans cette couronne, et de déterminer les différents paramètres qui influent sur cette teneur.
- ii) au début de la thèse, nous avons tenté d'utiliser plusieurs alcanes à haut point de fusion. Nous avons finalement décidé d'utiliser du C₂₂, mais les observations que nous avons faites laissent à penser qu'une étude en fonction de la longueur de

l'alcane pourrait permettre d'approfondir notre compréhension du barattage. En effet, nous avons pu constater qu'un mélange 40% C_{12} – 60% C_{20} était capable de former des grains de barattage. De plus, l'écicosane (C_{20}) offre aussi l'avantage de ne présenter aucun polymorphisme.

iii) l'étude en compression mériterait d'être prolongée. L'observation des gels par cryofracture pourrait nous donner des informations quant à l'organisation du réseau de gouttes, et nous permettre de mesurer la taille des « canaux » du gel bicontinu.

Résumé

La formulation d'émulsions de mélanges binaires d'alcane permet d'obtenir un système ayant une phénoménologie proche des émulsions laitières de triglycérides. Il est ainsi possible, à partir de ces émulsions, de former un gel et de reproduire le phénomène de barattage, c'est-à-dire de fabriquer, sous contrainte mécanique, ce que l'on pourrait appeler un « beurre d'alcane ».

La phase dispersée comporte deux alcanes, dont l'un des deux est cristallisé à la température d'étude. Le réseau cristallin à l'intérieur des gouttes crée des protubérances à leur surface, qui induisent la gélification du système par deux mécanismes distincts : le *jamming*, qui est un blocage du système, dû à la rugosité de surface, et sans rupture des films interfaciaux, et la *coalescence partielle*, qui correspond à la fusion partielle des gouttes sans relaxation de forme, grâce à la rigidité mécanique qu'apporte le réseau cristallin.

Il est possible de modifier l'élasticité de ces gels en faisant varier le taux de solide, la taille des gouttes, ou encore la vitesse de refroidissement. En effet, ces trois paramètres influencent la taille et la morphologie des cristaux, qui peuvent ainsi passer d'une forme plaquettaire à une forme en aiguille.

L'application de fortes déformations, en cisaillement ou en compression, entraîne la fragmentation des gels dans certains cas, mais aussi la formation de nouvelles connexions entre gouttes dans d'autres cas. La formation de nouveaux liens peut alors entraîner l'apparition de grains macroscopiques, appelés « grains de barattage », ou bien provoquer la séparation entre l'huile et la phase continue aqueuse, s'il n'y a pas assez de cristaux dans les gouttes d'huile.

Abstract

The formulation of concentrate emulsions of alkane binary mixtures enables to obtain a system with a phenomenology close to that of dairy emulsions of triglycerides. With such emulsions, a gel may thus be formed and the churning phenomenon can be reproduced. It is indeed possible to make a so-called "alkane butter" under shear.

The dispersed phase consists of two alkanes, one of which is crystallised at the considered temperature. The crystal network within the drops creates protuberances at their surface, which induces the gelation of the system thanks to two different mechanisms. The jamming consists in a hindering of the system, without rupture of the interfaces. The partial coalescence corresponds to the partial fusion of adjacent droplets, without any shape relaxation, thanks to the mechanical stiffness due to the crystalline network.

The elasticity of these gels can be tuned by varying the solid rate, the droplet size or the cooling rate. Indeed, these three parameters influence the size and the morphology of the crystals, which can thus go from a platelet-like shape to a needle-like one.

The application of high strains, under shear or under compression, entails the gel fragmentation in some cases, but also induces the formation of new connections between drops in other cases. The formation of new links can then lead to macroscopic grains (called "churning grains") or cause the segregation between the oil phase and the continuous aqueous phase, if there are not enough crystals in the oil droplets.