Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

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

**THESE**

Présentée en vue d'obtenir le titre de

**DOCTEUR**
**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Discipline : Génie des procédés et des produits

Par
**Emilio Alberto PARUTA TUAREZ**

# *EMULSIONS INVERSES TRES CONCENTREES*

## *FORMULATION, COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET MODELISATION*

Directeur de thèse
**Lionel CHOPLIN**

Co-directrice de thèse
**Véronique SADTLER**

*Soutenue publiquement le 23 Mars 2010*

**JURY**

| | |
|---|---|
| M. Jean-Louis SALAGER | Président |
| Mme. Dominique LANGEVIN | Rapporteur |
| M. Jean-Louis GROSSIORD | Rapporteur |
| M. Lahcen NABZAR | Examinateur |
| Mme. Véronique SADTLER | Examinateur |
| M. Lionel CHOPLIN | Examinateur |
| M. Christophe BARAVIAN | Invité |

*Cette thèse est dédiée du fond de mon cœur*
*à mes parents Emilio et Iris,*
*et à ma sœur Yesiris.*

# *REMERCIEMENTS*

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

Ce travail de recherche a eu lieu au Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO) à l'Ecole Nationale Polytechnique de Lorraine (ENSIC) à Nancy, France. Je voudrais remercier le Professeur Lionel Choplin, directeur du GEMICO, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir dirigé cette thèse. Merci pour toute la confiance donnée et pour le support professionnel. Je remercie aussi Véronique Sadtler et Philippe Marchal pour avoir co-encadré ce travail. Merci pour toutes les remarques et critiques pertinentes. Merci pour toutes les discussions scientifiques et conversations humaines, de temps en temps philosophiques, que nous avons partagées au cours de ces trois années de travail.

Mes remerciements vont également à Christophe Baravian, du laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée et Professeur à Nancy-Université, pour sa contribution et sa collaboration aux recherches réalisées. Merci aussi à Shirley Marfisi et Marie-Jose Stébé pour leurs participations discrètes, mais enrichissantes. Je remercie les financements qui ont été accordés dans le déroulement de cette thèse : Merci à la « Fundación Gran Mariscal de Ayacucho (FUNDAYACUCHO) » et le gouvernement français d'avoir financé cette thèse. Merci au Ministère Français des Affaires Etrangères et le CONICYT du Venezuela d'avoir financé mes déplacements au laboratoire FIRP et ceux de mes encadrants, dans le cadre du Programme de Coopération Postgradué (PCP).

Je tiens à remercier le Professeur Jean-Louis Salager, fondateur et directeur du Laboratoire FIRP au Venezuela, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et de son encadrement particulier lié au génie de formulation des émulsions. Je remercie particulièrement Lahcen Nabzar, Docteur à l'Institut Français du Pétrole à Rueil-Malmaison, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie Dominique

Langevin, du laboratoire de Physique des Solides et Professeur à l'Université Paris-Sud, et Jean-Louis Grossiord, du laboratoire de physico-chimie, pharmacotechnie et biopharmacie et Professeur à l'Université Paris-Sud 11, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Une pensée de remerciement à tous les personnes qui ont partagé et travaillé avec moi jour après jour au laboratoire GEMICO. Merci à Marianna Rondon, Luis Fernando Madariaga, Johanna Galindo, Hala Fersadou, Vincent Girard, Ronald Mercado, Amal Tita, Christophe Castel, Eric Schaer, Cécile Lemaître, Josiane Moras et Josiane Bourre. Un grand merci à Amandine Martin et à Einstein (notre chat) qui sont arrivés dans ma vie à la fin de cette thèse, et ont fait de cette histoire quelque chose de merveilleux.

# *TABLE DES MATIERES*


***REMERCIEMENTS*** ..... 5

***TABLE DES MATIERES*** ..... 7

***INTRODUCTION*** ..... 9

***CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*** ..... 15

***I.1. LES EMULSIONS. GENERALITES*** ..... 17

I.1.1. Types d'émulsion ..... 17

I.1.2. Détermination du type d'émulsion ..... 18

I.1.3. Variables de Formulation, Composition et Procédé ..... 19

I.1.4. Stabilité des émulsions ..... 20

***I.2. FORMULATION DES SYSTEMES EAU/HUILE/TENSIOACTIF*** ..... 21

I.2.1. Premiers concepts de formulation ..... 21

I.2.2. Rapport R de Winsor ..... 22

I.2.3. Formulation optimale et corrélations empiriques ..... 25

I.2.4. Carte bidimensionnelle formulation-composition ..... 29

***I.3. EMULSIONS TRES CONCENTREES*** ..... 32

I.3.1. Quelles sont leurs applications ? ..... 32

I.3.2. Caractérisations rhéologiques ..... 34

I.3.3. Modélisation ..... 38

*I.3.3.1. Géométrie de l'empilement de gouttes* ..... 38

*I.3.3.2. Modèle de Princen et Kiss* ..... 39

*I.3.3.3. Modèles récents* ..... 42

I.3.4. Principaux travaux scientifiques ..... 44

*I.3.4.1. Etudes menées par rhéologie* ..... 44

*I.3.4.2. Etudes des paramètres physico-chimiques* ..... 47

***I.4. CONCLUSIONS*** ..... 49

***CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES*** ..... 51

***II.1. PRODUITS*** ..... 53

II.1.1. Phase aqueuse ..... 53

II.1.2. Phase huileuse ..... 53

II.1.3. Tensioactifs ..... 53
***II.2. PROTOCOLE D'EMULSIFICATION*** ..... 55
***II.3. METHODES*** ..... 56
II.3.1. Formulation optimale ..... 56
II.3.2. Caractérisations rhéologiques ..... 57
II.3.3. Tension interfaciale ..... 57
II.3.4. Technique de diffusion basée sur le transport stationnaire incohérent de lumière polarisée ..... 59
*II.3.4.1. Analyse de la Matrice de Mueller* ..... 62

***CHAPITRE III. CARACTERISATION DES EMULSIONS TRES CONCENTREES PAR ANALYSE DE LA LUMIERE DE TRANSPORT POLARISEE INCONHERENTE*** ..... 65
***III.1. RESUME*** ..... 67
***III.2. PUBLICATION*** ..... 70

***CHAPITRE IV. MODELISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES EMULSIONS TRES CONCENTREES : RELATION ENTRE LE MODULE ELASTIQUE, LA TAILLE MOYENNE DES GOUTTES, LA TENSION INTERFACIALE ET LA FRACTION VOLUMIQUE DE PHASE DISPERSEE*** ..... 79
***IV.1. RESUME*** ..... 81
***IV.2. PUBLICATION*** ..... 84

***CHAPITRE V. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE*** ..... 99
***V.1. RÉSUMÉ*** ..... 101
***V.2. PUBLICATION*** ..... 104

***CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES*** ..... 127
***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*** ..... 133
***NOMENCLATURE*** ..... 139
***LISTE DES FIGURES*** ..... 143
***LISTE DES TABLEAUX*** ..... 145

# *INTRODUCTION*

*« Si le problème a une solution, il ne sert à rien de s'inquiéter.*

*Mais s'il n'en a pas, alors s'inquiéter ne change rien »*

*(Proverbe Tibétain)*

Les émulsions concentrées sont généralement définies comme des émulsions dont la fraction volumique de phase dispersée est supérieure à 74 %. Cette valeur seuil correspond à la fraction volumique de l'empilement hexagonal compact de sphères indéformables de même taille (*Princen, 1983; Lissant, 1966*). Le contenu en phase interne pouvant atteindre 99 %, ces émulsions sont aussi dénommées émulsions très concentrées.

Ce type d'émulsions a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Elles ont à la fois été étudiées du point de vue fondamental, pour la compréhension de leur structure et de leurs propriétés, mais aussi du point de vue appliqué compte tenu de leurs utilisations dans de nombreux domaines. Ainsi, des émulsions très concentrées de type eau dans huile peuvent être utilisées en tant que milieu réactionnel (*Esquena et Solans, 2001 ; Clapés et al., 2001*), ou bien pour la fabrication de crèmes cosmétiques (*Jager-Lézer et al., 1998*). Elles peuvent aussi être formulées avec des composants fluorés pour être utilisées dans le domaine médical (*Krafft et al., 2003 ; Krafft et Riess, 2006 ; Riess, 2009*).

Le but principal de ce travail est l'étude de l'influence de la formulation physicochimique sur le comportement rhéologique des émulsions inverses très concentrées. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le concept des cartes bidimensionnelles formulation-composition (*Salager, 2000*) et d'y positionner nos émulsions, afin d'étudier en particulier l'influence de la formulation dite optimale sur leurs propriétés rhéologiques. Cette démarche originale implique de surcroît de travailler à concentration totale en tensioactif constante, ce qui n'est généralement pas le cas dans les études sur ce type d'émulsions, pour lesquelles c'est le rapport tensioactif/phase continue qui est maintenu constant. Différentes propriétés des émulsions (viscosité, type d'émulsion, stabilité ou taille moyenne des gouttes) ont déjà été représentées sur des cartes bidimensionnelles formulation-composition (*Jarry et al., 1987 ; Salager, 2000*). Mais, à notre connaissance, aucune caractérisation rhéologique d'émulsions très concentrées n'a été réalisée en suivant cette approche originale.

Princen et collaborateurs sont parmi les premiers à avoir étudier ces émulsions concentrées du point de vue de leur comportement rhéologique. Au début des années quatre-vingts, ils ont présenté une série de publications décrivant une théorie bidimensionnelle à partir d'un modèle d'empilement de gouttes cylindriques de même taille. Cette théorie a été par la suite

développée pour des systèmes réels. Pour les gouttes inscrites dans cette configuration de cellules polyédriques, ils ont trouvé des expressions quantitatives reliant la contrainte critique ($\tau_c$) et le module élastique (G') à la taille de gouttes (R), la tension interfaciale ($\sigma$) et la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$) (*Princen, 1979 ; Princen et al., 1980 ; Princen, 1983 ; Princen et Kiss, 1986*).

Un certain nombre d'études a été réalisé pour vérifier le modèle proposé par Princen et Kiss (*1986*), modèle qui prédit un module élastique inversement proportionnel à la taille moyenne des gouttes ($G' \propto R^{-1}$). Si un certain nombre de groupes de recherche a trouvé une bonne corrélation de leurs données expérimentales avec ce modèle (*Pons et al., 1995 ; Taylor, 1996 ; Langenfeld et al., 1998, Langenfeld et Stébé, 2002*), d'autres ont décrit une dépendance du module élastique avec l'inverse du carré de la taille moyenne de gouttes, $G' \propto R^{-2}$ (*Pal, 1999 ; Malkin et al., 2004 ; Mougel et al., 2006 ; Masalova et Malkin, 2007*).

Cette discordance entre les différents travaux nous a donc incité à mieux comprendre la relation existante entre le module élastique (G'), la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale ($\sigma$) et la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$) en fonction de la formulation. Toutefois, un défi supplémentaire a dû aussi être relevé pour ce type d'émulsions, à savoir, mesurer la taille moyenne des gouttes. Les émulsions très concentrées sont généralement opaques, rigides et fragiles. C'est pourquoi, il n'est pas évident d'obtenir une mesure correcte en utilisant les techniques classiques. En effet, les protocoles de mesure habituels entraînent une dilution de l'échantillon, qui peut induire une modification de la structure de l'émulsion.

Nous avons donc choisi d'utiliser l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée comme technique alternative de mesure de la taille de gouttes des émulsions très concentrées. Cette technique, ainsi que les produits, le protocole d'émulsification et les méthodes de caractérisation des émulsions étudiées au cours de ce travail, sont détaillés dans le chapitre II. Les résultats concernant la validation de la technique de polarisation sont présentés dans le chapitre III et sont décrits sous la forme d'une publication soumise.

Dans le chapitre IV, nous étudierons comment le module élastique est affecté par les variations de la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale ($\sigma$) et la fraction

volumique de phase dispersée (φ). Cette partie du travail est aussi rédigée sous forme d'un article déjà soumis. Pour cela, nous présentons une analyse basée sur les modèles proposés dans la littérature pour relier ces propriétés. En particulier, nous y étudions ceux proposés par Princen et Kiss (*1986*), Masalova et Malkin (*2007*), et spécialement celui de Mougel et al. (*2006*) que nous avons modifié afin qu'il ne nécessite l'ajustement que d'un seul paramètre.

Finalement, le positionnement des émulsions très concentrées sur la carte bidimensionnelle formulation-composition fait l'objet du cinquième et dernier chapitre, afin d'étudier, en utilisant les modèles développés dans les précédents chapitres, l'influence des paramètres de formulation et de la fraction de phase dispersée sur les propriétés rhéologiques de ces émulsions.

# *CHAPITRE I :*

## *SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

*« Aunque tuviera el don de profecía y descubriera todos los misterios y la ciencia entera,*

*aunque tuviera tanta fe como para trasladar montes, si me falta el amor nada soy. »*

*(1 Carta a los Corintios, 13, 2)*

## *I.1. LES ÉMULSIONS. GENERALITES*

Les émulsions sont des dispersions sous forme de gouttes d'au moins une phase liquide dans une autre, stabilisées par des tensioactifs adsorbés à l'interface. Le terme émulsion, ou bien macroémulsion, est utilisé pour faire référence aux émulsions classiques pour lesquelles la taille de gouttes est supérieure au micromètre, valeur correspondant généralement à la taille minimale de gouttes produite par agitation mécanique. Les macroémulsions ayant des tailles de gouttes comprises entre 1 et 100 μm, dans certains cas spéciaux entre 0,5 et 500 μm (*Salager, 2000*[a]), peuvent être observées à l'aide d'un microscope optique et sont sensibles à l'action de la force de gravité suivant la loi de Stokes.

Il existe des émulsions dont la taille de goutte est de l'ordre de 100 nm (*Salager et Anton, 1999*). Elles sont dénommées miniémulsions ou nanoémulsions. Leur préparation requiert des protocoles d'émulsification spécifiques, soit à haute consommation énergétique (comme la microfluidisation), soit à faible consommation énergétique (comme l'inversion de phase).

Les microémulsions, quant à elles, sont des systèmes thermodynamiquement stables à l'inverse des macroémulsions et nanoémulsions. En effet, il s'agit de systèmes monophasiques pour lesquels le tensioactif avec généralement un co-tensioactif rendent possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile (*Salager, 1999*). Il est important de souligner que les microémulsions ne sont pas forcément des émulsions constituées de très petites gouttelettes, comme le croyait Schulman et al. (*1959*) lorsqu'ils proposèrent cette définition. Les microémulsions peuvent présenter des microdomaines dynamiques pas nécessairement sphériques, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm. Elles sont aussi dénommées microémulsions bicontinues.

### *I.1.1. TYPES D'EMULSION*

Les émulsions sont généralement constituées d'une phase aqueuse, E, et d'une phase huileuse, H. Si la phase dispersée est la phase huileuse, l'émulsion est dite directe, de type huile dans eau et notée H/E, tandis que si la phase huileuse est la phase continue (ou phase externe) l'émulsion est inverse de type eau dans huile (E/H).

Il est possible aussi de trouver des morphologies plus complexes, comme le cas des émulsions doubles ou multiples. La phase dispersée est alors elle-même une émulsion. Par exemple, une émulsion de type E/H/E correspond à la dispersion de fines gouttelettes d'eau dans des gouttes d'huile, elles-mêmes dispersées dans une phase aqueuse continue. De manière analogue, il est possible d'avoir des émulsions d'huile dans eau dans huile H/E/H (*Salager, 2000*[a]). Les émulsions multiples sont généralement préparées suivant des protocoles d'émulsification particuliers, mais peuvent aussi exister lors de l'agitation de systèmes de formulation et composition spécifiques (*Salager, 2006*). Les types différents d'émulsions sont schématisés dans la Figure I.1.

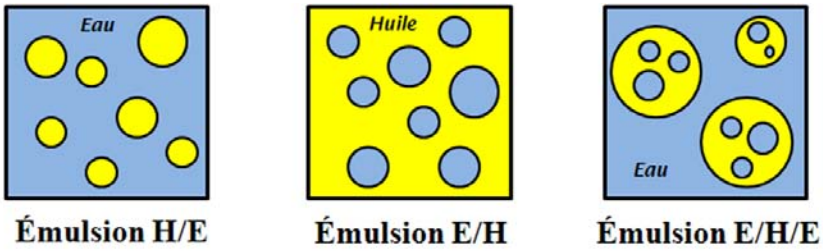


***Figure I.1 : Types d'émulsion***

Les émulsions sont aussi classées selon la fraction volumique de phase dispersée (φ). En particulier, les émulsions sont considérées comme concentrées lorsque φ est supérieure à 0,74. Cette valeur correspond à la fraction volumique de l'empilement compact (hexagonal ou cubique à faces centrées) de sphères indéformables de même taille (*Lissant, 1966*). Ces émulsions peuvent atteindre des φ de 0,99, c'est pourquoi elles sont parfois dénommées émulsions très concentrées.

### *I.1.2. DETERMINATION DU TYPE D'EMULSION*

Il existe diverses méthodes expérimentales pour déterminer le type d'émulsion, mais la mesure de la conductivité électrolytique est la méthode la plus utilisée. La phase aqueuse, qui contient généralement des électrolytes, se caractérise par une conductivité élevée (de

l'ordre de quelques mS/cm), tandis que la phase huileuse, par sa nature apolaire, présente une très faible conductivité (de l'ordre de quelques µS/cm). Ainsi, une émulsion directe H/E sera conductrice quand le système inverse E/H ne donnera pas lieu à une conductivité significative (*Salager et al., 1982*). La Figure I.2 montre deux exemples de la variation de la conductivité électrolytique d'émulsions en fonction de la salinité et de la concentration en tensioactif. Ces mesures permettent en particulier de détecter le changement de type d'émulsion (inversion de phase).

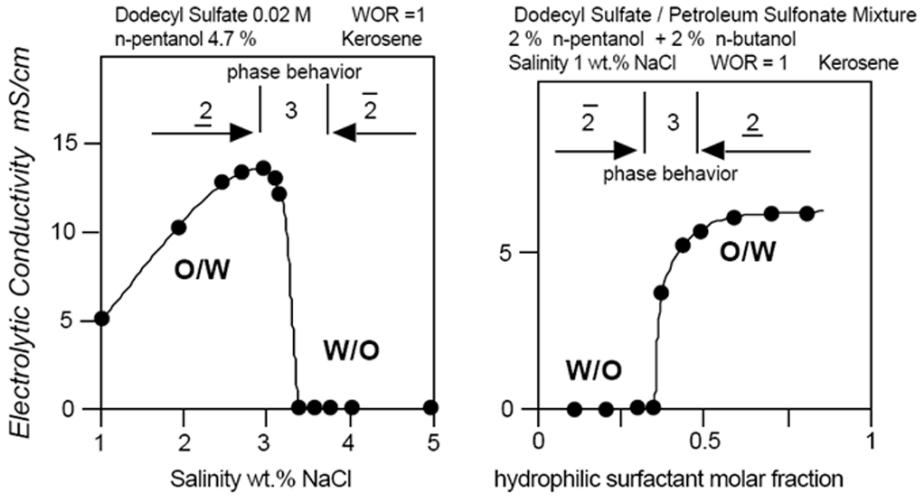


***Figure I.2 : Variation de la conductivité électrolytique en fonction de la formulation (****Salager, 2000[b]****)***

### *I.1.3. VARIABLES DE FORMULATION, COMPOSITION ET PROCEDE*

Il existe trois catégories de variables qui influencent le type d'émulsion (*Salager, 2000[a]*):

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

*Variables de composition :* Ce sont les variables extensives associées aux quantités et proportions des composants principaux du système : l'eau, l'huile et le tensioactif. Les deux

variables les plus communément utilisées sont la concentration en tensioactif et le rapport eau/huile (ou rapport WOR, de l'Anglais, Water in Oil Ratio).

*Variables mécaniques :* Ce sont les variables associées au protocole d'émulsification comme l'ordre d'incorporation des composants, la géométrie du dispositif d'agitation, la vitesse d'agitation ou l'énergie mécanique fournie.

### *I.1.4. STABILITE DES EMULSIONS*

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. La stabilité des émulsions est donc d'ordre cinétique et est liée à la physico-chimie du système qui peut ralentir voire inhiber les mécanismes physiques qui conduisent à la démixtion des phases. Il existe plusieurs mécanismes de déstabilisation (Figure I.3) (*Brochette, 1999*).

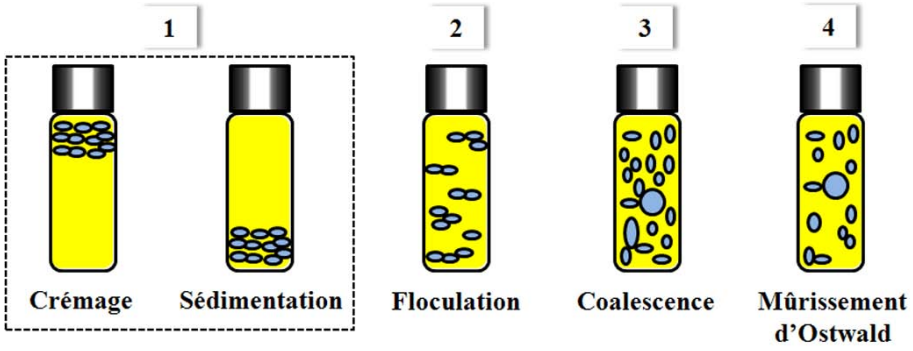


***Figure I.3 : Stabilité des émulsions***

*(1) Crémage et sédimentation :* Ces phénomènes résultent de la différence de densité entre les phases. Sous l'influence de la pesanteur, la phase la plus dense se dirige vers le bas et la plus légère vers le haut.

Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue.

*(2) Floculation :* C'est un phénomène de formation d'agglomérats, généré par les forces d'attraction entre les gouttes. En fonction de la distance entre les gouttes et de la profondeur du puits de potentiel, la floculation peut être réversible ou irréversible.

*(3) Coalescence :* C'est le mécanisme de dégradation ultime d'une émulsion. Au cours de ce phénomène, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases.

*(4) Mûrissement d'Ostwald :* C'est un processus irréversible qui dépend d'une part de la granulométrie et d'autre part de la surpression de Laplace. Les gouttes les plus petites disparaissent au profit des plus grosses par transfert de matière à travers la phase continue.

## *I.2. FORMULATION DES SYSTEMES EAU/HUILE/TENSIOACTIF*

### *I.2.1. PREMIERS CONCEPTS DE FORMULATION*

La formulation des systèmes eau/huile/tensioactif a suscité de nombreuses études au cours du vingtième siècle. Bancroft, en *1913*, énonce une règle empirique selon laquelle la phase continue de l'émulsion est celle où le tensioactif est le plus soluble. Il dit spécifiquement que si la tension de surface entre le liquide A et l'agent émulsifiant est plus faible que la tension de surface entre le liquide B et l'agent émulsifiant, le liquide A sera le dispersant et le liquide B la phase dispersée. En *1949*, Griffin propose la notion de balance hydrophile-lipophile (ou méthode HLB, de l'anglais Hydrophilic-Lipophilic Balance). C'est la première méthode numérique pour quantifier l'affinité du tensioactif pour les phases aqueuses et huileuses.

Des valeurs de HLB $= 1$ et HLB $= 20$ ont été arbitrairement attribuées à l'acide oléique et à l'oléate de potassium, respectivement. La méthode consiste à attribuer un nombre HLB au tensioactif en accord avec cette échelle. Cette valeur HLB dépend essentiellement du tensioactif et elle ne prend pas en compte les autres variables de formulation physico-chimique. Néanmoins, il existe aussi la notion de HLB requise qui prend en considération l'influence de la nature de l'huile. La HLB requise correspond au nombre HLB du tensioactif

(ou du mélange de tensioactifs) qui permet, pour des conditions de procédé données et une huile spécifique, d'obtenir l'émulsion la plus stable possible (*Brochette, 1999 ; Salager, 2000*[a]).

La valeur HLB pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$HLB = \frac{E(\%)}{5} \qquad (Equation\ I.1)$$

où E(%) est le pourcentage en poids de la chaîne d'oxydes d'éthylène du tensioactif. A partir de cette équation, pour un tensioactif dont les parties hydrophile et lipophile sont équilibrées, la valeur HLB est autour de 10. C'est pourquoi, des tensioactifs qui possèdent une valeur HLB entre 4 et 8, présentent une affinité plus importante pour la phase huileuse et produisent des émulsions E/H, tandis que des tensioactifs avec une valeur HLB entre 12-16 forment des émulsions H/E, parce que l'affinité pour la phase aqueuse est supérieure.

Un autre concept de formulation introduit durant les années 60 est la température d'inversion de phase ou la PIT (de l'anglais, *Phase Inversion Temperature*). A l'origine, la PIT a été définie comme la température à laquelle l'affinité d'un tensioactif non ionique change de l'eau à l'huile, par la déshydratation de la chaîne polyoxyde d'éthylène lors d'une augmentation de la température (*Shinoda et Arai, 1964*). Par la suite, elle a été définie comme la température à laquelle se produit l'inversion d'une émulsion formulée avec un tensioactif non ionique polyéthoxylé. Dans la plupart des systèmes, ces deux températures sont généralement égales.

### *I.2.2. RAPPORT R DE WINSOR*

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

$$R = \frac{A_{TH}}{A_{TE}} \qquad (Equation\ I.2)$$

où A correspond aux interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale, et les indices E, H, T se réfèrent respectivement à l'eau, l'huile et le tensioactif. De cette relation, un changement de valeur de $R < 1$ à $R > 1$ est associé à un changement de comportement de phase et à un changement d'une grande variété de propriétés (*Salager et al., 1979 ; Bourrel et Schechter, 1988*). Relativement à la valeur du rapport R, les systèmes peuvent être représentés au travers de diagrammes de phase appelés diagrammes de Winsor I, II, III ou IV, présentés dans la Figure I.4.

*Diagramme de Winsor Type I :* ce diagramme correspond aux conditions physico-chimiques pour lesquelles les interactions du tensioactif avec la phase aqueuse ($A_{TE}$) prédominent sur les interactions avec la phase huileuse ($A_{TH}$) ; R est alors inférieur à 1. Si le système se situe sous la frontière binodale (zone 2ϕ), à l'équilibre il se séparera en une microémulsion riche en tensioactif et une phase huileuse presque pure. La structure de la microémulsion est de type micellaire $S_1$ qui solubilise la phase huileuse. L'inclinaison de la ligne de partage est liée à l'affinité préférentielle du tensioactif pour la phase aqueuse.

*Diagramme de Winsor Type II :* pour ce diagramme, les conditions physico-chimiques correspondent à une situation où les interactions du tensioactif avec la phase huileuse ($A_{TH}$) prédominent sur les interactions avec la phase aqueuse ($A_{TE}$) ; R est alors supérieur à 1. Dans ce cas, la structure de la microémulsion est de type micellaire $S_2$, solubilisant la phase aqueuse. A l'équilibre et sous la frontière binodale, il y a deux phases : une microémulsion riche en tensioactif et une phase aqueuse presque pure.

*Diagramme de Winsor Type III :* dans ce cas, les interactions du tensioactif avec les deux phases sont égales, donc $R = 1$. Dans le diagramme, il existe une région de comportement triphasique (zone 3ϕ) qui est entourée de trois régions binaires. Tout système dans la zone 3ϕ, à l'équilibre, se séparera spontanément en trois phases : une microémulsion qui contient presque tout le tensioactif et qui solubilise à la fois de la phase aqueuse et de la phase huileuse, en équilibre avec les phases huileuse et aqueuse presque pures. La microémulsion riche en tensioactif est définie comme étant la phase « moyenne », parce que celle-ci apparaît entre les phases aqueuse et huileuse et qu'elle ne peut pas être diluée par l'une ni par l'autre. La structure est du type micellaire $S_1$ et $S_2$ en transition, c'est-à-dire une microémulsion bicontinue (*Salager, 1999*).

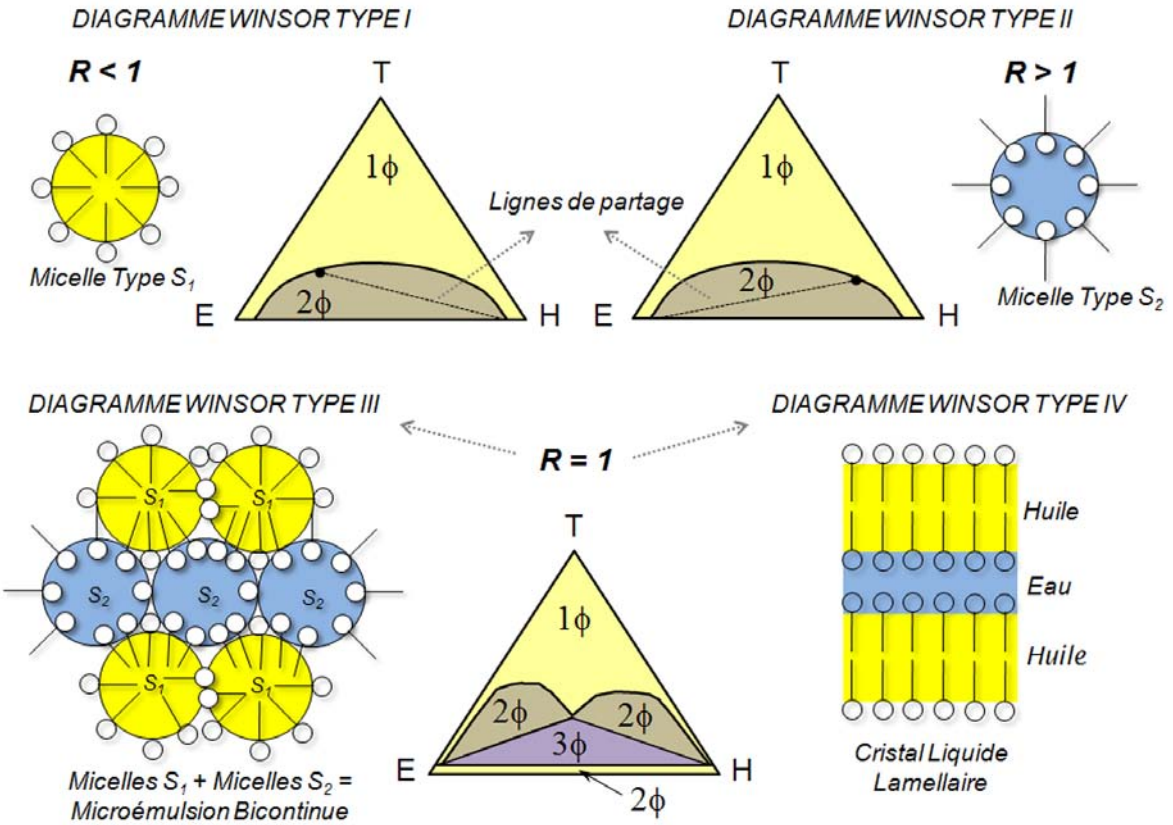


***Figure I.4 : Diagrammes de phase de Winsor en fonction du rapport R***

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

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

### *I.2.3. FORMULATION OPTIMALE ET CORRELATIONS EMPIRIQUES*

Le balayage unidimensionnel de formulation est une méthode utilisée pour la détermination de la formulation dite « optimale » et la construction des cartes bidimensionnelles formulation-composition. Cette méthode consiste à préparer une série de systèmes eau/huile/tensioactif identiques, à l'exception d'une des variables de formulation appelée variable de balayage. Le comportement de phase est ensuite observé après mise à l'équilibre. La Figure I.5 montre les diagrammes d'une série de tubes à essais contenant les différents systèmes correspondant à un balayage unidimensionnel, où la variable est la salinité de la phase aqueuse.

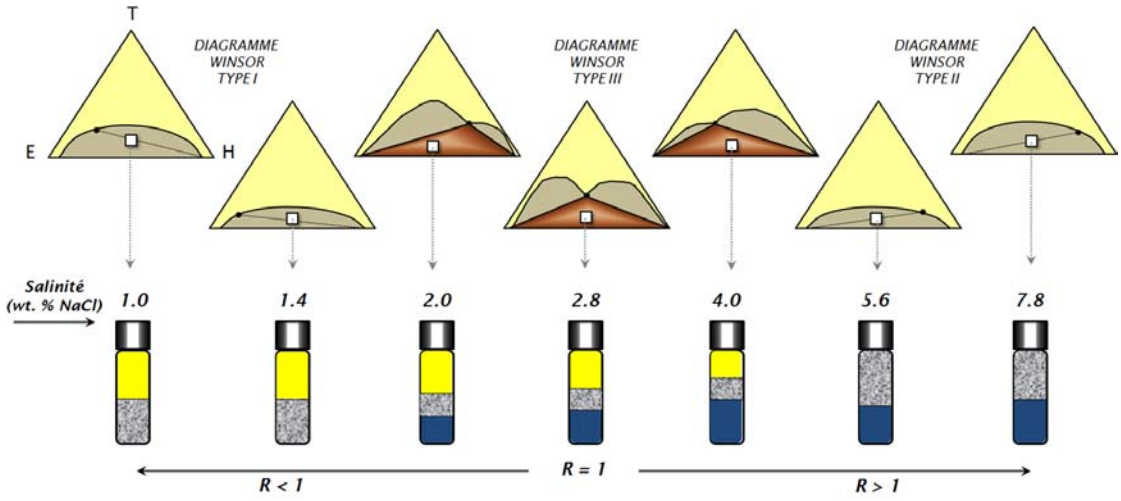


***Figure I.5 : Exemple d'un balayage de salinité***

Le carré sur les diagrammes de phase représente le système global. Quand la salinité augmente, le système évolue d'un diagramme type Winsor I jusqu'à un Winsor type II, en passant par un diagramme de type Winsor III. Cette préparation des balayages unidimensionnels permet d'identifier la formulation « optimale », définie comme la formulation à laquelle les interactions du tensioactif avec les phases aqueuse et huileuse sont égales. Dans ces conditions, le système présente certaines propriétés caractéristiques : un rapport R de Winsor égal à l'unité, des tensions interfaciales très faibles, une viscosité et une stabilité de l'émulsion minimales (*Shah and Schechter, 1977*).

Lors d'un balayage unidimensionnel, le système correspondant à la formulation optimale est celui pour lequel les volumes des phases huileuse et aqueuse en équilibre avec la microémulsion bicontinue (phase moyenne) sont égaux. Pour l'exemple donné dans la Figure I.5, il s'agit du système préparé à une salinité égale à 2,8 wt. % NaCl. La dénomination « optimale » a son origine dans le domaine de recherche sur la récupération du pétrole. En effet, dans ce contexte, une tension interfaciale entre le pétrole et une microémulsion devait être la plus faible possible afin de récupérer le maximum de pétrole piégé par les forces de capillarité dans les pores du gisement (*Salager et al., 1979 ; Bourrel et al., 1980*).

De nombreuses expériences de balayages unidimensionnel de formulation effectuées tant pour des systèmes avec des tensioactifs ioniques que non ioniques, ont permis d'étudier l'influence de chaque variable de formulation. La comparaison des effets respectifs a permis d'établir des équivalences numériques entre ces variables pour différents systèmes eau/huile/tensioactif. A partir de ces travaux, des corrélations empiriques ont été développées entre les variables de formulation décrivant la physico-chimie du système (*Salager et al., 1979; Bourrel et al., 1980*).

Pour un système avec un tensioactif ionique, la corrélation s'exprime (*Salager et al., 1979*) par :

$$\ln(S) - K \cdot ACN - f(A) + \sigma - a_T \cdot \Delta T = 0 \qquad (Equation\ I.3)$$

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

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

$$\alpha - \mathrm{EON} + b \cdot S - K \cdot \mathrm{ACN} - \phi(A) + c_T \cdot \Delta T = 0 \qquad (\textit{Equation I.4})$$

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

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

$$\mathrm{SAD} = -\mu_O^\circ - (-\mu_W^\circ) = \mu_W^\circ - \mu_O^\circ \qquad (\textit{Equation I.5})$$

Cette corrélation représente l'énergie libre de transfert d'une molécule de tensioactif de la phase huileuse vers la phase aqueuse. Il a été démontré que les équations I.4 et I.5 sont équivalentes à l'expression de SAD (*Salager, 1985*).

Pour des tensioactifs ioniques:

$$\frac{\mathrm{SAD}}{R \cdot T} = \sigma + \ln(S) - K \cdot \mathrm{ACN} - f(A) - a_T \cdot \Delta T \qquad (\textit{Equation I.6})$$

Pour des tensioactifs non ioniques:

$$\frac{\mathrm{SAD}}{R \cdot T} = \alpha - \mathrm{EON} + b \cdot S - K \cdot \mathrm{ACN} - \phi(A) + c_T \cdot \Delta T \qquad (\textit{Equation I.7})$$

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

Finalement, Salager et al. ont introduit le concept de « Différence hydrophile-lipophile » (de l'Anglais, *Hydrophilic Lipophilic Deviation*, HLD) (*Salager et al., 2000 ; Salager et al., 2001*). Le HLD est un nombre adimensionnel qui représente aussi le concept du rapport R de Winsor. Il prend en compte toutes les contributions physico-chimiques des différentes variables de formulation, avec des termes qui peuvent être quantifiables et déterminés expérimentalement. Les expressions en fonction du type de tensioactif utilisé sont:

Pour des tensioactifs ioniques:

$$HLD = \sigma + \ln(S) - K \cdot EACN + t \cdot \Delta T + a \cdot A \qquad (Equation\ I.8)$$

Pour des tensioactifs non ioniques:

$$HLD = \alpha - EON + b \cdot S - K \cdot EACN + t \cdot \Delta T + a \cdot A \qquad (Equation\ I.9)$$

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

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

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

### *I.2.4. CARTE BIDIMENSIONNELLE FORMULATION-COMPOSITION*

Les systèmes eau/huile/tensioactif peuvent être représentés sur différents diagrammes bidimensionnels, lesquels se résument dans la Figure I.6. Ces représentations dépendent de la coupe effectuée sur un diagramme en trois dimensions de la phase aqueuse, la phase huileuse et le tensioactif en fonction de la formulation.

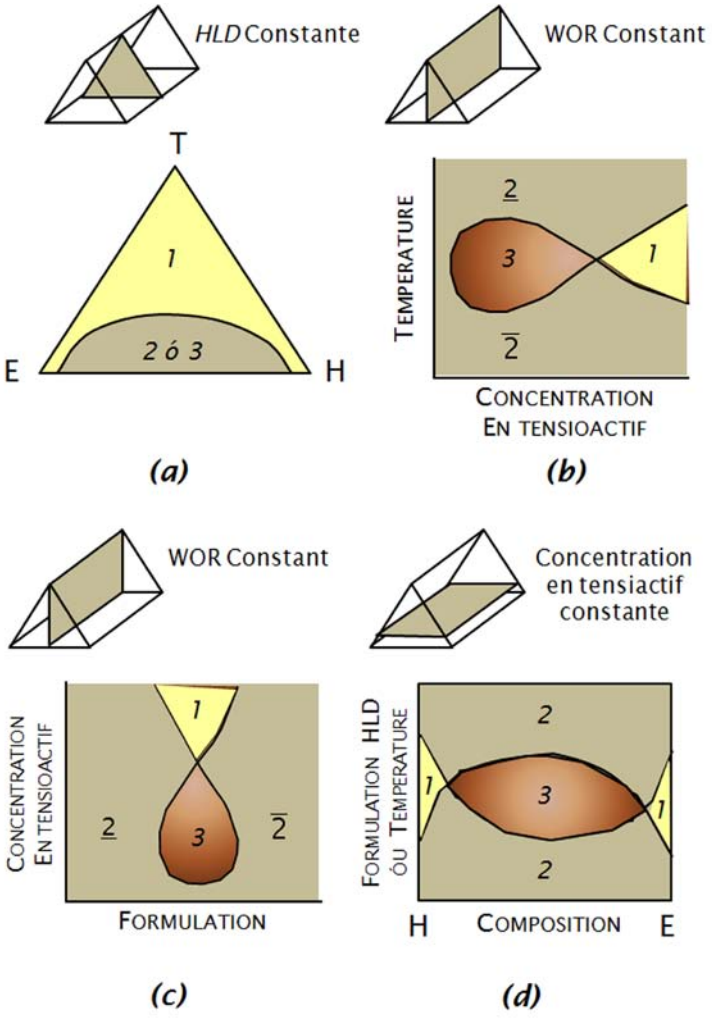


***Figure I.6 : Diagrammes bidimensionnels pour la représentation de systèmes eau/huile/tensioactif***

*A formulation constante :* c'est un diagramme ternaire (Figure I.6.a), avec deux variables de composition indépendantes, la concentration en tensioactif et le rapport eau-huile (WOR).

*A relation eau-huile constante :* on peut avoir deux types de diagrammes : température en fonction de la concentration en tensioactif (Figure I.6.b) ou concentration en tensioactif en fonction de la formulation (Figure I.6.c), lesquels sont connus respectivement sous le nom de diagrammes de type poisson et type gamma.

*A concentration en tensioactif constante :* c'est un diagramme du type variable de formulation en fonction de la composition (Figure I.6.d). Les variables de formulation les plus utilisées sont soit une variable de formulation généralisée (SAD, HLD) ou bien la température. La variable de composition correspond soit au rapport eau-huile, soit à la fraction de phase aqueuse. Ce type de diagramme proposé par Salager et al. (*1983*), est connu comme la « carte bidimensionnelle formulation-composition » (Figure I.7).

Plusieurs régions sont identifiables sur cette carte représentant la formulation en fonction de la composition (*Salager et al., 1983*). Les zones B et C correspondent aux fractions élevées en huile et en eau respectivement, alors que la zone A est celle de rapports eau/huile intermédiaires. Suivant la formulation, apparaît une zone supérieure (+) qui correspond à des systèmes où le tensioactif présente une affinité prépondérante pour la phase huileuse. À l'inverse, la partie inférieure (-) représente des systèmes globalement hydrophiles.

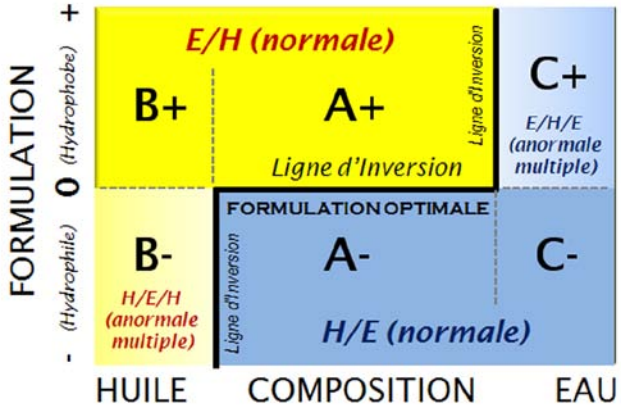


***Figure I.7 : Régions dans la carte bidimensionnelle formulation-composition***

Ces régions sont séparées pour une ligne dite d'inversion. En général, la partie horizontale de la ligne d'inversion correspond à la zone de formulation optimale, définie comme la formulation à laquelle les interactions du tensioactif avec l'eau et l'huile sont égales. Rappelons que, dans ces conditions, le système présente certaines propriétés caractéristiques comme des tensions interfaciales très faibles, une viscosité et une stabilité des émulsions minimales (*Shah et Schechter, 1977*).

Les cartes bidimensionnelles formulation-composition sont très pratiques d'utilisation, parce qu'elles permettent d'identifier de manière générale les variations qualitatives des différentes propriétés du système. Par exemple, la Figure I.8 montre les variations quant au type d'émulsion, la stabilité, la viscosité et la taille de gouttes. Ces cartes résument une grande quantité de données expérimentales (*Jarry et al., 1987; Salager et al., 2003*).

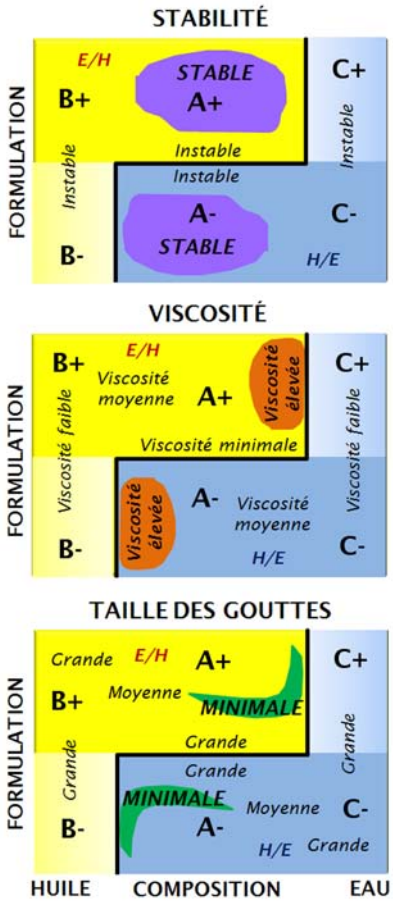


***Figure I.8 : Représentation de différentes propriétés des systèmes eau/huile/tensioactif sur les cartes bidimensionnelles formulation-composition***

## *I.3. EMULSIONS TRES CONCENTREES*

Quand les émulsions sont classées selon leur contenu en fraction volumique de phase dispersée (φ), elles sont généralement considérées comme concentrées lorsque le contenu en phase interne est supérieur à 74 % en volume. Cette fraction correspond à la fraction volumique de l'empilement hexagonal compact ou cubique à faces centrées de sphères indéformables de même taille (*Lissant, 1966*). Dans certains cas, le contenu en phase interne peut atteindre 99 %. C'est pourquoi ces émulsions sont ainsi dénommées émulsions très concentrées. Elles sont aussi appelées: "High Internal Phase Emulsions Ratio, HIPRE" (*Lissant, 1966 ; Pal, 1999*), "Biliquid foams" (*Sebba, 1972*), "Aphrons" (*Sebba, 1987*), "Hydrocarbon Gels" (*Ebert et al., 1988*) et "Gel Emulsions" (*Kunieda et al., 1987 ; Pons et al., 1993 ; Ravey et al., 1994*).

La phase continue de ce type d'émulsion est constituée d'un réseau de films liquides fins interconnectés à la manière d'une mousse classique. Les gouttelettes sont déformées et ont la forme géométrique de cellules polyédriques. Sans déformation, ce type d'émulsion présente un comportement de liquide viscoélastique, parce qu'il est capable d'emmagasiner de l'énergie sous forme d'énergie élastique et de la restituer (reprise de la forme initiale), tout en dissipant une partie de cette énergie par dissipation visqueuse (*Barnes, 2000*).

### *I.3.1. QUELLES SONT LEURS APPLICATIONS ?*

Les émulsions très concentrées ont de nombreuses applications en tant que formulations pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires ou pétrolières. Des émulsions très concentrées de type eau dans huile sont généralement formulées pour la fabrication de crèmes cosmétiques (*Jager-Lézer et al., 1998*). Des émulsions très concentrées de type huile dans eau sont développées comme technologie nouvelle et prometteuse pour l'extraction de molécules organiques des eaux rejetées. Ce type d'émulsions ont été appliquées avec succès pour l'extraction d'antibiotiques et de polluants organiques tels que le dichlorobenzène et la 3,4-dichloroaniline (*Wallis, 1985 ; Lye et al., 1994 ; Lye et Stuckey, 1998*). L'utilisation des émulsions très concentrées de type eau dans huile comme milieux réactionnels a été amplement étudiée, par exemple : la production de particules de silice pour des applications de

chromatographie (*Esquena et Solans, 2001*) et la synthèse peptidique sous contrôle cinétique (*Clapés et al., 2001*).

La polymérisation des émulsions très concentrées peut permettre la fabrication de matériaux polymères très poreux et de mousses polymères de faible masse volumique. Par exemple, du styrène peut être polymérisé dans la phase continue à l'aide de persulfate ajouté dans la phase dispersée qui joue le rôle d'initiateur. Les mousses polymères avec une masse volumique inférieure à 0,1 g/cm$^3$ et de taille de cellules inférieures à 30 $\mu$m ont un potentiel d'application pour des expériences de physique de haute énergie, particulièrement pour celles de fusion inertiellement confinée (*Williams, 1988*). En outre, les mousses avec des tailles de cellules inférieures à 1 $\mu$m peuvent être utilisées pour capturer des particules de poussières cosmiques, pour la fabrication de matériaux isolants plus efficaces et pour améliorer la biocompatibilité de prothèses vasculaires en chirurgie coronarienne (*Williams et Wrobleski, 1989*). Ces matériaux polymères très poreux ont été nommés en anglais « polyHIPEs » et peuvent aussi servir de supports pour la synthèse organique, milieux de filtration d'aérosols, plate-forme pour la croissance cellulaire et absorbants pour liquides (*Lépine et al., 2008*). Des matériaux de silice mésoporeuse et macroporeuse ont été déjà préparés à partir d'émulsions concentrées de perfluorodécaline dans eau avec un tensioactif fluoré (*Blin et Stébé, 2005 ; Blin et al., 2006*).

Des émulsions fluorées très concentrées pourraient être utilisées pour la délivrance ciblée de médicaments et autres substances d'intérêt thérapeutique. Elles pourraient aussi servir pour la protection de la peau ou d'une blessure. Les émulsions de type fluorocarbure dans eau pourraient être aussi destinées au diagnostic moléculaire par échosonographie ou par imagerie de résonance magnétique. Cette dernière application pourrait être possible par le transport d'$O_2$ sous la forme de microbulles osmotiquement stabilisées (*Krafft et al., 2003 ; Krafft et Riess, 2006 ; Riess, 2009*).

La phase dispersée des émulsions très concentrées de type eau dans huile pourrait être chargée en principe actif, pour la délivrance des médicaments hydrosolubles et d'autres substances ayant une valeur thérapeutique, par exemple : des antibiotiques, des nutriments, des agents vasodilatateurs, des antibiotiques, des antioxydants et du matériel

génétique. Des formulations plus complexes pourraient être conçues pour permettre la délivrance simultanée de médicaments lipophiles et hydrophiles (*Krafft et al., 2003 ; Krafft et Riess, 2006 ; Riess, 2009*). Des émulsions préparées avec des composants fluorés ont un potentiel d'applications ophtalmologiques, particulièrement dans le développement de tamponnement endo-oculaire à long terme (*Menz et Dresp, 2008*).

Les émulsions très concentrées de type bitume dans eau peuvent être utilisées comme des véhicules pour le transport d'hydrocarbures très visqueux. Une émulsion de ce type a été déjà commercialisée au niveau mondial comme combustible de substitution au charbon sous le nom « Orimulsion® » (*Romero et al., 2002*). Des émulsions très concentrées huile dans eau préparées avec du kérosène, du naphta, du carburant d'aviation, de l'essence et des gaz de pétrole liquéfiés ont été étudiées en tant que combustibles de sécurité. Le but est la réduction des émissions polluantes, la prévention des incendies lors d'accidents de voiture et d'écrasements d'avion, et les accidents de déversement de carburant impliquant des camions, des réservoirs de stockage et des pipelines (*Ishida et Iwama, 1984*[a,b]).

### *I.3.2. CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES*

Etant donné que les émulsions concentrées et très concentrées sont considérées comme des fluides viscoélastiques, leur comportement rhéologique peut généralement être caractérisé par des tests de cisaillement simple ou de cisaillement oscillatoire de faible amplitude.

*Test de cisaillement simple :* ce test correspond au mouvement d'un fluide viscoélastique entre deux surfaces planes, dont l'une est au repos et l'autre est animée d'un déplacement parallèle à la première (*Barnes, 2000*). Ce déplacement produit sur l'échantillon un écoulement entre couches planes parallèles à des vitesses différentes (Figure I.9). Le principe de mesure consiste à imposer un couple et mesurer le déplacement angulaire qui en résulte. Une contrainte de cisaillement ($\tau$) peut être déterminée à partir des caractéristiques géométriques de la cellule et du couple. Cette contrainte est définie comme la force tangentielle par unité de surface qui s'exerce sur un élément de volume du matériau considéré. L'application d'une telle contrainte va entraîner une déformation de cisaillement ($\gamma$) définie comme le gradient de déplacement. La dérivée de ce gradient par rapport au

temps permet la détermination d'un deuxième gradient : le gradient de vitesse ou la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) caractérisant la variation de la vitesse entre les différentes couches déplacées.

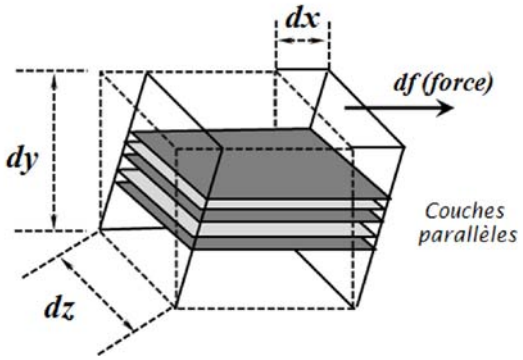


***Figure I.9 : Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple***

*Test de cisaillement oscillatoire de faible amplitude :* c'est l'analyse viscoélastique la plus fréquemment mise en œuvre (*Barnes et al., 1989*). Ce test consiste à soumettre un fluide à une contrainte (τ) ou déformation (γ) sinusoïdale d'une fréquence donnée (ω). Pendant ce mouvement périodique, la contrainte et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) évoluent sinusoïdalement en fonction du temps avec la même pulsation, mais en présentant un certain déphasage ($\varphi$) l'une par rapport à l'autre. En général, le déphasage entre la contrainte et la déformation est noté « $\delta$ ». Les deux déphasages sont reliés par l'équation suivante (*Couarraze et Grossiord, 1983 ; Coussot et Grossiord, 2002*):

$$\delta = \left(\pi/2\right) - \varphi \qquad \text{(Equation I.10)}$$

La déformation sinusoïdale, variant au cours du temps avec la fréquence, peut s'exprimer :

$$\gamma_{(t)} = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \qquad \text{(Equation I.11)}$$

où $\gamma_{(t)}$ est la déformation du matériau au temps t, $\gamma_0$ est l'amplitude de la déformation imposée, ω est la fréquence (rad/s), t est le temps (s) et i est le nombre imaginaire.

La contrainte accompagnant cette déformation en fonction du déphasage «$\delta$» présenté s'écrit :

$$\tau_{(t)} = \tau_0 \cdot e^{i(\omega t+\delta)} \qquad \textit{(Equation I.12)}$$

où $\tau_{(t)}$ est la contrainte imposée au temps t, $\tau_0$ est la contrainte imposée (Pa). A partir de ces deux dernières équations, est définie une grandeur complexe appelée module complexe de cisaillement (G*) :

$$G^* = \frac{\tau_{(t)}}{\gamma_{(t)}} = \frac{\tau_0 \cdot e^{i(\omega t+\delta)}}{\gamma_0 \cdot e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\cos\delta + i \cdot \sin\delta) \qquad \textit{(Equation I.13)}$$

où $G^* = G' + i \cdot G''$, avec:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\cos\delta) \qquad \textit{(Equation I.14)}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\sin\delta) \qquad \textit{(Equation I.15)}$$

où G' est le module élastique ou module de conservation, qui décrit les propriétés élastiques de l'échantillon et reflète l'énergie emmagasinée, G" est le module visqueux ou module de perte, qui traduit les propriétés visqueuses de l'échantillon et reflète l'énergie dissipée. Toutes ces propriétés rhéologiques varient en fonction du fluide considéré, de la température et de la fréquence de cisaillement. Par conséquent, un fluide peut avoir un comportement très visqueux à une certaine fréquence et un comportement élastique à une autre fréquence (*Couarraze et Grossiord, 1983 ; Macosko, 1994*).

Pour les émulsions concentrées et très concentrées, le comportement rhéologique est classiquement celui représenté dans la Figure I.10.

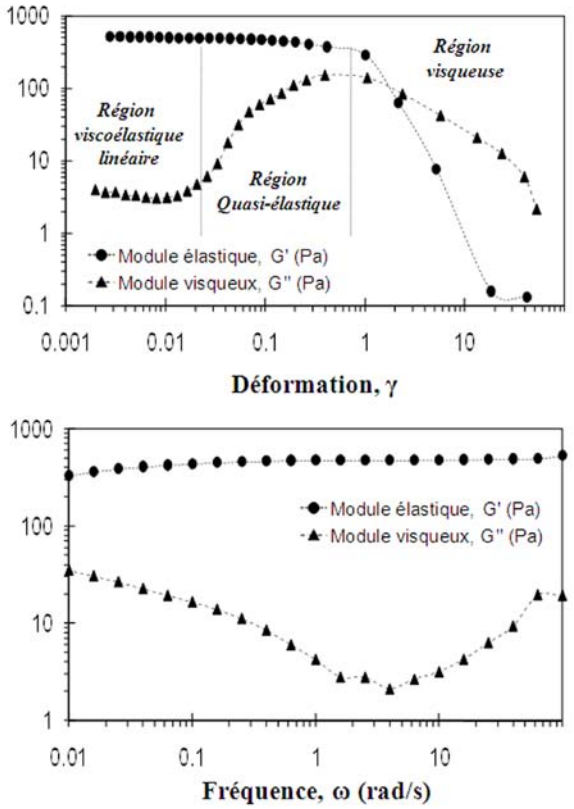


***Figure I.10 : Comportement général des modules élastique et visqueux des émulsions concentrées soumises à un cisaillement oscillatoire de faible amplitude***

Les propriétés rhéologiques en fonction de la déformation (ou contrainte) présentent des comportements particuliers. Le module élastique présente initialement un plateau (valeurs constantes) pour une région de déformation (ou contrainte) jusqu'à une valeur critique (déformation ou contrainte critique) associée au point de rupture ou d'écoulement du système. Le module visqueux est aussi initialement constant dans la région appelée « viscoélastique linéaire ». Par la suite, il augmente avec la déformation (ou contrainte) dans la région dite « quasi-élastique » jusqu'à atteindre une valeur maximale ; il s'agit de l'Effet Payne (*Payne, 1962*). Au-delà, il diminue dans la région dite « visqueuse ».

Le module élastique présente généralement un comportement indépendant de la fréquence (ω). De plus, il existe une différence d'ordre de grandeur entre ses valeurs et celles du module visqueux. Ceci indique que la réponse élastique du système est largement dominante. La valeur du plateau pour le module élastique (G'), la valeur du maximum du

module visqueux (G") et la valeur de la déformation critique ($\gamma_c$) ou contrainte critique ($\tau_c$) sont les paramètres rhéologiques les plus utilisés pour caractériser les émulsions concentrées et très concentrées.

### *I.3.3. MODELISATION*

Entre les années 60 et 90, différents travaux ont été développés pour décrire la géométrie de l'empilement des gouttes des émulsions très concentrées, ainsi que le comportement rhéologique de ces dernières en fonction de la fraction de phase dispersée. Nous pouvons particulièrement retenir ceux de Lissant et Princen ainsi que des modèles plus récents.

#### *I.3.3.1. Géométrie de l'empilement de gouttes*

Lissant (*1966*) a réalisé une étude géométrique de l'empilement des gouttes formant la phase dispersée des émulsions très concentrées. Dans son modèle, les gouttes sont considérées comme des sphères élastiques, de même taille, dont le volume ne varie pas sans déformation. Le volume total représenté par ces sphères, initialement de 65 %, est augmenté par extraction de la phase continue. Si, jusqu'à 74,05 % en volume, les sphères ne subissent pas de déformation, au-delà de cette valeur elles se déforment et des empilements polyédriques peuvent se former. Deux polyèdres pavant l'espace ont été étudiés : le dodécaèdre rhombique et l'octaèdre tronqué (Figure I.11). Ce dernier est parfois dénommé aussi tétradécaèdre.

A partir de calculs géométriques, Lissant a démontré que pour des émulsions très concentrées avec des fractions volumiques de phase dispersée entre 74 % et environ 94 %, l'empilement de dodécaèdres rhombiques est préférable, tandis que l'empilement d'octaèdres tronqués est celui présent au-delà de 94 %. Finalement, il a été aussi montré que la structure des émulsions très concentrées avait un effet dominant sur les propriétés rhéologiques de ces systèmes.

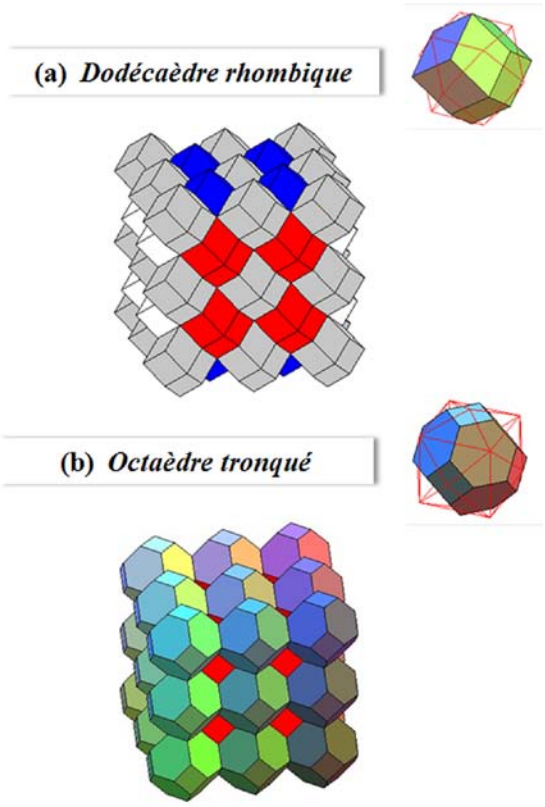


***Figure I.11 : Polyèdres avec lesquels on peut paver l'espace***

### *I.3.3.2. Modèle de Princen et Kiss*

Princen a étudié la structure des émulsions très concentrées et leur comportement rhéologique associé. Dans un premier temps, il a présenté une théorie à partir d'un modèle d'empilement de sphères de même taille (*Princen, 1979*), puis a développé cette théorie bidimensionnelle pour des systèmes réels (*Princen et al., 1980*). Dans les travaux suivants, il a analysé le rapport contrainte/déformation et a obtenu des expressions quantitatives pour la contrainte critique ($\tau_c$) et le module élastique (G') à la fois pour des systèmes bidimensionnels (*Princen, 1983*) et pour des systèmes réels (*Princen et Kiss, 1986*).

A partir de l'empilement hexagonal de gouttes cylindriques (Figure I.12), il a montré que pour les gouttes inscrites dans cette configuration de cellules polyédriques, la taille de gouttes peut être associée à la fraction volumique ($\varphi$) suivant les relations :

$$\frac{R}{a} = \left(\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}\right)^{1/2} \varphi^{1/2} \qquad \text{(système bidimensionnel)} \qquad (\textit{Equation I.16})$$

$$\frac{R}{a} = \left(\frac{3}{4\pi\sqrt{2}}\right)^{1/3} \varphi_v^{1/3} \qquad \text{(système tridimensionnel)} \qquad (\textit{Equation I.17})$$

où R est la taille de la goutte inscrite dans l'hexagone et a est l'arête de l'hexagone.

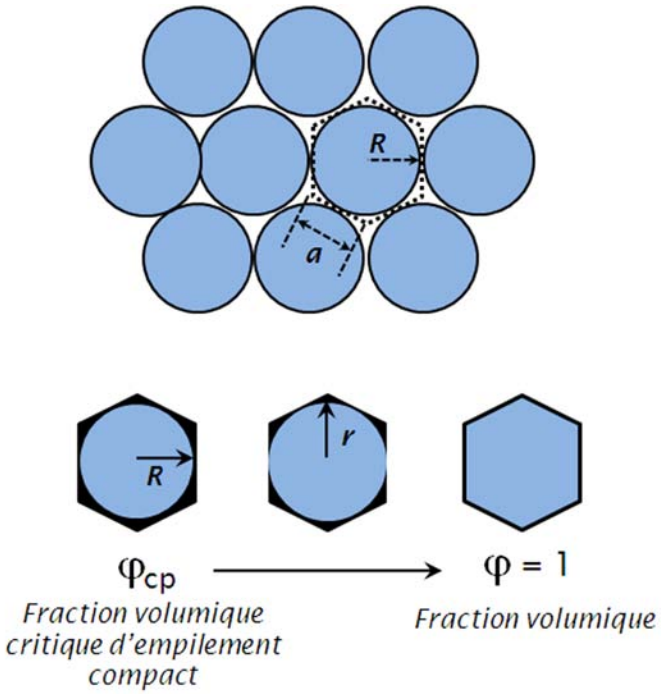


***Figura I.12 : Empilement hexagonal de gouttes cylindriques (Princen, 1983)***

Princen a aussi analysé le réarrangement des cellules polyédriques sous déformation simple. Il a considéré la section de croisement de quatre gouttes voisines (cellule), laquelle correspond à un parallélogramme de base a√3 et de hauteur 3a/ 2 (Figure I.13a). Lorsqu'une déformation est imposée, le côté supérieur du parallélogramme se déplace, tandis que la base et la hauteur restent constantes. Il existe donc un point critique de déformation avant lequel le système revient à son état initial lorsque la déformation est arrêtée. Cette région est connue comme le domaine de linéarité. Cependant, lorsque ce point critique

(déformation critique) est dépassé, le système ne revient pas à son état initial et les cellules prennent une nouvelle configuration (Figure I.13b).

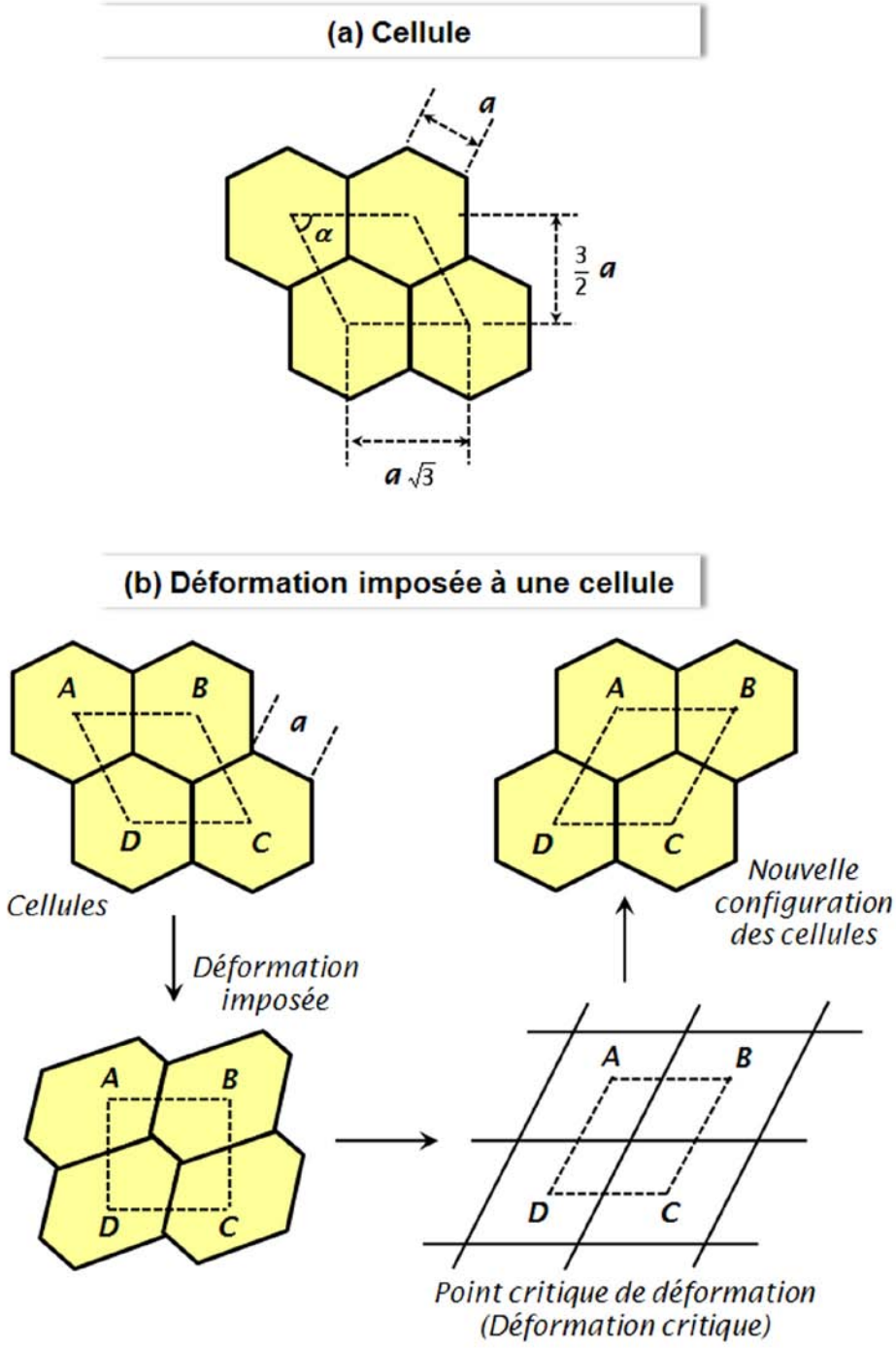


***Figura I.13 : Déformation de la section de croisement de quatre gouttes (Princen, 1983)***

Finalement, les expressions quantitatives pour la contrainte critique ($\tau_c$) et le module élastique (G') pour des systèmes bidimensionnels et réels sont décrits par les équations suivantes (*Princen, 2001*) :

*Systèmes bidimensionnels :*

$$\tau_c = 1{,}050\frac{\sigma}{R_{32}}\varphi^{1/2}F_{max}(\varphi) \qquad \text{(Equation I.17)}$$

$$G' = 0{,}525\frac{\sigma}{R_{32}}\varphi^{1/2} \qquad \text{(Equation I.18)}$$

*Systèmes réels :*

$$\tau_c = \frac{\sigma}{R_{32}}\varphi^{1/3}\left[-0{,}08 - 0{,}114\log_{10}(1-\varphi)\right] \qquad \text{(Equation I.19)}$$

$$G' = 1{,}77\frac{\sigma}{R_{32}}\varphi^{1/3}(\varphi - \varphi_{cp}) \qquad \text{(Equation I.20)}$$

où $\tau_c$ est la contrainte critique, $\sigma$ est la tension interfaciale (N/m), $R_{32}$ est le rayon moyen de Sauter (m), $\varphi$ est la fraction volumique de la phase dispersée, $F_{max}$ est la contrainte maximale adimensionnelle par cellule, et $\varphi_{cp}$ est la fraction volumique critique d'empilement compact (0,712 pour des émulsions polydisperses).

### *I.3.3.3. Modèles récents*

Au cours des dix dernières années, le modèle de Princen et Kiss a été testé pour différents systèmes d'émulsions très concentrées. Si, dans certains cas, les données expérimentales sont bien corrélées par ce modèle (*Pons et al., 1995 ; Taylor, 1996 ; Langenfeld et al., 1998, Langenfeld et Stébé, 2002*), pour d'autres, la variation du module élastique n'est pas proportionnelle à l'inverse de la taille moyenne des gouttes ($R^{-1}$) comme le proposent Princen et Kiss, mais est à l'inverse du carré de la taille moyenne des gouttes ($R^{-2}$) (*Malkin et al., 2004 ;*

*Mougel et al., 2006*). A notre connaissance, deux modèles ont été proposés pour prédire cette dépendance. Il s'agit d'une part du modèle proposé par Mougel et al. (*2006*) :

$$G' = \frac{2\pi\sigma AD_o\varphi}{R^2(\varphi_c - \varphi)} \qquad (Equation\ I.21)$$

où G' est le module élastique, σ est la tension interfaciale (N/m), $AD_o$ est une constante de proportionnalité, φ est la fraction volumique de la phase dispersée, R est la taille moyenne de gouttes (m) et $\varphi_c$ est la fraction volumique à laquelle le modèle présente une divergence. Ce modèle est fondé sur l'hypothèse que, pour les émulsions très concentrées préparées avec des tensioactifs non ioniques, l'élasticité est due aux forces de van der Waals (*Mougel et al., 2006 ; Alvarez, 2006*).

D'autre part, Masalova et Malkin (*2007*) ont aussi proposé un modèle en $R^{-2}$ :

*Approche géométrique ou énergétique :*

$$G' = k\frac{\delta}{D^2}\sigma(\varphi - \varphi^*) \qquad (Equation\ I.22)$$

*Approche dimensionnelle :*

$$G' = k\left(\frac{\delta\sigma}{D^2}\right)^m(\varphi - \varphi^*)^n \qquad (Equation\ I.23)$$

où G' est le module élastique, k est un facteur que prend en compte la transition d'une élongation diagonale à une déformation simple, δ est l'épaisseur de la couche fine du tensioactif, σ est la tension interfaciale, D est la taille de gouttes, φ est la fraction volumique de la phase dispersée, φ* est la fraction volumique critique d'empilement compact, m et n sont les facteurs d'échelle. Dans ce modèle, est introduit un facteur avec une dimension de longueur pour décrire la dépendance de G' en $R^{-2}$. Ce facteur est l'épaisseur de la surface élastiquement active d'une couche stabilisant les gouttes.

### *I.3.4. PRINCIPAUX TRAVAUX SCIENTIFIQUES*

#### *I.3.4.1. Etudes menées par rhéologie*

Das et Ghosh (*1990*) ont étudié l'effet de la polydispersité et de la distorsion sur l'empilement des gouttes des émulsions concentrées eau dans huile en fonction de la fraction volumique de phase dispersée. Ils ont montré que la fraction critique d'empilement d'émulsions monodisperses pouvait être augmentée au-delà de 0,74 avec l'incorporation de sphères de tailles différentes. Ils ont déterminé la fraction critique d'empilement des émulsions sphériques bi-, tri- et tétra-disperses pour différentes configurations d'empilement des gouttes (cubique, réseau cubique centré, cubique à faces centrées et hexagonal compact). Ensuite, ils ont étudié l'effet de l'épaisseur du film entre les gouttes sur la taille des gouttes et la distorsion des émulsions mono- et bi-disperses avec une configuration cubique à faces centrées. Ils ont trouvé que la distorsion des gouttes était influencée non seulement par la fraction volumique de phase dispersée et le niveau de polydispersité mais également par le rapport de l'épaisseur du film entre les gouttes au rayon des gouttes (*Mukesh et al., 1992*).

Jager-Lézer et al. (*1998*) ont analysé le comportement rhéologique d'émulsions cosmétiques très concentrées eau dans huile. Cette étude a été réalisée avec des fractions volumiques de phase dispersée comprises entre 0,60 à 0,80. Ils ont suggéré l'existence d'une deuxième fraction critique d'empilement autour de 0,60, qu'ils ont appelée « slack-packed » pour ne pas confondre avec la fraction « close-packed » de 0,74. Les propriétés rhéologiques ont été aussi corrélées au modèle proposé par Princen et Kiss. Ils ont trouvé une bonne adéquation des propriétés rhéologiques expérimentales avec le modèle en établissant une fraction d'empilement critique de 0,67.

Ebert et al. (*1988*) ont préparé des émulsions très concentrées huile dans eau avec un contenu de phase dispersée de 99,5%. Ils ont déterminé les propriétés rhéologiques et les tensions interfaciales des systèmes étudiés et ont montré une bonne adéquation entre les données expérimentales et les données théoriques déterminées suivant le modèle proposé par Princen et Kiss. Ils ont aussi étudié l'influence de la concentration du tensioactif, de l'huile et de la fraction volumique de phase dispersée sur le module élastique. Ils ont trouvé que le module élastique n'était pas affecté par un changement de la concentration en

tensioactif, mais qu'il était sensible à la longueur de la chaîne des huiles hydrocarbonées linéaires. Ils ont observé une légère élévation du module élastique lors de l'augmentation de la fraction volumique de phase dispersée. Cependant, les effets observés dans ces travaux n'ont pas été expliqués.

Pons et al. (*1993*) ont étudié l'influence de la température, de la fraction volumique de phase dispersée, du rapport huile/tensioactif et de la salinité sur les propriétés rhéologiques d'émulsions très concentrées eau dans huile. Les paramètres qui augmentent la tension interfaciale (température, salinité et rapport huile/tensioactif) produisent le même effet sur le module élastique, mais aussi une réduction du temps de relaxation du système. Ils ont aussi observé que la taille des gouttes augmentait fortement pour des fractions volumiques de phase dispersée supérieures à 0,95.

Taylor (*1996*) a étudié les propriétés rhéologiques et la stabilité au cours de temps des émulsions concentrées huile dans eau stabilisées par de l'alcool polyvinylique (PVA) en présence ou pas de dodécylbenzene sulfonate de sodium (NaDBS). Il a trouvé que la présence de ce tensioactif anionique produisait une diminution de la valeur du module élastique, laquelle pouvait être liée à une réduction de la tension interfaciale par formation de complexes entre le PVA et NaDBS à l'interface huile/eau. Il a aussi observé une bonne adéquation de ses résultats avec le modèle proposé par Princen et Kiss mais avec une légère différence dans les constantes de l'équation.

Mason et al. (*1996*) ont d'abord étudié le comportement rhéologique des émulsions concentrées monodisperses en faisant varier la fraction volumique de phase dispersée et la taille moyenne des gouttes. Ils ont préparé des émulsions d'huile silicone dans eau, avec un tensioactif ionique (du dodécyl sulfate de sodium) pour des fractions volumiques comprises entre 0.55 et 0.87. Dans cette étude, ils ont démontré que le seuil de déformation et le seuil de contrainte ne dépendaient pas de la taille moyenne des gouttes, mais de la fraction volumique de phase dispersée. Ils ont observé que le seuil de déformation présentait un minimum prononcé à la fraction volumique d'empilement compact aléatoire de sphères indéformables (≈ 0,63). C'est pourquoi, ils ont supposé l'existence de deux régimes gouvernant les propriétés de seuil, et que celles-ci dépendaient du degré de l'empilement des gouttes et de la déformation.

Ensuite, Mason et Bibette (*1997*) ont montré que pour le même type de système, la taille des gouttes formées ne dépendait pas de la viscosité de l'huile lorsque celle-ci était faible, et que les gouttes étaient relativement monodisperses. En revanche, ils ont observé que la taille des gouttes augmentait lorsque la viscosité de l'huile était élevée. Ce dernier comportement a été expliqué par une augmentation de la force de dissipation de la déformation de la phase huileuse.

Pal (*1999*) a étudié les propriétés rhéologiques des émulsions concentrées huile dans eau en faisant varier la fraction volumique de phase dispersée de 0,71 à 0,90. D'abord, il a confirmé le comportement viscoélastique des émulsions concentrées : le module élastique reste constant dans la région de viscoélasticité linéaire et est indépendant de la fréquence. Le module visqueux quant à lui augmente avec la fraction volumique de phase dispersée. Ensuite, il a observé que le module élastique et la contrainte critique ne sont pas corrélés par le modèle proposé par Princen et Kiss. Cependant, les données expérimentales pouvaient être raisonnablement bien décrites en ajustant le modèle proposé par Princen et Kiss. Dans cet ajustement, il a incorporé une fraction volumique effective de phase dispersée prenant en compte l'épaisseur du film entre les gouttes.

L'effet de la température sur les propriétés rhéologiques d'émulsions gels eau dans huile avec une série de tensioactifs non ioniques fluorés a été étudié par Langenfeld et Stébé (*2002*). Elles ont montré que le domaine de viscoélasticité linéaire diminuait lorsque la température augmentait, et qu'il existait une corrélation avec la valeur HLB du tensioactif. Pour des tensioactifs de la même famille, le domaine linéaire diminue avec la lipophilie du système, et cette diminution est aussi liée à la température d'inversion de phase (PIT).

Malkin et al. (*2004*) ont étudié l'effet de la taille moyenne de gouttes sur les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées de type eau dans huile. Ils ont travaillés avec un système constitué d'une solution aqueuse de sels de nitrate, des paraffines liquides et d'un tensioactif de dérivés organiques, spécifiquement de type alkanolamine. Pour ce système, ils ont montré que les données expérimentales n'étaient pas en bonne adéquation avec le modèle proposé par Princen et Kiss. Ils ont trouvé que le module élastique présentait une dépendance linéaire avec l'inverse du carré de la taille moyenne des gouttes ($R^{-2}$).

L'influence du protocole d'émulsification sur les caractéristiques rhéologiques des émulsions très concentrées eau dans dodécane a été étudiée par Alvarez (*2006*). Il a relié les propriétés rhéologiques (particulièrement G') et la taille moyenne des gouttes (R) de ces émulsions à l'énergie consommée pendant l'émulsification ($E_v$) et a établi des relations indépendantes entre ces paramètres : $G' \alpha E_v^{0,6}$, $R' \alpha E_v^{-0,3}$ et $G' \alpha R^{-2}$. Pour cette dernière relation, Mougel et al. (*2006*) ont proposé un modèle basé sur le fait que l'élasticité des émulsions très concentrées résulte des forces de van der Waals. De plus, ils ont suivi l'évolution du module élastique (G') et de la taille moyenne des gouttes (R) avec le temps (t), et ils ont montré que la coalescence était représentée par une fonction de $R \sim t^{1/3}$.

### *I.3.4.2. Etudes des paramètres physico-chimiques*

Les effets des électrolytes et de la lécithine sur la stabilité d'émulsions très concentrées eau dans huile ont été étudiés par Kunieda et al. (*1989*). Ils ont montré que les sels qui augmentaient le plus la stabilité des émulsions étaient ceux qui diminuaient le point trouble des solutions aqueuses de tensioactif non ioniques.

Aronson et Petko (*1993*) ont aussi étudié l'influence de l'ajout d'électrolytes sur les propriétés et la stabilité des émulsions eau dans huile très concentrées pour différents tensioactifs avec des valeurs de HLB distinctes. Ils ont observé que pour le système eau minérale/tensioactif/ paraffine étudié, le tensioactif qui donnait la meilleure stabilité avait une valeur HLB autour de 5. A cette formulation, ils ont trouvé que l'évolution avec le temps de la taille moyenne des gouttes restait quasi constante. Ils ont aussi observé que les propriétés des émulsions très concentrées changeaient notablement lors de l'incorporation d'électrolyte dans la phase dispersée. D'une part, la coalescence des gouttes d'eau était inhibée et la stabilité augmentée. D'autre part, la contrainte critique était maintenue pendant un stockage prolongé et des tailles de gouttes plus petites étaient obtenues pour les mêmes conditions d'émulsification. Ces effets ont été observés pour différents tensioactifs et électrolytes.

En *1990*, Chen et Ruckenstein ont étudié le rapport entre la stabilité et l'énergie d'interaction entre les phases pour des émulsions concentrées huile dans eau. Pour la

préparation des émulsions, ils ont utilisé un tensioactif ionique (du dodécyl sulfate de sodium) et ont testé trente huiles différentes. L'étude montre une dépendance de la stabilité des émulsions avec l'énergie d'interaction entre les phases. Les émulsions concentrées sont d'autant plus stables que l'énergie d'interaction entre les phases aqueuse et huileuse est plus importante. Ensuite, ces mêmes auteurs ont présenté une étude de l'influence de la nature de l'huile et du type de tensioactif sur l'élaboration des émulsions concentrées d'huile dans eau (*Chen et Ruckenstein, 1991*). Ils ont utilisé différents tensioactifs ioniques (dodécyl sulfate de sodium, oléate de potassium) et non ioniques (Tween 20, Triton X-100 et Triton X-405). Ils ont ainsi montré qu'en général la quantité maximale de phase dispersée qui pouvait être incorporée dans une émulsion concentrée augmentait quand l'énergie d'interaction entre les phases aqueuse et huileuse était plus importante. Néanmoins, cette tendance n'a pu être généralisée aux huiles aromatiques et halogénées.

Ravey et Stébé (*1990*) ont étudié la structure d'émulsions gels eau dans fluorocarbure préparées avec une série de tensioactifs non ioniques fluorés. Après la détermination des macrostructures et microstructures, ils suggèrent que la structure de ces émulsions est de type eau dans une microémulsion eau dans huile. Dans une étude suivante, ils ont confirmé les tendances suggérées et ont présenté une caractérisation rhéologique pour ces émulsions gels fluorées (*Ravey et al., 1994*).

Solans et al. (*1993*) ont analysé les macro et microstructures d'émulsions très concentrées eau dans huile. Pour un système eau/tensioactif non ionique/décane, ils ont montré que la structure de la phase continue avait une influence notable sur la stabilité de ce type d'émulsions. Le système était très instable lorsque la structure de la phase continue était de type bicontinu.

En 2002, Babak et Stébé ont présenté une analyse générale sur la préparation, la stabilité, la rhéologie et sur différentes applications d'émulsions très concentrées. Ils se sont intéressés aux paramètres physico-chimiques de la formulation de ces émulsions, et en particulier, à l'influence du comportement de phase du film microscopique entre les gouttes sur leurs propriétés rhéologiques. Ils concluent que les propriétés macroscopiques de telles émulsions (stabilité, viscoélasticité, contrainte et déformation critique, adhérence, etc.) sont contrôlées par les propriétés énergétiques et hydrodynamiques du film microscopique entre les gouttes

de phase dispersée. Ils mentionnent aussi que la théorie DLVO est insuffisante pour expliquer les effets de paramètres tels que la température, les électrolytes, la concentration de tensioactif, la structure moléculaire, les rapports tensioactif/eau ou tensioactif/huile sur la stabilité et la rupture de ces émulsions.

## *I.4. CONCLUSIONS*

L'état de l'art décrit précédemment montre que, au cours des dernières décennies, la rhéologie et la formulation physico-chimique des émulsions très concentrées ont été largement étudiées. Néanmoins, actuellement il existe encore le besoin d'approfondir ce sujet. En ce qui concerne la rhéologie, les différents modèles qui permettent de relier le module élastique (G') à la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale (σ) et la fraction volumique de phase dispersée (φ), montrent des désaccords. En particulier, c'est la variation du module élastique en fonction de la taille de gouttes, qui dans certains cas, est proportionnel à l'inverse de la taille moyenne des gouttes ($R^{-1}$), mais dans d'autres, est proportionnel à l'inverse du carré de la taille moyenne des gouttes ($R^{-2}$). Cette contradiction semble être plus marquée pour des émulsions très concentrées (c'est-à-dire celles dont le contenu en phase interne est au-delà de 90 %). A ces concentrations de phase dispersée, il est important de disposer d'une technique de mesure de la taille de gouttes qui ne produise pas de changement structurel, ou mieux encore qui n'exige pas de dilution de l'échantillon.

Par conséquent, nous avons d'abord dirigé les objectifs de ce travail vers les points clés suivants :

- *Etudier l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée comme technique de mesure de la taille de gouttes des émulsions très concentrées.*

- *Etudier la relation entre le module élastique* (G')*, la taille moyenne de gouttes* (R)*, la tension interfaciale* (σ) *pour des fractions volumiques de phase dispersée* (φ) *élevées, et vérifier l'adéquation des données expérimentales avec les modèles proposés dans la littérature.*

En ce qui concerne la formulation physico-chimique des émulsions très concentrées, il apparaît intéressant de pouvoir :

- *Etudier l'influence de la « distance » vis-à-vis de la formulation dite optimale sur les caractéristiques rhéologiques finales de ces émulsions, et ainsi positionner ces systèmes sur une carte bidimensionnelle formulation-composition.*

En effet, sur ce type de carte, différentes propriétés, comme la viscosité, le type d'émulsion, la stabilité ou la taille moyenne des gouttes, ont été déjà représentées pour de nombreux systèmes eau/huile/tensioactif (*Jarry et al., 1987 ; Salager, 2000*). En outre, des phénomènes particuliers lors de l'approche de la ligne dite d'inversion ont été étudiés. Il a été montré qu'il est possible de préparer des émulsions avec une taille de gouttes minimale en suivant un protocole d'émulsification avec une faible vitesse d'agitation. Cette procédure produit un déplacement de la ligne dite d'inversion. C'est pourquoi, il est possible de fabriquer des émulsions très concentrées, qui peuvent ensuite être représentées sur ce type de carte.

A notre connaissance, aucune caractérisation d'émulsions très concentrées n'a été réalisée en suivant cette approche. Cette démarche implique de travailler à une concentration totale en tensioactif fixe, ce qui n'est généralement pas le cas dans la plupart des travaux concernant les émulsions concentrées pour lesquelles c'est le rapport tensioactif/phase continue qui est maintenu constant.

# *CHAPITRE II :*

## *MATÉRIELS ET MÉTHODES*

*« To err is human, to forgive divine »*

*(Alexander Pope)*

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les produits utilisés pour préparer les émulsions très concentrées. Puis, nous décrirons le protocole d'émulsification employé dans la préparation des émulsions. Enfin, nous détaillerons les méthodes utilisées pour déterminer la formulation optimale du système et pour caractériser les émulsions après leur préparation.

## *II.1. PRODUITS*

### *II.1.1. PHASE AQUEUSE*

La phase aqueuse est de l'eau purifiée par un système Milli-Q (Millipore). 2 % p/v de NaCl par rapport a l'eau ont été ajoutés (pureté 98%, fourni par Aldrich) pour déterminer par conductimétrie la formulation optimale du système étudié, mais aussi pour étudier l'influence de l'ajout d'électrolytes sur les propriétés des émulsions préparées.

### *II.1.2. PHASE HUILEUSE*

Quatre huiles ont été utilisées sans purification additionnelle, dont 3 hydrocarbures linéaires: du dodécane (Reagent Plus®, 99 % Purum, fourni par Aldrich) a été utilisé comme phase huileuse dans la préparation des émulsions très concentrées eau dans huile. De l'heptane et de l'hexadécane (99% Purum, fourni par Sigma), ainsi que de l'isopropyl palmitate (90% Purum, fourni par Sigma) ont été utilisés dans la préparation des émulsions très concentrées huile dans eau. Cette dernière huile a été choisie parce qu'elle est généralement utilisée dans des applications cosmétiques.

### *II.1.3. TENSIOACTIFS*

Pour les émulsions inverses, quatre tensioactifs non ioniques de la famille des esters de sorbitan ont été utilisés: Span 80 (monooléate de sorbitane, HLB = 4.3), Span 20 (monolaurate de sorbitane, HLB = 8.6), Tween 85 (trioléate de sorbitane 20EO, HLB = 11), et Tween 80 (monooléate de sorbitane 20EO, HLB = 15) fournis par Sigma et Fluka. Dans les

cas des émulsions directes, du Synperonic PE®/L64 (copolymère block de polyéthylène et polypropylène glycol, fourni par Fluka) a été utilisé afin de stabiliser les gouttes dispersées et de réaliser des dilutions sans changer la distribution de taille des gouttes dans les émulsions.

Dans le tableau II.1 sont présentées les caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés pour préparer les différentes émulsions très concentrées. Les structures moléculaires des tensioactifs utilisés sont données dans la Figure II.1.

***Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés***

| Produit | Structure | M | ρ (g/ml) | η (mPa.s) | *HLB* |
|---|---|---|---|---|---|
| Heptane | $CH_3(CH_2)_5CH_3$ | 100,20 | 0,68 | --- | --- |
| Dodécane | $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$ | 170,34 | 0,75 | 1,38 | --- |
| Hexadécane | $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$ | 226,44 | 0,77 | 3,03 | --- |
| Isopropyl Palmitate | $CH_3(CH_2)_{14}COOCH(CH_3)_2$ | 298,50 | 0,85 | --- | --- |
| Span 80 | $C_{24}H_{44}O_6$ | 428,61 | 0,99 | 1200-2000 | 4,3 |
| Span 20 | $C_{18}H_{34}O_6$ | 346,46 | 1,03 | --- | 8,6 |
| Tween 85 | $C_{100}H_{188}O_{28}$ | 1838,58 | 1,03 | 250-500 | 11 |
| Tween 80 | $C_{58}H_{114}O_{26}$ | 1227,52 | 1,08 | 375-480 | 15 |
| Synperonic PE®/L64 | $C_{142}H_{286}O_{57}$ | 2905,79 | 1,05 | 490 | 12-18 |

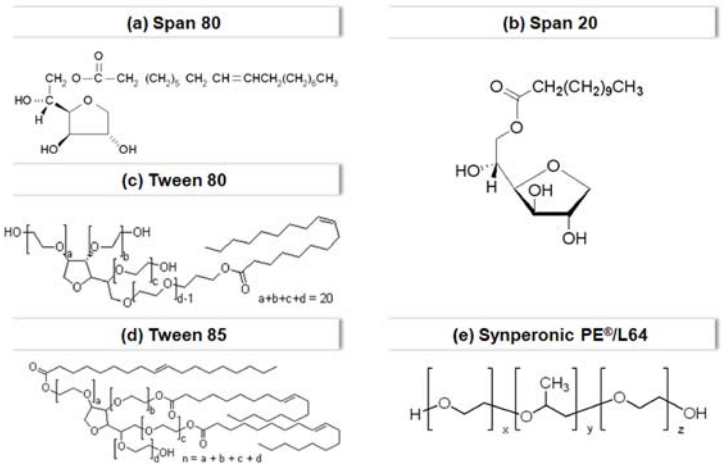


***Figure II.1 : Structure moléculaire des tensioactif utilisés (d'après Sigma-Aldrich)***

## *II.2. PROTOCOLE D'EMULSIFICATION*

Les émulsions très concentrées ont été préparées en utilisant un procédé semi-batch. Ce procédé consiste à d'abord mélanger le ou les tensioactifs dans la phase continue huileuse (cas des émulsions inverses) ou aqueuse (cas des émulsions directes). L'agitateur est ensuite positionné au niveau de la surface de la phase continue à une vitesse d'agitation donnée avant l'incorporation de la phase dispersée (aqueuse ou huileuse suivant les cas) à l'aide d'une pompe à piston (Bioblock Scientific) à un débit d'incorporation constant. Finalement, l'émulsion est homogénéisée pendant un temps déterminé à la même vitesse d'agitation que lors de l'incorporation de la phase dispersée (Figure II.2). Les conditions spécifiques de procédé utilisées seront détaillées au début de chaque chapitre.

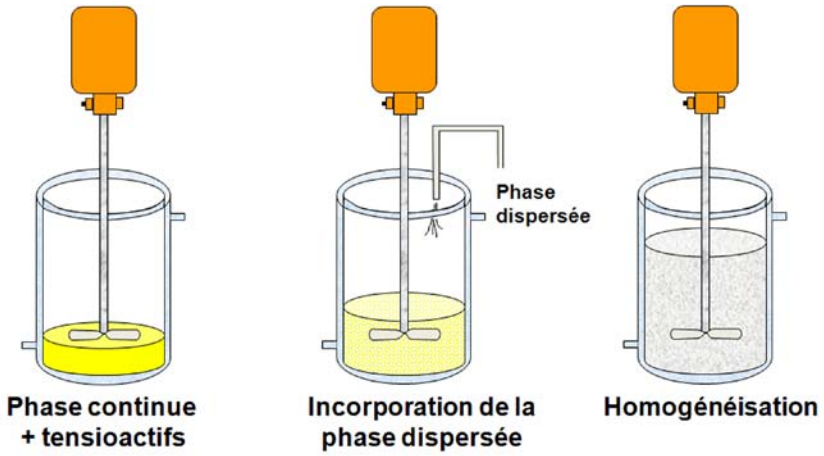


***Figure II.2 : Procédé semi-batch pour la préparation des émulsions très concentrées***

Le mélange est assuré par un Turbo Test 33/750 P (Rayneri Groupe VMI) équipé d'un contrôleur de vitesse pour maintenir constante la vitesse d'agitation, quelle que soit l'évolution de la viscosité du milieu au cours du procédé. La cuve de mélange est un bécher thermostaté de 600 ml et de diamètre 7 cm. L'agitateur utilisé est une turbine à quatre pales inclinées à 45° ayant un rapport entre son diamètre ($D_a$) et le diamètre du bécher ($D_c$) de 0,7. La température du système, égale à 27 °C, est contrôlée par circulation de fluide à l'aide d'un bain thermostaté Polystat 12HT (Bioblock Scientific). La Figure II.3 présente les différents composants du système d'émulsification.

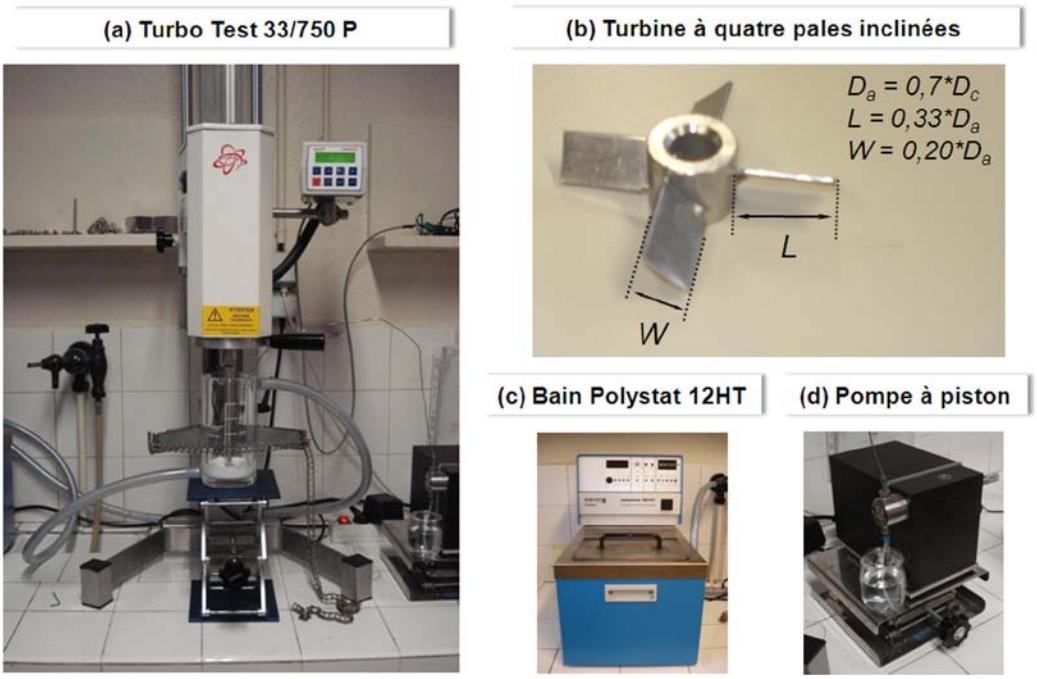


***Figure II.3 : Dispositifs du procédé semi-batch: a) Turbo Test 33/750 P. b) Turbine à quatre pales inclinées. c) Bain thérmostaté Polystat 12HT. d) Pompe à piston***

## *II.3. METHODES*

### *II.3.1. FORMULATION OPTIMALE*

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la formulation optimale du système étudié. D'abord, la ligne d'inversion standard, correspondant à la formulation optimale, a été déterminée à l'aide de balayages de formulation en faisant varier la valeur du paramètre *HLB* du tensioactif ou du mélange de tensioactifs, pour trois fractions volumiques d'eau ($\varphi$ = 0,50, 0,75 et 0,90). La concentration en tensioactif a été fixée à 1 % p/v par rapport au volume total de phases liquides. Les systèmes préparés ont été laissés au repos 24 h à 27 °C. Ils ont été ensuite agités durant 30 s au moyen d'un Ultra-Turrax® (IKA T25 Basic/S25-NK-19G, Germany) tournant à 8000 rpm. La conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre CDM210 muni d'une sonde de conductivité CDC749, à deux pôles platinés de côté 4 mm. Pour augmenter la conductivité de la phase aqueuse et détecter le point d'inversion, du NaCl a été ajouté à 2 % p/v relativement à l'eau. Ainsi, les émulsions H/E présentent des conductivités supérieures à 1 mS/cm, tandis que la conductivité n'est de l'ordre que de quelques dizaines de µS/cm pour des émulsions inverses E/H.

La seconde méthode a consisté à préparer des émulsions très concentrées en utilisant le procédé semi-batch décrit précédemment. Les valeurs HLB étaient comprises entre 10 et 11 pour trois fractions massiques de phase dispersée ($f_w$ = 0,92, 0,95 et 0,98). La conductivité des émulsions préparées a été mesurée comme pour la première méthode. Des observations visuelles ont été faites et des photos ont été prises à l'aide d'un appareil photo Sony DSC-W70.

### *II.3.2. CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES*

Les caractérisations rhéologiques des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, TA Instruments), équipé d'un outil de mesure plan/plan de 40 mm de diamètre, pour un entrefer de 1,5 mm. Les tests ont été réalisés en régime oscillatoire, dans le domaine de viscoélasticité linéaire des échantillons à une température de 27 °C. Les conditions spécifiques de chaque test seront définies au début des différents chapitres.

### *II.3.3. TENSION INTERFACIALE*

Les mesures de tension interfaciales ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Colloïdes, Faculté des Sciences, Université Henry Poincaré, Nancy, à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante (Modèle 300, Texas University) modifié pour contrôler la température (Figure II.4). Le capillaire a été rempli avec de l'eau et une goutte de la phase continue a été incorporée (huile plus mélange de tensioactifs). Les mesures ont été effectuées pour quatre formulations (HLB = 5,6, 7,7, 8,6 et 10).

Cette technique de mesure consiste à tourner le capillaire à une vitesse de rotation angulaire (w) donnée et à mesurer la largeur de la goutte de phase continue allongée. La goutte placée dans le capillaire doit atteindre une forme cylindrique dont la longueur est au moins cinq fois supérieure à la largeur.



***Figure II.4 : Tensiomètre à goutte tournante modifié pour contrôler la temperature***

Dans ces conditions, la tension interfaciale peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{4}(\Delta\rho)\left(\frac{L_g}{20f_c}\right)^3\left(\frac{2000\pi}{w_m}\right)^2 \qquad (5)$$

Où

| | |
|---|---|
| $\sigma$ | Tension interfaciale (mN/m) |
| $\Delta\rho$ | Différence de masse volumique (g/ml) |
| $L_g$ | Largeur de la goutte allongée (mm) |
| $f_c$ | Facteur de correction visuelle |
| $w_m$ | Vitesse de rotation donnée par le tensiomètre (ms/tour) |

Pour déterminer le facteur de correction visuelle ($f_c$), le diamètre d'une bille a été mesuré à l'aide d'un pied à coulisse. La bille est ensuite placée dans le capillaire rempli d'eau, et le diamètre est à nouveau mesuré avec l'objectif du tensiomètre. Le facteur $f_c$ est calculé en faisant le rapport des diamètres mesurés.

### *II.3.4. TECHNIQUE DE DIFFUSION BASEE SUR LE TRANSPORT STATIONNAIRE INCOHERENT DE LUMIERE POLARISEE*

Cette technique a été développée au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, au sein de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique (ENSEM), INPL Nancy. L'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée est un outil permettant de caractériser des dispersions concentrées généralement turbides sans dilution. Le principe de la technique est de mesurer la répartition spatiale de l'intensité lumineuse diffusée par un échantillon. L'installation expérimentale (Figure II.5) consiste à focaliser une source laser non polarisée à la surface d'un échantillon et d'acquérir l'image rétrodiffusée par ce milieu *via* une caméra CCD (de l'anglais *Charge Coupled Device*). L'échantillon est placé sur une vitre d'observation (Melles Griot), d'une épaisseur de 10 mm, traitée anti-reflet à 635 nm afin de diminuer les réflexions parasites.

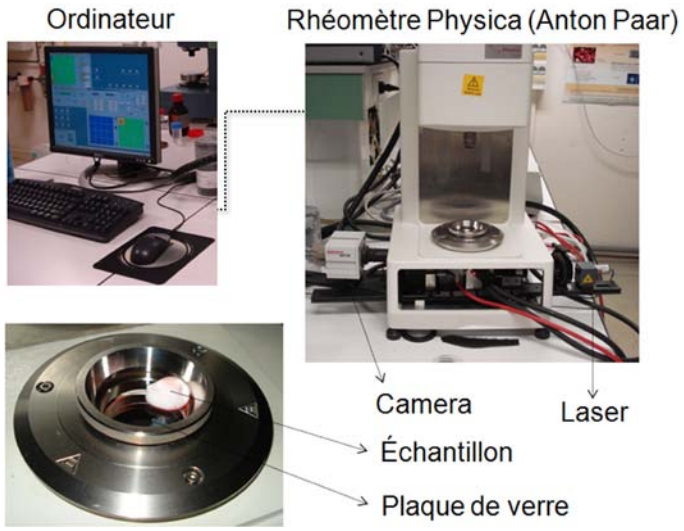


***Figure II.5 : Système expérimental pour l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée***

La source laser (Laser 2000 SAS) fournit une puissance de 5 mW avec une stabilité de l'ordre de 1 % à 635 nm. Elle dispose d'un système de focalisation (Laser 2000 SAS) qui réduit la taille du faisceau laser à 75 µm de rayon à une distance de 20 cm. La caméra MX12P (Adimec) possède un capteur CCD de 1024 x 1024 pixels en 12 bits de niveau gris. Sur un rail optique, *via* des chariots de fixation, sont positionnés deux polariseurs parfaitement perpendiculaires, quatre retardeurs à cristaux liquides, un miroir qui dirige le faisceau laser dans l'échantillon et un miroir semi-transparent qui transmet 50 % de l'intensité lumineuse et réfléchit le reste. Le dispositif est placé à l'intérieur d'un rhéomètre Physica MCR300 (Anton Paar), ce qui permet de mesurer les propriétés rhéologiques de l'échantillon simultanément à la caractérisation optique (*Dillet et al., 2006*).

Le dispositif dispose d'une sélection des états de polarisation de la lumière tant au niveau de la source laser que de l'acquisition d'image. En changeant l'état de polarisation des lumières incidentes et rétrodiffusées par les retardeurs à cristaux liquides, une série de 16 images est enregistrée. Pour réduire le bruit des variations spatiales et temporelles des taches, chaque image correspond généralement à la moyenne de 20 images. Une combinaison de ces images permet la construction de la Matrice de Mueller, laquelle caractérise le champ électromagnétique rétrodiffusé par l'échantillon (Figure II.6).

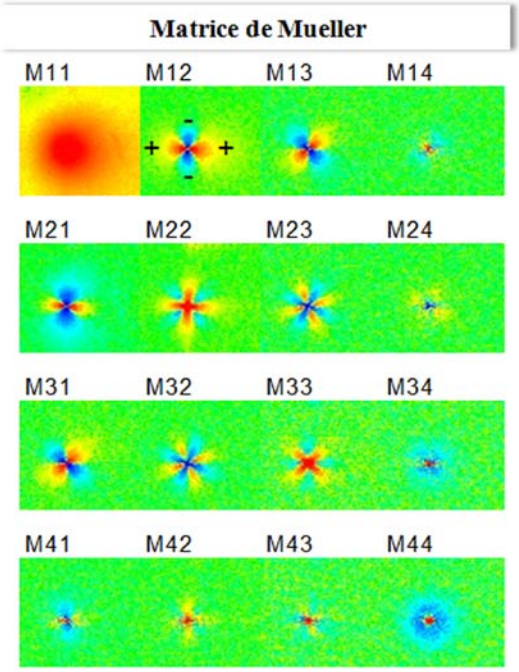


***Figure II.6 : Exemple d'une Matrice de Mueller.***

L'avantage du dispositif optique réside dans le contrôle électrique des états de polarisation de la lumière incidente et rétrodiffusée. L'acquisition de la caméra et le contrôle des retardeurs à cristaux liquides sont synchronisés avec un ordinateur. Le temps de stabilisation des cristaux liquides lorsqu'ils sont soumis à une tension, préconisé par le constructeur, est d'environ 50 ms. Celui-ci est le temps établi entre l'envoi des consignes de tension des retardeurs à cristaux liquides et le début de l'acquisition d'image. L'acquisition des seize images pour la construction de la Matrice de Mueller peut être réalisée en environ une seconde, et ensuite une seconde supplémentaire est nécessaire pour enregistrer les images sur le disque dur. Un logiciel d'acquisition et de visualisation des Matrices de Mueller a été programmé en Delphi, pour donner à ce dispositif une facilité d'utilisation (Figure II.7).

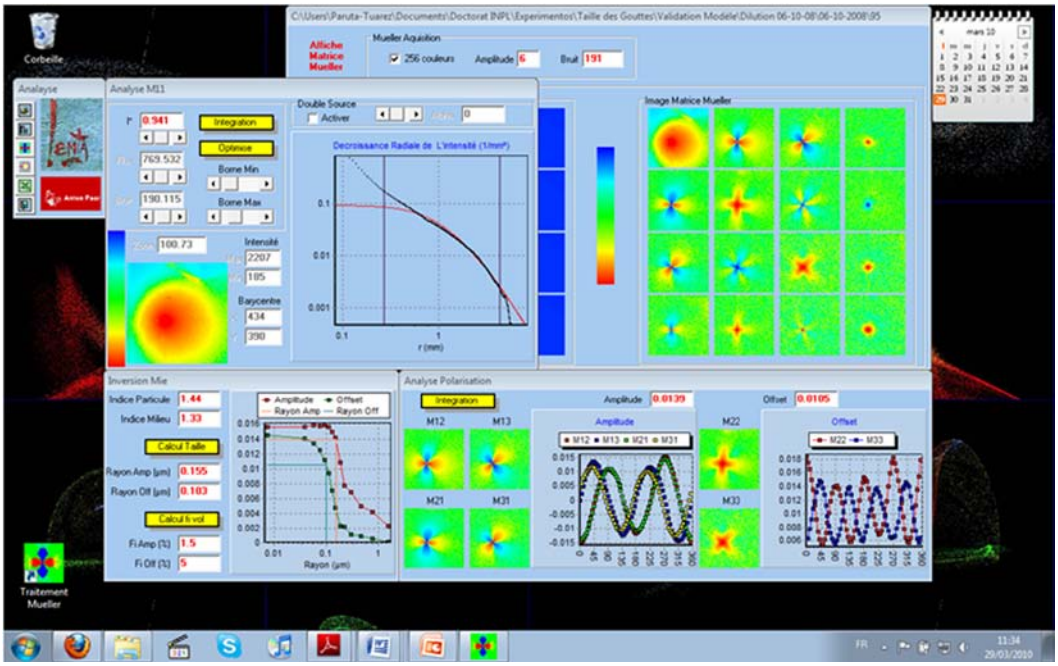


***Figure II.7 : Exemple d'une acquisition et d'une visualisation de la Matrice de Mueller avec le logiciel programmé en Delphi.***

Pour obtenir la taille des objets diffusant la lumière, il faut analyser la Matrice de Mueller. Le premier élément de la matrice, l'élément M11 est isotrope angulairement. Cet élément illustre le transport incohérent de lumière non polarisée et il est le seul élément où le bruit de la caméra reste présent. Les autres éléments de la Matrice de Mueller correspondent aux

différents effets de polarisation. Par ailleurs, ils peuvent être regroupés dans quatre groupes.

Le premier groupe est constitué des éléments symétriques par rotation et correspondent à une polarisation incidente ou résultante linéaire. Ces éléments semblables (M21, M12, M31 et M13) sont composés de deux lobes négatifs et de deux lobes positifs (Figure II.6). Un deuxième regroupement est obtenu à partir des éléments qui traduisent l'interaction entre des polarisations linéaires initiales et de sortie perpendiculaires. Ces éléments (M22 et M33) sont constitués de quatre lobes positifs et quatre lobes négatifs. Le troisième groupe est aussi composé des éléments (M23 et M32) présentant quatre lobes positifs et quatre négatifs, qui correspondent à une inclinaison à 45° entre les polarisations linéaires incidentes et de sortie. Le dernier groupe correspond aux éléments représentant l'interaction avec une polarisation circulaire. Ce sont les seuls éléments (M24, M34, M43 et M42) qui ne sont pas en symétrie diagonale dans la Matrice de Mueller. Leur intensité est faible comparée aux autres éléments et elle devient nulle pour des particules de Rayleigh.

### *II.3.4.1. Analyse de la Matrice de Mueller*

La première opération de traitement de la Matrice de Mueller consiste à déterminer le barycentre de l'image de l'élément M11 qui correspond au transport de la lumière non polarisée (Figure II.8). Le barycentre (centre de symétrie de l'image) correspond à un point où l'intensité est maximale, c'est-à-dire au point d'impact du laser. L'information contenue dans l'élément M11 est la répartition spatiale d'intensité lumineuse centrée sur l'impact du laser. La décroissance radiale d'intensité de cet élément est angulairement moyennée pour augmenter le rapport signal-bruit (Figure II.8), et la longueur de transport $l_{TR}$ est déterminée par l'ajustement du modèle de Haskell (*Haskell et al., 1994 ; Baravian et al., 1995*).

La normalisation de la Matrice de Mueller s'effectue alors par rapport au transport diffusif (élément M11) en utilisant la longueur de transport $l_{TR}$. Les intensités sont multipliées par le carré de la longueur de transport (obtenue à partir de l'analyse de l'élément M11) pour produire des intensités normalisées et adimensionnées. Dans ce travail, l'inversion de taille des effets de polarisation est obtenue par les éléments du premier et deuxième groupe

décrits précédemment. La polarisation amplitude est extraite à partir des éléments M12, M21, M13 et M31, et la polarisation offset des éléments M22 et M33, en mesurant la variation angulaire de l'intensité pour ces éléments à une distance radiale égale à la longueur de transport (Figure II.9a,b).

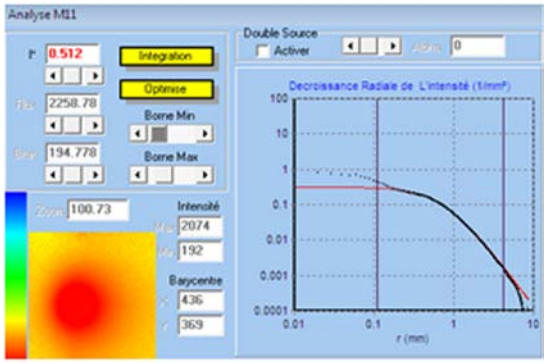


***Figure II.8 : Décroissance radiale d'intensité de l'élément M11 et adéquation au modèle de diffusion***

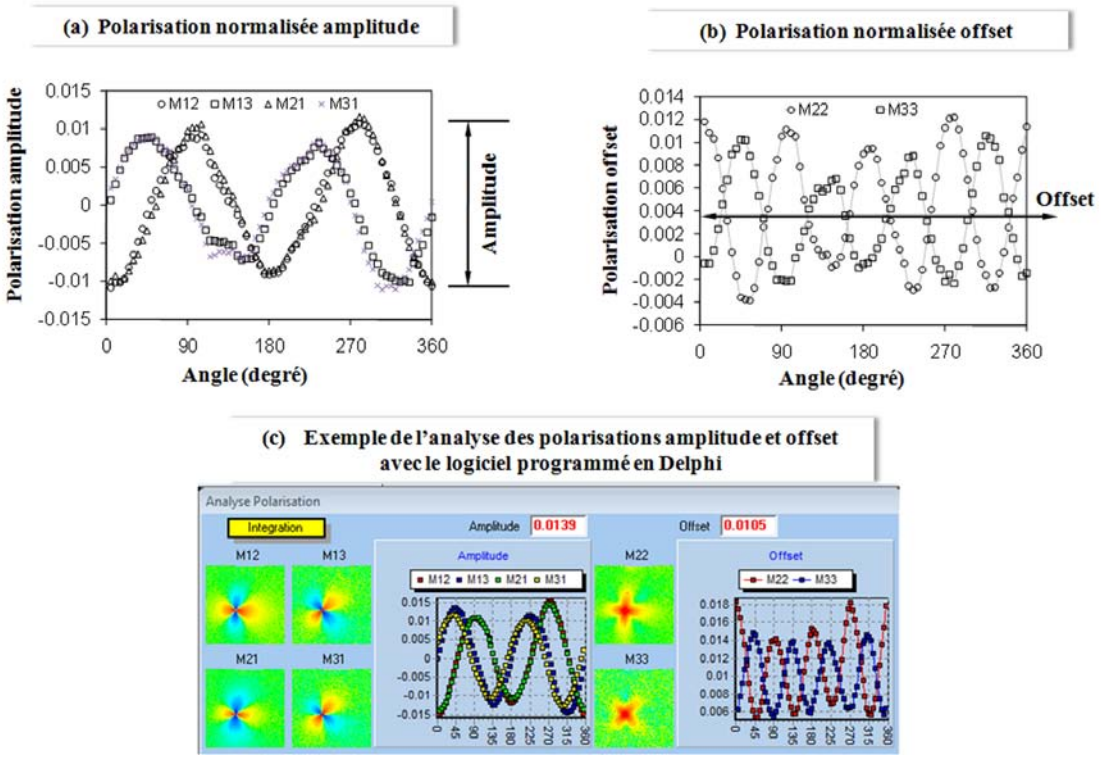


***Figure II.9 : a) Polarisation normalisée amplitude à une distance radiale r = $l_{TR}$ b) Polarisation normalisée offset à une distance radiale r = $l_{TR}$ c) Exemple de l'analyse des polarisations amplitude et offset avec le logiciel programmé en Delphi***

Les deux polarisations (amplitude et offset) sont liées au rayon des objets diffusant la lumière par une base de données de Monte Carlo (Figure II.10). Pour la détermination de la taille, les indices de réfraction du milieu et de la particule sont utilisés. Bien que le rapport des indices de réfraction en prenant en compte la présence des molécules de tensioactifs ne soit pas très bien défini, dans la gamme étudiée l'inversion de taille dépend faiblement de sa valeur exacte. C'est pourquoi, pour les deux polarisations, l'inversion de taille peut être obtenue en utilisant la Figure II.9c.

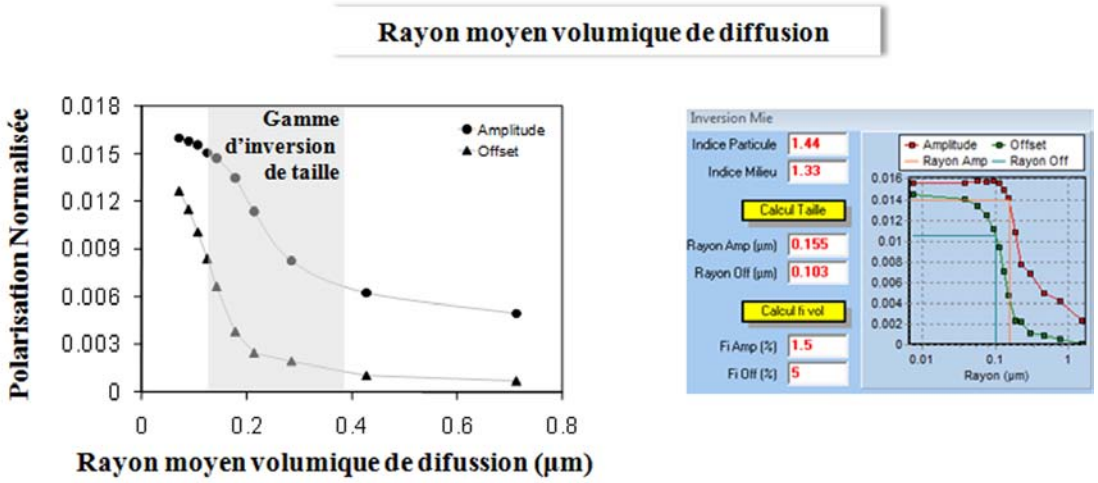


***Figure II.10 : Dépendance des polarisations amplitude et offset avec le rayon moyen volumique de diffusion***

# *CHAPITRE III :*

## *CARACTERISATION DES EMULSIONS TRES CONCENTREES PAR ANALYSE DE LA LUMIERE DE TRANSPORT POLARISEE INCOHERENTE*

*« Le hasard, c'est Dieu qui se promène incognito »*

*(Albert Einstein)*

## *III.1. RESUME*

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée comme technique de mesure de la taille de gouttes des émulsions très concentrées. Contrairement aux techniques classiques, la particularité de celle-ci est que l'émulsion ne subit aucune dilution ni modification au cours de la mesure. Le principe de cette méthode de mesure par diffusion a été détaillé dans le chapitre précédent. Les résultats et leur analyse pour valider l'utilisation de cette technique sont présentés sous la forme d'une publication acceptée dans le *Journal of Colloids and Interface Science*.

Pour cette étude, il nous fallait préparer des émulsions très concentrées stables à la dilution, c'est-à-dire ne subissant pas de modification de la distribution de la taille des gouttes, et utilisant un tensioactif macromoléculaire. Relativement à la littérature, nous avons choisi d'utiliser un copolymère à blocs de polyéthylène et polypropylène glycol (du Synperonic PE®/L64) et de réaliser des émulsions de type huile dans eau salée (2 % p/p NaCl relativement à l'eau). Ce tensioactif a été dispersé dans la phase aqueuse continue à une concentration constante par rapport à la quantité totale d'émulsion préparée. Le procédé de préparation de ces émulsions est décrit dans le chapitre « matériels et méthodes ».

Dans un premier temps, nous avons formulé deux émulsions-mères dont les fractions volumiques de phase dispersée ($\varphi$) sont respectivement 0,958 et 0,937. Ces deux émulsions sont de type heptane dans eau salée avec une concentration totale en tensioactif de 1 % p/p. Elles ont ensuite été progressivement diluées pour obtenir des émulsions-filles présentant des fractions volumiques différentes allant jusqu'à 0,851. Chacune des émulsions ainsi préparées ont été caractérisées par diffraction laser après une nouvelle dilution, cette fois ci importante (de l'ordre d'environ 1 %). Toutes les émulsions-filles issues de l'émulsion-mère à $\varphi = 0{,}958$ présentent une taille moyenne de gouttes quasi identique, de 6,2 μm. A partir de l'émulsion-mère à $\varphi = 0{,}937$, les émulsions-filles sont caractérisées par une taille moyenne de 8,2 μm. Ces résultats confirment la stabilité des gouttes vis-à-vis du processus de dilution par l'adsorption du tensioactif polymère à l'interface eau-huile. Des observations par microscopie optique ont montré que la phase dispersée était constituée de gouttes polyédriques dont les tailles étaient effectivement supérieures à quelques micromètres mais toujours inférieures à 10 μm.

Toutes les émulsions préparées par dilution progressive des deux émulsions-mères ont ensuite été caractérisées par analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée. Les mesures obtenues, nommées $R_{pol}$, sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces résultats sont en accord avec le fait que le transport diffusif de la polarisation est efficace uniquement si la taille des objets de diffusion n'est pas trop grande par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente (635 nm). De plus, les résultats montrent que les valeurs de $R_{pol}$ diminuent lors de l'augmentation de la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$). Nous avons alors conclu que la lumière polarisée n'était pas liée à la taille de gouttes, mais plutôt à la distance qui les sépare. C'est pourquoi nous avons présumé que la technique de polarisation nous donnait le rayon moyen de sphères équivalentes en volume comprises dans les bords de Plateau, lequel peut généralement être assimilé à l'épaisseur moyenne du film interfacial. Ceci est en accord avec les travaux de Hédreul et Frens (*2001*), qui ont montré que pour des $\varphi$ supérieures à 0,70, le transport stationnaire incohérent de lumière polarisée peut effectivement être réalisé à travers les espaces laissés dans la phase continue, plutôt que par l'intermédiaire de la phase dispersée.

Étant donné que les tailles obtenues par polarisation correspondent à la distance entre les gouttes de phase dispersée, nous avons alors proposé un modèle géométrique établissant une relation entre l'épaisseur moyenne du film interfacial (h), la taille moyenne de gouttes (R) et la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$) :

$$\frac{h}{R} = f_g\left(\varphi^{-1/3} - 1\right) \qquad \textit{(Equation III.1)}$$

où $f_g$ est un facteur géométrique qui dépend de la forme polyédrique prise par les gouttes dispersées. La valeur théorique de $f_g$ a été déterminée pour trois polyèdres et est égale à 1,633 pour le dodécaèdre rhombique, à 4,736 pour le dodécaèdre tronqué, et est compris entre 2,121 et 2,898 pour l'octaèdre tronqué.

Les valeurs de h et R ayant été déterminés indépendamment par les techniques de polarisation et de diffraction laser, nous avons pu appliquer ce modèle et ainsi déterminer les facteurs géométriques expérimentaux pour les deux émulsions-mères et les dilutions filles. Pour cela, nous avons reporté graphiquement les valeurs du rapport h/R en fonction de $(\varphi^{-1/3}-1)$. Nous avons trouvé que pour ces deux groupes d'émulsions le facteur

géométrique expérimental était proche de 2,898 (Figure III.1). Ceci nous indique qu'il existe un mélange de formes polyédriques quelle que soit la valeur de φ, et non pas une transition nette du dodécaèdre rhombique à l'octaèdre tronqué lorsque φ croît, comme l'avait montré Lissant (*1966*). C'est pourquoi, nous avons choisi de considérer un facteur géométrique moyen et d'appliquer cette valeur de 2,898.

Pour confirmer ce résultat, d'autres systèmes ont été testés en suivant la même démarche. En premier lieu, la quantité totale d'émulsion heptane dans eau salée préparée a été augmentée jusqu'à atteindre 150 g, ceci afin d'obtenir un système plus concentré (φ = 0,972). Ensuite, nous avons changé d'huile et de concentration en tensioactif et formulé 100 g d'émulsion dodécane dans eau salée (φ = 0,956) avec une concentration totale en tensioactif (Synperonic PE®/L64) de 0,5 % p/p. Pour ce faire, la vitesse d'agitation a été augmentée de 500 rpm à 800 rpm. Avec une troisième huile, nous avons préparé une émulsion palmitate d'isopropyle dans eau salée (φ = 0,948) contenant 1 % p/p de Synperonic PE®/L64. Le palmitate d'isopropyle a été choisi parce qu'il est classiquement utilisé comme phase huileuse dans des applications cosmétiques.

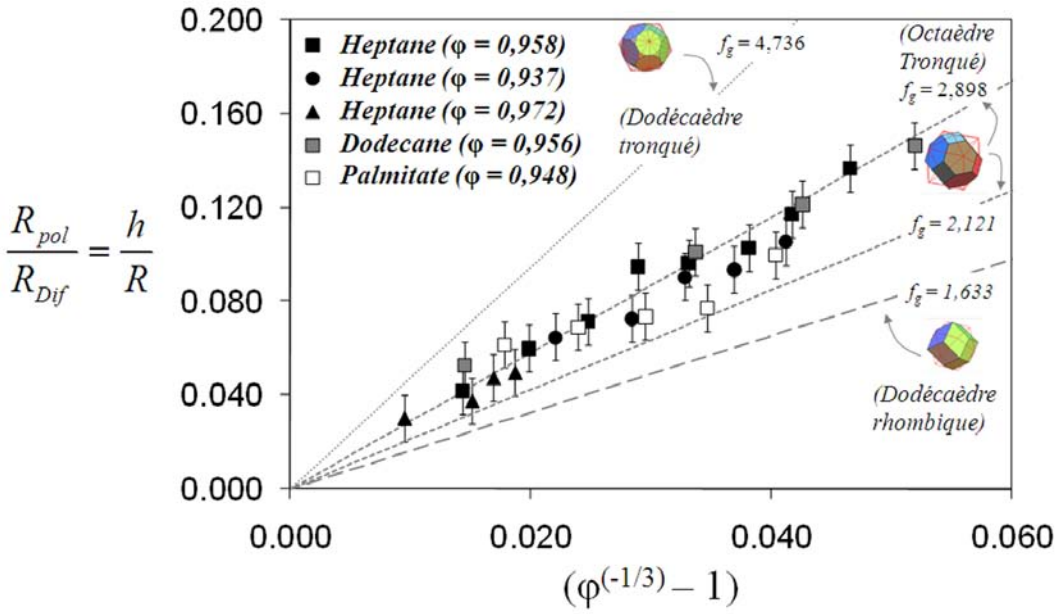


***Figure III.1 : Données expérimentales reliées par l'Equation III.1 en fonction de formes polyédriques prises par les gouttes pour différentes émulsions très concentrées.***

Comme précédemment, pour tous ces systèmes, nous avons trouvé un facteur géométrique expérimental proche de 2,898 (Figure III.1). Ceci conforte l'utilisation d'un facteur géométrique moyen.

Cette première partie de notre étude nous a permis de valider l'utilisation de la technique d'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée comme moyen de déterminer la taille moyenne des gouttes des émulsions très concentrées, et ce sans modifier ni diluer l'échantillon. Nous avons ainsi accès à une caractéristique fondamentale de nos émulsions qui va nous permettre de pouvoir étudier à présent les modèles rhéologiques reliant le module élastique des émulsions à la fraction de phase dispersée et à la taille moyenne des gouttes.

## *III.2. PUBLICATION*

*E. Paruta-Tuarez et al., J. Colloid Interface Sci. 346 (2010) 136-142.*

Journal of Colloid and Interface Science 346 (2010) 136–142

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis

# Highly concentrated emulsions: 1. Average drop size determination by analysis of incoherent polarized steady light transport

Emilio Paruta-Tuarez [a], Hala Fersadou [a], Véronique Sadtler [a,*], Philippe Marchal [a], Lionel Choplin [a], Christophe Baravian [b], Christophe Castel [a]

[a] Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), ENSIC, Nancy-Université, 1 rue Grandville BP 20451, 54001 Nancy, France
[b] Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS UMR 7563, 2 avenue de la forêt de Haye BP 160, 54504 Vandoeuvre Cedex, France

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 10 December 2009
Accepted 13 February 2010
Available online 19 February 2010

*Keywords:*
Highly concentrated emulsions
Incoherent polarized steady light transport
Film thickness
Average drop size
Geometrical relationship

ABSTRACT

The analysis of incoherent polarized steady light transport is reported as a convenient technique for the drop size determination in highly concentrated oil-in-water emulsions. The studied system consists in heptane-in-water emulsions stabilized with a copolymeric surfactant (Synperonic PE®/L64). Hundred grams of parent emulsions, at two volume fractions of dispersed phase ($\varphi$ = 0.958 and 0.937) were prepared using a semi-batch process. Then, they were diluted with the aqueous phase to obtain volume fractions ranging from 0.886 to 0.958. The use of a copolymeric surfactant allows the dilution of the highly concentrated emulsions without any change in the particle size distribution as confirmed by laser diffraction measurements. We found that the polarization technique allows the determination of the film thickness between water drops rather than their sizes. Consequently, we propose a geometrical relationship to determine an average drop size from the film thickness. The sensitivity of this alternative technique to detect changes in average drop size was studied by changing some process and formulation parameters. Drop size determination in highly concentrated emulsions *via* this method is useful since the measurement protocol neither involves dilution nor induces structural changes in the emulsion.

© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Emulsions are extensively studied, since they are of paramount interest in many industrial areas such as pharmaceuticals, cosmetics, foods, explosives, painting and oil recovery. Some particular emulsions contain a very large amount of dispersed phase, up to 99%. These emulsions, called "highly concentrated emulsions", "biliquid foams", "aphrons" and "high internal phase emulsions ratio, HIPRE" [1–18], are defined as containing a volume fraction of dispersed phase larger than volume fraction of 0.74, corresponding to the most compact arrangement of monodisperse hard spheres, reached for a face-centered cubic packing [1]. Beyond $\varphi$ = 0.74, the continuous phase consists in thin liquid films which separate close-packed drops, often distorted as polyhedral cells. In the last years, several studies have been dedicated to understand the relationships between the preparation processes and the formulation with the structure and properties of these particular emulsions [1–18].

Particle size is an essential characteristic of emulsions. However, drop size determination in concentrated emulsions is a challenge with classical techniques because these systems are generally opaque, rigid and fragile. In particular, the measurement protocol involves generally a dilution step likely to induce structural changes in the emulsion. In this context, the aim of this work is to investigate the use of an alternative methodology avoiding any dilution or modification of the emulsion. This methodology is based on the coupling between the analysis of incoherent polarized steady light transport in the emulsion and a geometrical model accounting for the polyhedral arrangement of the droplets.

In order to examine its relevance, we have compared the results obtained *via* this method with experimental data obtained by laser diffraction and optical microscopy observations. To do so, highly concentrated oil-in-water emulsions were prepared with a copolymeric surfactant that allows the dilution of the emulsions without any drop size change. Such surfactants are known to stabilize the drops by adsorption at the interface and impede change in the particle size distribution [19–21]. Parent emulsions were prepared and diluted progressively to vary the dispersed phase volume fraction without modifying the droplet size distribution.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Heptane (anhydrous, 99% Purum) and dodecane (Reagent Plus®, 99% Purum) were obtained from Sigma–Aldrich. Isopropyl palmitate (90% Purum) and Synperonic PE®/L64 (block copolymer of

* Corresponding author.
*E-mail address:* veronique.sadtler@ensic.inpl-nancy.fr (V. Sadtler).

0021-9797/$ - see front matter © 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jcis.2010.02.036

polyethylene and polypropylene glycol) were obtained from Fluka. Water was deionized and milli-Q filtrated with a Millipore apparatus. NaCl (98% Purum) was supplied by Aldrich. The total surfactant concentration was maintained constant in all emulsions. For the systems with heptane and isopropyl palmitate the total surfactant concentration used was 1 wt.%, while it was 0.5 wt.% for dodecane systems. The continuous phase was constituted of 2 wt.% NaCl brine–Synperonic PE®/L64 mixture. Heptane, dodecane and isopropyl palmitate were used as the dispersed phase.

### 2.2. Preparation of highly concentrated emulsions

Hundred grams of highly concentrated oil-in-water emulsions were prepared using a semi-batch process [22]. This process is a sequence of three steps: first, the surfactant was incorporated into the aqueous phase and the agitation turbine was positioned on the free surface. Then, the oil phase was added at a flow rate ($Q_o$) and an agitation speed ($N$). Finally, the emulsion was homogenized during 10 min at the same agitation speed. For the systems with heptane, dodecane and isopropyl palmitate, $Q_o$ were 10.4, 16.3 and 12.8 g/min, respectively. For the emulsions formulated with heptane and isopropyl palmitate, the agitation speed was 500 rpm, while for dodecane systems it was 800 rpm. The emulsification vessel was a jacketed cylindrical glass tank (70 mm diameter) with a capacity of 600 ml. The temperature of the system was controlled at 27 ± 1 °C by circulating a liquid from a Polystat 12HT thermostatic bath (Bioblock Scientific) through the jacket of the vessel. The agitation system used to prepare the highly concentrated emulsions was a Turbo Test 33/750 P (Rayneri Groupe VMI) equipped with a 45° pitched-blade turbine of 50 mm diameter. A speed controller ensured a constant stirring rate, independent of the evolution of the emulsion viscosity.

### 2.3. Dilution protocol

For the highly concentrated heptane-in-water emulsions, three parent emulsions with dispersed phase volume fractions ($\varphi$) of 0.972, 0.958 and 0.937 were prepared. For the emulsions prepared with dodecane and isopropyl palmitate, the dispersed phase volume fractions of parent emulsions were 0.956 and 0.948, respectively. To dilute these emulsions in order to obtain $\varphi$ ranging from 0.972 to 0.851, 5.2 g of parent emulsions were taken away and some quantity of aqueous phase (2 wt.% NaCl brine–Synperonic PE®/L64) was added up to the desired dispersed phase fraction. Then, the sample was homogenized during 120 s by gentle hand stirring using a spatula.

### 2.4. Microscopy observation

Optical microscopy images were performed using a Megapixel Firewire Camera (Model PL-A662, PixeLINK) coupled to a BX51 Research Microscope (Olympus).

### 2.5. Laser diffraction particle sizing

The particle size distribution was performed using a Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instrument SA). A Hydro MU sample dispersion unit was used with a standard laboratory beaker of 600 ml of capacity. Refractive index of 1.39, 1.42 and 1.44 were chosen to the heptane, dodecane and isopropyl palmitate, respectively. For the aqueous phase, the refractive index was 1.33.

### 2.6. Analysis of incoherent polarized steady light transport (AIPSLT)

The experimental setup, described in details elsewhere [23], consists in focusing a light source (spot diameter of 100 μm, wavelength 635 nm) at the sample surface and collecting the backscattered light far from the incident laser spot through a CCD camera ($1 \times 1\ cm^2$). By changing the polarization state of the incident and backscattered lights using liquid crystal retarders, a series of 16 images can be recorded. A linear combination of these images leads to the construction of the Mueller matrix (Fig. 1a), characterizing the electromagnetic field backscattered by the medium [23]. To average in space and time the collected light, each image is the average of 20 successively acquired images. Each element of the Mueller matrix is then normalized by the total incoming flux. Their intensity is then expressed in $mm^{-2}$. Since polarization control is performed through electrically controlled liquid crystal retarders, the 16 averaged images acquisition and the construction of the whole Mueller matrix takes approximately 20 s.

From Mueller matrices, intensity and polarization information are extracted through image analysis. M11 element corresponds to unpolarized light transport, or scalar intensity transport. The radial intensity decrease $I(r)$ from the barycentre of this image is angularly averaged to increase the signal to noise ratio (Fig. 1b). This curve can be well modeled by the scalar radiative transfer the-

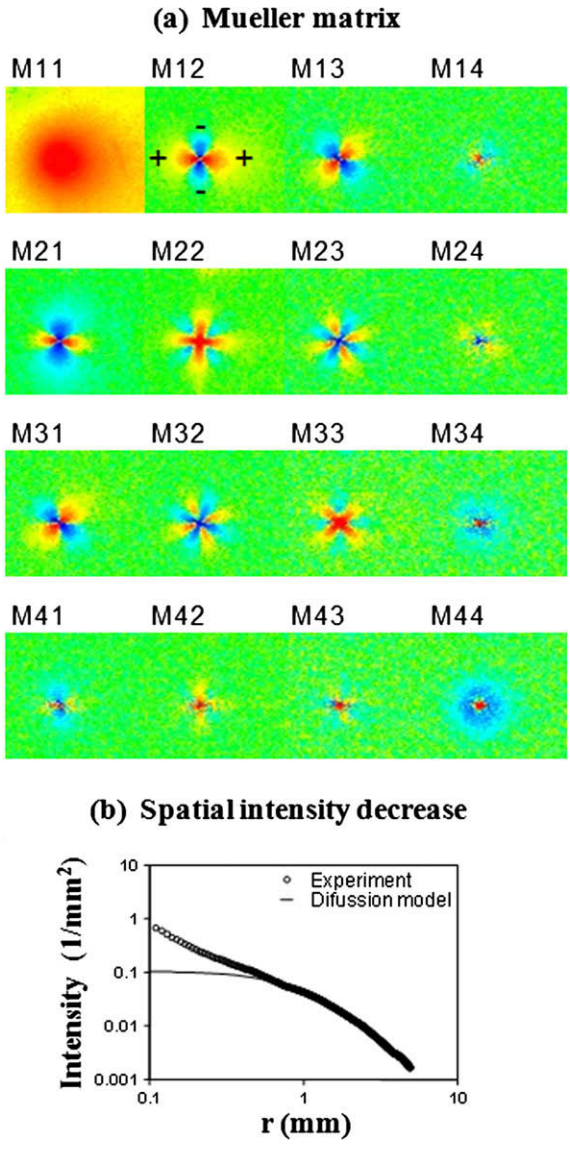


**Fig. 1.** (a) Example of experimental backscattered Mueller matrix. (b) Spatial intensity decrease of M11 element and adjustment of the diffusion model with $l_{TR}$ = 0.167 mm.

ory in the diffusion approximation [24,25] using standard least square methods to get a value of the transport length (Fig. 1b). This length corresponds to the mean free diffusion path of photons inside the turbid medium, evolving as the inverse of its turbidity. For a detailed discussion, see Caton et al. [26]. The diffusive polarization transport has shown to be sensitive to particle size and, when normalized according to the transport length, is independent of the volume fraction of particles [27].

In the present application, the size inversion from polarization effects is obtained through elements M12, M21, M13, M31, M22 and M33. Polarization amplitude is extracted from elements M12, M21, M13 and M31, and polarization offset from elements M22 and M33, by measuring the angular variation of intensity for these elements at a radial distance equal to the transport length (Fig. 2a and b). These intensities are then multiplied by the square of the transport length (obtained from analysis of element M11) to produce dimensionless and normalized intensities [23].

Both normalized polarizations are related to the radius of scattering objects through a Monte Carlo database (Fig. 2c) [23]. In the present case, refractive index ratio between particle and water of 1.045, 1.068 and 1.083 have been chosen to the heptane, dodecane and isopropyl palmitate, respectively. Although the exact refractive index ratio including the presence of surfactant molecules is not very well defined, the size inversion is a weak function of its exact value in the size range studied here [23]. For all fractions studied here, the polarization amplitude and offset are always smaller than 0.01, therefore size inversion is straightforward using Fig. 2c. In the cases studied in this paper, size inversion is possible in the scatterer size range between a few tens of nanometers and 2 μm. Only an average size is given by this technique, corresponding to the volume average scatterer size [23].

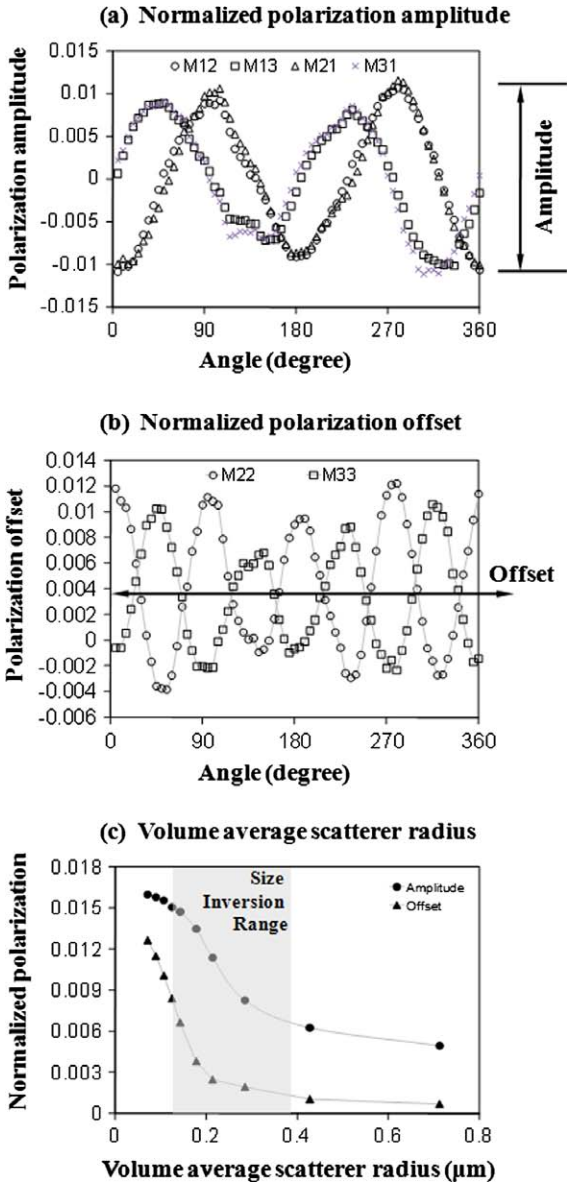


**Fig. 2.** (a) Normalized polarization amplitude at a radial distance $r = l_{TR}$. (b) Normalized polarization offset at a radial distance $r = l_{TR}$. (c) Polarization amplitude and offset dependence with volume average scatterer radius.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Drop size determination using laser diffraction

Fig. 3 shows the particle size distribution obtained by laser diffraction for the different highly concentrated heptane-in-water emulsions prepared. Firstly, we can notice that the drop size values are larger than one micrometer. For the two parent emulsions, $\varphi = 0.958$ (Fig. 3a) and $\varphi = 0.937$ (Fig. 3b), the average drop diameters ($D_{dif}$) were 6.2 μm and 8.2 μm, respectively.

Secondly, Fig. 3 shows that particle size distributions remain constant and are not influenced by dilution, as expected with the use of a copolymeric surfactant. It is worth remarking that all samples undergo two dilutions: the first one from the parents emulsions, as explained in Section 2.3 (dilution protocol), and the second one, due to the laser diffraction measurement procedure, involving a large dilution of samples.

Fig. 4 shows an image of a parent emulsion ($\varphi = 0.958$), obtained by optical microscopy. It shows clearly that the dispersed phase consists of a distribution of polyhedral droplets whose diameters are larger than several micrometers and smaller than 10 μm, in agreement with diffraction measurements.

### 3.2. Analysis of incoherent polarized steady light transport (AIPSLT)

In the following, the typical sizes obtained by analysis of incoherent polarized steady light transport will be denoted "$R_{pol}$". The

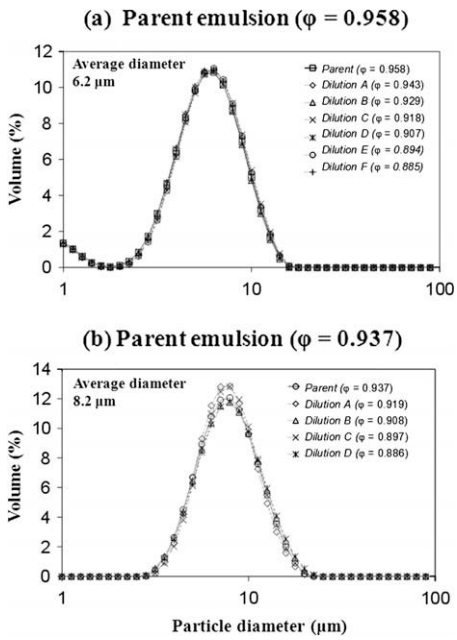


**Fig. 3.** Particle size distribution of parent and diluted emulsions.

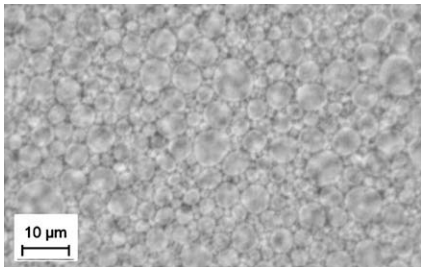


**Fig. 4.** Optical microscopy image of highly concentrated emulsion (parent emulsion, $\varphi = 0.958$).

experimental data for the two parents and diluted emulsions are presented in Table 1. It is worth noting that, for all emulsions, the polarization technique gives size values of some hundred nanometers. Such results are consistent with the fact that the diffusive transport of polarization is efficient if the size of the diffusing objects are not too large compared to the wavelength of the incident light (635 nm). It is worth remarking that in the analysis of incoherent polarized steady light transport, polarization is transported by the smallest size objects. In this sense, for objects of the order of a micrometer, the polarization effects are negligible compared to those corresponding to objects of the order of a few hundred nanometers (Fig. 2c) [23].

In addition, Table 1 shows that $R_{pol}$ values increase when the dispersed phase volume fraction ($\varphi$) decreases, while the distribution of the droplet diameters remains constant (Fig. 3). It is therefore clear that polarized light is related to the distance between the drops and not to their average size. We assume that the polarization technique gives us the volume average equivalent spherical radius of the space left between the droplets (Plateau borders). In general, it could be considered that $R_{pol}$ and the interfacial film thickness ($h$) are of the same order of magnitude (Fig. 5). Furthermore, for very high volume fractions (typically larger than 70%), incoherent light might be transported through the spaces left in the continuous phase, more than by the dispersed phase [28]. The $R_{pol}$ values are consistent with typical values of film thickness in foams for comparable volume fractions, ranging from a few nanometers to a few hundred of nanometers [29,30].

Considering that AIPSLT data are related to a characteristic length associated to the continuous phase, a droplet size can only be determined *via* a relationship between the interfacial film thickness and an average diameter of the droplets, taking into account the dispersed phase volume fraction ($\varphi$). The derivation of this relationship is the subject of the next paragraph.

**Table 1**
AIPSLT sizes as a function of the dispersed phase volume fraction.

| Sample | $\varphi$ | $R_{pol}$ (µm) |
|---|---|---|
| Parent emulsion | 0.958 | 0.130 |
| Dilution | 0.943 | 0.186 |
| Dilution | 0.929 | 0.222 |
| Dilution | 0.918 | 0.294 |
| Dilution | 0.907 | 0.299 |
| Dilution | 0.894 | 0.319 |
| Dilution | 0.885 | 0.363 |
| Dilution | 0.872 | 0.424 |
| Parent emulsion | 0.937 | 0.267 |
| Dilution | 0.919 | 0.300 |
| Dilution | 0.908 | 0.373 |
| Dilution | 0.897 | 0.386 |
| Dilution | 0.886 | 0.435 |

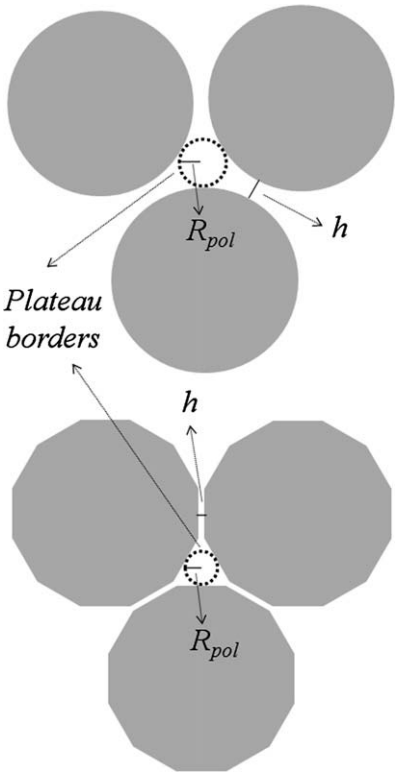


**Fig. 5.** Scheme showing the volume average equivalent sphere inside the interconnections or Plateau borders and the interfacial film thickness.

### 3.3. Geometrical model

Foams or biliquid foams consist of bubbles or droplets constituting the dispersed phase, separated by liquid films, constituting the continuous phase. Locally, the films are connected together at an angle close to 120° to form the Plateau border. The interconnections or Plateau borders result in a network of channels forming tetrahedral angles of 109°28′ at the network nodes [30]. As a result, if we consider the foam as a whole, it consists of polyhedra or different shapes, stacked together to fill the space.

Different polyhedral shapes can be stacked to tessellate a three dimensional space. However, it is generally accepted that foams or biliquid foams are mainly made up of stacks of rhombic dodecahedron (RDH) and tetrakaidecahedron (TKDH) [29,30]. The characteristic angles of these polyhedra are consistent with the local angles of 120° and 109°28′ previously mentioned. Furthermore, it has been reported by Lissant, that some structural transitions are observed as a function of dispersed phase volume fraction, from a rhomboidal dodecahedral (RDH) packing for $0.74 \leqslant \varphi \leqslant 0.94$ to a tetrakaidecahedral (TKDH) packing for $\varphi > 0.94$ [1].

For the sake of simplicity, we consider that, for a given volume fraction, the emulsion consists of a regular stacking of identical polyhedra. Fig. 6 shows a two-dimensional example of such a situation. Since the volume of a regular polyhedron is proportional to $a^3$, where $a$ is the length of the edge of the polyhedron, the dispersed phase volume $V_{poly(dp)}$ and the total volume $V_{poly(t)}$ can be defined as:

$$V_{poly(dp)} = f_p a^3 \tag{1}$$

$$V_{poly(t)} = f_p (a + \Delta a)^3 \tag{2}$$

where $\Delta a$ is related to the film thickness and the geometrical shape of the polyhedron. $f_p$ is a geometric factor depending on the polyhedron considered, RDH or TKDH. Therefore, the dispersed phase volume fraction ($\varphi$) is given by:

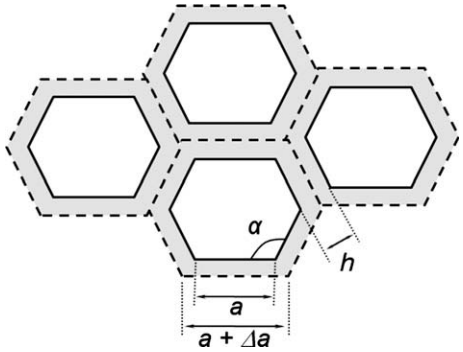


**Fig. 6.** Regular stacking of identical polyhedra used to define the dispersed phase and total volume.

$$\varphi = \frac{V_{poly(dp)}}{V_{poly(t)}} = \frac{a^3}{(a+\Delta a)^3} \tag{3}$$

If we work out the ratio $(\Delta a/a)$ of the equation above, we obtain the following expression:

$$\frac{\Delta a}{a} = (\varphi^{-1/3} - 1) \tag{4}$$

A geometric development shows that $\Delta a$ is equal to:

$$\Delta a = \frac{h}{\tan(\alpha/2)} \tag{5}$$

where $h$ is the film thickness of the continuous phase and $\alpha$ is the dihedral angle. This angle depends on polyhedral faces selected and is equal to 120° for the RDH, while for the TKDH it ranges from 109°28′ to 125°16′. These values are clearly consistent with the local values of the angles between the films and the Plateau borders generally observed in foams.

The TKDH packing is a truncated version of the RDH packing. We also consider another polyhedral geometric shape, the truncated dodecahedron (TDH), since it is a truncated version of the regular dodecahedron. For this polygon the dihedral angle ranges from 116°33′ to 142°37′. However, we can notice that the angle of 142°37′ is not consistent with the typical angles mentioned before. Furthermore, from a packing point of view, this angle that corresponds to the dihedral angle between a triangle and a decagon implies an improbable arrangement. For this reason, for the TDH, only the dihedral angle of 116°33′ will be taken into account for the analysis.

A combination of Eqs. (4) and (5) leads to the following relation:

$$\frac{h}{a} = \tan(\alpha/2)(\varphi^{-1/3} - 1) \tag{6}$$

Finally, we have to establish a relationship between $a$ and the average radius $R$ of the droplets. Since the droplets are not spherical, this relationship depends on the choice of the radius which could be the intersphere, the inscribed sphere or circumscribed sphere radius of polyhedron. Whatever the choice, the relation between $a$ and $R$ can be expressed as $a = f_d R$, where $f_d$ is a geometric factor accounting for the selected radius. Finally, one obtains the following expression:

$$\frac{h}{R} = f_g(\varphi^{-1/3} - 1) \tag{7}$$

where $f_g = f_d \tan(\alpha/2)$ is a general geometrical factor depending on the selected dihedral angle and radius of the polyhedron. Considering the intersphere radius, $f_g$ is equal to 1.633 for rhombic dodecahedron (RDH), it ranges from 2.121 to 2.898 for tetrakaidecahedron (TKDH) and it is equal to 4.736 for the truncated dodecahedron (TDH). In the next paragraph, the relevance of Eq. (7) will be tested thanks to experimental $h$ and $R$ values that have been determined independently *via* polarization and diffraction experiments.

### 3.4. Comparison of experimental size measurements with the geometric models

For all emulsions, $R_{pol}$ values (equal to $h$ values) obtained by AIPSLT were divided by the average drop radius ($R_{dif}$) measured by laser diffraction. Then, this ratio was reported as a function of $(\varphi^{-1/3} - 1)$ in order to examine the consistency of the geometrical model proposed above. Fig. 7 shows the experimental data and the different possible geometric factors ($f_g$) corresponding to the polyhedral geometrical shapes mentioned before.

The experimental data, for parent emulsions and their dilutions, are adequately represented with our simplified geometrical model, and correspond essentially to an average TKDH arrangement with $f_g = 2.898$. We do not observe any transition from one polyhedral packing to another one as reported by Lissant at a volume fraction of 0.94. A possible explanation of this difference is that our emulsions are polydisperse, contrarily to the truly monodisperse emulsions studied by Lissant.

In order to modify the final properties of emulsions, particularly the average drop size, and confirm these results, others highly concentrated emulsions were tested by changing some process parameters and the oil phase. First, the total emulsion quantity was increased to 150 g in order to prepare a more concentrated emul-

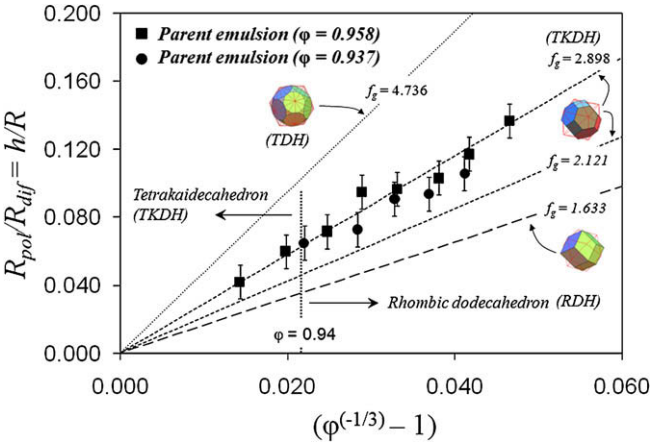


**Fig. 7.** Experimental data relied upon Eq. (7) as a function of polyhedral geometrical shapes: rhombic dodecahedron (RDH), tetrakaidecahedron (TKDH) and truncated dodecahedron (TDH).

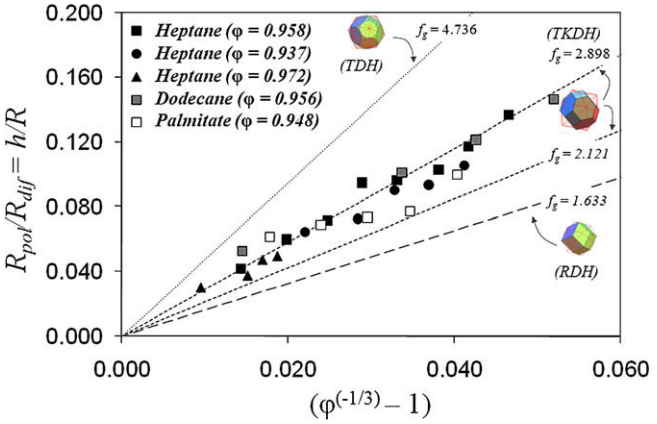


**Fig. 8.** Experimental data relied upon Eq. (7) as a function of polyhedral geometric shapes for different highly concentrated emulsions.

sion ($\varphi = 0.972$) for the heptane/Synperonic PE® L64/NaCl brine system. Second, 100 g of highly concentrated dodecane in NaCl brine emulsion ($\varphi = 0.956$) was prepared with only 0.5 wt.% of surfactants. Furthermore, the agitation speed was 800 rpm (instead of 500 rpm). Finally, the hydrocarbonated oils were changed for isopropyl palmitate, oil used classically in cosmetic applications. Hundred grams of isopropyl palmitate/Synperonic PE® L64/NaCl brine emulsion were formulated with a $\varphi = 0.948$ (1 wt.% surfactant, 500 rpm). As before, the ratio $R_{pol}/R_{dif}$ was reported as a function of $(\varphi^{-1/3} - 1)$ in Fig. 8.

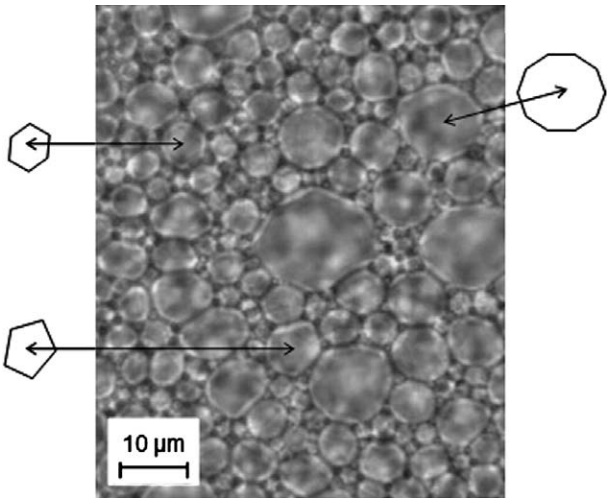


**Fig. 9.** Optical microscopic image of highly concentrated emulsion (dodecane/Synperonic PE® L64/NaCl brine system, $\varphi = 0.956$).

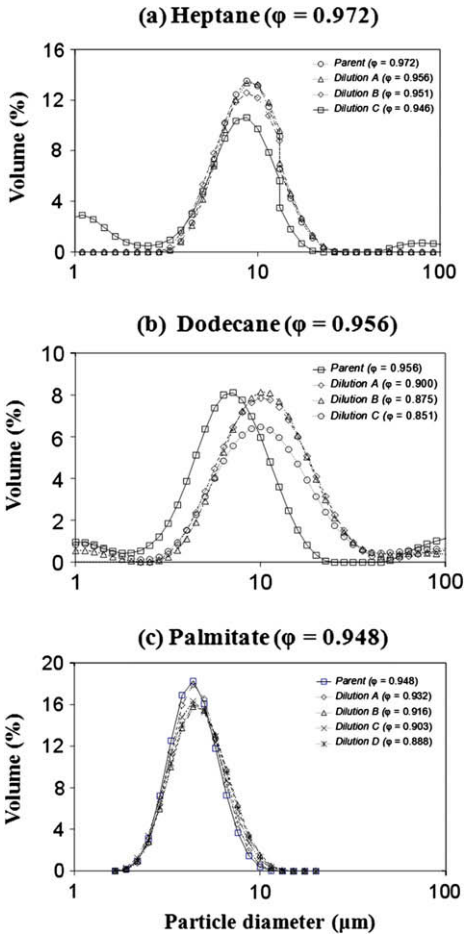


**Fig. 10.** Particle size distribution of other highly concentrated emulsions tested.

We can again notice that the experimental values are centered along the $f_g = 2.898$ line. As before, it is reasonable to consider that there is a polyhedral geometric shape mixture. On the one hand, because highly concentrated emulsions are generally polydisperse systems. On the other hand, the droplet arrangement in concentrated systems is a random packing and their final polyhedral geometric shape depends to the truncated effect induced by the droplets neighbors. For example, in Fig. 9, it is possible recognize different polyhedral shapes of several faces.

Furthermore, for all highly concentrated emulsions tested, Fig. 10 shows that the width of particle size distribution is different. However, the polarization technique is mainly sensitive to the volume average scatterer size for monomodal distribution [23]. The experimental data can therefore be satisfactorily relied upon Eq. (7) (Fig. 8).

## 4. Conclusions

Film thickness size in highly concentrated emulsions can be measured using an analysis of incoherent polarized steady light transport (AIPSLT). A geometric relationship is proposed to determine the drop size from the film thickness measurements. The shape of close-packed drops is identified with a polyhedral geometric shape mixture around a packing of type tetrakaidecahedron (TKDH). So, from AIPSLT, it is possible to determine the average drop size of highly concentrated emulsions without any dilution or structural changes of the system. Hence, AIPSLT can be a useful method to study the influence of formulation and process parameters on the fundamental characteristic that is the drop size.

## Acknowledgments

The authors thank the Venezuelan Ministry of Science and Technology for financial help through a FUNDAYACUCHO scholarship for Emilio Paruta-Tuarez and the Postgraduate Cooperation Program PCP between FONACIT-Venezuela and MAE-France.

## References

[1] K. Lissant, J. Colloid Interface Sci. 22 (1966) 462.
[2] H.M. Princen, J. Colloid Interface Sci. 71 (1979) 55.
[3] H.M. Princen, M.P. Aronson, J.C. Moser, J. Colloid Interface Sci. 75 (1980) 246.
[4] M. Aronson, M. Petko, J. Colloid Interface Sci. 159 (1993) 134.
[5] J.C. Ravey, M.J. Stébé, S. Sauvage, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 91 (1994) 237.
[6] R. Pons, C. Solans, T.F. Tadros, Langmuir 11 (1995) 1966.
[7] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, C. Solans, Langmuir 12 (1996) 2136.
[8] P. Taylor, Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 1061.
[9] A. Langenfeld, F. Lequeux, M.J. Stébé, V. Schmitt, Langmuir 14 (1998) 6030.
[10] A. Langenfeld, M.J. Stébé, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 322.
[11] N. Jager-Lézer, J.F. Tranchant, V. Alard, C. Vu, P.C. Tchoreloff, J.L. Grossiord, Rheol. Acta 37 (1998) 129.
[12] V. Babak, A. Langenfeld, N. Fa, M.J. Stébé, Prog. Colloid Polym. Sci. 118 (2001) 216.
[13] V. Babak, M.J. Stébé, J. Dispersion Sci. Technol. 23 (2002) 1 (Special P. Becher Issue).
[14] C. Solans, A. Pinazo, G. Caldero, M.R. Infante, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 176 (2001) 101.
[15] A.Y. Malkin, I. Masalova, P. Slatter, K. Wilson, Rheol. Acta 43 (2004) 584.
[16] F. Sebba, J. Colloid Interface Sci. 40 (1972) 468.
[17] F. Sebba, Foams and Biliquid Foams – Aphrons, Wiley, New York, 1987. p. 236.
[18] R. Pal, Colloid Polym. Sci. 277 (1999) 583.
[19] R. Ivanova, B. Balinov, R. Sedev, D. Exerowa, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 149 (1999) 23.
[20] T.F. Tadros, in: I. Ivanov (Ed.), Thin Liquid Films, Marcel Dekker, 1998, p. 331.
[21] G. Fleer, M. Cohen-Stuard, J. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, Polymers at Interfaces, Chapman and Hall, London, 1993.
[22] J. Mougel, O. Alvarez, C. Baravian, F. Caton, P. Marchal, M.J. Stébé, L. Choplin, Rheol. Acta 45 (2006) 555.

[23] J. Dillet, C. Baravian, F. Caton, A. Parker, Appl. Opt. 45 (2006) 4669.
[24] R. Haskell, L. Svaasand, T. Tsay, T. Feng, M.S. McAdams, B. Tromberg, J. Opt. Soc. Am. A. 11 (1994) 2727.
[25] C. Baravian, F. Caton, J. Dillet, J. Mougel, J. Phys. Rev. E. 71 (2005) 066603.
[26] F. Caton, C. Baravian, J. Mougel, Opt. Express 15 (2007) 2847.
[27] A. Ishimaru, Wave Propagation and Scattering in Random Media, Oxford University Press, Oxford, 1997.
[28] C. Hédreul, G. Frens, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 186 (2001) 73.
[29] V. Babak, Formulation Books, Montpellier, 2001.
[30] J.L. Salager, L. Choplin, Techniques de l'ingénieur J2200 (2008) 1.

# *CHAPITRE IV :*

## *MODELISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES EMULSIONS TRES CONCENTREES :*

### *RELATION ENTRE LE MODULE ELASTIQUE, LA TAILLE MOYENNE DES GOUTTES, LA TENSION INTERFACIALE ET LA FRACTION VOLUMIQUE DE PHASE DISPERSEE*

*« Nacemos para luchar por la felicidad, para crearla, para construirla a pesar de tristezas, desencantos, errores, malas jugadas e irremediables imprevistos… »*

*(Gracias a Dios, 27-01-2010)*

## *IV.1. RESUME*

L'étude détaillée du modèle reliant le module élastique (G') d'une émulsion très concentrée avec la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale (σ) et la fraction volumique de phase dispersée (φ) en fonction de la formulation est présentée sous la forme d'une publication soumise dans le *Journal of Colloids and Interface Science*.

Nous avons étudié des émulsions inverses très concentrées eau dans dodécane présentant des fractions volumiques de phase dispersée (φ) comprises entre 0,89 et 0,97. Les phases continue et dispersée sont respectivement constituées de dodécane et d'eau. Les émulsions ont été préparées en utilisant le procédé semi-batch décrit dans le chapitre « matériels et méthodes » (section II.2). Le concept de balance hydrophile-lipophile (ou méthode HLB, de l'anglais *Hydrophilic-Lipophilic Balance*) a été utilisé comme variable de formulation. Pour faire varier la valeur HLB, nous avons utilisé trois tensioactifs non ioniques de la famille des esters de sorbitan : Span 80 (monooléate de sorbitane, HLB = 4,3), Span 20 (monolaurate de sorbitane, HLB = 8,6) et Tween 85 (trioléate de sorbitane 20EO, HLB = 11). Quatre valeurs ont été choisies pour l'étude : 5,6, 7,7, 8,6 et 10. Le tensioactif ou le mélange de tensioactifs a été incorporé dans la phase continue à une concentration constante de 1 % p/p par rapport à la quantité totale d'émulsion préparée (100 g).

Dans un premier temps, nous avons analysé l'influence de la formulation (valeur HLB) et de la fraction volumique de la phase dispersée (φ) sur le module élastique (G') des émulsions très concentrées. Pour cela, nous avons effectué des mesures de cisaillement oscillatoire de faible amplitude dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Nous avons observé d'une part une augmentation de G' avec φ pour toutes les formulations étudiées. D'autre part, et quelle que soit φ, les émulsions préparées à HLB = 10 présentaient des valeurs de G' plus faibles que les autres formulations. Cette dernière caractéristique est liée à la diminution de la tension interfaciale (σ) lorsque le système s'approche de la formulation dite optimale. Cet effet sera présenté et discuté en détail dans le chapitre V. Tous les modèles proposés dans la littérature reliant G' avec σ, φ et la taille moyenne de gouttes (R) montrent une relation directement proportionnelle entre les valeurs de G' et σ. Par conséquent, les valeurs de G' diminuent en même temps que σ.

Dans un deuxième temps, la méthode de l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée, décrite dans le chapitre précédent, a été utilisée pour étudier l'influence de la formulation sur l'épaisseur moyenne du film interfacial (h) et la taille moyenne de gouttes (R) des émulsions très concentrées.

Les valeurs de h mesurées montrent deux tendances : Premièrement, pour HLB = 5,6, h diminue progressivement lorsque φ passe de 0,89 à 0,96, et au-delà de cette valeur, il demeure constant. Deuxièmement, pour HLB = 7,7 et 10, les valeurs de h présentent le même comportement et peuvent être considérées constantes pour les différentes φ étudiées. En outre, les épaisseurs moyennes du film pour ces deux formulations sont plus faibles en comparaison de celles pour HLB = 5,6. A partir de ces observations, nous avons pu déduire qu'il existe une épaisseur moyenne du film critique ($h_c$) qui dépend de la formulation. Nous avons trouvé que les valeurs de h, pour HLB = 7,7 et 10, étaient proches de $h_c$ dès la fraction φ = 0,89, tandis que $h_c$ était atteinte entre φ = 0,96 et 0,98 pour HLB = 5,6. Cette augmentation de l'épaisseur moyenne du film critique lorsque la valeur HLB diminue peut être expliquée, en accord avec les travaux de Babak et Stébé (*2002*), par l'augmentation globale de la partie lipophile du tensioactif (ou du mélange de tensioactifs) qui est immergée dans la phase continue huileuse.

Nous avons aussi trouvé que les valeurs de la taille moyenne de gouttes (R) des émulsions augmentaient avec la fraction volumique de phase dispersée (φ), particulièrement lorsque φ passait de 0,93 à 0,97. Ce comportement semble opposé à la tendance généralement décrite. En effet, pour un procédé donné, R diminue lorsque φ augmente, en raison de l'augmentation de la viscosité. Pourtant, l'accroissement de R avec φ peut être retrouvée dans d'autres travaux portant sur les émulsions très concentrées, sans qu'il ne soit ni relevé ni expliqué (*Aronson et Petko, 1993 ; Ravey et al., 1994*). Avec la notion d'épaisseur moyenne du film critique ($h_c$) et à l'aide du modèle proposé (Equation III.1) dans le chapitre précédent, nous avons pu expliquer cette évolution opposée à la tendance générale. En effet, dès que la valeur de $h_c$ est atteinte, du fait de l'existence d'une relation directe entre φ et R, une augmentation de φ induit automatiquement celle de R.

Dans un troisième temps, les modèles proposés par Princen et Kiss (*1986*), Mougel et al. (*2006*) et Masalova et Malkin (*2007*) ont été testés avec nos données expérimentales. Nous

avons montré que les modèles proposés par Princen et Kiss (*1986*) et Masalova et Malkin (*2007*) ne permettaient pas de représenter le comportement rhéologique de nos émulsions, même si les paramètres des modèles étaient ajustés. La seule manière d'obtenir un bon ajustement était de ne pas prendre en compte les fractions les plus élevées. Ceci est certainement lié au fait que ces deux modèles ne tiennent pas compte de la divergence du module élastique quand la fraction est proche de l'unité, et par conséquent, ne sont pas applicables pour des fractions élevées. En revanche, cette divergence est prise en compte dans le modèle proposé par Mougel et al., c'est pourquoi celui-ci nous est apparu comme le plus adéquat pour décrire le comportement rhéologique des émulsions très concentrées.

Nous avons donc fait une étude particulière de ce modèle et nous en avons proposé une expression légèrement modifiée :

$$G' = \frac{2\pi\sigma H_L \varphi}{R^2(\varphi_c - \varphi)} \qquad (Equation\ IV.1)$$

Nous avons aussi suggéré que la divergence du module élastique était liée à une fraction volumique critique de phase dispersée ($\varphi_c$), au-delà laquelle il devient impossible de préparer des émulsions très concentrées (Figure IV.1).

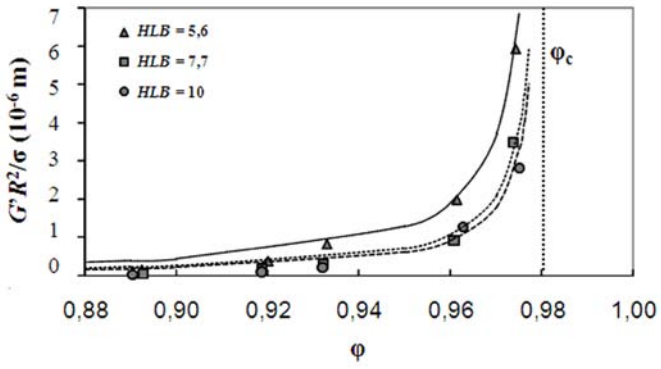


***Figure IV.1 : Ajustement des données expérimentales par l'équation IV.1 (modèle modifié de Mougel et al.) pour toutes les formulations étudiées.***

Cette fraction critique, qui était l'un des deux paramètres ajustables dans le modèle de Mougel et al., peut être déterminée expérimentalement pour chaque système, et

indépendamment de l'ajustement de l'équation IV.1, par préparation des émulsions très concentrées avec des fractions de phase dispersée proches de l'unité. Ainsi, le modèle proposé ne présente plus qu'un seul paramètre ajustable. Avec cette expression de G' (Equation IV.1), les données expérimentales de nos émulsions très concentrées peuvent être très bien corrélées avec la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale ($\sigma$) et la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$) (Figure IV.1).

## *IV.2. PUBLICATION*

*Journal of Colloids and Interface Science. 2010, x, xx.*

# Highly concentrated emulsions: 2. Relationship between elastic modulus, average drop size and interfacial tension

Emilio Paruta-Tuarez,[a] Véronique Sadtler,[a,*] Philippe Marchal,[a] Lionel Choplin,[a] Christophe Baravian[b]

[a]*Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), ENSIC, Nancy-Université, 1 rue Grandville BP 20451, 54001 Nancy, France.*

[b]*Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS UMR 7563, 2 avenue de la forêt de Haye BP 160, 54504 Vandoeuvre Cedex, France*

*Corresponding author. E-mail address: veronique.sadtler@ensic.inpl-nancy.fr, Tel: +33383175079

**Abstract**

The relation between elastic modulus (*G*'), interfacial tension (σ) and average drop radius (*R*) of highly concentrated water-in-oil emulsions is studied as a function of the formulation. The Hydrophilic-Lipophilic Balance (*HLB*) number of surfactant or surfactant mixture is used as the formulation variable through three nonionic surfactants of sorbitan type (Span 80, Span 20 and Tween 85). Dodecane/surfactant mixture and water are used as the continuous and dispersed phase, respectively. 100 g of highly concentrated water-in-oil emulsions were prepared using a semi-batch process, with dispersed phase volume fractions (φ) ranging from 0.89 to 0.97. We show that, due to an interfacial tension decrease, there is an effect of the formulation on the elastic modulus. This behavior is particularly observed at *HLB* = 10, where the *G*' values were much lower in comparison to those of other formulations. Furthermore, the existence of a critical film thickness ($h_c$) is evidenced when the dispersed phase volume fraction is increased. This critical value is responsible for the increase of average drop size when the dispersed phase volume fraction exceeds a characteristic value depending on the formulation. Finally, the evolutions of elastic modulus, interfacial tension and average drop radius with the dispersed phase volume fraction are examined and compared with model predictions proposed in the literature. Our experimental data agree with a model predicting a size dependence of elastic modulus proportional to $R^{-2}$ and taking into account the divergence of *G*' when φ approaches unity.

**Keywords:** Highly concentrated emulsions; *HLB* number; Critical film thickness; Elastic modulus; Average drop size; Interfacial tension.

## 1. Introduction

Highly concentrated emulsions contain a dispersed phase volume fraction (φ) larger than the maximum packing volume fraction of about 0.74, which corresponds to the most compact arrangement of spherical, uniform and undeformable droplets [1,2]. They can be prepared with a very large amount of dispersed phase volume fraction, up to 99 %. They are also called high internal phase ratio emulsions (HIPRE) [1,3], biliquid foams [4], aphrons [5], hydrocarbon gels [6], and gel emulsions [7,8]. In such emulsions, the continuous phase consists in thin liquid films which separate close-packed drops, often distorted as polyhedral cells. In the last decade, the potential of highly concentrated emulsions in pharmaceuticals, cosmetics, food, explosives and other applications has been explored and several studies have been realized in order to understand the influence of preparation processes and formulation on the structure and properties of the resulting emulsions [1-23].

Princen and Kiss [21] have proposed a well-known equation that relates the static shear modulus ($G$) to the interfacial tension (σ), the surface-volume mean drop size ($R_{32}$) and the dispersed phase volume fraction (φ). Their work concerns highly concentrated oil-in-water emulsions and the relationship is expressed by:

$$G = A_p \frac{\sigma}{R_{32}} \varphi^{-1/3} (\varphi - \varphi_o) \tag{1}$$

where $A_p$ and $\varphi_o$ are adjustment parameters, determined by a least squares fit of $GR^{32}/\sigma\varphi^{1/3}$ *vs*. φ. The values of parameters $A_p$ and $\varphi_o$ are 1.769 and 0.712, respectively, in the case of a system whose continuous phase is constituted of water with 20 % of a commercial anionic surfactant (Alipal CD-128, 58 % active, ex GAF Corp.), while the dispersed phase is a paraffin oil [21]. In the last years, this model has been tested on many other concentrated emulsions. If some research groups have well correlated their experimental data with the Princen and Kiss' model [9,12-15], other investigations have shown that the elastic modulus was proportional to $R^{-2}$ instead of $R^{-1}$ [3,20,22,23]. To our knowledge, two models have been proposed in the literature to predict such a $R^{-2}$ dependence.

Masalova and Malkin have proposed a model based on either geometrical or dimensional arguments [22]. Both approaches lead to analogous equations:

Geometrical and energetic approach:

$$G = k\frac{\delta}{(2R)^2}\sigma(\varphi - \varphi^*) \tag{2}$$

Dimensional approach:

$$G = k\left(\frac{\delta\sigma}{(2R)^2}\right)^m(\varphi - \varphi^*)^n \tag{3}$$

where $k$ is a factor that reflects the transition from the diagonal elongation to the simple shear, $\delta$ the width of a thin surface layer, $R$ the average drop radius, $\sigma$ the interfacial tension, $\varphi$ the dispersed phase volume fraction and $\varphi^*$ a characteristic volume fraction of the dense packing. $m$ and $n$ are scaling factors. According to Equation 2, the fitting of $G(2R)^2/\sigma$ *vs*. $\varphi$ to experimental data leads to $k\delta$ = 1.73E-4 m and $\varphi^*$ = 0.71 [22]. The dispersed phase consisted of overcooled concentrated aqueous solution of inorganic salts, while the continuous phase was a paraffin oil with 15 % of surfactant constituted of derivatives of poly(isobutylene) succinic anhydride.

Mougel *et al.* have proposed a model based on dominant Van der Waals interactions [23]. On the basis of dimensional arguments accounting for such dominant interaction, they obtained:

$$G' = \frac{2\pi\sigma A D_o\varphi}{R^2(\varphi_c - \varphi)} \tag{4}$$

where $A$ is a proportionality coefficient of the order of unity, $D_o$ an intermolecular distance, $\varphi_c$ a critical dispersed phase volume fraction and $\sigma$ the interfacial tension. The fitting of Equation 4 to experimental data gave $A$ = 3.66 and $D_o$ = 30 nm [23]. In the work of Mougel *et al.*, the emulsions consisted of water droplets dispersed in oil phase containing sorbitan monooleate (Span 80). The surfactant/oil weight ratio was 0.81. The particularity of this model is the prediction of a divergence of $G'$ when $\varphi$ approaches the unity, unlike other models. From a phenomenological point of view, we suggest that this divergence occurs at a critical dispersed phase volume fraction, beyond which it becomes impossible to prepare the emulsion. So, we believe that this model is more appropriate for describing the rheological behavior of highly concentrated emulsions.

It is worth nothing that, in this approach based on dominant Van der Waals interactions, it was supposed that the distance between the surfaces of two droplets ($D$) was independent of the dispersed phase volume fraction, and it was assumed that this distance was of the order of the intermolecular distance ($D_o$). However, except in particular cases, these

distances are not generally of the same order of magnitude. So, we consider that the approximation $D \approx D_o$ should not be made in general and that the model should be expressed as:

$$G' = \frac{2\pi\sigma A D_o^{\,2}\varphi}{DR^2(\varphi_c - \varphi)} \tag{5}$$

Moreover, as pointed out by Israelachvili [24], in a complex system, it is not at all obvious to define clearly $D_o$ and $D$. So, we can write the Equation 5 as:

$$G' = \frac{2\pi H_L \sigma \varphi}{R^2(\varphi_c - \varphi)} \tag{6}$$

where $H_L = AD_o^{\,2}/D$ is an average distance accounting for the different molecular interactions. The value of $H_L$ can be determined by adjustment of Equation 6 to experimental data.

In this context, the present work aims at testing the robustness of this model with respect to change in formulation, *i.e.* the Hydrophilic-Lipophilic Balance (*HLB*) number of surfactant or surfactants mixture. The values of elastic modulus ($G'$), interfacial tension ($\sigma$), average drop radius ($R$) and critical dispersed phase volume fraction ($\varphi_c$) are independently determined. As a consequence, $H_L$ is the only adjustable parameter of the model.

## 2. Materials and methods

### *2.1. Materials*

Dodecane was obtained from Aldrich (Reagent Plus®, 99% Purum), and used as received. Water was deionized and milli-Q filtrated with a Millipore apparatus. Three nonionic surfactants were used as received: sorbitan monooleate (Span 80, *HLB* = 4.3), sorbitan monolaurate (Span 20, *HLB* = 8.6) and polyethoxylated (20EO) sorbitan trioleate (Tween 85, *HLB* = 11) supplied by Sigma and Fluka. The total concentration of surfactant or surfactant mixture (1 wt. %) was maintained constant in all emulsions. Dodecane/surfactant mixture and water were used as the continuous and dispersed phase, respectively.

### *2.2. Preparation of highly concentrated inverse emulsions*

100 g of highly concentrated water-in-oil emulsions were prepared using a semi-batch process [23]. The emulsification protocol was as in Ref. [25] In this case, the surfactant

was incorporated into the oil phase and the aqueous phase was added at a flow rate of 15 g/min and an agitation speed of 500 rpm. Four formulations, in term of *HLB* number, were prepared: 5.6, 7.7, 8.6 and 10. They were obtained by using one surfactant or a mixture of two surfactants. The surfactant mixture *HLB* number was calculated according to a linear mixing rule on a weight basis [26]. As the total surfactant concentration was maintained constant, the surfactant quantity in all the samples was 1 g. The dispersed phase volume fraction (φ) ranged from 0.89 to 0.97.

*2.3. Rheological characterization*

The rheological properties of the samples were determined with a stress-controlled rheometer (AR 2000, TA Instruments) equipped with a plate / plate geometry of 40 mm diameter (coated aluminum) at a gap of 1.5 mm. The values of the elastic modulus *G*' were determined via small amplitude oscillatory tests, into the linear viscoelastic domain of the samples, one hour after the end of the emulsion preparation process.

*2.4. Interfacial tension*

The interfacial tensions were determined with a spinning drop tensiometer (Model 300, Texas University). This instrument was modified to control the sample temperature. Aqueous phase and continuous phase (oil and surfactants) were the external media and internal media, respectively.

*2.5. Analysis of incoherent polarized steady light transport (AIPSLT)*

Emulsion film thickness was determined by analysis of incoherent polarized steady light transport (AIPSLT), as was presented in Ref. [25]. For the treatment of the Mueller Matrix, a refractive index ratio between dodecane and water equal to 1.068 was used. Average drop size was obtained *via* the geometrical model proposed in Ref. [25].

## 3. Results and discussion

*3.1. Elastic modulus and interfacial tension as a function of the formulation and dispersed phase volume fraction*

The different models proposed in the literature show that the elastic modulus (*G*') is a straight function of both the dispersed phase volume fraction (φ) and the interfacial tension (σ) [21-23]. Figure 1 shows the variation of elastic modulus as a function of dispersed phase volume fraction (φ) for the different formulations studied (*HLB* = 5.6, 7.7, 8.6 and

10). In a first time, we can notice that the elastic modulus increases with the dispersed phase volume fraction for all formulations, as reported in the literature [3,11,12].

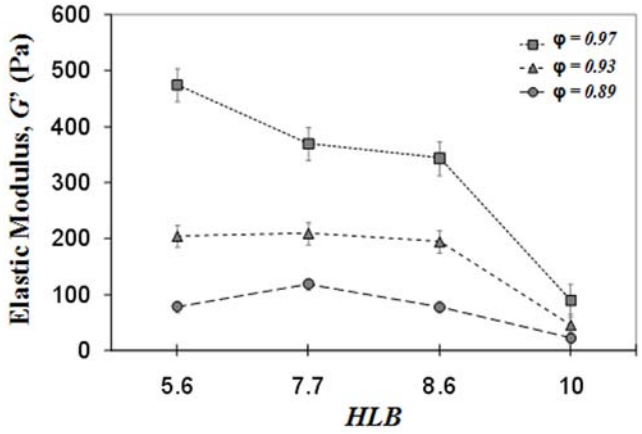


**Figure 1:** Elastic modulus as a function of formulation and dispersed phase volume fraction

In a second time, we can clearly observe a distinctive behavior of emulsions at *HLB* = 10. For this formulation, *G'* values are always smaller than for the other *HLB* numbers. This behavior can be explained by the variation of interfacial tension with the *HLB*. Table 1 shows that the interfacial tension notably decreases from 5.7 mN/m to 1.6 mN/m when the surfactant becomes more hydrophilic. So, as the interfacial tension is directly related to the elastic modulus (see Equations 1 to 6), this may clearly explain the particular behavior of elastic modulus at *HLB* = 10.

**Table 1.** Interfacial tensions as a function of the *HLB* numbers.

| ***HLB*** | **σ (mN/m)** |
|---|---|
| 5.6 | 5.7 |
| 7.7 | 4.8 |
| 8.6 | 3.6 |
| 10 | 1.6 |

*3.2. Critical film thickness*

For all emulsions, average drop sizes were obtained through the analysis of incoherent polarized steady light transport. From this polarization technique, the emulsion film

thickness (*h*) was obtained, and the average drop radius (*R*) was determined via the following geometric model proposed in Ref. [25]:

$$\frac{h}{R} = f_g\left(\varphi^{-1/3} - 1\right) \tag{7}$$

where φ is the dispersed phase volume fraction and $f_g$ an average geometric factor equal to 2.85 [25]. Figure 2 shows the variations of *h* as a function of φ for three formulations (*HLB* = 5.6, 7.7 and 10). We can notice two tendencies. Firstly, for *HLB* = 5.6, *h* progressively decreases from 0.33 µm to 0.21 µm when φ increases from 0.89 to 0.96. Then, for higher values to φ = 0.96, no more significative decrease appears. Secondly, for *HLB* = 7.7 and 10, *h* values present similar behaviors and can be considered as constant. Furthermore, film thicknesses at these two formulations are clearly smaller than for *HLB* = 5.6.

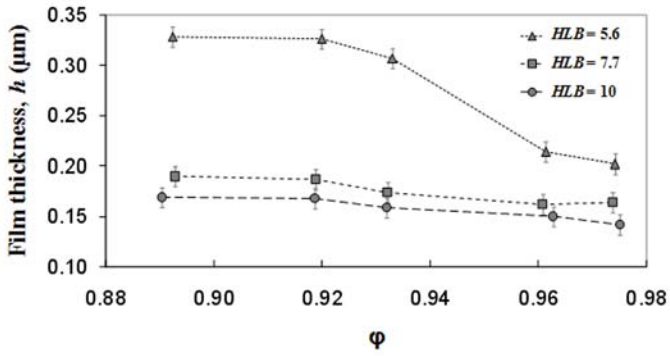


**Figure 2:** Experimental film thickness as a function of the *HLB* number of surfactant or surfactant mixture and dispersed phase volume fraction

From these behaviors, we can assume that a critical film thickness ($h_c$), which depends on the formulation, is attained when the dispersed phase volume fraction increases. For the three formulations studied, *HLB* = 5.6, 7.7 and 10, $h_c$ values are 0.20, 0.16 and 0.15 µm, respectively. It is worth nothing that for the formulations *HLB* = 7.7 and *HLB* = 10, *h* values are close to the critical value as soon as φ = 0.89, while $h_c$ is reached between φ = 0.96 and 0.98 for *HLB* = 5.6. This influence of the formulation on the critical film thickness could be explained by the surfactant properties. Babak et al. have shown that the size and *HLB* number of the surfactant have an influence on the interfacial film thickness [18]. When the *HLB* number decreases, the interfacial film of water-in-oil emulsions becomes thicker due to an increase of the global surfactant lipophilic part, immersed into the continuous phase.

*3.3. Average drop size as a function of the formulation and dispersed phase volume fraction*

Figure 3 shows the average drop radius ($R$) as a function of formulation for three dispersed phase volume fraction ($\varphi$ = 0.97, 0.93 and 0.89). For all formulations, we can observe that the average drop radius ($R$) increases when $\varphi$ increases, especially from 0.93 to 0.97. This is unexpected according to the general trend: $R$ generally decreases when $\varphi$ increases for a given process, due to the viscosity increase with $\varphi$, leading to an improvement of the emulsification process efficiency. Nevertheless, an increase of average drop size can be found, as in other works, concerning highly concentrated emulsions where no explanation was given [8,10]. However, using the geometrical model proposed [25] (Equation 7) and the notion of a critical film thickness ($h_c$), an explanation of this behavior could be given.

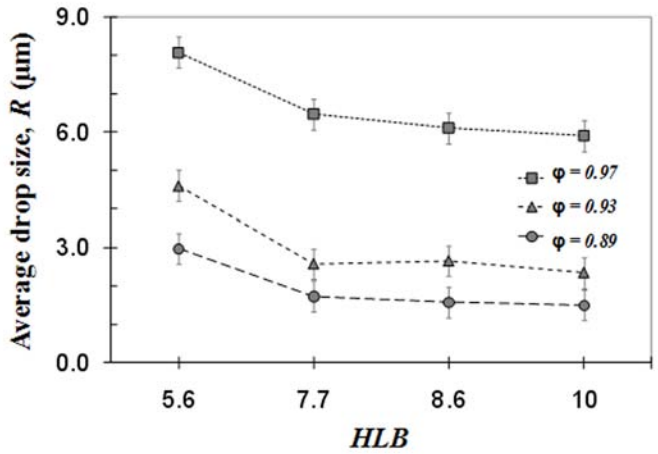


**Figure 3:** Average drop size as a function of the *HLB* number of surfactant or surfactant mixture and dispersed phase volume fraction

Figure 4 shows the graphical representation of Equation 7 for a critical film thickness of 0.2 µm. The film thickness values are represented for three average drop sizes ($R$ = 3.5 µm, 5 µm and 10 µm). For example, for $R$ = 3.5 µm, we can notice that $h$ decreases when $\varphi$ increases up to about $\varphi$ = 0.94. Then, when the $h_c$ value is attained, $R$ necessarily increases with $\varphi$ if $f_g$ remains constant (Equation 7). So, the existence of a critical film thickness appears to be a factor responsible of the increase of average drop size with the dispersed phase volume fraction in highly concentrated emulsions.

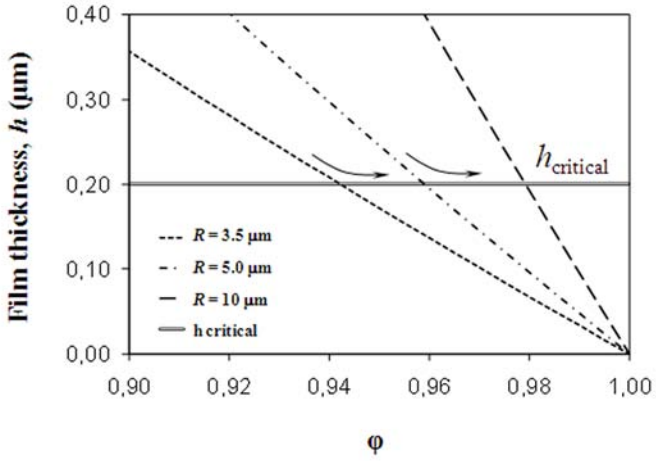


**Figure 4:** Theoretical evolution of the film thickness as a function of the dispersed phase volume fraction for three average drop sizes (Equation 7)

*3.4. Relationship between elastic modulus, drop size and interfacial tension*

The models proposed by Princen and Kiss (1986), Mougel et al. (2006) and Masalova and Malkin (2007) have been tested against experimental data. Figure 5 shows clearly that our experimental data cannot be fitted by Princen and Kiss' model, even if the parameters $A_p$ and $\varphi_o$ are adjusted. The best fit (Princen and Kiss Adjusted in Figure 7) is obtained by eliminating the dispersed phase volume fraction ($\varphi$) of 0.97. This adjustment suggests that this model does not have "universal applicability" as mentioned by Princen and Kiss [21]. However, the model might be applicable to $\varphi$ from 0.74 up to an unknown $\varphi$, which is for example 0.96 in the present work.

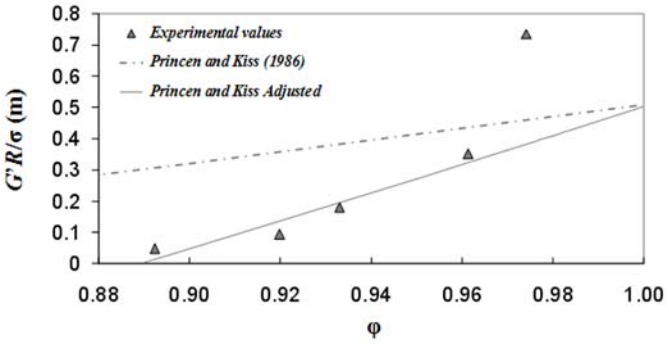


**Figure 5:** Adjustment of experimental data ($G'R/\sigma$ *vs.* $\varphi$) to the model of Princen and Kiss (1986), for emulsions formulated at *HLB* = 5.6. Model adjusted with $A_p$ = 4.47 and $\varphi_c$ = 0.89

Figure 6 presents the comparison of our experimental values to the model proposed by Masalova and Malkin (2007). We can also observe that it is not applicable at high volume fractions and the best fit is obtained again for values of φ not exceeding 0.96, being counted out φ = 0.97. As mentioned before, the models proposed by Princen and Kiss, and Masalova and Malkin do not take into account the divergence of *G'* when φ approaches the unit, while the model proposed by Mougel et al. does.

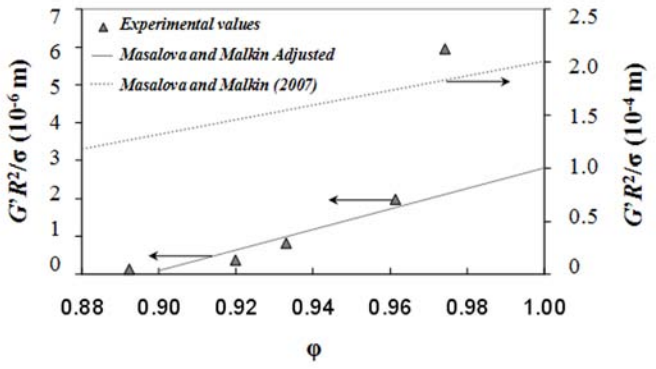


**Figure 6:** Adjustment of experimental data ($G'R^2/\sigma$ *vs.* φ) to the model of Masalova and Malkin (2007), for emulsions formulated at *HLB* = 5.6. Model adjusted with $k\delta$ = 6.75E-6 and φ* = 0.896

From Equations 1 and 2, we can notice that in the models proposed by Princen and Kiss and Masalova et Malkin, the elastic modulus is related to the dispersed phase volume fraction of close-packed spheres. These two models take into account a lower limit of the dispersed phase volume fraction ($\varphi_o$ and φ*), but an upper limit is not established. Even if in some cases, it is possible to prepare highly concentrated emulsions up to φ = 0.99, an upper limit $\varphi_c$ should exist, above which it is not possible to incorporate more dispersed phase. On the contrary, if this upper limit is taken into account, it becomes possible to describe accurately experimental data on the whole range of volume fractions as shown in Figure 7. As discussed in the introduction, the model proposed by Mougel *et al*. was slightly modified (Equation 6).

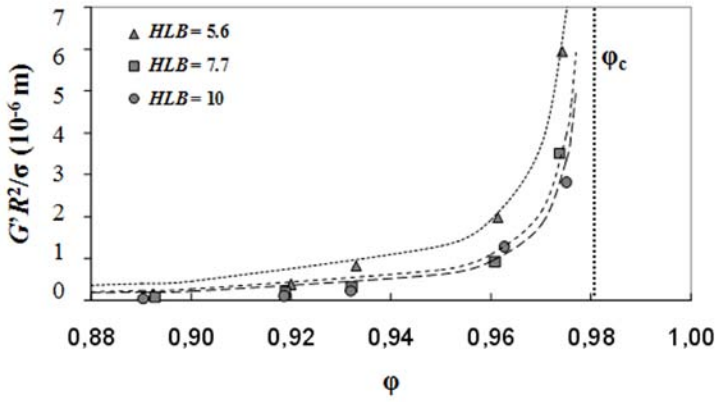


**Figure 7:** Adjustment of experimental data ($G'R^2/\sigma$ *vs.* φ) to the model of Mougel *et al.* modified (Equation 6) for all the formulations studied

The value of $\varphi_c$ was experimentally determined by preparing highly concentrated emulsions for different dispersed phase fractions approaching unity, on a weight basis for practical purpose. For all formulations studied, emulsions were obtained up to a dispersed phase weight fraction $f_w$ = 0.98, which corresponds to φ = 0.974. For $f_w$ = 0.99, corresponding to φ = 0.987, it was not possible to prepare any emulsions. This suggest that the value of $\varphi_c$ is between φ = 0.974 and φ = 0.987. As a consequence, we chose the average of these two values, leading $\varphi_c$ = 0.981. *G'*, *R*, σ and $\varphi_c$ being known, it is easy to determine the values of parameter $H_L$. So, by linear regression we obtain 6.724E-9 m, 3.851E-9 m and 3.271E-9 m, for *HLB* = 5.6, 7.7 and 10, respectively. We can notice that the $H_L$ values are typical of molecular distance, which is in agreement with the definition given in the introduction, and that they depend on the formulation. Nevertheless, it is important to remember that this parameter is an average one, related to an intermolecular distance ($D_o$) and a distance between the surfaces of two droplets (*D*), which are not well defined, especially for complex systems. Thus, in a future work, it will be interesting to study the possibility to define and determine these distances.

## 4. Conclusions

In summary, there is a clear effect of the formulation on the elastic modulus in highly concentrated emulsions: as the *HLB* increases from 5.6 to 10, *G'* decreases due to the variation of the interfacial tension. Furthermore, we have pointed out the existence of a critical film thickness ($h_c$) which is responsible of the increase of average drop size with the dispersed phase volume fraction. From the comparison of our experimental values with

the different models in the literature, we have found a good agreement with the model proposed by Mougel *et al.* that described a *G'* variation as a function of $R^{-2}$. The particularity of this model is that it takes into account the divergence of *G'* when φ approached unity, which is not made in the other models. In our model, this divergence is related to a critical volume fraction ($\varphi_c$), above which it becomes impossible to prepare highly concentrated emulsions.

## 5. Acknowledgements

The authors thank the Venezuelan Ministry of Science and Technology for financial help through a FUNDAYACUCHO scholarship for Emilio Paruta-Tuarez and the Postgraduate Cooperation Program PCP between FONACIT-Venezuela and MAE-France. M.J. Stébé, Laboratoire de Physico-Chimie des Colloïdes at Université Henri Poincaré (Nancy), is acknowledged for making available the tensiometer.

## 6. References

[1] K. Lissant, J. Colloid Interface Sci. 22 (1966) 462.

[2] H.M. Princen, J. Colloid Interface Sci. 71 (1979) 55.

[3] R. Pal, Colloid Polym. Sci. 277 (1999) 583.

[4] F. Sebba, J. Colloid Interface Sci. 40 (1972) 468.

[5] F. Sebba, Foams and biliquid foams - Aphrons, Wiley, New York, 1987, p. 236.

[6] G. Ebert, G. Platz, H. Rehage, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 92 (1988) 1158.

[7] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, C. Solans, Langmuir 12 (1996) 2136.

[8] J.C. Ravey, M.J. Stébé, S. Sauvage, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 91 (1994) 237.

[9] R. Pons, C. Solans, T.F. Tadros, Langmuir 11 (1995) 1966.

[10] M. Aronson, M. Petko, J. Colloid Interface Sci. 159 (1993) 134.

[11] R. Pons, P. Erra, C. Solans, J.C. Ravey, M.J. Stébé, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12320.

[12] P. Taylor, Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 1061.

[13] A. Langenfeld, F. Lequeux, M.J. Stébé, V. Schmitt, Langmuir 14 (1998) 6030.

[14] A. Langenfeld, V. Schmitt, M.J. Stébé, J. Colloid Interface Sci. 218 (1999) 522.

[15] A. Langenfeld, M.J. Stébé, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 322.

[16] N. Jager-Lézer, J.F. Tranchant, V. Alard, C. Vu, P.C. Tchoreloff, J.L. Grossiord, Rheol. Acta 37 (1998) 129.

[17] V. Babak, A. Langenfeld, N. Fa, M.J. Stébé, Prog. Colloid Polym. Sci. 118 (2001) 216.

[18] V. Babak, M.J. Stébé, J. Dispersion Sci. Tech. Special P. Becher Issue. 23 (2002) 1.

[19] C. Solans, A. Pinazo, G. Caldero, M.R. Infante, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 176 (2001) 101.

[20] A.Y. Malkin, I. Masalova, P. Slatter, K. Wilson, Rheol. Acta 43 (2004) 584.

[21] H.M. Princen, A.D. Kiss, J. Colloid Interface Sci. 112 (1986) 427.

[22] I. Masalova, A.Y. Malkin, Appl. Rheol. 17 (2007) 42250-1.

[23] J. Mougel, O. Alvarez, C. Baravian, F. Caton, P. Marchal, M.J. Stébé, L. Choplin, Rheol. Acta 45 (2006) 555.

[24] J.N. Israelachvili, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 69 (1973) 1729.

[25] E. Paruta-Tuarez, H. Fersadou, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, C. Baravian, C. Castel, J. Colloid Interface Sci. 2009. Submitted.

[26] J.L. Salager, Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory, in: P. Becher (Ed.), Encyclopedia of Emulsion Technology, vol. 3, Basic Theory, Marcel Dekker, 1988, p. 79.

# *CHAPITRE V:*

## *INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE*

*«When you are right you cannot be too radical; when you are wrong, you cannot be too conservative »*

*(Martin Luther King Jr.)*

## *V.1. RESUME*

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier l'influence de la formulation physicochimique et de la fraction de phase dispersée sur le comportement rhéologique des émulsions inverses très concentrées. L'intérêt et l'originalité de cette étude est de pouvoir positionner les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées sur une carte bidimensionnelle formulation-composition (Figure V.Ia). Pour ce faire, nous avons travaillé à une concentration totale en tensioactifs fixe, ce qui n'est généralement pas le cas de la plupart des travaux concernant ces émulsions pour lesquelles c'est le rapport tensioactif/phase continue qui est maintenu constant.

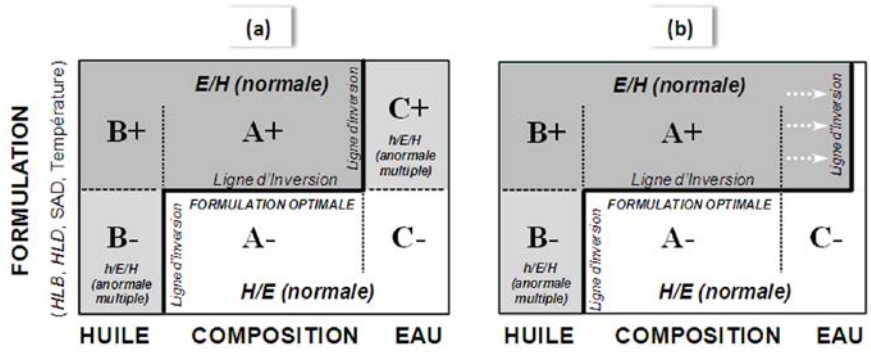


***Figure V.I : a) Régions de la carte bidimensionnelle formulation-composition. b) Déplacement de la branche verticale supérieure de la ligne d'inversion***

Sur cette carte bidimensionnelle formulation-composition, différentes propriétés des émulsions (viscosité, type d'émulsion, stabilité ou taille moyenne des gouttes) ont déjà été décrites (*Jarry et al., 1987 ; Salager, 2000*). Mais, à notre connaissance, aucune caractérisation rhéologique d'émulsions très concentrées n'a été réalisée en suivant cette approche. Les résultats de cette démarche sont présentés sous la forme d'une publication soumise dans le *Journal of Colloids and Interface Science*.

Nous avons préparé des émulsions inverses très concentrées eau dans huile en utilisant le procédé semi-batch décrit dans le chapitre II section II.2. Ce protocole d'émulsification a une influence particulière sur la ligne dite d'inversion standard de la carte bidimensionnelle formulation-composition : la branche verticale supérieure de cette ligne est déplacée vers les

fractions élevées en eau (Figure V.Ib). Comme dans le chapitre précédent, nous avons choisi la notion de balance hydrophile-lipophile (ou méthode HLB, de l'anglais *Hydrophilic-Lipophilic Balance*) pour modifier la formulation. Par contre, dans ce chapitre, nous avons utilisé quatre tensioactifs non ioniques de la famille des esters de sorbitan : Span 80 (monooléate de sorbitane, HLB = 4,3), Span 20 (monolaurate de sorbitane, HLB = 8,6), Tween 85 (trioléate de sorbitane 20EO, HLB = 11) et Tween 80 (monooléate de sorbitane 20EO, HLB = 15). Les valeurs HLB choisies pour l'étude sont : 4,3, 5,6, 7,7, 8,6 et 10, et les fractions massiques de phase dispersée ($f_w$) : 0,90, 0,92, 0,94, 0,95 et 0,98. Les phases continue et dispersée sont respectivement constituées de dodécane et d'eau (sans ou avec 2 % p/p NaCl relativement à l'eau).

Nous avons en premier lieu déterminé la formulation optimale du système étudié en utilisant les deux méthodes décrites dans le chapitre II section II.3.1. D'une part, les mesures de conductivité électrolytique pour le système émulsifié eau salée/tensioactifs non ioniques/dodécane ont permis de déterminer une formulation optimale qui correspond à une valeur HLB égale à 10,5. D'autre part, pour $f_w$ = 0,92 et 0,95 et en utilisant la seconde méthode, nous avons aussi trouvé que la formulation optimale correspondait à une valeur HLB de 10,5. Néanmoins, pour la fraction la plus élevée ($f_w$ = 0,98), nous avons observé que la formulation optimale pouvait être identifiée à une valeur HLB légèrement inférieure, égale à 10,3. Cette influence de la fraction sur la formulation optimale a été déjà observée pour des systèmes émulsifiés avec des tensioactifs non ioniques éthoxylés. Celle-ci est due à une modification de la composition interfaciale en tensioactifs (*Marquez et al., 1995 ; Rondon-Gonzalez et al., 2006*). Compte tenu de l'ensemble des résultats précédents, nous avons choisi de fixer la valeur de HLB correspondant la formulation dite optimale à 10,5. Avec ces expériences, nous avons aussi confirmé que cette formulation optimale, correspondant à la partie horizontale de la ligne d'inversion (Figure V.I), n'est pas notablement affectée par l'ajout d'électrolytes.

Puis, nous avons étudié l'évolution du module élastique en fonction de la formulation et de la fraction massique de phase dispersée, pour différents temps de vieillissement compris entre 1 h et 16 jours. Nous avons observé que pour toutes les formulations et compositions étudiées, le module élastique diminuait rapidement en fonction du temps pendant les

quatre premiers jours suivant la préparation, puis demeurait constant. Cette diminution résulte de l'augmentation de la taille des gouttes lors du vieillissement de l'émulsion.

La formulation a deux effets notables sur le module élastique (G'). En premier lieu, pour les émulsions formulées à HLB = 10, nous avons relevé des valeurs de G' plus faibles par rapport aux autres formulations (HLB = 5,6 et 7,7). Ce comportement a été expliqué dans le chapitre précédent par la chute notable de la tension interfaciale eau/phase continue. Celle-ci est en fait une caractéristique généralement observée à l'approche de la formulation dite optimale (HLB = 10,5). A cette dernière formulation, le système présente certaines propriétés particulières comme une tension interfaciale très faible, une viscosité et une stabilité minimales (*Shah et Schechter, 1977 ; Salager et al., 1979 ; Salager et al., 1982*). En second lieu, pour les émulsions formulées à HLB = 7,7, nous avons remarqué que les valeurs de G' étaient plus élevées que pour les autres formulations (HLB = 5,6 et 10). Ce comportement est certainement lié à l'atteinte d'une taille moyenne des gouttes minimale à une certaine distance de la formulation optimale. Des travaux précédents ont montré que cela résultait de deux effets opposés à l'approche de la formulation optimale : une coalescence et une rupture des gouttes plus faciles. La rupture des gouttes est facilitée par une diminution de la tension interfaciale, tandis que la coalescence l'est par une diminution de la stabilité (*Tolosa et al., 2006*).

Nous avons aussi étudié l'influence de la présence de sel (2 % p/p NaCl relativement à l'eau) sur le module élastique (G'). Tout d'abord, nous avons constaté que l'influence de l'approche de la formulation dite optimale était équivalente à celle observée pour les émulsions préparées sans NaCl : à HLB = 10, les valeurs de G' sont plus faibles en comparaison avec les autres formulations. Ensuite, pour une fraction massique de phase dispersée égale à 0,98, nous avons observé que le module élastique augmentait d'un facteur de 1,5 à 2,6 par rapport aux valeurs des émulsions formulées sans NaCl. Un suivi rhéologique durant la première heure suivant la préparation de l'émulsion a révélé que les systèmes contenant du NaCl présentaient en fait des valeurs de G' du même ordre de grandeur que les systèmes formulés sans NaCl. Cette augmentation du module élastique n'est pas due à l'incorporation de sel, mais elle résulte du procédé d'émulsification et de la fraction de phase dispersée. L'ajout d'électrolyte permet par contre de stabiliser les émulsions, ce qui se traduit par un G' qui ne décroît pas au cours du temps.

Finalement, nous avons mis en évidence que, à une certaine distance de la formulation optimale, il existe une région de stabilité maximale. Ainsi, une émulsion très concentrée élaborée à HLB = 7,7 est plus stable qu'une autre préparée à HLB = 5,6. Les valeurs du module élastique des émulsions très concentrées peuvent donc être représentées sur une carte bidimensionnelle formulation-composition sur laquelle des zones des valeurs de G' faibles ou élevées peuvent être identifiées. Par exemple, nous pouvons observer sur cette carte la région particulière où le module élastique est influencé par la formulation à proximité de la ligne d'inversion, comme cela a été expliqué précédemment (Figure V.2a). Il est aussi possible d'ajouter cette propriété rhéologique sur un troisième axe et obtenir une représentation tridimensionnelle des effets observés (Figure V.2b).

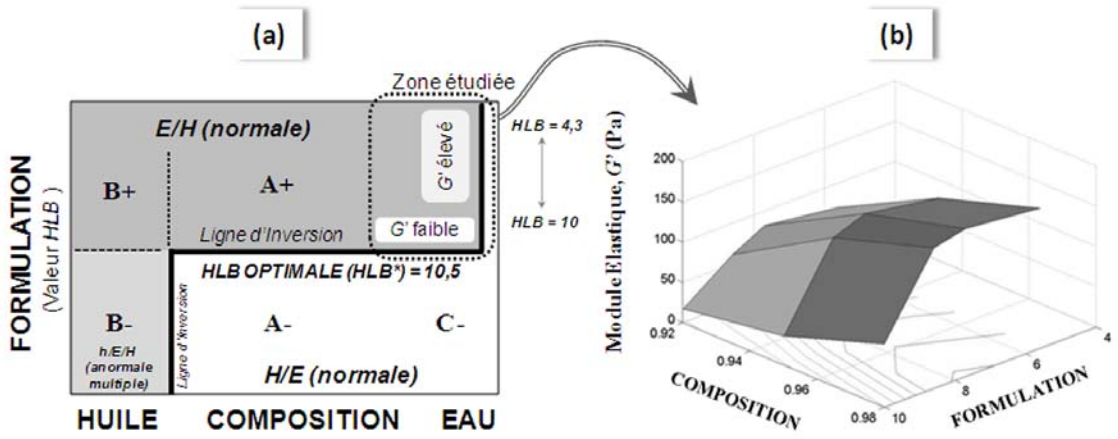


***Figure V.2 : Module élastique des émulsions gels E/H représenté dans une carte bidimensionnelle formulation-composition (48 h après la fin de la préparation)***

## *V.2. PUBLICATION*

*Journal of Colloids and Interface Science. 2010, x, xx.*

# Highly concentrated emulsions: 3. The effect of formulation on their rheological properties

Emilio Paruta-Tuarez,[†] Véronique Sadtler,*[,†] Philippe Marchal,[†] Lionel Choplin[†], Jean-Louis Salager[‡]

[†]*Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), ENSIC, Nancy-Université, 1 rue Grandville BP 20451, 54001 Nancy, France.*

[‡]*Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), Chemical Engineering School,*

*Universidad de Los Andes, Mérida, 5101 Venezuela.*

*Corresponding author. E-mail address: veronique.sadtler@ensic.inpl-nancy.fr, Tel: +33383175079

**Abstract**

The effects of the physicochemical formulation and dispersed phase weight fraction on rheological properties of highly concentrated water-in-oil emulsions are reported. As the surfactant concentration is kept constant, emulsion characteristics may be represented on a formulation-composition bidimensional map. The formulation variable is the *HLB* number of the nonionic surfactant or surfactant mixture which ranges from 4.3 to 10. Highly concentrated water-in-dodecane emulsions are prepared using a semi-batch process, with a dispersed phase weight fraction ranging from 0.90 to 0.98. Two major effects are observed in relation to the formulation influence: First, elastic modulus (*G*') remarkably decreases in the vicinity of optimum formulation whenever the affinity of the surfactant for the oil and water phases is exactly balanced (*HLB* = 10.5). Second, the elastic modulus value passes through a maximum, concomitant to a minimum drop size and a maximum stability, at some distance of the so-called optimum formulation (*HLB* = 7.7). All emulsions, prepared without NaCl, exhibit a rapid decrease of the elastic modulus (*G*') with time during the four days following preparation, then, *G*' remains constant. However, in presence of NaCl, no evolution of *G*' is observed.

**Keywords:** Highly concentrated emulsions; Optimum formulation; Elastic modulus; Formulation-Composition bidimensional map.

## 1. Introduction

Highly concentrated emulsions contain a volume fraction of dispersed phase larger than the volume fraction of 0.74, which corresponds to the most compact arrangement of uniform and undeformable spheres [1,2]. They can contain a very large amount of dispersed phase, e.g. 99 %, and have been also named high internal phase ratio emulsions (HIPRE) [1,3], biliquid foams [4], aphrons [5], hydrocarbon gels [6], or gel emulsions [7,8]. The continuous phase consists in thin liquid films which separate close-packed drops, mostly distorted as polyhedral cells.

In the last decade, the potential of highly concentrated emulsions in pharmaceuticals, cosmetics, food, explosives and other applications has been uncovered. Several studies have been dedicated to understand the relationships between the preparation processes and the formulation with the structure and properties of resulting emulsions. The relation between the dispersed phase volume fraction (φ), the polydispersity and droplet distortion has been reported; different modes of droplet packing were determined from theoretical models of mono, bi and tridisperse sphere packings [9,10]. The behavior of the elastic modulus ($G'$) and critical stress ($\tau_c$) based on the increase of volume fraction has been investigated; it was found that both the elastic modulus and the critical stress raise with an increase in the dispersed phase proportion [3,11,12]. The rheological behavior of highly concentrated water-in-fluorinated oil emulsions as a function of temperature has been reported. The measurements of elastic properties were proposed as a simple tool to follow the emulsion aging. Additionally, the elastic modulus and the average drop size were found to exhibit respectively a maximum and minimum with the temperature variation [13].

The effect of surfactant concentration was also examined; several studies showed that the continuous phase of the highly concentrated emulsions is formed of type S2 inverse (respectively S1 direct) micelles for W/O (respectively O/W) emulsions [8]. The behavior and stability of emulsions prepared with aliphatic and aromatic hydrocarbons using different surfactants have been studied. For nonionic surfactants, the formation of highly concentrated emulsions was not feasible with some studied aromatic oils, whereas with ionic surfactants, stable emulsions were achievable whatever the type of oil [14,15]. The influence of electrolyte on the properties and stability of highly concentrated water-in-oil emulsions formulated with different *HLB* surfactants was studied. For the system water/surfactant/paraffin, the best emulsion stability was found for a *HLB* value around 5. At this formulation, the average droplet size remains almost constant. It was also observed

that the rheological properties and stability of highly concentrated emulsions are significantly enhanced when an electrolyte (*e.g.*, 2.5 wt. % $MgSO_4$) is incorporated into the dispersed phase [16]. Coupled effects of formulation and process conditions on the rheological characteristics of highly concentrated emulsions have been examined: the temporal evolution of the sample shear elastic modulus (*G*') and droplet average radius (*R*) was measured using a steady light transport technique. The relation between *G*', *R* and dispersed phase volume fraction (φ) was found to differ from Princen's model and a model based on dominant van der Waals interactions was proposed [17].

In spite of the many reported studies on highly concentrated emulsions, their rheological properties have not been related yet to the physicochemical formulation and the water/oil content at constant total surfactant concentration. Such an approach would allow to typify the system state on a formulation-composition bidimensional map, in which the emulsion properties have been reported to follow a general phenomenology pattern [18,19]. This would characterize the highly concentrated emulsion phenomenology, just as for other regions which are segregated in the formulation -water/oil composition map according to the type and properties (interfacial tension, drop size, viscosity and stability) [20].

The line that separates the regions in which water-external and oil-external emulsions are formed as the result of the stirring of an equilibrated surfactant-oil-water system is denominated the "standard inversion line" (stair-shaped bold line in Figure 1). The three branches of the inversion line allow to divide the map in 6 regions: region A corresponds to a mid-range water-to-oil ratio, while the B and C regions are associated with low and high water content, respectively. The sign + or - that follows the letter indicating the regions, corresponds to the expression of the generalized formulation expressed through the hydrophilic-lipophilic deviation (*HLD*) [21,22], or another formulation variable such as the surfactant hydrophilic-lipophilic balance (*HLB*) number. It is positive (+) if the surfactant affinity for the oil phase dominates, and negative (-) for the opposite case.

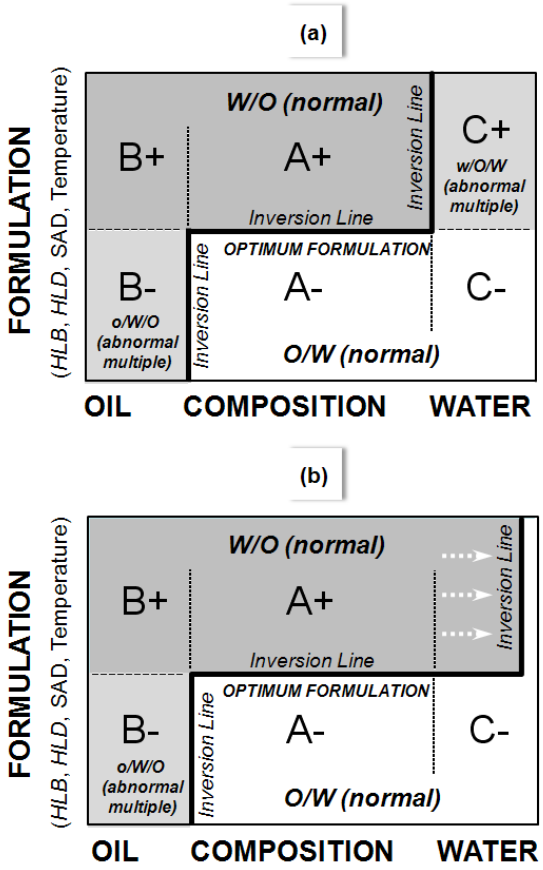


**Figure 1:** a) Regions of the formulation-composition bidimensional map. b) Shift of inversion line

Regions A+, B+, A- and C- are called “normal” regions because the emulsion type corresponds to the normal curvature requirement of the interface, according to Bancroft’s rule [23,24], Langmuir’s wedge theory [25] or Winsor’s interaction energy analysis [26,27] among other equivalent formulation effect associated concepts. Simple W/O or O/W emulsion morphologies are usually produced in these normal regions. Regions C+ and B- are called “abnormal” regions because the external phase is not the one expected from the formulation influence. In these regions, there is actually a conflict between the formulation and composition effects and, as a consequence, multiple o/W/O and w/O/W emulsion morphologies are spontaneously formed upon stirring. In this symbolism, the lower case letter indicates the most inner phase, that is, the droplets inside the drops.

*HLD* = 0 corresponds to the so-called “optimum” formulation at which the surfactant exhibits exactly the same affinity for the water and oil phases. At this formulation, many systems exhibit very distinctive properties such as three-phase behavior with a microemulsion middle phase in equilibrium with excess water and oil, ultralow interfacial

tension, high solubilization of water and oil in the microemulsion [28]. The label of "optimum formulation" comes from the fact that an ultralow interfacial tension was the property sought by the researchers involved in enhanced oil recovery methods [29]. The trespassing of any horizontal (respectively vertical) branch of the inversion line produces a so-called transitional (respectively catastrophic) inversion [30], with characteristics discussed elsewhere [31].

The central (horizontal) branch of the inversion line is always at the same location (*i.e.* at optimum formulation) and it separates the regions where the hydrophilic and hydrophobic tendencies dominate. But, it was recently found that at extreme water-oil ratio there is an influence of surfactant mixture fractionation on the optimum formulation line, which might be slanted [32]. The lateral (vertical) inversion branches have been found to shift toward the center or the sides of the map, depending on the emulsification protocol and other variables such as the phase viscosity or the surfactant concentration. [33,34].

The aim of the present work is to study the effect of the physicochemical formulation on the rheological properties of highly concentrated W/O emulsions prepared according to a semi-batch process (detailed later on) in which the lateral branch of the standard inversion line is shifted toward a higher water content as indicated by the arrows shown in Figure 1b, and thus resulting in an extension of the region A+. The total surfactant concentration is kept constant as in the formulation-composition bidimensional map. The formulation variable, represented in ordinate, is the Hydrophilic-Lipophilic Balance (*HLB*) number of surfactant or surfactant mixture, and the composition variable, represented in abscissa, is the dispersed phase weight fraction ($f_w$).

## 2. Materials and methods

### *2.1. Materials*

Water is deionized and milli-Q filtrated with a Millipore apparatus. Dodecane is obtained from Aldrich (Reagent Plus®, 99% Purum) and used as received. NaCl is supplied by Aldrich (98% Purum). Three nonionic surfactants are used as received: sorbitan monooleate (SPAN 80, *HLB* = 4.3), sorbitan monolaurate (SPAN 20, *HLB* = 8.6) and polyethoxylated (20EO) sorbitan trioleate (TWEEN 85, *HLB* = 11) supplied by Sigma and Fluka.

### *2.2. Determination of the optimum formulation*

To determine the optimum formulation of the studied system, two procedures are employed. First, the so-called unidimensional formulation scan technique is used [19,35]. Formulation scans are carried out at three (water) dispersed phase volume fractions (φ = 0.50, 0.75 and 0.90). The *HLB* number of surfactant or surfactant mixture is used as the formulation variable, and it is calculated according to a linear mixing rule on a weight basis. The total surfactant concentration is 4 g / 40 ml of total system volume. To increase the conductivity of the aqueous phase and allow the detection of the inversion point, 2 wt. % NaCl are incorporated in the water. All systems are left to equilibrate 24 h in a closed jar, and are then stirred with an Ultra-Turrax turbine blender (IKA T25 Basic / Dispersion Tool S25-NK-19G, Germany) rotating at 8000 rpm during 30 s. The electrolytic conductivity (κ) of emulsions is measured with a CDM210 Conductimeter and a CDC749 platinized platinum cell, both provided by Radiometer Analytical. Since the 2 wt. % NaCl brine conductivity is 26.3 mS/cm, while the dodecane conductivity is 0.01 µS/cm, the emulsion type is readily determined as O/W (respectively W/O), whenever the conductivity is higher (respectively lower) than 1 mS/cm, which is taken as the cut-off value.

Highly concentrated emulsions are prepared using a semi-batch process detailed next. Three dispersed phase weight fractions ($f_w$ = 0.92, 0.95 and 0.98) are studied, which cover the right part of the map where the highly concentrated W/O emulsions are prepared. The *HLB* range to be tested to determine the so-called optimum formulation is selected from 10 to 11. Emulsions are prepared with and without the electrolyte presence (2 wt. % NaCl), and stocked at 27 °C for visual observation during 24 h after their preparation. In the case of NaCl presence, electrolytic conductivity measurements are carried out just after the emulsification.

### *2.3. Preparation of the highly concentrated emulsions*

100 g of highly concentrated water-in-oil emulsions are prepared using a semi-batch process [17]. First, the surfactant (mixture) is incorporated into the oil phase and the agitation turbine is positioned at the free surface. Then, the aqueous phase (eventually containing 2 wt. % NaCl) is added at a flow rate ($Q_w$) of 15 g/min under an agitation speed of 500 rpm. Finally, the emulsion is homogenized during 10 min at the same agitation speed. The emulsification vessel is a jacketed cylindrical glass tank (70 mm diameter) with 600 ml of capacity. The temperature of the system is controlled at 27 ºC ± 1 ºC by circulating a liquid from a Polystat 12HT thermostatic bath (Bioblock Scientific) through

the jacket of the vessel. The agitation system used to prepare the highly concentrated emulsions is a Turbo Test 33/750 P (Rayneri Groupe VMI) equipped with a 45º pitched-blade turbine of 50 mm diameter. A speed controller ensures a constant stirring rate, independent on the evolution of the emulsion viscosity. Five (water) dispersed phase weight fractions are studied: $f_w$ = 0.90, 0.92, 0.94, 0.95 and 0.98. The studied formulations in term of *HLB* number are: 4.3, 5.6, 7.7, 8.6 and 10. The surfactant concentration is maintained constant and equal to 1 wt. %, relatively to the emulsion.

*2.4. Rheological characterization*

The rheological properties of highly concentrated emulsions are determined with a stress-controlled AR 2000 rheometer (TA Instruments). A plate / plate geometry device with a 40 mm diameter (aluminum coated) and a 1.5 mm gap is used. Low shear oscillatory measurements are carried out 1 hour after the end of the emulsion preparation. Frequency sweeps are carried out at a stress within the linear viscoelastic region in the range 0.01-100 rad/s. Time sweeps are realized at a stress within the linear viscoelastic region over a time range of 0-3600 s, where t = 0 corresponds to the termination of the emulsification protocol. Stress sweeps are made at a frequency of 10 rad/s over a stress range of 0.008-600 Pa, for different aging time of the emulsion over the range 1-384 h.

*2.5. Interfacial tension*

The interfacial tension is determined with a spinning drop tensiometer Model 300, from University of Texas, modified to control the sample temperature.

*2.6. Average drop size*

The average drop size values are determined using the analysis of incoherent polarized steady light transport (AIPSLT) and the geometrical model proposed in the previous papers [36,37].

## 3. Results and discussion

*3.1. Optimum formulation*

Figure 2 shows the variation of the electrolytic conductivity of the emulsions prepared from pre-equilibrated water/surfactant/dodecane systems along the so-called unidimensional formulation scan previously described. For the three dispersed phase volume fractions (φ = 0.50, 0.75 and 0.90), the formulation was scanned stepwise changing

the *HLB* number from 10 to 11 with 0.2 unit increments. The conductivity variation indicates that the change from a low conductivity (W/O) emulsion to a (O/W) high conductivity one approximately takes place at a surfactant mixture *HLB* number equal to 10.5. This value thus corresponds to the horizontal branch of the inversion line on a formulation-composition bidimensional map, *i.e.* the optimum formulation of studied system where the affinity of the surfactant is exactly balanced for the two phases [28-30]. For φ beyond 0.90, it was not possible to use this technique because the electrolytic conductivity is always high in the mS/cm range. This indicates that the emulsion morphology corresponds to the C+ region of the formulation-composition bidimensional map, with an aqueous external phase (see Figure 1a).

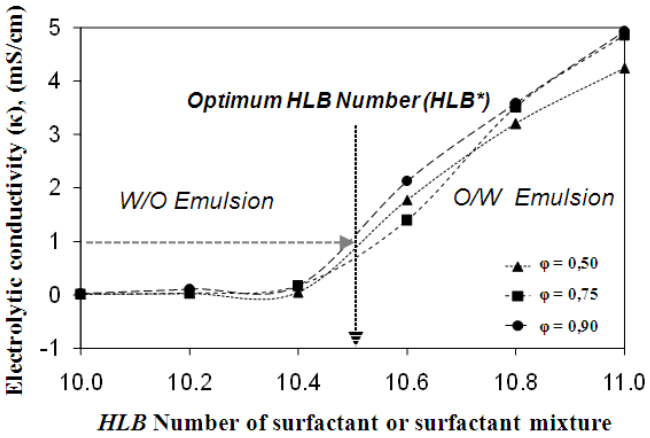


**Figure 2:** Electrolytic conductivity measurements as a function of the *HLB* number

To determine the optimum formulation in the case of a dispersed phase weight fractions ranging from 0.90 to 0.98, a second procedure is used. Highly concentrated emulsions are prepared using the semi-batch process that shifts the vertical branch of this inversion line toward the high water content side (Figure 1b). Figure 3 shows pictures of the emulsions 24 h after their preparation, for the three dispersed phase weight fractions ($f_w$ = 0.92, 0.95 and 0.98) and three formulation cases (*HLB* = 10.3, 10.5 and 10.8). For emulsions prepared with NaCl, the electrolytic conductivity (κ) value at the end of the emulsion preparation is indicated. For emulsions prepared at $f_w$ = 0.92 and 0.95, it is seen that the optimum formulation may be located at around *HLB* = 10.5 by the electrolytic conductivity change. Visual observation indicates that the emulsions formulated at *HLB* = 10.5 present a quick phase separation (Figure 3a, b, e), a hint that confirms it matches the optimum formulation [28-30]. It is well-known that the electrolyte addition does not essentially alter the

physicochemical formulation of nonionic surfactant-oil-water systems. That is why, for emulsions prepared without and with NaCl, the optimum formulation can be considered equal to *HLB* = 10.5.

At $f_w$ = 0.98, for the three formulations (*HLB* = 10.3, 10.5 and 10.8), the emulsions exhibit a phase separation immediately after the preparation. From these observations, it may be said that the optimum formulation is around *HLB* = 10.3 and that the horizontal branch of inversion line is slightly slanted. As mentioned before in the introduction, this behavior has been already observed at extreme water-oil ratio, where an interfacial composition change of the surfactant mixture induces this slanting, particularly with ethoxylated nonionic surfactants [32,38]. However, it may be said that in the present case, the optimum formulation is well defined at *HLB* = 10.5 (Figure 2,3). Accordingly, this value may be taken as optimum. It is worth remarking that, for emulsions formulated at *HLB* = 10, no phase separation was observed during several days. Consequently, a *HLB* = 10 limit was chosen as the highest value of the *HLB* range for the study of highly concentrated water-in-oil emulsions.

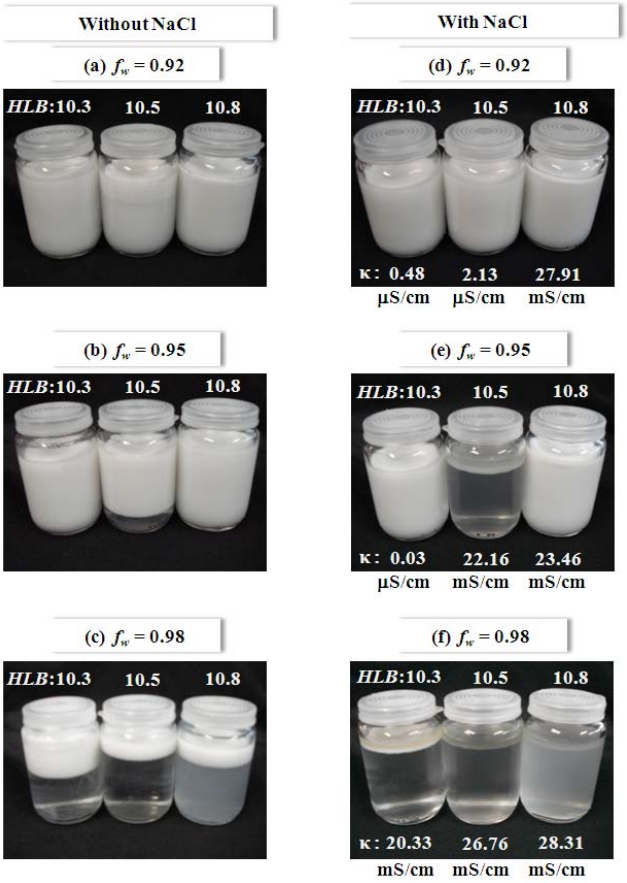


**Figure 3:** Photographs of highly concentrated emulsions prepared using the semi-batch process

*3.2. Elastic and viscous moduli as a function of the deformation*

In order to determine the linear viscoelastic region of the prepared emulsions, the oscillating stress sweeps (τ) were carried out for the most extreme values of the studied formulation and dispersed phase weight fraction ranges, *i.e. HLB* = 4.3 and 10, and $f_w$ = 0.90 and 0.98. These measurements are used to determine where the rheological properties are independent of the applied stress and to identify the critical rheological properties. Figure 4 shows the general variations of the elastic modulus (*G*') and viscous modulus (*G*") as a function of the deformation. The observed tendency for the elastic modulus *G*' is first a plateau (constant value) over some deformation range, followed by a steady decrease after a break point. As far as the viscous modulus *(G")* is concerned, it is observed that it first exhibits a plateau in the so-called linear viscoelastic region (Figure 4a). Then, *G*" increases in the so-called quasi-elastic region before passing through a maximum (Payne Effect) [39] to finally decrease in the plastic or viscous region (Figure 4a). The maximum in *G*" approximately corresponds to the break point in the elastic modulus, at the critical deformation ($\gamma_c$).

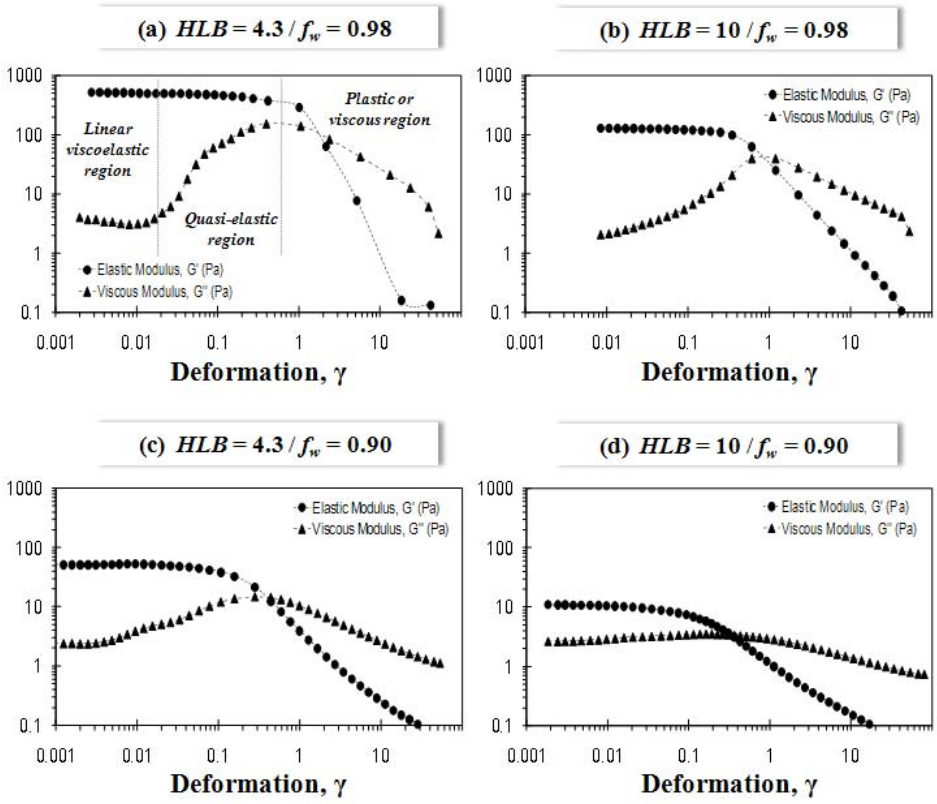


**Figure 4:** Elastic and viscous moduli as a function of the deformation

From graphs shown in Figure 4 it may be noticed that the elastic modulus values in the non-dependent deformation region (plateau) is influenced by the formulation and the dispersed phase weight fraction, particularly for the most extreme *HLB* numbers and $f_w$, as will be discussed later. It is worth remarking that for the emulsion of *HLB* = 10 and $f_w$ = 0.90 (see Figure 4d), the observed behavior is slightly different from the other systems. The elastic and viscous moduli have very similar values. The break point in the elastic modulus values is not well defined and the maximum in the viscous modulus has essentially vanished. This may be related to the vicinity of optimum formulation, which is located at *HLB* = 10.5. In effect, it is well-known that at optimum formulation, the properties of surfactant-oil-water systems are quite particular: additionally to the ultralow interfacial tension, the viscosity and stability of the emulsion both exhibit a minimum [29,40]. This may clearly explain the particular behavior of emulsions in term of viscoelasticity, *i.e.* its resistance to deformation and to flow in such circumstances is much lower than expected for a regular emulsion [41].

This particular behavior may be also explained using the proposed models in the literature for the behavior of the elastic modulus (*G'*) as a function of the interfacial tension (σ), the droplet average radius (*R*) and the dispersed phase volume fraction (φ) [17,42]. In all models, the elastic modulus is directly proportional to the interfacial tension and dispersed phase volume fraction. Table 1 shows the interfacial tension values as a function of the *HLB* number of surfactant or surfactant mixture. It can be observed that the interfacial tension of the studied system decreases when the optimum formulation is approached, as expected. Therefore, for the emulsion of *HLB* = 10 and $f_w$ = 0.90, *G'* decreases with the interfacial tension.

**Table 1:** Interfacial tensions as a function of the *HLB* number of surfactant or surfactant mixture

| ***HLB*** | **σ (mN/m)** |
|---|---|
| 5.6 | 5.7 |
| 7.7 | 4.8 |
| 8.6 | 3.6 |
| 10 | 1.6 |

However, the vicinity effect of optimum formulation is not observed for the emulsion of *HLB* = 10 at $f_w$ = 0.98 (see Figure 4b). That may be due to the influence of the dispersed

phase fraction on the rheological properties of highly concentrated emulsions. Elastic modulus increases notably as a function of the dispersed phase fraction, particularly at high fractions [17].

*3.3. Elastic and viscous moduli as a function of the frequency*

Frequency sweeps were carried out in the linear viscoelastic region and for the most extreme values of studied *HLB* and dispersed phase weight fraction, as realized for the stress sweeps. It may be remarked that the elastic modulus of the prepared emulsions is essentially independent of the frequency (ω), which is a characteristic behavior of concentrated dispersions and gels [43]. The experimental data in Figure 5 show that, whatever the formulation and the dispersed phase weight fraction, the elastic modulus is higher that the viscous modulus, which indicates that the elastic response of the system is stronger. This means that the viscous modulus values might be negligible, and the rheological behavior can be characterized and interpreted essentially from the elastic modulus values. For the emulsions near at optimum formulation, *i.e.* *HLB* = 10 and $f_w$ = 0.90 and 0.98, the same behavior it is observed as for the stress sweeps and for the same reasons.

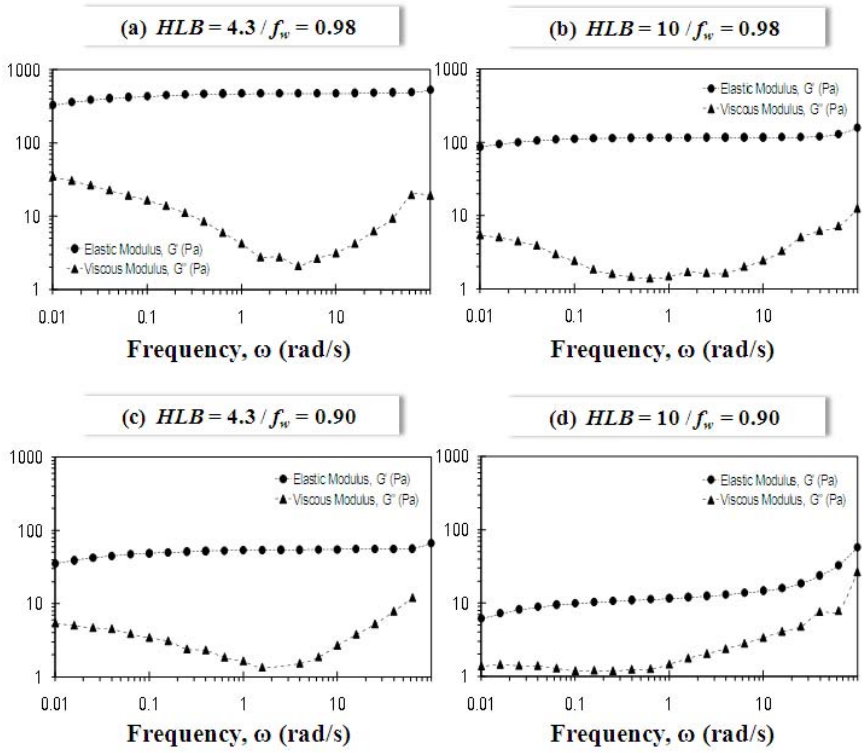


**Figure 5:** Elastic and viscous moduli as a function of the frequency

*3.4. Elastic modulus as a function of the aging time*

Figure 6 shows the evolution of the elastic modulus (*G'*) as a function of the formulation (*HLB*) and dispersed phase weight fraction ($f_w$), at different aging times from 1 h up to 16 days. First of all, it is seen that *G'* increases with the internal phase content $f_w$ for all formulations, as reported in the literature [3,11-13]. This behavior is observed even in the vicinity of optimum formulation, where the systems exhibit some distinct properties. The second key feature is the dramatic effect of the aging time on *G'*, *i.e.*, the considerable loss of the elastic modulus exhibited for all cases as aging takes place. The general trend is a rapid decline of the elastic modulus with aging, with an asymptotical value attained after about 4 days. For the emulsions with *HLB* far from the optimum formulation, *i.e. HLB* = 5.6 and 7.7, the elastic modulus decreases 2 to 5 times with respect to its initial value in the studied aging time (16 days). On the other hand, close to optimum formulation (*HLB* = 10) the elastic modulus is found to stay essentially constant, at a much lower value, as discussed before.

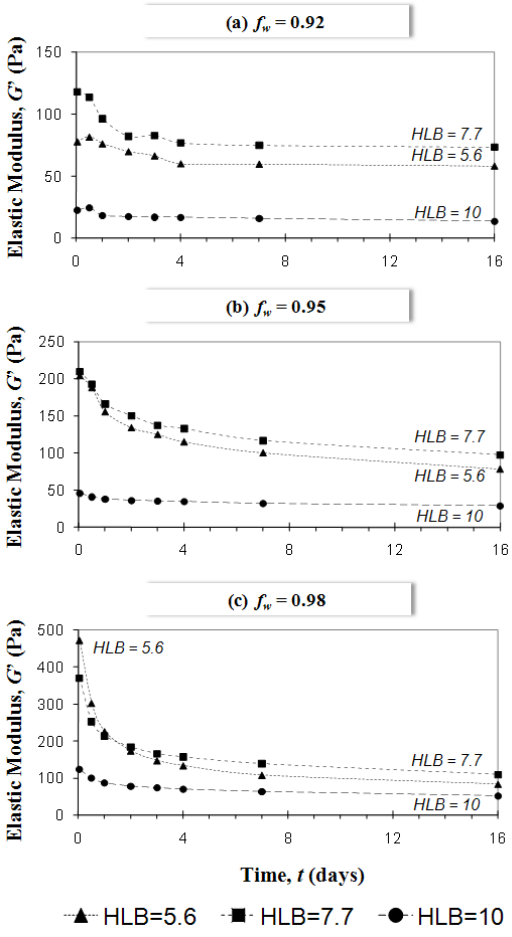


**Figure 6:** Evolution of the elastic modulus with time as a function of the formulation and the dispersed phase fraction

In the range of $f_w$ studied, emulsions prepared at *HLB* = 7.7 present *G*' values higher than those at other formulations. It is well known that *G*' increases when emulsion drop size decreases. Hence, for all our emulsions at *HLB* = 7.7, the maximum elastic modulus can be matched to the occurrence of a minimum drop size at some distance from optimum formulation [44] (see Figure 7a). This last effect has been showed to be the result of two opposite influences when the optimum formulation is approached, *e.g.*, both an easier coalescence and an easier breakup. Figure 7b shows the average drop size (*R*) for three dispersed phase weight fraction ($f_w$ = 0.92, 0.95 and 0.98) and three formulations (*HLB* = 5.6, 7.7 and 10) 1 h after the end of the emulsion preparation. For all fractions, it is seen that the *R* values decrease from *HLB* = 5.6 to *HLB* = 7.7, and then remains constant. On the one hand, it has been reported in a previous study [44] that when the average drop size is lower, the minimum drop size is less pronounced and it is more difficult to observe it clearly. On the other hand, from visual observations, we can notice that due to an increase of the coalescence, the average drop size should increases when the optimum formulation is approached (see Figure 3). So, this minimum average drop size at some distance from optimum formulation may explain the particular behavior observed of elastic modulus values.

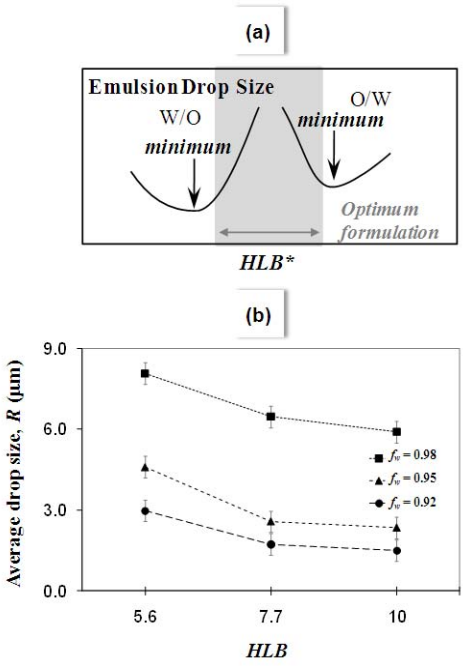


**Figure 7:** a) Minimum average drop size observed at some distance from optimum formulation, adapted from reference [44]. b) Average drop size as a function of the formulation and the dispersed phase fraction after the end of the emulsion preparation process

This behavior was already evidenced by Salager *et al.* in a heavy crude oil/nonionic surfactant/water system prepared at a dispersed phase volume fraction (φ) of 0.70 and the formulation variable was the temperature. [45] Due to the dehydration of the polyethylene oxide chain, the nonionic surfactant becomes less hydrophilic as the temperature increases. With a change in temperature the average drop size was found to undergo through a minimum at some distance from optimum formulation, where the breakup of droplets is favored by a decrease in the interfacial tension, whereas the stability is still high enough for the drops not to coalesce instantly.

For highly concentrated water-in-fluorinated oil emulsions prepared at a dispersed phase volume fraction (φ) of 0.94, Langenfeld *et al.* have observed that the elastic modulus and emulsion drop radius undergo a maximum and minimum, respectively, at the same temperature (35 °C). The authors have explained this behavior by the variation of emulsification ratio (τ) with the temperature. This parameter is directly linked to the average radius of water droplets (*R*), and is defined as the ratio of the experimental elastic modulus and the theoretical elastic modulus ($G'_{max}$) determined using the model proposed by Princen and Kiss [13]. Nevertheless, this maximum elastic modulus can be better related to the attainment of a minimum emulsion drop radius due to the best compromise between low interfacial tension and coalescence rate when the optimum formulation is approached. Moreover, in their study, Langenfeld *et al.* have shown a decrease of the interfacial tension with temperature, *i.e.* when the system becomes more hydrophilic or the optimum formulation is approached. Furthermore, Allouche *et al.* have shown that a maximum viscosity is certainly associated to the attainment of a minimum drop size at some distance of the optimum formulation. This behavior is due to the best compromise between a high enough stability and a low interfacial tension, as previously discussed [46].

### *3.5. Influence of NaCl addition on elastic modulus*

In order to determine the influence of NaCl on the elastic modulus of highly concentrated emulsions, 2 wt. % NaCl were incorporated in the aqueous phase. Figure 8 presents the elastic modulus values, for emulsions prepared without and with NaCl, as a function of the formulation (*HLB*) and dispersed phase weight fraction ($f_w$). First, for emulsions prepared with NaCl, the influence of the formulation on elastic modulus is seen to be the qualitatively the same as for emulsions prepared without NaCl. For the emulsions with *HLB* in the vicinity of optimum formulation, *i.e.* *HLB* = 10, *G*' values are smaller in comparison with other formulations. Second, for emulsions at $f_w$ = 0.98, there is a notable

effect of NaCl presence on *G'* values. For all formulations studied, the elastic modulus is found to increase by a factor between 1.5 and 2.6 with respect to values without NaCl. Furthermore, the NaCl produces a stabilizing effect on elastic modulus values, as may be observed in Figure 9.

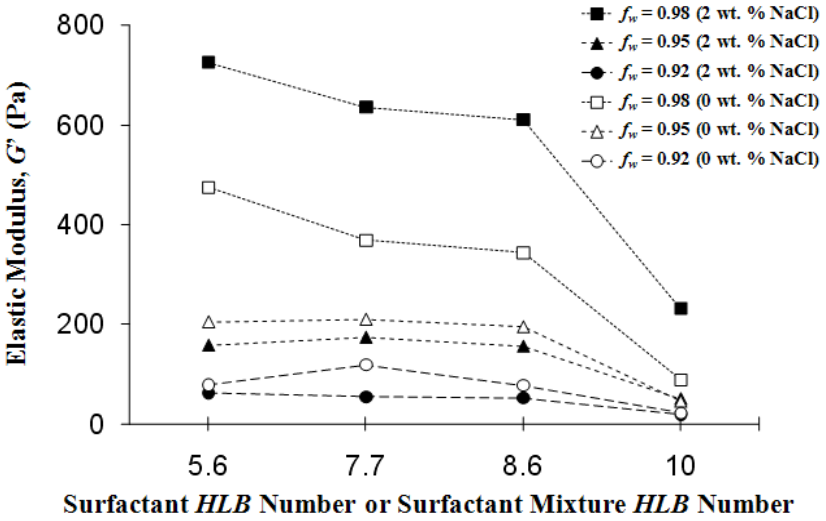


**Figure 8:** Elastic modulus as a function of surfactant *HLB* number or surfactant mixture *HLB* number and NaCl presence

Figures 9 shows the evolution of the elastic modulus (*G'*) as a function of the formulation (*HLB*) and dispersed phase weight fraction ($f_w$), at different aging times. In Figure 9a, it may be seen that for all formulations, *G'* values remain constant when 2 wt. % NaCl are incorporated to the aqueous phase, while there is a rapid decrease of *G'* in the absence of NaCl, as seen in Figure 9b. However, if the evolution of elastic modulus is monitored during the first hour after the end of emulsion preparation, it is noticed that, at $f_w$ = 0.98, emulsions without NaCl exhibit *G'* values of the same order of emulsions with NaCl (see Figure 9c). So, the *G'* values are not increased by the addition of 2 wt. % NaCl, but it is the emulsification process and the fraction of dispersed phase that lead to higher *G'* values, which are stabilized in the NaCl presence.

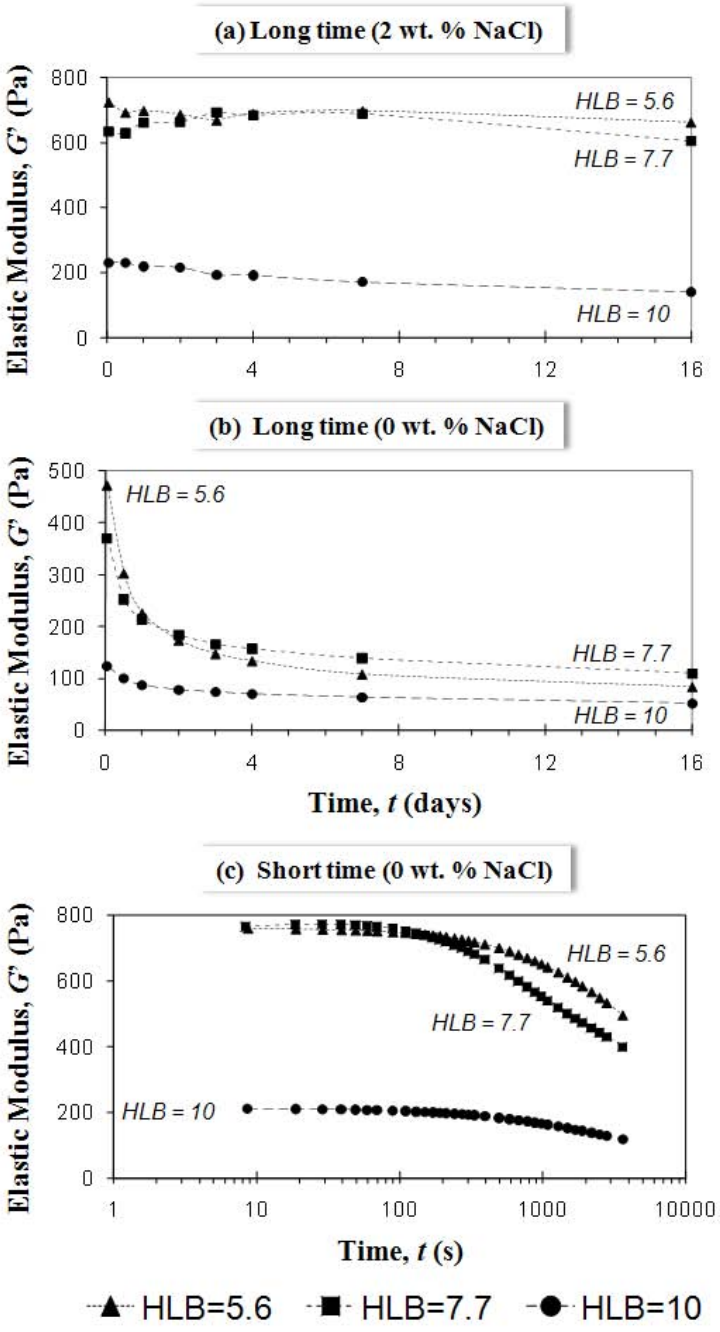


**Figure 9:** Elastic modulus evolution as a function of the formulation for $f_w$ = 0.98. a) Long time evolution with 2 wt. % NaCl. b) Long time evolution without NaCl. c) Short-time evolution without NaCl

Finally, the two emulsions with *HLB* far from the optimum formulation, *i.e. HLB* = 5.6 and 7.7 are compared. These emulsions were stocked at 27 °C. From visual observations, it is seen (see Figure 10) that the emulsion prepared at *HLB* = 7.7 is more stable than the other one prepared at *HLB* = 5.6. This particular behavior can be certainly related to the occurrence of a maximum stability at some distance from optimum formulation, as has

been reported by Boyd *et al*. in 1972. They found a region of minimal rate of coalescence on either side of the optimum *HLB* value [47]. Moreover, it has been shown that the maximum for the most stable water-in-oil emulsion is much broader than for the most stable oil-in-water emulsion [48].




**Figure 10:** Highly concentrated emulsions prepared with 2 wt. % NaCl and $f_w$ = 0.95. a) *HLB* = 5.6 (less stable) b) *HLB* = 7.7 (more stable)

## 4. Conclusions

Both the formulation and dispersed phase fraction influence the rheological properties of highly concentrated emulsions. As expected from its impact on the emulsion structure, the dispersed phase fraction induces the major effect on the rheological properties. However, two significant effects are produced by a change in formulation. First, the elastic modulus (*G'*) remarkably decreases in the vicinity of the so-called optimum formulation (*HLB* = 10.5). Our experimental results validate that this formulation is not noticeably influenced by the addition of 2 wt. % NaCl. So, it is possible to formulate highly concentrated emulsions with a particular low viscosity, property with a potential application in cosmetics and food. Second, the elastic modulus value passes through a maximum, matching a minimum average drop size (between *HLB* = 7.7 and *HLB* = 10) and a maximum stability, at some distance of the so-called optimum formulation. Hence, a highly concentrated emulsion prepared at *HLB* = 7.7 is more stable than another one prepared at *HLB* = 5.6. This behavior represents an advance in the understanding of the stability of highly concentrated emulsions, with a particular incidence in applications as drug delivery, where is necessary to have highly stable systems.

**5. Acknowledgements**

The authors would like to thank the Venezuelan Ministry of Science and Technology for financial help through a FUNDAYACUCHO scholarship for E.A.P.T and the Postgraduate Cooperation Program PCP between FONACIT-Venezuela and MRE-France. M.J. Stébé, Laboratoire de Physico-Chimie des Colloïdes at Université Henri Poincaré (Nancy), is acknowledged for making available the tensiometer.

**6. References**

[1] H.M. Princen, J. Colloid Interface Sci. 71 (1979) 55-66.

[2] K.J. Lissant, J. Colloid Interface Sci. 22 (1966) 462-468.

[3] R. Pal, Colloid Polym Sci. 277 (1999) 583-588.

[4] F. Sebba, J. Colloid Interface Sci. 40 (1972) 468-474.

[5] F. Sebba, Foams and Biliquid Foams: Aphrons, Wiley, New York, 1987.

[6] G. Ebert, G. Platz, H. Rehage, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Für Physikalische Chemie 92 (1988) 1158-1164.

[7] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, C. Solans, Langmuir 12 (1996) 2136-2140.

[8] J. Ravey, M. Stébé, S. Sauvage, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 91 (1994) 237-257.

[9] A. Das, P. Ghosh, Langmuir 6 (1990) 1668-1675.

[10] N. Jager-Lézer, J. Tranchant, V. Alard, C. Vu, P. Tchoreloff, J. Grossiord, Rheol. Acta 37 (1998) 129-138.

[11] R. Pons, P. Erra, C. Solans, J. Ravey, M. Stébé, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12320-12324.

[12] P. Taylor, Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 1061-1071.

[13] A. Langenfeld, V. Schmitt, M. Stébé, J. Colloid Interface Sci. 218 (1999) 522-528.

[14] H. Chen, E. Ruckenstein, J. Colloid Interface Sci. 145 (1991) 260-269.

[15] H. Kunieda, N. Yano, C. Solans, Colloids Surf. 36 (1989) 313-322.

[16] M.P. Aronson, M.F. Petko, J. Colloid Interface Sci. 159 (1993) 134-149.

[17] J. Mougel, O. Alvarez, C. Baravian, F. Caton, P. Marchal, M. Stébé, L. Choplin, Rheol. Acta 45 (2006) 555-560.

[18] P. Jarry, M. Minana-Perez, J. Salager, in: K. Mittal, P. Bothorel (Eds.), Plenum Press, 1987, pp. 1689-1696.

[19] J.L. Salager, in: F. Nieulloud, G. Marti-Mestres (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 2000, pp. 73-125.

[20] J. Salager, M. Minana-Perez, M. Perez-Sanchez, M. Ramirez-Gouveia, C. Rojas, J. Dispersion Sci. Technol. 4 (1983) 313-329.

[21] J. Salager, N. Marquez, A. Graciaa, J. Lachaise, Langmuir 16 (2000) 5534-5539.

[22] J.L. Salager, R. Anton, J. Andérez, J. Aubry, Techniques de l'ingénieur J2157 (2001) 1-20.

[23] W. Bancroft, J. Phys. Chem. 17 (1913) 501-519.

[24] W.D. Bancroft, J. Phys. Chem. 19 (1915) 275-309.

[25] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 1848-1906.

[26] P. Winsor, Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 376-398.

[27] P. Winsor, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Butterworths, London, 1954.

[28] D. Shah, R.S. Schechter, Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding, Academic Press, New York, 1977.

[29] J.L. Salager, J.C. Morgan, R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, Soc. Petrol. Eng. J. 19 (1979) 107-115.

[30] J. Salager, in: P. Becher (Ed.), Encyclopedia of Emulsion Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1988, pp. 79-134.

[31] J. Salager, L. Marquez, A.A. Pena, M. Rondon, F. Silva, E. Tyrode, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 2665-2676.

[32] M. Rondón-González, V. Sadtler, L. Choplin, J. Salager, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 288 (2006) 151-157.

[33] F. Silva, A. Peña, M. Miñana-Pérez, J.L. Salager, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 132 (1998) 221-227.

[34] A. Peña, J. Salager, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 181 (2001) 319-323.

[35] J.L. Salager, R. Anton, in: P. Kumar, K.L. Mittal, Handbook of Mircroemulsion Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1999, pp. 247-280.

[36] E. Paruta-Tuarez, H. Fersadou, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, C. Baravian, C. Castel, J. Colloid Interface Sci. (2009). Submitted.

[37] E. Paruta-Tuarez, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, C. Baravian, J. Colloid Interface Sci. (2009). Submitted.

[38] N. Marquez, R. Anton, A. Graciaa, J. Lachaise, J. Salager, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 100 (1995) 225-231.

[39] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 6 (1962) 57-63.

[40] J. Salager, I. Loaiza-Maldonado, M. Minana-Perez, F. Silva, J. Dispersion Sci. Technol. 3 (1982) 279-292.

[41] J. Salager, M. Minana-Perez, J. Anderez, J. Grosso, C. Rojas, J. Dispersion Sci. Technol. 4 (1983) 161-173.

[42] H.M. Princen, A.D. Kiss, J. Colloid Interface Sci. 112 (1986) 427-437.

[43] Barnes, Howard A., A Handbook of Elementary Rheology, Cambrian Printers, Aberystwyth, 2000.

[44] L. Tolosa, A. Forgiarini, P. Moreno, J. Salager, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3810-3814.

[45] J. Salager, M. Perez-Sanchez, Y. Garcia, Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 81-84.

[46] J. Allouche, E. Tyrode, V. Sadtler, L. Choplin, J. Salager, Langmuir 20 (2004) 2134-2140.

[47] J. Boyd, C. Parkinson, P. Sherman, J. Colloid Interface Sci. 41 (1972) 359-370.

[48] M. Bourrel, A. Graciaa, R. Schechter, W. Wade, J. Colloid Interface Sci. 72 (1979) 161-163.

# *CONCLUSION ET PERSPECTIVES*

*« Ce qui est important, c'est l'intensité d'amour que vous mettez dans le plus petit geste »*

*(Mère Teresa)*

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de la formulation physico-chimique sur le comportement rhéologique des émulsions très concentrées. Pour cela, nous avons appliqué une démarche originale consistant à positionner les propriétés rhéologiques de ces émulions sur une carte bidimensionnelle formulation-composition, et à étudier en particulier l'influence de la formulation dite optimale. Comme les émulsions sont de type inverse eau dans huile, nous travaillons dans la partie supérieure de ces cartes.

Les caractéristiques rhéologiques des émulsions concentrées, au travers de la mesure du module élastique (G'), sont reliées à la taille moyenne des gouttes (R), à la tension interfaciale ($\sigma$) et à la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$), et sont décrites par différents modèles. Afin de vérifier l'adéquation des modèles avec nos émulsions, il nous fallait avoir accès à la taille moyenne des gouttes. Les techniques classiquement utilisées impliquent une dilution élevée de l'émulsion, ce qui peut entraîner une modification de la granulométrie de la dispersion.

C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons décidé de caractériser les émulsions concentrées par analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée et de vérifier la validité de cette technique pour nos systèmes. Pour ce faire, nous avons dû préparer des émulsions très concentrées huile dans eau pour pouvoir utiliser comme tensioactif un polymère amphiphile, un copolymère à blocs de polyéthylène et propylène glycol connu pour préparer des émulsions directes stables à la dilution. Les différentes émulsions très concentrées ont subi des dilutions progressives, passant ainsi de fractions de phase dispersée de 0,97 à 0,85. Elles ont été observées en microscopie optique et mesurées par diffraction laser après dilution complète. L'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée a été réalisé pour chacune des émulsions et a conduit à des valeurs expérimentales de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, bien plus faibles que les valeurs mesurées par diffraction laser (et confortées par microscopie) de quelques micromètres. De plus, ces valeurs diminuent lorsque $\varphi$ augmente.

Nous avons montré que h correspondait en fait à la distance entre les gouttes des émulsions et nous avons établi un modèle géométrique pour relier l'épaisseur moyenne du film interfacial (h), à la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$) et à la taille moyenne des gouttes (R). Pour les différentes émulsions préparées en faisant varier la fraction volumique

de phase dispersée initiale, le type d'huile ou le procédé d'émulsification, nous avons pu mettre en avant un facteur géométrique moyen ($f_g$), égal à 2.898 correspondant a un empilement de forme polyédrique de type octaèdre tronqué, et ainsi valider la technique d'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée pour déterminer la taille moyenne des gouttes des émulsions concentrées.

Pour pouvoir par la suite étudier les modèles de comportement rhéologique, nous avons préparé et caractérisé des émulsions très concentrées eau dans huile, à différentes fractions volumiques de phase dispersée (de 0,89 à 0,97) et à différentes formulations, en prenant comme variable la valeur HLB du tensioactif ou du mélange de tensioactifs ($5{,}6 \leq HLB \leq 10$). Les mesures de h ont montré qu'il existait une valeur minimale de l'épaisseur moyenne du film de phase continue, que nous avons dénommée $h_c$, qui était atteinte pour des fractions $\varphi$ différentes en fonction de la formulation. De plus, en donnant accès à la taille moyenne de gouttes, les mesures de h nous ont permis d'observer une augmentation de R avec la fraction $\varphi$ en particulier entre 0,93 et 0,97, ceci à l'inverse d'une tendance générale décrite. Mais nous avons pu justement expliquer ce comportement inhabituel par l'existence de l'épaisseur moyenne du film critique ($h_c$) qui induit un accroissement de la taille moyenne des gouttes avec la fraction de phase dispersée.

Ensuite, nous avons testé avec nos données expérimentales, les modèles proposés par Princen et Kiss (*1986*), Mougel et al. (*2006*) et Masalova et Malkin (*2007*) reliant le module élastique (G') d'une émulsion très concentrée avec la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale ($\sigma$) et la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$). Parmi ces trois modèles, nous avons montré que les modèles proposés par Princen et Kiss (*1986*) et Masalova et Malkin (*2007*) ne permettent pas de modéliser le comportement rhéologique des émulsions très concentrées, même si leurs paramètres sont ajustés. Ceci est clairement lié au fait que ces deux modèles ne prennent pas en compte la divergence du modulé élastique quand la fraction est proche de l'unité, ce qui ne les rend pas applicables pour des fractions élevées. A l'inverse, le modèle proposé par Mougel et al. tient compte de cette divergence. Nous en avons proposé une expression légèrement modifiée qui présente un seul paramètre ajustable et une fraction volumique critique de phase dispersée ($\varphi_c$). Cette dernière est une fraction critique au-delà de laquelle il devient impossible de préparer des émulsions très

concentrées. Elle est liée à la divergence du module élastique et peut être déterminée expérimentalement pour chaque système par préparation des émulsions très concentrées avec des fractions de phase dispersée proches de l'unité.

En vue de ces derniers résultats, nous avons utilisé les cartes bidimensionnelles formulation-composition et analysé comment les propriétés rhéologiques des émulsions très concentrées étaient affectées par des changements de formulation. Nous avons en premier lieu déterminé précisément par deux méthodes que la formulation dite optimale du système étudié était égale à une valeur HLB de 10,5. Nous avons aussi confirmé que celle-ci n'était pas notablement affectée par l'ajout d'électrolytes.

Nous avons observé deux effets nets liés à cette formulation dite optimale. D'une part, les émulsions très concentrées préparées à HLB = 10 présentent des valeurs de G' nettement plus faibles relativement aux autres formulations. Ceci s'explique par l'abaissement de la tension interfaciale eau-huile à l'approche de la formulation optimale. Cet effet est visible en présence et en absence d'électrolyte dans la phase aqueuse. D'autre part, à une distance particulière (HLB = 7,7) de la formulation optimale, nous avons observé que les valeurs de G' étaient toujours plus élevées comparativement aux formulations à HLB supérieur ou inférieur. Cette région particulière de formulation correspond à une taille moyenne des gouttes des émulsions minimale et à une stabilité maximale de la dispersion. Nous avons aussi pu montrer que l'incorporation de NaCl, à hauteur de 2% p/p dans la phase aqueuse dispersée, n'augmentait pas réellement la valeur initiale de G', mais permettait de maintenir cette valeur constante pendant un temps de vieillissement plus long qu'en absence de sel. En effet, sans sel, une chute très importante de G' se produit dès les premières minutes suivant la préparation.

L'ensemble de ce travail, et en particulier la démarche originale, de positionner les propriétés rhéologiques des émulsions inverses très concentrées sur une carte formulation-composition, permet une réelle avancée sur la formulation de ce type d'émulsions. Ainsi, il est possible d'identifier clairement des zones de formulation d'émulsions particulièrement stables reliées à un diamètre de taille des gouttes relativement faibles. Il en ressort également la possibilité de préparer des émulsions inverses très concentrées stables, avec des fractions de phase dispersées élevées, mais présentant une viscosité relativement faible.

Ce type de système apparaît très intéressant dans les domaines pharmaceutiques ou cosmétiques, où l'incorporation d'importantes quantités de principes actifs, avec une grande interface de diffusion, pourrait être réalisée sous des formulations plus ou moins visqueuses selon les applications visées.

Nous pourrions ainsi envisager d'appliquer la démarche particulière de ce travail pour des émulsions directes, afin d'étudier la zone inférieure de la carte bidimensionnelle formulation-composition et d'identifier ainsi les régions de formulation d'émulsions très concentrées présentant une viscosité relativement faible et une stabilité maximale. En ce qui concerne les applications de ce type de système, le transport d'hydrocarbures très visqueux apparaît très pertinent.

Il serait intéressant, à présent, d'élargir cette démarche en utilisant comme variable de formulation non plus la valeur HLB mais le concept plus global de différence hydrophile-lipophile (HLD) afin de corréler les propriétés rhéologiques avec les différents paramètres de formulation et ainsi prédire les compensations entre leurs effets.

Concernant la validation de la technique de polarisation, il serait pertinent d'étudier différents systèmes très concentrés, en particulier, utiliser des émulsions inverses très concentrées.

# *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

Alvarez, O. Emulsion inverses très concentrées: influence du procédé et de la formulation sur leurs propriétés rhéologiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2006.

Aronson, M. P.; Petko, M. F. Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *159*, 134-149.

Babak, V. G.; Stébé, M. Highly Concentrated Emulsions: Physicochemical Principles of Formulation. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2002**, *23*, 1.

Bancroft, W. The Theory of Emulsification, V. *The Journal of Physical Chemistry* **1913**, *17*, 501-519.

Baravian, C.; Caton, F.; Dillet, J.; Mougel, J. Steady light transport under flow: Characterization of evolving dense random media. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 066603.

Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. *An introduction to rheology*; Elsevier: Amsterdam, 1989; p. 214.

Barnes, Howard A. *A handbook of elementary rheology*; Cambrian Printers: Aberystwyth, 2000.

Blin, J.; Stébé, M. Effect of fluorocarbon addition on the structure and pore diameter of mesoporous materials prepared with a fluorinated surfactant. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *87*, 67-76.

Blin, J.; Bleta, R.; Ghanbaja, J.; Stébé, M. Fluorinated emulsions: Templates for the direct preparation of macroporous-mesoporous silica with a highly ordered array of large mesopores. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *94*, 74-80.

Bourrel, M.; Salager, J. L.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *75*, 451-461.

Bourrel, M.; Schechter, R. S. *Microemulsions and related systems*; Marcel Dekker Inc.; New York, 1988.

Brochette, P. Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur* **1999**, 1-18.

Chen, H. H.; Ruckenstein, E. Correlation between the stability of concentrated emulsions and the interfacial free energy between the two phases. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *138*, 473-479.

Chen, H.; Ruckenstein, E. Effect of the nature of the hydrophobic oil phase and surfactant in the formation of concentrated emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *145*, 260-269.

Clapés, P.; Espelt, L.; Navarro, M.; Solans, C. Highly concentrated water-in-oil emulsions as novel reaction media for protease-catalysed kinetically controlled peptide synthesis. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2001**, 1394-1399.

Couarraze, G.; Grossiord, J. *Initiation à la rhéologie*; Lavoisier: Paris, 1983.

Coussot, P.; Grossiord, J. *Comprendre la rhéologie: De la circulation du sang à la prise du béton*; EDP Sciences: Paris, 2002.

Das, A.; Ghosh, P. Concentrated emulsions. Investigation of polydispersity and droplet distortion and their effect on volume fraction and interfacial area. *Langmuir* **1990**, *6*, 1668-1675.

Dillet, J.; Baravian, C.; Caton, F.; Parker, A. Size determination by use of two-dimensional Mueller matrices backscattered by optically thick random media. *Applied Optics* **2006**, *45*, 4669-4678.

Ebert, G.; Platz, G.; Rehage, H. Elastic and rheological properties of hydrocarbon gels. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **1988**, *92*, 1158-1164.

Esquena, J.; Solans, C. Phase changes during silica particle formation in water-in-oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *183-185*, 533-540.

Griffin, W. Classification of surface active agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1949**, *1*, 311-326.

Haskell, R. C.; Svaasand, L. O.; Tsay, T.; Feng, T.; McAdams, M. S.; Tromberg, B. J. Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer. *Journal of the Optical Society of America A: Optics and Image Science, and Vision* **1994**, *11*, 2727-2741.

Hédreul, C.; Frens, G. Foam stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *186*, 73-82.

Ishida, H.; Iwama, A. Ignition Characteristics of Gelled (0/W Emulsified) Hydrocarbon Fuel Pool. *Combustion Science and Technology* **1984[a]**, *36*, 51.

Ishida, H.; Iwama, A. Flame Spreading Along the Surface of Gelled (0/W Emulsified) Hydrocarbon Fuel Pool. *Combustion Science and Technology* **1984[b]**, *36*, 65.

Israelachvili, J. Van der Waals dispersion force contribution to works of adhesion and contact angles on the basis of macroscopic theory. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1973**, *69*, 1729-1738.

Jager-Lézer, N.; Tranchant, J.; Alard, V.; Vu, C.; Tchoreloff, P.; Grossiord, J. Rheological analysis of highly concentrated w/o emulsions. *Rheologica Acta* **1998**, *37*, 129-138.

Jarry, P.; Minana-Perez, M.; Salager, J. Dans *Surfactants in Solution*; Mittal, K.; Bothorel, P., 1987; pp. 1689-1696.

Krafft, M.; Chittofrati, A.; Reiss, J. Emulsions and microemulsions with a fluorocarbon phase. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, *8*, 251-258.

Krafft, M.; Riess, J. Highly fluorinated components and colloids for diagnosis and therapy. *Actualite Chimique* **2006**, 88-92.

Kunieda, H.; Solans, C.; Shida, N.; Parra, J. The formation of gel-emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system. *Colloids and Surfaces* **1987**, *24*, 225-237.

Kunieda, H.; Yano, N.; Solans, C. The stability of gel--emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system. *Colloids and Surfaces* **1989**, *36*, 313-322.

Langenfeld, A.; Lequeux, F.; Stébé, M.; Schmitt, V. Rheology and small-angle neutron scattering as tools for evaluating emulsification. Application to reverse highly concentrated fluorinated emulsions. *Langmuir* **1998**, *14*, 6030-6036.

Langenfeld, A.; Stébé, M. Influence of physico-chemical parameters on rheological properties of concentrated reverse emulsions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 322-327.

Lépine, O.; Birot, M.; Deleuze, H. Influence of emulsification process on structure-properties relationship of highly concentrated reverse emulsion-derived materials. *Colloid and Polymer Science* **2008**, *286*, 1273-1280.

Lissant, K. J. The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, *22*, 462-468.

Lye, G. J.; Poutiainen, L.; Stuckey, D. C. IChemE publishing: Rugby, 1994; Vol. 2, pp. 25-27.

Lye, G. J.; Stuckey, D. C. Structure and stability of colloidal liquid aphrons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *131*, 119-136.

Macosko, C. *Rheology - Principles, Measurements and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1994.

Malkin, A.; Masalova, I.; Slatter, P.; Wilson, K. Effect of droplet size on the rheological properties of highly-concentrated w/o emulsions. *Rheologica Acta* **2004**, *43*, 584-591.

Masalova, I.; Malkin, A. Rheology of highly concentrated emulsions - Concentration and droplet size dependencies. *Applied Rheology* **2007**, *17*.

Mason, T.; Bibette, J.; Weitz, D. Yielding and flow of monodisperse emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *179(2)*, 439-448.

Mason, T.G.; Bibette, J. Shear Rupturing of Droplets in Complex Fluids. *Langmuir* **1997**, *13(17)*, 4600-4613.

Menz, D.; Dresp, J. Dans *Fluorine and Health*; Tressaud, A.; Haufe, G.: Amsterdam, 2008; pp. 421-446.

Mougel, J.; Alvarez, O.; Baravian, C.; Caton, F.; Marchal, P.; Stébé, M.; Choplin, L. Aging of an unstable w/o gel emulsion with a nonionic surfactant. *Rheologica Acta* **2006**, *45*, 555-560.

Mukesh, D.; Das, A.; Ghosh, P. Concentrated emulsions. 2. Effect of the interdroplet film thickness on droplet size and distortion in mono- and bidisperse face centered cubic packings. *Langmuir* **1992**, *8*, 807-814.

Pal, R. Yield stress and viscoelastic properties of high internal phase ratio emulsions. *Colloid & Polymer Science* **1999**, *277*, 583-588.

Payne, A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, *6*, 57-63.

Pons, R.; Erra, P.; Solans, C.; Ravey, J.; Stébé, M. Viscoelastic properties of gel-emulsions: Their relationship with structure and equilibrium properties. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 12320-12324.

Pons, R.; Solans, C.; Tadros, T. Rheological behavior of highly concentrated oil-in-water (o/w) emulsions. *Langmuir* **1995**, *11*, 1966-1971.

Princen, H. M. Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *71*, 55-66.

Princen, H. M. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system. *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, *91*, 160-175.

Princen, H. M. Dans *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*; Sjöblom, J.: New York, 2001; pp. 243-278.

Princen, H. M.; Aronson, M. P.; Moser, J. C. Highly concentrated emulsions. II. Real systems. The effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *75*, 246-270.

Princen, H. M.; Kiss, A. D. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : III. Static shear modulus. *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, *112*, 427-437.

Ravey, J.; Stébé, M.; Sauvage, S. Water in fluorocarbon gel emulsions: Structures and rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *91*, 237-257.

Ravey, J.; Stébé, M. Dans *Surfactants and Macromolecules: Self-Assembly at Interfaces and in Bulk*; 1990; pp. 218-228.

Riess, J. Highly fluorinated amphiphilic molecules and self-assemblies with biomedical potential. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2009**, *14*, 294-304.

Romero, N.; Cárdenas, A.; Henríquez, M.; Rivas, H. Viscoelastic properties and stability of highly concentrated bitumen in water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *204*, 271-284.

Salager, J. L. Proc. First Int. Symp. Enhanced Oil Recovery **1985**.

Salager, J. L. Dans *Handbook of detergents*; Part A: Properties; Broze, G.: New York, 1999; Vol. 82, pp. 253-302.

Salager, J. L. Dans *Pharmaceutical emulsions and suspensions*; Nieulloud, F.; Marti-Mestres, G.: New York, 2000[a]; pp. 19-72.

Salager, J. L. Dans *Pharmaceutical emulsions and suspensions*; Nieulloud, F.; Marti-Mestres, G.: New York, 2000[b]; pp. 73-125.

Salager, J. L. Dans *Emulsions and Emulsion Stability*; Sjöblom, J.: USA, 2006; pp. 185-226.

Salager, J. L.; Morgan, J. C.; Schechter, R. S.; Wade, W. H.; Vasquez, E. Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Soc Pet Eng AIME J* **1979**, *19*, 107-115.

Salager, J.; Minana-Perez, M.; Perez-Sanchez, M.; Ramirez-Gouveia, M.; Rojas, C. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part III: the two kinds of emulsion inversion. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1983**, *4*, 313-329.

Salager, J.; Marquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. *Langmuir* **2000**, *16*, 5534-5539.

Salager, J. L.; Marquez, L.; Mira, I.; Peña, A.; Tyrode, E.; Zambrano, N. Dans *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution*; Mittal, K.L.; Shah, D.O: New York, 2003; pp. 501-523.

Salager, J. L.; Anton, R.; Andérez, J.; Aubry, J. Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'ingénieur* 2001, J2157, 1-20.

Salager, J.; Loaiza-Maldonado, I.; Minana-Perez, M.; Silva, F. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - 1. Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability. *J Dispersion Sci Technol* **1982**, *V 3*, 279-292.

Salager, J. L.; Anton, R. Dans *Handbook of Mircroemulsion Science and Technology*; Kumar, P.; Mittal, K.L.: New York, 1999; pp. 247-280.

Schulman, J.; Stoeckenius, W.; Prince, L. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *Journal of Physical Chemistry* **1959**, *63*, 1677-1680.

Sebba, F. Biliquid foams--a preliminary report. *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, *40*, 468-474.

Sebba, F. *Foams and biliquid foams: aphrons*; Wiley: New York, 1987.

Shah, D.; Schechter, R. S. *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*; Academic Press: New York, 1977.

Shinoda, K.; Arai, H. The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. *Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 3485-3490.

Solans, C.; Pons, R.; Zhu, S.; Davis, H.; Evans, D.; Nakamura, K.; Kunieda, H. Studies on macro- and microstructures of highly concentrated water-in-oil emulsions (gel emulsions). *Langmuir* **1993**, *9*, 1479-1482.

Taylor, P. The effect of an anionic surfactant on the rheology and stability of high volume fraction O/W emulsion stabilized by PVA. *Colloid & Polymer Science* **1996**, *274*, 1061-1071.

Wallis, D.; Michelsen, D.; Sebba, F. Applications of aphron technology to biological separations. *Biotechnology Bioengineering Symposium* **1985**, *vol. 15*, 399-408.

Williams, J. Toroidal microstructures from water-in-oil emulsions. *Langmuir* **1988**, *4*, 44-49.

Williams, J.; Wrobleski, D. Microstructures and properties of some microcellular foams. *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 4062-4067.

Winsor, P. *Solvent properties of amphiphilic compounds*; Butterworths: London, 1954.

# *NOMENCLATURE*

***Lettres grecques:***

| | |
|---|---|
| $\alpha$ | Paramètre caractéristique du tensioactif considéré |
| $\gamma$ | Déformation de cisaillement |
| $\gamma_c$ | Déformation critique |
| $\dot{\gamma}$ | Vitesse de cisaillement ($s^{-1}$) |
| $\gamma_{(t)}$ | Déformation du matériau au temps t |
| $\gamma_0$ | Amplitude de la déformation imposée |
| $\delta$ | Déphasage entre la contrainte et la déformation |
| $\delta$ | Epaisseur de la couche fine du tensioactif (m) |
| $\sigma$ | Tension interfaciale (mN/m) |
| $\sigma$ | Paramètre caractéristique du tensioactif considéré |
| $\tau$ | Contrainte de cisaillement (Pa) |
| $\tau_c$ | Contrainte critique (Pa) |
| $\tau_{(t)}$ | Contrainte imposée au temps t (Pa) |
| $\tau_0$ | Contrainte imposée (Pa) |
| $\varphi$ | Fraction volumique de phase dispersée |
| $\varphi$ | Déphasage entre la contrainte et la vitesse de cisaillement |
| $\varphi_c$ | Fraction volumique critique de phase dispersée |
| $\varphi^*$ | Fraction volumique critique d'empilement compact |
| $\varphi_c$ | Fraction volumique à laquelle le modèle présente une divergence |

| | |
|---|---|
| $\varphi_{cp}$ | Fraction volumique critique d'empilement compact |
| $\phi(A)$ | Fonction qui dépend du type d'alcool et de sa concentration |
| $\omega$ | Fréquence (rad/s) |

***Lettres latines:***

| | |
|---|---|
| a | Constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif |
| a | Arête de l'hexagone (m) |
| $a_T$ | Coefficient de température caractéristique du tensioactif |
| A | Interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale |
| A | Pourcentage d'alcool (% p/p) |
| A | Zone de rapports eau/huile intermédiaires |
| ACN | Nombre de carbones de la chaîne alkyle de l'huile |
| $AD_o$ | Constante de proportionnalité |
| $A_{TE}$ | Interactions des molécules de tensioactif situées à l'interface et les molécules voisines d'eau |
| $A_{TH}$ | Interactions des molécules de tensioactif situées à l'interface et les molécules voisines d'huile |
| b | Constante caractéristique du type d'électrolyte |
| B | Zone de fractions élevées en huile |
| $c_T$ | Constante caractéristique pour un type de tensioactif donné |
| C | Zone de fractions élevées en eau |
| D | Taille de gouttes (m) |

| | |
|---|---|
| D | Distance entre les surfaces de deux gouttes (m) |
| $D_o$ | Distance intermoléculaire (m) |
| E | Phase aqueuse |
| E(%) | Pourcentage en poids de la chaîne d'oxydes d'éthylène du tensioactif |
| EACN | Nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane équivalent |
| EON | Nombre moyen de groupes « oxyde d'éthylène » par molécule de tensioactif |
| f(A) | Fonction qui dépend du type d'alcool et de sa concentration |
| $f_g$ | Facteur géométrique |
| $f_w$ | Fraction massique de phase dispersée |
| $F_{max}$ | Contrainte maximale adimensionnelle par cellule |
| G' | Module élastique ou module de conservation (Pa) |
| G" | Module visqueux ou module de perte (Pa) |
| G* | Module complexe de cisaillement (Pa) |
| h | Epaisseur moyenne du film interfacial (m) |
| $h_c$ | Epaisseur moyenne du film critique (m) |
| H | Phase huileuse |
| HLB | Balance hydrophile-lipophile |
| HLD | Différence hydrophile-lipophile |
| i | Nombre imaginaire |
| k | Facteur que prend en compte la transition d'une élongation diagonale à une déformation simple |
| K | Pente du logarithme de la formulation optimale en fonction de l'ACN |
| K | Paramètre caractéristique du tensioactif considéré |

| | |
|---|---|
| m | Facteur d'échelle |
| M | Masse molaire |
| n | Facteur d'échelle |
| PIT | Température d'inversion de phase |
| R | Rapport R de Winsor |
| R | Taille de la goutte inscrite dans l'hexagone (m) |
| R | Taille moyenne de gouttes (m) |
| $R_{32}$ | Rayon moyen de Sauter (m) |
| $R_{pol}$ | Mesures obtenus par la technique de polarisation (m) |
| S | Salinité de la phase aqueuse (% p/p) |
| $S_1$ | Micelle qui solubilise la phase huileuse |
| $S_2$ | Micelle qui solubilise la phase aqueuse |
| SAD | Différence d'affinité du tensioactif |
| t | Paramètre caractéristique du tensioactif considéré |
| t | Temps (s) |
| T | Tensioactif |
| $\Delta T$ | Différence de température par rapport à la température de référence (25 $^{o}$C) |
| WOR | Rapport eau/huile |

# *LISTE DES FIGURES*

Figure I.1 : Types d'émulsion ..... *18*

Figure I.2 : Variation de la conductivité électrolytique en fonction de la formulation... *19*

Figure I.3 : Stabilité des émulsions..... *20*

Figure I.4 : Diagrammes de phase de Winsor en fonction du rapport R..... *24*

Figure I.5 : Exemple d'un balayage de salinité..... *25*

Figure I.6 : Diagrammes bidimensionnels pour la représentation de systèmes eau/huile/tensioactif..... *29*

Figure I.7 : Régions dans la carte bidimensionnelle formulation-composition..... *30*

Figure I.8 : Représentation de différentes propriétés des systèmes eau/huile/tensioactif sur les cartes bidimensionnelles formulation-composition..... *31*

Figure I.9 : Déformation d'un matériau soumis à un cisaillement simple..... *35*

Figure I.10 : Comportement général des modules élastique et visqueux des émulsions concentrées soumises à un cisaillement oscillatoire de faible amplitude..... *37*

Figure I.11 : Polyèdres avec lesquels on peut paver l'espace..... *39*

Figura I.12 : Empilement hexagonal de gouttes cylindriques..... *40*

Figura I.13 : Déformation de la section de croisement de quatre gouttes..... *41*

Figure II.1 : Structure moléculaire des tensioactifs utilisés (d'après Sigma-Aldrich) ..... *54*

Figure II.2 : Procédé semi-batch pour la préparation des émulsions très concentrées..... *55*

Figure II.3 : Dispositifs du procédé semi-batch: a) Turbo Test 33/750 P. b) Turbine à quatre pales inclinées. c) Bain thérmostaté Polystat 12HT. d) Pompe à piston..... *56*

Figure II.4 : Tensiomètre à goutte tournante modifié pour contrôler la température .... *58*

Figure II.5 : Système expérimental pour l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée..... *59*

Figure II.6 : Exemple d'une Matrice de Mueller..... *60*

Figure II.7 : Exemple d'une acquisition et d'une visualisation de la Matrice de Mueller avec le logiciel programmé en Delphi..... *61*

Figure II.8 : Décroissance radiale d'intensité de l'élément M11 et adéquation au modèle de diffusion..... *63*

Figure II.9 : Figure II.9 : a) Polarisation normalisée amplitude à une distance radiale r = $l_{TR}$ b) Polarisation normalisée offset à une distance radiale r = $l_{TR}$ c) Exemple de l'analyse des polarisations amplitude et offset avec le logiciel programmé en Delphi..... *63*

Figure II.10 : Dépendance des polarisations amplitude et offset avec le rayon moyen volumique de diffusion..... *64*

Figure III.1 : Données expérimentales reliées par l'Equation III.1 en fonction de formes polyédriques prises par les gouttes pour différentes émulsions très concentrées..... *69*

Figure IV.1 : Ajustement des données expérimentales par l'équation IV.1 (modèle modifié de Mougel et al.) pour toutes les formulations étudiées..... *83*

Figure V.I : a) Régions de la carte bidimensionnelle formulation-composition. b) Déplacement de la branche verticale supérieure de la ligne d'inversion..... *101*

Figure V.2 : Module élastique des émulsions gels E/H représenté dans une carte bidimensionnelle formulation-composition (48 h après la fin de la préparation)..... *104*

# *LISTE DES TABLEAUX*

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés…….. *54*

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**o0o**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
**Madame Dominique LANGEVIN, Directeur de Recherche, Université Paris-Sud 11**

**Monsieur Jean-Louis GROSSIORD, Professeur, Université Paris-Sud 11**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur PARUTA TUAREZ Emilio Alberto**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**« Emulsions inverses très concentrées : formulation, comportement rhéologique et modélisation »**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des procédés et des produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 04 mars 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

## EMULSIONS INVERSES TRES CONCENTREES: FORMULATION, COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET MODELISATION

Cette thèse concerne l'étude de l'influence de la formulation sur le comportement rhéologique des émulsions inverses très concentrées. Nous avons utilisé une démarche originale consistant à positionner le module élastique (G') de ces émulions sur une carte bidimensionnelle formulation-composition, afin d'étudier, en particulier, l'effet de la formulation dite optimale. Deux effets nets sont liés à celle-ci: les émulsions préparées à HLB=10, c'est-à-dire à proximité de la valeur optimale (HLB=10,5), présentent des valeurs de G' nettement plus faibles que les autres formulations, tandis qu'à une distance particulière (HLB=7,7), les valeurs de G' sont toujours plus élevées comparativement aux autres formulations. Cette valeur particulière de HLB correspond aussi à une stabilité maximale de la dispersion et à une taille moyenne des gouttes minimale. Les émulsions très concentrées étant généralement opaques et fragiles, l'analyse du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée, qui ne nécessite pas de dilution, a été utilisée comme méthode alternative aux techniques classiques pour déterminer l'épaisseur moyenne du film interfacial (h). La taille moyenne des gouttes (R) a pu ensuite être déterminée à partir d'un modèle géométrique qui relie R à l'épaisseur moyenne du film interfacial (h), à la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$) et à un facteur géométrique moyen ($f_g$) tenant compte du caractère polyédrique des gouttes. Ainsi, une expression modifiée du modèle proposé par Mougel et al. (*2006*) a été établie pour modéliser le module élastique (G') en le reliant à la taille moyenne de gouttes (R), la tension interfaciale ($\sigma$) et la fraction volumique de phase dispersée ($\varphi$).

**MOTS-CLES:** Emulsions inverses très concentrées, module élastique, carte bidimensionnelle formulation-composition, formulation optimale, taille moyenne des gouttes.

## HIGHLY CONCENTRATED REVERSE EMULSIONS: FORMULATION, RHEOLOGICAL BEHAVIOR AND MODELIZATION

This thesis deals with the study of the influence of formulation on the rheological behavior of highly concentrated reverse emulsions. We used an original approach consisting in representing the elastic modulus (G') of these emulsions on a formulation-composition bidimensional map to study, in particular, the effect of the so-called optimum formulation. Two major effects are observed in relation to this one: emulsions prepared at HLB=10, *i.e.* at the proximity of optimum value (HLB=10.5) present values of G' remarkably lower than those at other formulations, while at a certain distance (HLB=7.7) the values of G' are higher in comparison to others formulations. This last particular HLB matches with the occurrence of a maximum stability and a minimum drop size of dispersion. Highly concentrated emulsions being generally opaque and fragile, the analysis of incoherent polarized steady light transport, that does not imply any dilution, has been used as an alternative method to classical techniques to determine the average film thickness (h). The average drop size (R) has then to be determined from a geometrical model linking it to the average film thickness (h), to the dispersed phase volume fraction ($\varphi$) and to a geometrical factor ($f_g$) that takes into account the polyhedral shape of the drops. Hence, a modified expression of the model proposed by Mougel et al. (*2006*) has been established to model the elastic modulus (G') by relating it to the average drop size (R), the interfacial tension ($\sigma$) and the dispersed phase volume fraction ($\varphi$).

**KEYWORDS:** Highly concentrated emulsions, elastic modulus, formulation-composition bidimensional map, optimum formulation, average drop size.