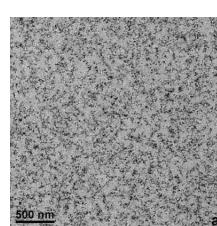
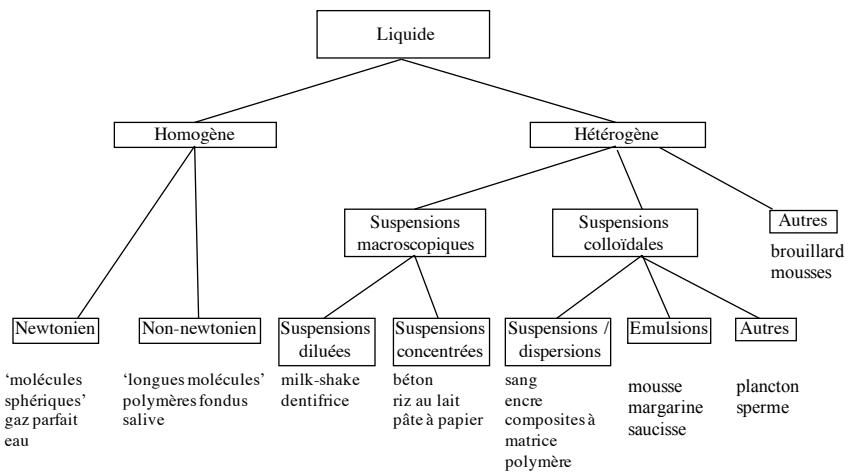


Phénoménologie des suspensions et émulsions

Suspensions et émulsions



Classification

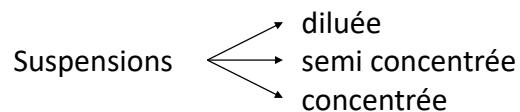


3

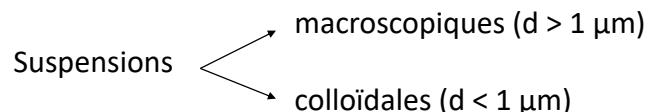
Classification

Deux critères principaux

La concentration des particules

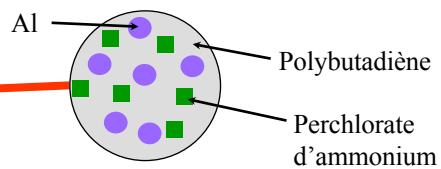
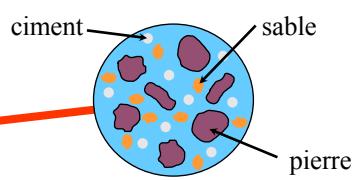


La taille des particules



4

Suspensions macroscopiques



5

Suspensions macroscopiques

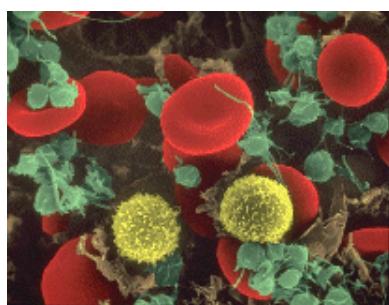
Les matériaux composites (lors de leur fabrication)

Les boues, sables, sols

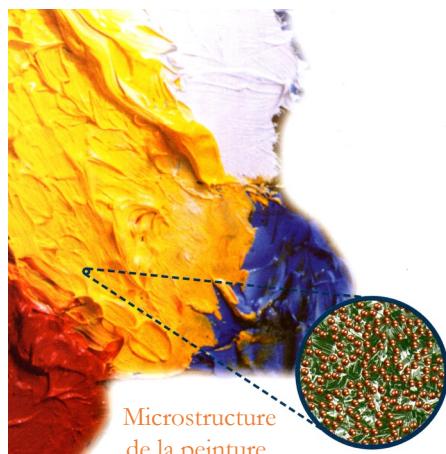
Le chocolat, les pâtes, les sauces

6

Suspensions colloïdales



Microstructure du sang



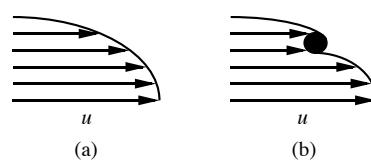
Microstructure de la peinture

Aussi: médicaments, produits cosmétiques , alimentaires.....

7

Effets hydrodynamiques

Une particule solide perturbe le champ local de vitesse de l'écoulement

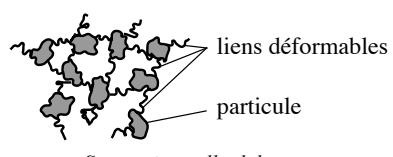


Facteurs d'influence

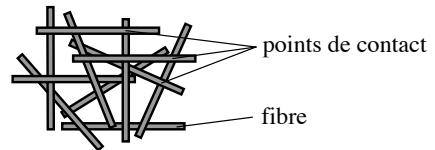
- concentration des particules
- forme des particules (sphères, fibres, plaquettes ...)
- polydispersité
- taille des particules vs. celle du canal d'écoulement

8

Formation de réseaux



Suspension colloïdale



Suspension macroscopique

Facteurs d'influence

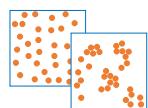
- Stabilité de la suspension
- Géométrie des flocons
- Propriétés des liens
- Phases, miscibilité

9

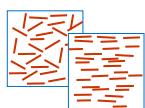


Formation de réseaux

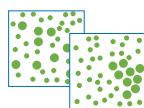
Agrégation



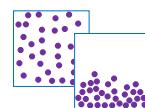
Structuration



Démixion



Sédimentation



Problèmes pour la mise en oeuvre

Comportement macroscopique = $f(\text{microstructure})$



Interactions inter-particules

11

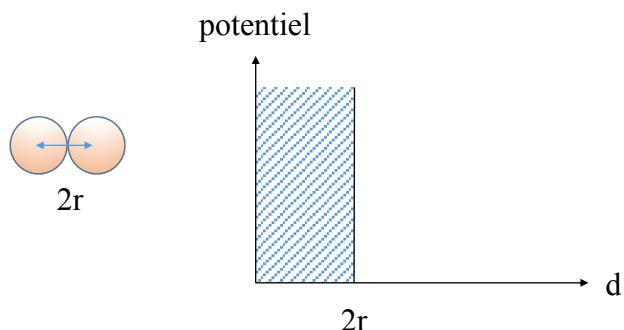
De nombreuses forces d'interaction

- Les interactions répulsives de sphères dures
- Les forces de répulsion stérique
- Les forces de déplétion
- Le mouvement Brownien
- Les interactions de van der Waals
- Les interactions hydrodynamiques
- Les forces électrostatiques
- La coagulation et flocculation

12

Sphères dures

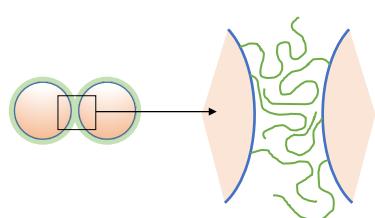
Non interpénétrabilité des particules → modèle de ‘cœurs durs’



13

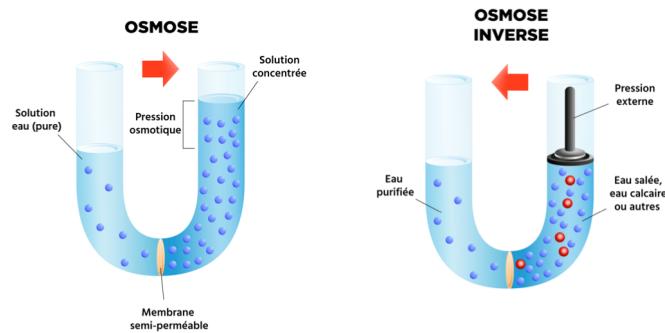
Force de répulsion stérique

1. Couche adsorbée à la surface des particules (polymères, agents tensioactifs)
 - Pression osmotique¹ pour des concentrations locales élevées de molécules adsorbées
2. Diminution du nombre de configurations possibles des molécules adsorbées



(1) Pression empêchant le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable 14

Pression osmotique



Pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable

$$\Pi \cdot V = -R \cdot T \cdot \ln(1-x)$$

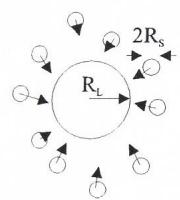
Π pression osmotique
 V volume molaire occupé par le solvant
 R constante des gaz parfaits
 T température absolue
 x fraction molaire du soluté

uae.fr/jetraitemoneau/zoom-sur-l-osmose-inverse/

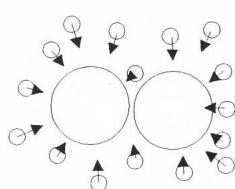
15

Forces de déplétion

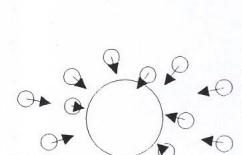
Force d'attraction entre grosses particules dans des suspensions polydispersées



a. Grosse particule isolée



b. Deux grosses particules proches



c. Grosse particule proche d'une paroi

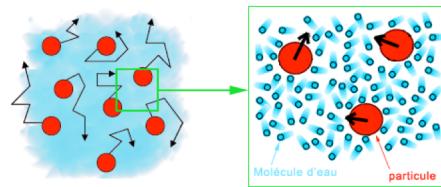
16



17

Mouvement Brownien

- Collisions dues à l'agitation thermique
- Caractérisé par un coefficient de diffusion $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ [m²/s]
- D augmente quand a diminue
(a taille des particules)
- Homogénéisation des suspensions colloïdales



<http://www.cooling-masters.com>

18

Interactions de Van des Waals

Fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules

Pour 2 sphères de diamètre d séparées par h :

$$F_{VdW} = -A \frac{d}{24h^2}$$

A constante de Hamaker ($\sim 10^{-20} - 10^{-18}$ Joules)

19

Interactions de Van des Waals

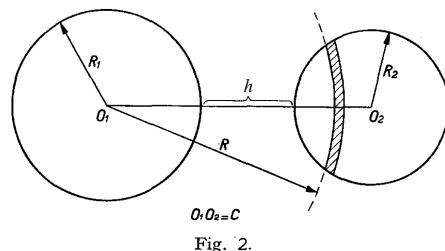


Fig. 2.

Energie d'interaction

$$E = -\pi^2 q^2 \lambda \frac{1}{6} \left\{ \frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \frac{C^2 - (R_1 + R_2)^2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \right\}.$$

$$A = \pi^2 q^2 \lambda [J]$$

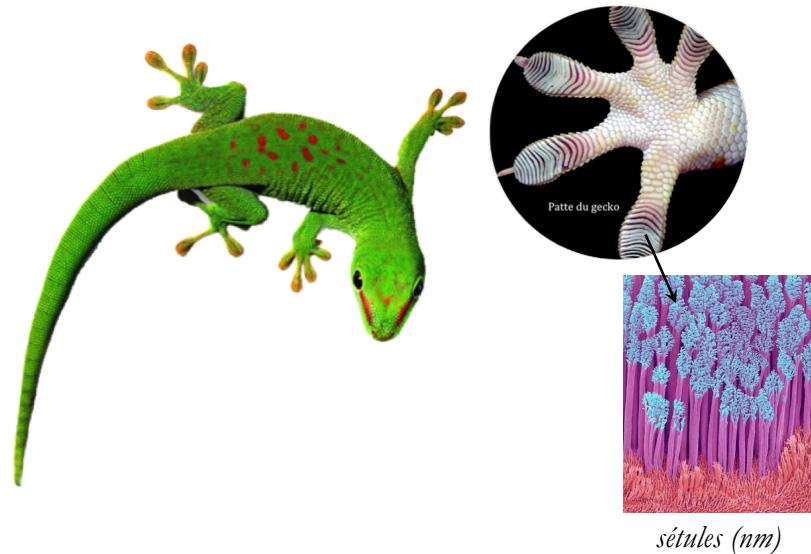
q nombre d'atomes par cm^3 dans les particules

λ Coefficient de London-Van der Waals de l'interaction particule-particule

Hamaker, Physics IV (1937)

20

Interactions de Van der Waals



21

Interactions hydrodynamiques

Perturbation du champ de vitesses par la présence des particules

Force hydrodynamique (dissipation visqueuse ; Stokes) :

$$F = 6\pi\eta av \quad \text{où} \quad v \approx \dot{\gamma}a \quad (\dot{\gamma} = dv/da)$$

a : rayon de la particule

Les interactions hydrodynamiques augmentent quand la viscosité, la taille des particules et la vitesse (de cisaillement) augmentent.

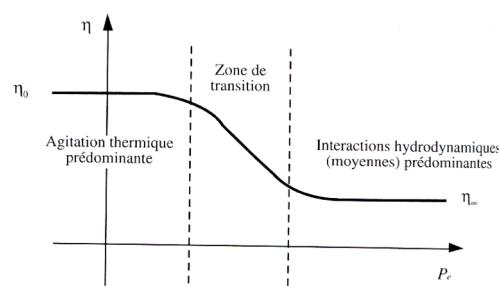
22

Nombre de Péclet

$$Pe = \frac{\text{convection}}{\text{diffusion}} = \frac{6\pi\eta a \cdot \dot{\gamma} a \cdot a}{kT} = \frac{6\pi\eta \dot{\gamma} a^3}{kT}$$

Convection : énergie liée à un mouvement caractéristique d'une particule de taille a soumise à une force hydrodynamique $F = 6\pi\eta av$ où $v \approx \dot{\gamma}a$

Diffusion : énergie liée au mouvement brownien $= kT$



23

Interactions hydrodynamiques et de van der Waals

$$N_{H/vdW} = \frac{\text{hydrodynamique}}{\text{van der Waals}} = \left(\frac{6\pi\eta \dot{\gamma} a^3}{Ad/24h^2 \cdot a} \right) \sim \frac{\eta \dot{\gamma} a^3}{A} \frac{h^2}{ad}$$

A constante de Hamaker $\sim kT$ ($\sim 10^{-19}$ Joules)

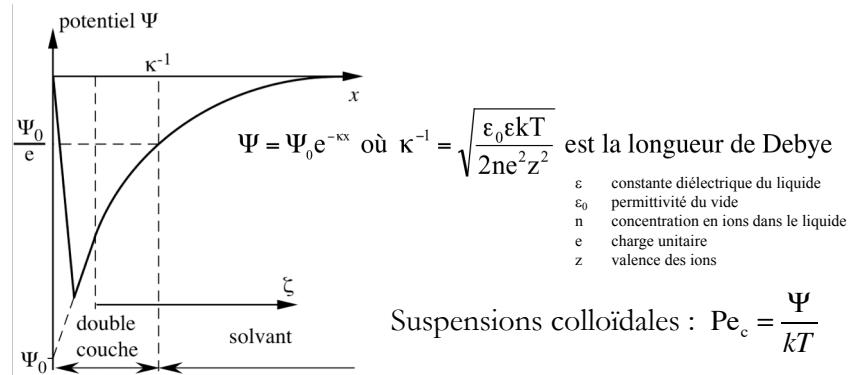
24

Forces électrostatiques

Suspensions avec présence de charges électriques à la surface des particules

- Dissociation de groupes de surfaces par le fluide
- Adsorption d'ions dans le cas de solutions ioniques (exemple : eau salée)

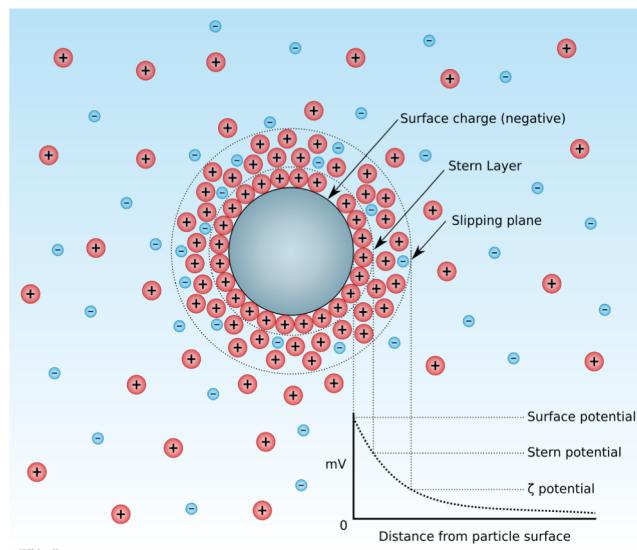
→ Répulsion électrostatique



25

Forces électrostatiques

Phénomène de double couche



Wikipedia

26

Forces électrostatiques

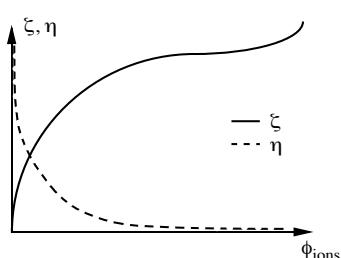
Pendant un écoulement, un plan de glissement hydrodynamique se forme entre la première couche adsorbée et les suivantes. Le potentiel à ce plan est appelé potentiel zêta (ζ) ou potentiel électrocinétique :

$$\zeta = \frac{F_H \eta v_e}{\epsilon_r \epsilon_0 E}$$

η viscosité de l'électrolyte
 v_e vitesse d'électrophorèse
 E champ électrique imposé
 F_H constante d'Henry

27

Forces électrostatiques



Zeta potential [mV]	Stability behavior of the colloid
from 0 to ± 5 ,	Rapid coagulation or flocculation
from ± 10 to ± 30	Incipient instability
from ± 30 to ± 40	Moderate stability
from ± 40 to ± 60	Good stability
more than ± 61	Excellent stability

28

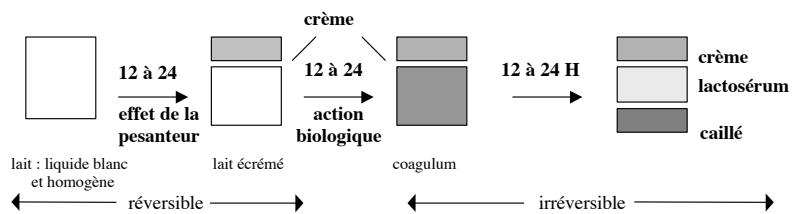
Coagulation et flocculation



coagulation
→



Le lait est une suspension colloïdale de globules gras dans une suspension à base d'eau



C. Alais, Science du lait, Sépaic, Paris (1984)

29

Coagulation et flocculation

Eau + algues



glucose
→

Flocculation



Mélange lent
→

Précipitation



Salim Sina, Biofuels from microalgae. Harvesting of algae for oil extraction. Wageningen University, 2011

30

Coagulation et flocculation

- La **coagulation** est la déstabilisation d'une suspension colloïdale par l'utilisation d'un sel ou par une modification du pH.
- La **flocculation** est la déstabilisation d'une suspension colloïdale par l'utilisation d'un polymère ou d'un agent tensioactif.

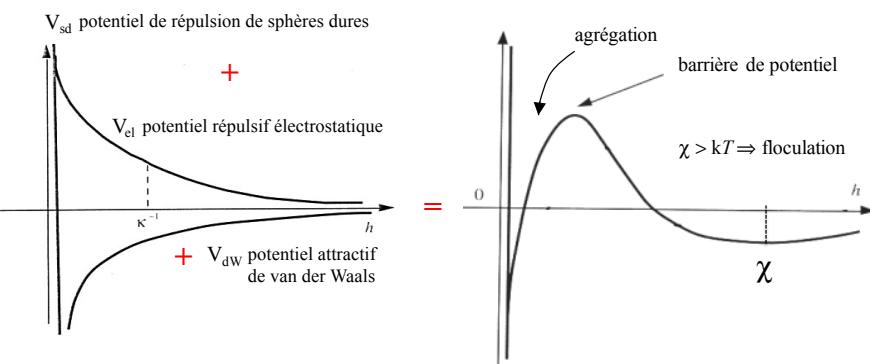
La stabilité d'une suspension colloïdale est contrôlée par :

- l'encombrement stérique,
- la valence des ions,
- la diélectricité du solvant,
- la présence ou l'absence de particules hydrophobes,
- l'épaisseur de la couche limite donc par κ^{-1} ,
- le potentiel zéta ζ ,
- le pH du solvant,
- la température.

31

Bilan des forces d'interaction : théorie DLVO

(Derjaguin, Landau, 1941, Verwey, Overbeek 1948)

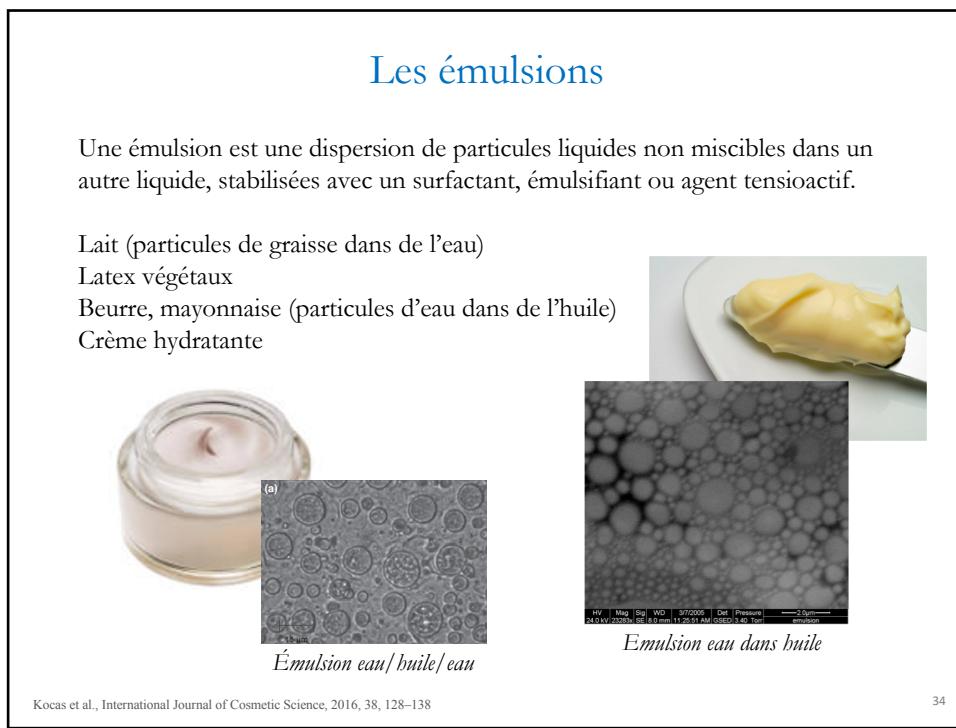
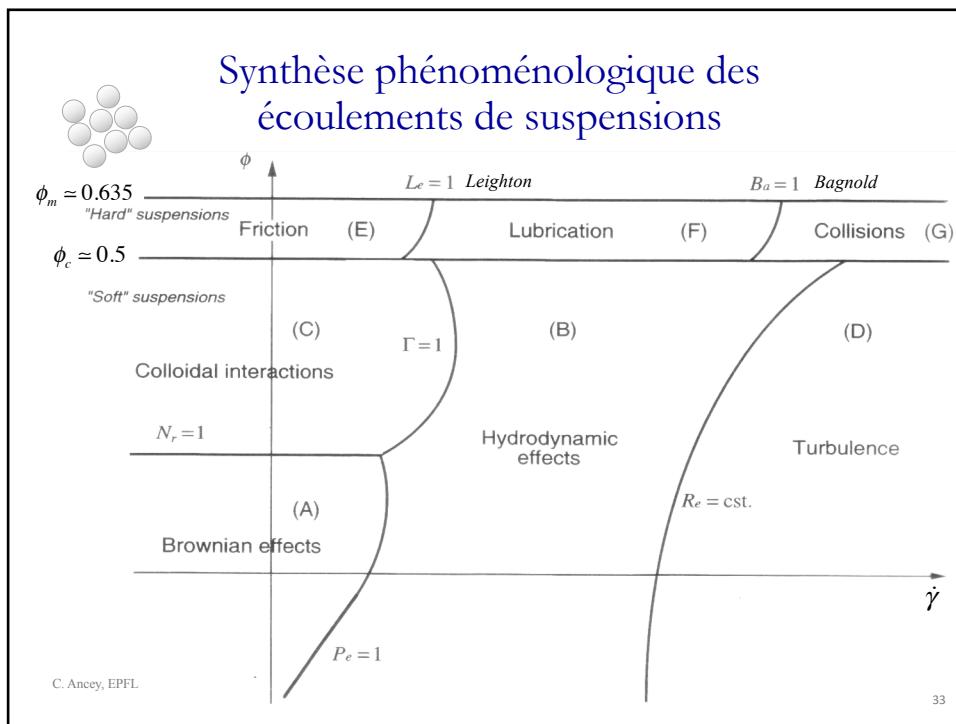


Influences :

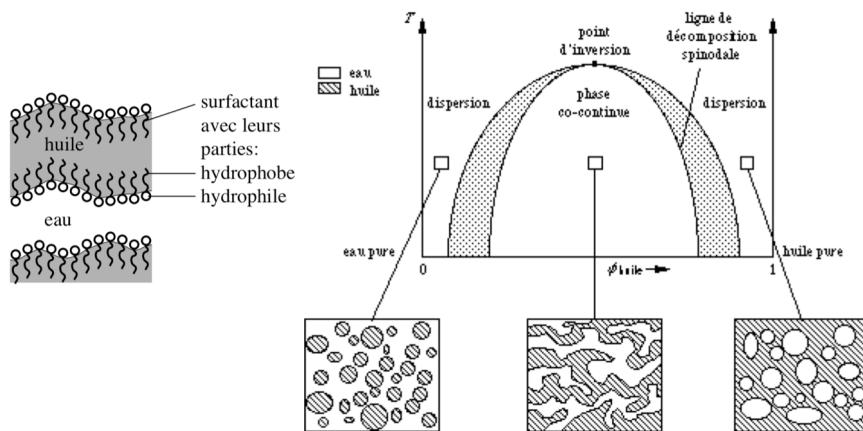
Changement de température $\rightarrow kT \rightarrow$ mouvement Brownien

Changement de pH \rightarrow changement de charges \rightarrow interactions électrostatiques

32



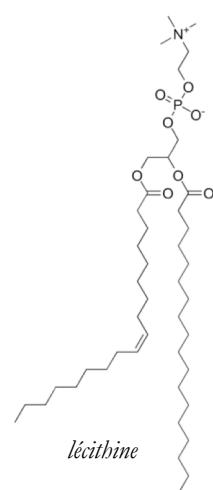
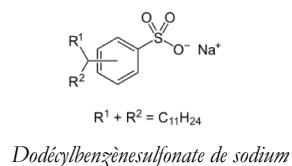
Les émulsions : stabilité et inversion de phase



35

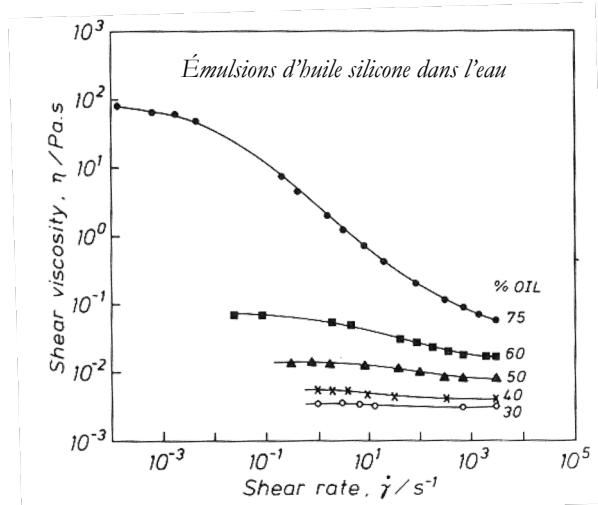
Stabilisation avec molécules amphiphiles

- Lécithine (jaune d'oeuf, graines de moutarde)
- Phospholipides (membranes cellulaires, liposomes ...)
- Sels tensioactifs pour les détergents (Dodécylbenzènesulfonate de sodium)



36

Viscosité d'une émulsion



H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, An introduction to rheology, Elsevier (1998)

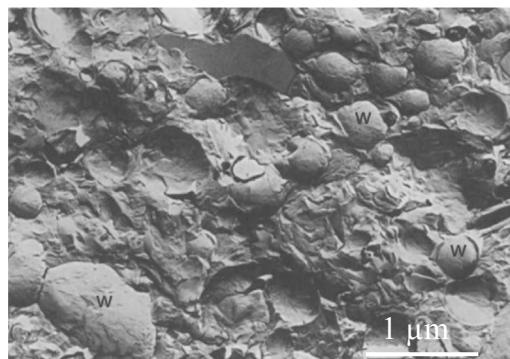
37

Margarine

Émulsion E/H
(eau dans l'huile)

Phase dispersée : eau (+sel et agents conservateurs)

Phase continue (40-80 %pds) : huile végétale hydrogénée



Micrographie électronique à balayage de la surface cryo-fracturée de la margarine

(E. Flack, dans 'Food Emulsifiers and Their Applications', Springer, 1997)

38

Viscosité de la margarine

Modèle de Bird-Leider (1974)

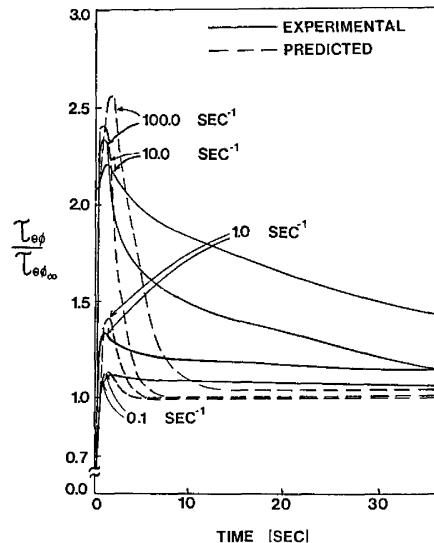
$$\tau = -m(-\dot{\gamma})^n \left[1 + (b\dot{\gamma}t - 1) \exp \left\{ -\frac{t}{an\lambda} \right\} \right]$$

$m = 110 \text{ Pa.s}^n$

$n = 0.077$

$\lambda = 0.516 \text{ s}$

a; b dépendent du taux de cisaillement



Dickie & Kokini, J. Food Proc. Eng., (1982)

39

Effet Ouzo

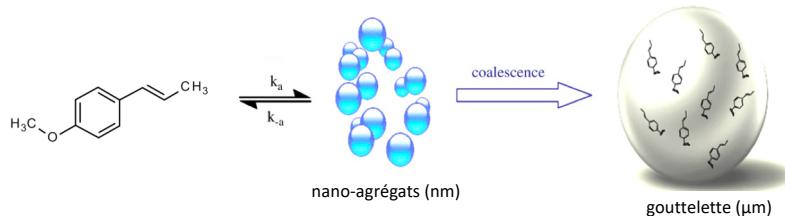


40

Effet Ouzo

Huile essentielle de trans-anethole (hydrophobe) dissoute dans de l'alcool (miscible dans l'eau)

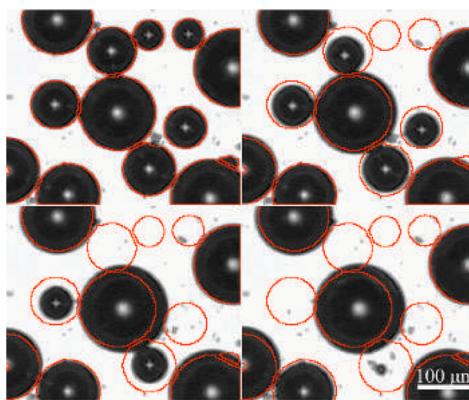
Quand la concentration en eau augmente, formation d'une micro-émulsion spontanée d'huile dans l'eau-éthanol



41

Effet Ouzo

Phénomène de mûrissement d'Ostwald : diffusion des petites particules vers les plus grosses (minimisation de l'énergie de surface par réduction de la pression de Laplace sur des interfaces courbes $\Delta P = 2\gamma/R$).



42