

# Phénoménologie des suspensions et émulsions

## Suspensions et émulsions



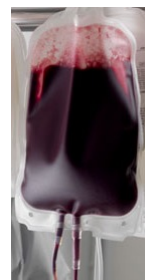
*maïzena*



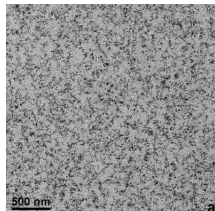
*milkshake*



*ciment*

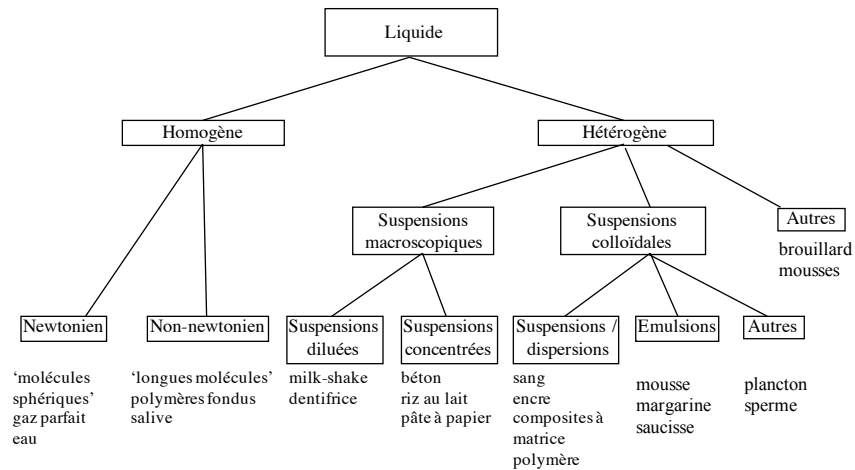


*sang*



*Résine nanocomposite*

## Classification

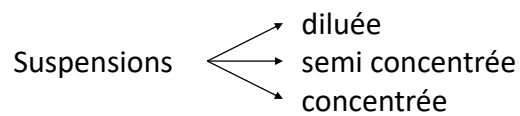


3

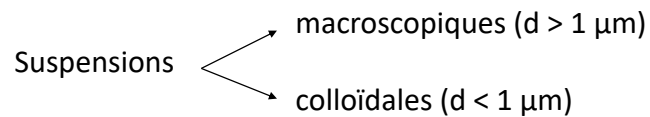
## Classification

### Deux critères principaux

#### La concentration des particules

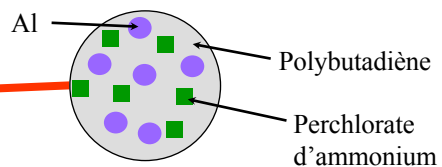
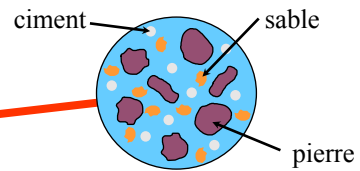


#### La taille des particules



4

## Suspensions macroscopiques



5

## Suspensions macroscopiques

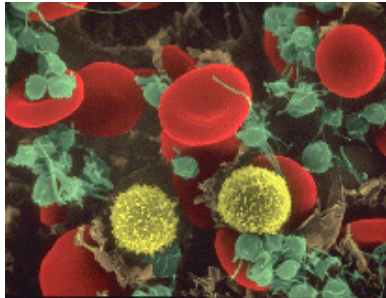
Les matériaux composites (lors de leur fabrication)

Les boues, sables, sols

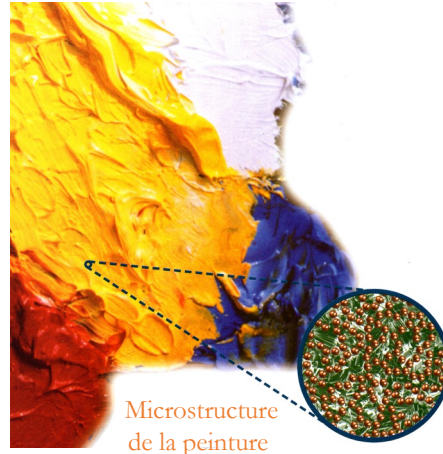
Le chocolat, les pâtes, les sauces

6

## Suspensions colloïdales



Microstructure du sang



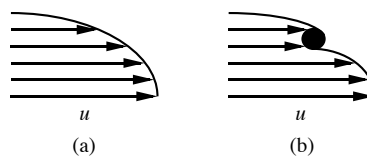
Microstructure de la peinture

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

7

## Effets hydrodynamiques

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



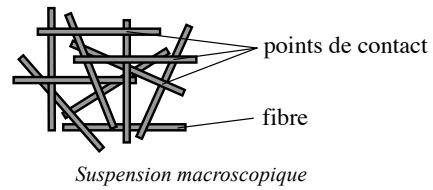
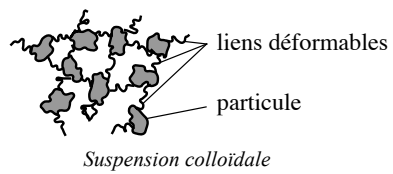
Facteurs d'influence

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

8



## Formation de réseaux



### Facteurs d'influence

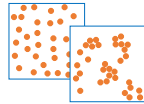
- Stabilité de la suspension
- Géométrie des flocons
- Propriétés des liens
- Phases, miscibilité

9

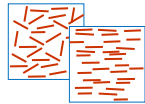


## Formation de réseaux

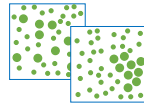
Agrégation



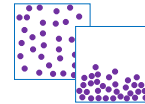
Structuration



Démixion



Sédimentation



Problèmes pour la mise en oeuvre

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



Interactions inter-particules

11

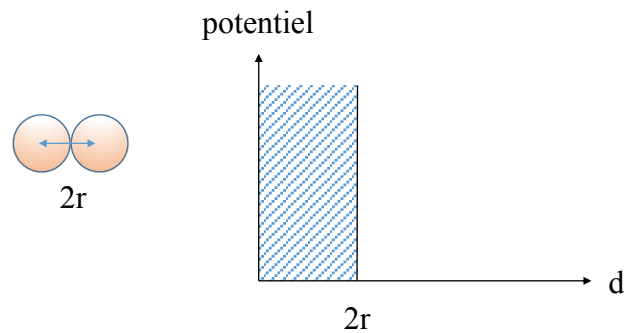
## De nombreuses forces d'interaction

- 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 floculation

12

## Sphères dures

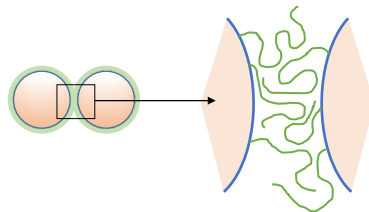
Non interpénétrabilité des particules → modèle de 'cœurs durs'



13

## Force de répulsion stérique

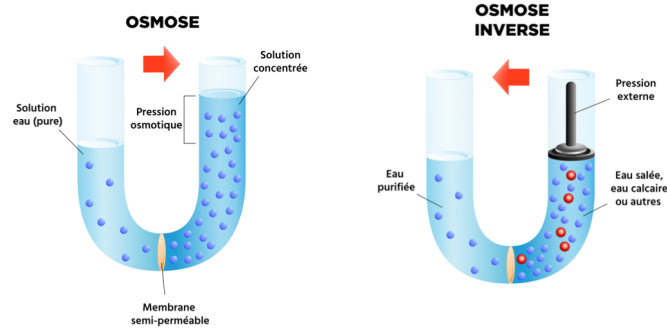
1. Couche adsorbée à la surface des particules (polymères, agents tensioactifs)
  - Pression osmotique<sup>1</sup> pour des concentrations locales élevées de molécules adsorbées
2. Diminution du nombre de configurations possibles des molécules adsorbées



(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

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

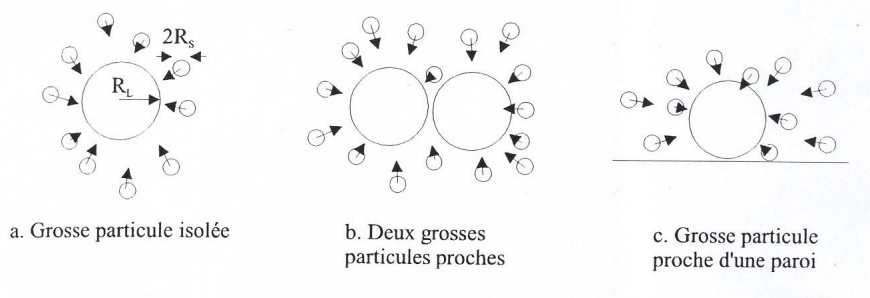
$\Pi$  pression osmotique  
 $V$  volume molaire occupé par le solvant  
 $R$  constante des gaz parfaits  
 $T$  température absolue  
 $x$  fraction molaire du soluté

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

15

## Forces de déplétion

*Force d'attraction entre grosses particules dans des suspensions polydisperses*



a. Grosse particule isolée

b. Deux grosses particules proches

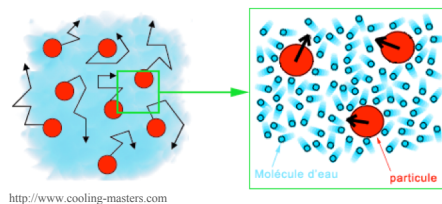
c. Grosse particule proche d'une paroi

16



## Mouvement Brownien

- Collisions dues à l'agitation thermique
- Caractérisé par un coefficient de diffusion  $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$  [m<sup>2</sup>/s]
- $D$  augmente quand  $a$  diminue (a taille des particules)
- Homogénéisation des suspensions colloïdales



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

## Interactions de Van des Waals

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

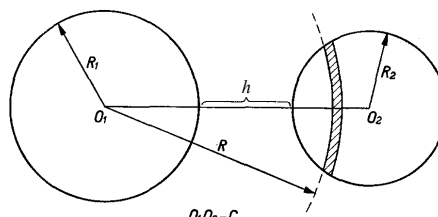
Pour 2 sphères de diamètre  $d$  séparées par  $h$  :

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

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

19

## Interactions de Van des Waals



Energie d'interaction

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

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

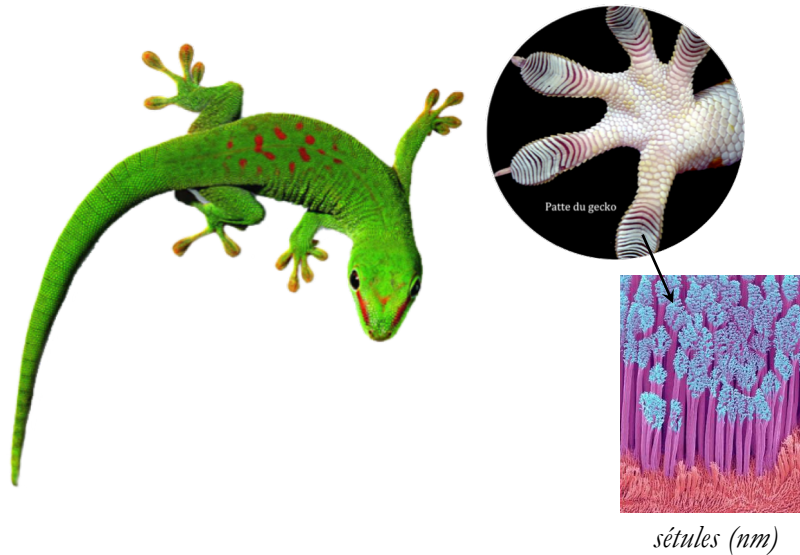
$q$  nombre d'atomes par  $\text{cm}^3$  dans les particules

$\lambda$  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.

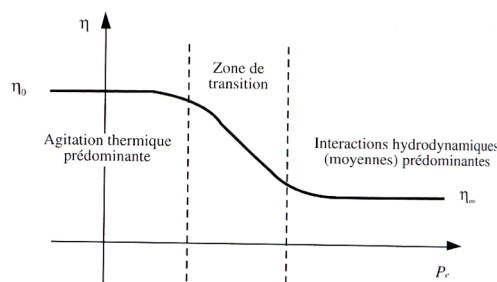
22

## 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  $F = 6\pi\eta a v$  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

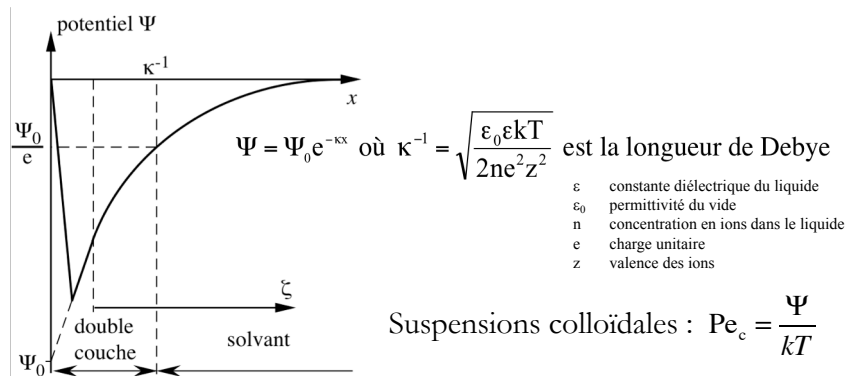


## Forces électrostatiques

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)

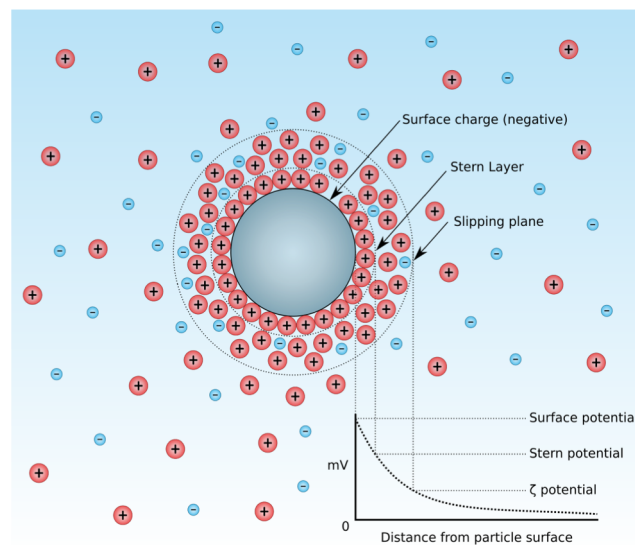
→ Répulsion électrostatique



25

## Forces électrostatiques

*Phénomène de double couche*



Wikipedia

26

## Forces électrostatiques

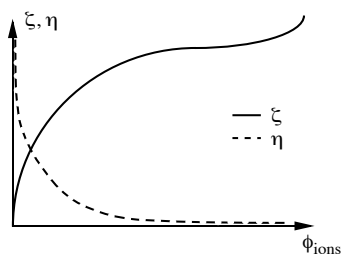
Pendant un écoulement, un plan de glissement hydrodynamique se forme entre la première couche adsorbée et les suivantes. Le potentiel à ce plan est appelé potentiel zêta ( $\zeta$ ) ou potentiel électrocinétique :

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

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

27

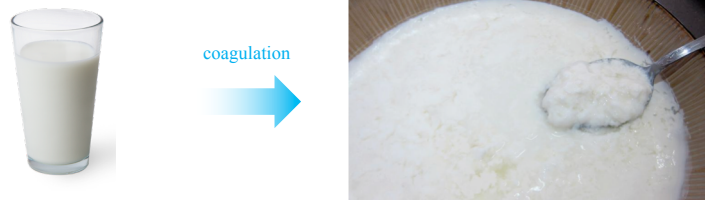
## Forces électrostatiques



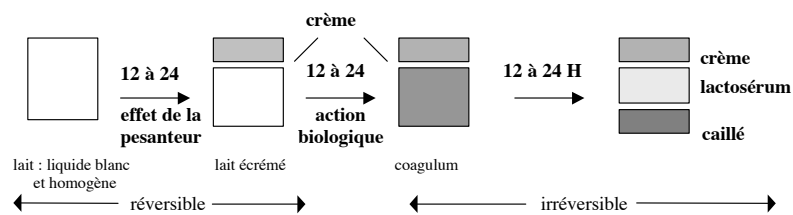
Zeta potential [mV]	Stability behavior of the colloid
from 0 to $\pm 5$ ,	Rapid coagulation or flocculation
from $\pm 10$ to $\pm 30$	Incipient instability
from $\pm 30$ to $\pm 40$	Moderate stability
from $\pm 40$ to $\pm 60$	Good stability
more than $\pm 61$	Excellent stability

28

## Coagulation et floculation



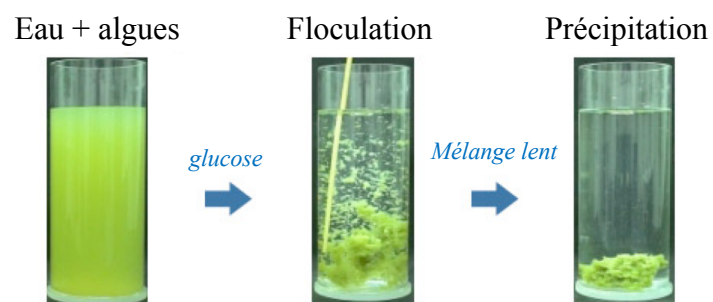
*Le lait est une suspension colloïdale de globules gras dans une suspension à base d'eau*



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

29

## Coagulation et floculation



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

30

## Coagulation et floculation

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

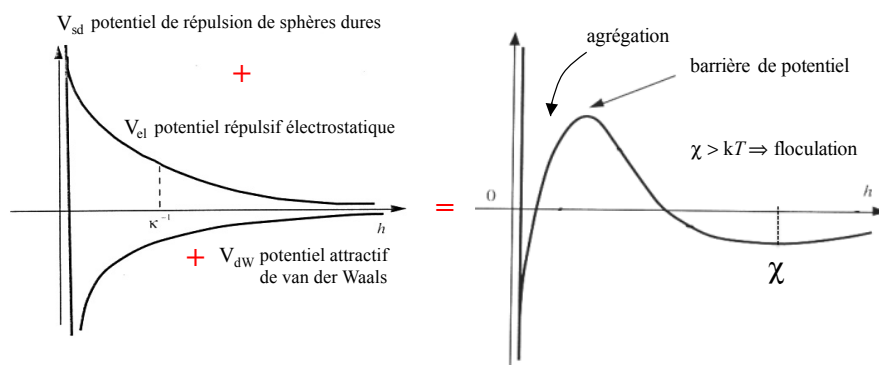
La stabilité d'une suspension colloïdale est contrôlée par :

- 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  $\kappa^{-1}$ ,
- le potentiel zêta  $\zeta$ ,
- le pH du solvant,
- la température.

31

## Bilan des forces d'interaction : théorie DLVO

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



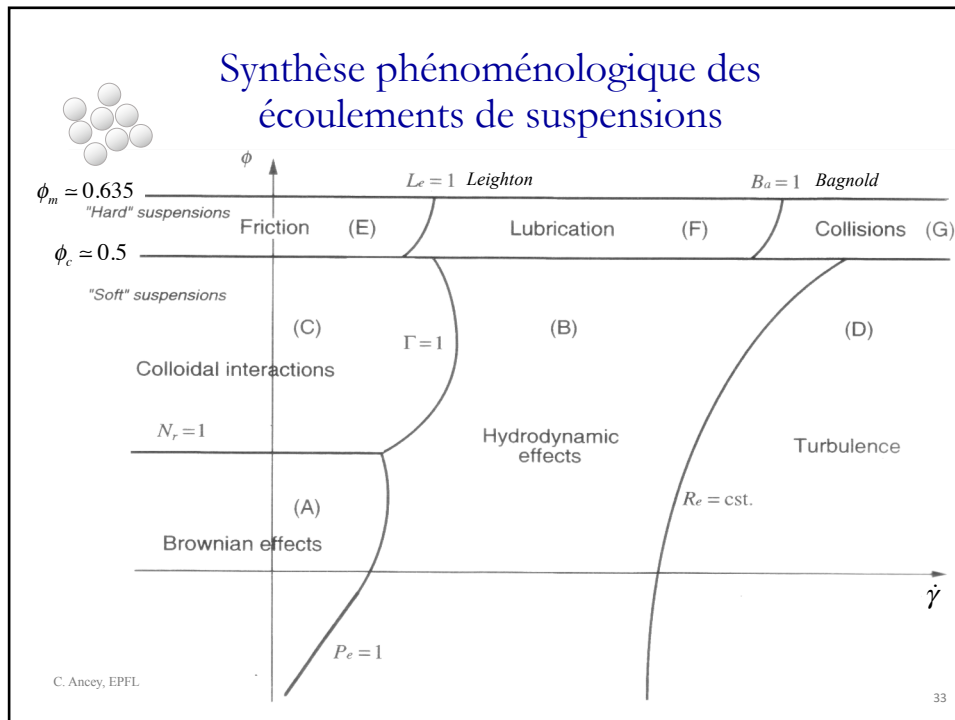
Influences :

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

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

32

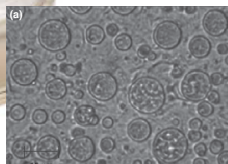
## Synthèse phénoménologique des écoulements de suspensions



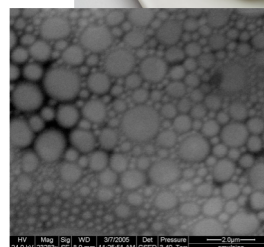
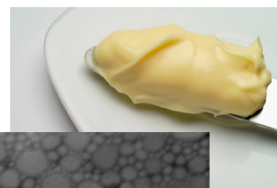
## Les émulsions

Une émulsion est une dispersion de particules liquides non miscibles dans un autre liquide, stabilisées avec un surfactant, émulsifiant ou agent tensioactif.

Lait (particules de graisse dans de l'eau)  
 Latex végétaux  
 Beurre, mayonnaise (particules d'eau dans de l'huile)  
 Crème hydratante

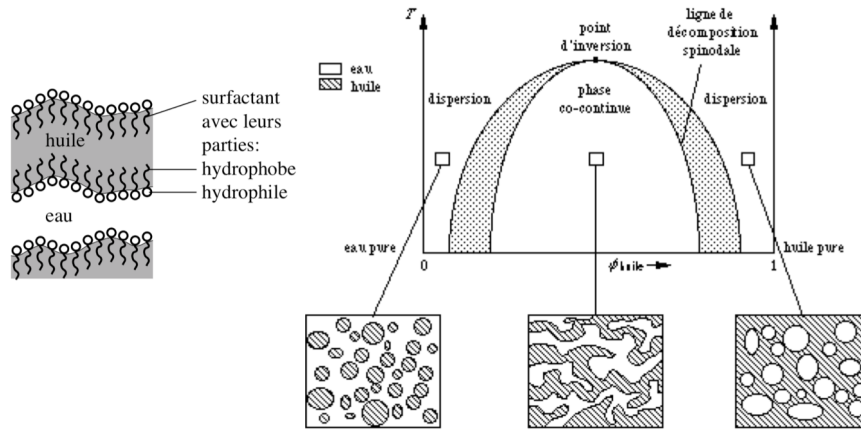


Émulsion eau/huile/eau



Emulsion eau dans huile

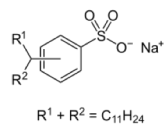
## Les émulsions : stabilité et inversion de phase



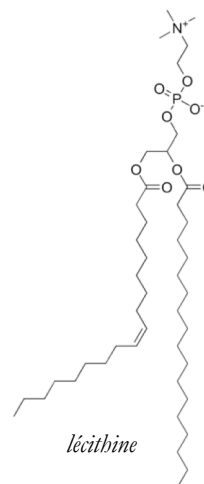
35

## Stabilisation avec molécules amphiphiles

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

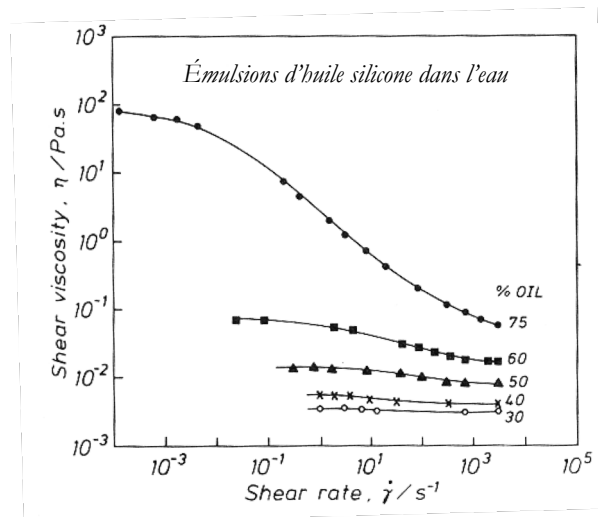


*Dodécylbenzènesulfonate de sodium*

*lécithine*

36

## Viscosité d'une émulsion



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

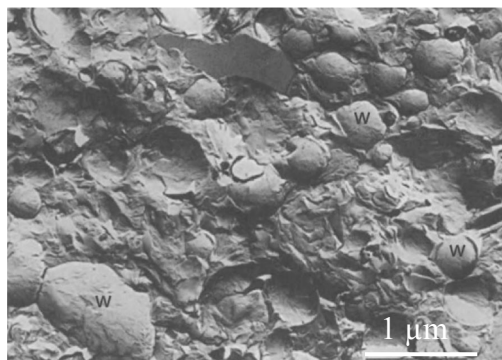
37

## 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)

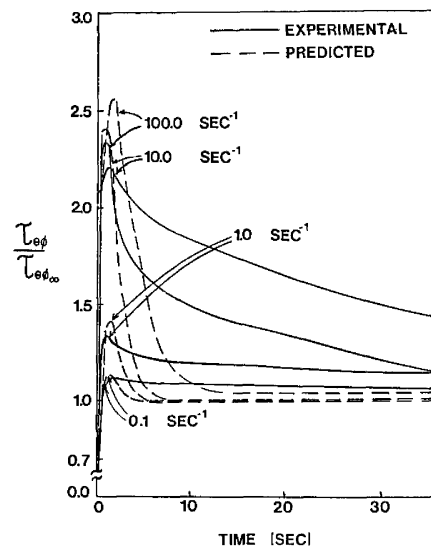
$$\tau = -m(-\dot{\gamma})^n \left[ 1 + (b\dot{\gamma}t - 1) \exp\left\{ -\frac{t}{an\lambda} \right\} \right]$$

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

$$n = 0.077$$

$$\lambda = 0.516 \text{ s}$$

a; b dépendent du taux de cisaillement



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

39

## Effet Ouzo



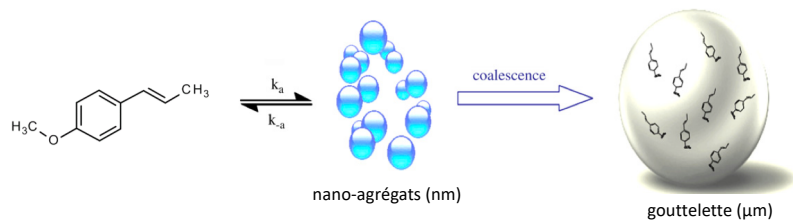
40



## Effet Ouzo

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

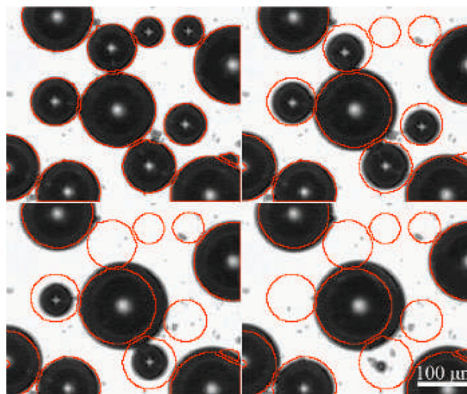
Quand la concentration en eau augmente, formation d'une micro-émulsion spontanée d'huile dans l'eau-éthanol



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