
ÉTUDE DES MÉCANISMES DE LIBÉRATION
ÉMULSIONS

6 Étude des mécanismes de libération – Émulsions

Pour donner suite aux travaux effectués par Carolina Romero (Romero, 2006), nous avons étudié la libération d'un actif modèle, un colorant hydrosoluble, encapsulé dans une émulsion inverse (E/H). L'objectif est de déterminer le mode de relargage du colorant : coalescence des gouttelettes ou diffusion de la molécule au travers de la phase continue huile. Pour réaliser ce travail, nous avons étudié deux types d'émulsions E/H, diluée et concentrée, et mis en œuvre deux types d'expériences : la dialyse et le dépôt d'émulsion sur une phase aqueuse macroscopique. A ce stade, il s'agit avant tout d'étudier la potentialité des systèmes en émulsion à libérer l'actif dans des conditions modèles qui ne reflètent pas forcément les conditions d'application.

Dans un premier temps, nous allons décrire les composants de nos émulsions ainsi que les modes de fabrication, puis nous commenterons les résultats obtenus au cours des expériences.

6.1 Matériels et méthodes

6.1.1 Fabrication d'émulsions inverses diluées et concentrées avec colorant

Nous avons donc défini un système modèle composé de :

- Span 80, il s'agit d'un tensioactif non ionique lipophile, noté TA, constitué d'un mélange de molécules de formule moyenne $C_{24}H_{44}O_6$ (monooléate de sorbitane) ($\rho=0,989g/cm^3$, $M=428,61g/mol$), fournisseur Sigma.

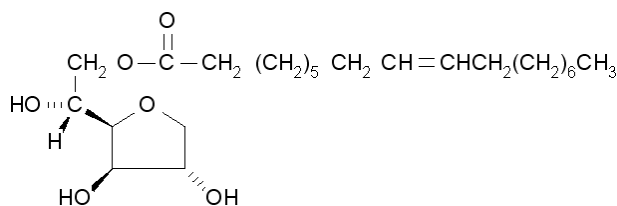


Figure 81 : Molécule de Span 80

- Dodécane, $C_{12}H_{26}$, alcane linéaire constituant la phase continue huile de l'émulsion inverse ($\rho_c=0,749g.cm^{-3}$, $M=170,34g/mol$), fournisseur Merck.
- Phase aqueuse : solution de NaCl 0,5 M dans l'eau milliQ, additionnée de Tartrazine (E102), colorant jaune-orangé ($M=534,36g/mol$), fournisseur Acros ; masse volumique de la solution aqueuse : $\rho_d=1,049g/cm^3$.

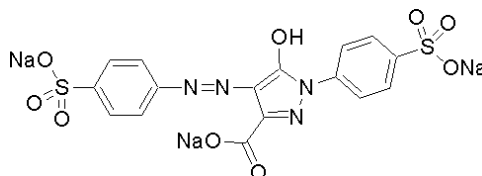


Figure 82 : Molécule de Tartrazine

Ce colorant a été sélectionné pour sa similarité avec les inhibiteurs employés dans l'industrie pétrolière. Ce sont généralement des molécules de masse molaire de l'ordre de 500-1000g.mol⁻¹ et présentant des fonctions sulfonates ou phosphonates. Nous aurions pu travailler avec de tels actifs mais la méthode de dosage aurait été plus complexe. En effet, nous aurions dû mettre en œuvre un dosage acido-basique impliquant la destruction de l'échantillon prélevé. Le colorant employé présente une excellente solubilité dans l'eau salée. Nous avons simplement analysé par spectroscopie UV/visible un faible prélèvement, puis l'avons réintroduit dans le milieu après mesure. La Tartrazine absorbe dans le visible, autour de 425nm (Bagirova *et al.*, 2003). Nous avons établi des droites étalon en milieu aqueux, aux salinités mises en œuvre dans les essais (Annexe 7), afin d'associer une absorbance à une concentration en colorant et ainsi déterminer son pourcentage de libération au cours de l'expérience.

6.1.1.1 Émulsions diluées

Le procédé de fabrication comporte 3 étapes :

- 1) la phase aqueuse est progressivement incorporée dans le Span 80 pur à l'aide d'une spatule. Le Span 80 joue le rôle à la fois de tensioactif et de phase continue huile.
- 2) L'émulsion grossière obtenue à l'issue de l'étape 1 est affinée par cisaillement manuel à l'aide d'un mortier. Comme indiqué au chapitre précédent, la forte viscosité de l'émulsion concentrée favorise la fragmentation des gouttes même lorsque le cisaillement appliqué est relativement faible (de l'ordre de 1000s⁻¹).
- 3) L'émulsion est diluée par le dodécane. En fin de procédé, nous obtenons une émulsion dont la distribution de tailles de gouttes est assez resserrée et centrée autour de 300-500nm (mesurée par DLS).

La composition de la phase aqueuse est la suivante : NaCl à 0,5M (composition modèle d'une eau de formation), colorant E102 à 0,12M (64,12g/L). Cette forte concentration est nécessaire pour le suivi de la libération du colorant en spectrophotométrie UV/visible.

Par rapport aux travaux de C. Romero, la teneur en TA des émulsions a été optimisée et réduite de moitié (2,5%mass contre 5%mass initialement). Ceci a été réalisé tout en maintenant les mêmes caractéristiques des émulsions en termes de taille de gouttelettes et de stabilité cinétique. La composition massique finale Dodécane/Span 80/Phase aqueuse colorée est détaillée dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Récapitulatif de composition des émulsions inverses diluées

| Composants | Span80 | Solution de NaCl 0,5M+colorant | Dodécane |
|--|--------|-----------------------------------|----------|
| Émulsion concentrée avant dilution (après étape 2) (% massique) | 10 | 90 | - |
| Émulsion diluée (% massique) | 2,5 | 22,5 | 75 |

Les émulsions peuvent être conservées à température ambiante pendant plusieurs mois sans subir la moindre évolution de leur granulométrie. Nous observons tout de même dans les émulsions au repos une sédimentation due à l'agrégation des gouttes induite par les forces de déplétion. La CMC du TA dans le dodécane est de 0,03% massique (Leal-Calderon *et al.*, 1996) La concentration finale du TA dans la phase continue (3,3% mass.) est donc environ 100 fois supérieure à sa concentration micellaire critique. Comme indiqué dans le paragraphe 5.4.1.2 (Chapitre 5), les micelles en excès dans la phase continue sont responsables de la floculation des gouttelettes par le biais des forces de déplétion (Leal-Calderon *et al.*, 2007). Les amas formés sont soumis à la gravité et forment rapidement un sédiment qui coexiste avec une fraction surnageante beaucoup plus diluée (constituée des gouttes les plus fines). Ce phénomène de sédimentation n'engendre toutefois aucune variation de la taille moyenne des gouttes et les émulsions sont redispersables par simple agitation manuelle. La quantité de sel introduite dans la phase aqueuse interne est suffisante pour préserver les gouttes de la coalescence (forte compaction des tensioactifs aux interfaces par désolvatation osmotique de la tête polaire et mûrissement d'Ostwald bloqué en raison de l'entropie de mélange).

Des expérimentations de dialyse et dépôt sont ensuite réalisées sur ces systèmes afin de suivre la libération de colorant dans le milieu aqueux extérieur avec lequel elles sont en contact.

6.1.1.2 Émulsions concentrées

Nous avons également souhaité observer l'influence de la composition de la phase continue (ratio Span 80/dodécane) sur la libération du colorant encapsulé. Afin d'éviter le phénomène de sédimentation, nous avons travaillé avec des émulsions concentrées (leur viscosité intrinsèque évite tout phénomène ségrégatif dû à la pesanteur). Dans cette série d'essais, nous avons maintenu constante la fraction massique de phase aqueuse dispersée à 82%. Dans les 18% massiques qui constituent la phase continue, le ratio massique Span 80/dodécane varie, selon les essais. Les émulsions concentrées sont réalisées selon le même procédé que précédemment. L'émulsion produite à 90%mass. est ensuite diluée avec du Span 80 seul ou avec un mélange Span 80/dodécane de façon à faire varier la composition de la phase continue.

Tous les systèmes E/H concentrés testés sont répertoriés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Récapitulatif des compositions de la phase continue des émulsions inverses concentrées

(La phase dispersée est constante à 82%mass.)

| Ratio massique Span 80/dodécane dans la phase continue | %mass. de Span 80 dans l'émulsion |
|---|---|
| 100/0 | 18,0 |
| 99/1 | 17,8 |
| 97/3 | 17,5 |
| 95/5 | 17,1 |
| 93/7 | 16,7 |
| 90/10 | 16,2 |
| 50/50 | 9 |

Les émulsions fabriquées vont subir les tests de dépôt, décrits plus loin dans la partie "dialyse et dépôts".

Chaque système formulé est contrôlé en taille, aspect et densité avant d'être mis en œuvre dans les expériences.

6.1.2 Caractérisations

6.1.2.1 Microscopie optique

Les émulsions sont observées, entre lame et lamelle, à l'aide d'un microscope Olympus doté d'un objectif x100, à immersion d'huile. L'observation directe par microscopie optique permet de vérifier le diamètre moyen mesuré par DLS et de contrôler l'état d'agrégation des systèmes. Un exemple de cliché est présenté sur la Figure 83.

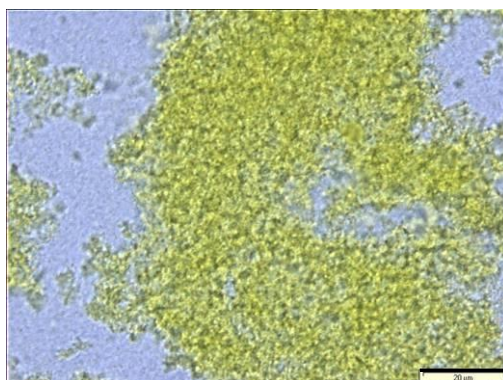


Figure 83: Exemple d'observation microscopique d'une émulsion diluée calibrée
Dodécane/Span 80/phase aqueuse : 75/2,5/22,5 mass. (Échelle : 20µm)

Nous observons distinctement deux zones sur cette photographie : les flocs jaunes (gros amas de gouttelettes colorées) baignant dans la phase continue de dodécane diluée en gouttelettes (zone bleutée). Les gouttes sont perceptibles mais restent à la limite de résolution du microscope, ce qui signifie que leur diamètre moyen est de l'ordre de 200-300nm, conformément aux mesures de DLS. Les gouttes dans les amas sont pratiquement immobiles contrairement aux gouttes de la phase diluée soumises à une agitation brownienne intense. On observe par ailleurs un échange permanent des gouttes entre les amas et la zone diluée. Cette situation est formellement analogue à un équilibre solide-gaz, caractéristique d'un système où l'énergie attractive des objets en interaction est de l'ordre de quelques unités kT (Leal-Calderon *et al.*, 2007). En considérant que les rayons des gouttes et des micelles sont $R=150\text{nm}$ et $r=2,5\text{nm}$, respectivement, l'équation 23 du Chapitre 5 permet de calculer l'énergie attractive (au contact) due aux interactions de déplétion :

$$U_{dep} = \frac{3}{2}kT\phi_p \frac{R}{r} \approx 3kT$$

Dans le calcul précédent, nous avons assimilé la fraction volumique ϕ_p des "petits objets" (micelles libres) à la concentration totale en TA dans la phase continue, soit environ 3,3% (la CMC étant 100 fois plus faible et la quantité de tensioactif adsorbée à l'interface huile/eau étant comparativement négligeable). L'ordre de grandeur obtenu pour l'énergie attractive est tout à fait compatible avec l'hypothèse d'un équilibre solide-gaz.

6.1.2.2 Densimétrie

L'évaluation de la masse volumique de l'émulsion, avant et après le test, nous renseigne sur l'évolution de sa composition au cours de l'essai : perte du matériel encapsulé, entrée d'eau dans les gouttelettes, etc. Connaissant les masses volumiques de la phase aqueuse (ρ_d), de la phase continue (ρ_c) et de l'émulsion diluée (ρ_e), il est possible de remonter à la fraction volumique Φ_d de phase dispersée en appliquant la formule suivante (Éq. 23) (Pays, 2000) :

$$\Phi_d = \frac{\rho_e - \rho_c}{\rho_d - \rho_c} \quad \text{Équation 32}$$

La mesure des masses volumiques est réalisée à 20°C, à l'aide d'un densimètre automatisé, type DMA 5000 de Anton Paar, utilisant la technique du tube vibrant. Un tube en U, en verre, est soumis à des oscillations harmoniques par voie électromagnétique. La période d'oscillation dépend de la masse volumique de l'échantillon contenu dans le tube. Il est ainsi possible d'évaluer la masse volumique avec une haute précision en mesurant la période d'oscillation.

Nous allons décrire à présent les différents tests mis en œuvre pour les émulsions diluées et concentrées.

6.1.3 Dialyses et dépôts

6.1.3.1 Émulsions diluées

Dialyse

Le principe de la dialyse repose sur la mise en contact de deux liquides, de composition différente, séparés par une membrane semi-perméable. La différence de composition existant de part et d'autre de la membrane, conduit à la diffusion des petites molécules, d'un compartiment vers l'autre, afin de rétablir l'équilibre des concentrations.

Dans les tests que nous réalisons (montage décrit sur la Figure 84), le sac de dialyse est rempli avec l'émulsion diluée contenant le colorant. Le sac baigne dans une phase aqueuse externe iso-osmotique (NaCl 0,5M) afin d'éviter les transferts d'eau. La membrane utilisée est en cellulose régénérée hydrophile, avec un seuil de coupure de 12000-14000g/mol. Cette membrane est donc perméable aux molécules de petite taille, comme le colorant, mais pas aux gouttelettes ni à l'huile (la membrane étant hydrophile). Des essais préliminaires ont permis d'évaluer à 30mL le volume d'émulsion à introduire dans le sac, et 500mL celui de NaCl 0,5M constituant le milieu extérieur dans lequel le sac est plongé de façon à ce que la quantité de colorant dosée dans la phase aqueuse externe soit aisément détectable. L'agitation du sac et du milieu salin permet de remédier au phénomène de sédimentation des gouttes de phase dispersée intervenant dans le sac et d'homogénéiser la molécule à détecter dans le volume externe. L'agitation est produite par des barreaux aimantés cylindriques et lisses. Les dimensions (Longueur (mm)×Diamètre (mm)) sont 10×6 pour le barreau situé à l'intérieur du sac et 50×8 pour le barreau immergé dans la solution aqueuse externe. Leur vitesse de rotation est d'environ 110 rpm. Nous avons également réalisé des essais afin de savoir si la libération du colorant se produit en l'absence d'agitation du sac.

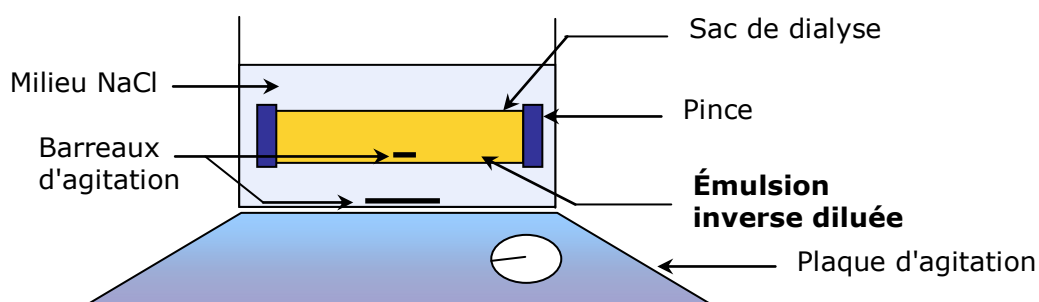


Figure 84 : Schéma de l'essai de dialyse sur émulsion diluée

Après dialyse, l'émulsion contenue dans le sac est récupérée et caractérisée selon les mêmes techniques afin de constater son état (modification de la granulométrie de l'échantillon, variation de la teneur en phase dispersée etc.).

Dépôts

La même quantité d'émulsion (30mL) est déposée délicatement à la surface d'un grand volume de NaCl 0,5M (500mL). Aucune agitation magnétique n'est appliquée

afin d'éviter l'émulsification de la phase surnageante (la surface de contact entre l'émulsion et la phase externe ne serait alors plus maîtrisée). La surface de contact entre l'émulsion inverse et la phase sousnageante est de 154cm^2 . La configuration de l'expérience est schématisée ci-dessous, Figure 85.

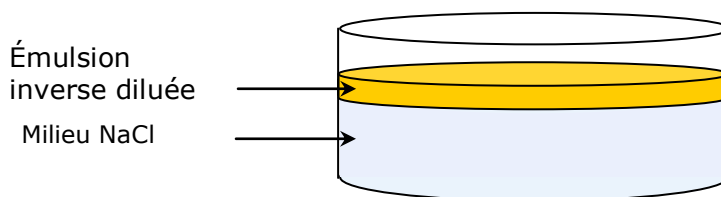


Figure 85 : Schéma de l'essai de dépôt d'émulsion diluée

Pour ces deux méthodes, dialyse et dépôt, le suivi de la libération de colorant est réalisé par prélèvement régulier d'une fraction du milieu salin extérieur et dosage à $\lambda=425\text{nm}$, longueur d'onde d'absorption de la Tartrazine. Ainsi nous pouvons tracer le pourcentage de colorant libéré dans la solution de NaCl au cours du temps.

6.1.3.2 Émulsions concentrées

Du fait de sa viscosité élevée, l'émulsion concentrée ne peut être :

- ni introduite dans un sac de dialyse en contrôlant correctement volume et surface de contact,
- ni déposée de manière homogène dans le volume de NaCl.

Seul le test de dépôt a pu être effectué dans une configuration légèrement différente de la précédente Figure 86. L'émulsion concentrée testée est modelée en un disque de 29mm de diamètre et 6mm d'épaisseur. Ce disque malléable est délicatement posé à la surface du liquide, et immergé sur 3mm. La surface de contact est de l'ordre de $9,3\text{cm}^2$ environ. Pour tous les essais réalisés sur les émulsions concentrées, nous avons respecté ces côtes afin de pouvoir comparer les systèmes.

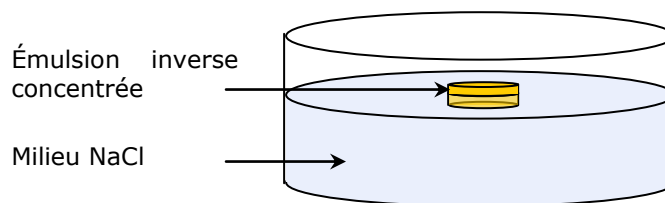


Figure 86 : Schéma de l'essai de dépôt d'émulsion concentrée

Les essais ont été réalisés avec et sans agitation magnétique (110rpm) de la phase aqueuse externe. Deux salinités ont été testées : 0,5M et 2M. L'objectif est d'observer l'influence de l'agitation et des conditions osmotiques sur la fuite de E102 piégé dans les gouttelettes aqueuses des différentes émulsions concentrées. Dans l'expérience conduite avec 2M de NaCl dans la phase aqueuse externe, on s'attend à ce que l'eau

des gouttelettes internes diffuse vers la phase externe afin de rétablir l'équilibre osmotique. Quelle sera alors l'influence sur la cinétique de libération de l'actif ?

6.2 Résultats

6.2.1 Émulsions diluées, avec colorant

6.2.1.1 Dialyse

Les prélèvements et dosages réguliers du milieu NaCl extérieur, durant la dialyse sous agitation de l'émulsion calibrée diluée, nous ont permis de quantifier le pourcentage de libération du colorant E102 (%E102) pendant deux mois et demi. Le graphe est présenté sur la Figure 87.

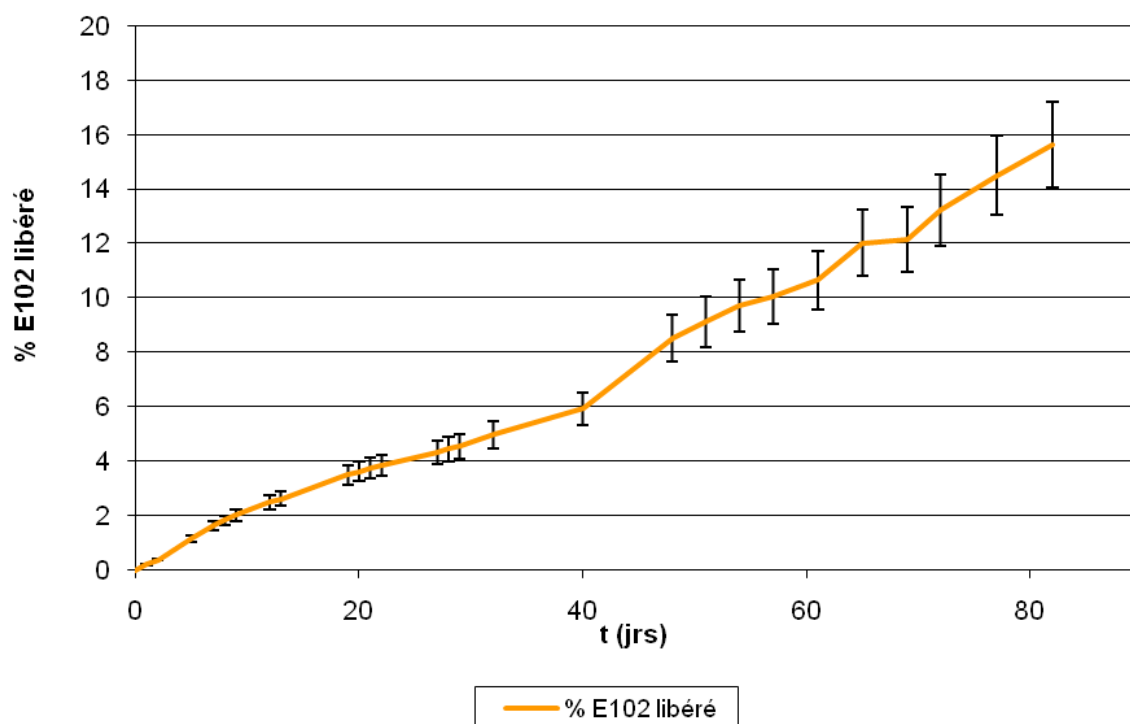


Figure 87 : Profil de libération du colorant E102 encapsulé en émulsion inverse - Dialyse de 82 jours dans NaCl 0,5M avec agitation du milieu aqueux et du sac

Nous constatons que la libération de colorant est lente : seulement 13% de E102 a été libéré après 82 jours. Après dialyse, l'observation microscopique sur la Figure 88 révèle la présence de quelques gouttes de grande taille qui n'étaient pas présentes dans la distribution initiale. Ceci est confirmé par l'analyse granulométrique. Le Tableau 20 rassemble les données sur l'évolution du système avant/après test.

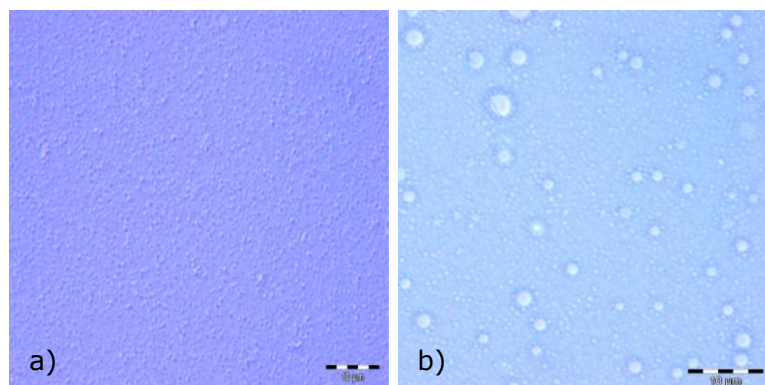


Figure 88 : Clichés de microscopie optique - a) avant dialyse ; b) après 82 jours de dialyse
L'émulsion a été diluée pour être observée plus aisément.
(Barre d'échelle: 10µm)

Tableau 20 : Caractéristiques de l'émulsion avant et après dialyse (82 jours)

| | Avant dialyse | Après dialyse |
|--|---------------|------------------------|
| Taille moyenne (nm) | 325 | 340 - 98% 5200 - 2% |
| Indice de polydispersité | 0,2 | 0,3 |
| Masse volumique (g/cm ³) / Φ_d (% vol.) | 0,799 / 15,46 | 0,810 / 18 |

La fraction volumique de l'émulsion inverse de départ est de l'ordre de 15,5% (inférieure à sa fraction massique du fait que la densité de la phase aqueuse dispersée est significativement supérieure à celle de la phase continue). Après le test, la fraction volumique des gouttes dans l'émulsion a légèrement augmenté, prouvant que de l'eau est rentrée dans le sac au cours de l'expérience. La fuite de colorant dans le milieu aqueux extérieur est probablement due à l'agitation magnétique du sac de dialyse. Le barreau aimanté exerce un frottement sur la membrane et écrase les gouttelettes au contact de celle-ci, induisant la libération forcée de leur contenu coloré qui diffuse alors vers le milieu NaCl extérieur. La légère augmentation de la fraction de phase aqueuse d'eau peut être liée au fait que le colorant dans les gouttelettes de phase dispersée est concentré (0,12M), imposant donc une pression osmotique supérieure à celle de la phase aqueuse externe. Celle-ci aura tendance à compenser cet écart de pression en pénétrant dans le sac pour diluer la phase aqueuse concentrée. La diffusion de l'eau à travers l'huile est possible *via* les têtes polaires des molécules de TA ou bien encore *via* les micelles de TA dont le cœur hydrophile peut solubiliser de l'eau. Afin de vérifier l'influence de l'agitation sur la coalescence des gouttes, un essai de dialyse avec agitation de la phase aqueuse externe et sans agitation du sac, a été mené. Le profil de libération en fonction du temps est tracé sur la Figure 89.

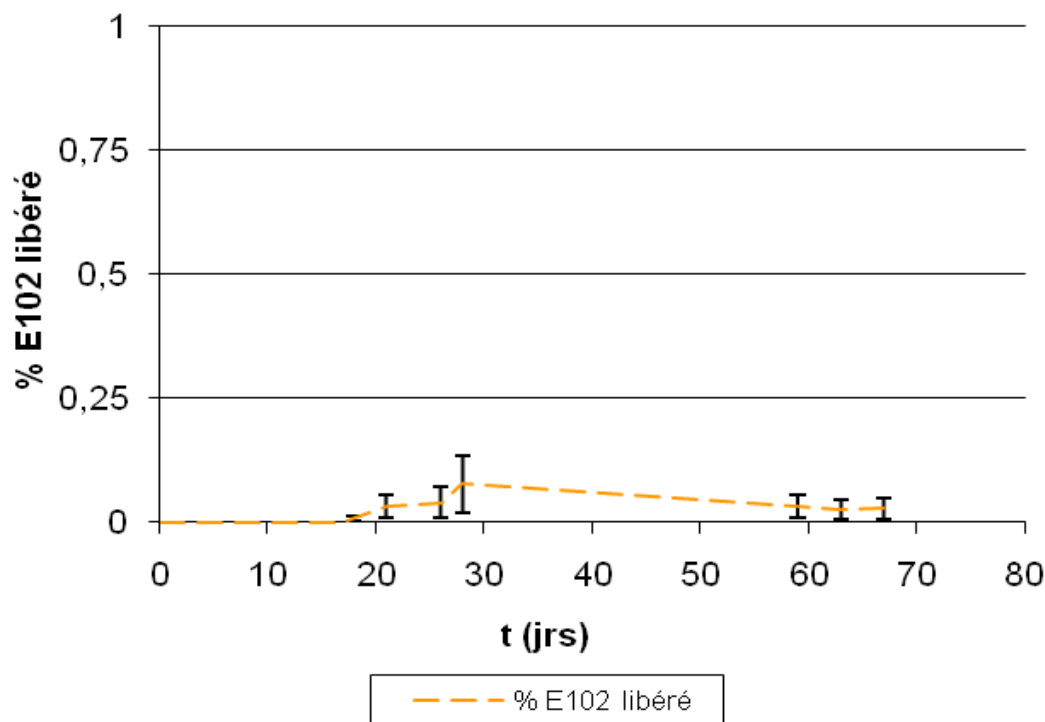


Figure 89 : Profil de libération du colorant E102 encapsulé en émulsion inverse - Dialyse de 67 jours dans NaCl 0,5M avec agitation du milieu aqueux externe seulement

La libération est très faible par rapport à l'expérience où le sac de dialyse était agité. Par exemple à t=18 jours, le pourcentage de colorant libéré est environ 450 fois plus faible. Il n'y a pas eu de diffusion passive du colorant. Les caractéristiques de l'émulsion avant et après dialyse sont rassemblées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Caractéristiques de l'émulsion avant et après dialyse (67 jours)

| | Avant dialyse | Après dialyse |
|--|---------------|---------------|
| Taille moyenne (nm) | 300 | 305 |
| Indice de polydispersité | 0,22 | 0,25 |
| Masse volumique (g/cm ³) / Φ_d (% vol.) | 0,804/ 16,8 | 0,809 / 18,2 |

La taille des gouttelettes et la polydispersité de l'émulsion n'ont pratiquement pas évolué. En revanche, comme précédemment, la fraction volumique de phase aqueuse a légèrement augmenté. En l'absence d'agitation, la sédimentation des gouttes s'est produite dans le sac. Avant de prélever un échantillon pour en mesurer la masse volumique, l'émulsion a donc été préalablement ré-homogénéisée sous agitation magnétique pendant quelques minutes. Les résultats obtenus confirment que l'agitation du sac accélère la libération du colorant en provoquant une coalescence progressive des gouttes.

De ces deux expériences, qui ont été reproduites une fois chacune, nous pouvons conclure que ces systèmes confinés dans le sac de dialyse sont stables et que la libération de l'actif ne se produit que sous l'effet de la coalescence induite par l'agitation. Le transport diffusif de l'actif à travers l'huile est pratiquement impossible en raison de sa masse molaire élevée et de son hydrophilie très marquée. De ce fait, la solubilisation partielle dans la phase huile est pratiquement impossible. De plus, la molécule d'actif est vraisemblablement trop volumineuse pour être encapsulée dans le cœur des micelles de TA.

6.2.1.2 Dépôt

L'absence de diffusion passive du colorant pourrait être due à un effet "barrière" associé à la membrane de dialyse séparant l'émulsion inverse et la phase aqueuse externe. Afin de tester cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience en l'absence de membrane : l'émulsion est directement déposée sur la phase aqueuse dans les mêmes proportions que précédemment (30mL d'émulsion E/H et 500mL de solution de NaCl). Aucune agitation n'est exercée pour éviter la dispersion de l'émulsion dans le milieu aqueux. Un prélèvement régulier de l'émulsion se trouvant sous la couche déposée est réalisé à l'aide d'une seringue. Nous avons travaillé à deux concentrations de NaCl dans la solution externe afin d'évaluer l'influence de la différence de pression osmotique entre les phases aqueuses interne et externe.

Aucune trace de colorant n'a pu être détectée dans la solution sous-jacente même après 16 jours. Ce résultat confirme que le phénomène de diffusion passive n'intervient pas. Il n'y a pas non plus de coalescence entre les gouttes d'émulsion et l'interface huile/eau macroscopique séparant l'émulsion de la solution de NaCl. L'observation macroscopique de l'interface émulsion/NaCl après 15 jours de dépôt (Figure 90) révèle que l'échantillon a sédimenté, ce qui n'avait pas lieu dans l'expérience de dialyse avec agitation du sac.

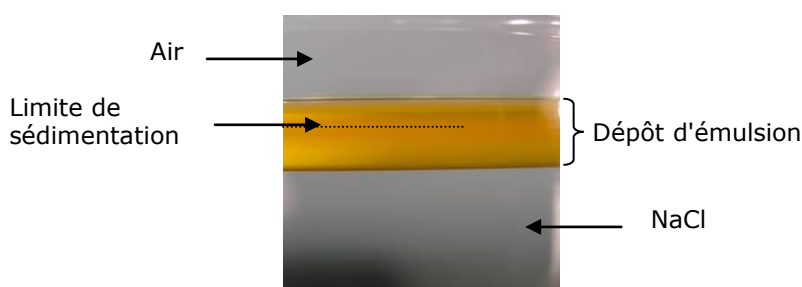


Figure 90 : Vue transversale du dépôt

Nous observons que les plus fines gouttelettes de phase dispersée se trouvent dans la partie supérieure du dépôt, tandis qu'une plus grande concentration d'objets se situe dans la partie inférieure. Par ailleurs, nous avons trouvé dans la littérature des données sur le comportement spécifique du Span 80 quand ce TA est initialement dissous dans une phase organique qui est ensuite mise en contact avec une phase aqueuse. Cette configuration est exactement celle de nos expériences. A des concentrations supérieures à 0,01% massique dans une huile telle que le dodécane, le Span 80 a tendance à provoquer l'autoémulsification de l'huile (Gonzalez-Ochoa *et al.*, 2007). La tête polaire du Span 80 est hydrophile et ce TA est légèrement soluble dans l'eau. Des phénomènes transitoires diffusifs (diffusion de l'eau vers les têtes polaires de TA et réciproquement diffusion du TA vers la phase aqueuse) liés à la situation

initiale de non équilibre se produisent et provoquent des fluctuations de grande amplitude à l'interface huile/eau. Après un délai relativement court (quelques heures à quelques jours), il se forme une couche compacte de gouttelettes à l'interface macroscopique entre l'huile et la solution aqueuse. Dans nos émulsions diluées, la couche de gouttes formée par autoémulsification pourrait constituer une barrière supplémentaire à la diffusion du colorant. Nous avons voulu vérifier la présence de ce phénomène dans nos conditions de travail en déposant délicatement 30mL d'un mélange dodécane/Span 80 (C_{TA} 3,22%*m*) sur 500mL de NaCl 0,5M. Après quelques jours, nous avons observé, à l'interface H/E, la formation de marbrures blanches, sans que le système soit soumis à une quelconque agitation. Ces marbrures confirment la présence de gouttes issues du processus d'autoémulsification (des prélèvements suivis d'observations au microscope optique ont confirmé la présence de fines gouttelettes).

Les deux principales conclusions que nous pouvons tirer des expériences précédentes sont les suivantes :

- Le matériel encapsulé ne diffuse pas à travers la phase continue huile.
- Le système est très résistant à la coalescence mais celle-ci peut se produire lorsque l'échantillon est soumis à un cisaillement permanent (agitation douce).

6.2.2 Émulsions concentrées, avec colorant

Le but des expériences suivantes est de montrer comment la composition de la phase continue, l'agitation et le déséquilibre osmotique influencent la libération du colorant. Nous avons réalisé les essais avec des émulsions concentrées (82% de phase dispersée aqueuse) afin d'éviter la sédimentation des gouttes. Par ailleurs, l'élasticité et la viscosité intrinsèques des émulsions concentrées font qu'il est possible d'agiter la solution externe pour l'homogénéiser sans toutefois disperser l'émulsion.

Comme précédemment, le dosage UV/Visible de la phase aqueuse nous donne le pourcentage de libération du colorant au cours du temps. Chaque système est soumis au même essai de dépôt, à 25°C pendant 48h. Les deux paramètres variables sont la vitesse d'agitation (nulle ou 110rpm) et la salinité du milieu aqueux sur lequel est déposé l'échantillon (NaCl 0,5M ou NaCl 2M). Le Tableau 22 précise les caractéristiques des émulsions concentrées mises en œuvre et les cinétiques de libération sont reportées sur la Figure 91, en fonction de la fraction massique de dodécane dans la phase continue huileuse des émulsions.

Tableau 22 : Caractéristiques granulométriques des émulsions concentrées avant dépôt de 48h, dans NaCl 0,5M, sans agitation

| % de Dodécane dans la phase continue | D _H moyen des gouttelettes (nm) | Indice de Polydispersité (PdI) |
|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| 0 | 200 | 0,16 |
| 1 | 215 | 0,14 |
| 2 | 205 | 0,14 |
| 3 | 215 | 0,19 |
| 5 | 220 | 0,15 |
| 7 | 215 | 0,11 |
| 10 | 210 | 0,15 |
| 50 | 240 | 0,18 |

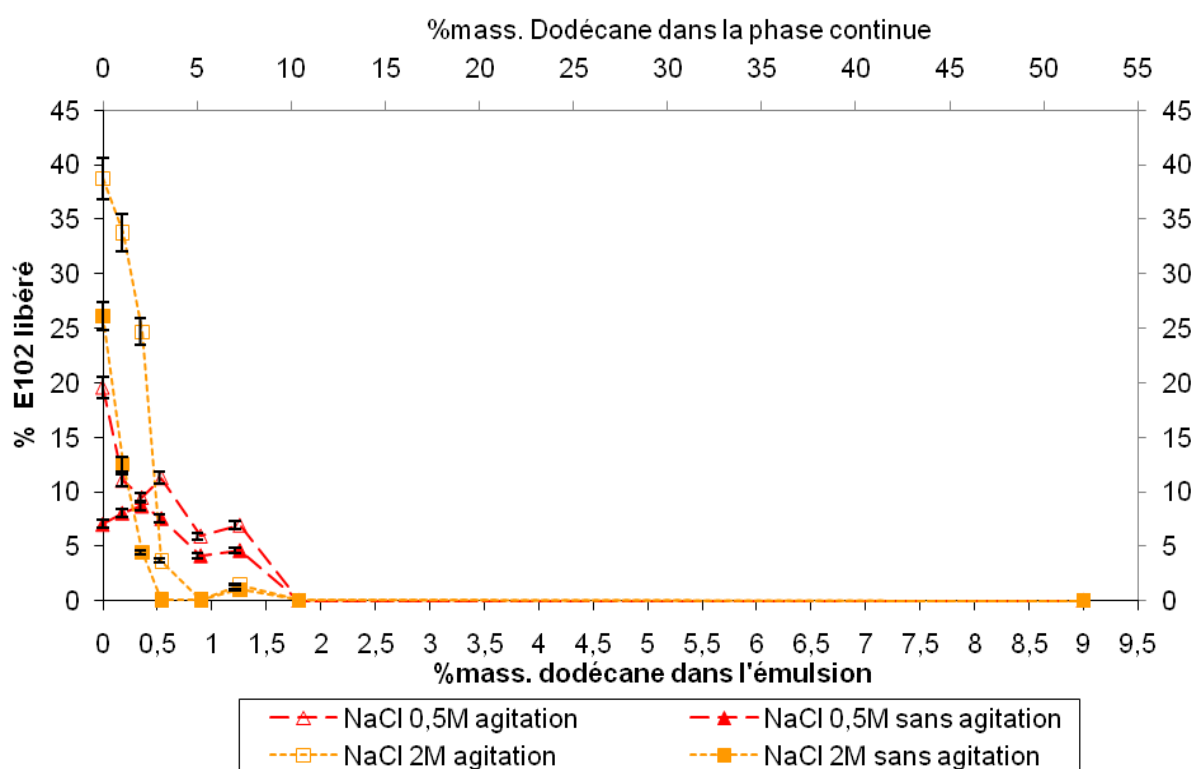


Figure 91 : Pourcentage de libération du colorant E102 en fonction du pourcentage massique de dodécane dans la phase continue des émulsions concentrées, après 48h de test

Lorsque la fraction massique de dodécane est comprise entre 0 et 3%mass. dans la phase continue, la fuite de colorant est rapide, notamment dans le milieu NaCl externe à 2M avec ou sans agitation. Dans cette limite, la phase continue est riche en Span 80 et il est possible que les fluctuations interfaciales spontanées précédemment évoquées (Gonzalez-Ochoa *et al.*, 2007) produisent la rupture (coalescence) des films liquides qui assurent le contact entre l'émulsion et la phase aqueuse externe. Contrairement aux

émulsions diluées, ces films sont fins et donc fragiles. La cinétique de libération est encore plus rapide lorsqu'il existe un déséquilibre osmotique entre les phases aqueuses interne (0,5M) et externe (2M). L'eau tend donc à diffuser des gouttes d'émulsion vers la phase aqueuse externe et ce transfert d'eau pourrait aussi accentuer les fluctuations conduisant à la rupture des films. Nous avons observé l'aspect de l'émulsion contenant 100% de Span 80 dans la phase continue après 48h. Celle-ci libère 40% du colorant initialement encapsulé. Nous constatons un "délitement" du matériau et une forte diminution du volume de la galette déposée. Le délitement a été amorcé par la surface en contact avec la phase aqueuse externe. En effet, l'examen de l'intérieur du dépôt montre que l'émulsion reste intacte (Figure 92).

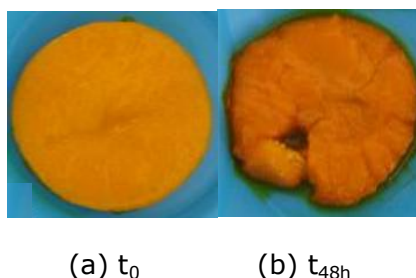


Figure 92 : Échantillons d'émulsion concentrée à 0% de dodécane avant et après dépôt dans NaCl 2M sous agitation

Pour les émulsions concentrées dont la teneur en dodécane est comprise entre 3 et 10%, la vitesse de libération du colorant décroît progressivement jusqu'à devenir quasiment nulle au delà de 5% en dodécane. Il est vraisemblable que les effets diffusifs de non équilibre soient atténués lorsque la concentration du Span 80 dans la phase organique diminue. Comme attendu, l'agitation accélère la fuite. Nous avons constaté visuellement que les dépôts présentent une coloration et une texture de surface différentes selon qu'ils ont été déposés dans le milieu NaCl 0,5M ou 2M. Les clichés de la Figure 93 en témoignent.

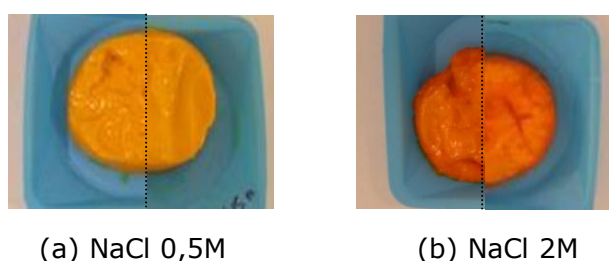


Figure 93 : Aspect des échantillons après dépôt dans NaCl sans agitation
[Pour (a) et (b) représentent respectivement 2%mass. dodécane dans la phase continue et 7%mass.]

La différence de couleur de la surface est due au dégonflement des gouttelettes occasionné par la différence de pression osmotique. Dans le système à 2M de NaCl, la concentration en colorant dans les gouttes a augmenté donnant une coloration plus vive. Ces observations ne sont toutefois valables que sur une faible épaisseur d'échantillon. En effet si la surface est grattée, nous retrouvons la teinte orangée d'origine. Les phénomènes destructifs et le transfert d'eau ne concernent donc que la couche superficielle.

Enfin, pour des fractions en dodécane supérieures à 10%mass. dans la phase continue, (équivalent à 1,8%mass. dans l'émulsion), nous n'observons aucune fuite de colorant. Nous retrouvons alors le même comportement que lors des essais de dépôt des émulsions diluées.

6.3 Conclusions intermédiaires

Dans ces séries de test, nous avons examiné l'aptitude des émulsions eau dans huile diluées et concentrées à libérer un agent anti-dépôt modèle.

Dans le cas des systèmes dilués non agités, il n'y a ni coalescence, ni diffusion passive vers le milieu aqueux extérieur. En revanche, dans les systèmes confinés (membrane de dialyse), la mise en œuvre d'une agitation mécanique douce induit la fuite progressive du colorant encapsulé par l'intermédiaire des forces de friction. Dans les applications réelles, les effets convectifs seront donc à considérer, d'autant plus que la forme irrégulière des réservoirs poreux peut induire des instabilités spécifiques : lorsqu'une goutte liquide se met au contact d'une aspérité de surface (pointe), la pression du contact est supportée par un seul point, ce qui favorise la rupture du film et l'étalement ultérieur de la goutte sur la surface minérale (effet de "edge piercing").

Dans le cas des émulsions concentrées, la composition de la phase continue huile a une influence non négligeable sur le relargage de matériel encapsulé. Certes, les émulsions concentrées ne peuvent être injectées dans les réservoirs en raison de leur trop forte viscosité mais les expériences ont permis de révéler l'importance de la concentration du Span 80 et du déséquilibre osmotique. Contrairement à l'agent anti dépôt, l'eau peut diffuser assez rapidement à travers la phase continue huile de l'émulsion. Le transport est assuré par des têtes polaires du TA (phénomène de solvation) et/ou par l'intermédiaire du cœur hydrophile des micelles (solubilisation micellaire). L'osmose est donc potentiellement un levier intéressant pour maîtriser la libération de l'agent anti-dépôt. Par exemple, il pourrait être envisagé d'injecter dans les puits une émulsion diluée E/H de faible viscosité (moins de 30% volumique en phase dispersée) dont les gouttes seraient en conditions hyper-osmotiques par rapport à l'eau présente dans la roche réservoir. Le gonflement osmotique augmenterait le rayon et aussi la fraction volumique des gouttes, accélérant ainsi la coalescence (la coalescence est d'autant plus probable que le diamètre des gouttes est important). Des expériences modèles seront nécessaires pour valider la pertinence de cette stratégie.

Références bibliographiques

Bagirova V.L., Mit'kina L. I., "Determination of Tartrazine in Drugs ", *Pharm. Chem. J.*, 2003, 37, 10, 558-559

Gonzalez-Ochoa H., Arauz-Lara J. L., "Spontaneous Two-Dimensional Spherical Colloidal Structures", *Langmuir*, 2007, 23, 10, 5289-5291

Leal-Calderon F., Gerhardi B., Espert A., Brossard F., Alard V., Tranchant J. F., Stora T., Bibette J., "Aggregation phenomena in water-in-oil emulsions", *Langmuir*, 1996, 12, 4, 872-874

Leal-Calderon F., Bibette J., Schmitt V., "Emulsion Science - Basic principles", Ed. Springer (2007)

Pays K., "Les émulsions doubles : coalescence et mûrissement de composition", thèse Physico-chimie de la matière condensée, Université Bordeaux 1, 2000, 174p

Romero Morante C., "Étude d'inhibiteurs de dépôts en émulsion inverse eau/huile : Formulation et mécanismes de rétention sur des substrats représentatifs des milieux pétroliers", thèse Chimie Physique, Besançon : Université de Franche-Comté, 2006, 237p

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7 Conclusions et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse nous avons développé deux systèmes nanodispersés, le premier en phase aqueuse et le second en phase organique. Ces systèmes, pour lesquels nous avons optimisé la formulation, ont pour visée applicative le traitement des dépôts minéraux aux abords des puits de pétrole/gaz. L'objectif de cette étude a été de déterminer quels sont les mécanismes de libération de l'actif anti-dépôt encapsulé dans chacune des formules. Des méthodologies propres à chaque système ont été définies et mises en œuvre afin de suivre cette libération. Les résultats obtenus dans chacun de ces axes sont résumés ci-dessous.

7.1 Suspensions aqueuses de PECs

7.1.1 Conclusions

Dans cette partie, nous avons formé des suspensions de polyélectrolytes complexés (PECs), obtenues par le mélange de solutions de Poly(allylamine hydrochlorure) (PAH) et de Poly(styrène sulfonate) (PSS), polyélectrolytes de charge opposée. Le PSS est considéré dans cette étude comme un agent anti-dépôt modèle. Son association, *via* des liaisons électrostatiques avec les groupes chargés du PAH, donne lieu à la formation de particules. Leurs caractéristiques, tailles et comportement, dépendent des concentrations en PEI mises en jeu, de la salinité du milieu ainsi que du pH de travail (du fait de la présence du polycation faible). Deux pH ont été testés : pH5,5 où le PAH est totalement ionisé, et pH10 où son taux de protonation est le plus faible (0,35). Les conditions opératoires sont telles que le PAH est en fort excès par rapport au PSS. Nous espérons ainsi obtenir des particules de PECs constituées d'un cœur contenant le PSS entouré d'une couronne de PAH. La libération du PSS pourra être stimulée par le pH ou la salinité.

Nous avons d'abord étudié la structure des particules de PECs (formés de PAH 70 000g/mol et de PSS 5 000g/mol ou 70 000g/mol) en analysant les surnageants de suspensions centrifugées, dans lesquelles nous avons augmenté la concentration en PSS ($[PAH]_{mass}$ maintenue constante). La mesure de la viscosité des surnageants nous a permis de déterminer la fraction de PAH libre en excès dans chacune des suspensions et ainsi définir une structure, association chaînes de PAH-chaînes de PSS dans la particule. Deux types de complexation ont été mis en lumière selon le pH de travail. À pH acide, les particules présentent une taille croissante avec l'augmentation de la concentration en PSS, accompagnées d'une plus grande polydispersité de la suspension. Avec le PSS_{70K} nous obtenons des objets de taille plus élevée qu'avec le PSS_{5K}. En revanche, à pH10, les particules de PECs sont de taille relativement constante sur la gamme de concentrations testées, quelle que soit le type de PSS employé. Nous avons montré que l'augmentation de la concentration en PSS dans la suspension donne lieu à la formation de nouvelles particules, augmentant ainsi la fraction volumique en PECs à taille constante.

La libération du PSS est possible à condition de provoquer la dissociation des chaînes de polyions constituant les PECs. Cette dissociation a lieu soit par l'augmentation de la salinité des suspensions à pH10, soit par l'augmentation du pH. À pH10, lorsque soumis à une salinité croissante, les systèmes de PECs à base de PSS_{70K} subissent un processus de gonflement puis de dissociation des chaînes de polyions composant les pelotes. La méthodologie fondée sur les mesures de viscosité des surnageants des suspensions centrifugées a permis de déterminer la concentration de PAH libre en fonction de la salinité appliquée. Quelle que soit la concentration de PSS mise en

œuvre, la fraction de PAH non complexé augmente progressivement avec la concentration en NaCl. Parallèlement aux mesures de viscosité, l'analyse des surnageants en spectrophotométrie UV/Visible, a permis d'estimer le pourcentage de PSS libre (dans le cas du PSS_{70K}). La libération du PSS est quasi-totale pour une salinité proche de 2,5M en NaCl. Les suspensions de PECs formées à pH5,5 présentent un comportement tout à fait différent en fonction de la salinité. À pH5,5, l'addition de sel induit une floculation des particules suivie de leur sédimentation. Il paraît donc inenvisageable d'injecter un tel système dans un milieu poreux sans risque d'endommager le réservoir. Nous n'avons donc pas mené plus avant notre étude sur les suspensions formées à pH acide.

Un autre moyen de dissocier les particules de PECs est d'augmenter le pH des suspensions au-delà de 10. Les mesures de viscosité des surnageants ont montré que le pourcentage de PAH libre/non complexé augmente au delà de pH11.

7.1.2 Perspectives

Les recherches sur ces suspensions de particules de PECs, utilisables en tant que système à libération prolongée dans les traitements des dépôts minéraux des puits, sont dans une phase très préliminaire. De nombreux paramètres restent à explorer avant de les mettre en œuvre dans les situations réelles. Il serait intéressant de poursuivre l'étude de la structure et du comportement des PECs en présence d'une saumure plus complexe (une eau de formation et/ou une eau injectée) afin de confirmer l'aptitude de ces particules à se dissocier en présence d'ions divalents (Ca²⁺ par exemple).

Par ailleurs, nous savons que le PSS seul, *via* ses fonctions sulfonates, présente une action anti-dépôt. L'activité des PECs reste à démontrer par la mise en présence de précipités de CaSO₄, BaSO₄ par exemple. L'injectabilité, l'adsorption et la désorption de ces suspensions en milieu poreux (massifs de SiC et naturels) sont également des expérimentations à réaliser afin de valider leur intérêt dans l'application visée. La stabilité des particules (vieillessement) soumises à des conditions de température et de pression élevées est un paramètre à considérer pour l'utilisation future de ces suspensions. Enfin, la mise en œuvre dans un cas réel, puits mature, permettra de vérifier l'amélioration de la production d'huile.

7.2 Émulsions inverses

7.2.1 Conclusions

Dans cette partie de la thèse, nous avons formulé deux types d'émulsions eau-dans-huile (diluées et concentrées). Nous avons étudié la libération d'une molécule modèle encapsulée dans les gouttelettes de phase aqueuse. La molécule modèle est un colorant hydrosoluble servant de traceur car il est détectable en spectroscopie UV/Visible. Il a été encapsulé dans de fines gouttelettes d'émulsion afin de pouvoir suivre sa libération lorsque le système est en contact avec une grande quantité d'eau salée (simulation simple des conditions de puits). Le suivi de libération du colorant a été réalisé par dosage du milieu aqueux externe.

Le mode de libération de l'actif encapsulé dans les émulsions diluées vers le milieu extérieur a été identifié par l'intermédiaire de différents tests mis en place : des essais de dialyse et de dépôt réalisés sur les émulsions, avec ou sans agitation et/ou avec une différence de pression osmotique entre les phases aqueuses dispersée et continue. Ces essais nous ont permis de démontrer que la coalescence pouvait être le mécanisme principal de libération de l'actif. Celle-ci n'intervient cependant que lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée au système, car nous ne l'avons constatée que lors des dialyses avec agitation. La friction du barreau d'agitation sur le sac induit vraisemblablement l'écrasement des gouttelettes sur la membrane, provoquant la libération progressive du colorant. L'agitation appliquée induit aussi la coalescence des gouttes au sein du sac, révélée par microscopie optique.

Cependant, un phénomène indésirable, inhérent au type de tensioactif mis en œuvre, a perturbé nos expériences. Il s'agit d'un processus diffusif qui intervient lorsque les molécules de Span sont dissoutes dans l'huile et mises en présence d'une phase aqueuse. Ce processus conduit à la formation spontanée d'une couche de gouttelettes à l'interface huile/eau (auto-émulsification).

L'étude des émulsions concentrées a révélé l'importance de ce processus, même si ces émulsions concentrées ne sont pas des matériaux directement injectables dans les puits en raison de leur forte viscosité. Nous avons formulé des émulsions concentrées dont la fraction massique en phase dispersée a été maintenue constante (82%) et le ratio massique TA/Huile varié. Ces émulsions ont été déposées sur un grand volume de phase aqueuse. Différentes conditions de salinités ont été appliquées, avec ou sans agitation du milieu aqueux extérieur. Nous avons montré que, pour une fraction massique d'huile de l'ordre 10% dans la phase continue (soit 1,8%mass. dans l'émulsion), la libération de l'actif ne se produisait plus.

7.2.2 Perspectives

Comme pour l'étude des PECs, l'utilisation de matériaux anti-dépôts à base d'émulsions inverse nécessite de nombreuses investigations avant d'envisager leur application dans des conditions réelles. Dans la continuité de ce travail, nous suggérons de retravailler la formulation du point de vue du choix du tensioactif (pour gagner en versatilité) et de la nature de l'huile (huile végétale dans le cadre d'une approche écologique) ou huile plus proche de la composition des gisements pétroliers. Les phénomènes d'osmose pourraient être exploités afin de produire la libération contrôlée de l'actif encapsulé. Ainsi, par exemple, les gouttes de l'émulsion inverse pourraient être formulées dans des conditions hyper-osmotiques par rapport à la phase aqueuse présente dans le puits. Le gonflement des gouttes pourrait alors faciliter les phénomènes de coalescence.