N° d'ordre : 4204

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR CELINE RONDON VILLATTE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

ÉTUDE DES MECANISMES DE LIBERATION D'ACTIFS NANODISPERSES

APPLICATION AU TRAITEMENT DE PUITS

THESE DIRIGEE PAR MM. FERNANDO LEAL CALDERON ET J-FRANÇOIS ARGILLIER

SOUTENUE LE 14 DECEMBRE 2010

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN FORMEE DE :

M^ME VERONIQUE SCHMITT	UNIVERSITE BORDEAUX I	**PRESIDENTE**
M. MICHEL MOAN	UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE	**RAPPORTEUR**
M. LUC PICTON	UNIVERSITE DE ROUEN	**RAPPORTEUR**
M^ME VALERIE HEROGUEZ	UNIVERSITE BORDEAUX I	**EXAMINATRICE**
M. FERNANDO LEAL CALDERON	UNIVERSITE BORDEAUX I	**DIRECTEUR DE THESE**
M. J-FRANÇOIS ARGILLIER	IFP ENERGIES NOUVELLES	**RESPONSABLE IFP**

RESUME

L'exploitation de pétrole s'accompagne de la modification des conditions thermodynamiques internes du puits et favorise, entre autres, la formation de dépôts minéraux pouvant obstruer les pores micrométriques de la formation rocheuse, rendant difficile l'extraction d'huile. L'efficacité du traitement anti-dépôts dépend de la concentration minimale d'inhibiteur et de la vitesse de relargage du produit. Dans ce contexte, nous avons étudié deux techniques d'encapsulation permettant d'obtenir un système préventif à libération prolongée contenant un polyélectrolyte anionique comme additif modèle. La première consiste en la formation de nanoparticules de polyélectrolytes complexés. La libération de l'actif encapsulé y a été stimulée par la modulation de la salinité du milieu. À pH basique, la libération de l'actif a lieu via le mécanisme de gonflement /dissociation des particules, à pH acide aucune libération ne parait avoir lieu car les objets précipitent. Le second système est une émulsion inverse (E/H) diluée contenant un actif modèle en phase dispersée. Ces systèmes sont stables et un faible pourcentage d'actif est libéré sous contrainte mécanique.

MOTS CLES : polyélectrolytes complexés ; particules ; sel ; potentiel zêta ; diamètre hydrodynamique ; rhéologie ; émulsions E/H ; tensio-actif non ionique ; élasticité ; dialyse ; spectrophotométrie UV/Visible.

ABSTRACT

Many thermodynamic changes occur in reservoir rock when oil is produced. These changes enable scale formation on micrometric rock pores that can block them and impede/block oil extraction. Antiscale treatment efficiency depends on minimal inhibitor concentration and product release rate in fluids downhole. In this context, we have studied two encapsulation techniques allowing us to have a sustainable release system composed of an anionic polyelectrolyte as a model additive. The first formulation consists in formation of polyelectrolyte complexes nanoparticles. In this system, active ingredient release was stimulated through medium ionic strength modulation. Under basic conditions, release takes place in particles swelling/dissociation process; whereas, under acidic condition, particles precipitate and no release can be expected. The second system we have worked on is a diluted reverse (W/O) emulsion, in which dispersed aqueous droplets contain a model additive. These systems are stable and small additive percentage is released under mechanic strain.

KEY WORDS: polyelectrolyte complexes; particles; salt; zeta potential; hydrodynamic diameter; rheology; W/O emulsions; non-ionic surfactant; elasticity; dialysis; UV/Visible spectrophotometry.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à témoigner ma chaleureuse reconnaissance à mes responsables, Jean-François Argillier à IFP Energies Nouvelles et Fernando Leal-Calderon à l'Université Bordeaux 1, pour avoir partagé leur savoir et prodigué leurs conseils pour la réalisation de ce travail et s'être rendus disponibles. J'ai acquis beaucoup de connaissances avec vous.

Je remercie Jacques Jarrin et Benjamin Herzhaft de m'avoir accueillie dans leurs équipes de la direction Chimie et Physico-chimies appliquées et m'avoir permis de bénéficier des nombreuses ressources disponibles.

Je remercie sincèrement, Michel Moan, Luc Picton, Véronique Schmitt et Valérie Héroguez d'avoir accepté d'être rapporteurs et membres du jury de cette thèse.

Pour leur collaboration et leurs conseils avisés je remercie, à IFP Energies Nouvelles, David Pasquier pour les polyélectrolytes, Patrick Gateau pour la synthèse du polymère, Loïc Barré pour la diffusion de rayonnement (RX et neutrons), Didier Frot pour la diffusion de lumière, Christine Dalmazzone pour les émulsions, Brigitte Bazin pour les milieux poreux et Isabelle Hénaut pour la rhéologie. Merci à Jacques Jestin et les équipes du LLB au CEA pour la session de mesures en diffusion de neutrons. Merci également à Didier Le Cerf, Luc Picton et Farah de Filippis de l'Université de Rouen pour leur expertise sur la caractérisation des polymères.

Un grand Merci également à Sylvie et Brigitte pour vos conseils avisés tant sur le point de vue scientifique et matériel que sur le côté humain des relations de travail. Merci aussi Christophe, Dominique, Valérie, Françoise, Corinne pour les bons moments passés ensemble.

La vie de doctorant n'aurait pas été si agréable sans mes compagnons de thèse du département, Joëlle, Jorge, Adeline, et ceux rencontrés au cours des conférences, des formations et des voyages de l'association, Hoël, Marie, Samir, Lun, Leila, Arash et j'en oublie !

Cette expérience a été riche en rencontres, certaines amitiés se sont liées. Gaby et Raymi par vos expériences respectives et votre sagesse vous m'avez encouragée !

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents et mon mari pour leur soutien inconditionnel dans cette aventure.

Ces trois ans sont passés tellement vite grâce à vous tous, Merci.

TABLE DES MATIERES

1 Introduction 17

2 Étude bibliographique : Les dépôts minéraux et leurs inhibiteurs 21
2.1 Récupérations primaire et secondaire 21
2.2 Les différents types de dépôts 22
2.3 Traitements par inhibiteurs 24
2.3.1 Traitement en phase aqueuse 25
2.3.2 Traitements en phase organique 26
Références bibliographiques 28

3 Étude bibliographique : Encapsulation en phase aqueuse – Formation de PECs 33
3.1 Les polyélectrolytes - Définition 33
3.2 Deux applications de polyélectrolytes de charges opposées 37
3.2.1 Layer-by-layer 37
3.2.2 Polyélectrolytes complexés 39
3.3 Effet du sel/pH 41
3.4 Quelques applications des PECs 43
3.5 Le système étudié 43
Références bibliographiques 46

4 Étude des mécanismes de libération - Suspensions de PECs 53
4.1 Matériels et méthodes 53
4.1.1 Caractérisations 53
4.1.1.1 DLS 53
4.1.1.2 Potentiel Zêta 54
4.1.1.3 Turbidité 55
4.1.1.4 Viscosité 56
Low Shear 30® 56
Rheosense® 56
4.1.1.5 Spectrophotométrie UV/Visible 58
4.1.2 Fabrication des suspensions 58
4.1.2.1 Les composés 58
4.1.2.2 Le procédé 59
4.2 Résultats 60
4.2.1 Étude préliminaire 60
4.2.2 PSS de forte masse (système PSS_{70k}/PAH_{70k}) 61
4.2.2.1 Influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH} – Composition des PECs 61
Ratio C_{PSS}/C_{PAH} constant 61
Ratio C_{PSS}/C_{PAH} croissant 63
DLS et Potentiel zêta 63
Turbidité 65
Étude de viscosité 66
Étude de la stœchiométrie des complexes 69
4.2.2.2 Influence de la salinité – Libération de l'actif 71
DLS et turbidité 71
pH10 71
pH5,5 73

Viscosité 77
Dosage du PSS 78
4.2.2.3 Influence du pH 79
DLS et turbidité 80
Viscosité 81
4.2.3 PSS de faible masse (système PSS_{5k}/PAH_{70k}) 83
4.2.3.1 Influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH} 83
Ratio C_{PSS}/C_{PAH} constant 83
Ratio C_{PSS}/C_{PAH} croissant 85
DLS 85
Turbidité 87
Viscosité 88
Étude de la stœchiométrie des complexes 89
4.2.3.2 Influence de la salinité – Libération de l'actif 91
DLS 91
Turbidité 92
4.3 Conclusions intermédiaires 94
4.4 Étude annexe 98
Références bibliographiques 100

5 Étude bibliographique : Encapsulation en phase organique - Émulsions. 103
5.1 L'interface liquide-liquide 103
5.2 Les tensio-actifs 104
5.2.1 Molécules et types d'émulsion 104
5.2.2 Tension interfaciale 106
5.2.3 Effet Marangoni 107
5.3 Techniques d'émulsification 107
5.4 Stabilité des émulsions 110
5.4.1 Forces colloïdales 110
5.4.1.1 Forces attractives de van der Waals 111
5.4.1.2 Forces attractives de déplétion ou de volume exclu 111
5.4.1.3 Interactions répulsives 112
5.4.2 Instabilités dans les émulsions 113
5.4.2.1 Crémage-Sédimentation 113
5.4.2.2 Floculation 114
5.4.2.3 Coalescence – Mûrissement d'Ostwald 116
Coalescence 116
Mûrissement d'Ostwald 117
5.5 Émulsions concentrées 118
Références bibliographiques 122

6 Étude des mécanismes de libération – Émulsions 127
6.1 Matériels et méthodes 127
6.1.1 Fabrication d'émulsions inverses diluées et concentrées avec colorant 127
6.1.1.1 Émulsions diluées 128
6.1.1.2 Émulsions concentrées 129
6.1.2 Caractérisations 130
6.1.2.1 Microscopie optique 130
6.1.2.2 Densimétrie 131
6.1.3 Dialyses et dépôts 132
6.1.3.1 Émulsions diluées 132

Dialyse 132
Dépôts..... 132
6.1.3.2 Émulsions concentrées..... 133
6.2 Résultats 134
6.2.1 Émulsions diluées, avec colorant 134
6.2.1.1 Dialyse 134
6.2.1.2 Dépôt 137
6.2.2 Émulsions concentrées, avec colorant 138
6.3 Conclusions intermédiaires 141
Références bibliographiques 142

7 Conclusions et Perspectives..... 145
7.1 Suspensions aqueuses de PECs 145
7.1.1 Conclusions 145
7.1.2 Perspectives 146
7.2 Émulsions inverses..... 147
7.2.1 Conclusions 147
7.2.2 Perspectives 147

8 Annexes 151
8.1 Annexe 1 – Masse moléculaire des PAH_{70k} et PSS_{70k} 151
8.2 Annexe 2 – Masse moléculaire du PS_{5k} 153
8.3 Annexe 3 – Taux de sulfonation des PSS 154
8.4 Annexe 4 – Droites étalon des polyélectrolytes..... 157
8.5 Annexe 5 – Spectre d'absorption PSS-PAH..... 159
8.6 Annexe 6 – Transition régime dilué/demi-dilué des polyélectrolytes 161

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schématisation du procédé récupération secondaire 21
Figure 2 : Solubilité des espèces minérales en fonction de la température (a), pression (b) et salinité (c) (*adaptation de* Crabtree *et al.*, 1999*)* 23
Figure 3 : (a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance (Crabtree *et al.*, 1999) 24
Figure 4 : Profil de concentration d'un inhibiteur dans les eaux de production 25
Figure 5 : Systèmes OSI et ESI schématisés 26
Figure 6 : Dosage de l'inhibiteur libéré dans les fluides durant l'étape de désorption 27
Figure 7 : Schématisation de la chaîne de PSS dans l'eau. Billes (-) groupements SO_3^-, billes (+) contre-ions Na^+ (Dobrynin *et al.*, 2005)..... 35
Figure 8 : Représentation schématique des chaînes de PEl en régime semi-dilué 36
Figure 9 : Schéma de fabrication des films ultra-minces par LbL, sur substrat chargé 37
Figure 10 : a) Variations du potentiel zêta avec le dépôt des couches de polyions (substrat initialement chargé négativement) (extrait de Burke *et al.*, 2003) 38
Figure 11 : Procédé de dépôt de PEl sur substrat sphérique, synthèse de sphères creuses..... 38
Figure 12 : Représentation schématique des structures en échelle (gauche) et œufs brouillés (droite) 39
Figure 13 : Schématisation de la formation des particules PECs dans l'eau pure, selon 40
Figure 14 : Bilan des effets de sel et du pH sur une suspension de PECs..... 42
Figure 15 : Molécules de (a) PSS et (b) PAH 44
Figure 16 : Courbes de titration du PAH, du complexe stœchiométrique PAH-PSS (1:1), du complexe non stœchiométrique PAH-PSS (1:0,8) et des capsules multicouches $(PAH/PSS)_5$ dans l'eau pure (a) et dans NaCl 0,5M (b) (Petrov *et al.*, 2003) 44
Figure 17 : Micrographie MEB de PECs 0,12 formés dans NaCl 0,1M à pH10. 45
Figure 18 : Schéma de la double couche électrique d'une particule, et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère *(reproduction Malvern Instruments)*..... 54
Figure 19 : Schéma du Turbiscan *(source Formulaction)* 55
Figure 20 : Cellule de mesure du Low Shear 30 56
Figure 21 : Schéma du canal et des capteurs d'une puce Rheosense *(d'après Rheosense inc.)*..... 56
Figure 22 : Comparaison des viscosités relatives obtenues avec des cisaillements faibles et forts, sur une suspension de PAH (traits pleins) et une suspension de PECs 0,12 (pointillés) 57
Figure 23 : Schéma du procédé de fabrication des PECs..... 59
Figure 24 : Évolution de la taille d'un système de PECs 0,12 (PSS_{5k} et PSS_{70k}), formés dans l'eau milliQ à pH10, avec l'addition de NaCl 60
Figure 25 : Évolution de la taille des PECs dans les systèmes 0,12 formés de PSS_{70k}/PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10..... 62
Figure 26 : Évolution de la taille des PECs dans NaCl 0,1M pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}..... 63

Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la taille et du potentiel zêta des PECs dans NaCl 0,1M, à pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k} 64
Figure 28 : Turbidité des suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k} 65
Figure 29 : Schématisation de l'état de la suspension des pelotes de PECs avec l'augmentation de la concentration en PSS (dans NaCl 0,1M pH10) 66
Figure 30 : Viscosité des solutions de polyions et suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 67
Figure 31 : Pourcentage de PAH complexé dans les particules de PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} dans les cinq systèmes à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M 68
Figure 32 : Charges de PAH complexées en fonction des charges totales de PSS dans les cinq systèmes à pH5,5 et pH10 dans NaCl 0,1M 69
Figure 33 : Évolution de la concentration molaire en chaînes de PAH_{70k} complexé en fonction de la concentration molaire en PSS_{70k} introduit dans la suspension 70
Figure 34 : Évolution du diamètre hydrodynamique pour trois systèmes de PECs (0,12 ; 0,2 et 0,3) formés dans NaCl 0,1M à pH10, en fonction de la salinité du milieu aqueux 71
Figure 35 : Exemple d'évolution des suspensions 0,12 et 0,3 pH10 avec l'addition de NaCl 72
Figure 36 : Observation de la suspension de PECs, système 0,3, pH10 à 2M en NaCl à t_0 (gauche) et t_{1h} (droite) 72
Figure 37 : Pourcentage de transmission dans les suspensions des trois systèmes de PECs (0,12 ; 0,2 et 0,3) formés dans NaCl 0,1M à pH10, en fonction de la salinité appliquée au milieu aqueux (la mesure a été effectuée 30 min après la préparation) 73
Figure 38: Aspects visuels, macro et microscopiques, des suspensions de PECs 0,3 à pH5,5 à 0,1M (gauche) et 2M en NaCl (droite) 74
Figure 39 : Évolution du pourcentage de transmission d'une suspension de PECs 0,12 à pH5,5 avec l'addition de NaCl 75
Figure 40 : Cinétique de sédimentation de la suspension de PECs 0,12 pH5,5 à C_{NaCl}=3M 76
Figure 41 : Évolution temporelle du pourcentage de transmission de la suspension de PECs 0,12 pH5,5 à C_{NaCl}=3M de NaCl 76
Figure 42 : Taux de PAH libre dans les systèmes de PECs (0,12-0,2-0,3) en fonction de la concentration en NaCl 78
Figure 43 : Évolution du pourcentage de PSS libéré en fonction de l'application d'une salinité pour le système de PECs (0,3) 79
Figure 44 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des particules de PECs 0,3 en fonction du pH de la suspension, NaCl 0,1M 80
Figure 45 : Évolution de l'aspect des suspensions de PECs 0,3 NaCl 0,1M en fonction de l'augmentation du pH 80
Figure 46 : Evolution du pourcentage de transmission d'une suspension de PECs 0,3 dans NaCl 0,1M avec l'augmentation du pH 81
Figure 47 : Pourcentage de PAH libre dans les surnageants en fonction du pH 82
Figure 48 : Évolution de la taille particules de PECs dans les systèmes 0,12 formés de PSS_{5k}/PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10 84
Figure 49 : Évolution de la taille des particules de PECs dans NaCl 0,1M pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k} 86

Figure 50 : Comparaison de l'évolution de la taille des particules de PECs dans NaCl 0,1M, à pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k} 86
Figure 51 : Turbidité des suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k} 87
Figure 52 : Pourcentage de PAH complexé dans les particules de PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} dans les huit systèmes à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M 88
Figure 53 : Charges mises en jeu lors de la complexation du PSS_{5k} avec le PAH_{70k} à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M 89
Figure 54 : Évolution de la concentration molaire en chaînes de PAH_{70k} complexé en fonction de la concentration molaire en PSS_{5k} introduit dans la suspension 90
Figure 55 : Évolution de la taille des PECs 0,12 avec l'augmentation de la concentration en sel dans la suspension à pH5,5 et 10 91
Figure 56 : Comparaison de l'évolution du diamètre hydrodynamique des PECs 0,12 formés dans NaCl 0,1M, avec PSS_{5k} et PSS_{70k} à pH5,5 et pH10 92
Figure 57 : Évolution de l'aspect des échantillons de PECs PSS_{5k} / PAH_{70k}, syst. 0,12 à pH5,5 (haut) et pH10 (bas) en fonction de l'augmentation de la salinité 93
Figure 58 : Turbidité des suspensions de PECs PSS_{5k} / PAH_{70k}, syst. 0,12 à pH5,5 et pH10 avec l'augmentation de la salinité 93
Figure 59 : Comparaison de l'évolution de la taille des PECs dans les suspensions selon le pH et le type de polyanion (NaCl 0,1M) 94
Figure 60 : Comparaison du pourcentage de transmission des suspensions de PECs selon le pH et le type de polyanion en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} (NaCl 0,1M) 95
Figure 61 : Comparaison des pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} 96
Figure 62 : Représentation schématique des modèles réel (gauche) et de Gibbs (droite) 103
Figure 63 : vue schématique d'une molécule de tensio-actif (Poré, 1992) 105
Figure 64 : Les deux types d'émulsions selon la solubilité du TA 105
Figure 65 : Représentation de la variation de la tension interfaciale avec la concentration en TA 106
Figure 66 : Effet Gibbs-Marangoni dans un film aqueux 107
Figure 67 : Processus de fragmentation 109
Figure 68 : Schéma de la cellule de Couette (cylindres coaxiaux) (Mabille *et al.*, 2000) 110
Figure 69 : Interactions de Van der Waals entre deux sphères 111
Figure 70 : Interactions de déplétion 112
Figure 71 : Répulsion stérique entre 2 gouttes d'eau stabilisées par un polymère ou une brosse de tensioactif en bon solvant 113
Figure 72 : Schématisation du crémage (a) et de la sédimentation (b) 114
Figure 73 : Puits de potentiel, DLVO 115
Figure 74 : Évolution du puits de potentiel en fonction de l'accroissement de la salinité 115
Figure 75 : Mécanisme de rupture d'un film par coalescence (Leal-Calderon *et al.*, 2007) 116
Figure 76 : Explication schématique du mûrissement d'Ostwald (émulsions E/H) 117
Figure 77 : Blocage osmotique du mûrissement d'Ostwald 118

Figure 78 : Schéma de disposition et morphologie des gouttelettes dans les émulsions monodisperses en fonction de Φ_d (adaptation de Mason, 1999) 119
Figure 79 : Illustration de l'effet stabilisant d'un électrolyte ($MgSO_4$) dans une émulsion E/H concentrée (reproduction de Aronson *et al.*, 1993)..... 120
Figure 80 : Effet stabilisant du MgSO4 sur la stabilité d'une émulsion concentrée, Φ_d=91% 120
Figure 81 : Molécule de Span 80 127
Figure 82 : Molécule de Tartrazine..... 127
Figure 83: Exemple d'observation microscopique d'une émulsion diluée calibrée 130
Figure 84 : Schéma de l'essai de dialyse sur émulsion diluée..... 132
Figure 85 : Schéma de l'essai de dépôt d'émulsion diluée 133
Figure 86 : Schéma de l'essai de dépôt d'émulsion concentrée 133
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 134
Figure 88 : Clichés de microscopie optique - a) avant dialyse ; b) après 82jours de dialyse..... 135
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 136
Figure 90 : Vue transversale du dépôt..... 137
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 139
Figure 92 : Échantillons d'émulsion concentrée à 0% de dodécane avant et après dépôt dans NaCl 2M sous agitation..... 140
Figure 93 : Aspect des échantillons après dépôt dans NaCl sans agitation .. 140
Figure 94 : SEC du PAH_{70k} à 0,1g/L à pH5,5 dans NaCl 0,1M 151
Figure 95 : SEC du PAH_{70k} à 0,1g/L à pH10 dans NaCl 0,1M 151
Figure 96 : SEC du PSS_{70k} à 3g/L à pH10 dans NaCl 0,1M 152
Figure 97 : Droites étalon de la viscosité du PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH5,5 et pH10 157
Figure 98 : Droites étalon de la viscosité du PAH_{70k} à différentes forces ioniques, à pH10 157
Figure 99 : Droite étalon du PSS_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10 (lecture à λ=256nm)..... 158
Figure 100 : Spectres d'absorption du PSS_{70k} 159
Figure 101 : Spectre d'absorption de différents lots de PAH_{70k}, zoom sur la zone de λ comprises entre 250 et 260nm 160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition d'eaux de mer et de formation 22
Tableau 2 : Différents types de polyélectrolytes 34
Tableau 3 : Stabilité de la taille des PECs dans le temps 59
Tableau 4 : Stabilité de la taille des PECs à la dilution 60
Tableau 5 : Caractéristiques des suspensions de PECs des systèmes 0,12 dans NaCl 0,1M à pH10 62
Tableau 6 : Caractéristiques physiques des suspensions de PECs à pH10 NaCl 0,1M 63
Tableau 7 : Évolution de la viscosité des solutions de polyions et des suspensions de complexes en fonction du pH de travail (I=0,1M de NaCl) 67
Tableau 8 : Valeurs des coefficients directeurs en fonction du pH des suspensions 70
Tableau 9 : Tailles et indices de polydispersité de la suspension de PECs 0,3 pH5,5 à deux salinités 74
Tableau 10 : Viscosité relative des suspensions de PECs à I=2,5M 77
Tableau 11 : Viscosités relatives de la suspension de PECs 0,3, en fonction du pH au taux de cisaillement $50s^{-1}$ 82
Tableau 12 : Caractéristiques des suspensions de PECs des systèmes 0,12 dans NaCl 0,1M à pH10 83
Tableau 13 : Évolution du pourcentage de transmission des suspensions de PECs en fonction des concentrations en polyions, à ratio constant 0,12 – NaCl 0,1M 84
Tableau 14 : Caractéristiques physiques des suspensions de PECs à pH10 ... 85
Tableau 15 : Valeurs des coefficients directeurs en fonction du pH des suspensions 90
Tableau 16 : Différentes classes de tensioactifs 105
Tableau 17 : Récapitulatif des différentes tailles accessibles (Leal-Calderon *et al.*, 2007) 108
Tableau 18 : Récapitulatif de composition des émulsions inverses diluées ... 129
Tableau 19 : Récapitulatif des compositions de la phase continue des émulsions inverses concentrées 130
Tableau 20 : Caractéristiques de l'émulsion avant et après dialyse (82 jours) 135
Tableau 21 : Caractéristiques de l'émulsion avant et après dialyse (67 jours) 136
Tableau 22 : Caractéristiques granulométriques des émulsions concentrées avant dépôt de 48h, dans NaCl 0,5M, sans agitation 139

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1 Introduction

L'exploitation des fluides pétroliers s'accompagne de modifications des conditions thermodynamiques internes du réservoir. Celles-ci favorisent l'apparition de nombreux phénomènes physico-chimiques tels que les dépôts minéraux. Ceux-ci se forment à la fois dans le réservoir au voisinage des puits, dans le puits et dans les équipements de surface véhiculant les fluides de production. Le traitement de ces dépôts représente un réel défi pour les pétroliers. La formation de ces dépôts a deux origines :

- les modifications des conditions internes de pression, température ou pH du réservoir lors du forage et de l'extraction primaire ;
- l'injection d'une eau de composition différente pour extraire l'huile résiduelle durant l'extraction secondaire.

Les précipités obstruent les pores micrométriques de la formation rocheuse, rendant ainsi la production difficile. L'industrie pétrolière a longtemps cherché des moyens plus efficaces de traiter ces dépôts et les méthodologies mises en œuvre sont des traitements de type squeeze. Ils consistent en l'injection dans le réservoir d'une solution aqueuse d'un inhibiteur chimique. La nature de cet inhibiteur dépendra du type de dépôt présent dans le puits. Ces actions sont efficaces mais temporaires et doivent être renouvelées régulièrement.

Un développement intéressant consiste en la mise au point de techniques à libération prolongée. Elles permettront d'augmenter la durée de vie du traitement anti-dépôt et de limiter l'immobilisation du puits. La nano-encapsulation semble la technologie la plus adaptée à cet usage. Dans cette optique, nous imaginons injecter dans le réservoir, de manière préventive, un polymère "antiscale" (anti-dépôt) nanodispersé. La libération de cet additif serait alors contrôlée par l'arrivée d'eau salée (précurseur d'un problème potentiel de formation de dépôt), avec un profil de concentration adapté. C'est dans cette approche que s'inscrit cette thèse.

Les compositions d'eaux de production et d'injection ainsi que la dynamique de précipitation des minéraux, et les différents modes d'action des anti-dépôts, seront présentés dans le **Chapitre 2** de ce rapport.

Au cours de ces trois années, nous avons étudié deux voies possibles de traitement des dépôts : la voie aqueuse et la voie organique. Les paragraphes précédents montrent que cette thèse se positionne dans le cadre d'une perspective applicative. Notre stratégie a été d'étudier la fonctionnalité de nouveaux matériaux, en suspension aqueuse ou organique, dans des conditions modèles. L'interaction de ces matériaux avec des milieux poreux constitue une perspective évidente mais ne sera pas abordée dans cette thèse. Sur le plan scientifique, les systèmes étudiés soulèvent de nombreuses questions quant aux mécanismes de libération du principe actif et sur le contrôle de cette libération sous l'effet d'un stimulus extérieur, tel que la salinité.

En restant sur la base des traitements actuels, en phase aqueuse, nous avons travaillé à la fabrication de suspensions de particules submicroniques de polymères obtenues par complexation de polyélectrolytes de charges opposées. Ces objets sont des polyélectrolytes complexés, notés PECs par la suite. Le **Chapitre 3** détaillera l'état de l'art de ces PECs.

Le système que nous avons défini est formé de Poly(4-sodium styrène sulfonate) ou PSS, polyanion qui servira comme agent anti-dépôt modèle, et du polycation Poly(allylamine hydrochlorure) ou PAH. Les études menées sur ces suspensions de PECs, avec entre autres le suivi de la libération de l'actif, sont décrites dans le **Chapitre 4**. Ces essais ont consisté en la synthèse de suspensions de particules de PECs submicroniques à différentes salinités et pH. Puis, pour une salinité et un pH donné, nous avons suivi la dénaturation des particules et la libération de l'actif (le PSS) par le biais de techniques de diffusion de la lumière (taille et turbidité) et par

l'étude rhéologique des suspensions. Notre objectif est de pouvoir relier et modéliser le profil de libération de l'additif avec le gonflement de nanoparticules. La salinité n'étant pas l'unique moyen menant à la dissociation des particules, nous avons également étudié le paramètre pH. En effet, l'état d'ionisation du PAH est fortement dépendant du pH et donne des suspensions bien différentes selon que la suspension a un caractère acide ou basique. L'influence de la masse molaire du polyanion (M_n) sur la formation des particules de PECs et leur dénaturation avec le sel a également été étudiée.

Les **deux chapitres suivants** sont dédiés à l'étude en milieu organique. En phase de production pétrolière, l'injection d'une solution aqueuse dans un puits producteur peut entraîner un endommagement du réservoir, dû à des modifications des saturations eau/huile. Pour limiter ces phénomènes, des formulations d'inhibiteurs de dépôts en émulsion inverse (eau dans huile, E/H) ont été proposées. La molécule active contenue dans les gouttelettes de phase dispersée sera libérée progressivement dans le puits. Le **Chapitre 5** traitera de ce type d'encapsulation en phase organique : la faisabilité de systèmes E/H stables, submicroniques, monodisperses et peu visqueux pour être injectables en milieu poreux. Le **Chapitre 6** décrit les essais réalisés sur ces systèmes et détaille les résultats obtenus sur deux types d'émulsions inverses : diluées et concentrées. L'objectif est de quantifier la libération d'un actif encapsulé dans les gouttelettes de phase aqueuse dispersée. Pour ce faire, nous avons sélectionné un système E/H modèle (dodécane/tensioactif hydrophobe/solution saline), l'actif mis en œuvre (notre marqueur) dans la phase dispersée est un colorant hydrosoluble, détectable en spectrophotométrie UV/Visible. Nous avons étudié la libération de l'actif en fonction de la salinité, du paramètre agitation et de la concentration en dodécane, notamment dans la section dédiée aux émulsions concentrées.

Dans le **Chapitre 7**, nous apporterons une conclusion aux essais réalisés au cours de ce travail sur les systèmes nanodispersés à libération prolongée. Nous verrons également quelles sont les perspectives qui permettront d'optimiser les systèmes.

CHAPITRE 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LES DEPOTS MINERAUX ET LEURS INHIBITEURS

2 Étude bibliographique : Les dépôts minéraux et leurs inhibiteurs

Les réservoirs pétroliers sont des formations rocheuses poreuses, situées en sous-sol. Les différents fluides (hydrocarbures gazeux et liquides, et eau de formation) y sont confinés sous pression et température élevées. C'est l'eau résiduelle présente dans le réservoir qui est à l'origine de la formation des dépôts minéraux, que ce soit lors de récupération primaire ou lors de la récupération secondaire des hydrocarbures. La formation de ces dépôts ainsi que les traitements mis en œuvre font l'objet de ce chapitre.

2.1 Récupérations primaire et secondaire

L'exploitation première d'un gisement est appelée "récupération primaire" du pétrole et/ou du gaz présent dans la roche. Il s'agit simplement du forage et de l'extraction des fluides qui s'écoulent de manière naturelle puisqu'ils se trouvent sous pression dans le réservoir. Lors de cette étape, au maximum 20% des hydrocarbures présents en sous-sol sont récupérés. Après un certain temps d'exploitation (variable selon le gisement), la pression interne du réservoir baisse, il est alors nécessaire d'intervenir pour que les fluides puissent à nouveau être extraits. S'initie alors la phase d'extraction secondaire qui consiste en l'injection d'eau ou de gaz dans le réservoir *via* un ou plusieurs puits injecteurs. Ce procédé, schématisé dans la Figure 1, permet à la fois de faire remonter la pression dans le réservoir et de pousser l'huile résiduelle. La quantité supplémentaire d'hydrocarbures récupérés est de l'ordre de 15% de ce qui est encore en place.

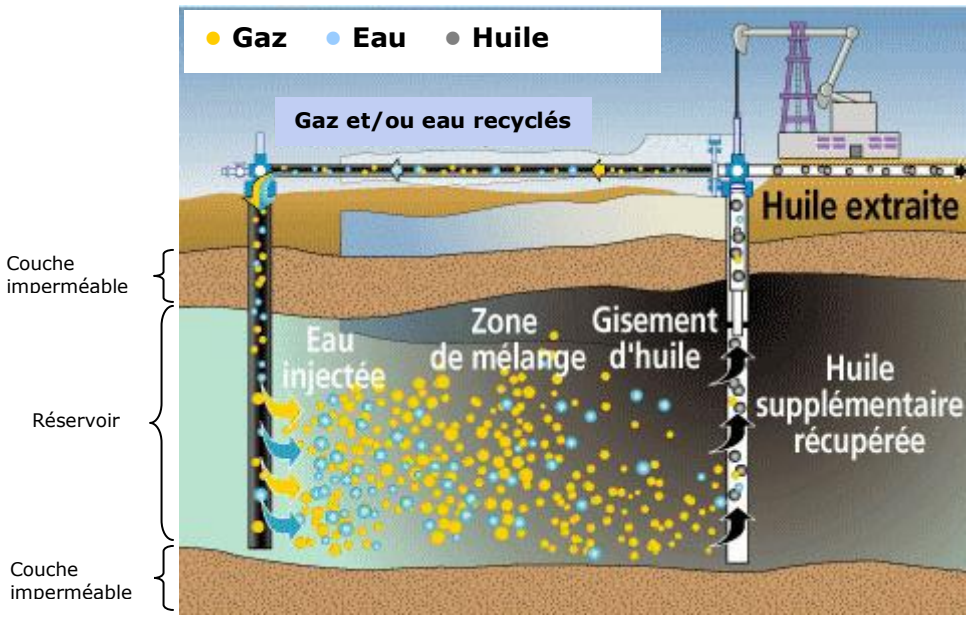


Figure 1 : Schématisation du procédé récupération secondaire

NB : La récupération tertiaire, qui intervient ensuite et consiste en l'injection de produits ayant la capacité de pousser l'huile bloquée dans les pores pour en extraire le maximum, ne sera pas plus développée ici.

L'eau injectée peut être soit de l'eau disponible (rivières), soit de l'eau de formation extraite et recyclée (appelée également eau de production) dans le cas des

installations continentales, ou encore de l'eau de mer pour les installations en offshore. Quand au gaz, le CO_2 est plus couramment mis en œuvre dans les techniques d'EOR (Enhanced Oil Recovery). Prenons le cas de l'injection d'eau de mer dans Forties et Elgin, deux réservoirs offshore de Mer du Nord britannique. Les compositions de ces eaux, ainsi que d'une eau de mer normalisée, sont décrites dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition d'eaux de mer et de formation

Ions en présence	Forties	Elgin	Eau de mer normalisée
	Concentration (mg/L)		
Na^+	29 370	86 750	10 890
K^+	372	7 500	460
Mg^{2+}	504	3 000	1 368
Ca^{2+}	2 809	17 600	428
Sr^{2+}	0	100	8
Ba^{2+}	0	3900	0
Cl^-	52 360	176 500	19 700
SO_4^{2-}	0	0	2 960
CO_3^{2-}	0	0	0
HCO_3^-	0	160	124

Nous pouvons constater que les trois types d'eau ont des compositions bien différentes, y compris les eaux de Forties et Elgin, malgré leur proximité géographique. Il est donc facile d'imaginer que lors de l'injection d'eau de mer il y ait souvent incompatibilité de composition entre les deux eaux en présence et donc de forts risques de précipitation de minéraux (Ravenscroft *et al.*, 1996).

2.2 Les différents types de dépôts

Dans le puits, avant forage, les minéraux des eaux de formation sont dissous et en équilibre avec ceux qui constituent la roche réservoir. Ce n'est qu'au moment du forage et de l'exploitation du puits qu'ils risquent de précipiter dans le réservoir, du fait des modifications des conditions thermodynamiques (T, P et pH). Les dépôts les plus couramment rencontrés sont :

- le carbonate de calcium ($CaCO_3$) dû à l'augmentation du pH (fuite du CO_2 lors du forage et de l'exploitation du gisement) qui induit la baisse de la solubilité des ions CO_3^{2-} qui se complexent avec les ions Ca^{2+} puis précipitent.
- les sulfates de baryum/strontium/calcium ($Ba/Sr/CaSO_4$), selon la composition de la roche réservoir. Ils peuvent se former lors de l'injection d'eau de mer, riche en ions SO_4^{2-} qui s'associent avec les minéraux de l'eau de formation (Ca^{2+}, Ba^{2+} et/ou Sr^{2+}) (Crabtree *et al.*, 1999).

La précipitation ne se produit que si la sursaturation (concentration en soluté supérieure à sa solubilité) est très importante et elle est accélérée par la présence de points spécifiques (impuretés, parois rocheuses) permettant d'initier la première étape

de précipitation du dépôt : la *nucléation*, formation du premier germe solide dans la solution. Suivent alors les étapes de germination puis croissance du dépôt, tant que les conditions thermodynamiques sont favorables (concentration des minéraux au-dessus de la saturation) (Jolivet, 1994). Les diagrammes de solubilité des espèces minérales les plus communes sont représentés en Figure 2, en fonction de divers paramètres : température, pression et salinité.

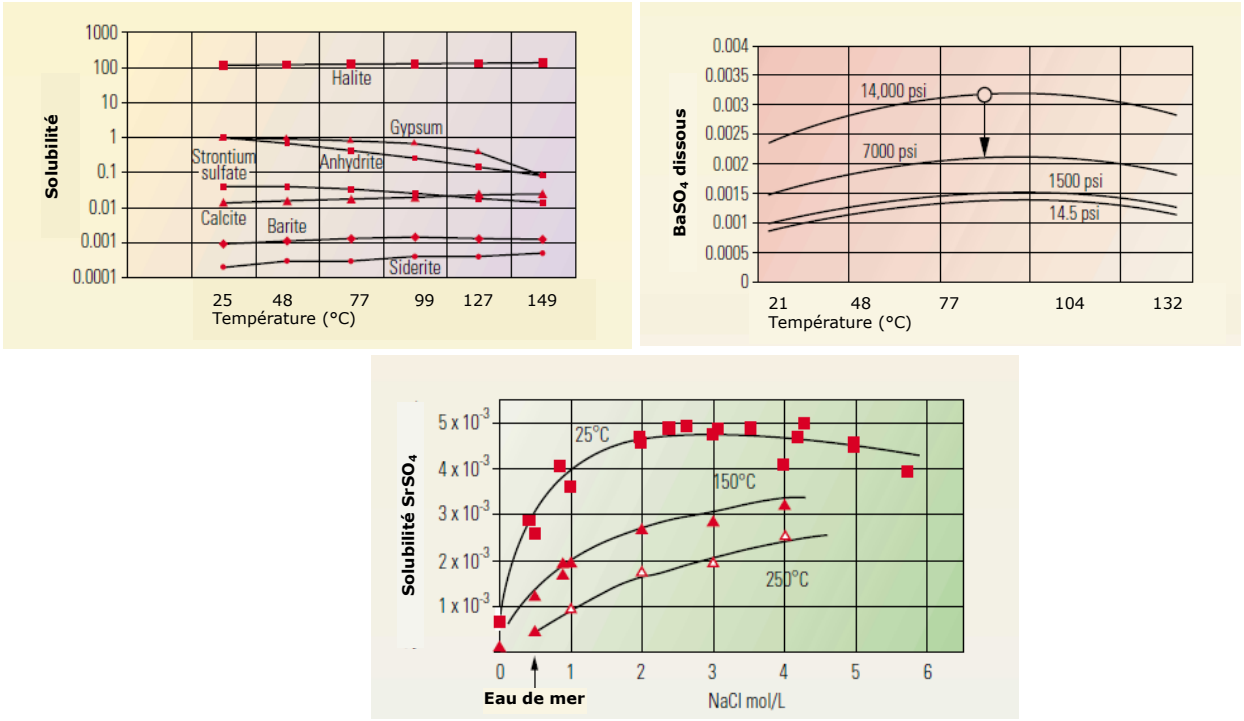


Figure 2 : Solubilité des espèces minérales en fonction de la température (a), pression (b) et salinité (c) (*adaptation de* Crabtree *et al.*, 1999)

Nous pouvons constater que tous les minéraux n'ont pas le même comportement, en termes de solubilité, face à la baisse de pression ou augmentation de température. Dans l'eau par exemple, les sulfates de calcium (gypse et anhydrite) sont moins solubles quand la température augmente (supérieure à 25°C et 80°C respectivement, Fig. 2-a)). La salinité des eaux joue également un rôle non négligeable sur la solubilité des minéraux (Fig. 2-c)) : à une concentration donnée en NaCl, le sulfate de strontium voit sa solubilité réduite avec l'augmentation de la température.

De la compréhension de la formation de ces dépôts a découlé l'étude des mécanismes d'inhibition et la recherche de molécules actives (Crabtree *et al.*, 1999 ; Tomson *et al.*, 2002). Il existe différents traitements pour combattre la formation de ces dépôts, plus ou moins coûteux à mettre en œuvre, dont on pourra citer les deux principaux : mécanique et chimique. Seule l'opération chimique sera détaillée ici, du fait de sa relation directe avec le sujet de cette thèse. Les traitements doivent être rapides et efficaces afin de limiter l'immobilisation du puits. La meilleure technique est celle qui prend en compte le type de dépôt, la pureté de celui-ci, son mode d'adsorption et sa quantité (Crabtree *et al.*, 1999). Plusieurs espèces chimiques peuvent avoir précipité en même temps, l'action de l'anti-dépôt en sera alors plus complexe.

2.3 Traitements par inhibiteurs

Les inhibiteurs sont des espèces chimiques dont les mécanismes d'action sont divisés en trois catégories, décrites ci-dessous :

- *Inhibition de la nucléation* : déstabilisation thermodynamique des nucléi par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- *Dispersion des cristaux* déjà formés : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface (Figure 3-a).
- *Ralentissement/Blocage de la croissance* des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation (Figure 3-b).

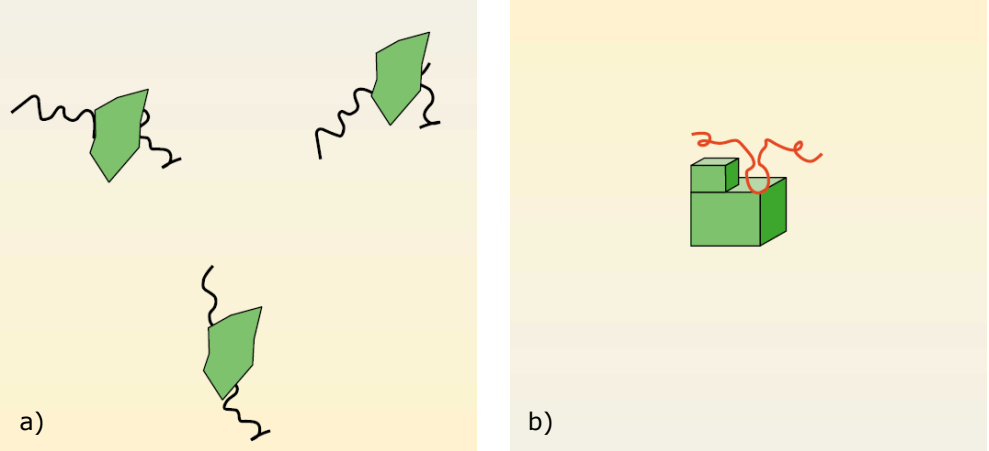


Figure 3 : (a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance (Crabtree *et al.*, 1999)

Les inhibiteurs sont principalement des molécules ou petites macromolécules hydrosolubles, réparties en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures. La plupart de ceux utilisés dans l'industrie du pétrole sont des composés phosphatés, organiques ou inorganiques, qui agissent à la fois comme dispersants des germes de dépôt en formation et en stabilisateurs des germes formés, bloquant leur croissance par agrégation d'autre cristal (Crabtree *et al.*, 1999). Ces actifs existent sous différents types : les phosphates [groupements $(PO_4)^{3-}$], ou les phosphonates [groupements (PO_3H_2)], dont le représentant le plus souvent mis en œuvre est le DTPMP [acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique)], qui bloquent la croissance. Les polyacrylates ou les polyélectrolytes avec des fonctions sulfonates sont aussi souvent utilisés et jouent le rôle d'inhibiteurs de croissance et de dispersant (Bazin *et al.*, 2004). Toutefois, selon la zone géographique où est situé le gisement, les règlementations locales en vigueur peuvent obliger à utiliser d'autres types de molécules comme des polymères organiques biodégradables (Mer du Nord) (Bazin *et al.*, 2004).

2.3.1 Traitement en phase aqueuse

Actuellement, la majeure partie des traitements est réalisée *via* la technique du "squeeze" d'inhibiteur. Cette technique consiste en l'arrêt de la production du puits à traiter, puis injection d'un certain volume de solution aqueuse inhibitrice dans le réservoir et fermeture de celui-ci pour laisser l'inhibiteur s'adsorber sur la roche. Cette opération peut durer de quelques jours à quelques semaines avant de remettre le puits en production, selon l'état d'endommagement par précipitation de la zone de réservoir aux abords des puits. Le procédé de rétention des molécules d'inhibiteurs sur la roche peut avoir lieu selon différents modes, décrits ici :

- Adsorption réversible des molécules sur la roche,
- Précipitation des molécules sur la roche, qui peut-être améliorée, dans le cas d'inhibiteurs phosphatés dans les réservoirs carbonatés, par l'injection d'une solution de $CaCl_2$ (Crabtree *et al.*, 1999).

Lors de la reprise de la production, l'inhibiteur est progressivement libéré dans l'eau. Toutefois, pour être efficace, il doit être libéré dans les eaux de production à un taux suffisant qui permette de prévenir la formation des dépôts. Cette valeur est appelée la Concentration Minimale d'Inhibition (MIC) : concentration la plus basse d'inhibiteur pour laquelle les dépôts ne se forment pas/ne croissent pas. Ci-dessous, sur la Figure 4, est représentée une courbe classique de libération d'inhibiteur en fonction de l'eau produite avec la MIC.

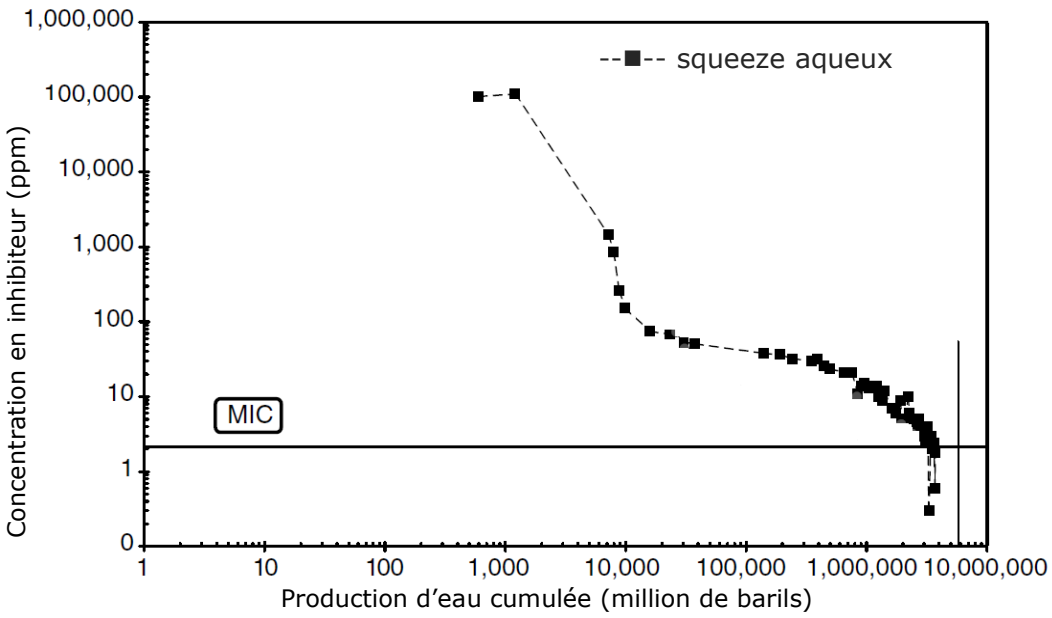


Figure 4 : Profil de concentration d'un inhibiteur dans les eaux de production (adapté de Collins *et al.*, 2002)

Il existe des contre indications à mettre en œuvre ces actifs anti-dépôts en phase aqueuse car ce sont des molécules sensibles qui résistent peu/pas aux conditions difficiles de certains puits : pression et température élevées, forte acidité et concentration en Ca^{2+}. Ils se trouvent la plupart du temps détériorés et les traitements sont de courte durée. Parmi les différents additifs anti-dépôts, les polymères sulfonés présentent une bonne alternative car permettent d'agir dans ces conditions particulières en conservant leurs propriétés leur efficacité anti-dépôt (Pirri *et al.*, 2000 ; Wylde *et al.*, 2003).

En considérant ces macromolécules sulfonées, une première voie a été explorée dans notre étude. Afin d'améliorer le contrôle du profil de libération, et d'assurer une diffusion plus lente de l'actif. Il paraît intéressant de réticuler physiquement le polyélectrolyte anionique anti-dépôts avec un polyélectrolyte cationique. Nous obtenons ainsi des nanoparticules de polyélectrolytes électrostatiquement complexées, ou PECs. Des travaux, réalisés à IFP Énergies Nouvelles (Argillier *et al.*, 2006), sur ces PECs ont permis de synthétiser des nanocomplexes de Poly-(styrène sulfonate) avec différents polymères cationiques synthétiques et de caractériser le gonflement de ces nanoparticules en présence de sel. Dans la continuité de ces travaux, nous avons étudié la libération du PSS, ce qui n'a pas été réalisé pour le moment. Une revue bibliographique sur ces systèmes est présentée au **Chapitre 3** et les résultats obtenus sur nos suspensions de particules sont détaillés dans le **Chapitre 4**.

Bien qu'efficace, ce procédé de traitement aqueux peut présenter des inconvénients tels que l'immobilisation du puits, une efficacité de traitement variable (de quelques mois à 2 ans) et la difficulté de remise en production après arrêt pour traitement. En effet, pendant la période de traitement, la roche aura été au contact d'une solution aqueuse et non d'huile, il est donc possible que la mouillabilité de la roche ait été localement inversée (Crabtree *et al.*, 1999 ; Collins *et al.*, 2001). De ce fait, la remise en production peut être plus longue car l'huile en place peut avoir des difficultés à se frayer un chemin dans le réseau de pores de la roche mouillable à l'eau, et des phénomènes de water block peuvent apparaître et endommager le réservoir. Aussi, afin de prévenir et minimiser ces inconvénients, à la fin des années 90 des recherches se sont tournées vers les systèmes à phase continue huile.

2.3.2 Traitements en phase organique

Deux types ont été répertoriés dans la littérature pour le traitement des puits ou des pipelines :

- Les inhibiteurs de dépôts solubles dans l'huile (ou OSI) qui sont des produits hydrosolubles dissous dans un mélange de solvants mutuels (Wat *et al.*, 1999).
- Les inhibiteurs de dépôts émulsifiés (ou ESI) sont encapsulés dans des systèmes à phase continue huile (Lawless *et al.*, 1998).

Les deux types de conditionnements d'inhibiteurs sont représentés schématiquement sur la Figure 5.

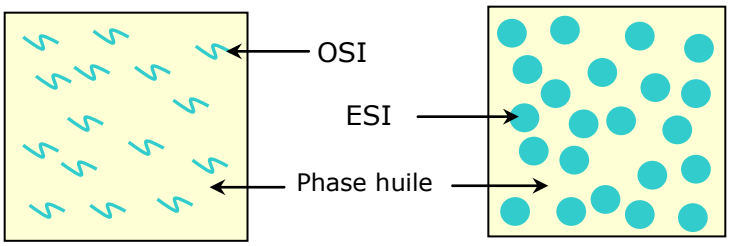


Figure 5 : Systèmes OSI et ESI schématisés

Ils permettent à la fois d'injecter les produits plus profondément dans le réservoir, ne modifient que peu la perméabilité de la roche, conservent son intégrité et parfois augmentent la durée de vie des traitements. De plus, ils montrent, les mêmes performances en matière d'inhibition et d'adsorption sur la roche que les traitements aqueux (Lawless *et al.*, 1998 ; Wat *et al.*, 1999). Des essais de formulation d'émulsions inverses (notions développées dans le **Chapitre 5** de ce rapport), contenant dans la

phase dispersée une solution d'inhibiteurs ont été menées récemment. Les systèmes formulés se sont révélés stables à l'injection et à la température. De plus leur adsorption et désorption sur milieux poreux ont montré des résultats concluants et équivalents aux squeezes aqueux pour le traitement des champs, notamment ceux exploités en Mer du Nord (Lawless *et al.*, 1999 ; Collins *et al.*, 2001; Collins *et al.*, 2002; Miles *et al.*, 2003). L'étude de libération de l'actif anti-dépôt contenu dans les gouttelettes a démontré que ce type de traitement des puits semble plus efficace sur la durée que les traitements par squeeze, avec en prime une moindre perte quant à la quantité injectée (Collins *et al.*, 2002). En Figure 6 est reporté un exemple de comparaison d'efficacité entre squeeze aqueux et non aqueux (OSI), lors de l'étape de balayage par une saumure.

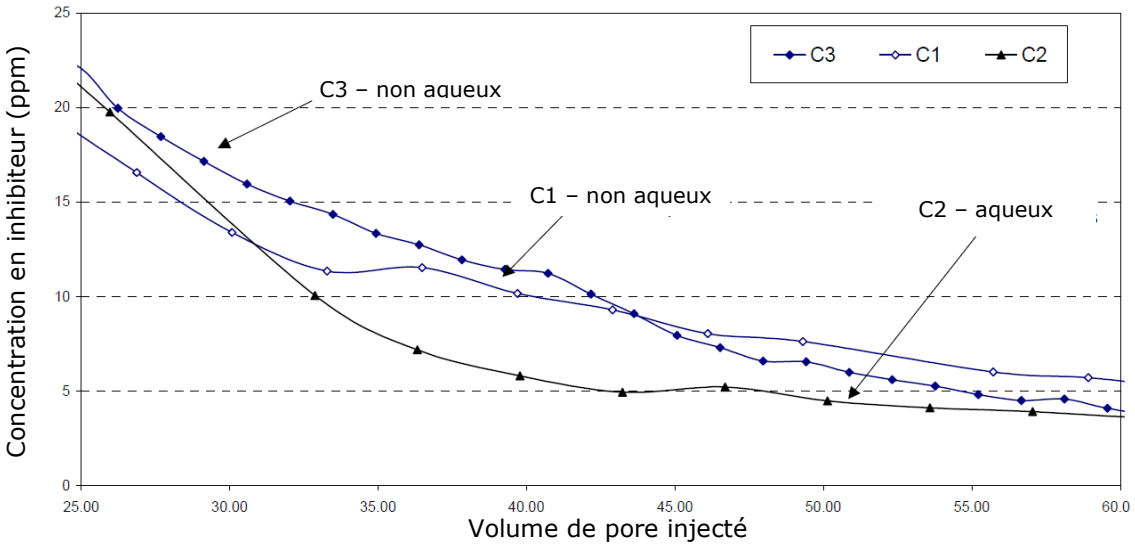


Figure 6 : Dosage de l'inhibiteur libéré dans les fluides durant l'étape de désorption (Guan *et al.*, 2004)

Dans cet exemple, la molécule d'inhibiteur de dépôt est la même quel que soit le conditionnement (aqueux, non aqueux). Les deux injections d'OSI (C1 et C3) libèrent une quantité d'inhibiteur plus importante que dans le traitement par solution aqueuse (C2) (Guan *et al.*, 2004). Tous ces essais n'en sont toutefois qu'au stade d'expérimentation en laboratoire. Les traitements de réservoirs réels avec ces systèmes en phase organique n'ont été que peu appliqués pour le moment.

Des travaux sur des inhibiteurs de dépôts conditionnés en émulsions inverses ont été initiés au sein d'IFP Énergies Nouvelles. Ils ont montré la capacité des gouttelettes à s'adsorber et se désorber de la roche réservoir. Cependant l'étude de la libération de l'actif et des mécanismes mis en jeu n'a jamais été réalisée. C'est ce déficit de connaissances qui a motivé notre étude. Une revue bibliographique sur les émulsions sera présentée en **Chapitre 5**, les essais réalisés et résultats obtenus seront décrits dans le **Chapitre 6**.

Références bibliographiques

Argillier J.-F., Pasquier D., "Méthode de traitement des réservoirs pétroliers par injection de nanoparticules contenant un additif anti-dépôts minéraux", brevet WO 2006/084981 A1, 2006

Bazin B., Kohler N., Zaitoun A., Johnson T., Raaijmakers H., "A new class of green mineral scale inhibitor for squeeze treatments", *SPE 87453*, 2004, presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, May 26-27 2004

Collins I.R., Jordan M.M., Feasey N., Williams G.D., "The development of emulsion-based production chemical deployment systems", *SPE 65026*, 2001, presented to the International SPE Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Feb. 13-16

Collins I.R., Jordan M.M., Taylor S.E., "The development of a novel water in oil microemulsion based scale inhibitor delivery system", *SPE 80286*, 2002, SPE Productions and Facilities

Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Miller M., Johnson A., King G., "Fighting scale, removal and prevention", Oilfield review, autumn 1999

Guan H. Sorbie K.S., Mackay E.J., "The Comparison of Non-Aqueous and Aqueous Scale Inhibitor Treatments: Experimental and Modeling Studies", *SPE 87445*, 2004, 6th International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK , 26-27 May

Jolivet J.-P., "De la solution à l'oxyde", Ed. CNRS (1994)

Lawless T.A., Smith, R.N., "Experimental and theoretical investigations into new invert emulsion scale squeeze technology", *SPE 50590*, 1998, presented at the SPE European Petroleum conference held in The Hague, Oct. 20-22

Lawless T.A., Smith, R.N., "New technology, invert emulsion scale inhibitor squeeze design", *SPE 50705*, 1999, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Feb. 16-19

Miles A.F., Bourne H.M., Smith R.G., Collins I.R., "Development of a novel water in oil microemulsion-based scale inhibitor delivery system", *SPE 80390*, 2003, presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, 29-30 Jan.

Ravenscroft P.D., Cowie L.G., Smith P.S., "Magnus scale inhibitor squeeze treatments - A case history", *SPE 36612*, 1996presented at the annual SPE technical conference held in Denver Colorado, 6-9 Oct.

Pirri R., Hurtevent C., Leconte P., "New scale inhibitor for harsch field conditions", *SPE 60218*, 2000, Second International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, 26–27 Jan.

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

Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T., "Mechanisms of mineral scale inhibition", *SPE 74656*, 2002, Presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, 30-31 Jan.

Wat R. , Montgomerie H, Hagen T., Børeng R., Kotlar H. K., Vikane O., "Development of an oil-soluble scale inhibitor for a subsea satellite field", *SPE 50706*, 1999, presented at the SPE Oilfield chemistry symposium held in Houston, 16-19 Fev.

Wylde J.J., McKay S.F., Falla M. , "Development of a Suitable $CaCO_3$ Scale Inhibitor System for use in Ultrahigh Temperature and Pressure Wells", *SPE 80398*, 2003, presented at the SPE 5th International Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen UK, 29-30 jan.

CHAPITRE 3

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : ENCAPSULATION EN PHASE AQUEUSE - FORMATION DE PECS

3 Étude bibliographique : Encapsulation en phase aqueuse – Formation de PECs

L'encapsulation en phase aqueuse que nous avons employée dans une première partie utilise des polyélectrolytes. Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus dans la littérature sur ces systèmes.

3.1 Les polyélectrolytes - Définition

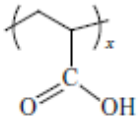
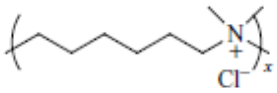
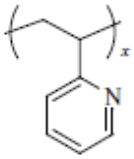
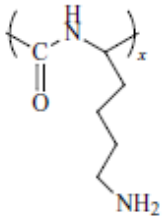
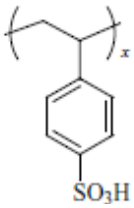
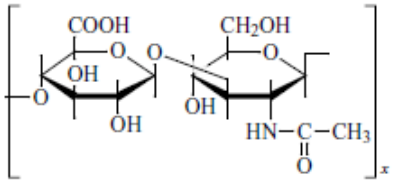
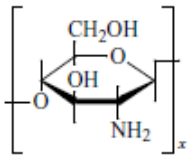
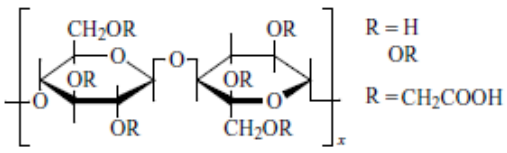
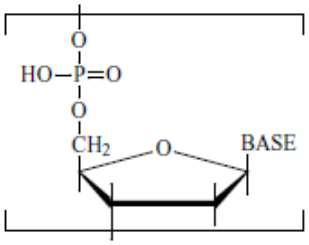
Les polyélectrolytes, ou polyions, sont des polymères qui, lorsqu'ils sont dissous dans un solvant fortement polaire, développent des charges. Ces charges viennent des groupements ionisables positionnés sur la chaîne. Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau pure, ces chaînes de polyélectrolytes se trouvent entourées par le nuage de contre-ions. Ces polymères chargés peuvent être naturels, les plus connus étant les protéines et polysaccharides (Dobrynin *et al.*, 2005), ou synthétiques. Ci-après, dans le Tableau 2, est reportée une liste non exhaustive des différents polyélectrolytes (PEl) répertoriés dans la littérature.

Très tôt, à la fin du 19^{e} siècle (W. Kossel), il a été constaté que la présence d'interactions électrostatiques entre groupes ionisés confère aux polyions des propriétés distinctes des polymères neutres (Dautzenberg *et al.*, 1994).
Quelques uns de ces comportements, pour des polyions considérés en volume, sont reportés ci-dessous (Dobrynin *et al.*, 2005) :

- La transition régime dilué/semi-dilué intervient pour des concentrations plus faibles qu'avec les chaînes neutres ;
- À concentration en polymère identique, la pression osmotique des PEl en solution, sans ajout d'électrolyte, est supérieure à celle du polymère neutre. Cette pression osmotique chez les PEl est majoritairement due à la présence des contre-ions le long de la chaîne ;
- La viscosité η des solutions de PEl, en régime dilué et sans sel additionné, est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en PEl, alors que dans le cas des polymères neutres elle est proportionnelle à leur concentration.

Lorsqu'un électrolyte de bas poids moléculaire (NaCl, KCl) est rajouté en faible quantité dans le milieu, il se produit un échange entre les contre-ions associés à la chaîne et les ions du milieu environnant, tout en gardant un équilibre dans les charges. La taille de ce nuage résulte de l'équilibre entre l'énergie électrostatique qui favorise l'effondrement du nuage sur la chaîne de charge opposée et l'entropie qui favorise son expansion (Dobrynin *et al.*, 2005).

Tableau 2 : Différents types de polyélectrolytes
(sous certaines conditions de pH)

Name	Repeat Unit
Synthetic polyelectrolytes	
Poly(acrylic acid)	
(6,6-ionene)	
Poly(2-vinyl-pyridine)	
Poly(lysine)	
Poly(styrene sulfonic acid)	
Natural polyelectrolytes	
Hyaluronic acid	
Chitosan	
Carboxymethyl cellulose	
DNA (single stranded)	

En régime dilué et/ou milieu faiblement salé, une chaîne isolée de PEl s'étend car les répulsions électrostatiques intra-chaînes (entre les groupements de charge identiques disposés le long de la chaîne) prédominent sur les interactions inter-chaînes. La représentation classique des chaînes de PEl est celle d'une succession de "billes" chargées séparées par des ressorts et entourées des contre-ions. La Figure 7 illustre ceci pour une chaîne de PSS (polystyrène sulfonate) dans l'eau.

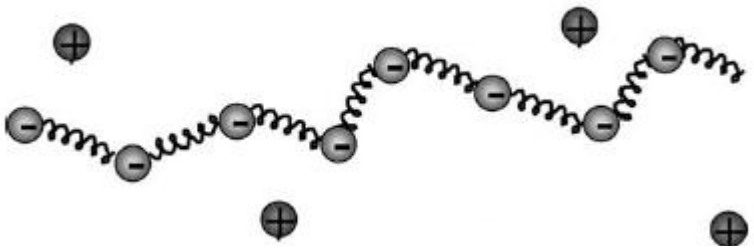


Figure 7 : Schématisation de la chaîne de PSS dans l'eau. Billes (-) groupements SO_3^-, billes (+) contre-ions Na^+ (Dobrynin *et al.*, 2005)

L'addition d'une faible quantité d'électrolyte de bas poids moléculaire, dans une solution de PEl, conduit à l'écrantage des charges portées par la chaîne de PEl et induit un début de contraction de cette dernière. Odijk puis Skolnick et Fixman (Skolnick *et al.*, 1977) ont introduit, à la fin des années 70, la notion de longueur de persistance électrostatique dans les polyélectrolytes, rendant compte d'une rigidité locale de la chaîne. Cette longueur, notée l, augmente quand la salinité du milieu diminue. C'est une propriété structurale permettant de quantifier la rigidité d'une chaîne polymère et se décompose de la manière suivante (Éq. 1) :

$$l = l_e + l_p$$ **Équation 1**

(Skolnick *et al.*, 1997)

où l_e est la longueur de persistance électrostatique qui dépend de la salinité et de la densité de charge (Éq. 2) et l_p est la longueur de persistance intrinsèque du polyélectrolyte. La longueur l_e peut être exprimée en fonction de la longueur de Bjerrum, l_b, de la longueur de Debye, κ^{-1} (définie en équation 3 dans l'eau à 25°C, pour un sel monovalent), et la distance entre deux motifs ionisés, A:

$$l_e = \frac{l_b}{4\kappa^2 A^2}$$ **Équation 2**

(Ha *et al*, 1995)

$$\kappa^{-1} = \frac{0{,}304}{\sqrt{I}}$$ **Équation 3**

(Israelachvili, 1992)

La salinité (ou force ionique I) étant proportionnelle à C_s, la concentration en sel dans le milieu aqueux, nous arrivons à l'équation suivante (Éq. 4) :

$$l_e \propto \frac{1}{C_s}$$ **Équation 4**

Aux concentrations très élevées en sel, le polyion voit ses groupements ioniques totalement écrantés par les électrolytes. Les interactions intra-chaînes sont nulles et le polyélectrolyte adopte une conformation de pelote contractée, caractéristique d'un polymère neutre en mauvais solvant, afin de maximiser les interactions chaîne-chaîne (Grosberg *et al.*, 1994). Ce phénomène conduit à la précipitation ou la coacervation du polymère. Il existe deux types de polyélectrolytes : les polyions forts qui ont leurs fonctions ionisées quelles que soient les conditions de pH, et les polyélectrolytes faibles dont le degré de dissociation des groupements ioniques est dépendant des conditions de pH. Cet état d'ionisation a un effet direct sur le comportement du polyion en solution (Morawetz, 2002).

La transition régime dilué-régime semi-dilué est caractérisée par c^*, la concentration à partir de laquelle les chaînes de polyélectrolytes commencent à s'interpénétrer (De Gennes, 1996). Ceci a lieu lorsque la distance inter-chaîne est de l'ordre du diamètre de la pelote (Figure 8, Dobrynin *et al.*, 2005).

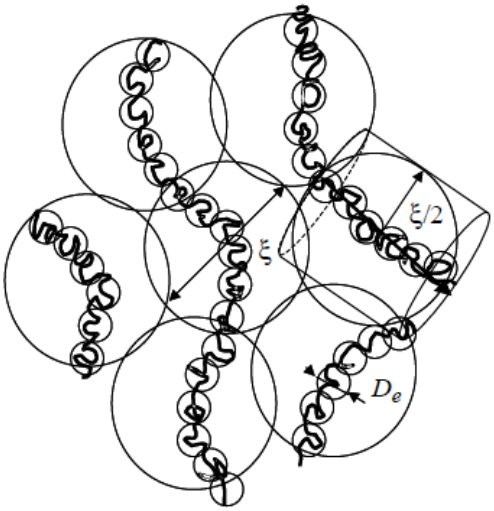


Figure 8 : Représentation schématique des chaînes de PEl en régime semi-dilué
(ξ longueur de corrélation ou taille moyenne de la maille du PEl en solution semi-diluée, D_e taille de la pelote électrostatique de PEl.
(Dobrynin *et al.*, 2005)

L'addition de sel dans de telles solutions réduit fortement les répulsions électrostatiques intra- et inter-chaînes et peut expliquer, à très forte concentration en sel, la présence d'agrégats ou de zones présentant un état ordonné, cités dans la littérature (Dobrynin *et al.*, 2005).

L'intérêt de ces polymères chargés réside dans leur aptitude à former des systèmes possédant une architecture 3D, par le biais des interactions coulombiennes entre chaînes de charges opposées, comme dans le cas des films minces ou des particules de polyélectrolytes complexés (PECs). C'est ce que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

3.2 Deux applications de polyélectrolytes de charges opposées

3.2.1 Layer-by-layer

L'utilisation de la technique de Langmuir-Blodgett, (dépôt d'une couche mono-moléculaire homogène d'un composé sur une surface solide) a été initiée dans la deuxième moitié des années 30 avec l'invention du verre anti-reflets (Blodgett, 1939). Ce procédé a ensuite été étendu à la fabrication de films minces composés de multicouches. C'est le procédé Layer-by-Layer (ou LbL) qui a été mis en œuvre dans les années 90 (Lvov *et al.*, 1993 ; Decher *et al.*, 1993 ; Decher, 1997). La facilité d'assemblage de ces couches de polyions dans les films minces, du fait des simples liaisons électrostatiques entre espèces de charge opposée, permet d'associer des polyélectrolytes synthétiques avec des PEl naturels, des particules, de l'ADN ou encore des protéines ou des virus (Dobrynin *et al.*, 2005). En Figure 9, ci-dessous, est reportée une vue schématique du procédé LbL, avec la succession de couches polyanion et polycation (notées respectivement P^- et P^+).

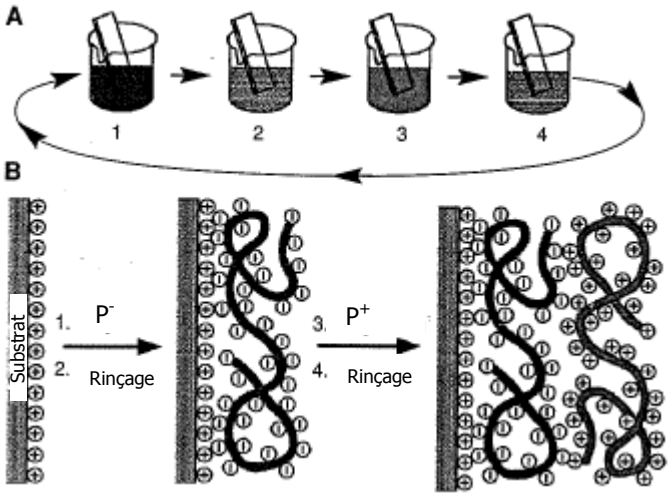


Figure 9 : Schéma de fabrication des films ultra-minces par LbL, sur substrat chargé (Decher, 1997)

Diverses caractérisations peuvent être réalisées sur ces multicouches. Il est assez courant, pendant le dépôt des couches soit de mesurer le potentiel zêta de la surface afin de s'assurer que le dépôt a bien eu lieu (Fig. 10-a) (Burke *et al.*, 2003), soit de mesurer l'épaisseur du film de polyélectrolytes par la détermination de la quantité de polyions (P^+ et P^-) adsorbés sur le substrat (Fig. 10-b) (Sukhishvili *et al.*, 2006). Cette mesure d'épaisseur peut être réalisée par ellipsométrie (Ruths *et al.*, 2000).

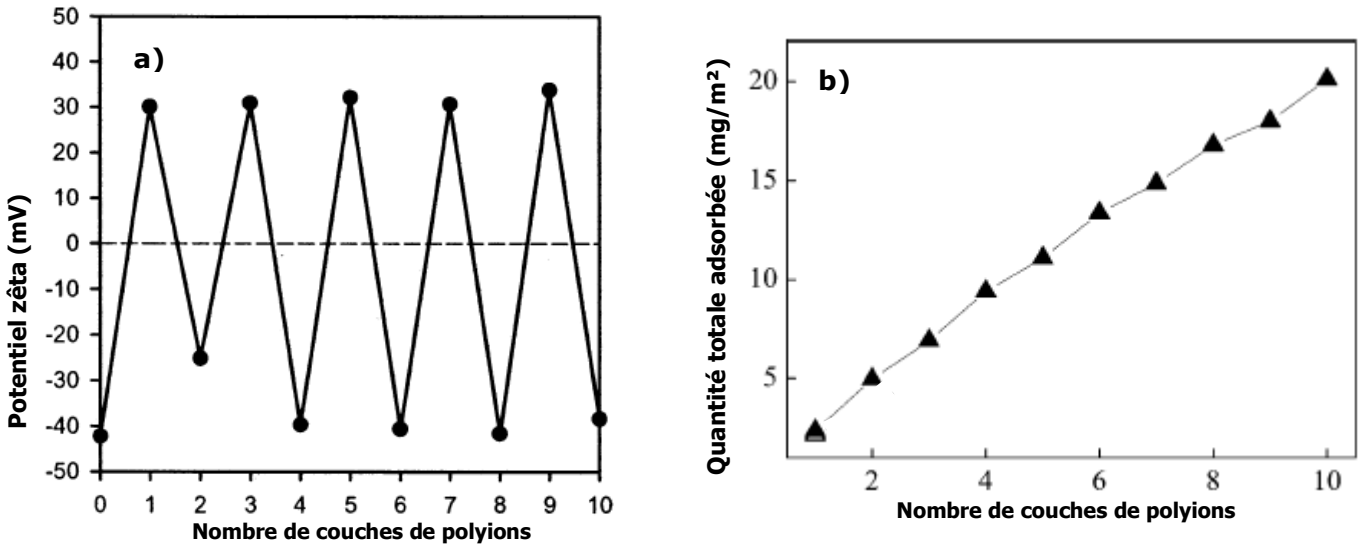


Figure 10 : a) Variations du potentiel zêta avec le dépôt des couches de polyions (substrat initialement chargé négativement) (extrait de Burke *et al.*, 2003)
b) Quantité de polyions adsorbée au cours du dépôt (adapté de Sukhishvili *et al.*, 2006)

Le dépôt de multicouches de polyions a également été réalisé sur substrats sphériques, permettant la formation de nanocapsules (Donath *et al.*, 1998 ; Sukhorukov *et al.*, 1998 ; Sukhorukov *et al.*, 2000 ; Petrov *et al.*, 2003 ; Gosh, 2006). L'illustration de cette technique est proposée sur la Figure 11. Le substrat peut également être une interface air/eau couverte de tensioactif, ce dernier étant le point d'adsorption des polyions (Shchukin *et al.*, 2005).

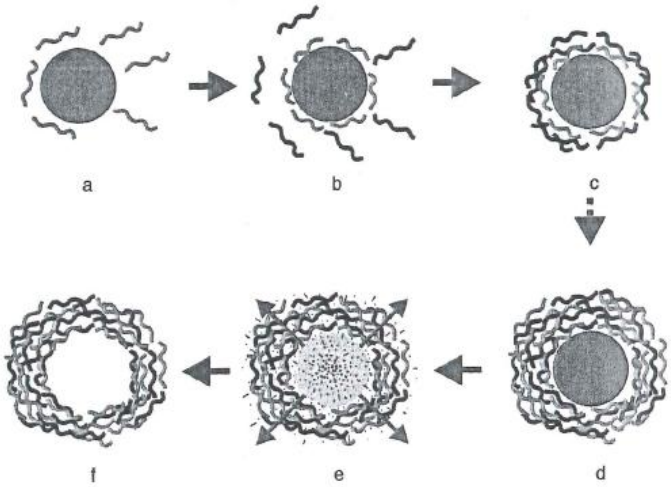


Figure 11 : Procédé de dépôt de PEl sur substrat sphérique, synthèse de sphères creuses
a- à d- adsorption successives de P^+ et P^- sur le substrat, e- destruction du colloïde support, f- particule creuse
(Donath *et al.*, 1998 ; Sukhorukov *et al.*, 2000 ; Ghosh, 2006)

3.2.2 Polyélectrolytes complexés

Un autre type d'association des chaînes de polyions que nous avons recensé dans la littérature, et sur lequel porte une partie de notre étude, est celui des polyélectrolytes complexés, ou PECs. Le simple mélange des solutions aqueuses de polyions de charges opposées, sans présence de support, donne lieu à la formation spontanée de ces PECs, avec libération des contre-ions associés à la chaîne (Sukhorukov *et al.*, 1998 ; Petrov *et al.*, 2003 ; Dautzenberg *et al.*, 2003 ; Schatz *et al.*, 2004-a ; Gärdlund *et al.*, 2007 ; Saether *et al.*, 2008). Ceux-ci sont obtenus par liaisons électrostatiques de plusieurs chaînes de polyélectrolytes de charges opposées, en volume. La formation des PECs peut être représentée par l'équation de réaction suivante tirée de Thünemann *et al.*, 2004 :

$$(>-A^-c^+)_n+(>-C^+a^-)_m \Leftrightarrow (>-A^-C^+)_x+(>-A^-c^+)_{n-x} + (>-C^+a^-)_{m-x}+xa^-+xc^+$$

Dans cette équation, A^- et C^+ sont les groupements chargés de la chaîne, a^- et c^+ les contre-ions, n et m les nombres de groupements anioniques et cationiques présents en solution et x le ratio de mélange molaire (x=n/m ou m/n). Il est également possible de décrire la formation des PECs comme un mécanisme en deux étapes (Zintchenko *et al.*, 2003) :

- dans les premiers stades de la réaction (moins de 5µs) les contacts entre chaînes donnent lieu à la formation des agrégats initiaux d'arrangement aléatoire,
- durant la seconde étape, des réarrangements structuraux ont lieu *via* des échanges entre les chaînes de PEl liées et celles libres dans le milieu.

A l'issue de ces réorganisations de chaînes, les PECs formés peuvent présenter des structures différentes en fonction des caractéristiques des PEl mis en œuvre et des conditions de réaction. Deux types sont largement répertoriés dans la littérature :

- la structure en "échelle", lorsque la complexation a lieu au niveau moléculaire, site chargé après site chargé le long des deux chaînes ;
- le modèle "œufs brouillés", dans lequel la complexation a lieu aléatoirement entre sites chargés des deux chaînes, un grand nombre de chaînes sont enchevêtrées dans la particule (Dautzenberg, 2000 ; Thünemann *et al.*, 2004).

Ces deux modes de complexation sont représentés sur la Figure 12.

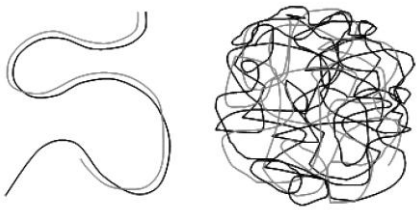


Figure 12 : Représentation schématique des structures en échelle (gauche) et œufs brouillés (droite)

Si nous considérons ce dernier modèle, œufs brouillés, qui paraît être le plus répandu, les PECs obtenus peuvent être divisés en deux catégories (Zintchenko *et al.*, 2003) :

- les complexes très agrégés avec une stœchiométrie proche de 1:1 ; ils forment des grosses particules en suspension (diamètre supérieur ou égal au micron) ;
- les complexes solubles du point de vue moléculaire, type majoritairement dû à la longue chaîne d'un des composants.

La formation de complexes solubles est elle même conditionnée par plusieurs paramètres (Dautzenberg, 1997) :

- la mise en œuvre d'un électrolyte faible dans le système,
- une différence de longueur de chaîne significative entre les deux polyions de charges opposées,
- un excès du polyion de forte masse moléculaire.

La formation correspond à un équilibre thermodynamique et à une distribution uniforme du polyion de faible masse le long des chaînes du polyélectrolyte de forte masse moléculaire (structure échelle). Dans ces conditions, les suspensions de particules de polyélectrolytes complexés ne sont pas des systèmes figés. Il existe un échange constant entre les chaînes liées électrostatiquement et celle qui sont libres dans le milieu environnant (Bakeev *et al.*, 1992). Selon Bakeev et al., cet échange est facilité en présence d'électrolyte dans la suspension : le taux d'échange est nul à concentration en électrolyte nulle. Les PECs solubles sont donc des systèmes "vivants", sensibles aux modifications de leur environnement. Dans ce mécanisme de formation de PECs solubles, les deux étapes de formation des PECs, décrites plus haut, sont actives.

Dans le cas de suspensions de complexes fortement agrégés, les réactions d'échange entre chaînes, qui devraient avoir lieu dans la seconde étape de leur formation, sont supprimées. Cela signifie que ces réactions d'échange sont de grande importance dans les mécanismes de formation des polyélectrolytes complexés (Zintchenko *et al.*, 2003). En cas d'excès de l'un ou l'autre des polyions lors de la formation des PECs dans l'eau pure, les études en diffusion de rayonnement (lumière, neutrons) ont montré que les objets obtenus présentent une forme sphérique de type cœur-couronne , avec un cœur neutre (du point de vue des charges), entouré par une couronne stabilisante composée du polyion introduit en excès (Thünemann *et al.*, 2004). La Figure 13 (extraite de Saether *et al.*, 2008) montre, de manière schématique, qu'avec un excès de P^+ une particule globalement chargée positivement peut être obtenue (Fig. 13-(c)) et réciproquement, un excès de polyanion donnera lieu à la formation de particules globalement chargées négativement en surface (Fig. 13-(a)). Ces objets sont de taille colloïdale (diamètre inférieur à 1µm). En revanche pour le ratio P^-/P^+ proche de l'unité, la formation d'un objet neutre est attendue (Fig. 13-(b)), et l'agrégation de ces systèmes, voire sa précipitation, n'est pas à exclure (Saether *et al.*, 2008).

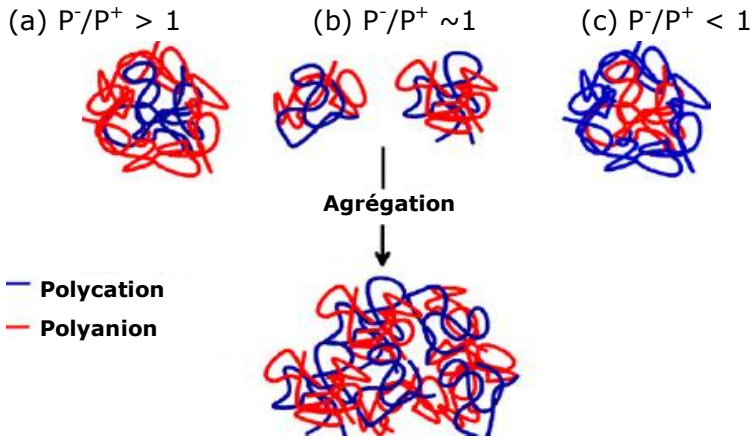


Figure 13 : Schématisation de la formation des particules PECs dans l'eau pure, selon le ratio P^-/P^+
(Saether *et al.*, 2008)

Les particules de PECs sont d'apparence sphérique (Dautzenberg, 1997 ; Gärdlund *et al.*, 2007) et de structure amorphe (Petrov *et al.*, 2003). Les modes d'introduction d'une solution dans l'autre (en une seule fois ou au goutte-à-goutte), la vitesse d'agitation (Saether *et al.*, 2008), le mélange des types de polyélectrolytes (fort/faibles) et leur ratio molaire de mélange polycation/polyanion (P^+/P^-) (Petrov *et al.*, 2003) ainsi que les mélanges de différentes longueurs de chaîne, le degré de polymérisation et la polydispersité des PEl (Petzold *et al.*, 1996 ; Schatz *et al.*, 2004-a ; Bharadwaj *et al.*, 2006) sont autant de paramètres qui permettent d'obtenir des morphologies de PECs bien distinctes. Il a été montré que plus la masse molaire moyenne en masse (M_w) des chaînes est forte, plus la taille des complexes formés sera élevée (Schatz *et al.*, 2004 b). Ces suspensions aqueuses de PECs font l'objet d'une grande partie de notre étude car ils représentent non seulement une possibilité de système à libération contrôlée d'actifs, dans le cadre thérapeutique (Dautzenberg *et al.*, 2000 ; Petrov *et al.*, 2003 ; Schatz *et al.*, 2004-a ; Drogoz *et al.*, 2007) mais également dans le domaine qui nous intéresse : le traitement des dépôts (Grigoriev *et al.*, 2009). Les polyélectrolytes employés pour former ces assemblages peuvent être naturels : polysaccharides modifiés ou non (Schatz *et al.*, 2004-a; Schatz *et al.*, 2004-b; Drogoz *et al.*, 2007) ; ou issus de la pétrochimie : polyacrylates, polystyrènes, etc. (Sukhorukov *et al.*, 1998; Petrov *et al.*, 2003; Mauser *et al.*, 2006; Gärdlund *et al.*, 2007). Des associations PEl/protéines ont également été réalisées (Cousin *et al.*, 2005).

3.3 Effet du sel/pH

Les liaisons entre chaînes de charges opposées résultent des interactions électrostatiques entre les groupements ionisés accessibles le long de ces chaînes (Decher *et al.*, 1993 ; Lvov *et al.*, 1993). Selon les polyélectrolytes utilisés, la présence de sel au moment de la formation des objets joue un rôle non négligeable sur leur structure, tout comme l'augmentation de la salinité après leur formation (Dautzenberg, 2000 ; Fery *et al.*, 2001) ou encore la modification du pH de la suspension (Yoo *et al.*, 1998 ; Shiratori *et al.*, 2000).

La présence de sel dans une solution de polyélectrolytes, affaiblit les interactions électrostatiques et permet les réorganisations de chaînes (Bakeev *et al.*, 1992 ; Kudlay *et al.*, 2004). L'effet sur les paramètres structuraux des PECs sera différent selon le mode d'introduction du sel : au moment de la formation des complexes ou après formation de ceux-ci. Dans le cas de construction de multicouches pour former des sphères creuses, la présence de sel lors des dépôts de couches de PEl confère un aspect rugueux/grossier au film formé, alors que ce dernier est fin et régulier si aucun électrolyte n'est ajouté dans les solutions de polyions (Fery *et al.*, 2001 ; Kovacevic *et al.*, 2002 ; Kovacevic *et al.*, 2003). Ce phénomène est dû à la modification de conformation de la chaîne qui n'est plus étendue mais en pelote du fait des faibles interactions coulombiennes intra-chaîne. Si l'addition d'électrolyte est réalisée après leur formation, le caractère coopératif qui existe entre les chaînes disparaît progressivement avec l'augmentation de la quantité d'électrolyte. Ceci a pour effet de modifier la structure des multicouches de polyions en les rendant fluctuantes (augmentation de l'épaisseur) et/ou perméables, permettant alors de libérer un actif piégé électrostatiquement dans les chaînes (Linford *et al.*, 1998 ; Antipov *et al.*, 2003). Plus la salinité est élevée, plus l'écrantage des forces électrostatiques est marqué. Selon le système et les conditions de travail, cela se traduit par sa floculation ou sa dissociation (Gohy *et al.*, 2000 ; Dautzenberg *et al.*, 2003 ; Schatz *et al.*, 2004 b) ; Drogoz *et al.*; 2007). Si l'addition de sel est réalisée après formation de la suspension de particules, plusieurs comportements sont reportés dans la littérature selon le type de polyions mis en œuvre. Les systèmes de polyélectrolytes forts subissent une agrégation secondaire forte menant à la floculation complète du système. Ceci s'explique par la forte diminution de l'épaisseur de la couche de stabilisation ionique (longueur de

Debye κ^{-1}, vue précédemment en équation 3) entourant une particule de PECs lorsque la salinité augmente (Thünemann *et al.*, 2004 ; Marquez Beltran *et al.*, 2010 à soumettre). Cette déstabilisation est accrue avec l'augmentation du ratio de mélange de polyions, proche de 1:1. En revanche, pour les PECs formés par l'association de un ou plusieurs polyions faibles, le gonflement des particules a d'abord lieu puis, avec l'augmentation de la salinité, leur dissociation se produit, car la densité de charge de ces composés est déterminante dans la stabilité de tels systèmes (Thünemann *et al.*, 2004).

Parce qu'elle est quasi instantanée (5μs) (Bakeev *et al.*, 1988), la formation des complexes a lieu loin de l'équilibre thermodynamique ce qui explique l'existence de réarrangements ultérieurs. Ainsi, selon les polyions mis en jeu, des échanges entre chaînes dans un système à faible salinité peuvent-être observés à l'échelle de plusieurs mois (Dautzenberg *et al.*, 1998). En revanche, à salinité plus élevée l'évolution des suspensions (agrégation ou dissociation) est plus rapide, de l'ordre de la demi-heure pour [NaCl]=0,2M et de la fraction de seconde pour une concentration en sel plus élevée (Thünemann *et al.*, 2004). Nous avons cité l'effet d'un électrolyte monovalent. Si l'on considère des sels multivalents ($CaCl_2$, $FeCl_3$, etc.), les comportements sont différents. Si ces ions ajoutés sont les homologues des contre-ions associés à la chaîne de polyion introduit en excès, nous observerons une forte agrégation secondaire (Thünemann *et al.*, 2004).

Sur les systèmes de polyions faibles, la modification du pH est un autre moyen de provoquer la libération d'un actif encapsulé : la diminution de la densité de charges sur la chaîne par la neutralisation des groupements chargés réduit la coopérativité électrostatique entre polyélectrolytes (Bakeev *et al.*, 1992). La diminution de densité de charge d'une chaîne (ou des deux dans le cas de multicouches de polyions faibles) induit une augmentation de l'épaisseur et de la perméabilité d'un film lors de la réalisation de multicouches (Shiratori *et al.*, 2000 : Antipov *et al.*, 2003).

Le schéma de la Figure 14 résume les effets du sel et du pH dans le cas d'une suspension de PECs déjà formée.

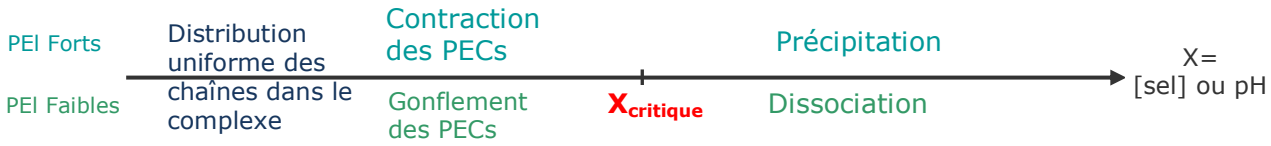


Figure 14 : Bilan des effets de sel et du pH sur une suspension de PECs

La température est une autre variable permettant de contrôler le comportement des PECs ou des gels à base de PEI thermosensibles. Le PNIPAM [Poly(N-isopropylacrylamide)] est le polymère thermosensible le plus connu et étudié en phase aqueuse. En dessous de 32°C il est soluble dans l'eau, et au-dessus il devient insoluble. C'est à cette température critique qu'a lieu la transition pelote-globule. L'introduction de groupements ioniques sur ce type de polymère permet de modifier ses propriétés (Thünemann *et al.*, 2004). Étant trop éloigné de notre sujet d'étude, cet aspect ne sera pas développé ici.

Nous allons maintenant passer rapidement en revue les différentes applications de ces suspensions de PECs avant de décrire plus précisément le système avec lequel nous avons travaillé.

3.4 Quelques applications des PECs

La structure des PECs peut être contrôlée par des paramètres extérieurs tels que la salinité, le pH ou la température du milieu. Ces comportements font de ce type de particules des candidats idéaux pour le transport de molécules actives dans le cadre médical (pharmaceutique, thérapie génique) mais aussi dans les revêtements et modifications de surfaces. Citons par exemple l'association Polycation/ADN pour le traitement de certaines maladies génétiques. Grâce à ce complexe, le brin, ou le fragment de brin, comportant le gène défectueux peut être acheminé sans aucun rejet de la part de l'organisme. Bien que coûteux et difficiles à réaliser, les complexes PEl/tensioactifs (PEl-surfs) sont d'autres excellents candidats pour ces applications thérapeutiques car leur structure mime celle des cellules.

Des associations de PEl en complexes sont très utiles dans les procédés de floculation mis en œuvre dans le traitement des eaux usées, des eaux de traitement dans l'industrie du papier ou encore pour faciliter la sédimentation des alluvions dans les ports (Petzold *et al.*, 1996 ; Petzold *et al.*, 1998).

Enfin, dans le domaine qui nous concerne, les PECs ont la capacité de s'adsorber sur des surfaces adaptées (e.g. substrat de silicium). Celles-ci sont préférentiellement chargées, de manière à favoriser les interactions électrostatiques avec les particules. L'analyse des images SEM (Scanning Electron Microscopy), ou des mesures en AFM (Atomic Force Microscopy), de PECs PDADMAC/[copolymère PMA-MS][1] déposés sur une surface chargée négativement montre que les particules sont adsorbées en adoptant une forme sphérique qui ont tendance par la suite à fusionner entre elles sur la surface de dépôt, présentant une forme hémisphérique. L'analyse in-situ de l'adsorption en spectroscopie IR montre que la cinétique d'adsorption de ces particules est assez lente. Et dans ce cas-ci, la couverture complète de la surface peut prendre deux heures. En revanche, les associations PDADMAC/copolymère [PMA-PP] adoptent une forme de disque. De ces observations, il a été défini que le comportement des particules de PECs est semblable à celui de suspensions de latex, sans toutefois présenter la même stabilité pour les forts ratios molaires de mélange (Thünemann *et al.*, 2004).

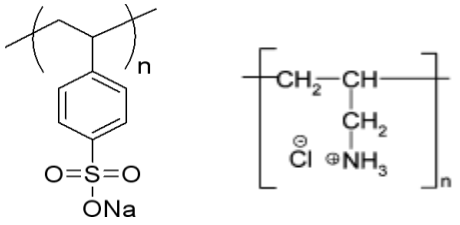
Dans l'utilisation visée de nos suspensions de PECs (libération d'un actif piégé dans une matrice), l'objectif est d'obtenir des particules qui s'adsorbent sur la roche du réservoir et qui libèrent l'anti-dépôt dans les conditions de puits avec la modulation de la salinité et/ou du pH du milieu. Il est donc fortement intéressant de travailler avec des associations polyions forts/faibles

3.5 Le système étudié

Le système de polyélectrolytes complexés utilisé dans ces travaux de thèse est le couple composé du Poly(4-sodium styrène sulfonate), ou PSS pour polyanion, et du Poly(allylamine hydrochlorure), ou PAH pour polycation. Ces deux molécules, dont les structures sont détaillées sur la Figure 15, ont déjà été largement étudiées dans la littérature (ensembles ou associés à d'autre PEl) que ce soit en films minces de multicouches de polyélectrolytes sur substrat plat (Lvov *et al.*, 1993 ; Tjipto *et al.*, 2005 ; Ivanova *et al.*, 2008 ; Cornelsen *et al.*, 2010) ou sur substrat sphérique dans le cas d'encapsulation (Petrov *et al.*, 2003 ; Antipov *et al.*, 2003 ; Gärdlund *et al.*, 2007), mais très peu en PECs (Bharadwaj *et al.*, 2006). Des travaux de simulation de l'effet des sels sur ces couples de polyions sont également rapportés dans la littérature (Kundlay *et al.*,

[1] PDADMAC : Poly(diallyldiméthyl ammonium chlorure)
PMA-MS : copolymère [Poly(acide maléique)-méthylstyrène]

2004 ; Hoda *et al.*, 2009) avec les mêmes constatations que lors des expérimentations décrites dans la partie 3.3 : gonflement des PECs formés de polyélectrolytes faibles avec l'addition de sel menant à la dissolution des particules pour une salinité plus élevée. La variable pH des systèmes, très importante, n'a cependant pas été prise en compte dans ces simulations.



(**a**) M=206g/mol (**b**) M=93,45g/mol

Figure 15 : Molécules de (a) PSS et (b) PAH

Le PSS est un polyanion fort, ses groupements sulfonates sont ionisés sur toute la gamme de pH (Brand *et al.*, 1997 ; Petrov *et al.*, 2003). Ce polyanion est d'un grand intérêt pour notre étude car ses groupements sulfonate ($-SO_3^-$) sont connus pour avoir une action anti-dépôt, notamment vis-à-vis du $CaCO_3$, dépôt majoritaire dans les réservoirs pétroliers (Kan *et al.*, 2009). Il nous sert ainsi d'additif modèle. Le PAH, quant à lui, est un polycation faible. Ses groupements allyl-HCl ne sont chargés positivement (protonés) qu'aux valeurs de pH faibles et intermédiaires. Ce comportement a été mis en évidence par l'équipe de Sukhorukov (Petrov *et al.*, 2003) en réalisant des dosages acido-basiques du polyélectrolyte seul et associé au PSS (entre autres), en milieu non salé et salé. Ces courbes sont présentées dans la Figure 16.

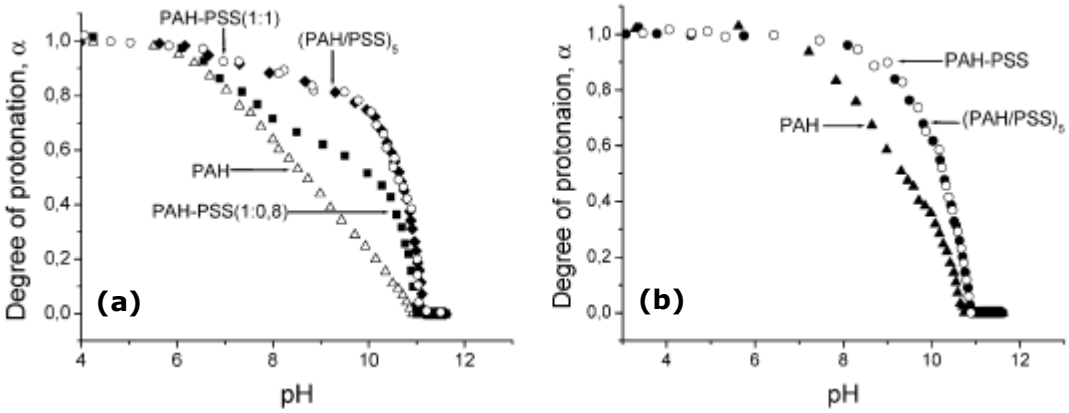


Figure 16 : Courbes de titration du PAH, du complexe stœchiométrique PAH-PSS (1:1), du complexe non stœchiométrique PAH-PSS (1:0,8) et des capsules multicouches $(PAH/PSS)_5$ dans l'eau pure (a) et dans NaCl 0,5M (b) (Petrov *et al.*, 2003)

Sur ces graphes, nous constatons qu'aux pH élevés la dissociation des protons a lieu, ce qui mène à la formation d'un groupement amine non chargé sur la chaîne du PAH. Le pK_a de ce polycation en solution se situe entre 8,5 et 10, selon la salinité du milieu, proche de celle d'une amine isolée (Riegler *et al.*, 2002). L'association du PAH avec le

PSS (que ce soit en multicouches ou en PECs) induit une augmentation du pK_{app} autour de 10,3-10,7 (dans NaCl 0,5M et l'eau pure respectivement). À pH supérieur à 11, l'absence de charge sur la chaîne annule toute possibilité de formation de liaisons électrostatiques avec une chaîne de charge opposée et donc de complexation. De la même manière, les particules formées à pH inférieur se dissolvent si le pH de la suspension est augmenté au-delà de 11 (Petrov *et al*, 2003). De plus, nous constatons que, selon la salinité du milieu dans lequel il est dissous, la chute du taux de protonation du PAH est plus rapide dans l'eau pure que dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M (Petrov *et al*., 2003). Quant à l'effet du sel sur les liaisons PSS-PAH, dans le cas de multicouches, l'augmentation de la salinité dans de tels systèmes conduit à la destruction du complexe (Antipov *et al*., 2003).

Une étude sur des systèmes de PECs PSS/PAH a déjà été initiée par C. Marquez, dans le cadre d'un contrat post-doctoral, au sein d'IFP Energies Nouvelles. Il a travaillé avec des polyions de même masse (70 000g/mol) à des ratios massiques C_{PSS}/C_{PAH} situés entre 0,08 et 0,35. Il a constaté que pour des ratios supérieurs, avec ce couple PSS/PAH, une agrégation macroscopique avait lieu. Les PECs formés dans les suspensions présentent une forme sphérique, comme nous pouvons le voir sur le cliché de microscopie optique à balayage de la Figure 17.

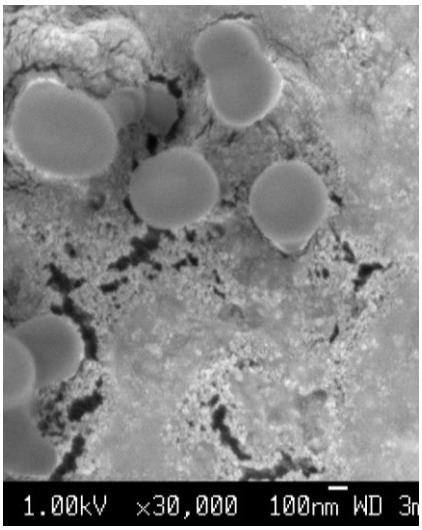


Figure 17 : Micrographie MEB de PECs 0,12 formés dans NaCl 0,1M à pH10
(Marquez Beltran *et al*., 2010 à soumettre)

La structure de tels objets reste encore incertaine. Nous faisons l'hypothèse d'un arrangement cœur-écorce, c'est-à-dire une pelote neutre au centre (association PSS/PAH) entourée d'une couronne chargée positivement de PAH, le composé introduit en excès. Nous allons étudier les particules (quantités de polyions complexés) et la libération du PSS en fonction de trois conditions : concentration en polyions, salinité et pH.

Références bibliographiques

Antipov A.A., Sukhorukov GB, Mohwald H, "Influence of the ionic strength on the polyelectrolyte multilayers' permeability",2003, *Langmuir*, 19, 6, 2444-2448

Argillier J.-F., Pasquier D.,"Méthode de traitement des réservoirs pétroliers par injection de nanoparticules contenant un additif anti-dépôts minéraux", *brevet* WO 2006/084981 A1, 2006

Bakeev K.N, Izumrudov V. A., Zezin A. B., Kabanov V. A., "Kinetics and mechanism of reactions of the formation of polyelectrolytic complexes", 1988, *Doklad. Akad. Nauk SSSR*, 299, 6, 1405-1408

Bakeev K.N., Izumrudov V. A., Kuchanov S. I., Zezin A. B., Kabanov V. A., "Kinetics and mechanism of interpolyelectrolyte exchange and addition reactions", 1992, *Macromolecules,* 25, 17, 4249-4254

Bharadwaj S., Montazeri R., Haynie D.T., "Direct determination of the thermodynamics of polyelectrolyte complexation and implications thereof for electrostatic layer-by-layer assembly of multilayer films", *Langmuir*, 2006, 22, 14, 6093-6101

Blodgett K.B., "Use of Interference to Extinguish Reflection of Light from Glass", *Phys. Rev.*, 1939, 55, 391

Brand F., Dautzenberg H., "Structural analysis in interpolyelectrolyte complex formation of sodium poly(styrenesulfonate) and diallyldimethylammonium chloride-acrylamide copolymers by viscometry", *Langmuir*, 1997, 13, 11, 2905-2910

Burke S.E., Barrett C. J., "Acid−Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Thin Films", *Langmuir*, 2003, 19, 8, 3297–3303

Cornelsen M., Helm C. A., Block S., "Destabilization of Polyelectrolyte Multilayers Formed at Different Temperatures and Ion Concentrations", *Macromolecules*, 2010, 43, 9, 4300–4309

Cousin F., Gummel J., Ung D., Boué F., "Polyelectrolyte-protein complexes: Structure and conformation of each specie revealed by SANS", *Langmuir*, 2005, 21, 21, 9675-9688

Dautzenberg H. Jaeger W., Kotz J., Philipp B., Seidel C., Stscherbina D., "Polyelectrolytes Formation, Characterization & Application", Ed. Hanser, 1994

Dautzenberg H., "Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems. 1. Effect of salt: Polyelectrolyte complex formation in the presence of NaCl", *Macromolecules*, 1997, 30, 25, 7810-7815

Dautzenberg H. Gao Y.B., Hahn M., "Formation, structure, and temperature behaviour of polyelectrolyte complexes between ionically modified thermosensitive polymers", *Langmuir*, 2000, 16, 23, 9070-9081

Dautzenberg H., "Light scattering studies on polyelectrolyte complexes", *Macrom. Symp.*, 2000, 162, 1-21

Dautzenberg H, Kriz J., "Response of polyelectrolyte complexes to subsequent addition of sodium chloride: Time-dependent static light scattering studies", *Langmuir*, 2003, 19, 13, 5204-5211

De Gennes, P. G., "Scaling concepts in polymer physics", Ed. Cornell University Press, 1996

Decher G., "Fuzzy nano-assemblies: Toward layered polymeric multicomposites", *Science*, 1997, 277, 5330, 1232-1237

Dobrynin A.V,. Rubinstein M., "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces", *Prog. Polym. Sci.*, 2005, 30 1049-1118

Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A., Mohwald H., "Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 16, 2202-2205

Drogoz A., David L., Rochas C., Domard, A., Delair, T., "Polyelectrolyte complexes from polysaccharides: Formation and stoichiometry monitoring", *Langmuir*, 2007, 23, 22, 10950-10958

Gärdlund L., Wågberg L., Norgren M., "New insights into the structure of polyelectrolyte complexes", *J. Coll. Int. Sc.*, 2007, 312, 2, 237-246

Gohy J.F., Varshney S.K., Antoun S., Jerome R., "Water-soluble complexes formed by sodium poly(4-styrenesulfonate) and a poly(2-vinylpyridinium)-block-poly(ethyleneoxide) copolymer", *Macromolecules*, 2000, 33, 25, 9298-9305

Grigoriev D.O., Koehler, K., Skorb, E., Shchukin, D. G., Moehwald, H., "Polyelectrolyte complexes as a "smart'' depot for self-healing anticorrosion coatings", *Soft matter*, 2009, 5, 7, 1426-1432

Grosberg A.Y., Khokhlov A.R., "Statistical physics of macromolecules", AIP Press, 1994

Ha B.Y., Thirumalai D., "Electrostatic Persistence Length of a Polyelectrolyte Chain", *Macromolecules*, 1995, 28, 2, 577–581

Ivanova O., Soltwedel O., Gopinadhan M., Koehler R., Steitz R.R. , Helm C., "Immobile Light Water and Proton-Deuterium Exchange in Polyelectrolyte Multilayers", *Macromolecules,* 2008, 41, 19, 7179-7185

Kan A.T., Fu G., Fan C., Tomson M. B., Shen D., "Quantitative evaluation of calcium sulfate precipitation kinetics in the presence and absence of scale inhibitors", *SPE 121563*, 2009, presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, 20-22 April

Kovacevic D., van der Burgh S., de Keizer A., Stuart M.A.C., "Specific ionic effects on weak polyelectrolyte multilayer formation", *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 32, 7998-8002

Kudlay A., Ermoshkin A.V., de la Cruz M.O., "Complexation of oppositely charged polyelectrolytes: Effect of ion pair formation", *Macromolecules*, 2004, 37, 24, 9231-9241

Lvov Y., Decher G., Mohwald H., "Assembly, structural characterization & thermal behavior of Layer-by-Layer deposited ultrathin films of poly(vinylsulfate) & poly(allylamine)", *Langmuir*, 1993, 9, 2, 481-486

Marquez Beltran C., Argillier J.-F., "Formation of Polyelectrolyte Complexes: Effect of Salt and pH", (à soumettre)

Mauser T., Dejugnat C., Sukhorukov, G. B., "Balance of hydrophobic and electrostatic forces in the pH response of weak polyelectrolyte capsules", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 41, 20246-20253

Michaels A. S., Miekka R.G., "Polycation-polyanion complexes: preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate)", *J. Phys. Chem.*, 1961, 65 (10), pp 1765–1773

Morawetz H., "Revisiting some phenomena in polyelectrolyte solutions", *J. Polym. Sci. Part B*, 2002, 40, 11, 1080-1086

Petrov A.I, Antipov A.A., Sukhorukov G.B. "Base-acid equilibria in polyelectrolyte systems: From weak polyelectrolytes to interpolyelectrolyte complexes and multilayered polyelectrolyte shells", *Macromolecules*, 2003, 36, 26, 10079-10086

Petzold G., Buchhammer H.M., Lunkwitz K., "The use of oppositely charged polyelectrolytes as flocculants and retention aids", *Coll. Surf. A*, 1996, 119, 1, 87-92

Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.M., Lunkwitz K., "Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants", *Coll. Polym. Sci.*, 1998, 276, 2, 125-130

Riegler H., Essler F., "Polyelectrolytes. 2. Intrinsic or extrinsic charge compensation? Quantitative charge analysis of PAH/PSS multilayers", 2002, *Langmuir*, 18, 17, 6694-6698

Ruths J., Essler F., Decher G., Riegler H., "Polyelectrolytes I: Polyanion/polycation multilayers at the air/monolayer/water interface as elements for quantitative polymer adsorption studies and preparation of hetero-superlattices on solid surfaces", *Langmuir*, 2000, 16, 23, 8871-8878

Saether H.V, Holmeb H. K., Maurstad G., Smidsrød O., Stokke B. T., "Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan", *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74, 4, 813-821

Schatz C. Domard A., Viton C., Pichot C., Delair T. -a, "Versatile and efficient formation of colloids of biopolymer-based polyelectrolyte complexes", *Biomacromolecules*, 2004, 5, 5, 1882-1892

Schatz C. Lucas J.M., Viton C., Domard A., Pichot C., Delair T. -b, "Formation and properties of positively charged colloids based on polyelectrolyte complexes of biopolymers", *Langmuir*, 2004, 20, 18, 7766-7778

Shchukin D.G., Kohler K., Mohvald H., Sukhorukov G.B., "Gas-filled polyelectrolyte capsules", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 21, 3310-3314

Shiratori S.S., Rubner M.F., "pH-dependent thickness behaviour of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes", 2000, *Macromolecules*, 33, 11, 4213-4219

Skolnick J., Fixman M., "Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte", *Macromolecules*, 1977, 10, 5, 944-948

Sukhishvili S.A, Kharlampieva E., Izumrudov V., "Where polyelectrolyte multilayers and polyelectrolyte complexes meet", *Macromolecules*, 2006, 39, 26, 8873-8881

Sukhorukov G., Donath E., Lichtenfeld H., Knippel E., Knippel M., Budde A., Mohwald H., "Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles", *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, 1998, 137, 1-3,253-266

Sukhorukov G., Dahne L., Hartmann J., Donath E., Mohwald H., "Controlled precipitation of dyes into hollow polyelectrolyte capsules based on colloids and biocolloids", *Adv. Mat.*,2000, 12, 2, 112-115

Thunemann A.F., Muller M., Dautzenberg H., Joanny J.F.O., Lowne H., "Polyelectrolyte complexes", Polyelectrolytes with defined molecular architecture II in *Advances in Polymer Science*, 2004,166, 113-171

Tjipto E., Quinn J.F., Caruso F., "Assembly of multilayer films from polyelectrolytes containing weak and strong acid moieties", *Langmuir*, 2005, 21, 19, 8785-8792

Yoo D. Shiratori S.S., Rubner M.F., "Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules*, 1998, 31, 13, 4309-4318

Zintchenko A., Rother G., Dautzenberg H., "Transition highly aggregated complexes-soluble complexes *via* polyelectrolyte exchange reactions: Kinetics, structural changes, and mechanism", *Langmuir*, 2003, 19, 6, 2507-2513

CHAPITRE 4

ETUDE DES MECANISMES DE LIBERATION : SUSPENSIONS DE PECS

4 Étude des mécanismes de libération - Suspensions de PECs

4.1 Matériels et méthodes

4.1.1 Caractérisations

4.1.1.1 DLS

La diffusion dynamique de la lumière (ou DLS en anglais) permet de mesurer la taille de particules dispersées dans un liquide. La mesure est fondée sur les fluctuations de l'intensité lumineuse diffusée dues au mouvement Brownien. Il s'agit d'un mouvement aléatoire des particules en suspension dû à l'agitation thermique, constaté par Brown en 1827. Il concerne tous les objets de taille submicroniques, non soumis à la gravité. Le déplacement aléatoire des particules est contrôlé par leur coefficient de diffusion, D_{iff}, en suspension donné par l'équation de Stokes-Einstein (Éq. 5).

$$D_{iff} = \frac{kT}{3\pi\eta D_H} \qquad \textbf{Équation 5}$$

où kT est l'énergie thermique, η la viscosité de la phase dispersante et D_H le diamètre hydrodynamique des objets en suspension. La technique permet de mesurer la fonction d'autocorrélation de la suspension qui caractérise le niveau de "ressemblance" entre l'intensité des signaux diffusés à l'instant initial et à un instant τ voisin. Pour une suspension de particules monodisperses, cette fonction décroit de façon exponentielle en fonction de τ. L'argument de l'exponentielle est proportionnel au coefficient de diffusion. On peut ainsi mesurer D_{iff} et en déduire le diamètre hydrodynamique des particules *via* l'équation 5. Un traitement plus complexe est nécessaire lorsque la suspension est polydisperse, mais le principe de la mesure reste inchangé. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé la méthode des cumulants. Pour réaliser ces mesures, les suspensions doivent être très diluées, afin d'éviter les interactions inter-particules, pouvant modifier leur comportement en solution. En régime plus concentré, les interactions modifient la dynamique des particules et le diamètre mesuré est un diamètre effectif.

L'appareil utilisé est un NanoZS de Malvern Instruments. La mesure est effectuée en rétrodiffusion (θ=173°), pour éliminer toute interférence due à des objets de grande taille (poussières). Le laser est du type He-Ne rouge, de longueur d'onde 633nm. Les mesures sont réalisées à 25°C. L'échantillon à mesurer est introduit sans dilution dans la cuvette de mesure (1cm de trajet optique), et une série de 12 mesures, de 10s chacune, est effectuée. Le résultat donné est la moyenne de ces 12 mesures. Les données obtenues sont : le diamètre moyen des objets (ou z-average), l'indice de polydispersité (PdI) du milieu sondé, ainsi que les tailles exprimées en intensité diffusée. L'appareil déterminant les tailles d'objets d'après les intensités, nous représenterons le diamètre hydrodynamique moyen, D_H, en intensité dans les résultats. L'expression du diamètre en volume, ou en nombre, nécessite une parfaite connaissance du système formé (notamment l'indice de réfraction des particules) que nous n'avons pas.

4.1.1.2 Potentiel Zêta

En solvant polaire, les objets peuvent développer des charges à leur surface. Cette répartition des charges autour de la particule a été modélisée et nommée double couche électrique. La double couche est constituée de la couche de Stern (contre ions adsorbés à la surface de l'objet) et du cortège de co-ions (situés dans le plan de glissement) attirés par la charge de surface. Le potentiel zêta, noté ζ ou z, rend compte de l'état de charge de cette double couche électrique, représenté dans la Figure 18, pour une particule sphérique.

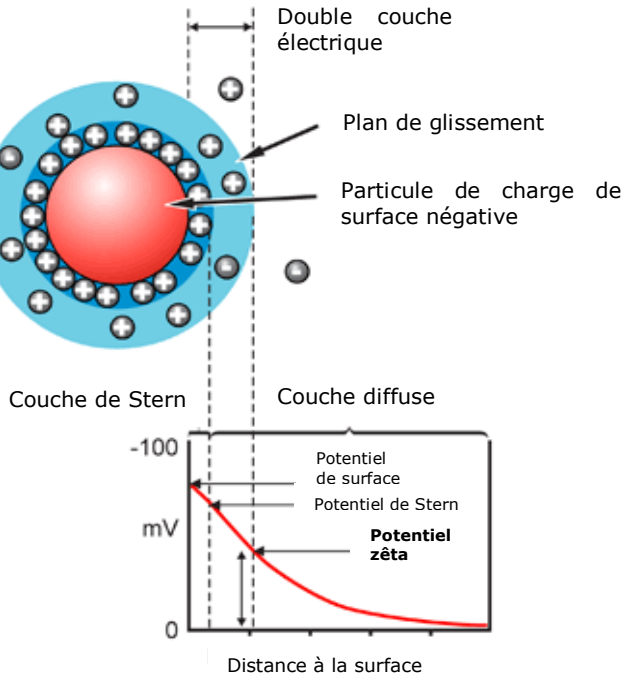


Figure 18 : Schéma de la double couche électrique d'une particule, et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère *(reproduction Malvern Instruments)*

L'appareil que nous avons employé pour mesurer ce potentiel (le Malvern NanoZS) utilise la technique de micro électrophorèse capillaire. Un champ électrique est appliqué à la cellule contenant l'échantillon pour mettre les objets en mouvement. La vitesse de déplacement des particules chargées est mesurée par Laser Doppler Velocimetry (LDV ou effet Doppler). Le signal diffusé est récupéré à 173°. Les fluctuations d'intensité lumineuse sont analysées par les algorithmes de l'appareil pour en extraire les données caractéristiques, utiles au calcul du potentiel. En déterminant la mobilité électrophorétique des particules en suspension, ensemble des mouvements des particules en suspension dans un liquide soumis à l'influence d'un champ électrique, l'équation de Henry (Éq. 6) permet d'obtenir le potentiel zêta :

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \qquad \textbf{Équation 6}$$

Où U_E est la mobilité électrophorétique, ε la constante diélectrique de la phase continue, z le potentiel zêta, $f(\kappa a)$ est la fonction de Henry et η la viscosité de la phase continue. Selon le milieu dans lequel la mesure du potentiel zêta est réalisée, deux théories peuvent être appliquées. La première est l'approximation de Huckel, dans

laquelle les particules ont une taille de quelques nanomètres, la fonction de Henry vaut alors $f(\kappa a)=1$. La seconde théorie, plus courante, est l'approximation de Smoluchowski. Cette théorie est valable lorsque la mesure du potentiel est réalisée en milieu aqueux, à des concentrations en sel modérées mais supérieures à 10^{-3}M, et que les objets sont de tailles supérieures à 0,2µm. Dans ce cas ci, la fonction de Henry devient $f(\kappa a)=1,5$. C'est cette approximation que nous utiliserons pour nos mesures.

La technique et les modèles utilisés pour interpréter les résultats sont adaptés à des objets dont les charges se situent exclusivement à l'interface. Or dans le cas des polyélectrolytes, ou des associations de polyélectrolytes, les objets sont gonflés d'eau ou fortement hydratés et peuvent donc contenir une fraction significative de charges dans leur volume. Les charges volumiques peuvent également contribuer à la mobilité électrophorétique des particules. Dans cette limite, le potentiel zêta est une grandeur qui reflète un état de charge global de la particule, et non uniquement sa charge interfaciale.

L'analyse est réalisée à 25°C, une série de 15 mesures de 3 secondes est effectuée, le résultat obtenu est la moyenne de ces 15 mesures.

4.1.1.3 Turbidité

La turbidité des suspensions formées est mesurée à l'aide d'un Turbiscan MA2000 (Formulaction). La technique repose sur l'émission d'une onde lumineuse (laser à 880nm) et la détection de l'intensité lumineuse rétrodiffusée et transmise (respectivement angle de 135° et angle nul par rapport au rayon incident) par l'échantillon. Le tube est balayé sur toute sa hauteur, de manière à détecter des changements dans la taille des objets dispersés (coalescence, floculation) ou une séparation de phase (sédimentation, crémage). Le montage est schématisé dans la Figure 19.

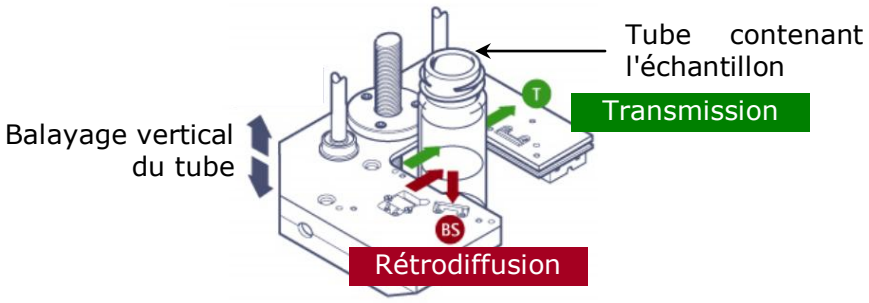


Figure 19 : Schéma du Turbiscan *(source Formulaction)*

L'intensité transmise, ou transmittance, dépend de paramètres tels que la taille des particules, leur concentration ou leur état d'agrégation. L'intérêt de cette technique est donc de pouvoir déceler des variations, locales ou globales, de l'un ou plusieurs de ces paramètres sous l'effet d'un stimulus (variation de pH, salinité) ou sous l'effet de la sédimentation des particules. C'est cette valeur, exprimée en pourcentage, que nous utilisons dans nos résultats.

Deux analyses sont réalisées au minimum sur chaque échantillon, à température ambiante. Les résultats sont la moyenne des valeurs obtenues sur une portion de l'échantillon (à mi-hauteur du tube). Ils sont exprimés en %transmission.

4.1.1.4 Viscosité

Différents appareils ont été mis en œuvre pour mesurer la viscosité des suspensions et des surnageants à température ambiante (22°C). Deux mesures minimum sont réalisées par échantillon.

Low Shear 30®

Le Low Shear 30® un rhéomètre rotatif à vitesse imposée permettant la mesure des viscosités aux faibles gradients de vitesse (0,02-120s^{-1}). Selon la viscosité de l'échantillon (5.10^{-4}Pa.s-100Pa.s) une partie seulement de cette gamme de taux de cisaillement est réellement accessible. Le corps de mesure est de type Couette-Mooney (Figure 20), d'entrefer 500µm, avec un faible volume de remplissage (<2mL).



Figure 20 : Cellule de mesure du Low Shear 30

Nous avons utilisé cet appareil pour mesurer la viscosité des suspensions et surnageants de la partie des travaux portant sur l'étude du ratio des concentrations.

Rheosense®

L'appareil Rheosense® est un viscosimètre/rhéomètre sur puce, issu des avancées de la recherche en microfluidique. La puce est un canal droit présentant une géométrie bien calibrée. Des capteurs de pression sont disposés le long de ce canal. Le schéma de la Figure 21 permet de visualiser ce type de montage.

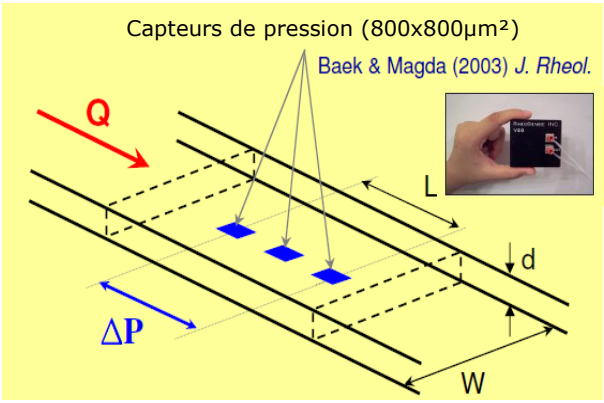


Figure 21 : Schéma du canal et des capteurs d'une puce Rheosense *(d'après Rheosense inc.)*

Des algorithmes développés par Rheosense® permettent, d'après la différence de pression entre capteurs, de déterminer la viscosité du fluide injecté. Le volume des échantillons injecté va de quelques microlitres à quelques millilitres, selon le type de puce utilisé. Les taux de cisaillement atteints sont très supérieurs à ceux proposés par les appareils de mesures de viscosité traditionnels (viscosimètres rotatifs) : $10^{-2}s^{-1}$ à plus de $2{,}5.10^{5}s^{-1}$, selon la géométrie (épaisseur de canal) et les débits utilisés. Ces cisaillements élevés permettent de se placer exactement dans les conditions précises d'utilisation des fluides, comme dans le cas des buses d'injection d'encre. Nous avons utilisé la puce "C" qui présente les caractéristiques suivantes : canal droit de 12,65mm de long, 3,02mm de large et 100µm de profondeur. Cette profondeur est adaptée à nos suspensions qui peuvent comporter des particules de taille supérieure au micron selon les conditions. Seule la partie "étude de la viscosité en fonction de la salinité" a été réalisée avec cet appareil.

Pour comparer les résultats obtenus avec le Low Shear 30® et le Rheosense®, nous devons nous assurer que les solutions et suspensions ne présentent pas un caractère rhéofluidifiant. Le graphe de la Figure 22 rassemble les comparaisons Low Shear-Rheosense, pour une solution de PAH à 2%mass. et une suspension de PECs (PSS_{70k} 0,121%mass./PAH_{70k} 1%mass.), toutes deux dans NaCl 0,1M à pH10.

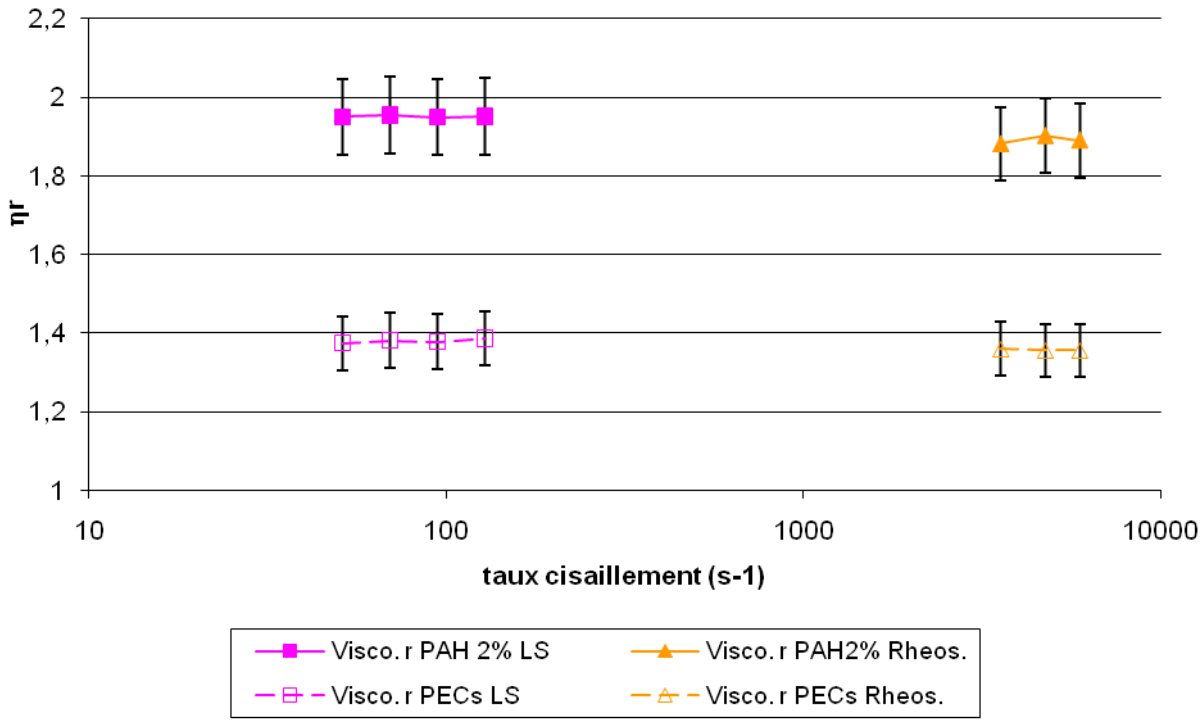


Figure 22 : Comparaison des viscosités relatives obtenues avec des cisaillements faibles et forts, sur une suspension de PAH (traits pleins) et une suspension de PECs 0,12 (pointillés)

Nous constatons qu'il n'y a que très peu de différence dans les valeurs moyennes de viscosité relative des deux milieux, mesurés à faible et fort cisaillement. Aucun comportement rhéofluidifiant n'est mis en évidence. Nous pouvons, par la suite, utiliser l'un et/ou l'autre des appareils.

4.1.1.5 Spectrophotométrie UV/Visible

Cette technique est employée dans la quantification du PSS dans les suspensions après centrifugation. Le principe est le suivant. Un rayonnement électromagnétique émis par les lampes de l'appareil, UV et visible (longueurs d'ondes balayées : 200 à 1000nm), est absorbé par les groupements chromophores des molécules de soluté. Ceci donne lieu à des transitions entre les différents niveaux électroniques des molécules. L'énergie d'absorption est quantifiée : la bande absorbante sert à identifier le groupe chromophore responsable de l'absorption. L'intensité de l'absorption, qui suit la loi de Beer-Lambert (Éq. 7), est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante.

$$A = \varepsilon.L.c \qquad \textbf{Équation 7}$$

où A est l'absorbance, ε le coefficient d'absorption molaire de l'espèce, L l'épaisseur longueur de la cuve et c la concentration de l'échantillon mesuré. L'absorbance est égale à (Éq. 8) :

$$A = \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \qquad \textbf{Équation 8}$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I_t l'intensité lumineuse transmise.

Dans le cas du PSS, les groupements chromophores sont les noyaux aromatiques.

4.1.2 Fabrication des suspensions

4.1.2.1 Les composés

Nous travaillons avec le couple de polyélectrolytes PSS et PAH, respectivement polyanion et polycation. Les formules et abréviations de chacun ont été précisées dans la Figure 15 du **Chapitre 3**. La masse molaire (M_n) du PAH donnée par le fournisseur (Sigma) est de 70 000g/mol. Elle a été vérifiée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)[2]. Le résultat est présenté en Annexe 1. Pour nos essais nous avons utilisé deux polyanions de longueur de chaînes différentes : le PSS commercial (Sigma) de M_n=70 000g/mol (plus loin noté PSS_{70k}) et un PSS synthétisé à IFP Energies Nouvelles[3], de masse plus faible, M_n=5 000g/mol (noté PSS_{5k}). Il a été synthétisé à partir du styrène et sulfoné selon la méthode de Makowski (brevet US3870841 de 1975). La vérification de la taille par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est présentée en Annexe 2. Les taux de sulfonation de ces deux polyanions ont été déterminés par RMN du carbone ^{13}C (Annexe 3) et ont pour valeur : 0,51 pour le PSS_{70k} et 0,37 pour le PSS_{5k}. Les solutions de PSS et de PAH sont préparées séparément, aux concentrations désirées, dans le milieu de salinité définie (variant selon les essais). L'ajustement de ces solutions aux deux valeurs de pH de travail est réalisé après complète dissolution des polyions dans le milieu aqueux avec des solutions diluées de NaOH ou HCl à la concentration de 0,01M et 0,1M respectivement. L'eau milliQ (de résistivité 18MΩ.cm) est le solvant de toutes ces solutions.

Plusieurs conditions (ratio P^-/P^+, I, pH) ayant été expérimentées lors de cette étude, elles seront détaillées dans chaque partie de ce chapitre.

[2] Nous remercions Luc Picton et Didier Le Cerf du Laboratoire des Systèmes Colloïdaux de l'Université de Rouen pour leur collaboration.
[3] Nous remercions Patrick Gateau d'IFP Énergies Nouvelles pour sa collaboration.

4.1.2.2 Le procédé

La formation des suspensions de particules de polyélectrolytes complexés (PECs) est simple. Elle consiste en l'addition de la solution de polyanion dans le même volume de solution de polycation, au goutte-à-goutte lent et sous agitation magnétique vive, (avec un barreau aimanté de 3cm de longueur tournant à 1 800rpm dans un bécher cylindrique de 5cm de diamètre). Le schéma de fabrication est détaillé sur la Figure 23. La vitesse d'incorporation de la solution de polyanion est de 1mL par minute. Le volume total préparé est de 50mL.

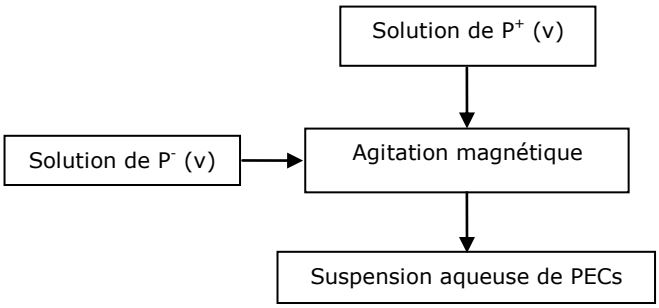


Figure 23 : Schéma du procédé de fabrication des PECs

L'objectif est d'obtenir des nanoparticules comportant le PSS (l'inhibiteur) encapsulé dans un complexe de type hydrogel, formé par l'association électrostatique de deux polyélectrolytes. Le polycation confère une charge cationique au complexe, lui assurant une adsorption maximale sur les parois de la roche. Le polyanion, qui se trouve en défaut, est introduit dans la solution de polycation. L'agitation est maintenue au minimum 15h après addition, afin de s'assurer de l'obtention d'une suspension homogène et stable. Le pH, la taille, le potentiel zêta, la turbidité ainsi que la viscosité des suspensions sont ensuite mesurés immédiatement après fabrication.

Pour un système donné, les suspensions obtenues sont reproductibles : les écarts types des diamètres des objets présents dans la suspension sont de l'ordre de 6% au maximum. Les suspensions sont également stables dans le temps et à la dilution. Sur les Tableau 3 et 4 sont reportées les tailles des particules de PECs en fonction du temps et de la dilution, respectivement.

Tableau 3 : Stabilité de la taille des PECs dans le temps
Système considéré : PECs PSS_{70k}/PAH_{70k}=0,12 pH10, NaCl 0,1M

t (h)	D_H (nm)
0	290
24	300
72	300

Tableau 4 : Stabilité de la taille des PECs à la dilution
Système considéré : PECs PSS_{70k}/PAH_{70k}=0,12 pH10, NaCl 0,1M

Facteur de dilution	D_H (nm)
2	280
4	265
6	280

4.2 Résultats

Dans cette partie, les différents systèmes de PECs sont le plus souvent dénommés par le ratio C_{PSS}/C_{PAH}. Par exemple le système 0,12 correspond au ratio des concentrations massiques C_{PSS}/C_{PAH} de 0,12. Le type de PSS mis en œuvre dans la suspension (5 000 ou 70 000g/mol) est précisé pour chaque étude.

4.2.1 Étude préliminaire

Nous avons réalisé une étude préalable afin de déterminer la salinité la plus adéquate pour la formation des suspensions de PECs. Nous avons formé deux suspensions de PECs 0,12 (PSS_{5k}/PAH_{70k} et PSS_{70k}/PAH_{70k} : 0,03/0,25 %mass.) dans l'eau milliQ à pH10. Nous avons fait varier la concentration en sel (NaCl) dans ces suspensions, de 0M à 4M. Les résultats des mesures de DLS sont présentés en Figure 24.

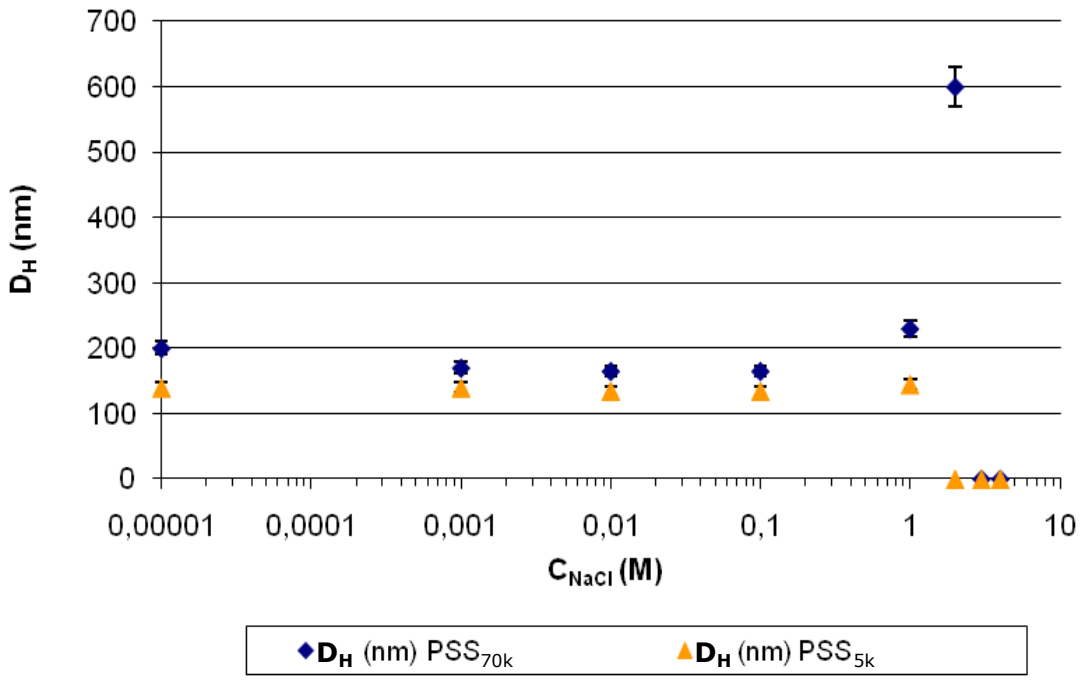


Figure 24 : Évolution de la taille d'un système de PECs 0,12 (PSS_{5k} et PSS_{70k}), formés dans l'eau milliQ à pH10, avec l'addition de NaCl

Aux concentrations en polyions mises en jeu, les PECs formés de PSS_{5k} présentent une taille légèrement plus faible que ceux à base de PSS_{70k}. Ce comportement vis-à-vis de

la différence de longueur de chaîne du polyion a également été mis en évidence par les équipes de Schatz, avec leurs systèmes chitosan/sulfate de dextran (Schatz *et al.*, 2004). Nous remarquons aussi que la taille moyenne des PECs des deux systèmes 0,12 ne varie que très peu entre 0 et 0,1M de sel : (140±4)nm pour les PECs à base de PSS_{5k} et (175±15)nm pour ceux à base de PSS_{70k}. Nous avons comparé le diamètre des particules dont la salinité a été augmentée à 0,1M par ajout de sel après leur formation, à celui de suspensions de PECs formées directement dans NaCl0,1M. Par exemple, pour le système PSS_{70k}/PAH_{70k} à des concentrations plus élevées en PEI (0,122/1 %mass.) à pH10 (systèmes étudiés plus loin dans ce rapport), les diamètres des objets formés dans l'eau mQ avec ajout de NaCl à 0,1M et ceux des particules formées directement dans NaCl 0,1M sont du même ordre de grandeur : 290nm pour le premier et 280nm pour le second. D'après ces observations, nous pouvons conclure que l'ajout de sel, avant ou après formation des PECs n'a que peu d'influence sur la taille des particules. Ce résultat n'est valable que jusqu'à environ 0,1M de NaCl. Aux concentrations en sel de l'ordre de 1M, le diamètre hydrodynamique obtenu devient très faible et sa mesure est relativement irreproductible car à ce niveau de taille, la présence de poussières peut altérer considérablement la mesure. Après avoir réalisé plusieurs fois la mesure, la moyenne obtenue de 25nm est du même ordre de grandeur que le diamètre des pelotes de PAH ou de PSS, mesurés séparément. Ce résultat suggère que les microgels de PECs se dissocient à des salinités de l'ordre de 1M ou supérieures.

Dans la suite de nos essais, nous avons fait le choix de tamponner la salinité des suspensions à 0,1M de NaCl, car à cette salinité l'ordre d'incorporation du NaCl n'a pas d'importance et les microgels restent associés.

4.2.2 PSS de forte masse (système PSS_{70k}/PAH_{70k})

4.2.2.1 Influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH} – Composition des PECs

Les essais menés ici portent sur l'évolution des suspensions de PECs en fonction du ratio C_{P-}/C_{P+} en termes de taille d'objets, turbidité et viscosité des suspensions et surnageants. Afin d'évaluer l'influence des concentrations en polyions, nous avons fait varier celles-ci de deux manières : soit en augmentant les deux concentrations de polyions tout en gardant le ratio constant ; soit en augmentant le ratio, tout en gardant constante la concentration en PAH_{70k}.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} constant

Dans cette première série d'essais, le ratio est fixé à 0,12, la salinité est de 0,1M et le pH est égal à 10 Les caractéristiques des PECs sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des suspensions de PECs des systèmes 0,12 dans NaCl 0,1M à pH10

PSS_{70k} (%m)	PAH_{70k} (%m)	D_H (nm)	PdI
0,0304	0,250	145	0,11
0,122	1,000	290	0,14
0,216	1,750	420	0,2
0,312	2,500	500	0,2

Nb : Les concentrations notées sont celles des polyions dans les complexes.

Nous pouvons constater que la taille des PECs croît avec l'augmentation des concentrations en polyions. Cette tendance est illustrée sur la Figure 25 : l'évolution de la taille est quasi linéaire sur cette gamme de concentration.

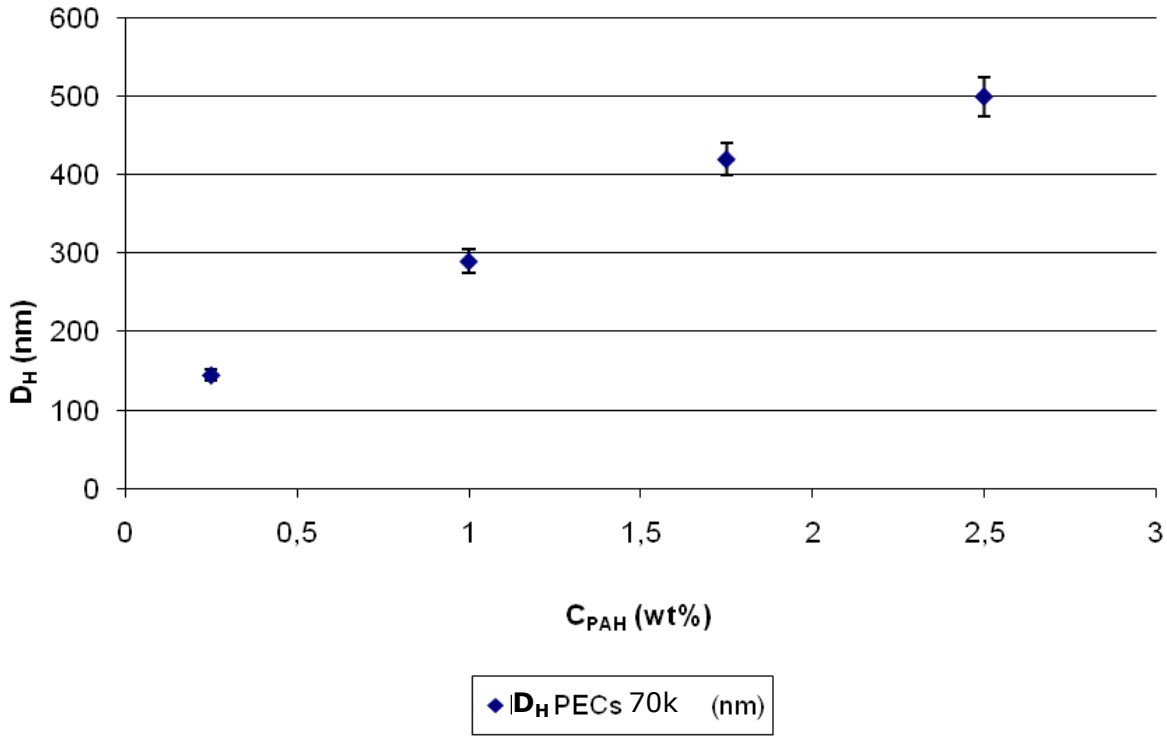


Figure 25 : Évolution de la taille des PECs dans les systèmes 0,12 formés de PSS_{70k}/PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10

En augmentant les concentrations, nous avons donc formé des suspensions contenant des objets de plus grand diamètre moyen et dont la distribution de taille est étroite (PdI<0,2). Le potentiel zêta des suspensions est relativement constant, autour de +17mV, quelles que soient les concentrations mises en jeu. En faisant l'hypothèse que l'essentiel de la charge globale des PECs se trouve dans la partie périphérique (contribution négligeable du volume), ce résultat suggère que les pelotes de PSS sont encapsulées par le PAH. Autrement dit, la structure des PECs serait de type cœur-couronne, comme cela a été proposé par d'autres auteurs dans le cas où l'un des composants est en excès. Comme ni le pH ni la salinité du milieu n'ont varié, il est alors normal que le potentiel zêta reste constant.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} croissant

DLS et Potentiel zêta

Dans cette série d'expériences, Nous avons fait varier le ratio PSS_{70k}/PAH_{70k}, tout en gardant constante la concentration en PAH_{70k}. Les caractéristiques des suspensions obtenues sont reportées dans le Tableau 6 et dans la Figure 26.

Tableau 6 : Caractéristiques physiques des suspensions de PECs à pH10 NaCl 0,1M

Ratio C_{PSS}/C_{PAH}	rapport n^-/n^+	PSS_{70k} (%mass.)	PAH_{70k} (%mass.)	D_H (nm)	PdI
0,12	0,080	0,122	1	280	0,17
0,17	0,113	0,173	1	295	0,17
0,2	0,134	0,204	1	305	0,24
0,25	0,166	0,254	1	305	0,21
0,3	0,201	0,306	1	300	0,21

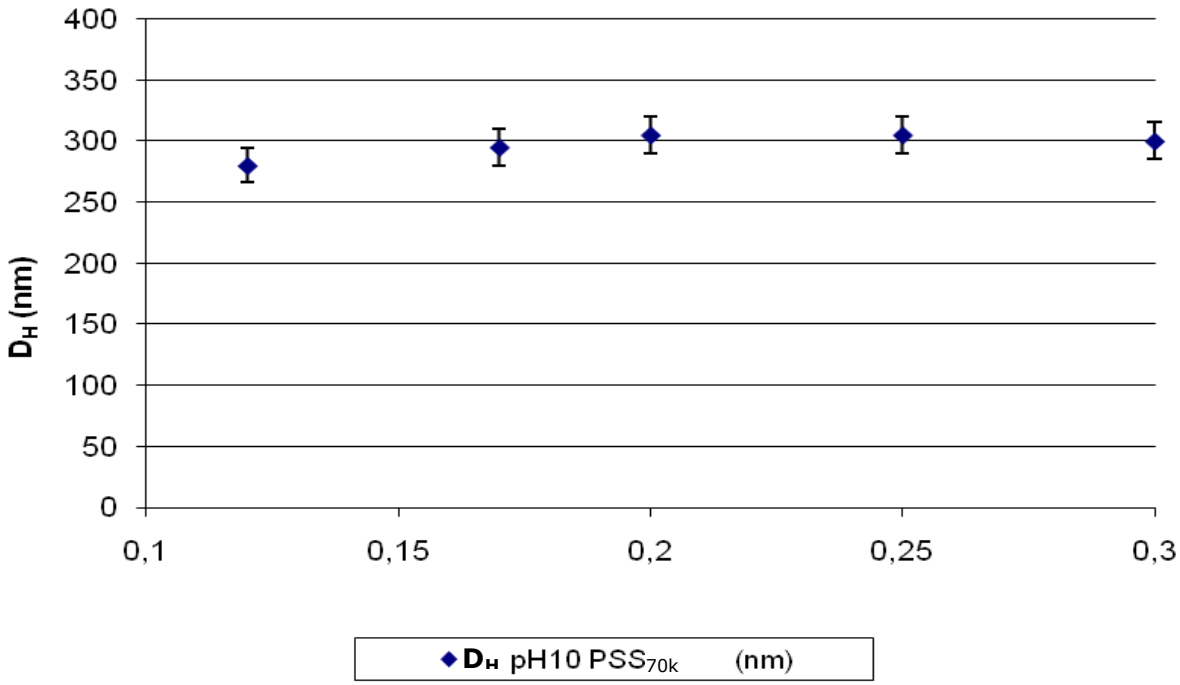


Figure 26 : Évolution de la taille des PECs dans NaCl 0,1M pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}

La taille des PECs dans ces cinq suspensions est constante en première approximation pour les ratios réalisés : la taille moyenne est (297±10)nm et l'indice de polydispersité reste toujours relativement faible. Les mêmes valeurs ont été obtenues à partir de mesures de diffusion dynamique de la lumière couplées à la chromatographie d'exclusion stérique, menées au Laboratoire des Systèmes Colloïdaux de l'Université de Rouen[4]. Ce résultat indique que le nombre de particules de PECs formées croît avec

[4] Nous remercions Farah de Filippis pour la réalisation de ces analyses.

la concentration de PSS. De plus, le potentiel zêta est constant à (16,9±0,6)mV. Par ailleurs, nous observons le phénomène de précipitation macroscopique dans les suspensions dont le ratio est supérieur à 0,3. Ce même phénomène a déjà été rapporté par C. Marquez et J.-F. Argillier pour ce même couple de polyions (Marquez Beltran *et al.*, à soumettre). Pour cette raison, dans le Tableau 6 nous avons limité l'étude aux ratios inférieurs ou égaux à 0,3. Cette précipitation est très spectaculaire et se manifeste par une pâte élastique qui sédimente au fond du récipient et immobilise le barreau magnétique. Elle intervient quelques heures après la fin de l'addition du PSS dans la solution de PAH. Ces phénomènes d'agrégation ont également été observés par les équipes de Dautzenberg, pour d'autres systèmes de polyions proches du ratio 1:1 (Zintchenko *et al.*, 2002).

Les évolutions reportées sur les Figures 25 et 26 sont sensiblement différentes. Le diamètre hydrodynamique augmente dans un cas et reste constant dans l'autre. La taille caractéristique des PECs résulte d'un couplage subtil entre le cisaillement appliqué et la cinétique de complexation. Cette dernière est évidemment influencée par la concentration des polyions en solution. Or, il convient de noter que les concentrations des espèces sont en moyenne trois fois supérieures dans les expériences à ratio constant par rapport aux expériences à C_{PAH} constant (Figures 25 et 26 respectivement).

Nous avons réalisé ces mêmes essais à pH5,5 où le taux d'ionisation du PAH est maximal. La Figure 27 permet de comparer les évolutions de la taille et du potentiel zêta des particules dans les suspensions à pH5,5 et à pH10.

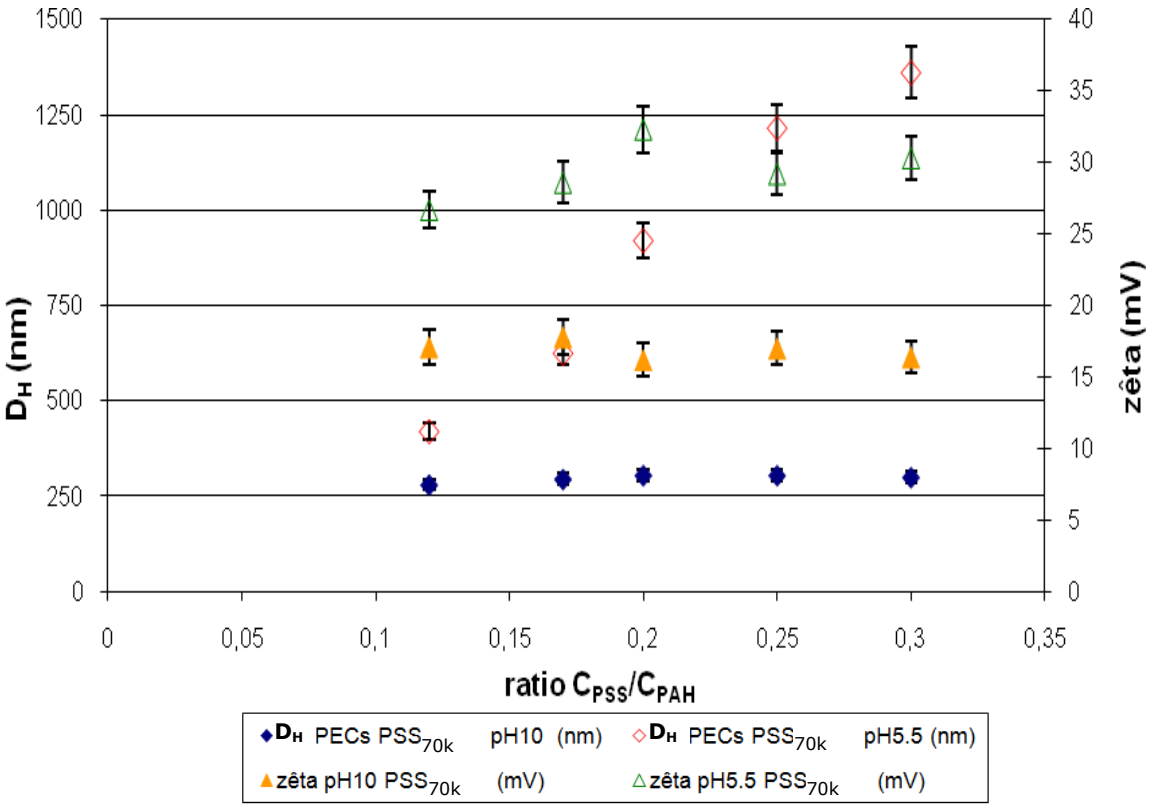


Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la taille et du potentiel zêta des PECs dans NaCl 0,1M, à pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}

À pH5,5, dans NaCl 0,1M, le comportement est totalement différent : les objets sont de taille plus élevée quel que soit le ratio PSS/PAH et présentent une évolution

croissante. Le potentiel zêta est lui aussi plus élevé, +30mV à pH5,5 contre +17mV à pH10 (il reste stable sur toute la gamme de ratios testés). Ces différences de comportement dans la taille et le potentiel zêta sont dus à l'état de protonation, α, du PAH : α=1 à pH5,5 et α=0,35 à pH10. À pH5,5, la répulsion électrostatique entre les segments constitutifs du polycation sont maximales et la chaîne adopte donc une conformation plus étirée. Cette modification de structure se traduit par une augmentation de la taille des PECs, plus ou moins forte selon le ratio. Pour le ratio 0,12, les diamètres hydrodynamiques sont de 420nm à pH5,5 et 300nm à pH10, tandis qu'à 0,3 ils sont respectivement de 1400nm et 310nm.

Turbidité

Les résultats relatifs aux mesures de turbidité sont tracés dans la Figure 28. Ils ont été mesurés aux deux pH et sont exprimés en pourcentage de transmission des suspensions en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}. Quel que soit le pH, le pourcentage de transmission diminue lorsque le ratio des concentrations des polyions augmente. Cette diminution de la transmission peut être attribuée à l'augmentation de la taille des objets et/ou à l'augmentation du nombre de particules dans le milieu.

L'augmentation du ratio C_{PSS}/C_{PAH}, dans les systèmes à pH10, a donné lieu à la formation de suspensions de PECs dont les tailles de particules sont similaires (Figure 26). Comme précédemment indiqué, la concentration des particules a donc nécessairement augmenté dans les suspensions, ce qui est confirmé par les mesures de turbidité. La même phénoménologie a déjà été observée pour d'autres systèmes de polyions (Thünemann *et al*, 2004).

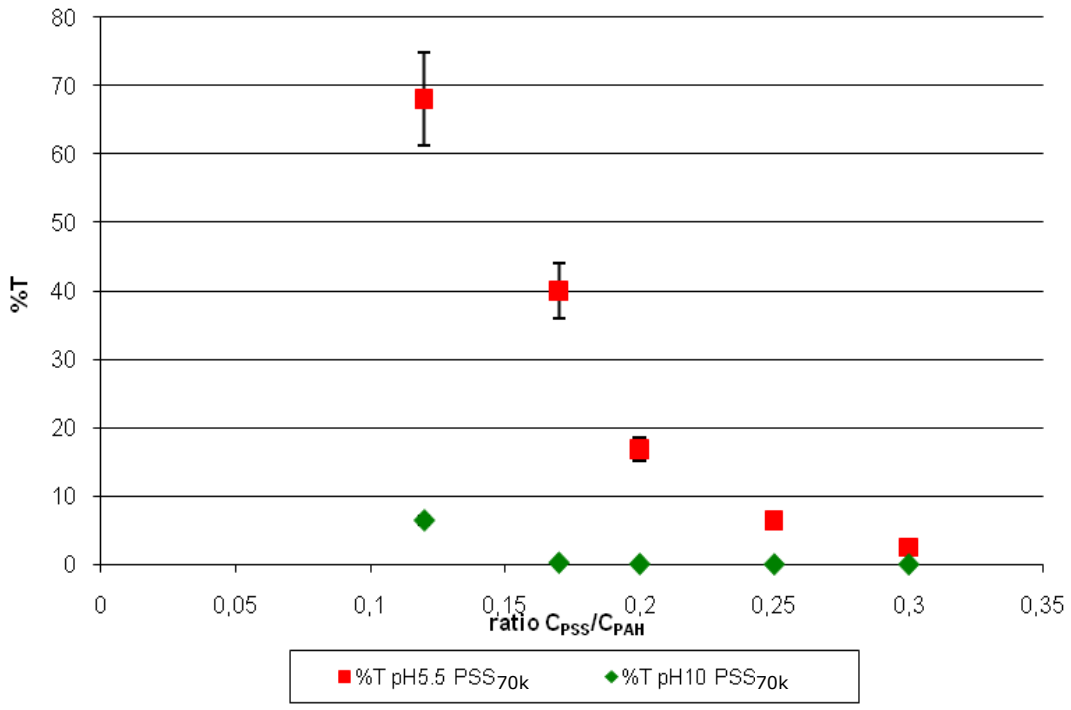


Figure 28 : Turbidité des suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}

En revanche, à pH5,5, il est impossible de tirer des conclusions quant à l'évolution des microgels puisque leur diamètre évolue de façon croissante avec le ratio C_{PSS}/C_{PAH}.

L'évolution du système à pH10, dans la gamme de concentrations en polyions explorée, est relativement simple et a été schématisée sur la Figure 29. Le choix de représenter une chaîne PSS associée à une chaîne PAH est totalement arbitraire car à ce stade nous ne connaissons pas la stœchiométrie de cette association.

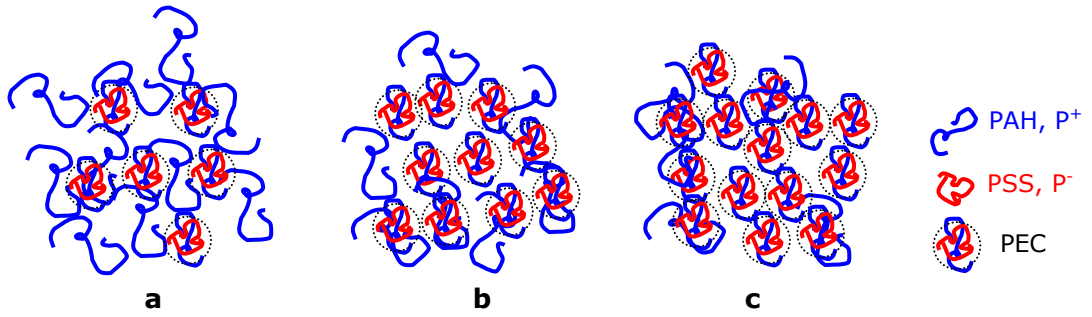


Figure 29 : Schématisation de l'état de la suspension des pelotes de PECs avec l'augmentation de la concentration en PSS (dans NaCl 0,1M pH10)
a- syst. 0.12 ; b- syst. 0.2 ; c- syst. 0.3

Le PAH libre dans la suspension 0,12 est progressivement complexé dans les particules de PECs lorsque la quantité de PSS introduit augmente. Il faut donc s'attendre ce que de la fraction de PAH libre dans la phase aqueuse diminue. Ceci pourra être mis en évidence par l'intermédiaire de l'étude de la viscosité, notamment des surnageants de ces suspensions. Nous apporterons au passage un éclairage supplémentaire sur la stœchiométrie des particules de PECs formées dans ces systèmes.

Étude de viscosité

Les essais décrits dans cette partie ont été réalisés sur les surnageants des suspensions de PECs après une centrifugation (12 000rpm-17 300g, pendant 1h à 17°C, avec une centrifugeuse thermostatée Sorvall). La méthodologie mise en œuvre ici est fondée sur l'hypothèse que seul le PAH a une influence sur la viscosité des suspensions, car il est introduit en fort excès. La viscosité du PSS_{70k} en solution n'intervient pas car ce dernier est supposé totalement consommé dans les complexes qui sédimentent. Préalablement, nous avons vérifié cette hypothèse en comparant les viscosités des solutions de PSS_{70k} et PAH_{70k} à la viscosité d'une suspension de PECs. Pour un pH donné (5,5 ou 10) les expériences sont réalisées à la même salinité et aux mêmes concentrations de polyions. Les courbes de viscosité à pH5,5 sont représentées dans la Figure 30 et les résultats pour les deux pH sont résumés dans le Tableau 7.

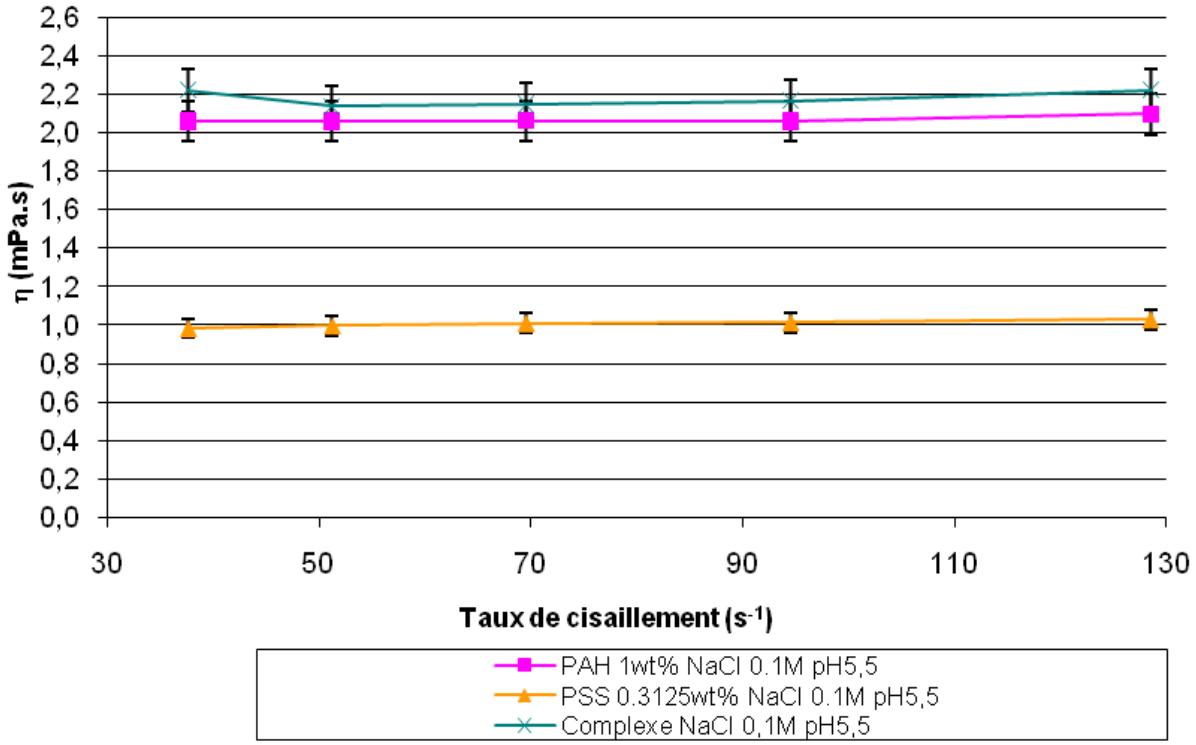


Figure 30 : Viscosité des solutions de polyions et suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5

Tableau 7 : Évolution de la viscosité des solutions de polyions et des suspensions de complexes en fonction du pH de travail (I=0,1M de NaCl)

pH de travail	Solution de PSS_{70k} 0,121%mass.	Solution de PAH_{70k} 1%mass.	suspension de PECs
pH5,5	0,99mPa.s	2,06mPa.s	2,14mPa.s
pH10	0,98mPa.s	1,57mPa.s	1,67mPa.s

D'après ces résultats, nous confirmons le comportement newtonien de nos solutions de polyélectrolytes et de la suspension de PECs (la même tendance est constatée pour le système à pH 10). De même, nous vérifions que la présence de particules influe peu sur la viscosité des suspensions qui est donc essentiellement fixée par le PAH. Nous remarquons également qu'à pH acide, la solution de PAH (à concentration en polycation et salinité identiques) présente une viscosité supérieure à celle mesurée à pH10. Ce phénomène est dû aux répulsions électrostatiques entre les chaînes de PAH du fait de son fort taux de protonation. Nous avons trouvé d'autres exemples dans la littérature décrivant ce même comportement en fonction du pH en présence d'un polyanion faible (Dobrynin *et al.*, 2005).

La méthodologie que nous allons utiliser dans cette étude de viscosité des surnageants est la suivante. À l'issue de la centrifugation, les PECs ont sédimenté. Le PAH est réparti dans les deux fractions : le culot et le surnageant. Le culot est constitué des particules de PECs (fraction de PAH complexé + totalité du PSS introduit, car celui-ci est en défaut dans nos systèmes). Le surnageant ne contient que le PAH libre non complexé. Nous nous assurons, par des mesures de diffusion de lumière (DLS et turbidité) dans le surnageant, que les complexes ont sédimenté. En mesurant la viscosité de ces surnageants, nous pouvons obtenir la concentration en PAH libre. Ceci

est rendu possible par l'utilisation d'une droite étalon reliant la concentration de PAH à sa viscosité, établie pour les conditions de travail bien définies en termes de salinité et de pH. Nous avons donc réalisé les droites étalon du PAH seul dans NaCl 0,1M à pH10 et pH5,5, présentées en Annexe 4. La quantité totale de PAH présente dans un système étant la somme du PAH libre et du PAH complexé, nous pouvons alors établir la courbe (isotherme) de complexation du PAH en fonction de la concentration en PSS.

Les cinq systèmes PSS_{70k}/PAH_{70k} 0,12 ; 0,17 ; 0,2 ; 0,25 et 0,3 à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M ont été soumis à la centrifugation. Nous avons considéré la viscosité relative, η_r, (Éq. 9), pour nous affranchir de la contribution du solvant.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \qquad \textbf{Équation 9}$$

où η est la viscosité de la suspension et η_s la viscosité du solvant. Les pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}, dans chaque système, sont présentés sur la Figure 31.

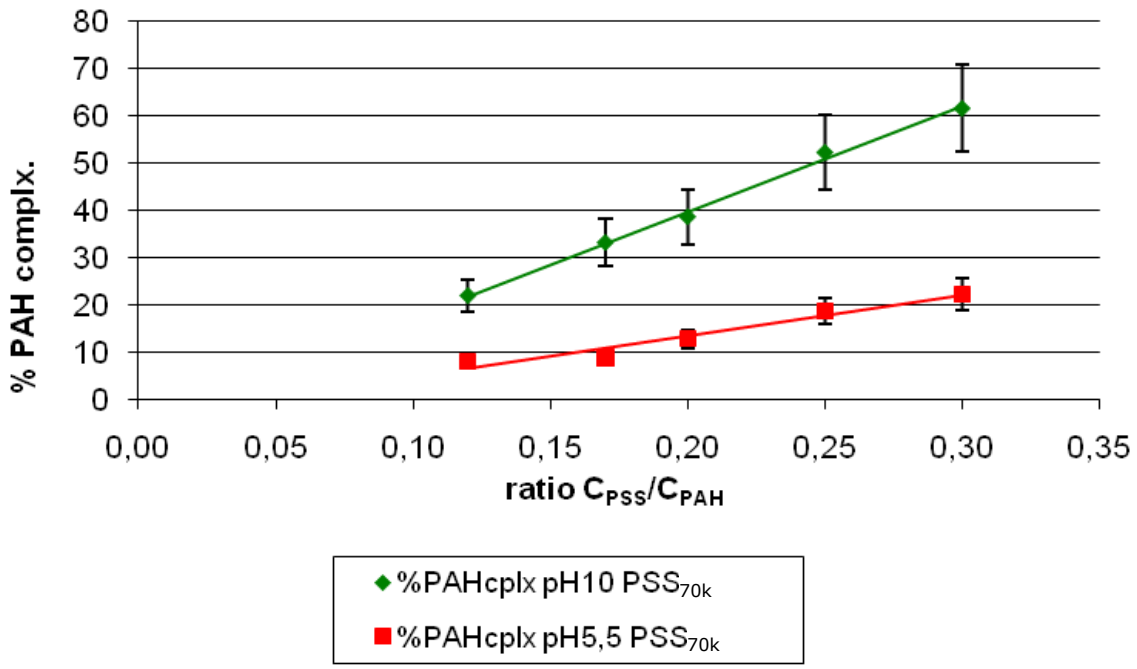


Figure 31 : Pourcentage de PAH complexé dans les particules de PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} dans les cinq systèmes à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M

Pour les deux conditions de pH testées, nous constatons que l'évolution est linéaire. En revanche, selon le pH, le pourcentage de PAH impliqué dans les PECs est bien différent : il est plus important à pH10 qu'à pH5,5. Ce résultat peut être interprété de façon qualitative en considérant la conformation des chaînes de PAH en fonction de leur taux d'ionisation. À pH10, le PAH est partiellement ionisé, la chaîne adopte la conformation de pelote statistique et les charges localisées au cœur de la pelote sont relativement peu accessibles. En, conséquence, une forte proportion de PAH est nécessaire pour neutraliser les charges accessibles du PSS. À l'inverse, à pH5,5, le taux d'ionisation est proche de 1, la chaîne de PAH est étirée et de ce fait les charges

sont relativement accessibles. Par conséquent une plus faible proportion de PAH est nécessaire pour neutraliser les charges accessibles du PSS.

Sur la Figure 32, nous proposons une représentation différente des résultats : le nombre total de charges portées par les chaînes de PAH complexé en fonction du nombre total de charges du PSS, normalisés par le volume d'échantillon. Le nombre de charges a été calculé à partir des taux d'ionisation connus des deux polyions (0,51 pour le PSS_{70k} quelque soit le pH et pour le PAH_{70k} 1 à pH5,5 et 0,35 à pH10).

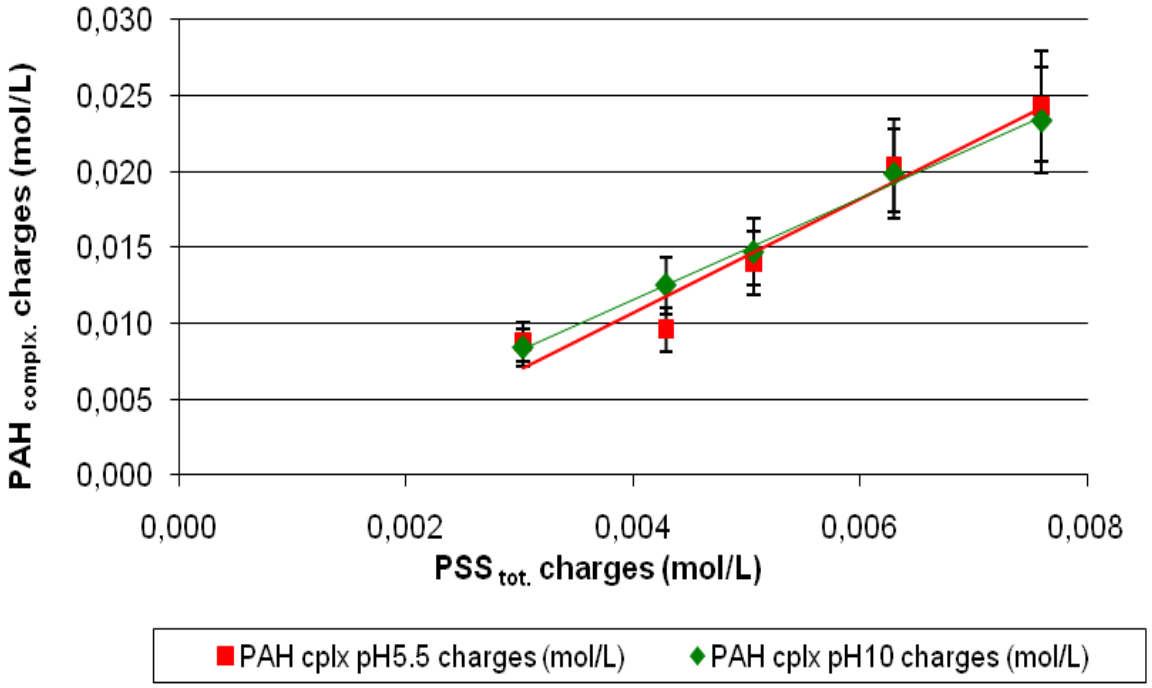


Figure 32 : Charges de PAH complexées en fonction des charges totales de PSS dans les cinq systèmes à pH5,5 et pH10 dans NaCl 0,1M

Les deux droites de la Figure 32 se superposent. Globalement, le nombre de charges des polyions mises en jeu dans le complexes sont du même ordre que la suspension soit réalisée à pH5,5 ou à pH10. Par ailleurs, l'évolution est linaire et à partir de sa pente nous pouvons déduire que, au sein des PECs, le ratio global "charges +/charges -" est d'environ 3. Il est important de souligner que cette relation est purement macroscopique car nous avons considéré la charge globale des polyions qui est supérieure à la charge engagée pour former des liaisons. Ainsi, malgré les différences de conformation des chaînes de PAH en fonction du pH, la stœchiométrie globale des charges dans les PECs reste inchangée.

Étude de la stœchiométrie des complexes

Nous avons cherché à évaluer aussi la stœchiométrie molaire globale de l'association en représentant l'évolution du nombre de moles de chaînes de PAH complexé en fonction du nombre total de chaînes de PSS introduites dans le mélange. D'après la Figure 31, nous pouvons d'ores et déjà anticiper que cette relation sera linéaire car les valeurs des abscisses et ordonnées sont proportionnelles dans ces deux types de représentations (la concentration totale de PAH est fixe). Moyennant l'hypothèse "raisonnable" que la totalité du PSS est consommé dans les complexes, la pente de la

courbe donne directement la stœchiométrie **x** de la suspension. Ce paramètre **x** représente le ratio "nombre de chaînes de PAH/nombre de chaînes de PSS" dans les complexes. Les données sont représentées sur la Figure 33, et les pentes correspondantes sont reportées sur le Tableau 8.

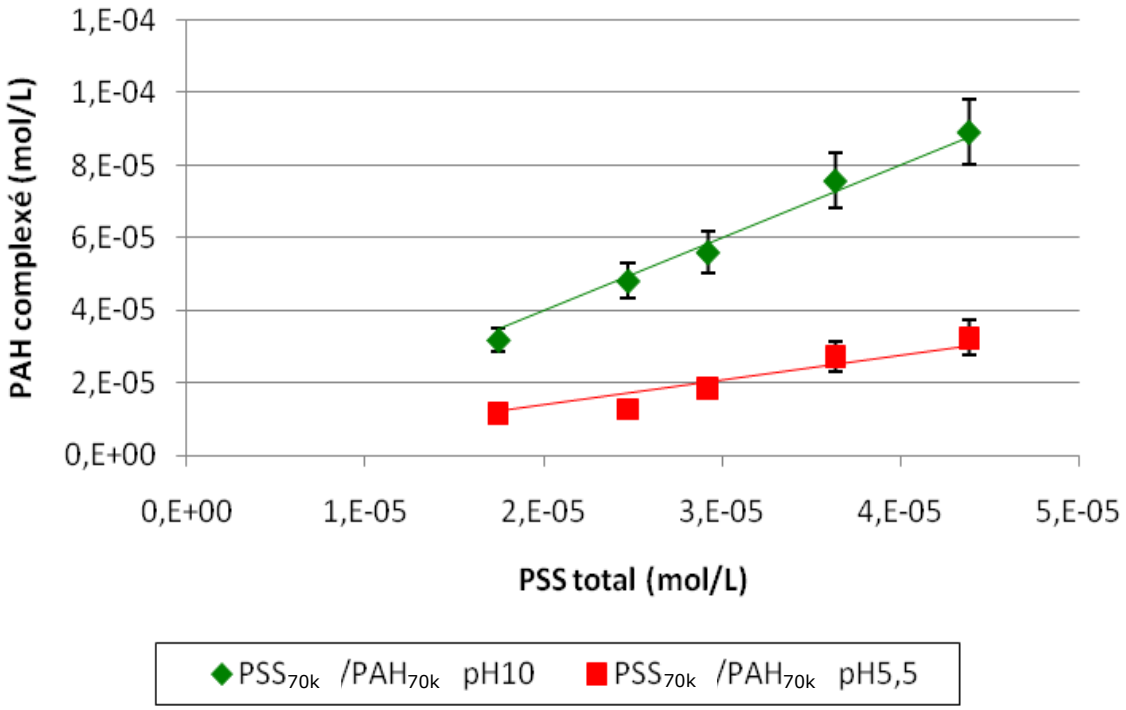


Figure 33 : Évolution de la concentration molaire en chaînes de PAH_{70k} complexé en fonction de la concentration molaire en PSS_{70k} introduit dans la suspension

Tableau 8 : Valeurs des coefficients directeurs en fonction du pH des suspensions

	pH5,5	**pH10**
Pente des droites	0,69	2

Ainsi, contrairement à la stœchiométrie des charges, la stœchiométrie molaire varie en fonction du pH : 2 chaînes de PAH pour 1 de PSS à pH10 et 0,69 chaîne de PAH pour 1 chaîne de PSS à pH5,5. Ce résultat a été interprété précédemment en considérant les modifications dans la déformabilité des chaînes de PAH induites par les variations de pH. En revanche, l'existence d'une stœchiométrie unique des charges en fonction du pH reste à ce stade incomprise.

Pour la suspension de PECs 0,3 à pH10, nous avons mesuré une masse molaire moyenne M_n de 6.10^6 g/mol (par SEC/MALLS). Nous en déduisons que les particules sont constituées d'une association de 64 chaînes de PAH et 32 chaînes de PSS.

Après avoir étudié les suspensions à des concentrations variées en PSS et PAH nous abordons dans le paragraphe suivant : l'influence de la salinité.

4.2.2.2 Influence de la salinité – Libération de l'actif

Nous avons sélectionné trois systèmes de PECs pour cette étude : les ratios C_{PSS}/C_{PAH} 0,12 ; 0,2 et 0,3, formés dans NaCl 0,1M à pH10, la concentration en PAH étant maintenue constante à 1%mass. La salinité finale est fixée par ajout de NaCl dans la suspension initiale à 0,1M. Les salinités finales sont les suivantes : 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3M. La concentration en sel la plus élevée représente un cas extrême des conditions de réservoir.

DLS et turbidité

Les mesures de taille et de turbidité des suspensions de PECs, consécutives à l'addition de NaCl, sont réalisées après dissolution complète du sel (de l'ordre de 10 min à 30 min pour la plus faible et la plus forte salinité, respectivement).

pH10

Les valeurs des diamètres hydrodynamiques de chaque système en fonction de la concentration en NaCl sont représentées dans la Figure 34.

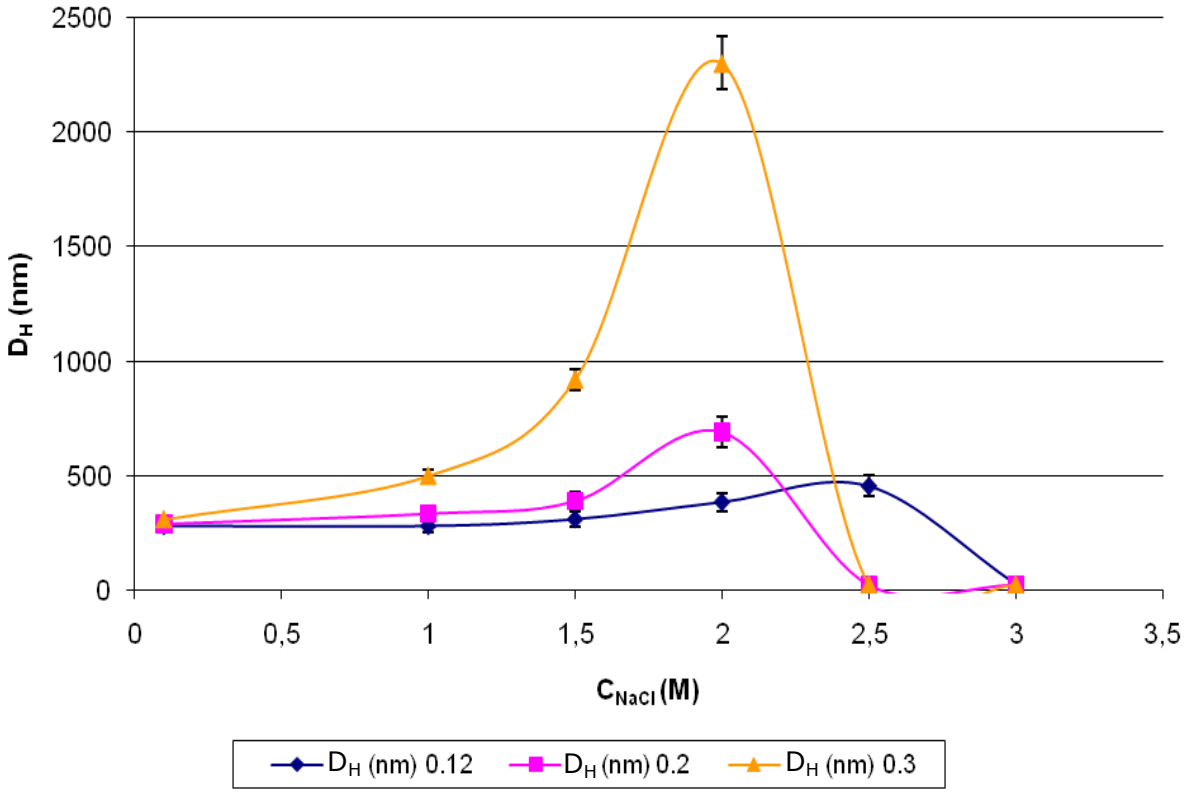


Figure 34 : Évolution du diamètre hydrodynamique pour trois systèmes de PECs (0,12 ; 0,2 et 0,3) formés dans NaCl 0,1M à pH10, en fonction de la salinité du milieu aqueux

Les trois systèmes présentent la même taille de particules à l'état initial. Au ratio C_{PSS}/C_{PAH} le plus faible (0,12), le diamètre hydrodynamique des objets reste stable jusqu'à 1,5M de NaCl, augmente légèrement entre 1,5 et 2,5M puis diminue jusqu'à devenir non mesurable au-delà de 3M. Au ratio 0,2, l'évolution est qualitativement similaire mais l'augmentation du diamètre est plus prononcé, et s'amorce à une

salinité plus faible. Enfin, au ratio 0,3, l'augmentation est encore plus prononcée et débute à une salinité encore plus faible. Parallèlement à ces mesures de taille, nous avons observé l'évolution macroscopique (clichés Figure 35) et microscopique des échantillons (clichés Figure 36) et réalisé des mesures de turbidité (Figure 37).

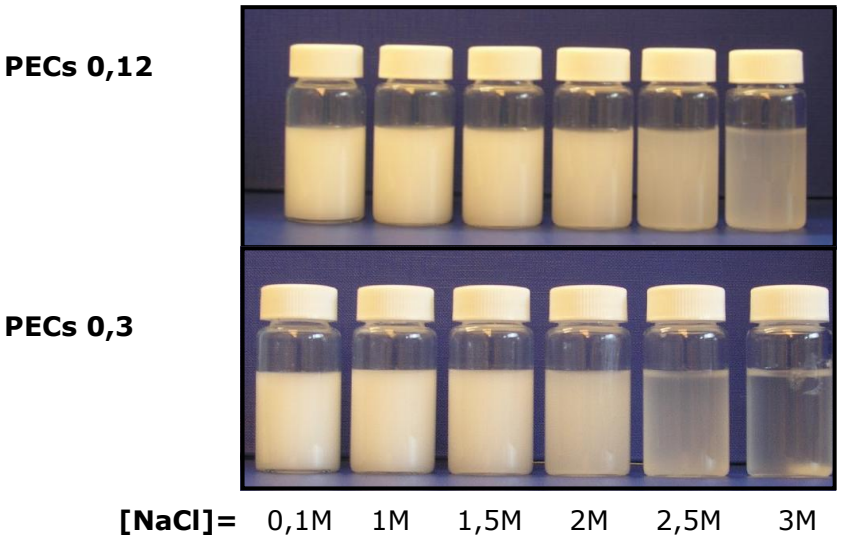


Figure 35 : Exemple d'évolution des suspensions 0,12 et 0,3 pH10 avec l'addition de NaCl (à t_{1h})

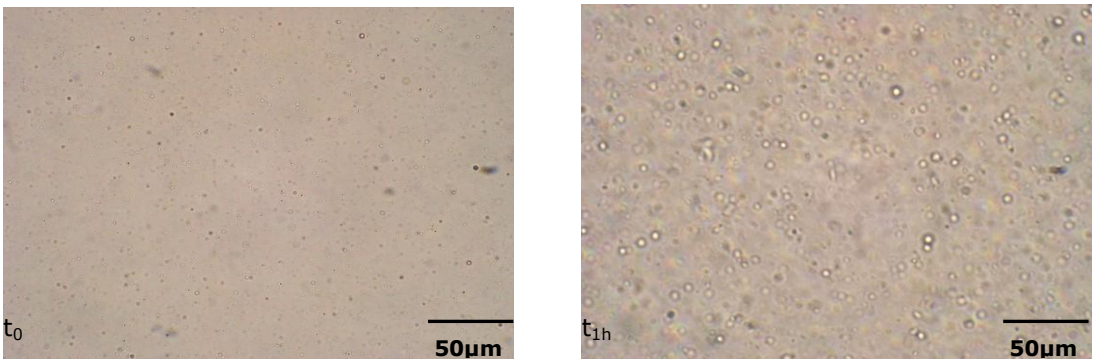


Figure 36 : Observation de la suspension de PECs, système 0,3, pH10 à 2M en NaCl à t_0 (gauche) et t_{1h} (droite)

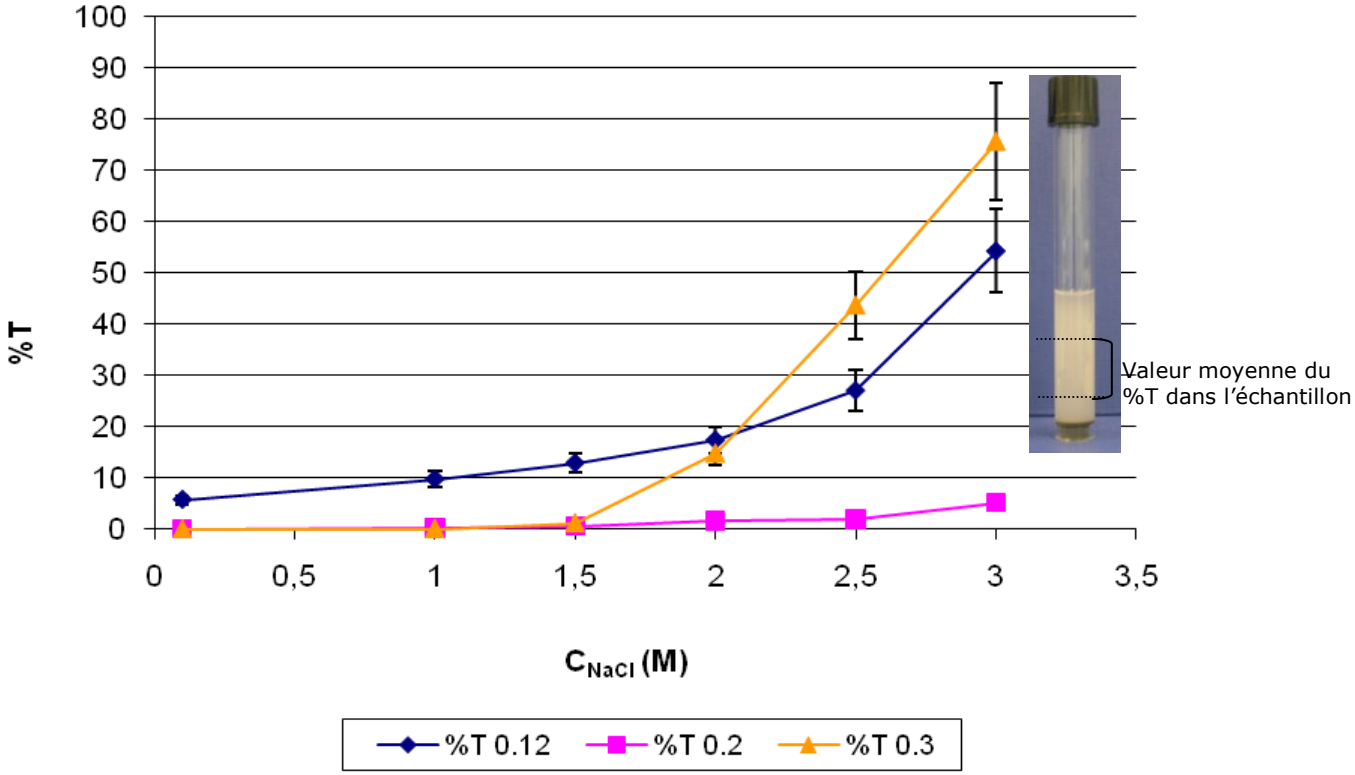


Figure 37 : Pourcentage de transmission dans les suspensions des trois systèmes de PECs (0,12 ; 0,2 et 0,3) formés dans NaCl 0,1M à pH10, en fonction de la salinité appliquée au milieu aqueux (la mesure a été effectuée 30 min après la préparation)

NB : Les valeurs de %T sont la moyenne de la transmission d'une portion centrale du tube de deux mesures réalisées à 30 secondes d'intervalles.

Toutes ces données expérimentales sont concordantes quant à l'évolution en deux étapes des suspensions avec la salinité. La présence d'un extremum dans l'évolution du diamètre hydrodynamique en fonction de la salinité (Figure 34) pourrait s'expliquer soit par un gonflement des PECs par la phase aqueuse menant à la dissociation complète, soit par un phénomène d'agrégation. Dans ce dernier cas, il faudrait s'attendre à une augmentation de la turbidité des échantillons. Or, sur la Figure 37, nous remarquons que le pourcentage de lumière transmise par les échantillons augmente de façon monotone avec la salinité. Cette observation est confirmée par les clichés macroscopiques de la Figure 35 où l'on constate la diminution continue de la turbidité. La seule explication possible est donc que les chaînes constituant la particule de PECs s'écartent rendant le réseau lâche et permettant à la phase continue de pénétrer. Cette expansion du réseau aboutit à la dissociation des complexes dans le cas d'une très grande salinité. L'augmentation du diamètre des objets avant leur dissociation complète a pu être mise en évidence par microscopie optique (Figure 36). Ces constatations sont similaires à celle citées dans la revue bibliographique dédiée du chapitre précédent (Thünemann *et al.*, 2004 ; Schatz *et al.*, 2004).

pH5,5

À pH acide, pH5,5, le PAH se comporte comme un polycation fort car ses fonctions amine sont totalement protonées. Nous avons ajouté du NaCl dans une suspension de PECs au ratio 0,3 et observé l'évolution de son aspect. Le Tableau 9 et la Figure 38

montrent respectivement l'évolution de la taille des objets et de l'aspect de la suspension.

Tableau 9 : Tailles et indices de polydispersité de la suspension de PECs 0,3 pH5,5 à deux salinités

C_{NaCl} (M)	D_H (nm) Syst. 0.3	PdI
0,1	1050	0,85
2	$1,9.10^4$	1

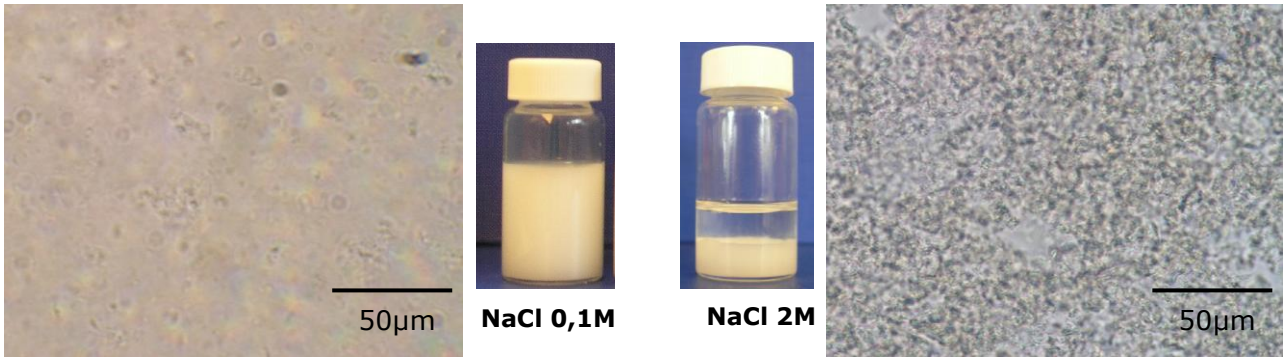


Figure 38: Aspects visuels, macro et microscopiques, des suspensions de PECs 0,3 à pH5,5 à 0,1M (gauche) et 2M en NaCl (droite)

Nous constatons que l'augmentation de la salinité induit l'agrégation puis la sédimentation des particules de PECs. L'évolution du pourcentage de lumière transmise en fonction de la salinité d'une suspension de PECs de ratio 0,12 a été mesurée et les données à t_0 (après homogénéisation de l'échantillon), sont reportées sur le graphe de la Figure 39.

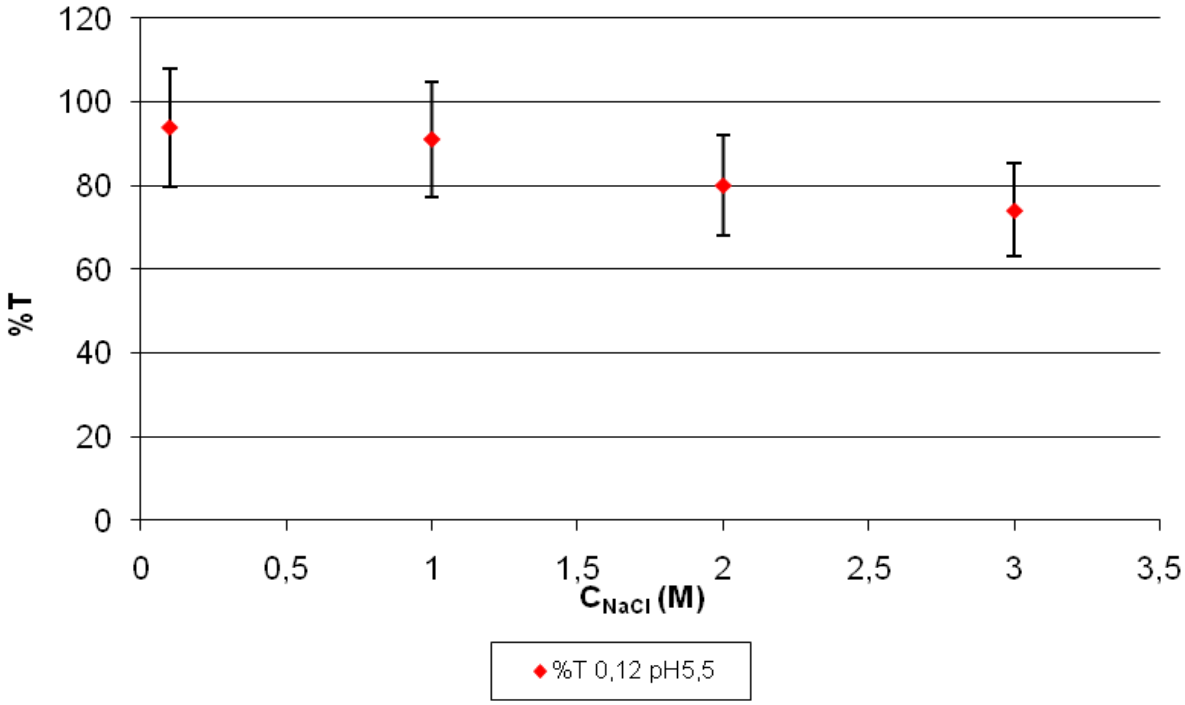


Figure 39 : Évolution du pourcentage de transmission d'une suspension de PECs 0,12 à pH5,5 avec l'addition de NaCl

NB : Les valeurs de %T sont la moyenne de la transmission d'une portion centrale du tube de deux mesures réalisées à 30s d'intervalle.

Ainsi, lorsque la salinité croît le pourcentage de lumière transmise diminue et le diamètre hydrodynamique moyen mesuré par en DLS augmente (Tableau 9). Cette évolution s'explique par une agrégation de plus en plus prononcée des particules. Au-delà d'une taille critique (de l'ordre de quelques micromètres) les flocs sédimentent très rapidement, comme le montrent les différents clichés de la Figure 38. L'évolution du pourcentage de lumière transmise par la suspension à 3M de NaCl a été suivie pendant plus de 6h sur toute la hauteur du tube (Figure 40). Les évolutions sont beaucoup plus marquées au niveau du culot et du haut du tube et sont représentées sur la Figure 41.

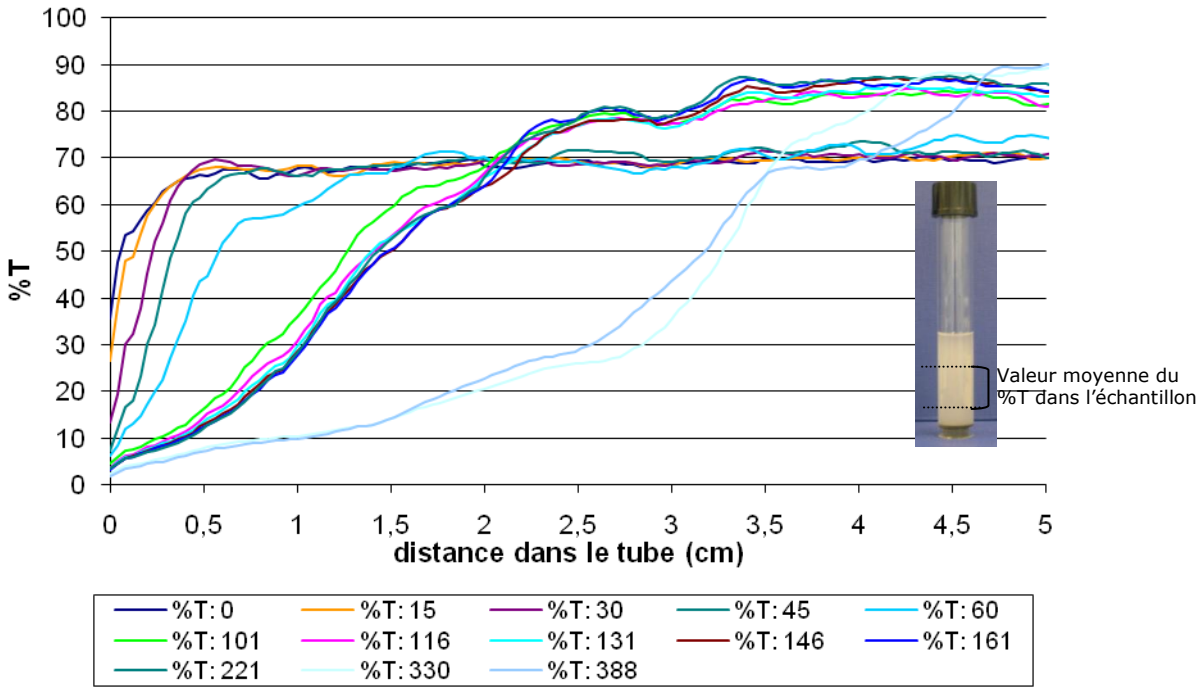


Figure 40 : Cinétique de sédimentation de la suspension de PECs 0,12 pH5,5 à C_{NaCl}=3M

NB : Les chiffres de la légende indiquent le temps en minutes

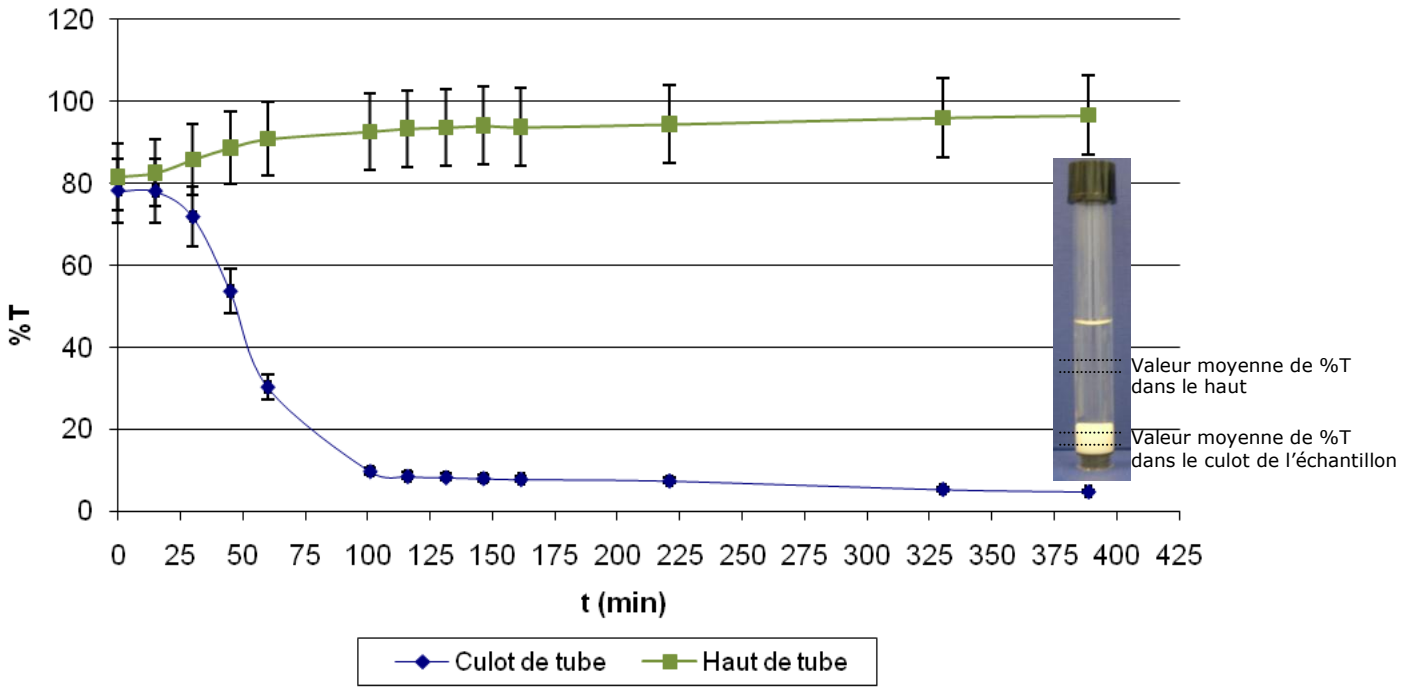


Figure 41 : Évolution temporelle du pourcentage de transmission de la suspension de PECs 0,12 pH5,5 à C_{NaCl}=3M de NaCl

Les agrégats de PECs à pH5,5, exposés à une salinité élevée (ici 3M), atteignent des tailles micrométriques et le processus de sédimentation s'opère à l'échelle d'une centaine de minutes. D'après les données de la littérature, nous savons que l'augmentation de la salinité dans les suspensions de PECs formés de polyions forts ne favorise pas le mécanisme gonflement/dissociation, mais provoque l'agrégation des complexes (Thünemann *et al.*, 2004). À pH5,5, il n'est donc pas surprenant d'observer l'agrégation des PECs puisque le PAH est en configuration "polycation fort" (Petrov *et al.*, 2003) et que les charges anioniques du PSS sont totalement dissociées à ce même pH. Dans cette limite, les interactions coulombiennes entre polyions de charges opposées sont très fortes, ce qui rend la complexation très coopérative. Les ions du NaCl, introduits en très large excès, peuvent difficilement se substituer aux liaisons déjà formées et dissocier les chaînes. La répulsion électrostatique des surfaces qui assure la stabilité est très écrantée à forte salinité et l'agrégation pourrait s'expliquer par l'attraction de Van der Waals entre les pelotes de PECs.

Cette floculation est irréversible, car après ré-agitation le système reste agrégé. Un tel comportement est indésirable vis-à-vis de l'application visée. En effet, si une telle suspension est introduite dans le réservoir, la floculation provoquera le colmatage des pores voire l'endommagement de la formation avec la pression d'injection. Nous n'avons donc pas poursuivi l'étude de ce système à pH5,5.

Viscosité

Pour cette étude de viscosité en fonction de la salinité, nous avons utilisé un outil microfluidique, la puce Rheosense "C". Les droites étalon du PAH sont établies à pH10 et à différentes salinités. Elles sont reportées dans l'Annexe 4. Les gammes étalon pour I=0,1M et 1M de NaCl sont réalisées à partir des solutions mères de PAH ne subissant aucun traitement. En revanche pour les gammes étalon établies à I≥2M, les solutions mères de PAH sont centrifugées et le surnageant est utilisé comme solution mère. En effet, à ces concentrations en sel, le PAH commence à se trouver proche des conditions de mauvais solvant. Nous avons cependant vérifié que la fraction sédimentée est négligeable par rapport à la quantité de PAH initialement introduite. Après centrifugation, les solutions de PAH réalisées à I≥2M sont incolores et transparentes. Dans les suspensions de PECs centrifugées, pour I≥2M de NaCl, le surnageant ne contient que la fraction de PAH libre en solution, le culot étant formé des chaînes de polycation associées au polyanion dans les complexes.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la salinité sur la viscosité des suspensions de PECs. Les valeurs de viscosité relative des trois systèmes, pour une salinité (2,5M de NaCl), sont rassemblées dans le Tableau 10. Nous avons travaillé en viscosité relative, pour nous affranchir de la contribution du solvant.

Tableau 10 : Viscosité relative des suspensions de PECs à I=2,5M
(Systèmes 0,12-0,2-0,3 formés à pH10)

Système de PECs	η_r des suspensions à C_{NaCl}=2,5M
0,12	1,35
0,2	1,35
0,3	1,37

Le sel n'a pas d'influence significative sur la viscosité globale des suspensions de PECs. Les analyses préalables ont montré que le phénomène de gonflement/dissociation a

lieu. Ceci nous amène à émettre l'hypothèse selon laquelle le PAH se dissocie progressivement des PECs, et donc la quantité de PAH libre croît avec la salinité appliquée à la suspension. Pour évaluer la fraction libre de PAH, nous avons centrifugé les échantillons (1h – 12 000rpm-17 300g) et vérifié que les particules ont bien sédimenté par la mesure en DLS du surnageant. Chaque surnageant a été récupéré pour en mesurer la viscosité. Pour chacun des systèmes (0,1-0,2-0,3), formés à pH10, nous observons une hausse de la viscosité des surnageants avec l'augmentation de la salinité. Ceci signifie que la teneur en PAH libre croît, puisque nous nous sommes affranchis de la contribution du solvant en considérant les viscosités relatives. Nous avons reporté le pourcentage de PAH libre en fonction de la salinité appliquée sur la Figure 42.

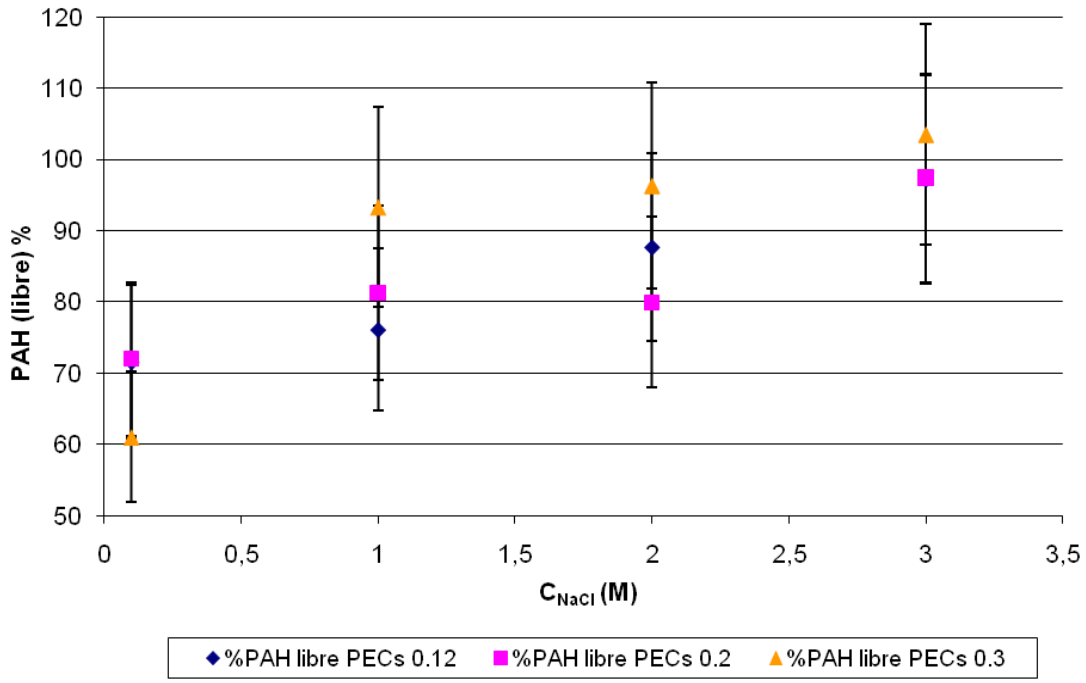


Figure 42 : Taux de PAH libre dans les systèmes de PECs (0,12-0,2-0,3) en fonction de la concentration en NaCl

Aux erreurs de mesure près, le pourcentage de PAH libre croît avec la concentration en sel, quel que soit le ratio PSS/PAH. Ces résultats constituent un argument supplémentaire en faveur de notre hypothèse de dissociation des particules avec l'addition de NaCl. De ces résultats, il ressort qu'environ 25% du PAH mis en œuvre dans les suspensions des systèmes 0,12 et 0,2 est complexé avec le PSS_{70k}, avant ajout de NaCl, et 40% dans le système 0,3. Comme nous l'avons mis en évidence en DLS et turbidité, la libération de PAH avec l'augmentation de la salinité est accentué pour les complexes de polyélectrolytes les plus concentrés en PSS (syst. 0,3) : à 1M, 76 %, 85% et 93% du PAH est dans le surnageant pour les systèmes 0,12, 0,2 et 0,3 respectivement. À 3M, la libération est proche des 100% pour les trois systèmes.

Dosage du PSS

La molécule de PSS possède un cycle aromatique, ce qui en fait un excellent traceur UV/Visible. Sa longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 256nm (Lao *et al.*, 2007). Parallèlement aux mesures de viscosité, nous avons entrepris de quantifier la

présence de PSS dans le surnageant par spectrophotométrie UV. Ces mesures constituent un autre moyen de mettre en évidence la dissociation des particules de PECs, et de suivre directement la libération de l'actif anti-dépôt (PSS_{70k}). Nous avons ainsi établi une droite étalon de l'absorbance du PSS en fonction de la concentration en polyanion à une seule salinité (nous n'avons pas constaté d'influence de celle-ci sur l'absorbance des solutions de PSS). Cette droite étalon, présentée en Annexe 4, permet de remonter à un pourcentage de PSS libéré. La libération du polyanion en fonction de la concentration en sel pour le système et 0,3 est présentée en Figure 43.

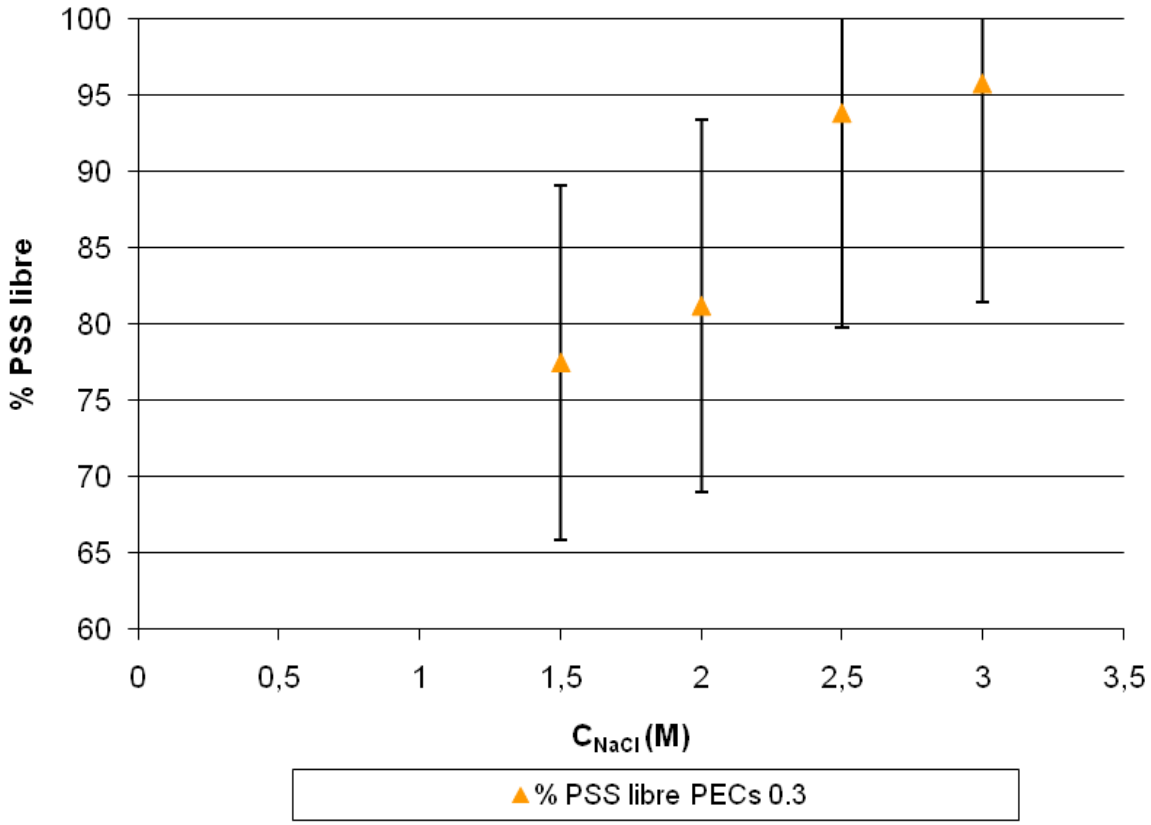


Figure 43 : Évolution du pourcentage de PSS libéré en fonction de l'application d'une salinité pour le système de PECs (0,3)

Pour les deux systèmes étudiés, nous observons que la concentration de polyanion augmente progressivement dans le surnageant. L'erreur de mesure est élevée (20%) et elle est principalement due à la présence du PAH. En effet, en faible concentration (<0,5%mass.), le PAH n'absorbe pas à la même longueur d'onde que le PSS (Annexe 5). En revanche, aux concentrations en PAH mises en œuvre dans ces complexes, (1%mass.), l'absorbance du polycation interfère avec celle du PSS ce qui donne lieu à une surestimation de la fraction en PSS libre. Nous ne pouvons donc pas utiliser les UV comme seule technique de caractérisation de libération de PSS. Malgré ces fortes incertitudes de mesure (20%) ces observations sont en accord qualitatif avec l'étude précédente.

4.2.2.3 Influence du pH

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographie, il est également possible de dissocier les PECs en faisant varier le pH.

DLS et turbidité

Nous avons réalisé les essais suivants avec la suspension de PECs la plus concentrée en PSS_{70k} : ratio C_{PSS}/C_{PAH}=0,3 dans NaCl 0,1M, à pH10. L'augmentation de pH, de 10 à 11,5, est effectuée par l'addition progressive de solution de NaOH dilué (3%mass.). La taille et le potentiel zêta des suspensions sont mesurés après homogénéisation (20min). Les résultats sont représentés sur la Figure 44.

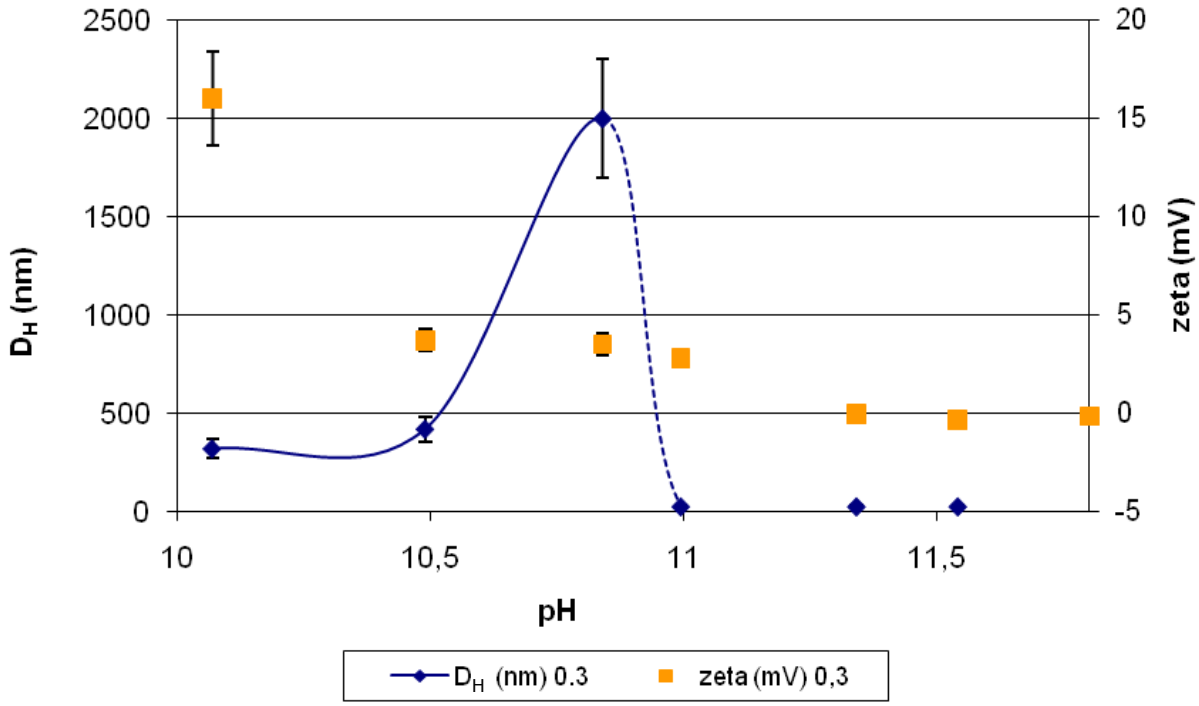


Figure 44 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des particules de PECs 0,3 en fonction du pH de la suspension, NaCl 0,1M

L'évolution de la taille des PECs en fonction du pH présente une allure similaire à celle en fonction de la salinité. Nous observons une forte augmentation de la taille jusqu'à pH10,8, suivie d'une forte chute. Les diamètres mesurés au delà de pH 11 sont représentatifs des chaînes de polyions seules. Parallèlement, le potentiel zêta de la suspension décroît jusqu'à une valeur proche de 0. Cette observation est en accord avec la littérature : le PAH est neutre dans un environnement basique (pH≥11). Les clichés macroscopiques de la Figure 45, montrent l'évolution physique des suspensions de particules.

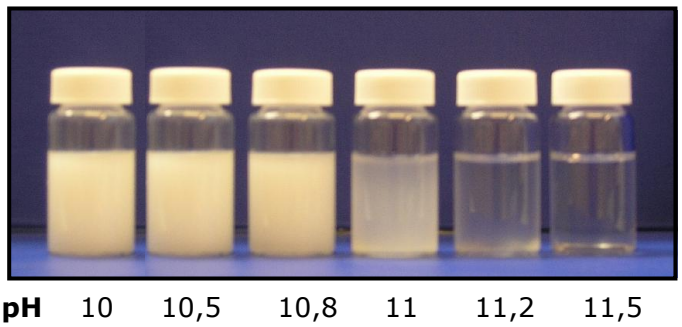


Figure 45 : Évolution de l'aspect des suspensions de PECs 0,3 NaCl 0,1M en fonction de l'augmentation du pH

Nous ne constatons pas de sédimentation dans l'échantillon dont le pH est à 10,8, signe que l'augmentation de la taille des PECs est due à leur gonflement. La clarification des suspensions à partir de pH11 est due à la dissociation des particules, comme nous l'avons observé avec l'augmentation de la salinité. L'évolution de la turbidité des suspensions a été mesurée. L'évolution du pourcentage de transmission en fonction du pH est reportée sur la Figure 46**.**

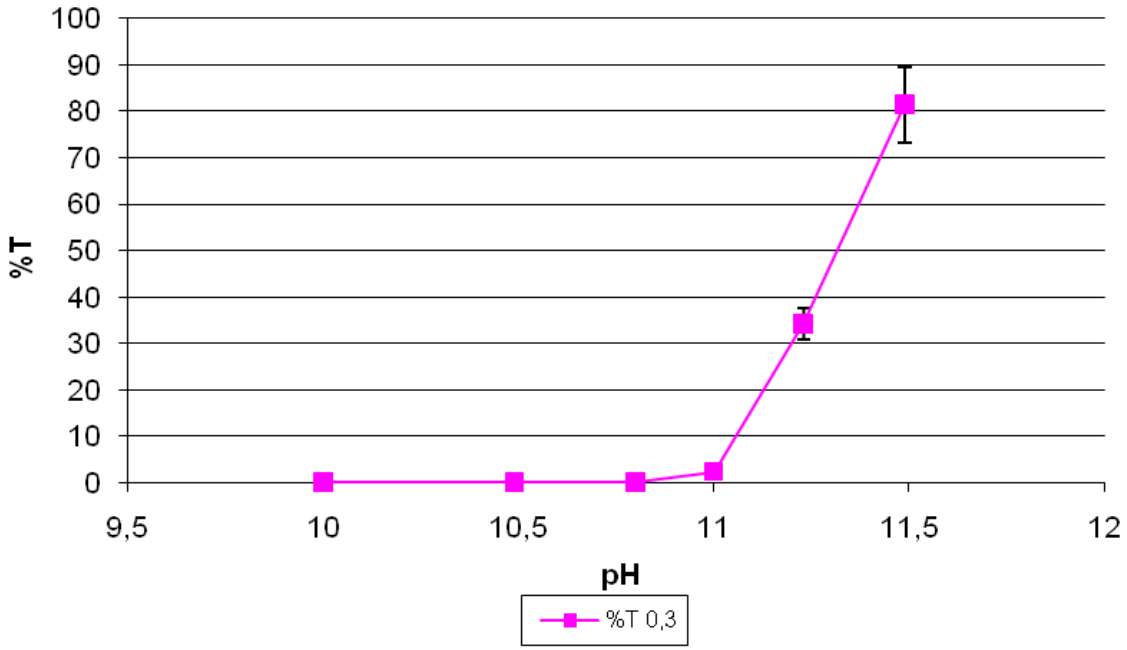


Figure 46 : Evolution du pourcentage de transmission d'une suspension de PECs 0,3 dans NaCl 0,1M avec l'augmentation du pH

Nous observons une forte augmentation du pourcentage de lumière transmise dans les suspensions au-delà de pH11. Cette constatation confirme la dissociation des complexes de polyélectrolytes après leur gonflement. Ce comportement est tout à fait en accord avec l'évolution de la protonation du polyélectrolyte faible, en fonction du pH : entre pH 10 et 11,5, il passe de 35 à 0%. Les liaisons électrostatiques disparaissent ainsi progressivement et les PECs se dissocient.

Comme lors de l'étude en fonction de la salinité, nous avons appliqué la méthodologie fondée sur la mesure de viscosité (avec le Rheosense®, puce "C") pour déterminer la concentration de PAH dans les surnageants des suspensions, après centrifugation.

Viscosité

Les suspensions dont le pH est augmenté de 10 à 11,5 sont centrifugées et leur surnageant est analysé. Aucune variation de la viscosité du PAH avec le pH n'a été observée. Nous avons donc utilisé une seule droite étalon, celle à pH10, établie lors de l'étude précédente en fonction de la salinité (Annexe 4). Les valeurs de viscosité relatives des suspensions en fonction du pH sont reportées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Viscosités relatives de la suspension de PECs 0,3, en fonction du pH au taux de cisaillement $50s^{-1}$

pH de la suspension	η_r des suspensions à $50s^{-1}$
10	1,22
10,5	1,18
10,8	1,24
11	1,18
11,2	1,26
11,5	1,30

Nous n'observons pas de différence significative de viscosité relative entre les six échantillons, à cisaillement constant ($50s^{-1}$). Contrairement à ce que nous avions observé précédemment (point 4.2.2.1, paragraphe étude de viscosité), la réduction du taux d'ionisation de la chaîne de PAH de 0,35 à 0 n'a pas d'effet sur la viscosité des suspensions. Nous avons ensuite analysé les surnageants pour déterminer le pourcentage de PAH complexé dans les PECs. Le même procédé que précédemment est appliqué à ces suspensions (12 000rpm-17 300g pendant 1h). L'étude a été menée sur les surnageants des suspensions de PECs 0,3. Leur viscosité mesurée nous permet de tracer l'évolution du taux de PAH libre en fonction du pH représenté sur la Figure 47).

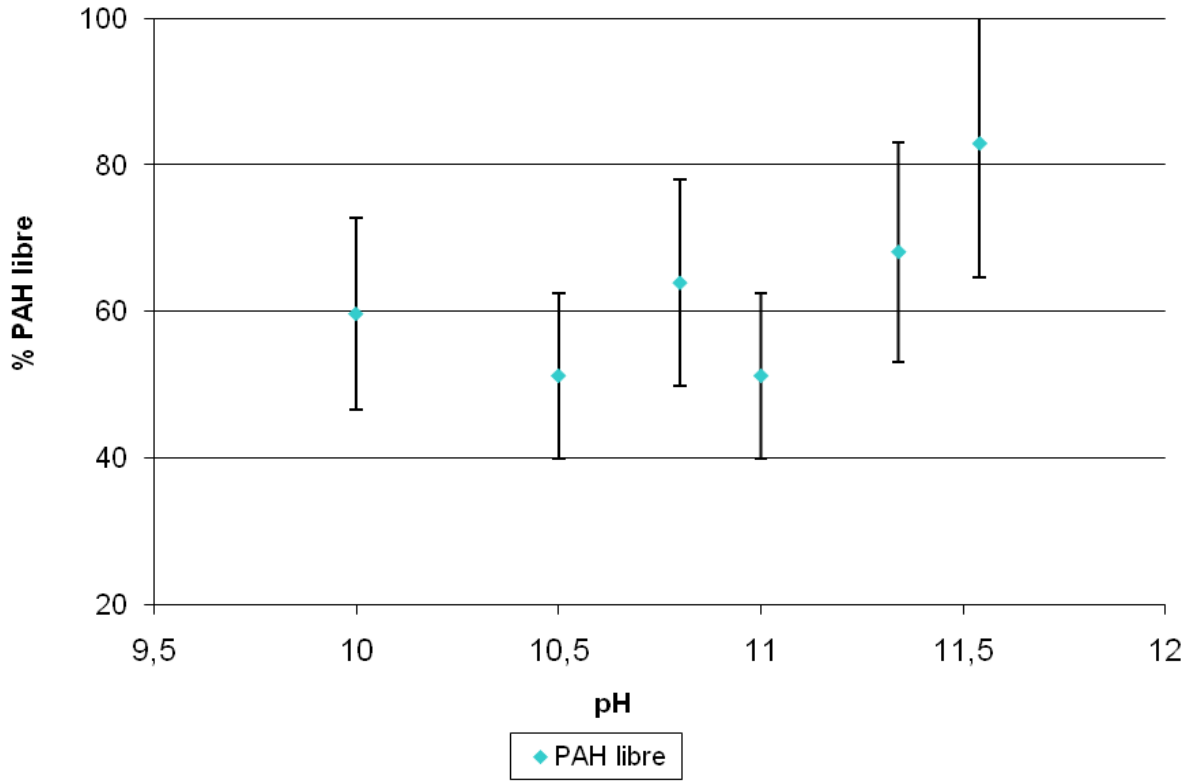


Figure 47 : Pourcentage de PAH libre dans les surnageants en fonction du pH
(Système de PECs 0,3, formés dans NaCl 0,1M)

Malgré les barres d'incertitude, nous mettons en évidence la libération du PAH pour ce système (PECs 0,3 dans NaCl 0,1M). À pH10, nous retrouvons un pourcentage de PAH libre de l'ordre de 60%, soit à peu près la même valeur que celle obtenue lors de l'étude en fonction de la salinité. En revanche, dans cette série d'essais en fonction du pH, nous n'observons pas une libération régulière du PAH. Aux erreurs de mesure près, la teneur en PAH libre est relativement constante entre pH10 et 11, puis elle augmente au-delà.

4.2.3 PSS de faible masse (système PSS_{5k}/PAH_{70k})

Nous avons utilisé un PSS de plus faible masse (5 000g/mol), synthétisé à IFP Energies Nouvelles. Tous les paramètres n'ont cependant pas été étudiés de manière aussi approfondie qu'avec le PSS_{70k}, qui constitue la majeure partie de ce travail. Comme précédemment, nous avons défini la condition initiale en salinité pour nos essais à 0,1M. Nous avons étudié l'influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH}, de la salinité et du pH sur la stabilité des suspensions.

4.2.3.1 Influence du ratio C_{PSS}/C_{PAH}

Les essais menés ici portent sur l'évolution des suspensions de PECs en fonction du ratio P^-/P^+ en termes de taille d'objets, turbidité et viscosité des suspensions et surnageants.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} constant

Afin d'évaluer l'influence des concentrations en polyions, nous avons fait varier celles-ci de deux manières : soit en gardant constant le ratio PSS_{5k}/PAH_{70k}, soit en augmentant ce ratio (en gardant constant la concentration en PAH_{70k} et ne faisant varier que celle de PSS_{5k}).

Le ratio C_{PSS}/C_{PAH} est fixé à 0,12. La phase aqueuse contient du NaCl 0,1M à pH10. Les résultats sont reportés dans le Tableau 12 et tracés en Figure 48.

Tableau 12 : Caractéristiques des suspensions de PECs des systèmes 0,12 dans NaCl 0,1M à pH10

PSS_{5k} (%m)	PAH_{70k} (%m)	D_H (nm)	PdI
0,030	0,250	140	0,18
0,122	1,000	460	0,45
0,216	1,750	710	0,51

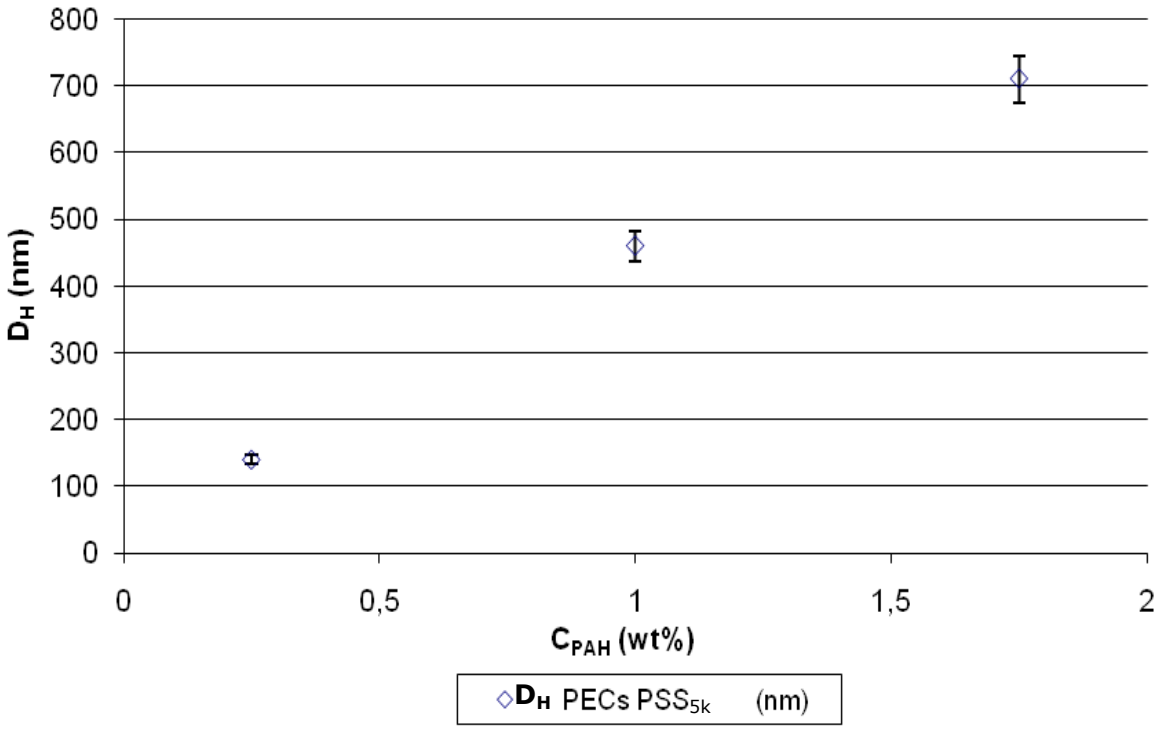


Figure 48 : Évolution de la taille particules de PECs dans les systèmes 0,12 formés de PSS_{5k}/PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10

La taille des PECs croît régulièrement avec l'augmentation des concentrations en polyions. Ce comportement est identique aux PECs formés à partir du PSS_{70K}. En revanche, nous notons une forte augmentation de l'indice de polydispersité (PdI) de la suspension, signe que les distributions de tailles de PECs sont moins homogènes dans les suspensions.

La turbidité de deux systèmes 0,12 à pH10 et 5,5 a été mesurée. Les pourcentages de transmission des suspensions obtenus sont rassemblés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Évolution du pourcentage de transmission des suspensions de PECs en fonction des concentrations en polyions, à ratio constant 0,12 – NaCl 0,1M

PSS_{5k}/PAH_{70k} (%mass.) dans le complexe	**%T**	
	pH5,5	**pH10**
0,03/0,25	93,80	89,38
0,12/1	81,46	35,55

Les valeurs de pourcentage de transmission dans les systèmes concentrés (0,12/1%mass.) sont plus faibles que dans la suspension 0,03/0,25%mass. Ce résultat est attendu car la quantité de polyélectrolytes introduite dans les suspensions 0,12/1%mass est bien plus importante.

Ratio C_{PSS}/C_{PAH} croissant

DLS

Dans cette série d'expériences, nous avons gardé constante la concentration en PAH_{70k} et n'avons fait varier que celle du PSS_{5k}. Les suspensions sont préparées dans une solution de NaCl 0,1M à pH10. Nous avons pu travailler à des ratios C_{PSS}/C_{PAH} allant de 0,12 à 0,6 (contre 0,3 maximum avec le PSS_{70k}) sans observer d'agrégation. Le Tableau 14 rassemble les données relatives aux diamètres moyens des PECs et leur polydispersité.

Tableau 14 : Caractéristiques physiques des suspensions de PECs à pH10

ratio C_{PSS}/C_{PAH}	rapport n^-/n^{+*}	PSS_{5k} (%mass.)	PAH_{70k} (%mass.)	D_H (nm)	PdI
0,12	0,058	0,122	1	280	0,11
0,17	0,082	0,173	1	295	0,11
0,2	0,097	0,204	1	310	0,15
0,25	0,121	0,254	1	325	0,15
0,3	0,146	0,306	1	325	0,22
0,4	0,192	0,408	1	335	0,22
0,5	0,239	0,524	1	350	0,27
0,6	0,288	0,623	1	315	0,19

* rapport de charges dans le système

La taille des PECs dans ces cinq suspensions est relativement constante : le diamètre moyen est de (318±23)nm. L'indice de polydispersité n'indique pas de grande disparité dans la taille des objets formés. La Figure 49 représente l'évolution du diamètre hydrodynamique des PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}.

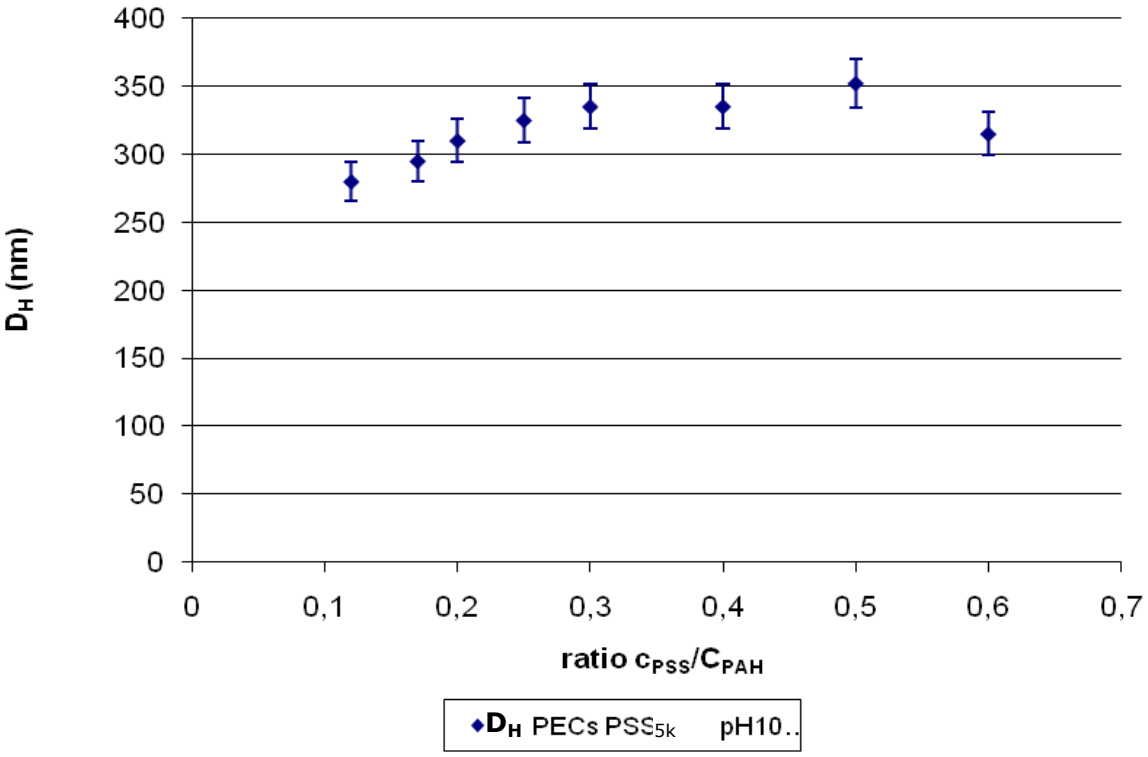


Figure 49 : Évolution de la taille des particules de PECs dans NaCl 0,1M pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k}

Ces systèmes présentent sensiblement la même taille que ceux à base de PSS_{70k}. Le potentiel zêta est positif, conformément à l'état de protonation du PAH : (15,8±1,5)mV. Les essais ont été réalisés aussi à pH5,5 et l'ensemble des résultats est représenté sur la Figure 50.

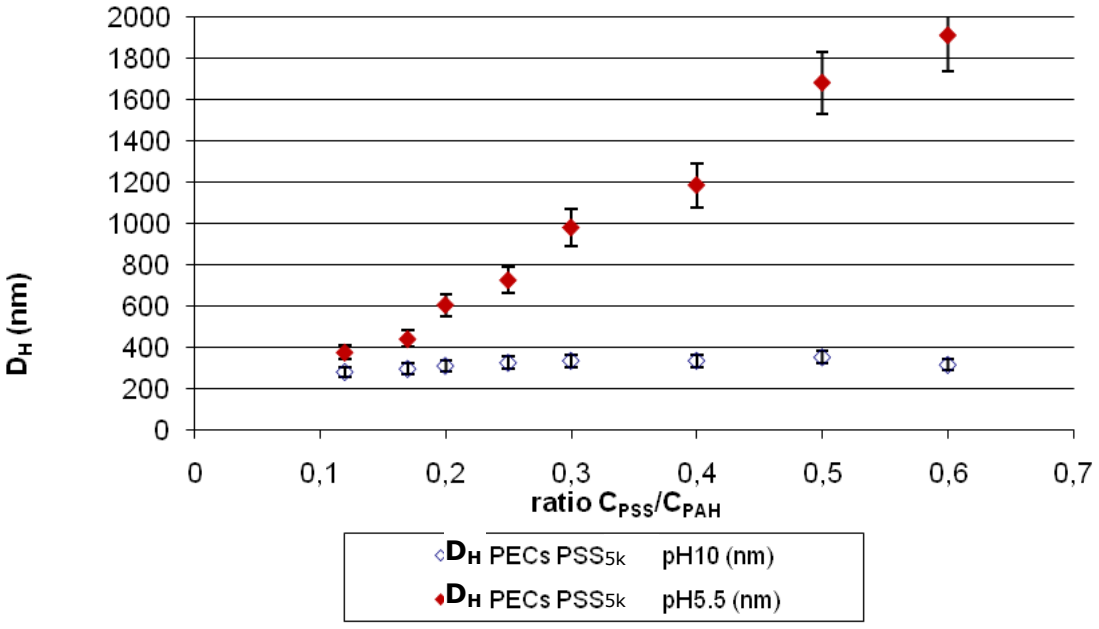


Figure 50 : Comparaison de l'évolution de la taille des particules de PECs dans NaCl 0,1M, à pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k}

Les comportements sont sensiblement différents aux deux pH : alors que le diamètre hydrodynamique augmente à pH5,5, il reste constant à pH10. La même évolution qualitative avait été observée en présence de PSS_{70k}. Les potentiels zêta des PECs à base de PSS_{5k} formés à pH5,5 sont de l' ordre de 25-30mV.

Turbidité

Sur la Figure 51, nous avons tracé les pourcentages de transmission en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}.

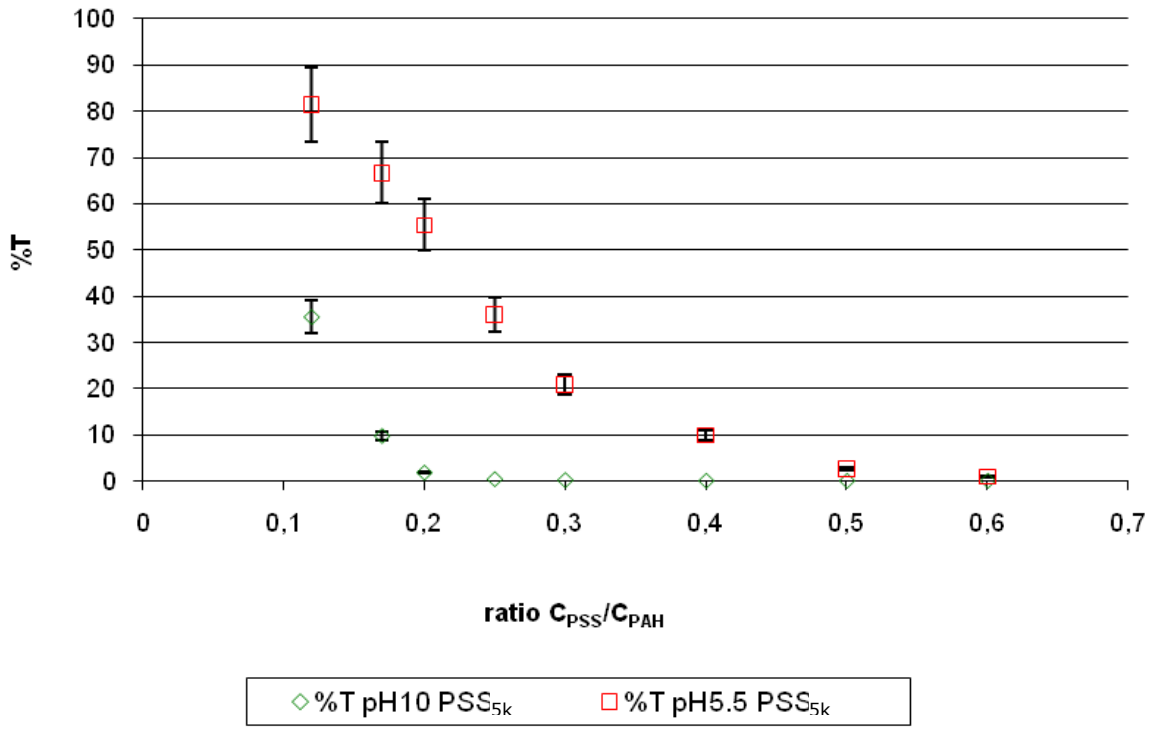


Figure 51 : Turbidité des suspensions de PECs dans NaCl 0,1M pH5,5 et pH10, en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} pour le couple PSS_{5k}/PAH_{70k}

Dans les 2 cas, la turbidité augmente en fonction du ratio PSS/PAH mais les suspensions sont plus troubles à pH10 qu'à pH5,5. Nous avions déjà observé un comportement identique avec le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}. Il semble donc que la structure des pelotes de PECs soit la même quelle que soit la masse du polyanion mis en œuvre dans le système. Comme précédemment indiqué, l'évolution croissante de la turbidité en fonction de la concentration en PSS peut être due à l'augmentation de la taille des PECs et/ou à l'accroissement de leur concentration. À pH10, la même hypothèse d'association qu'avec le PSS_{70k} peut être émise : l'augmentation de la concentration en PSS dans la suspension (à teneur en PAH constante) donne lieu à la formation d'un plus grand nombre de PECs, de diamètre presque identique. Le schéma établi en Figure 28 semble donc rester valide.

La viscosité des surnageants a été mesurée, au Low Shear, afin de déterminer la stœchiométrie de l'association entre PSS_{5k} et PAH_{70k} en faisant l'hypothèse que la viscosité n'est déterminée que par la quantité de PAH non complexée étant donné que ce polycation se trouve en très large excès.

Viscosité

Comme précédemment, les suspensions sont centrifugées à 12 000rpm (17 300g) pendant 1h, et la détermination de la concentration en PAH libre s'effectue par mesure de la viscosité des surnageants en utilisant des droites étalons (Annexe 4). Les pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio PSS/PAH sont présentés en Figure 52.

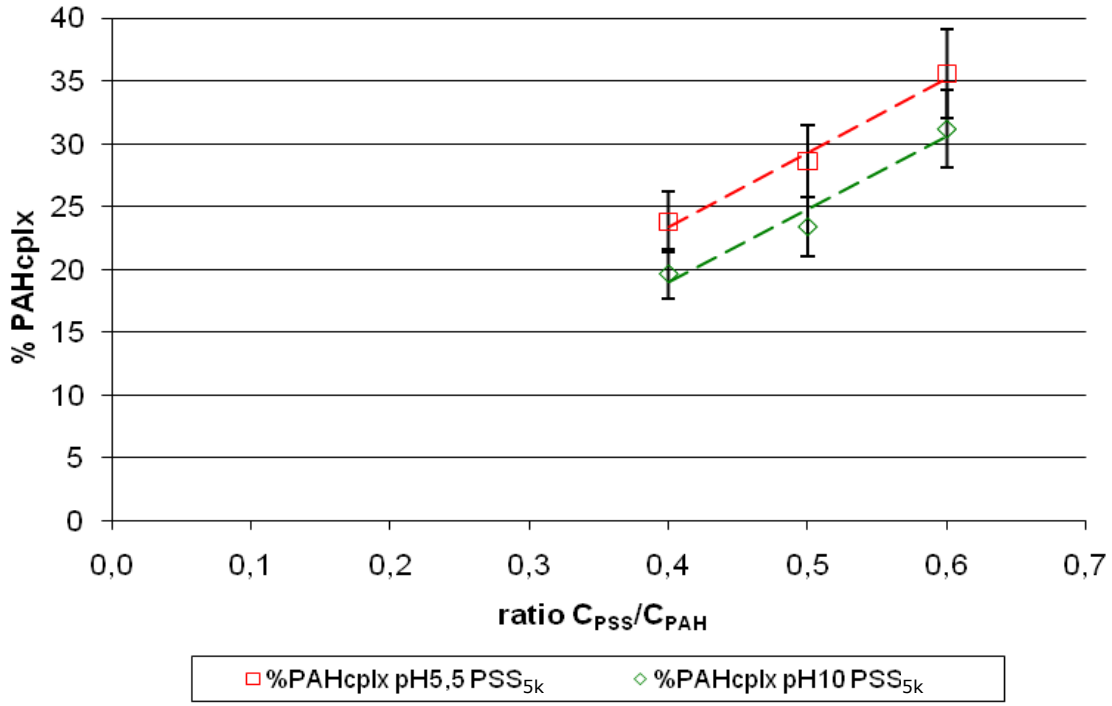


Figure 52 : Pourcentage de PAH complexé dans les particules de PECs en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} dans les huit systèmes à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M

Selon le pH de travail, une fraction de polycation légèrement plus élevée semble engagée dans les PECs à pH5,5 : entre 25 et 35% à pH5,5 et entre 20 et 30% à pH10. En revanche, contrairement au système précédent (avec PSS_{70k}) les pentes des droites *%PAH complexé=f(ratio)* sont plus faibles. Cela signifie que la complexation est moins marquée qu'avec le polyanion de grande masse moléculaire. Le PSS_{5k} présente, outre une masse molaire plus faible, un taux de sulfonation plus bas (0,37 contre 0,51 pour le PSS_{70k}). La complexation avec le PAH_{70k} est plus difficile et il est probable que davantage de PSS_{5k} soit nécessaire pour complexer des chaînes de polycation. Sur la Figure 52 nous avons représenté les valeurs de pourcentage de PAH complexé pour les trois ratios les plus élevés. Pour les ratios plus faibles (de 0,12 à 0,3) la précision de la mesure n'est pas suffisante. Cette observation a été faite pour les deux pH de travail. Nous constatons qu'il faut mettre en œuvre des concentrations en PSS_{5k} plus élevées pour obtenir une complexation effective présentant une certaine linéarité entre la fraction de PAH complexé et la concentration en polyanion. Au-delà du ratio 0,6, le phénomène d'agrégation en volume vient perturber les mesures. Il est possible que la structure des objets soit différente. Nous ne pouvons toutefois pas définir de tendance bien nette.

Dans la Figure 53, les charges de PAH complexées (charges globales engagées dans les complexes) sont représentées en fonction des charges totales de PSS.

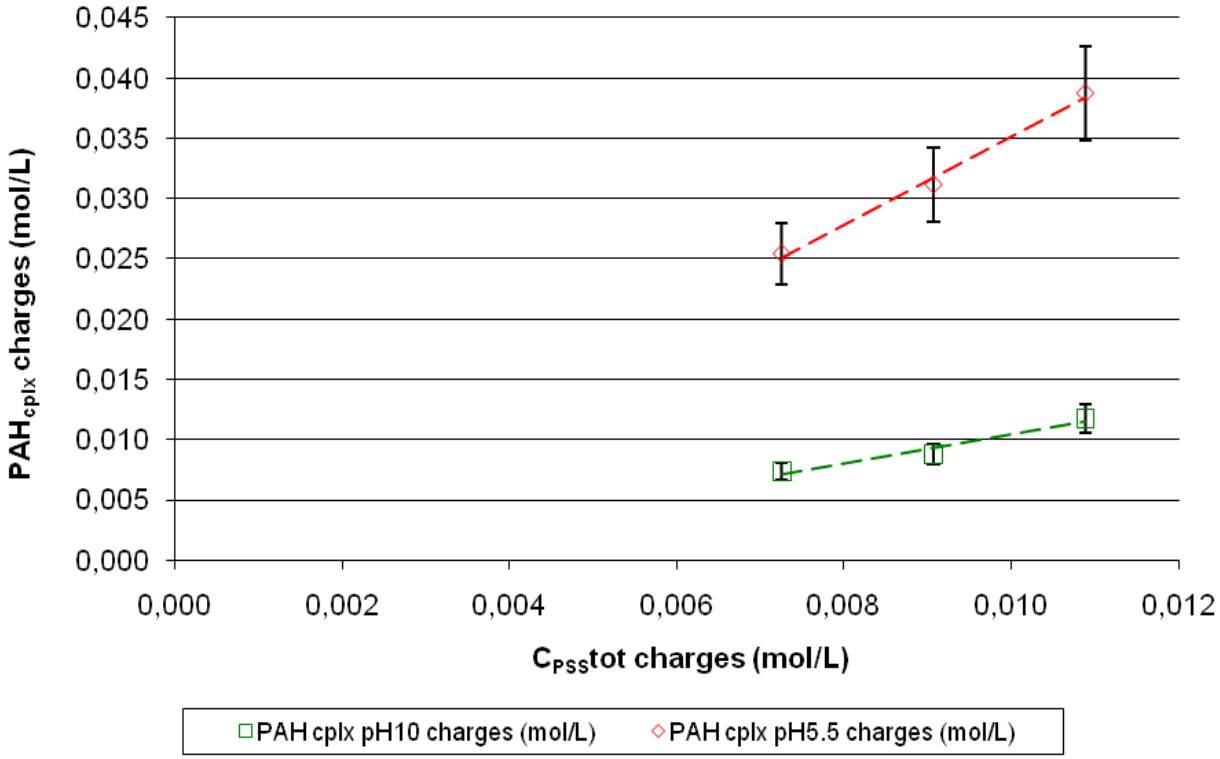


Figure 53 : Charges mises en jeu lors de la complexation du PSS_{5k} avec le PAH_{70k} à pH5,5 et 10 dans NaCl 0,1M

Les fractions de PAH complexées sont du même ordre dans les suspensions formées à pH5,5 et 10. En revanche, les ratios globaux "charges +/charges -" sont plus faibles à pH10 qu'à pH5,5 (respectivement 1 et 3,5). Ceci est dû à la faible protonation du PAH à pH basique. Pour ce couple de polyions, cette relation est également purement empirique.

Étude de la stœchiométrie des complexes

Nous avons calculé la stœchiométrie **x** de l'association définie comme le ratio "PAH complexé/PSS complexé" à partir des pentes expérimentales de la Figure 54. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 15.

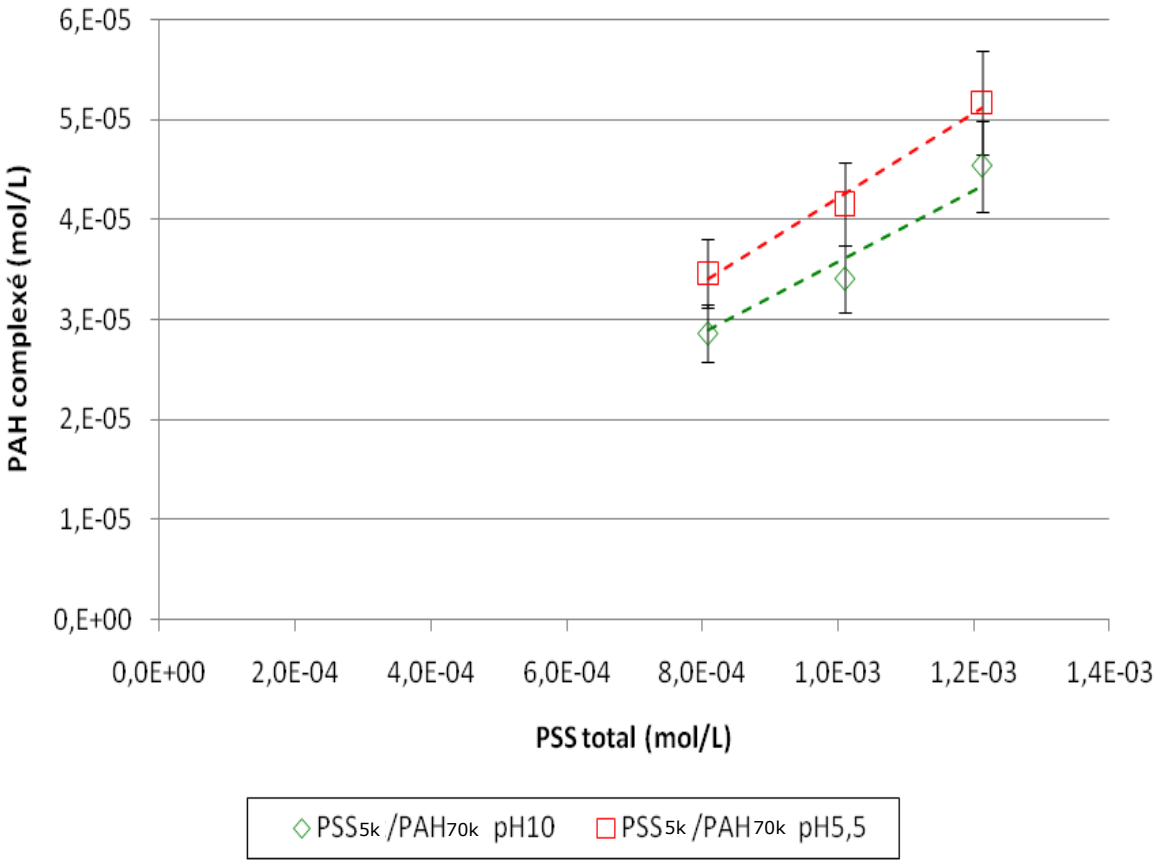


Figure 54 : Évolution de la concentration molaire en chaînes de PAH_{70k} complexé en fonction de la concentration molaire en PSS_{5k} introduit dans la suspension

Tableau 15 : Valeurs des coefficients directeurs en fonction du pH des suspensions

Moyenne du x	pH5,5	pH10
Pente des droites	0,042	0,036

Dans ces systèmes de PECs, nous constatons qu'à pH10 1 chaîne de PSS est associée à 0,036 chaînes de PAH, et à pH5,5 ce sont 0,042 chaînes de PAH qui sont complexées avec 1 chaîne de PSS.

Il est possible que ces briques soient associées par plusieurs dans une particule de PECs. Des analyses de masse moléculaire des suspensions par SEC, nous permettraient également de vérifier cette hypothèse. À l'injection de la suspension 0,3 (après deux filtrations successives, 5 et 0,45µm), aucune séparation des PECs et des sels n'a été possible. Les signaux du détecteur RI (indice de réfraction) se superposent, ne permettant pas la détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre ni du diamètre hydrodynamique des PECs.

L'étude de l'influence du sel sur la stabilité des suspensions de PECs composés de PSS_{5K}, ne sera pas réalisée aux mêmes concentrations de polyions que précédemment. Nous avons travaillé au ratio C_{PSS}/C_{PAH} 0,12, avec les concentrations de polyions suivantes : 0,03%mass de PSS_{5k} et 0,25%mass. de PAH_{70k} dans la suspension. Les données obtenues ici ne peuvent donc être comparées à celles des

PECs, au même ratio, en présence de PSS_{70k}, car les concentrations mises en jeu ici sont divisées par quatre.

4.2.3.2 Influence de la salinité – Libération de l'actif

DLS

La salinité des suspensions à pH5,5 et 10 des systèmes 0,12 a été augmentée à 3M. La variation du diamètre en fonction de la concentration en NaCl est tracée en Figure 55.

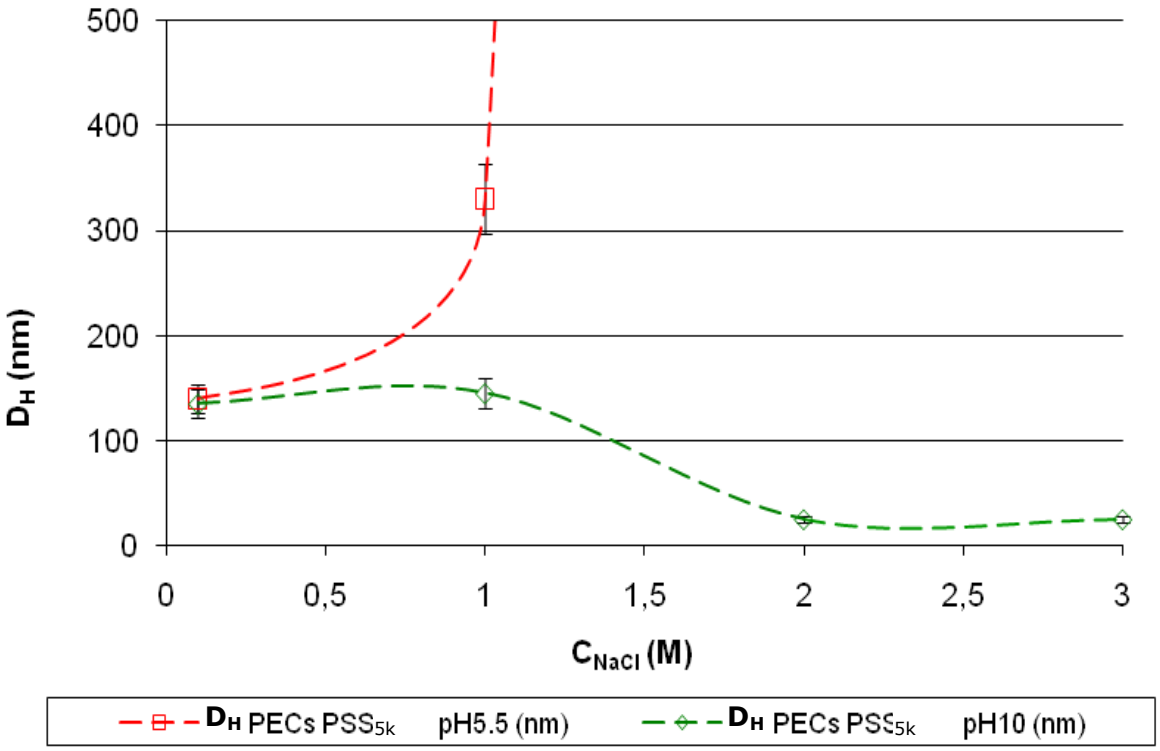


Figure 55 : Évolution de la taille des PECs 0,12 avec l'augmentation de la concentration en sel dans la suspension à pH5,5 et 10

La taille initiale des objets présents dans cette suspension est de (135±10)nm, quel que soit le pH de travail. Pour ce système, nous retrouvons les mêmes tendances de comportement qu'avec le PSS_{70k}, à ce même ratio : gonflement/dissociation à pH10 et agrégation à pH5,5. En revanche, le gonflement n'est que très peu perceptible à pH10, la taille passe de 135nm à 145nm pour C_{NaCl}=0,1M et 1M respectivement. Les PECs de faible taille sont peu liés, car la faible masse du polyanion et son degré de sulfonation bas induisent une coopérativité beaucoup plus faible lorsqu'il est mis en présence d'un polycation. L'effet de l'électrolyte sur le gonflement est moins spectaculaire et la dissociation intervient très rapidement par rapport aux suspensions composées de PSS_{70k}. La Figure suivante (Figure 56) montre bien ces différences de comportement selon le pH de travail et la masse moléculaire du polyanion.

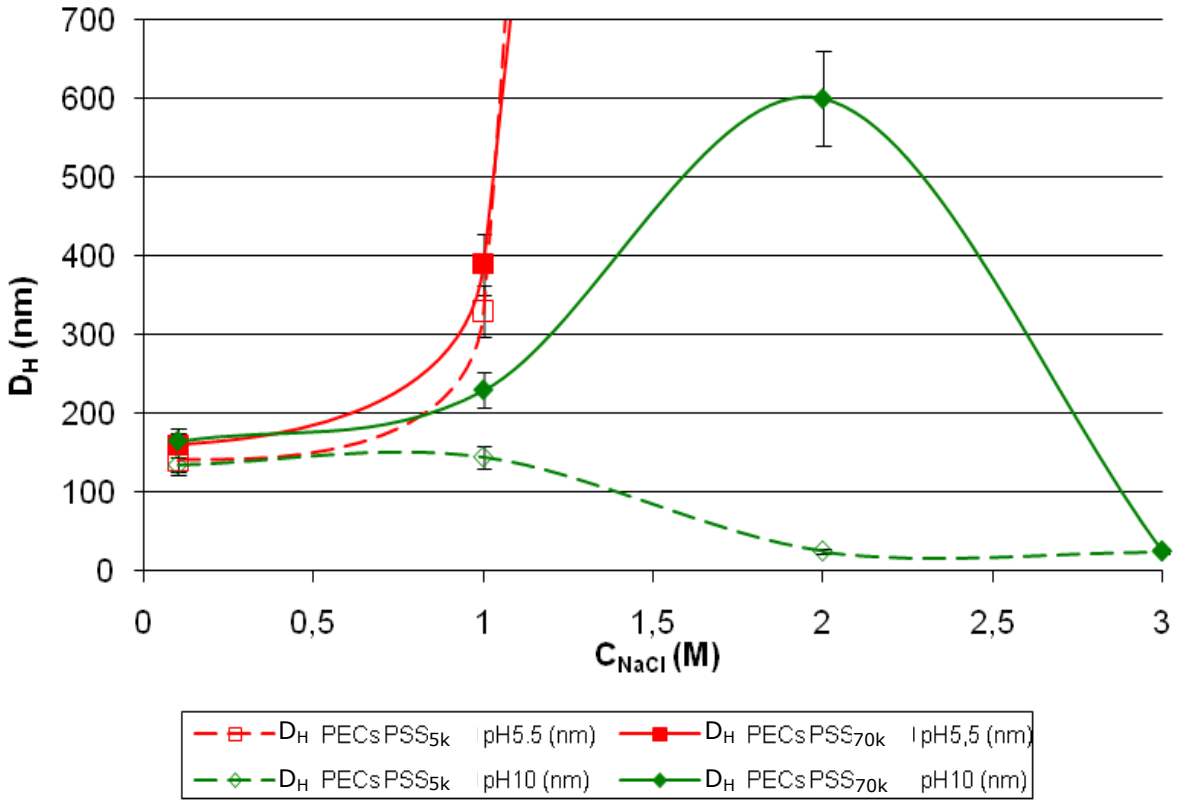


Figure 56 : Comparaison de l'évolution du diamètre hydrodynamique des PECs 0,12 formés dans NaCl 0,1M, avec PSS_{5k} et PSS_{70k} à pH5,5 et pH10

Le comportement des PECs peut être décrit en fonction de deux paramètres : le pH et la masse moléculaire du PSS.

- Influence du pH : nous observons les mêmes tendances qu'aux concentrations plus élevées en polyions. À pH acide, le PAH présente un fort taux de charge et l'agrégation des objets se produit avec l'augmentation de la salinité. À pH basique, le PAH est faiblement chargé et c'est le phénomène de gonflement/dissociation qui domine.
- Influence de la masse moléculaire du polyanion : à ces faibles concentrations en polyions, la taille initiale des objets est plus élevée avec le PSS_{70k} qu'avec le PSS_{5k} (nous n'observons pas cette modification de taille à des concentrations plus élevées en polyions). À pH5,5, les deux systèmes à base de PSS_{5k} et PSS_{70k} s'agrègent de la même manière pour une salinité supérieure à 1M. En revanche, à pH10, le gonflement est plus marqué dans le cas du couple PSS/PAH de même masse moléculaire (70 000g/mol). Dans ce système, la dissociation apparaît pour une salinité plus élevée que dans la suspension de PSS_{5k} / PAH_{70k}.

Turbidité

Sur la Figure 57 nous présentons les clichés de suspensions de PECs 0,12, de faibles concentrations en polyélectrolytes, à différentes forces ioniques.

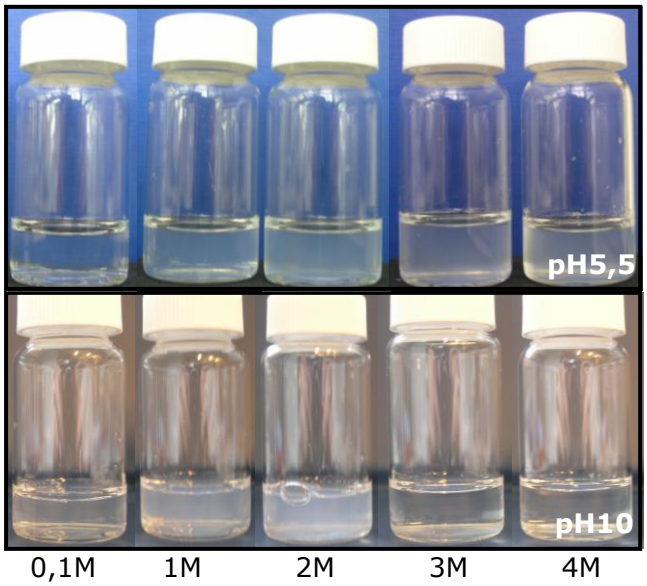


Figure 57 : Évolution de l'aspect des échantillons de PECs PSS_{5k} / PAH_{70k}, syst. 0,12 à pH5,5 (haut) et pH10 (bas) en fonction de l'augmentation de la salinité

La turbidité de ces suspensions en fonction de la salinité, à pH5,5 et 10, est tracée en Figure 58.

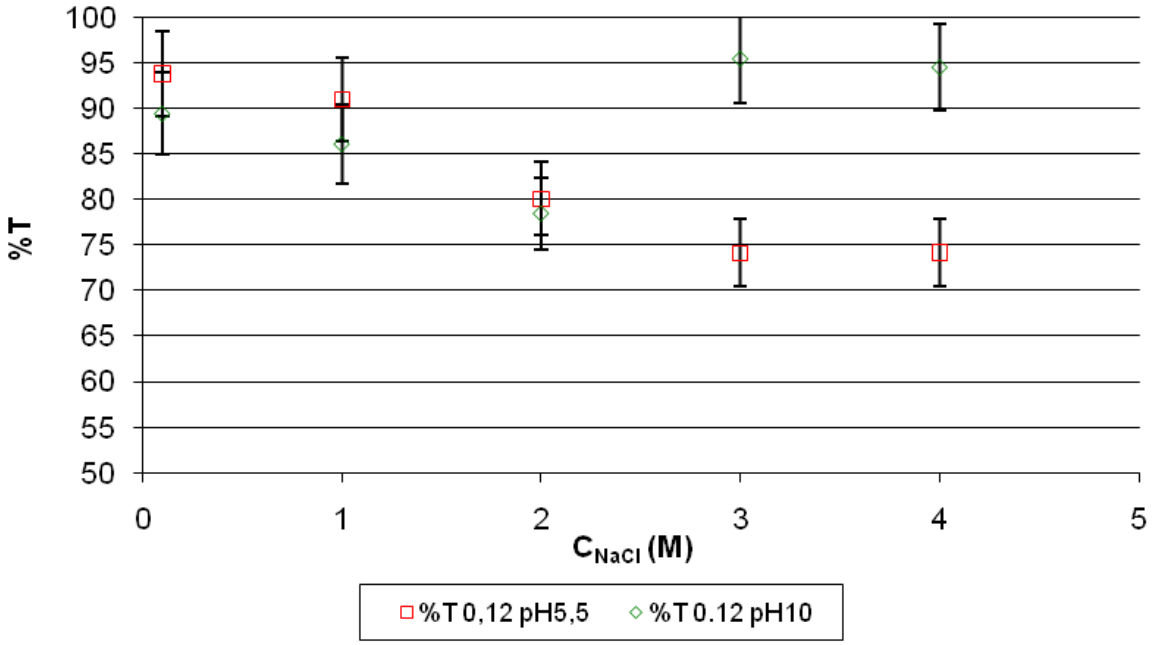


Figure 58 : Turbidité des suspensions de PECs PSS_{5k} / PAH_{70k}, syst. 0,12 à pH5,5 et pH10 avec l'augmentation de la salinité

À pH5,5, la décroissance de la transmission sur la gamme de salinité est régulière, comme avec le couple PSS_{70k}/PAH_{70k}. En revanche, visuellement, l'agrégation n'est pas perceptible à ce ratio C_{PSS}/C_{PAH}. À pH10, avant addition de NaCl le pourcentage de transmission de la suspension est légèrement plus faible. L'augmentation de la concentration en sel induit une opacification de la suspension jusqu'à 2M de NaCl

puis, nous constatons que le pourcentage de transmission augmente à nouveau. Ces constatations sont en accord avec les photos de la Figure 57. En effet, à ces concentrations en polyions, le gonflement induit une augmentation de la turbidité de la suspension (échantillon pH10 et à NaCl 2M) puis avec la dissociation des particules de PECs, la suspension devient à nouveau claire. Ce phénomène d'opacification n'est pas observable en turbidité avec le PSS_{70k} aux concentrations plus élevées en polyions.

Il serait intéressant de travailler aux concentrations et ratios en C_{PSS}/C_{PAH} identiques à ceux de l'étude du PSS_{70k} afin de comparer les comportements des suspensions avec la salinité. L'étude de la viscosité des surnageants reste aussi à réaliser.

4.3 Conclusions intermédiaires

Notre étude sur les particules de polyélectrolytes complexés nous a permis de mettre en évidence des comportements différents selon les concentrations en polyions dans les objets, la salinité, le pH et la masse moléculaire du polyanion (actif anti-dépôt) utilisé. Les polyélectrolytes complexés, que nous avons formés par l'association de PAH 70 000g/mol (en excès) avec les PSS 5 000g/mol et 70 000g/mol, présentent une charge positive en solution, dans les conditions de formation. Cette charge change lorsque le pH du milieu est modifié. Cet effet est lié au PAH qui présente un état d'ionisation différent selon son environnement. En revanche, à un pH donné, la charge des suspensions n'est que peu/pas altérée par la modification des concentrations en polyions. Avec l'augmentation de la concentration en PSS dans les suspensions de PECs, nous avons constaté deux effets, selon le pH de travail (Figure 59).

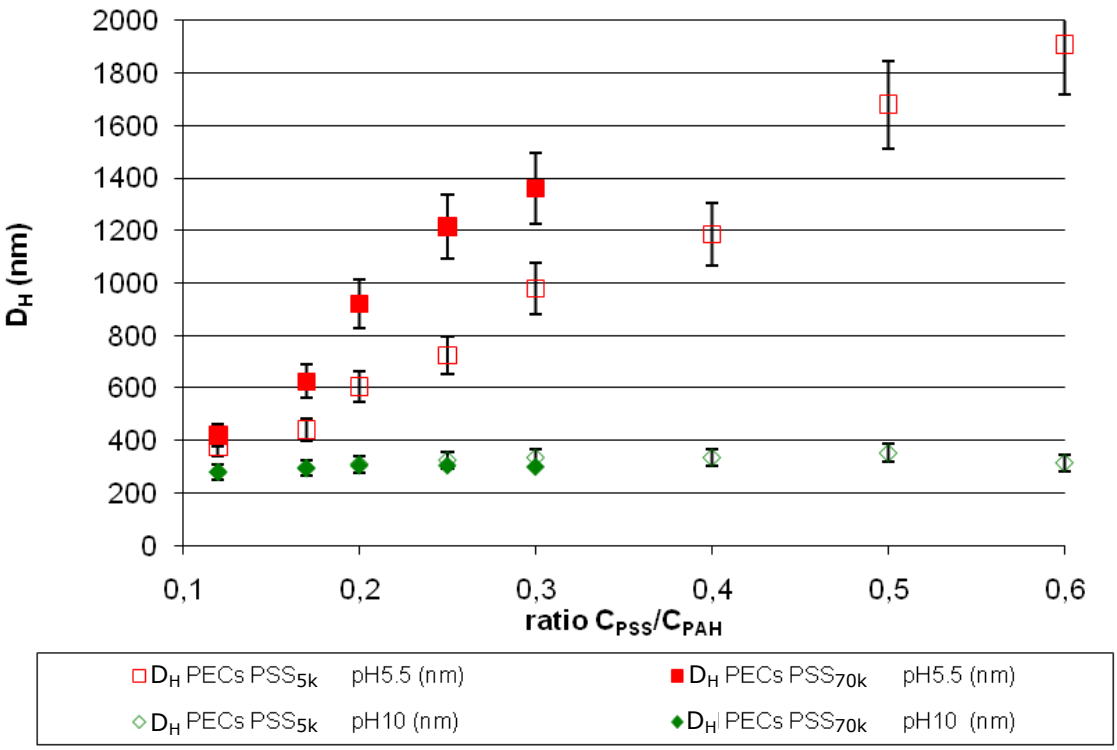


Figure 59 : Comparaison de l'évolution de la taille des PECs dans les suspensions selon le pH et le type de polyanion (NaCl 0,1M)

À pH10, quel que soit le couple de polyions mis en jeu, le diamètre hydrodynamique des PECs se situe aux alentours de 300nm. Cette valeur reste stable lorsque la

fraction de PSS est augmentée, ce qui signifie que l'addition de PSS (de faible ou forte masse) dans les suspensions induit la formation d'un plus grand nombre de particules de PECs présentant le même diamètre. Nous en concluons que la fraction volumique en objets augmente. En revanche, à pH5,5, le diamètre hydrodynamique des objets augmente avec la concentration de PSS, pour les deux masses de polyanions. Ici, nous avons soit formé des objets de plus grand diamètre avec l'addition de PSS dans la suspension soit induit l'agrégation des PECs. Ces constatations sont confirmées par les mesures de turbidité des suspensions (Figure 60).

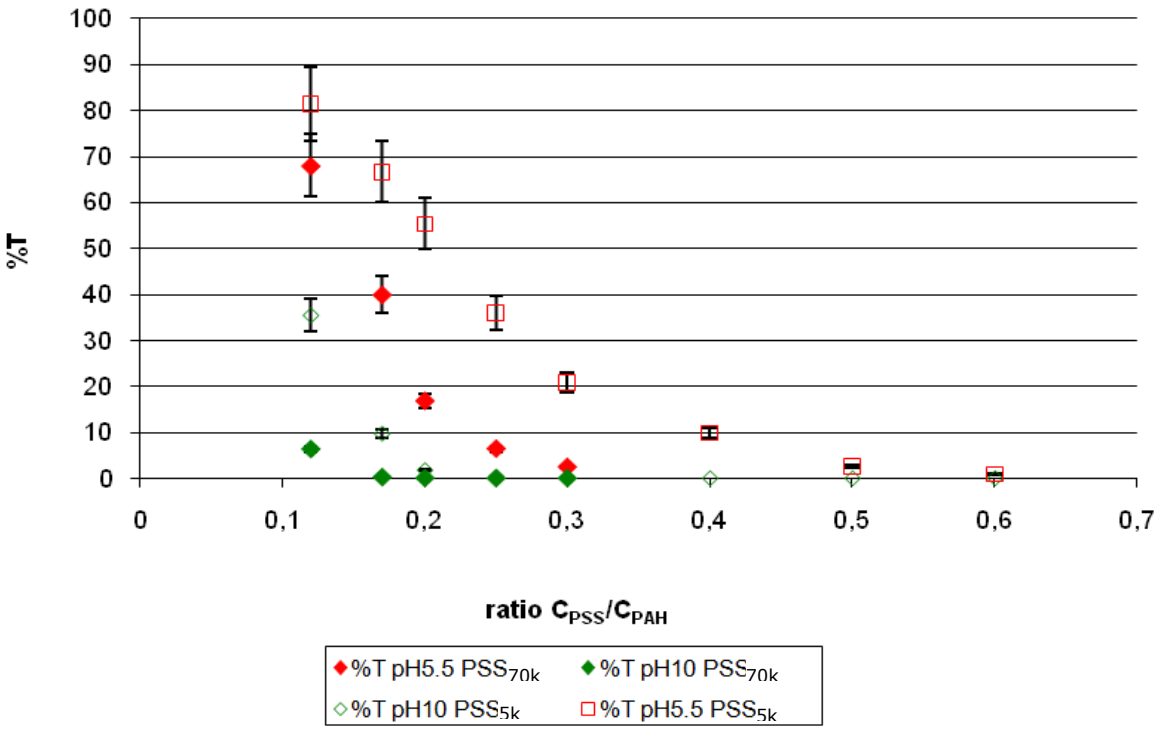


Figure 60 : Comparaison du pourcentage de transmission des suspensions de PECs selon le pH et le type de polyanion en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} (NaCl 0,1M)

Pour tous les systèmes nous avons observé une baisse constante de la transmission avec l'augmentation du ratio C_{PSS}/C_{PAH}. Ce comportement confirme l'observation faite en mesurant le diamètre des particules : nombre croissant d'objets et/ou augmentation de leur diamètre. Sur la Figure 60, à pH5,5, nous constatons que les deux types de suspensions, avec PSS_{5k} ou PSS_{70k}, présentent une turbidité plus élevée qu'à pH10. De plus les suspensions de PECs composées de PSS_{70k} sont plus opaques que celles composées de PSS_{5k}

Les quatre courbes de pourcentage de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH} sont tracées sur le graphe de la Figure 61.

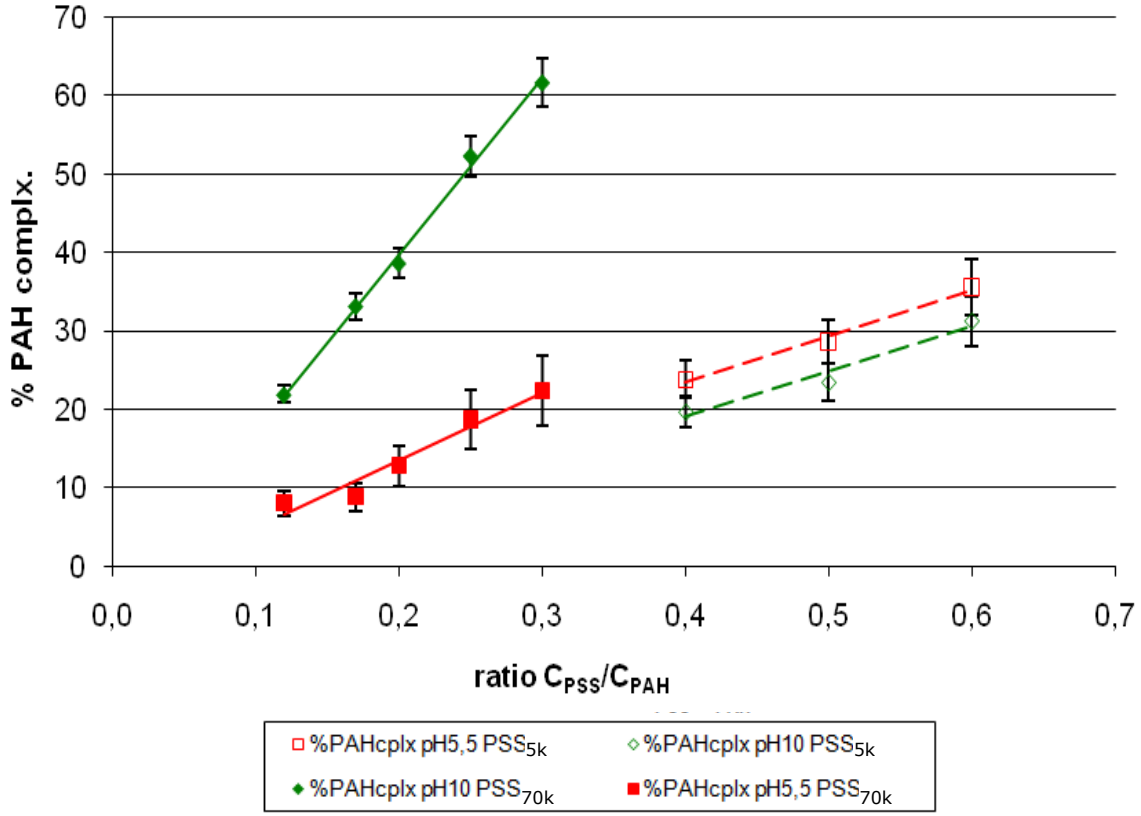


Figure 61 : Comparaison des pourcentages de PAH complexé en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}

Nous avons mis en évidence qu'avec le PSS_{70k}, le polycation est plus complexé à pH10 qu'à pH5,5. En revanche, avec le PSS_{5k} la complexation du PAH_{70k} semble beaucoup moins prononcée, quel que soit le pH de travail. Du fait de la faible masse du PSS et de son faible taux de sulfonation, les chaînes de PAH sont moins complexées. Il faut même augmenter la fraction de polyanion dans les particules (ratio C_{PSS}/C_{PAH} >0,3) pour commencer à observer les effets de la complexation sur la viscosité du surnageant. À la suite de ces observations, nous avons pu définir une "stœchiométrie" de l'association en fonction du pH et du type de polyanion.

L'intérêt de ces suspensions de PECs réside dans le fait que, notamment à pH10, elles semblent être des systèmes à libération prolongée d'un actif encapsulé. La libération de l'anti-dépôt pourra être stimulée de deux manières : modification de la salinité ou du pH du milieu. Nous avons donc étudié leur comportement vis-à-vis de l'augmentation de la salinité et du pH. Selon le pH de travail, l'addition de NaCl dans les suspensions a un effet bien spécifique sur les PECs. Ainsi, à pH10, nous observons un gonflement progressif des objets dans la suspension avant leur dissociation. Les mesures de viscosité des surnageants nous ont permis de quantifier le pourcentage de PAH libéré en fonction de la salinité appliquée au milieu et de la concentration en polyions dans les suspensions. Nous avons constaté que la concentration en PAH libre augmente régulièrement avec l'augmentation de la salinité et les trois systèmes testés présentent les mêmes profils de libération (cf. Figure 42). À pH5,5, le comportement des systèmes, à ces mêmes concentrations en polyions, est différent. L'addition de l'électrolyte induit une agrégation progressive des PECs présents dans les suspensions car nous sommes dans la configuration polyanion/polycation forts. En milieu poreux, ce comportement provoquera la formation d'un bouchon dans la zone de mélange des eaux, endommagera la formation rocheuse et pénalisera la production. Dans l'application visée, les suspensions formées à pH10 et avec le maximum de PSS

(70 000 ou 5 000g/mol) paraissent d'excellents candidats pour la libération de l'actif anti-dépôt. Ces conclusions sont à consolider avec une étude approfondie sur les PECs à base de PSS_{5k}.

D'autre part, l'augmentation du pH des suspensions de PECs au-delà de pH11 conduit à la dissociation des objets. Le mécanisme est le suivant : l'augmentation du pH conduit à l'annulation de la protonation des fonctions amine du PAH, et cela quelles que soient les concentrations en polyions et les conditions initiales de pH et salinité. Une première étude a été menée sur le couple PSS/PAH de même masse moléculaire (70 000g/mol). Nous en avons déduit un profil de libération du PAH dans les surnageants à différents pH compris entre 10 et 11,5. La dissociation complète n'a lieu qu'au-dessus de pH11, avec un pourcentage de PAH libéré a priori plus faible que si l'on avait rajouté du NaCl dans la suspension. Une étude complémentaire reste à mener sur cet axe, notamment avec le PSS_{5k}.

4.4 Étude annexe

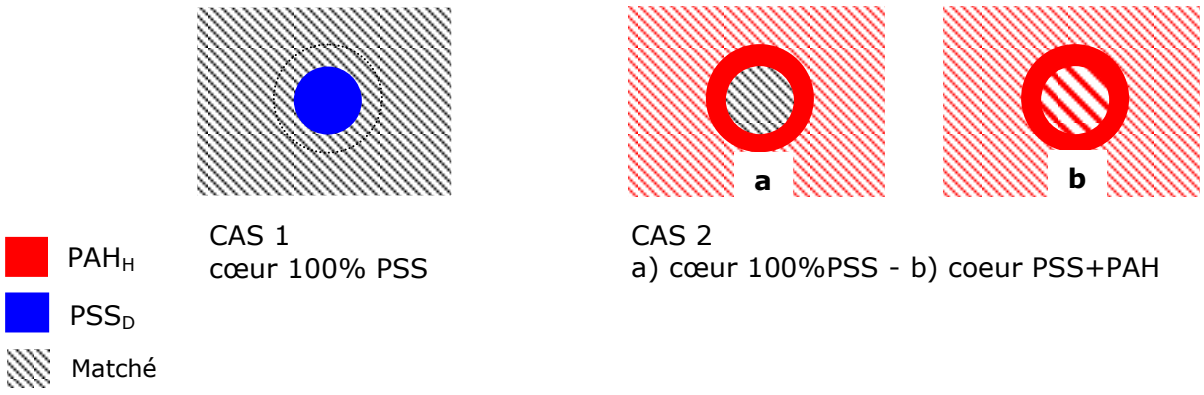
Diffusion de neutrons aux petits angles

Afin de déterminer la structure des particules de PECs, cœur-écorce ou pelote, la technique de diffusion de neutrons aux petits angles (ou SANS en anglais) a été mise en œuvre. Ce type d'étude a déjà été réalisé pour des polyélectrolytes seuls (Espinat, 1990) ou des associations PEl-protéines entre autres (Boué *et al.*, 2007). Nous nous sommes notamment inspirés des travaux réalisés par les équipes de F. Boué au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay.

La technique ne sera pas détaillée ici. Mentionnons simplement le principe des mesures. Il est fondé sur l'utilisation de composés deutérés (solvant, polyanion et/ou polycation) afin d'annuler la contribution de l'un ou l'autre des composants et ne visualiser que celui qui est hydrogéné. Le "contrast matching" permet d'ajuster les compositions pour obtenir "l'extinction" du contraste d'un ou plusieurs éléments du système et n'observer que celui de la partie désirée. Dans notre système par exemple, nous souhaitons observer le PSS et voir où il se situe dans la particule de PECs. Pour cela il nous faut annuler/"éteindre" les contributions du PAH et du solvant (l'eau salée) par un mélange de composants hydrogénés et deutérés. Ceci n'est possible qu'à deux conditions :

- si les valeurs numériques des densités de longueur de diffusion (ρ, taille de l'atome vu par le rayonnement par unité de volume) des composants hydrogénés et deutérés sont très éloignées. Selon l'équation suivante $I(Q) \approx n.(\rho_1 - \rho_2)^2.P(Q).S(Q)$, le terme $\rho_1 - \rho_2$ correspond à la différence de densités de longueur de diffusion entre l'objet à observer (1) et le solvant (2). Il faut donc que les valeurs ρ_2 et ρ_1 soient éloignées afin de bien distinguer les intensités des objets à observer.
- et que la taille des objets n'excède pas la centaine de nm.

Ci-dessous sont représentés les différents cas possibles de structure de nos particules de PECs, considérant que le PSS est totalement complexé avec le PAH.



CAS 1
cœur 100% PSS

CAS 2
a) cœur 100%PSS - b) coeur PSS+PAH

Hypothèses de structures de particules de PECs observables en diffusion de neutrons aux petits angles

Dans notre cas, nous avons pu nous procurer une variante deutérée de PSS (PSSCs au lieu du PSSNa de M_n=4 000g/mol) et de l'eau lourde (D_2O). Les mélanges de PAH_H/PSS_D et D_2O/H_2O pourraient nous permettre de résoudre les structures de nos PECs. Les calculs théoriques effectués pour déterminer les densités de longueur de diffusion de chaque composants nous ont permis de vérifier la faisabilité de ces mesures. Nous avons réalisé nos suspensions à pH10 et aux concentrations les plus faibles possibles afin d'atteindre des tailles de particules de 100nm. Toutefois, après traitement des spectres acquis, nous n'avons pas pu obtenir d'information quant à la structure de nos objets. Ceux-ci étaient trop grands pour être mesurables en SANS et/ou les valeurs théoriques des volumes de composé hydrogéné/deutéré à mettre en œuvre n'étaient pas correctes dans les systèmes et la recherche des valeurs exactes par "contrast matching" doit être réalisée. Ces mesures permettraient de compléter notre étude et étayer notre hypothèse de structure, à savoir l'obtention de PECs de type cœur-couronne : cœur neutre PSS-PAH entouré d'une couronne PAH (introduit en excès).

Références bibliographiques

Boué F., Cousin F., Gummel J., Oberdisse J., Carrot G., El Harrak A., "Small angle scattering from soft matter - application to complex mixed systems", *C. R. Physique*, 2007, 8, 7-8, 821-844

Dautzenberg H, Kriz J., "Response of polyelectrolyte complexes to subsequent addition of sodium chloride: Time-dependent static light scattering studies", *Langmuir*, 2003, 19, 13, 5204-5211

Dobrynin A.V,. Rubinstein M., "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces", *Prog. Polym. Sci.*, 2005, 30 1049-1118

Espinat D., "Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude de systèmes colloïdaux", ED. Technip, 1990

Lao C.S., Park M. C., Kuang Q., Deng Y., Sood A. K., Polla D.L., Wang Z. L., "Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-Functionalization", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 40, 12096–12097

Marquez Beltran C., Argillier J.-F., "Formation of Polyelectrolyte Complexes: Effect of Salt and pH", (à soumettre)

Petrov A.I, Antipov A.A., Sukhorukov G.B. "Base-acid equilibria in polyelectrolyte systems: From weak polyelectrolytes to interpolyelectrolyte complexes and multilayered polyelectrolyte shells", *Macromolecules*, 2003, 36, 26, 10079-10086

Schatz C. Domard A., Viton C., Pichot C., Delair T., "Versatile and efficient formation of colloids of biopolymer-based polyelectrolyte complexes", *Biomacromolecules*, 2004, 5, 5, 1882-1892

Zintchenko A., Dautzenberg H., Tauer K., Khrenov V., "Polyelectrolyte complex formation with double hydrophilic block polyelectrolytes: Effects of the amount and length of the neutral block", *Langmuir*, 2002, 18, 4, 1386-1393

CHAPITRE 5

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : ENCAPSULATION EN PHASE ORGANIQUE - EMULSIONS

5 Étude bibliographique : Encapsulation en phase organique - Émulsions

Les émulsions sont des systèmes colloïdaux diphasiques composés de deux liquides non miscibles (généralement eau et huile) et d'un troisième composant, une molécule tensioactive qui facilite la dispersion d'une phase dans l'autre tout en donnant au système une stabilité d'ordre cinétique. Les émulsions développent une très grande quantité d'interface augmentant ainsi l'énergie libre du système. La stabilité de ce type de mélange n'est donc que temporaire, et le retour à un état d'énergie plus bas s'accompagne d'une séparation de phases sur une échelle de temps plus ou moins longue. Les caractéristiques de l'interface de tels systèmes sont donc un élément essentiel dans leur stabilité. Dans ce chapitre nous passons en revue les différents paramètres entrant en jeu dans la stabilité des émulsions.

5.1 L'interface liquide-liquide

La surface de contact entre deux liquides non miscibles, ou interface, coûte de l'énergie. Cette interface est caractérisée par son énergie libre donnée par Gibbs (Éq. 10) (Becher, 1983) :

$$F_s = \gamma A \qquad \textbf{Équation 10}$$

où F_s est l'énergie libre, A la surface et γ est appelée tension interfaciale, exprimée en mN/m. Elle correspond à la variation d'énergie avec la surface (Éq. 11) :

$$\gamma = \frac{\partial F}{\partial A} \qquad \textbf{Équation 11}$$

Dans les systèmes réels, l'interface a une épaisseur finie : c'est la zone des gradients de concentration d'un composé dans l'autre, alors que dans le modèle développé par Gibbs, elle a une épaisseur nulle (Figure 61).

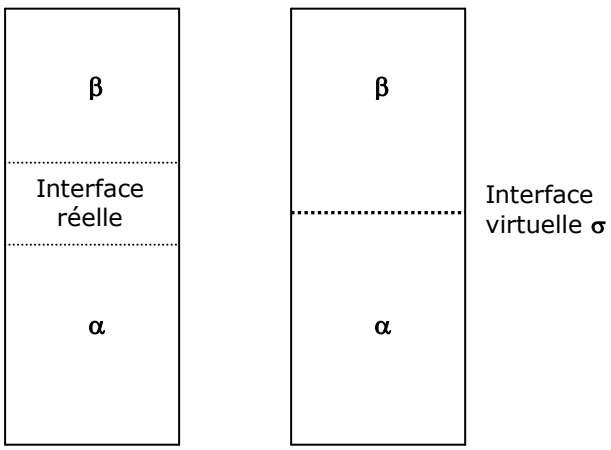


Figure 62 : Représentation schématique des modèles réel (gauche) et de Gibbs (droite)

Dans le modèle d'interface de Gibbs, les variables thermodynamiques comme l'entropie (S), le volume (V), le nombre de moles de l'espèce i (n) ou l'énergie libre du système (F) sont définies pour chacune des phases (α, β) et pour l'interface σ.
Nous obtenons ainsi :

$$S = S^{\alpha} + S^{\beta} + S^{\sigma}$$

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta}$$

$$n_i = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} + n_i^{\sigma}$$

$$F = F^{\alpha} + F^{\beta} + F^{\sigma}$$

La relation de Gibbs-Duhem, établie en thermodynamique pour une phase homogène précise que (Éq. 12) :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad \textbf{Équation 12}$$

avec μ_i le potentiel chimique de l'espèce i. Si nous nous plaçons dans la limite d'une interface bidimensionnelle du modèle de Gibbs, nous obtenons (Éq. 13) :

$$S^{\sigma} dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^{\sigma} d\mu_i = 0 \qquad \textbf{Équation 13}$$

À température constante, l'expression suivante, appelée équation d'adsorption de Gibbs, est obtenue (Éq. 14) :

$$d\gamma = -\sum_i \frac{n_i^{\sigma}}{A} d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i^{\sigma} d\mu_i \qquad \textbf{Équation 14}$$

Le terme $\Gamma_i^{\sigma} = \frac{n_i^{\sigma}}{A}$ représente la concentration surfacique du composé i. Cette équation rend compte de l'influence des espèces adsorbées sur l'évolution de la tension interfaciale.

Comme composés s'adsorbant aux interfaces, nous pouvons citer les molécules amphiphiles telles que les protéines, polymères, certains types de particules, ou encore les tensio-actifs. Ce sont ces dernières qui interviennent dans notre système. Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire ces molécules et leurs effets sur la tension interfaciale et la formation des émulsions.

5.2 Les tensio-actifs

5.2.1 Molécules et types d'émulsion

Si nous prenons l'exemple d'un système eau/air, γ est élevée entre ces deux phases non miscibles (72mN/m). L'addition d'une faible proportion de tensio-actif (TA) dans ce système, induit la diminution de la tension jusqu'à atteindre quelques unités de mN/m. Les molécules de tensioactif sont composées d'une "tête" polaire et d'une "queue" lipophile, en général une chaine hydrocarbonée (Figure 63). Elles peuvent

être soit naturelles soit synthétiques, et sont réparties en trois classes décrites dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Différentes classes de tensioactifs

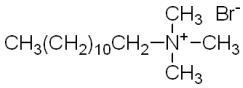
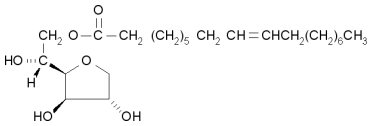
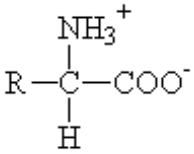
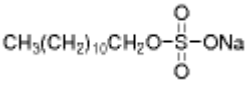
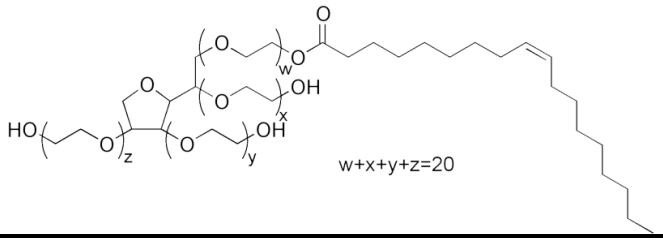
TA Ioniques	TA Non ioniques	TA Zwitterioniques
Bromure de Dodécyltriméthylammonium (cationique) 	Span 80 (Monooléate de Sorbitane) 	Acide aminé 
Dodécylsulfate de Sodium (anionique) 	Tween 80 (Polysorbate) 	



Figure 63 : vue schématique d'une molécule de tensio-actif (Poré, 1992)

Selon la composition de la molécule, celle-ci sera soluble dans l'eau ou dans l'huile, et déterminera le type d'émulsion formée :

- les tensioactifs présentant une solubilité dans les phases aqueuses donneront préférentiellement une émulsion huile dans eau (H/E) ;
- les TA qui sont solubles dans les phases organiques permettront d'obtenir préférentiellement un système eau dans huile (E/H).

La Figure 64 ci-dessous décrit ces deux types d'émulsion :

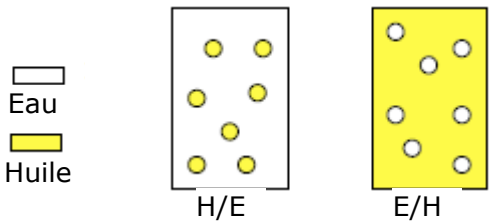


Figure 64 : Les deux types d'émulsions selon la solubilité du TA

Cette règle empirique qui relie la solubilité des TA et le type d'émulsion, édictée par Bancroft au début du 20^{e} siècle, a été largement employée pour la formulation des émulsions.

5.2.2 Tension interfaciale

Dissoutes dans leur milieu, les molécules de TA s'adsorbent à l'interface et modifient la tension entre deux milieux non miscibles tels que l'eau et l'huile, ou l'eau et l'air. Si nous reprenons l'équation 14, et que nous considérons comme composé i un tensio-actif non ionique (TA), nous pouvons alors écrire (Éq. 15) :

$$d\gamma = -\Gamma_{TA}^{\sigma} d\mu_{TA} \qquad \textbf{Équation 15}$$

où μ_{TA} est le potentiel chimique du TA égal à (Éq. 16) :

$$\mu_{TA} = \mu_{TA}^{0} + RT \ln a_{TA} \qquad \textbf{Équation 16}$$

où a_{TA} est l'activité du tensio-actif.

Si la solution est très diluée, l'activité est assimilée à la concentration en TA, c_{TA}. Ceci nous permet d'écrire, à température constante (Éq. 17) :

$$d\mu_{TA} = RT \ln c_{TA} \qquad \textbf{Équation 17}$$

La combinaison des équations 15 et 17 donne l'équation de variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique de TA (Éq. 18) :

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA}^{\sigma} RT \qquad \textbf{Équation 18}$$

Un exemple d'évolution de la tension interfaciale, en fonction de la concentration en TA dans le milieu, est représentée en Figure 65.

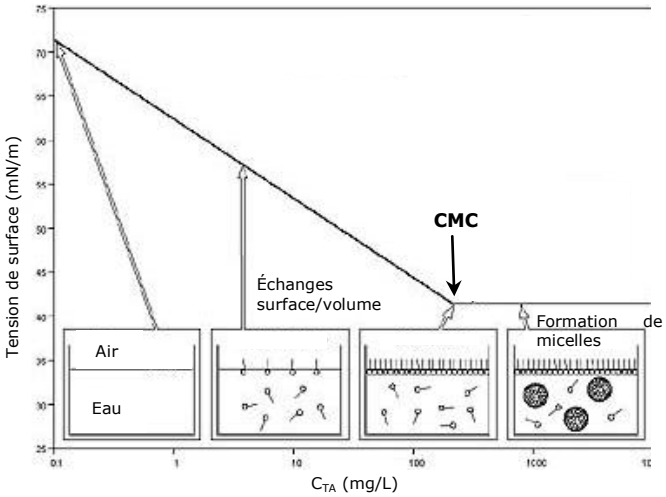


Figure 65 : Représentation de la variation de la tension interfaciale avec la concentration en TA (*Source Krüss*)

Cette Figure montre l'évolution de la tension de surface mesurée entre l'air et l'eau, avec la concentration en TA hydrophile dans l'eau, et l'organisation des molécules dans le milieu. Nous observons la décroissance de la tension superficielle avec la concentration en TA dissous dans l'eau jusqu'à une valeur seuil. Dans ce premier régime, les molécules se répartissent entre le volume aqueux et la surface air/eau, (schématisé dans la partie basse de la Figure 66). Puis γ atteint un plateau au-delà d'une concentration seuil. Les molécules s'agencent en agrégats sphériques appelés micelles, têtes à l'extérieur et queues hydrophobes à l'intérieur pour un TA hydrophile. L'équation 18 ne s'applique plus dans ce domaine. La concentration en TA pour laquelle les molécules commencent à s'arranger en micelles est la Concentration Micellaire Critique (CMC), définie à l'intersection des deux régimes (Figure 66).

5.2.3 Effet Marangoni

Lors de l'étirement d'une surface, les molécules de TA ne sont pas réparties de façon homogène à l'interface. Il existe des gradients de concentrations en TA qui engendrent des gradients de tension interfaciale entre les zones faiblement et fortement concentrées. Pour corriger ces déséquilibres, une force de rappel induit la migration des molécules de TA des zones très concentrées vers les zones peu concentrées, entraînant avec elles la phase continue Figure 66. Ce drainage des molécules est connu comme l'effet Marangoni, ou Gibbs-Marangoni pour le cas particulier des systèmes de tensioactifs. Ce phénomène va jouer un rôle essentiel dans la stabilité de la zone de phase continue entre les gouttes d'émulsions. Le flux de phase continue entre les deux objets contribue à séparer leur surface ou à retarder leur rapprochement. Cet effet stabilise particulièrement les films lors de l'émulsification lorsqu'ils sont insuffisamment recouverts de molécules de TA et donc fragiles (Becher, 1983).

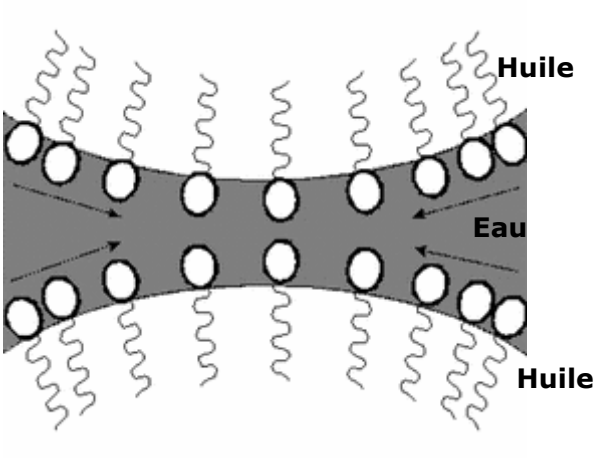


Figure 66 : Effet Gibbs-Marangoni dans un film aqueux

5.3 Techniques d'émulsification

Ajoutée à la présence de molécules de TA, une énergie mécanique est nécessaire pour fabriquer une émulsion : l'interface est modifiée jusqu'à la formation de gouttes d'une phase dans l'autre. L'émulsion obtenue sera grossière si, entre autres, ni le temps d'agitation, le type de cisaillement, le ratio des viscosités ou encore l'énergie fournie ne sont contrôlés. En revanche, en contrôlant ces paramètres, il est possible d'obtenir des émulsions monodisperses, à distribution en gouttes resserrées. Le Tableau 17, ci-

après, regroupe diverses techniques permettant de fabriquer des émulsions (diluées), ainsi que les tailles de gouttelettes accessibles. Ces méthodes sont valables à la fois pour les émulsions directes (H/E) et inverses (E/H). Dans la suite de ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire les systèmes E/H, objet de notre étude.

Tableau 17 : Récapitulatif des différentes tailles accessibles (Leal-Calderon *et al.*, 2007)

Méthode d'émulsification	Tailles typiques
Homogénéisation haute pression (Φ<30%)	50nm-5µm
Emulsification par membrane	0,2-100µm
Emulsification par la méthode du PIT (Phase Inversion Température)	≤1µm
Agitation mécanique	1-15µm

L'homogénéisation haute pression consiste à faire passer une émulsion grossière à travers un espace confiné (quelques centaines de microns) sous très haute pression (de quelques dizaines à plusieurs milliers de bars). Les phénomènes de turbulence et de cavitation provoquent alors la fragmentation des gouttes. La méthode dite du PIT (Phase Inversion Température) est fondée sur l'utilisation de tensioactifs dont la tête polaire est un motif polyéthoxylé. La solubilité de ces tensioactifs dépend de la température : ils sont généralement solubles dans l'eau à basse température et solubles dans l'huile à haute température. Dans une zone de température intermédiaire, la "PIT", la tension interfaciale entre l'huile et l'eau devient quasiment nulle. Partant d'une émulsion diluée E/H à haute température, une inversion de phases a lieu à la PIT, produisant une émulsion concentrée de type H/E, sous agitation très modérée (la tension interfaciale étant très faible au voisinage de la PIT). Les deux méthodes précédemment évoquées permettent d'obtenir des distributions granulométriques très étroites, encore appelées émulsions monodisperses. D'une façon générale, la fabrication d'une émulsion requiert la mise en œuvre d'une agitation produite par exemple par la rotation d'un mobile (hélice, rotor cylindrique, etc.). Le cisaillement provoque la fragmentation des gouttes ainsi que des phénomènes de recombinaison lors des nombreuses collisions. Il est possible de fabriquer une émulsion à faible vitesse d'écoulement (régime laminaire) à condition que l'environnement des gouttes soit un milieu suffisamment visqueux (Mabille *et al.*, 2000). Le principal avantage est que l'émulsification s'effectue en l'absence de recombinaison des gouttes, ce qui permet un meilleur contrôle de la distribution. Par ailleurs, il existe un régime de fragmentation quasi-monodisperse caractérisé par une distribution de gouttes très resserrée. Considérons une goutte de rayon R, de viscosité η_d, dispersée dans un fluide de viscosité η_c. La déformabilité d'une goutte est caractérisée par sa pression de Laplace (Éq. 19) :

$$P_L = \frac{2\gamma}{R} \qquad \textbf{Équation 19}$$

où γ est la tension de surface entre les deux liquides. P_L représente la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte. Plus la pression de Laplace est élevée, moins la goutte est déformable. Cette goutte est soumise à la contrainte visqueuse imposée par le cisaillement et définie par $\tau = \eta_c \dot{\gamma}$ où $\dot{\gamma}$ est le gradient de cisaillement appliqué. On définit une grandeur adimensionnelle, connue sous le nom de nombre de Weber, par (Éq. 20) :

$$W_e = \frac{2\tau}{P_L} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\gamma} \qquad \textbf{Équation 20}$$

W_e quantifie la compétition entre le cisaillement qui tend à déformer la goutte et la pression de Laplace qui tend à préserver sa forme sphérique. Pour déformer une goutte de façon significative, W_e doit approcher l'unité. La fragmentation de la goutte en plusieurs gouttes résulte d'une instabilité capillaire dite instabilité de Rayleigh, qui tend à minimiser l'énergie de surface. En effet, sous l'action d'un cisaillement, une goutte se déforme et s'allonge en un long cylindre. Il se développe alors une ondulation sur le cylindre étiré entraînant sa fragmentation en petites gouttes (Figure 67).

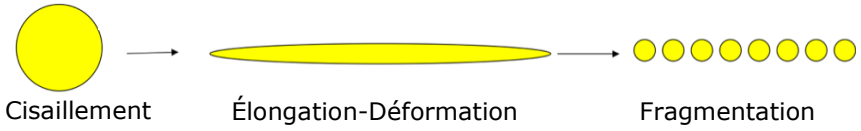


Figure 67 : Processus de fragmentation

Cette instabilité (Rayleigh) résulte du fait que la surface totale des gouttes issues de la fragmentation est inférieure à celle du cylindre étiré. Les calculs théoriques tout comme les expériences (Taylor, 1934 ; Rumscheidt *et al.*, 1961 ; Grace, 1982) montrent qu'en régime de cisaillement laminaire, la fragmentation de la goutte a lieu lorsque $W_e \geq W_{critique}$, ce qui permet d'évaluer le plus faible rayon accessible pour un cisaillement donné (Éq. 21) :

$$R \geq \frac{\gamma \cdot W_{critique}}{\eta_c \dot{\gamma}} \qquad \textbf{Équation 21}$$

$W_{critique}$ est un coefficient qui dépend à la fois du ratio des viscosités η_d/η_c et du type d'écoulement mis en œuvre (élongationnel ou cisaillement pur). Dans la limite d'un cisaillement pur, $W_{critique}$ est minimum et de l'ordre de 0,5 pour $0,1 \leq \eta_d/\eta_c \leq 1$. Autrement dit, c'est pour ce ratio des viscosités que la contrainte à appliquer sera minimale pour obtenir une taille de goutte donnée. Puisque la fragmentation requiert l'application d'une contrainte seuil $\tau = \eta_c \dot{\gamma}$ et que $\dot{\gamma}$ est généralement faible en régime laminaire, il est nécessaire que la viscosité η_c soit élevée. Si l'on considère un système tel que $\eta_d/\eta_c = 1$, γ = 1mN/m et que l'on se donne comme objectif d'obtenir R=1µm avec un cisaillement $\dot{\gamma} = 10^3\ s^{-1}$, alors la relation 21 donne la condition suivante : $\eta_c \geq$ 0,2 Pa.s. En pratique, une telle viscosité peut être obtenue en rajoutant un agent épaississant dans la phase continue. Une alternative est de concentrer les gouttes à des fractions supérieures ou égales à 70% et de tirer profit de la viscosité moyenne élevée de l'émulsion. En effet, il a été démontré que la relation 21 reste valable pour les émulsions concentrées en remplaçant η_c par la viscosité moyenne de l'émulsion η_e. Par ailleurs, si le ratio η_d/η_c (ou bien η_d/η_e pour les émulsions concentrées) est compris entre 10^{-1} et 1 et si le système est soumis à un cisaillement pur, alors l'instabilité de Rayleigh se produit avec une longueur d'onde bien définie et l'émulsion obtenue est quasi monodisperse (Mabille *et al.*, 2000 ; Mason *et al.*, 1996 (b)). Mabille *et al.* en 2000 ont étudié les conditions d'obtention d'émulsions monodisperses à partir d'un cisaillement contrôlé (en régime laminaire) exercé une cellule de type Couette (cylindres concentriques avec un faible entrefer) (Figure 68).

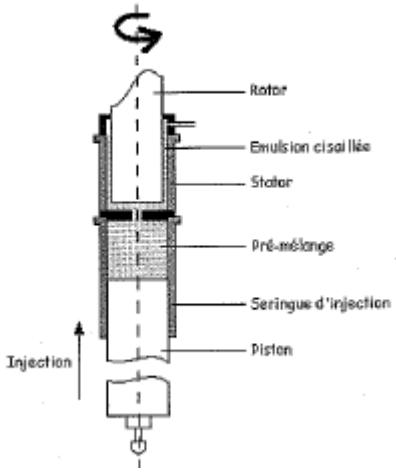


Figure 68 : Schéma de la cellule de Couette (cylindres coaxiaux) (Mabille *et al.*, 2000)

Cette technique permet d'obtenir des tailles de gouttelettes inférieures à 10µm, pour des systèmes présentant une viscosité importante en soumettant une émulsion grossière initiale à un cisaillement spatialement homogène pendant quelques secondes. Si l'émulsion de départ est polydisperse, le diamètre moyen est fortement réduit et la distribution finale devient très étroite. Le même résultat peut-être également obtenu en cisaillant manuellement le pré-mélange dans un mortier, cependant le temps de cisaillement sera plus long (Aronson, 1989). Les émulsions calibrées issues de ces techniques sont concentrées à la fois en phase dispersée et en tensioactif (bien au-delà de la CMC) afin que la viscosité soit suffisante. Une fois le cisaillement appliqué, il suffit alors de les diluer dans la phase continue pour obtenir une émulsion à la fraction volumique en phase dispersée désirée. Le système obtenu, notamment pour les émulsions E/H, est d'une grande stabilité vis-à-vis de la coalescence.

5.4 Stabilité des émulsions

Les émulsions sont des systèmes métastables. Aussi, à plus ou moins long terme, des phénomènes de déstabilisation, réversibles ou non, peuvent intervenir pour tendre vers le minimum d'énergie libre dans le système (Becher, 1983). Ces phénomènes conduisent à la séparation macroscopique des différentes phases. Aussi faut-il considérer et comprendre les différents types de forces mis en jeu ainsi que le comportement des films interfaciaux qui séparent les gouttes.

5.4.1 Forces colloïdales

L'état d'équilibre de ces systèmes est obtenu lorsque la surface de contact entre les deux phases est minimale, ce qui correspond au déphasage de l'émulsion. Il est possible de retarder ce déphasage en incorporant dans l'une ou l'autre des phases des molécules tensioactives. On parle alors d'un état métastable, correspondant à un état par définition instable sur le plan thermodynamique mais cinétiquement stable sur une

échelle de temps donnée (de quelques heures à plusieurs années). Dans les paragraphes qui suivent, nous allons expliquer les causes possibles de cette métastabilité. Les objets dispersés vont interagir entre eux *via* la phase continue. Ces interactions vont concourir à la métastabilité. En particulier, les interactions répulsives vont contribuer à stabiliser le système en limitant le rapprochement entre les objets. L'interaction totale résulte de l'addition de plusieurs contributions de nature attractive et répulsive. Nous proposons ici une description de quelques interactions entre gouttes à l'échelle colloïdale.

5.4.1.1 Forces attractives de van der Waals

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

- les interactions de Keesom qui s'exercent entre dipôles permanents (molécules polaires),
- les interactions de Debye qui s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non polaire et un dipôle permanent,
- les interactions de London qui s'exercent entre dipôles induits et qui sont toujours présentes, quelle que soit la nature chimique des espèces.

On peut calculer par intégration le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon R et de densité ρ, distantes de r (centre à centre) (Figure 69) :

$$V_A = \frac{AR}{12(r-2R)}$$ **Équation 22**

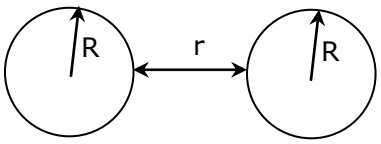


Figure 69 : Interactions de Van der Waals entre deux sphères

où $A=\pi^2\rho^2C$, est la constante de Hamaker, (10^{-21}J ≤ A ≤ 10^{-19}J); C est une constante représentative des propriétés moléculaires du matériau (couple phase dispersante/phase dispersée). L'interaction de van der Waals est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact (r=2R).

5.4.1.2 Forces attractives de déplétion ou de volume exclu

Dans une émulsion de gouttes de rayon R, l'interaction attractive de déplétion est induite par la présence en très grand nombre de particules d'une seconde population de rayon a (des micelles de tensio-actifs ou des pelotes de polymère par exemple). Les particules de rayon a (R≫a) constituent un gaz et exercent en conséquence une pression osmotique sur les gouttes de rayon R. Tant que les gouttes sont suffisamment éloignées les unes des autres, la pression est isotrope. Si celles-ci s'approchent d'une distance inférieure ou égale à 2a, il se crée une zone de volume exclu, dans laquelle les petites particules ne peuvent plus pénétrer (Figure 70). Cette zone de pression non compensée provoque une interaction attractive des gouttes dite de "déplétion" ou de "volume exclu". Elle est d'autant plus forte que les objets de petite taille sont nombreux et que le ratio R/a est élevé. Le potentiel attractif, au

contact, s'écrit (Asakura *et al.*, 1958 ; Aronson, 1989 ; Bibette *et al.*,1992) (Éq. 23) :

$$U_{dep} = \frac{3}{2} kT\phi_p \frac{R}{a}$$ **Équation 23**

où ϕ_p représente la fraction volumique des petites particules et k est la constante de Maxwell-Boltzmann. Cette expression est valable dans la limite R ≫ a.

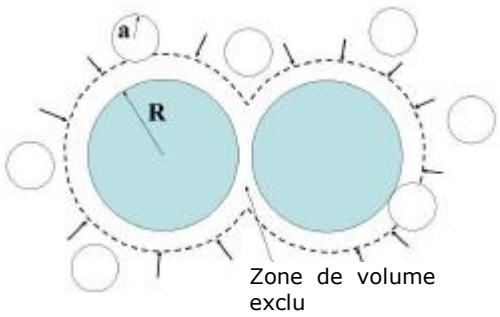


Figure 70 : Interactions de déplétion

5.4.1.3 Interactions répulsives

Les interactions attractives de van der Waals vont concourir à l'agrégation des objets à moins que des interactions répulsives à longue portée ne s'y opposent. Des répulsions d'origine électrostatique apparaissent lorsque, en solution aqueuse, une goutte est stabilisée par un tensioactif ionique. La goutte est alors partiellement chargée du fait de l'ionisation partielle des fonctions polaires. La présence de cette charge de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface. Les ions de même signe que la surface (co-ions) s'en écartent alors que les ions de signe contraire (contre-ions) sont attirés. Cette distribution spatiale est communément appelée "double couche électrique" et son extension caractéristique correspond à la longueur de Debye notée κ^{-1} telle que (Éq. 24) :

$$\kappa = \left(\sum_i \frac{\rho_\infty e^2 Z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$ **Équation 24**

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i présentes dans le système ; $\rho_{\infty i}$ est la concentration en ions i à une distance "infinie" de la surface, e la charge de l'électron, Z_i la valence de l'espèce ionique i, ε_0 la constante diélectrique du vide, ε la constante diélectrique relative du milieu et k la constante de Maxwell-Boltzmann. Le potentiel électrostatique de répulsion U_{el} entre deux gouttes sphériques chargées, de rayon R et distantes de r est obtenu par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzman (Éq. 25):

$$U_{el}(r) = \left(\frac{64 \pi kTR\rho_\infty \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2R)}$$ **Équation 25**

avec $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT} \right)$ et où ρ_∞ est la somme de toutes les concentrations en ions loin des surfaces, z la valence de l'électrolyte et ψ_0 le potentiel de surface des objets. Ce

dernier paramètre dépend de la densité des molécules chargées à l'interface. La longueur de Debye est caractéristique de la portée des répulsions électrostatiques. Elle varie typiquement de quelques micromètres à quelques nanomètres en fonction de la concentration en électrolyte dans la phase continue. Faire varier la salinité *via* la concentration d'un électrolyte présent dans la phase continue (Équation 24) est un moyen très simple de contrôler la portée de la répulsion électrostatique et donc de moduler la stabilité d'une dispersion colloïdale.

Il existe une autre catégorie d'interactions répulsives qui concerne les systèmes stabilisées par des polymères. Les polymères adsorbés forment alors des "boucles" ou des "queues" qui s'étendent vers la phase continue (Figure 71). Les forces sont alors d'origine entropique et dépendent de la qualité du solvant. En "bon solvant", les contacts polymère-solvant sont favorables; lorsque deux surfaces sont proches, les chaînes polymériques sont comprimées et perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique. Le même type d'interaction peut se produire dans les émulsions E/H stabilisées par des tensioactifs courts. Dans ce cas, les queues hydrophobes orientées vers l'huile adoptent une conformation de type "brosse" à l'interface qui assure également une répulsion d'ordre stérique lorsque les chaines sont en bon solvant.

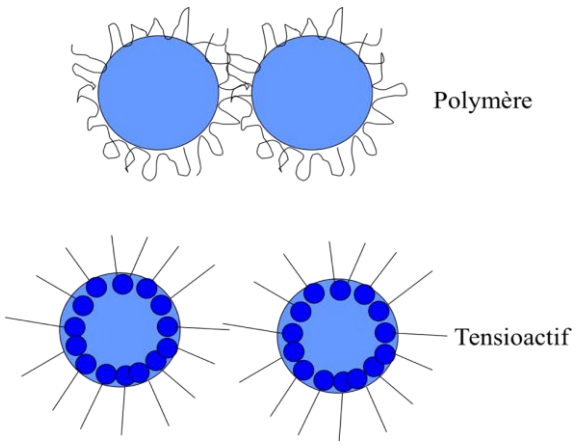


Figure 71 : Répulsion stérique entre 2 gouttes d'eau stabilisées par un polymère ou une brosse de tensioactif en bon solvant

5.4.2 Instabilités dans les émulsions

5.4.2.1 Crémage-Sédimentation

Du fait de la différence de densité entre les différentes phases composant une émulsion, il n'est pas rare de rencontrer du crémage, ou de la sédimentation (selon que la phase dispersée est respectivement organique ou aqueuse) au cours du stockage d'une émulsion (Figure 72). Ces deux phénomènes sont réversibles : si l'on ré-agite l'émulsion celle-ci retrouve son aspect initial. Toutefois, sur le long terme, ces phénomènes concentrent localement les gouttes et accélèrent les instabilités telles que la coalescence.

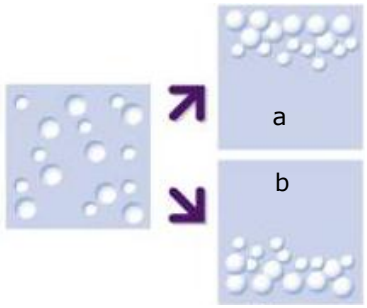


Figure 72 : Schématisation du crémage (a) et de la sédimentation (b)

Les gouttes sont soumises à la pesanteur et à la poussée d'Archimède. La différence entre ces deux forces, F_G, s'écrit (Éq. 26) :

$$F_G = \frac{4}{3} g \pi R^3 (\rho_c - \rho_d) \qquad \textbf{Équation 26}$$

où ρ_c et ρ_d représentent respectivement les densités des phases continues et dispersées, R le rayon des gouttes et g est l'accélération de la pesanteur. Les gouttes en écoulement sont soumises à des forces de friction visqueuse, F_F, exercées par la phase continue et définies par l'équation de Stokes (Éq. 27) :

$$F_F = 6\pi\eta_c R v \qquad \textbf{Équation 27}$$

où η_c est la viscosité de la phase continue et v la vitesse linéaire des gouttes dans la phase continue. Les gouttes dont le diamètre moyen est supérieur à 1μm sont peu soumises à l'agitation thermique et, en première approximation, on peut considérer qu'elles ont une trajectoire rectiligne. À l'équilibre, les deux forces F_G et F_F sont égales et opposées. La vitesse de sédimentation, v_s, (ou de crémage) devient donc (Éq. 28).

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{g \Delta\rho R^2}{\eta_c} \qquad \textbf{Équation 28}$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre phases continue et dispersée (Becher, 1996). En modifiant la viscosité du milieu dispersant, ou la taille des gouttelettes de phase dispersée, il est possible d'influer sur l'évolution du système. Dans ce dernier cas, si l'émulsion est composée de gouttelettes de taille inférieure au micron, l'agitation thermique ralentira encore davantage la sédimentation ou le crémage. Augmenter la viscosité de la phase continue est également un moyen efficace ralentir ce phénomène (Barnes *et al.*, 1989).

5.4.2.2 Floculation

Le terme floculation traduit le passage d'un système dispersé vers un système non dispersé, dans lequel apparaissent des agrégats nommés flocs. En raison de leur taille élevée, les flocs finissent par former une crème ou un sédiment assez rapidement. La floculation intervient lorsque l'interaction entre gouttes devient significativement attractive avec un puits de potentiel U_{min} (Figure 73). Trois situations sont envisageables selon les valeurs relatives de U_{min} et de l'agitation thermique kT :

- $U_{min}<<kT$, l'agitation thermique permet aux gouttes de sortir naturellement du puits, il n'y a pas de phénomène d'agrégation ;
- $U_{min}\approx kT$, les gouttes forment des agrégats qui coexistent durablement avec les gouttes libres. L'énergie thermique permet d'atteindre un état d'équilibre avec échange permanent entre gouttes libres et flocs ;
- $U_{min}>>kT$, les gouttes s'agrègent dans tout le volume et ne peuvent être redispersées par la seule agitation thermique.

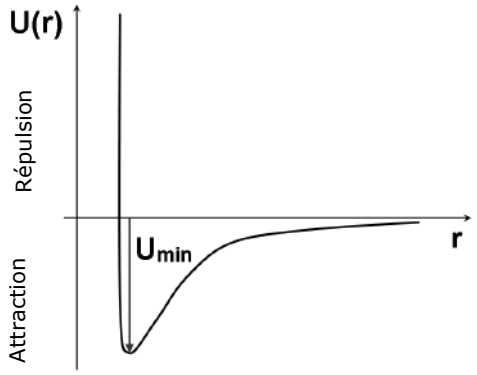


Figure 73 : Puits de potentiel, DLVO

Cette vision thermodynamique du phénomène de floculation doit être complétée par une approche cinétique. En effet, le rapprochement entre gouttes peut être ralenti par la présence d'une barrière de potentiel (Figure 74).

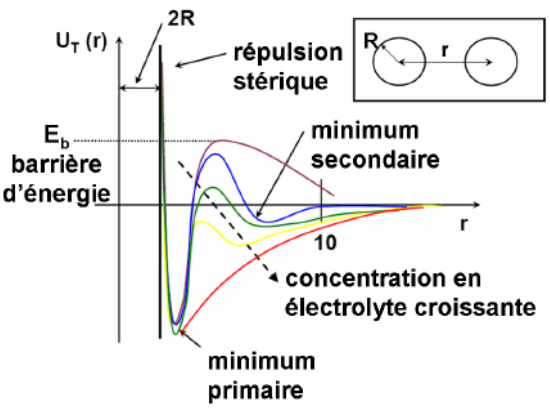


Figure 74 : Évolution du puits de potentiel en fonction de l'accroissement de la salinité

Le modèle DLVO, établi par Derjaguin et Landau en 1941, puis par Verwey et Overbeek en 1948, permet d'expliquer la cinétique d'agrégation lorsque les particules colloïdales sont chargées. Ceci est réalisé *via* le calcul du potentiel d'interaction entre deux colloïdes, sur la base des interactions de Van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques. Le puits de potentiel primaire est toujours profond ($U_{min}>>kT$). La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les particules colloïdales de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals dominent. Le modèle prend aussi en considération l'interaction stérique qui peut s'exercer à très courte portée, lorsque les

nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact (interaction de type "sphères dure"). Trois cas limites se présentent pour l'amplitude, E_b, de la barrière d'énergie :

- $E_b >> kT$, l'agrégation est impossible;
- $E_b \approx kT$, l'agrégation est lente;
- $E_b >> kT$, l'agrégation est rapide et limitée par la diffusion.

La barrière de potentiel peut être modulée en modifiant la longueur de Debye. Les colloïdes chargés sont en général dispersés à faible salinité ($E_b >> kT$) afin de maintenir durablement l'état dispersé. L'agrégation rapide et irréversible se produit au delà d'une concentration seuil en électrolyte. Cette concentration critique de coagulation, CCC, correspond à la situation où l'amplitude de la barrière E_b devient faible devant kT (Figure 74) (Israelachvili, 1991).

5.4.2.3 Coalescence – Mûrissement d'Ostwald

Le crémage ou sédimentation et la floculation sont des phénomènes qui engendrent une répartition inhomogène des gouttes mais qui en tant que tels ne sont pas destructifs (l'identité des gouttes est préservée). Ils peuvent toutefois contribuer à accélérer la destruction des émulsions qui peut s'effectuer selon deux mécanismes : la coalescence et le mûrissement d'Ostwald.

Coalescence

Ce phénomène consiste en la rupture du film présent entre deux gouttelettes au contact (Becher, 1996) selon le mécanisme suivant :

- Lorsque deux gouttes sont proches l'une de l'autre, le film de phase continue présent entre elles est drainé et les deux interfaces s'aplatissent localement ;
- un canal de taille suffisamment importante se forme spontanément entre les gouttes, mettant en communication leurs contenus ;
- ce trou s'agrandit jusqu'à fusion complète et formation d'un seul objet de volume plus grand (Figure 75).

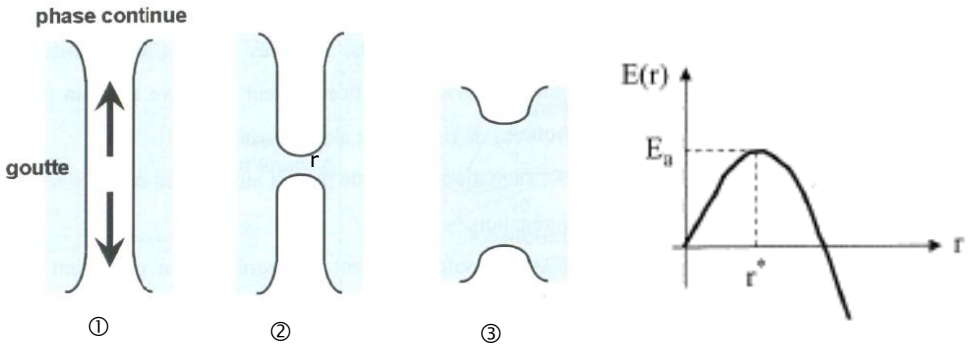


Figure 75 : Mécanisme de rupture d'un film par coalescence (Leal-Calderon *et al.*, 2007)
(① drainage de la phase continue, ② nucléation d'un canal, ③ croissance du canal menant à la fusion des gouttes)

La coalescence, nucléation/croissance d'un trou, est un phénomène activé thermiquement (Pays *et al.*, 2002). Si l'on nomme E(r) l'énergie pour atteindre un trou de taille r, un maximum d'énergie apparaît à la taille critique r*, et $E(r^*)=E_a$ est l'énergie d'activation de nucléation du trou entre les gouttes. E_a dépend des forces de surface ainsi que des propriétés thermodynamiques des interfaces (tension interfaciale statique et dynamique, propriétés rhéologiques des interfaces, courbure spontanée,

etc. (Leal-Calderon *et al.*, 2007). L'évolution des émulsions vis-à-vis de la coalescence peut être caractérisée par un paramètre cinétique, ω, qui décrit le nombre d'événements de coalescence par unité de temps et de surface de gouttes. Ce paramètre est décrit par une loi d'Arrhenius (Éq. 29) :

$$\omega = \omega_0 e^{(-\frac{E_a}{kT})} \qquad \textbf{Équation 29}$$

où ω_0 est la fréquence propre de nucléation d'un trou, ou le nombre total de trous formés par unité de temps et de surface, et $e^{(-\frac{E_a}{kT})}$ le terme correspondant à la proportion de trous conduisant à l'événement de coalescence (Leal-Calderon *et al.*, 2007). La coalescence des émulsions est un phénomène divergent et catastrophique : il se manifeste par un accroissement de la polydispersité. Le diamètre moyen des gouttes évolue selon une loi effective de type t^{α}, où $\alpha>1$, traduisant le fait que le phénomène s'auto-accélère. La coalescence d'une goutte est d'autant plus probable que sa surface de contact avec ses voisines est importante.

Dans le cas des émulsions inverses (E/H), la stabilité vis-à-vis de la coalescence peut être améliorée par l'introduction d'électrolytes de faible masse molaire (sels) dans la phase aqueuse dispersée. Des molécules d'eau sont fortement ancrées au niveau la tête polaire des molécules de tensioactif (phénomène de solvatation). La présente d'un électrolyte accroit la pression osmotique et de ce fait la tête polaire est partiellement désolvatée (effet dit de "salting out"). Il en résulte une diminution du volume des têtes polaires qui conduit à une plus grande compaction des molécules tensioactives aux interfaces. De ce fait, la résistance à la coalescence est plus importante (l'énergie d'activation est accrue) (Kent *et al.*, 2001).

Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald a lieu lorsque la fraction dispersée est légèrement soluble dans la phase continue. Il y a alors transfert de matière depuis les petites gouttelettes vers les plus grosses *via* la phase continue menant à l'augmentation moyenne de la taille des gouttelettes (Leal-Calderon *et al.*, 1999 ; Jiao *et al.*, 2003). Ceci est dû à la différence de pression de Laplace (Éq. 19) entre les gouttelettes de diamètres différents : la pression étant plus élevée dans les petites gouttes, la matière diffuse naturellement vers les gouttes de plus grand diamètre (Éq. 30 et Figure 76).

$$P_d = P_c + \frac{2\gamma}{R} \qquad \textbf{Équation 30}$$

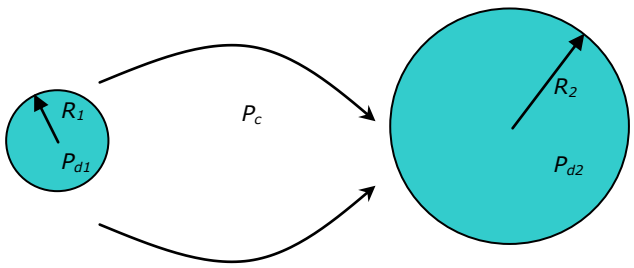


Figure 76 : Explication schématique du mûrissement d'Ostwald (émulsions E/H)

La diffusion de matière s'effectue à travers la phase continue. Le mûrissement d'Ostwald se traduit par la diminution du diamètre des petites gouttes, jusqu'à leur

disparition complète, et par l'augmentation du diamètre des grosses gouttes. Dans les émulsions diluées, le diamètre moyen des gouttes varie en fonction du temps comme $t^{1/3}$. Le processus a donc tendance à s'auto-ralentir. Dans la plupart des systèmes, le mûrissement d'Ostwald est relativement lent lorsque le rayon moyen dépasse 1 à 10µm. L'une des signatures caractéristiques de ce phénomène est que la distribution granulométrique devient très étroite (Becher, 1996). La présence dans la phase dispersée d'un second composant totalement insoluble dans la phase continue permet de ralentir, voire stopper, le mûrissement d'Ostwald (Aronson *et al.*, 1993 ; Schmitt *et al.* 2004). La raison de ce blocage est d'origine entropique. Si le composé "soluble" diffuse des plus petites gouttes vers les plus grosses, la concentration du composé insoluble s'accroit dans les petites gouttes et diminue dans les grosses. Le déséquibre osmotique qui en résulte engendre un flux de matière s'opposant au mûrissement d'Ostwald (Figure 77). Cette instabilité peut donc être bloquée dès la fabrication de l'émulsion si la concentration du composé insoluble est suffisamment importante. La fraction molaire x_i du composé insoluble nécessaire au blocage dépend du diamètre initial moyen des gouttes R_0 et est donnée par l'équation suivante (Webster *et al.*, 1998 ; Webster *et al.*,2001) (Éq. 31) :

$$x_i \geq \frac{2\gamma v_m}{3kTR_0}$$ **Équation 31**

où γ est la tension interfaciale, v_m est le volume moléculaire du composé insoluble et k est la constante de Maxwell-Boltzmann. En général, pour R_0 de l'ordre de 1µm, la valeur de x_i est de l'ordre de seulement quelques pourcents.

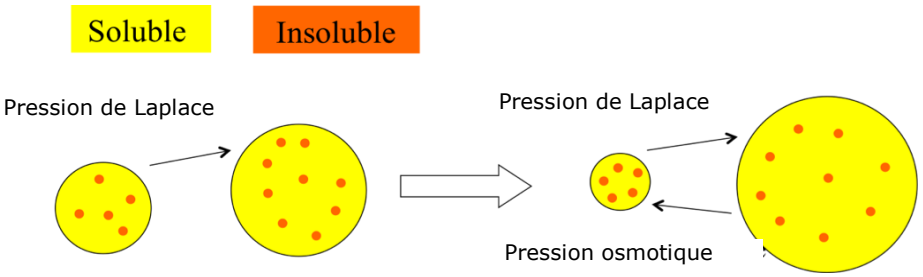


Figure 77 : Blocage osmotique du mûrissement d'Ostwald

Dans les émulsions de type E/H, le mûrissement d'Ostwald peut être empêché en dissolvant dans la phase aqueuse un électrolyte ou un sucre (avant l'émulsification), ces 2 solutés étant totalement insolubles dans l'huile.

5.5 Émulsions concentrées

Les émulsions concentrées, sont des systèmes dans lesquels la fraction volumique de phase dispersée est supérieure au seuil d'empilement compact aléatoire (ou Random Close Packing, RCP). Ce RCP à une valeur proche de Φ_d=64% et dans cette configuration, les gouttelettes sont au contact, laissant entre elles un film interstitiel de faible épaisseur (Mason, 1999 ; Leal-Calderon *et al.*, 2007). Si la fraction volumique de phase dispersée dans une émulsion dépasse environ 95%, le système est alors considéré comme très concentré, ou HIPRE en anglais (High Internal Phase Ratio Emulsion) (Lissant, 1966). À Φ_d>64% (huile ou aqueuse), les gouttelettes empilées de façon aléatoire ne peuvent plus être considérées comme sphériques et commencent à

se déformer **(Lissant, 1966)**. Le schéma en Figure 78, montre l'évolution qualitative de la forme des gouttelettes avec l'augmentation de Φ_d.

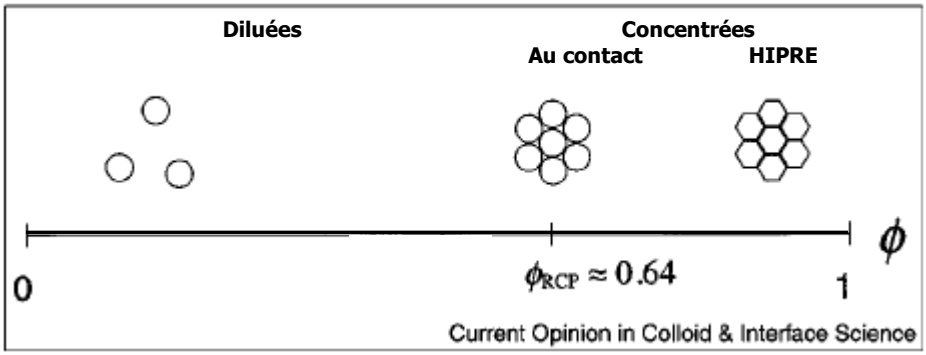


Figure 78 : Schéma de disposition et morphologie des gouttelettes dans les émulsions monodisperses en fonction de Φ_d (adaptation de **Mason, 1999**)

Les émulsions très concentrées ont fait l'objet de nombreuses études du point de vue de la stabilité et des propriétés viscoélastiques (Lissant, 1966 ; Princen, 1979 ; Princen *et al.*, 1980 ; Bibette, 1992 ; Aronson *et al.*, 1993). Par ailleurs, les HIPREs sont souvent comparées aux mousses du fait de leur structure alvéolaire (Princen, 1986 ; Princen *et al.*, 1987 ; Webster *et al.*, 2001). Ces systèmes subissent les mêmes phénomènes de destruction que les émulsions (coalescence et mûrissement d'Ostwald) diluées mais sur des échelles de temps plus courtes.

La coalescence est accélérée car les gouttes sont en contact permanent et les surfaces sont étirées. Par ailleurs, le mûrissement d'Ostwald n'est plus limité par la diffusion de matière à travers la phase continue mais par la perméabilité des films liquides qui séparent les gouttes. De de ce fait le rayon moyen des gouttes évolue en $t^{1/2}$ (et non comme $t^{1/3}$ dans les émulsions diluées) (Leal-Calderon *et al.*, 2007).

Relativement peu de travaux ont été dédiés à la destruction des émulsions de type E/H. Les travaux de Jiao (Jiao *et al.*, 2003) montrent que plus la chaîne d'alcane est longue, plus le mûrissement d'Ostwald est ralenti. Ceci est dû à la baisse de solubilité de la phase aqueuse dans la phase continue huile. Comme cela a été expliqué précédemment, il est possible de limiter la coalescence ainsi que le mûrissement d'Ostwald en dissolvant un électrolyte (par ex. $MgSO_4$ ou NaCl) dans la phase aqueuse (Aronson *et al.*, 1993). Les clichés de la Figure 79 illustrent l'influence de l'électrolyte.

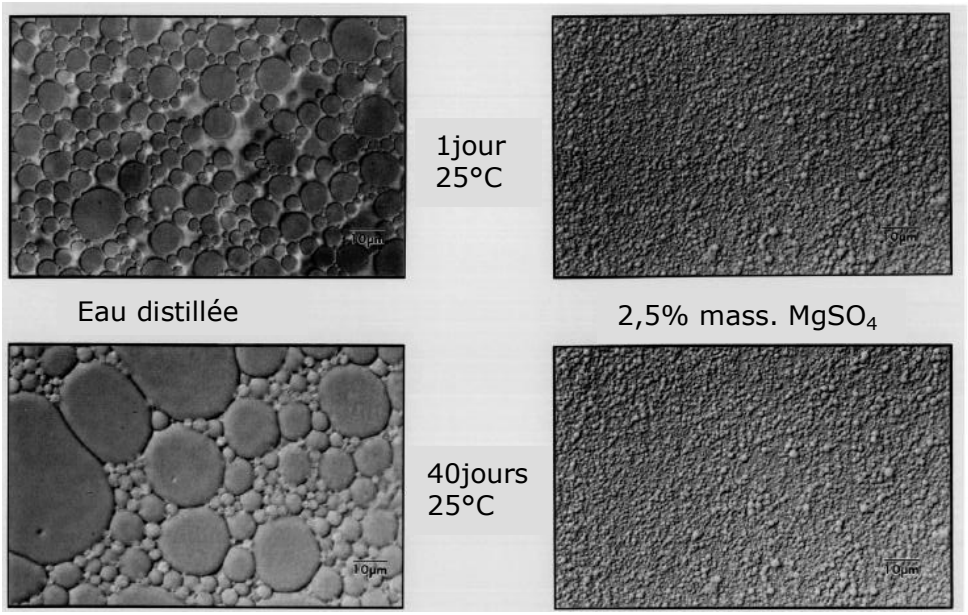


Figure 79 : Illustration de l'effet stabilisant d'un électrolyte ($MgSO_4$) dans une émulsion E/H concentrée (reproduction de Aronson *et al.*, 1993)

L'addition de sel dans la phase dispersée permet également de conserver le caractère viscoélastique des émulsions très concentrées, comme le montrent les clichés de la Figure 80 (Aronson *et al.*, 1993).

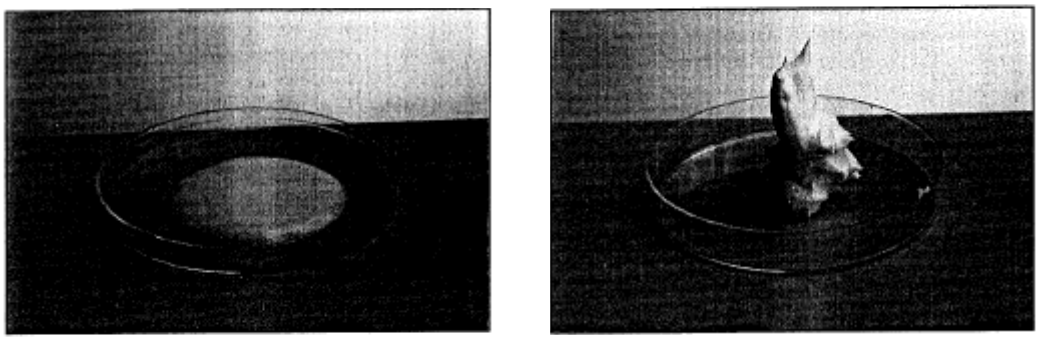


Figure 80 : Effet stabilisant du MgSO4 sur la stabilité d'une émulsion concentrée, Φ_d=91% (Reproduction de Aronson *et al.*, 1993)

Du point de vue rhéologique, les émulsions diluées se comportent comme des liquides visqueux tandis que les systèmes concentrés/très concentrés sont essentiellement élastiques (Mason, 1999) aux faibles déformations (régime linéaire). Les propriétés élastiques (G') des émulsions concentrées suivent le modèle empirique de Princen (Princen *et al.*, 1989) et sont contrôlées par la pression de Laplace des gouttes ($G' \propto \gamma/R$, où R est le rayon moyen des gouttes). L'élasticité reflète l'énergie stockée par les surfaces étirées.

Les systèmes qui seront employés dans notre étude sont les émulsions inverses (E/H) dodécane/monooléate de sorbitane/phase aqueuse, diluées à Φ_d =0,20, ou concentrées à Φ_d =0,82. Nous étudierons la libération d'un actif encapsulé dans les

gouttelettes de phase aqueuse vers une solution "réservoir" de NaCl avec laquelle l'émulsion sera mise en contact, par dialyse et/ou dépôt. La question est de savoir si l'actif peut être libéré ou non et si oui, selon quel mécanisme ?

Références bibliographiques

Asakura S., Oosawa, F. "Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules", *J. Polym. Sci.*, 1958, 33, 126, 183–192

Aronson M.P., "The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions", *Langmuir*, 1989, 5, 1, 494-501

Aronson M. P., Petko M. F., "Highly concentrated w-o emulsion influence of electrolyte on stability", *J. Coll. Int. Sci.*, 1993, 159, 1, 134-149

Barnes H.A., Hutton J.F. and Walters K., "Introduction to rheology", Ed. Elsevier (1989)

Becher P., "Encyclopaedia of emulsion technology Vol. 1", Ed. Marcel Dekker (1983)

Becher P., "Encyclopaedia of emulsion technology Vol. 4", Ed. Marcel Dekker (1996)

Bibette J., Roux, D., Nallet, F., "Depletion interactions and fluid-solid equilibrium in emulsions", Phys. Rev. Lett., 1990, 65, 19, 2470-2473

Bibette J., Roux D., Pouligny B., "Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant", *J. Phys. II France*, 1992 2, 3, 401-424

Bibette J., "Stability of thin-films in concentrated emulsions", *Langmuir*, 1992, 8, 12, 3178-3182

Davies R., Graham D. E., Vincent B., "Stability of mixtures of water/oil and brine/oil emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 1988, 126, 2, 616-621

Grace H. P., "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems", *Chem. Eng. Commun.*, 1982, 14, 3, 2252-77

Israelachvili J., "Intermolecular and surface forces", Ed. Academic Press (1991)

Jiao J., Burgess D. J., "Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions", *J. Coll. Int. Sci*., 2003, 264, 2, 509-516

Kent P., Saunders B. R., "The role of added electrolyte in stabilization of inverse emulsions", *J. Coll. Int. Sci*., 2001, 242, 437-442

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., Poulin P., "Progress in understanding emulsion metastability and surface forces", *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, 1999, 4, 223-230

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

Lissant K. J., "The geometry of High-Internal-Phase-Ratio emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 1966, 22, 462-468

Mabille C., Schmitt V., Gorria P., Leal-Calderon F., Faye V., Deminiere B., Bibette J., "Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions", *Langmuir*, 2000, 16, 2, 422-429

Mason T. G., Bibette J., Weitz D. A., "Yielding and flow of monodisperse emulsions", *J. Coll. Int. Sci.*, 1996, 179, 2, 439-448 (a)

Mason T. G., Bibette J., "Emulsification in viscoelastic media", *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 16, 3481-3484 (b)

Mason T. G., "New fundamental concepts in emulsion rheology", 1999, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.*, 4, 3, 231-238

Opawale F. O., Burgess D. J., "Interfacial properties of lipophilic surfactants on water in oil emulsion stability", *J. Coll. Int. Sci.*, 1998, 197, 142-150

Pays K., Giermanska-Kahn J., Pouligny B., Bibette J., Leal-Calderon F., "Double emulsions : how does release occur ?", *Journal of Controlled Release*, 2002, 79, 193-205

Poré J., "Émulsions, micro-émulsions, émulsions multiples", Ed. ETIG (1992)

Princen H., "Highly concentrated emulsions. I- Cylindrical systems", *J. Coll. Int. Sci.*, 1979, 71, 55-66

Princen H., Aronson M. P., Moser J. C., "Highly concentrated emulsions. II- Real systems", *J. Coll. Int. Sci.*, 1980, 75, 246-270

Princen H., "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I- Theoretical", *Langmuir*, 1986, 2, 4, 519-524

Princen H., Kiss A. D., "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. II- Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column", *Langmuir*, 1987, 3, 1, 36-41

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

Rumscheidt F., Mason S. G., "Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow", *Coll. Int. Sci.*, 1961, 16, 3, 238-261

Schmitt V., Cattelet C., Leal-Calderon F., "Coarsening of alkane-in-water emulsions stabilized by nonionic poly(oxyethylene) surfactants: The role of molecular permeation and coalescence", 2004, *Langmuir*, 20, 1, 46-52

Taylor G. I., "The formation of emulsions in definable fields of flow", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1934, 146, 858, 501-523

Webster A. J., Cates M. E., "Stabilization of emulsions by trapped species", *Langmuir*, 1998, 14, 8, 2068–2079

Webster A.J., Cates M. E., "Osmotic stabilization of concentrated emulsions and foams", *Langmuir*, 2001, 17, 3, 595-608

CHAPITRE 6

ETUDE DES MECANISMES DE LIBERATION : EMULSIONS

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) (ρ=0,989g/cm^3, M=428,61g/mol), fournisseur Sigma.

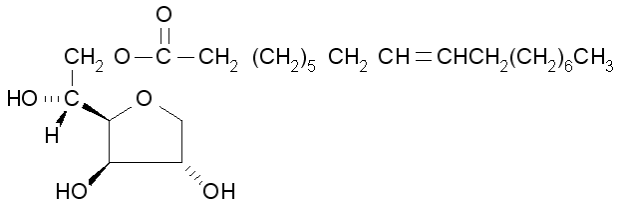


Figure 81 : Molécule de Span 80

- Dodécane, $C_{12}H_{26}$, alcane linéaire constituant la phase continue huile de l'émulsion inverse (ρ_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 : ρ_d=1,049g/cm^3.

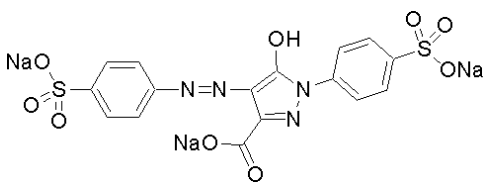


Figure 82 : Molécule de Tartrazine

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)	25		75
	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.

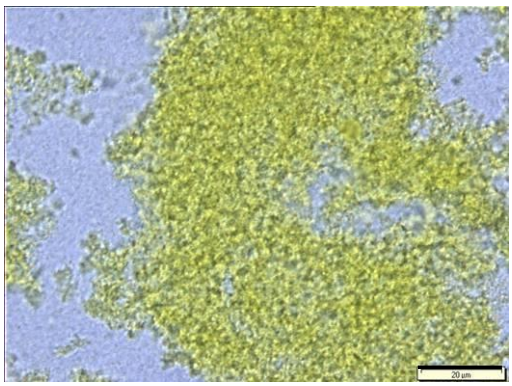


Figure 83: Exemple d'observation microscopique d'une émulsion diluée calibrée Dodécane/Span 80/phase aqueuse : 75/2,5/22,5 mass. (Échelle : 20µm)

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=150nm et r=2,5nm, 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) :

$$\Phi_d = \frac{\rho_e - \rho_c}{\rho_d - \rho_c}$$ **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.

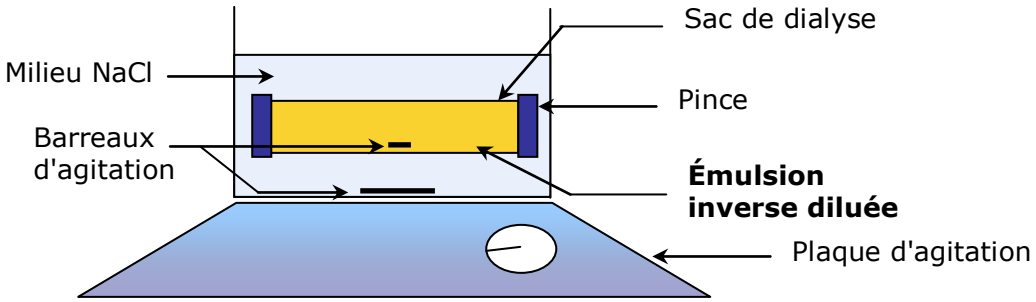


Figure 84 : Schéma de l'essai de dialyse sur émulsion diluée

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.

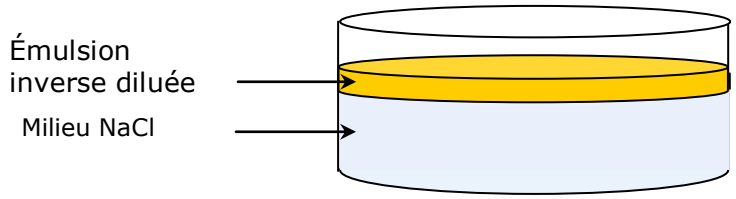


Figure 85 : Schéma de l'essai de dépôt d'émulsion diluée

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 λ=425nm, 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 9,3cm² environ. Pour tous les essais réalisés sur les émulsions concentrées, nous avons respecté ces côtes afin de pouvoir comparer les systèmes.

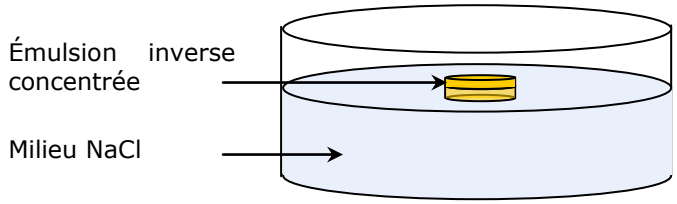


Figure 86 : Schéma de l'essai de dépôt d'émulsion concentrée

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.

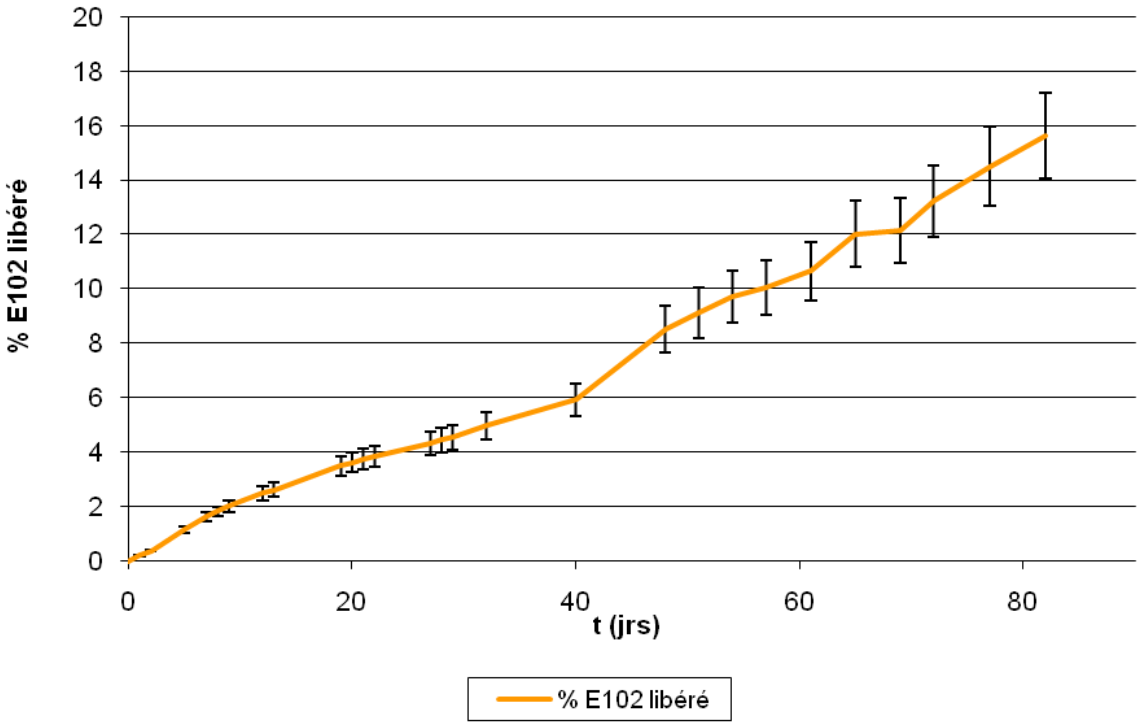


Figure 87 : Profil de libération du colorant E102 encapsulé en émulsion inverse - Dialyse de 82 jours dans NaCl 0,5M avec agitation du milieu aqueux et du sac

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.

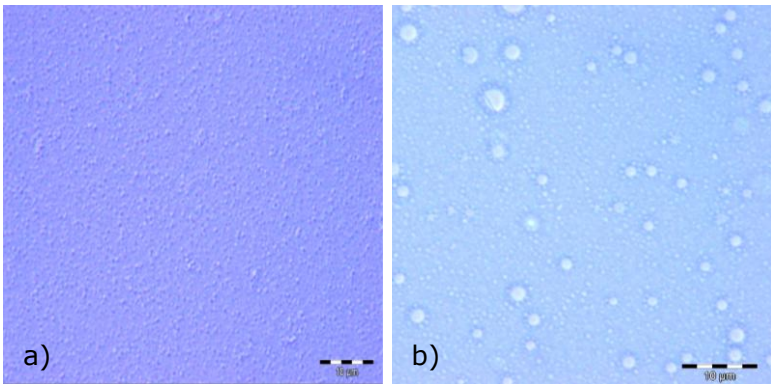


Figure 88 : Clichés de microscopie optique - a) avant dialyse ; b) après 82jours de dialyse
L'émulsion a été diluée pour être observée plus aisément.
(Barre d'échelle: 10µm)

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/cm3) / 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.

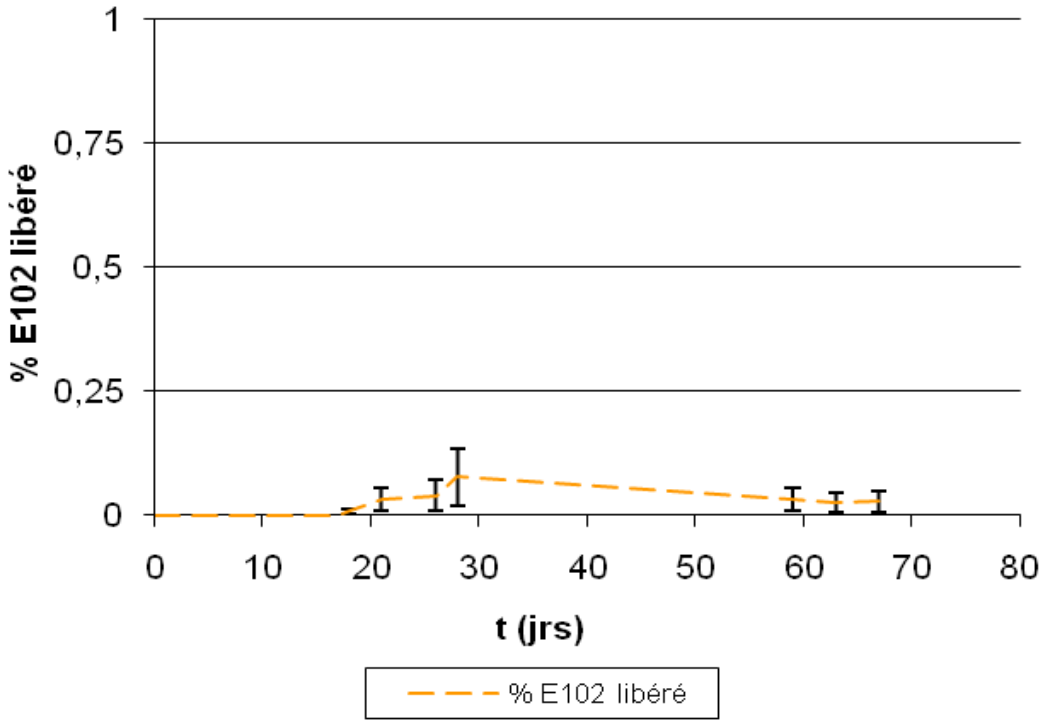


Figure 89 : Profil de libération du colorant E102 encapsulé en émulsion inverse - Dialyse de 67 jours dans NaCl 0,5M avec agitation du milieu aqueux externe seulement

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/cm3) / 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 sousnageante 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.

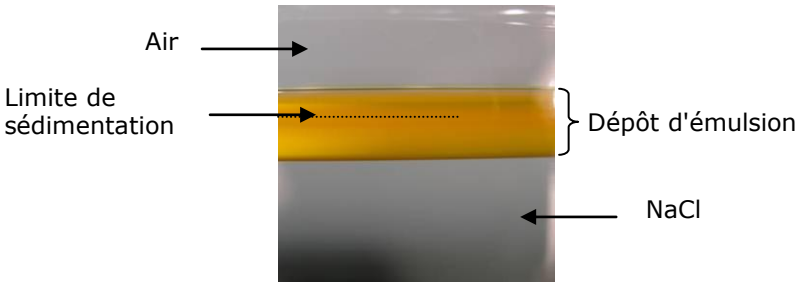


Figure 90 : Vue transversale du dépôt

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 du 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

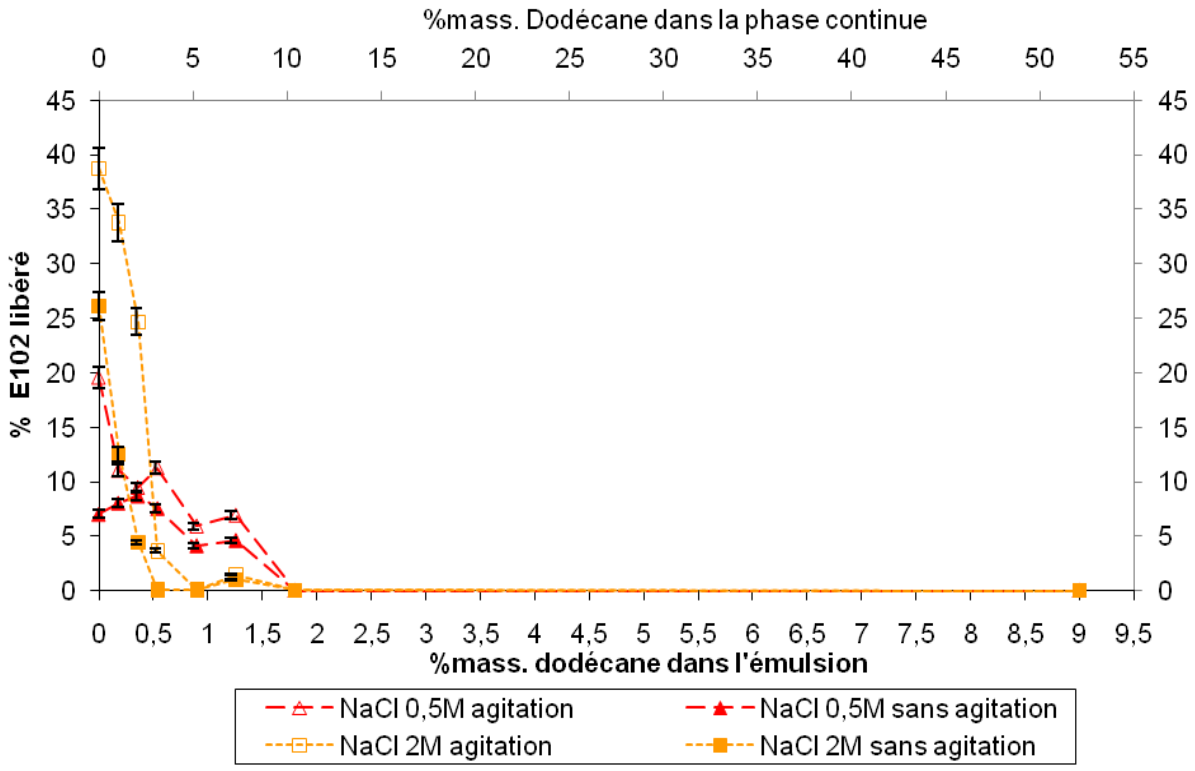


Figure 91 : Pourcentage de libération du colorant E102 en fonction du pourcentage massique de dodécane dans la phase continue des émulsions concentrées, après 48h de test

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

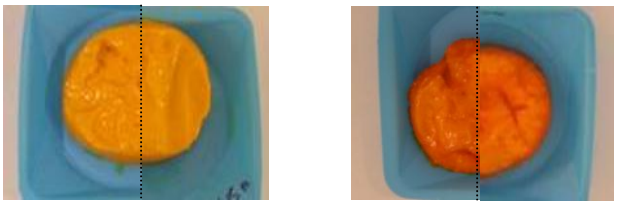
émulsions diluées, ces films sont fins et donc fragiles. La cinétique de libération est encore plus rapide lorsqu'il existe un déséquilibre osmotique entre les phases aqueuses interne (0,5M) et externe (2M). L'eau tend donc à diffuser des gouttes d'émulsion vers la phase aqueuse externe et ce transfert 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).



(a) t_0 (b) t_{48h}

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 décroit 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.



(a) NaCl 0,5M (b) NaCl 2M

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 solvatation) 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 PEl 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 (Ca^{2+} 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 démonter par la mise en présence de précipités de $CaSO_4$, $BaSO_4$ 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 (vieillissement) 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.

Des essais d'injection en milieu poreux modèle puis réel, seraient intéressants, du point de vue de l'adsorption/désorption/libération de l'actif. En vue de la transposition aux cas réels, le remplacement de la molécule de colorant par l'actif anti-dépôt devra être envisagé. De la même manière, la mise en présence de l'émulsion "active" avec un milieu poreux affecté par les dépôts pourrait être réalisée afin de démontrer l'efficacité des formulations vis-à-vis du traitement et de la prévention.

Enfin, nous avons montré la faisabilité d'émulsions inverses dont la phase dispersée contient des particules de PECs à base de PSS et de PAH. Les études restent à ce stade très préliminaires et des artéfacts ont été identifiés (formation d'acides gras par hydrolyse du Span 80 qui interagissent avec les PECs). La structure des PECs formés ainsi que leur sensibilité au pH et à la salinité restent à évaluer. En raison de la simplicité et de la versatilité dans la méthode de préparation, ces systèmes pourraient présenter de réelles perspectives en termes d'application

CHAPITRE 8

ANNEXES

8 Annexes

8.1 Annexe 1 – Masse moléculaire des PAH_{70k} et PSS_{70k}

Détermination de la masse moléculaire du PAH_{70k} par Chromatographie d'Exclusion Stérique à pH10 et 5,5
(Laboratoire des systèmes colloïdaux, Université de Rouen)

Légende à appliquer dans les graphes suivants :

——— Signal du détecteur QELS
- - - - - - - Signal du détecteur Indice de Réfraction
..... Distribution des masses molaires M_n

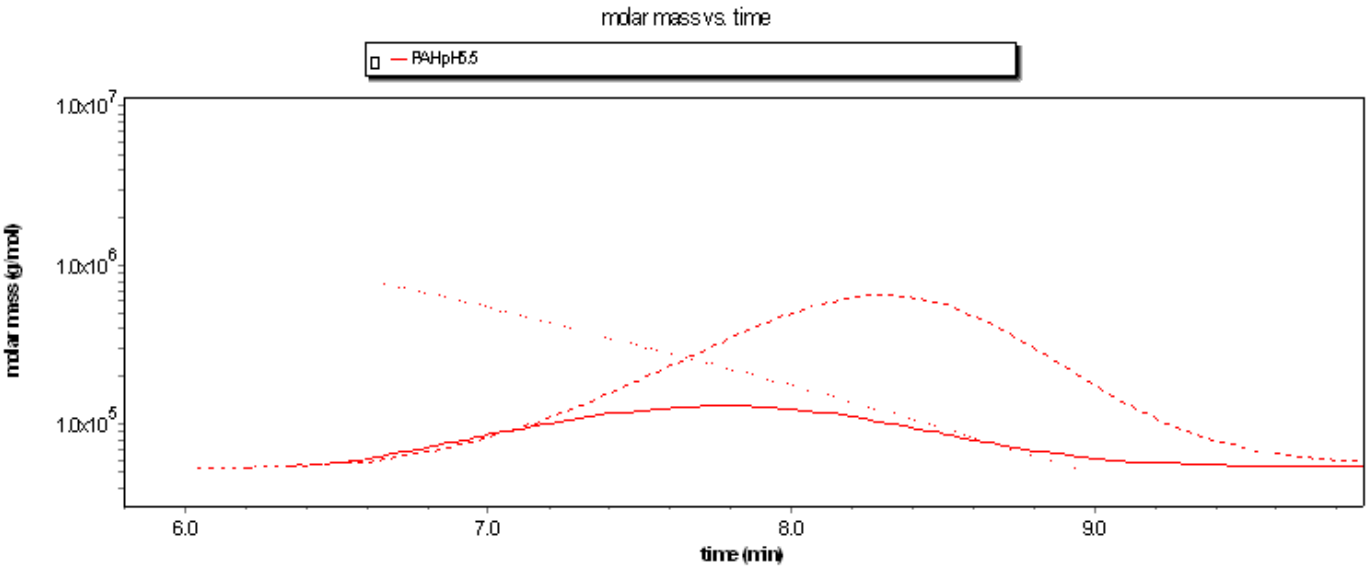
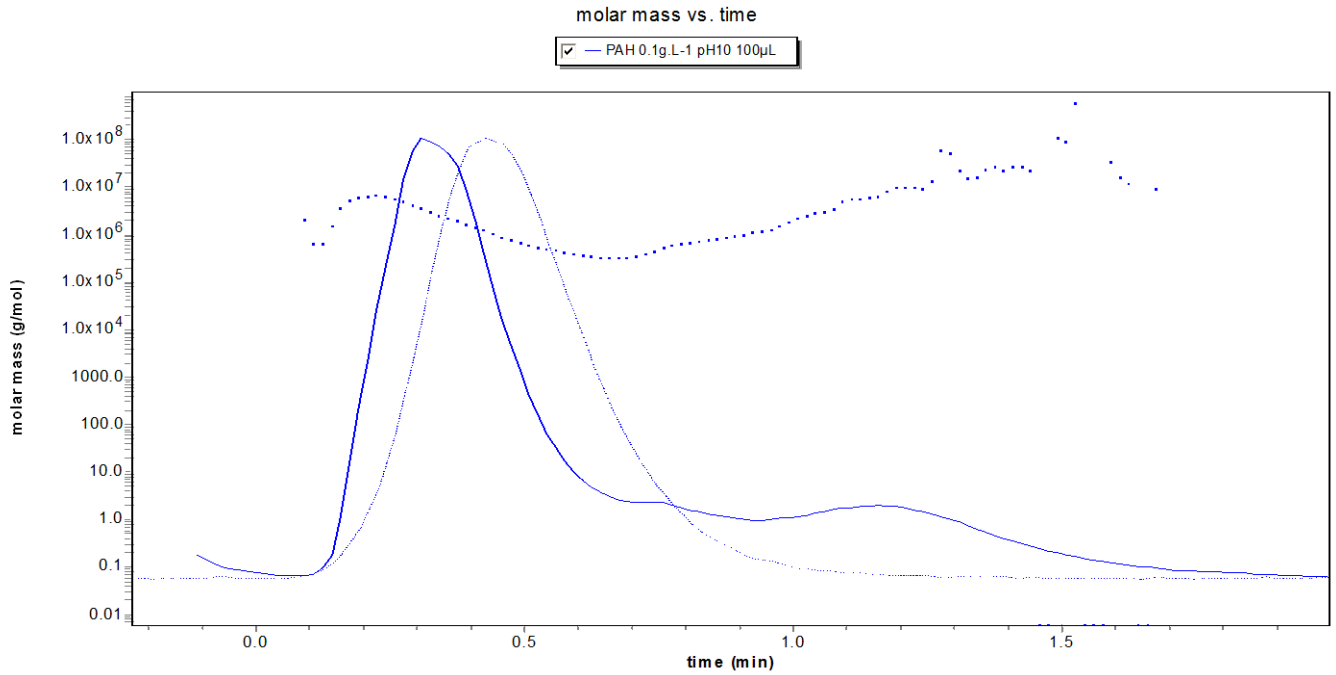


Figure 94 : SEC du PAH_{70k} à 0,1g/L à pH5,5 dans NaCl 0,1M



Remarque : à pH10, le PAH est très faiblement ionisé (degré d'ionisation proche de 0,35), les chaînes sont donc moins étirées et il y a moins de répulsions électrostatiques entre elles. Elles

peuvent donc présenter un certain état d'agrégation qui est à l'origine de ce résultat (Masse molaire supérieure au million de g/mol).

Détermination de la masse moléculaire du PSS_{70k} par Chromatographie d'Exclusion Stérique à pH10
(Laboratoire des systèmes colloïdaux, Université de Rouen)

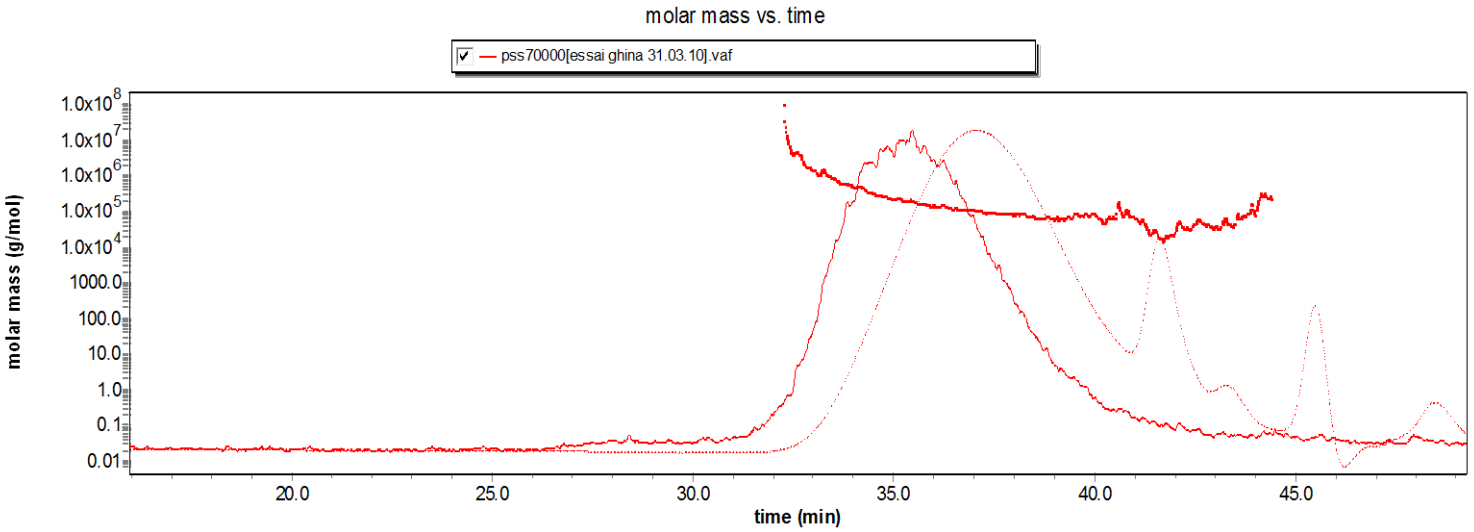


Figure 96 : SEC du PSS_{70k} à 3g/L à pH10 dans NaCl 0,1M

8.2 Annexe 2 – Masse moléculaire du PS_{5k}

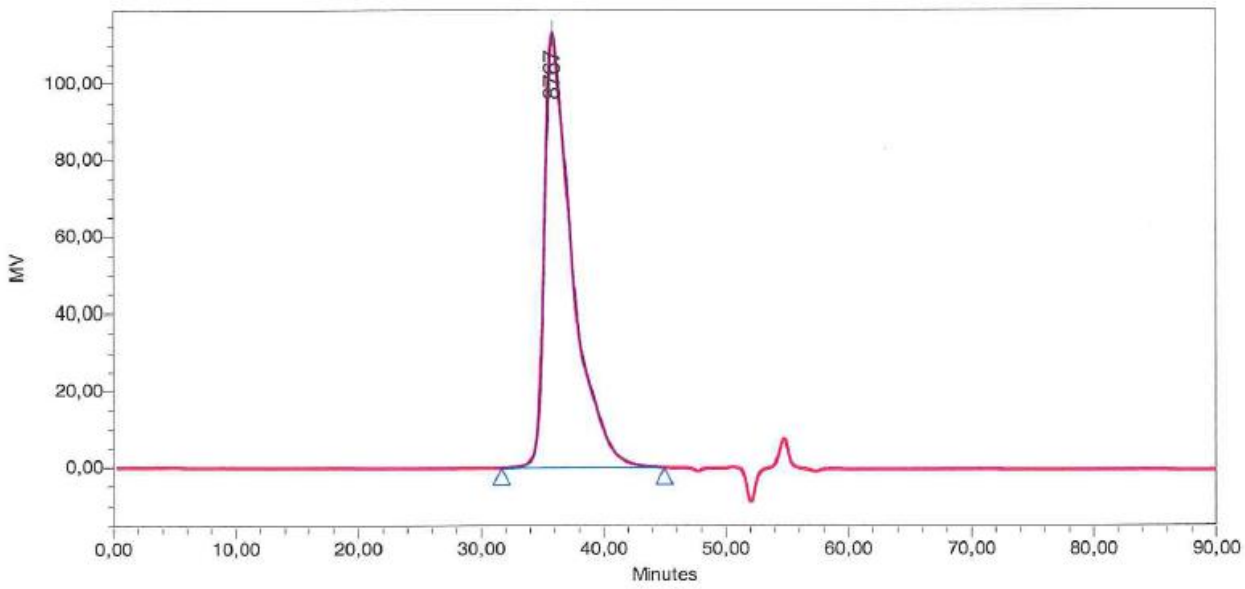
Détermination de la masse moléculaire de Poly(styrène) 5000g/mol par Chromatographie d'Exclusion Stérique
(avant sulfonation)

Project Name	GPC	Report Method Name	Report GPC PG
User Name	System	Current Date	26/03/09
Software Version	3.05.01		

Sample Information

SampleName	BB5_025	Sample Type	Broad Unknown
Vial	8	Date Acquired	25/03/09 21:54:12
Injection	1	Acq Method Set	Method Set GPC
Injection Volume	150,00 ul	Processing Method	GPC 2009 03 26
Channel	410	Date Processed	26/03/09 11:17:22
Run Time	90,0 Minutes		

Auto-Scaled Chromatogram



GPC Results

	Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	K	alpha
1		5245	6919		8767	8332	9819	1,32		

8.3 Annexe 3 – Taux de sulfonation des PSS

Analyse structurale par RMN du ^{13}C et calcul du taux de sulfonation

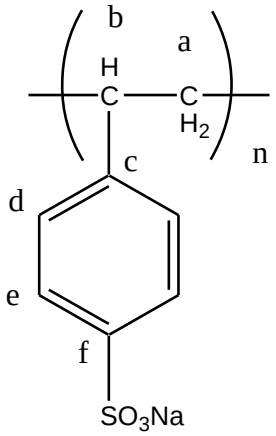
Référence et nature des échantillons

Poudres de polymère PSS aldrich et IFP

Conditions opératoires

Les échantillons ont été analysés par RMN du carbone ^{13}C. Le solvant utilisé est le $CDCl_3$

Résultats

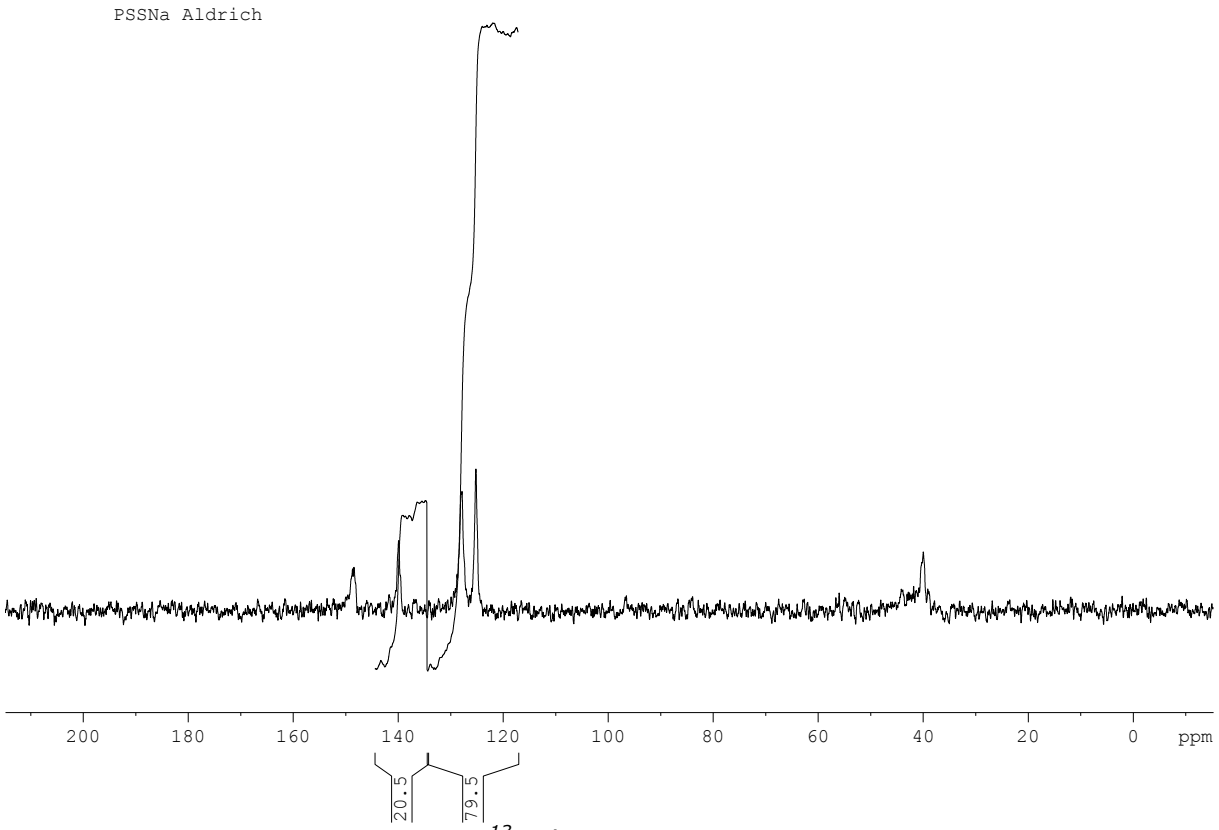


Échantillon PSSNa Aldrich Spectre ^{13}C

Sur le spectre 13C direct, on observe:

- à 40 ppm un signal correspondant aux carbones a et b
- à 125,1 ppm et 127,8 ppm 2 signaux correspondant aux carbones d et e
- à 139,9 ppm un signal correspondant aux carbones f
- à 148,4 ppm un signal correspondant aux carbones c

Ces attributions sont données d'après la publication de H.Okamura, Y.Takatori, M. Tsunooka, M.Shirai, Polymer 43 (2002) 3155-3162.



Spectre ^{13}C direct

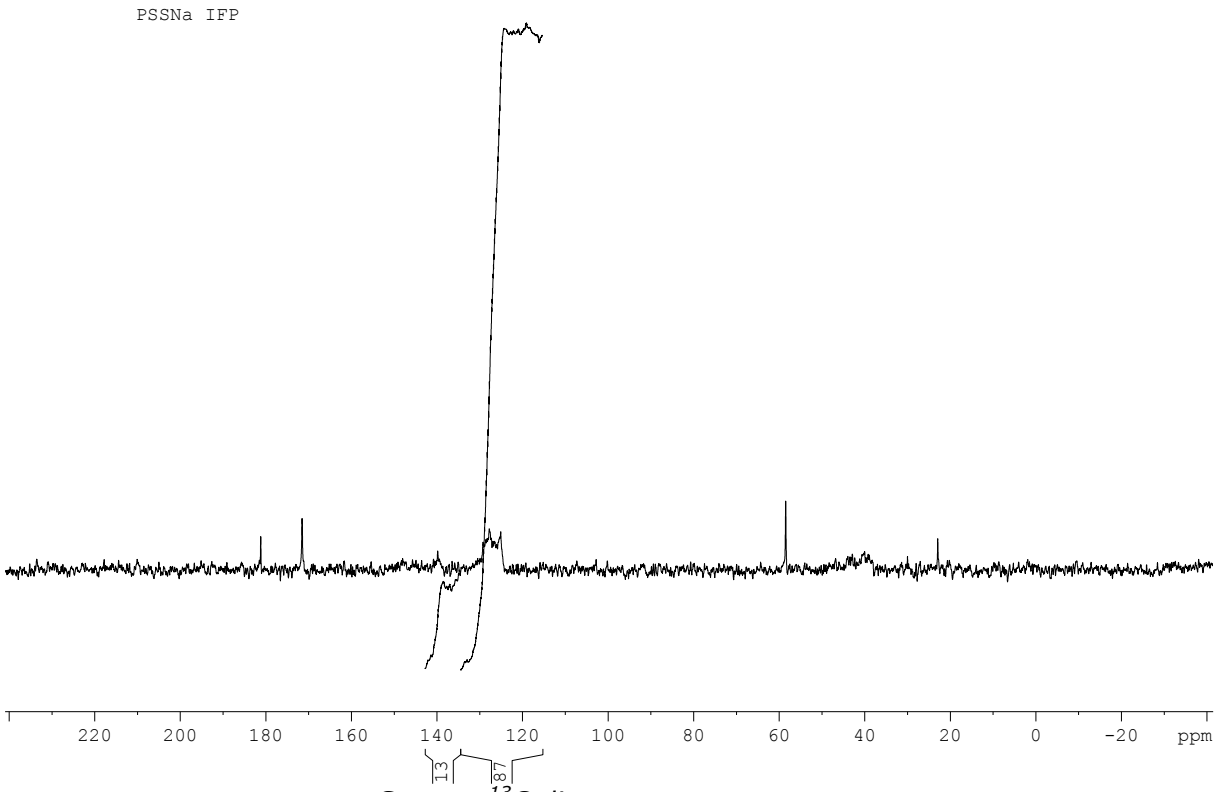
Échantillon PSSNa IFP Spectre ^{13}C

Sur le spectre 13C direct, on observe:

- à 40 ppm un signal correspondant aux carbones a et b
- à 125.1 ppm et 127.8 ppm 2 signaux correspondant aux carbones d et e
- à 139.9 ppm un signal correspondant aux carbones f
- à 148.4 ppm un signal correspondant aux carbones c

Ces attributions sont données d'après la publication de H.Okamura, Y.Takatori, M. Tsunooka, M.Shirai, polymer 43 (2002) 3155-3162.

D'autres signaux sont présents à 180 ppm, 171 ppm, 58,4 ppm et 22,6 ppm. Il est possible que ces signaux soient dus à l'anhydride acétique et/ou au dichlorométhane



Spectre ^{13}C direct

Calcul du taux de sulfonation des échantillons PSSNa Aldrich et IFP

Le taux de sulfonation de l'échantillon est calculé d'après la formule suivante:

$$\text{Taux de sulfonation} = \frac{\text{Aire pic 139.9 ppm}}{\text{Aire pic 139.9 ppm} + \frac{\text{Aire massif 125.8 et 127.8ppm}}{4}}$$

Le tableau ci dessous regroupe les valeurs des intégrales ainsi que le taux de sulfonation pour les échantillons de PSSNa.

Nature de l'échantillon	**% pic à 139.9 ppm**	**% massif**	**taux de sulfonation**
PSSNa Aldrich	20,5	79,5	**51%**
PSSNa IFP	13	87	**37%**

8.4 Annexe 4 – Droites étalon des polyélectrolytes

Étude de la viscosité des solutions de PAH_{70k} en fonction du ratio C_{PSS}/C_{PAH}

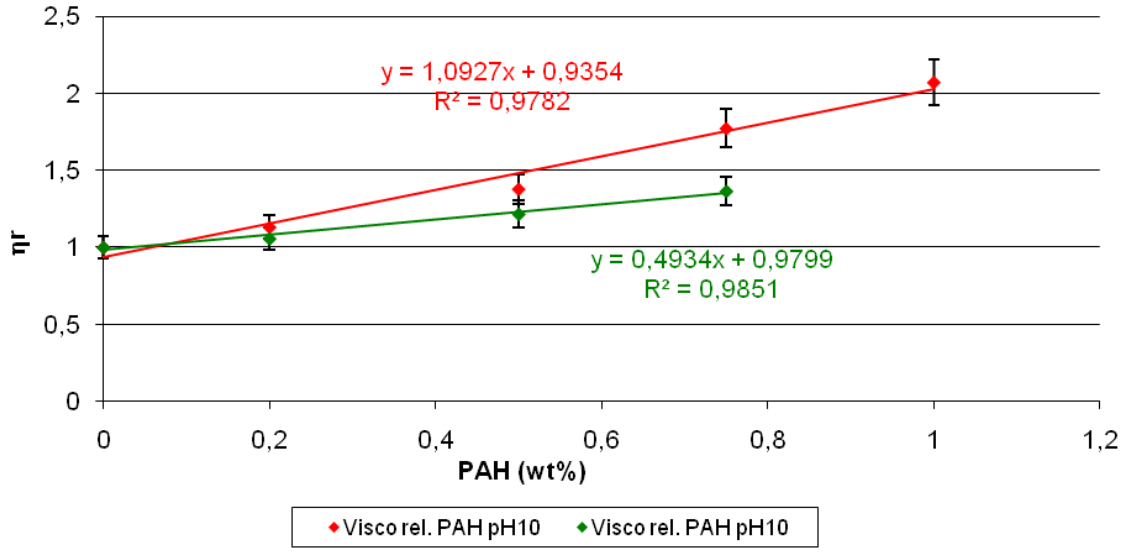


Figure 97 : Droites étalon de la viscosité du PAH_{70k} dans NaCl 0,1M à pH5,5 et pH10

Étude de la viscosité des solutions de PAH_{70k} en fonction de la salinité du milieu

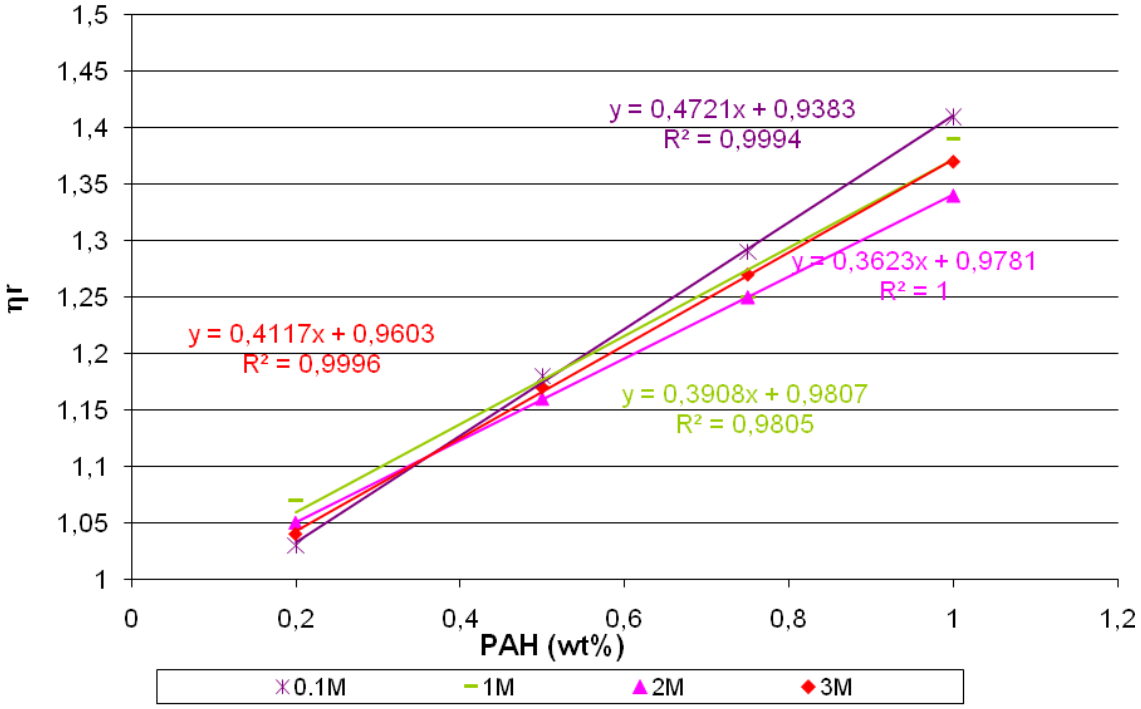


Figure 98 : Droites étalon de la viscosité du PAH_{70k} à différentes forces ioniques, à pH10

Étude de l'absorbance des solutions de PSS_{70k} dans NaCl 0,1M, pH10

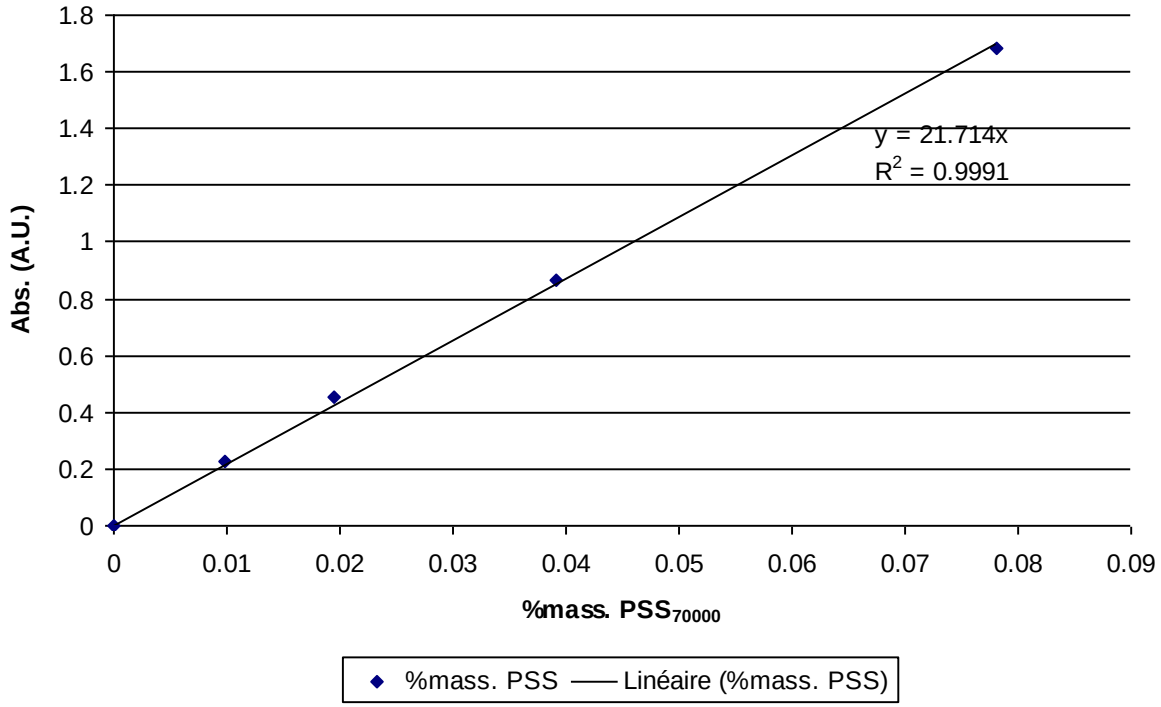


Figure 99 : Droite étalon du PSS_{70k} dans NaCl 0,1M à pH10 (lecture à λ=256nm)

8.5 Annexe 5 – Spectre d'absorption PSS-PAH

Comparaison des spectres d'absorption du PSS_{70k} et du PAH_{70k}

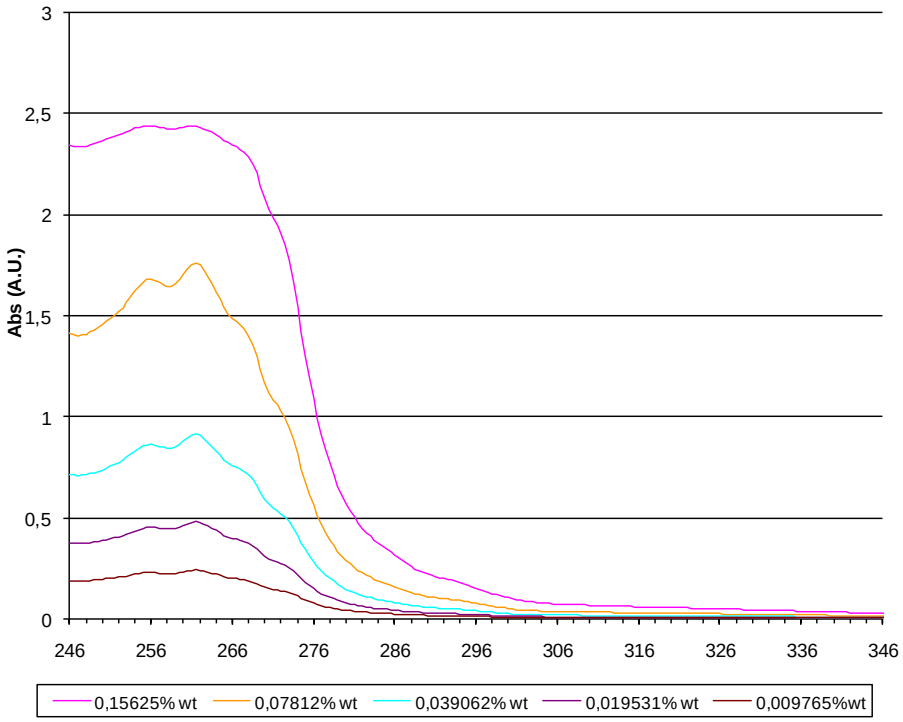


Figure 100 : Spectres d'absorption du PSS_{70k}

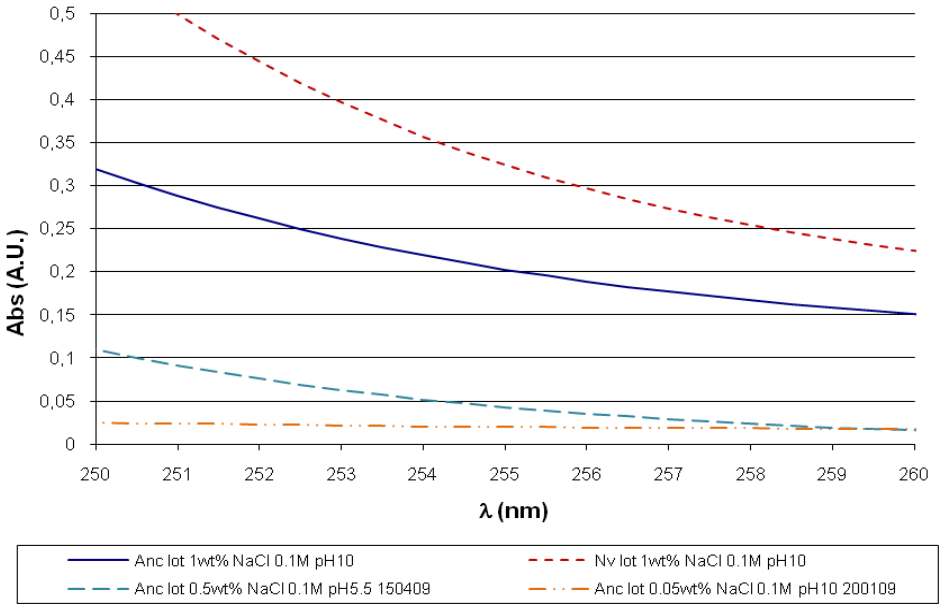


Figure 101 : Spectre d'absorption de différents lots de PAH_{70k}, zoom sur la zone de λ comprises entre 250 et 260nm

8.6 Annexe 6 – Transition régime dilué/demi-dilué des polyélectrolytes

Détermination de la concentration critique d'enchevêtrement des chaînes de polymère en solution, c^*.

$$c^* \approx \frac{M_w}{N_A \frac{4}{3}\pi R_g^{\,3}} \propto M_w^{\,-4/5} \qquad \textit{(Nghe, 2009)}$$

Application à nos polyélectrolytes

PSS_{70k}
Concentration massique maximale : 0,306% mass. ~ 3,07g/L=4,38.10^{-5}mol/L
$c^*_{PSS_{70k}}$ =70000$^{-4/5}$=1,33.10^{-4}mol/g et ρ=1432,4g/L (mesuré en solution au densimètre et extrapolation à 100% de poudre) d'où $c^*_{PSS_{70k}}$ =0,1905mol/L
Nous nous trouvons donc en régime dilué pour ce polyélectrolyte.

PSS_{5k}
Concentration massique maximale : 0,306% mass. ~ 3,07g/L=6,14.10^{-4}mol/L
$c^*_{PSS_{5k}}$ =5000$^{-4/5}$=1,1.10^{-3}mol/L et ρ=1400g/L (hypothèse, non mesuré) d'où $c^*_{PSS_{5k}}$ =1,1mol/L
Nous nous trouvons donc en régime dilué pour ce polyélectrolyte.

PAH_{70k}
Concentration massique maximale : 1% mass. ~ 10,10g/L=1,44.10^{-4}mol/L
$c^*_{PAH_{70k}}$ =70000$^{-4/5}$=1,33.10^{-4}mol/L et ρ=1328,8g/L (mesuré en solution au densimètre et extrapolation à 100% de poudre) d'où $c^*_{PAH_{70k}}$ =0,1839mol/L
Nous nous trouvons donc en régime dilué pour ce polyélectrolyte.

Nghe P., "Ecoulement de fluides complexes en géométries microfluidiques", Thèse UPMC, 2009, 180p.