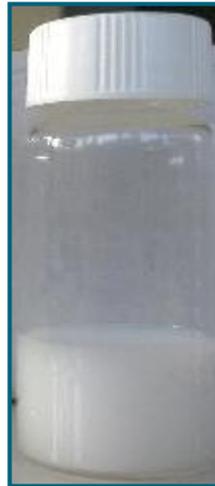


# Rhéologie interfaciale

1 mL of nanoemulsion,  
oil ratio 10 %,  $d = 150 \text{ nm}$   
Total interfacial area =  $4 \text{ m}^2$



**Emulsion**

**Influence of interfacial rheology on :**  
emulsion stability  
emulsion viscosity  
drug release

## **Plan :**

I. Origine de l'élasticité interfaciale

II. Différence entre cisaillement et dilatation

III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

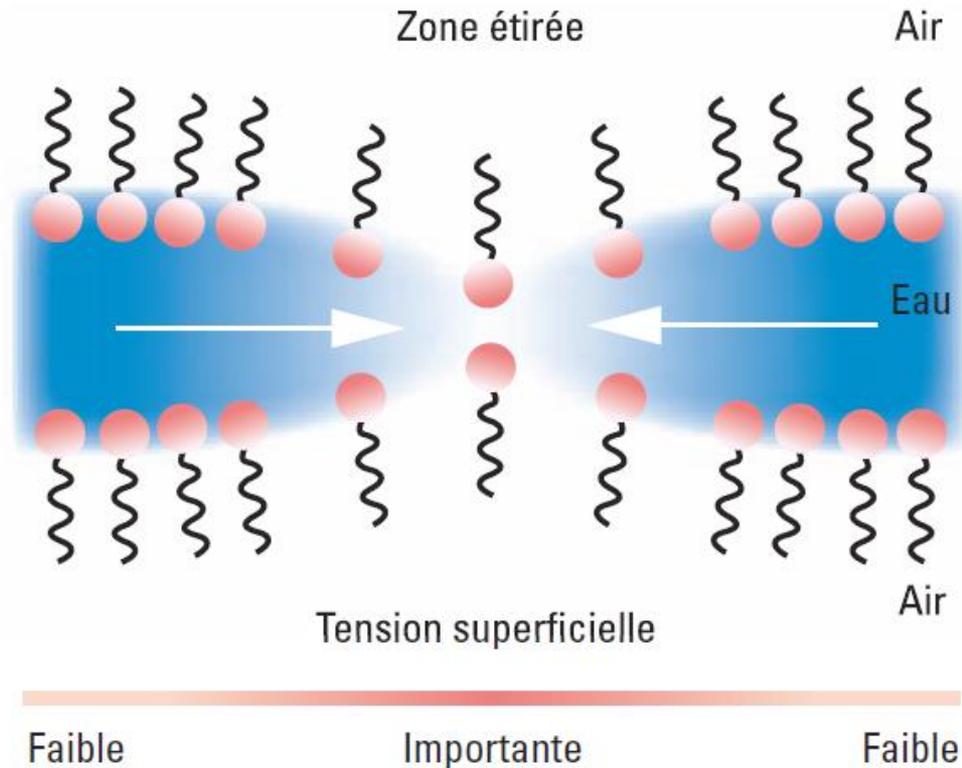
- 1) Aiguille oscillante
- 2) Bicône
- 3) Anneau de Du Noüy
- 4) Anneau à double paroi

IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : goutte pendante oscillatoire

- 1) Principe
- 2) Applications

# I. Origine de l'élasticité interfaciale

## Pour de petits tensioactifs



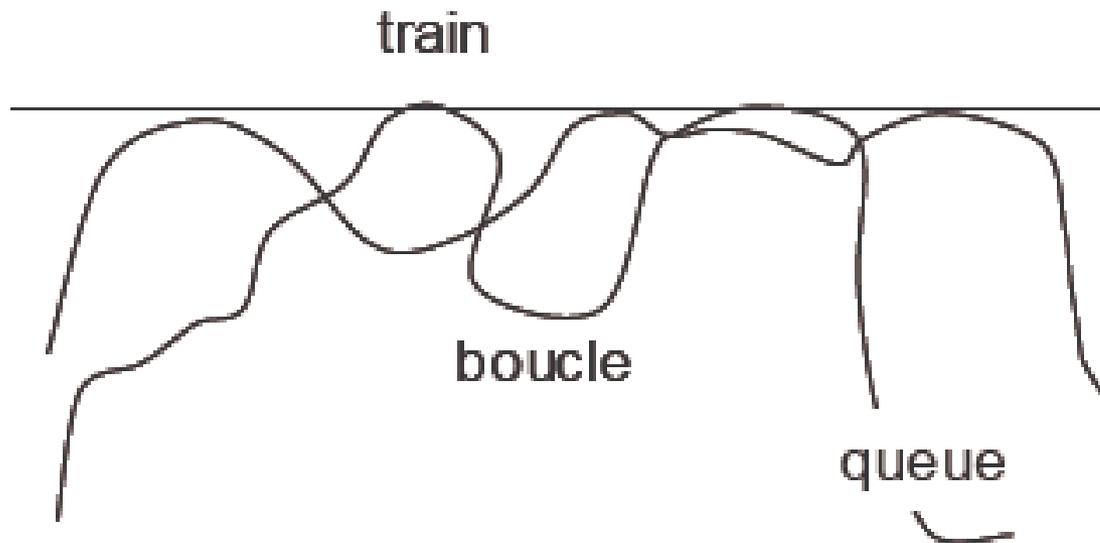
Localement, là où il y a dilatation de l'interface : concentration en TA diminue, donc  $\gamma$  augmente.

→ effet Gibbs-Marangoni : transfert de matière des zones de basses  $\gamma$  vers des zones de  $\gamma$  élevées

→ Stabilisation de l'interface

# I. Origine de l'élasticité interfaciale

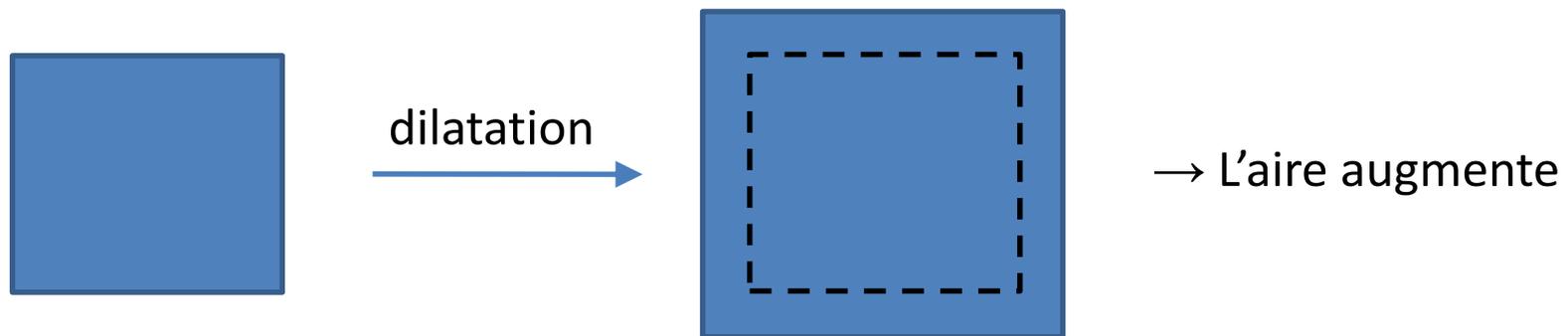
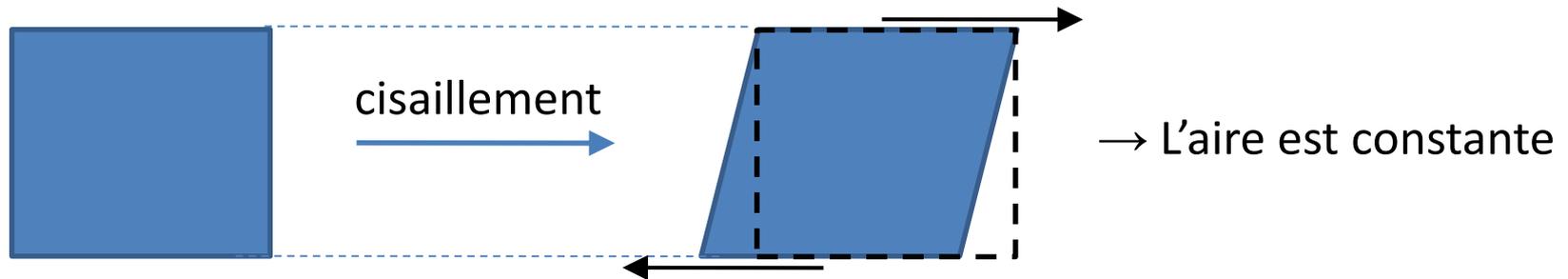
## Pour des tensioactifs macromoléculaires



Formation d'un réseau viscoélastique des macromolécules à l'interface

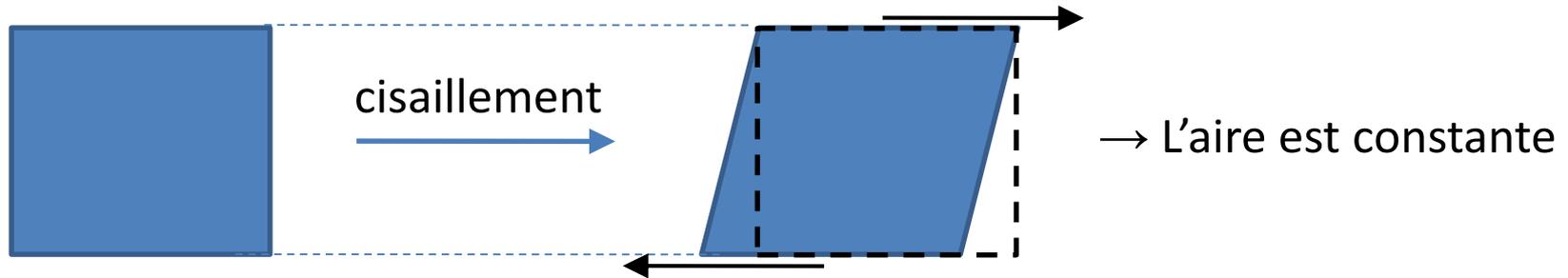
## II. Différence entre cisaillement et dilatation

Deux manières de déformer une interface :  
par cisaillement ou par dilatation



# Rhéologie interfaciale de cisaillement

## Grandeurs rhéologiques



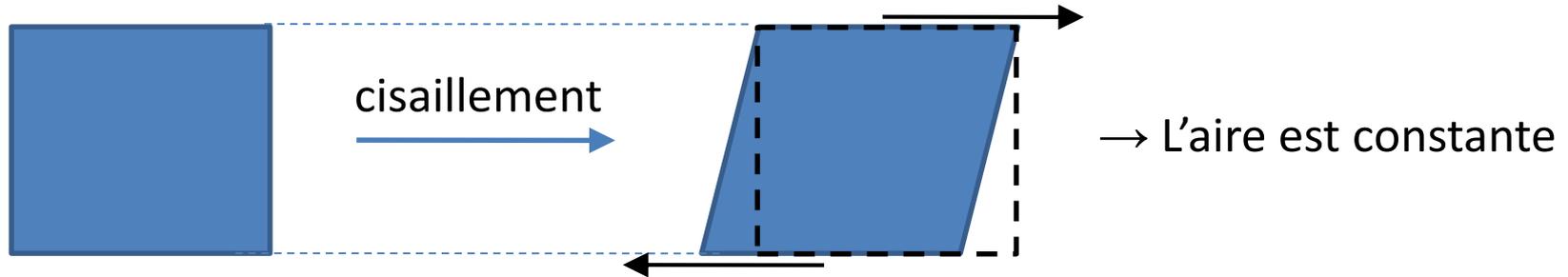
$$\tau_i = \eta_i \dot{\gamma}_i$$

$\tau_i$  contrainte interfaciale (N/m = Pa.m)

$\eta_i$  viscosité interfaciale (Pa.s.m)

$\dot{\gamma}_i$  taux de cisaillement interfacial (1/s)

## Grandeurs rhéologiques



$$\tau_i^* = G_i^* \gamma_i^*$$

$\tau_i^*$  contrainte interfaciale (N/m = Pa.m)

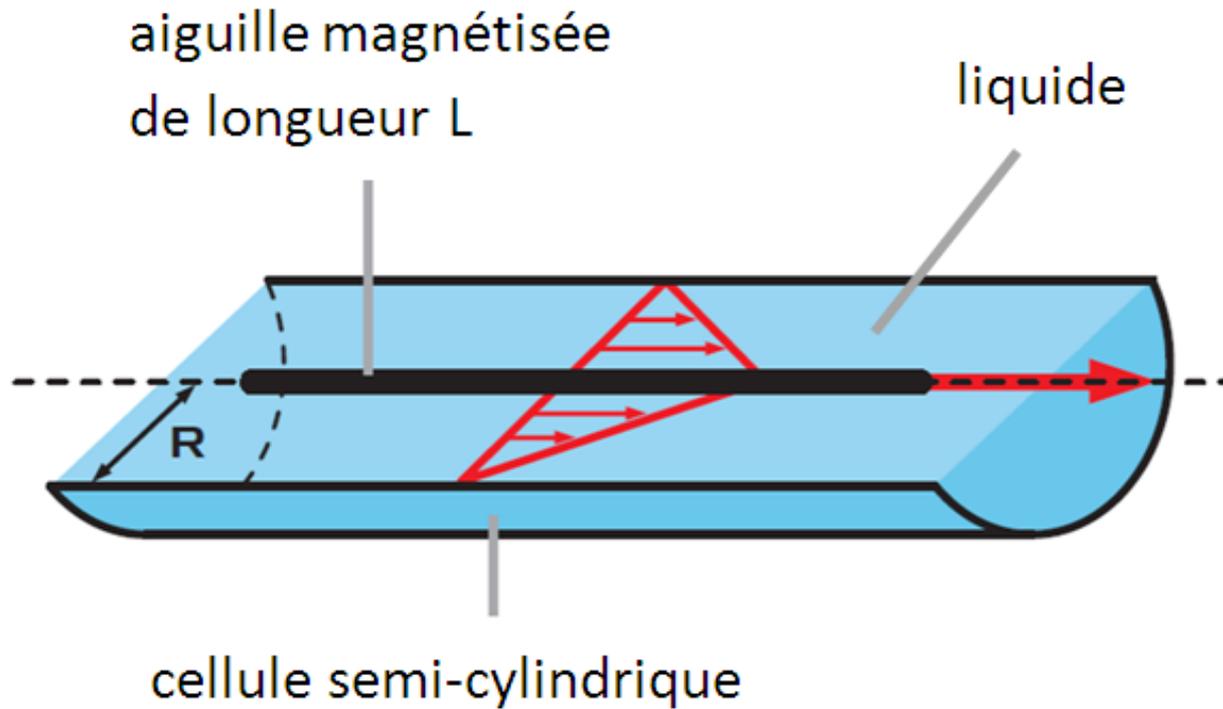
$G_i^*$  module complexe interfacial (N/m = Pa.m)

$\gamma_i^*$  déformation interfaciale (sans unité)

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} G_i' \text{ module élastique interfacial (N/m = Pa.m)} \\ G_i'' \text{ module visqueux interfacial (N/m = Pa.m)} \end{array} \right.$$

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

#### Dispositif de l'aiguille oscillante (schéma)



### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

#### Critère de Boussinesq pour le cisaillement

$$Bo = \frac{\eta_i}{\eta_{v1} + \eta_{v2}} \frac{P_c}{A_c}$$

$\eta_i$  viscosité interfaciale (ou de surface) (unité : Pa.s.m)

$\eta_{v1}$  et  $\eta_{v2}$  viscosités des phases volumiques (unité : Pa.s)

$P_c$  périmètre de contact entre le mobile à l'interface et les phases volumiques  
(unité : m)

$A_c$  aire de contact entre le mobile à l'interface et les phases volumiques  
(unité : m<sup>2</sup>)

---

$Bo \gg 1$  : écoulement interfacial prépondérant

→ écoulement dans la phase volumique négligeable

$Bo \ll 1$  : écoulement dans la phase volumique non négligeable

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

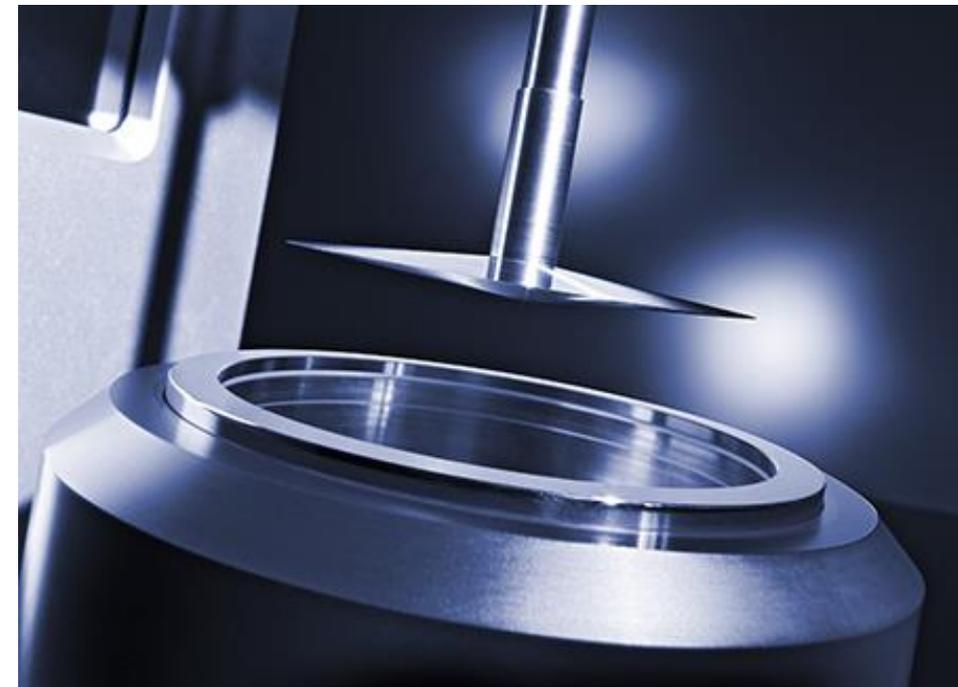
Nombre de Boussinesq pour une aiguille oscillante

$$Bo \propto \frac{\eta_i}{\eta_v} \frac{1}{a}$$

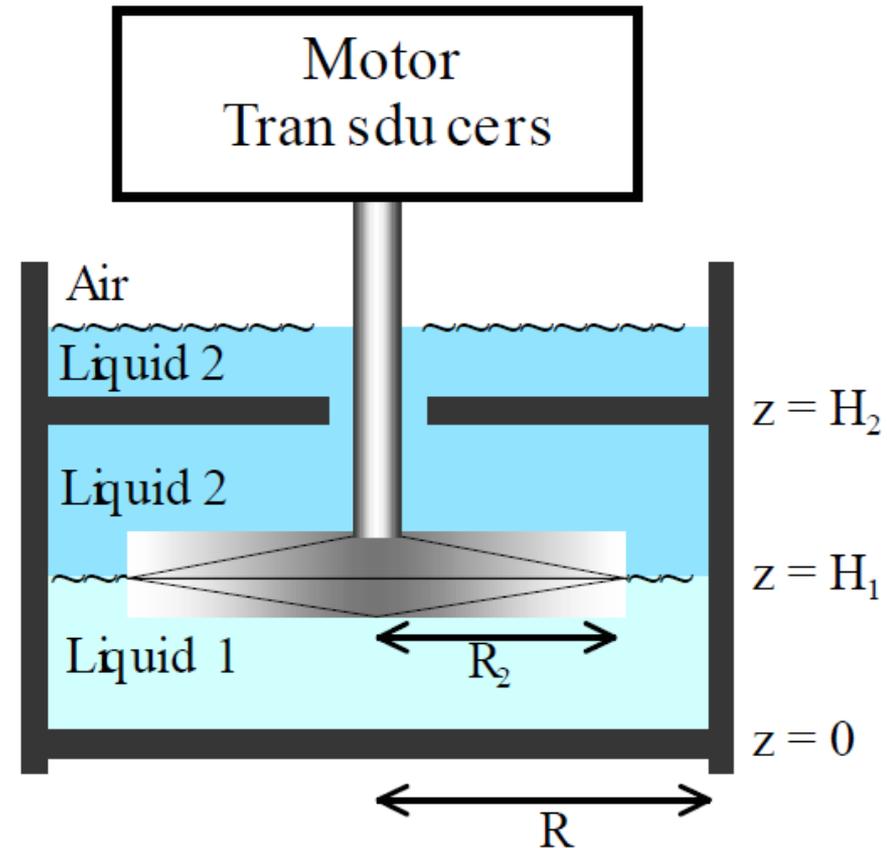
$a$  : épaisseur de l'aiguille

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

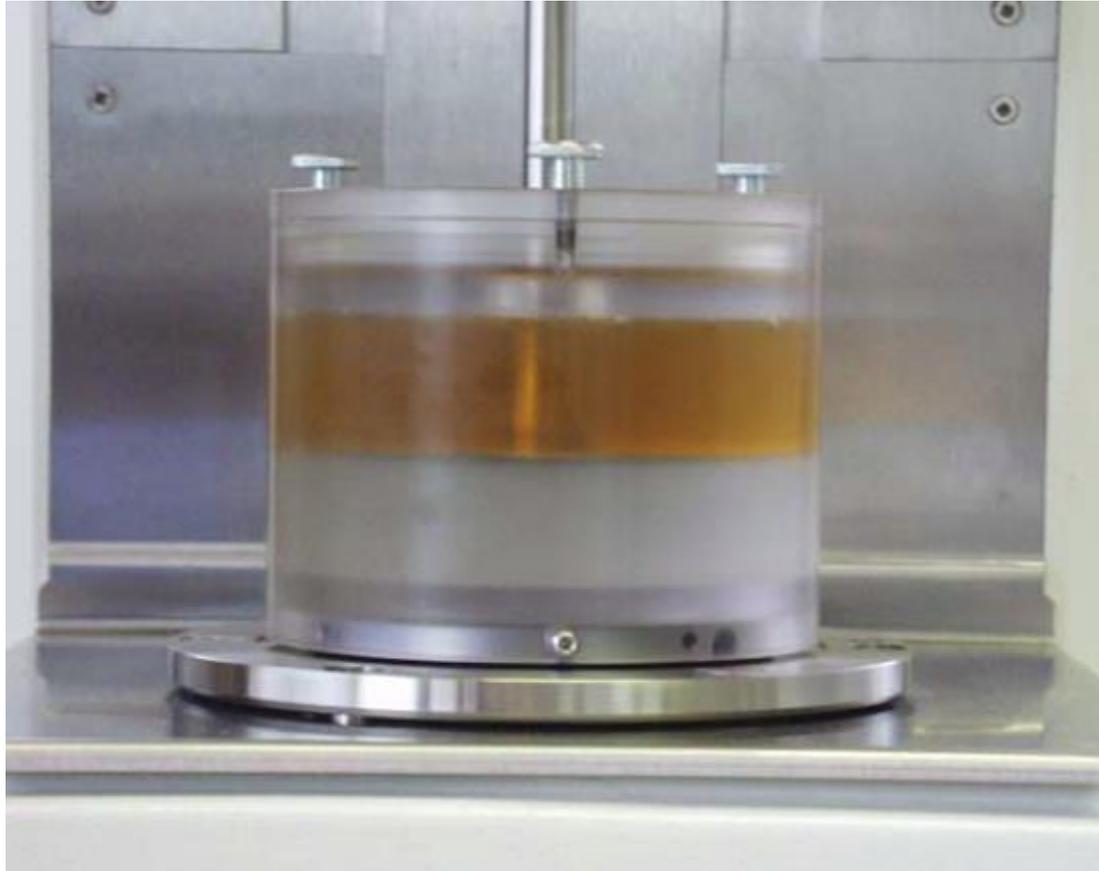
#### Dispositif du bicône (schéma)



*Anton Paar, TA Instruments*



### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement



**Dispositif du bicône (photo)**

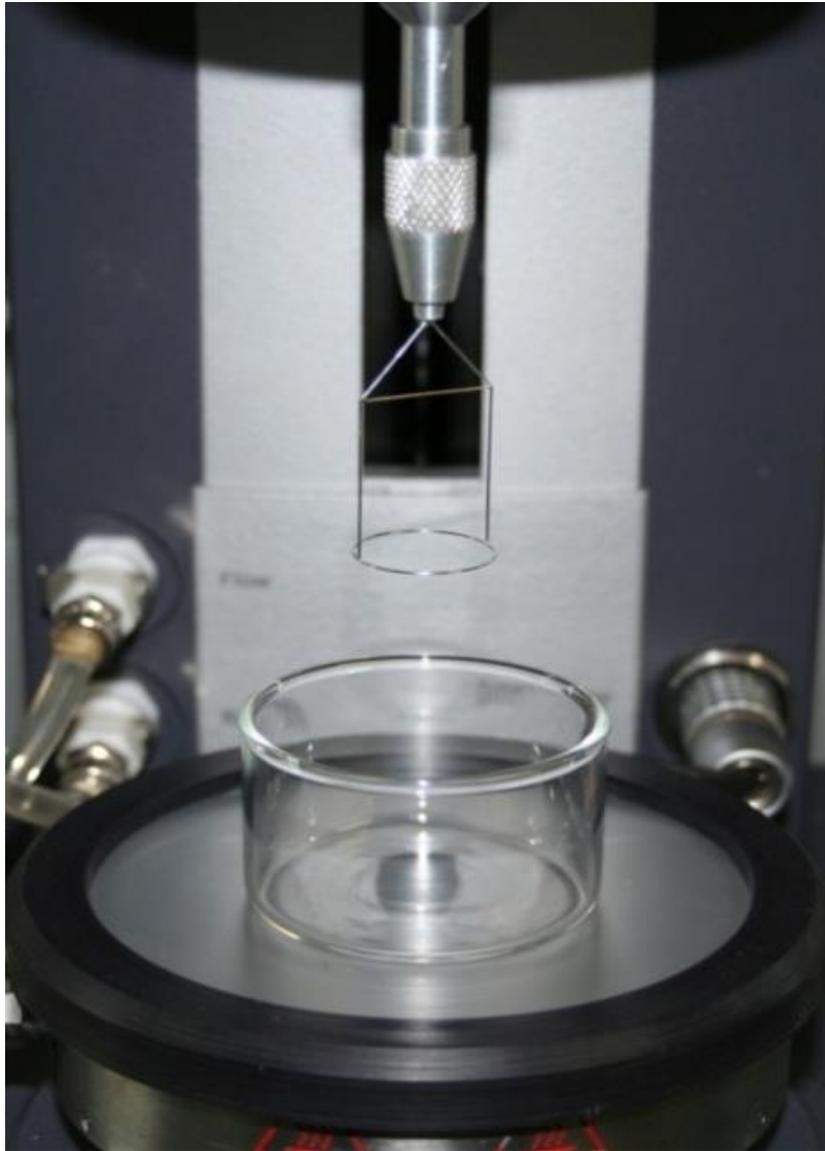
### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

Nombre de Boussinesq pour un bicône

$$Bo \propto \frac{\eta_i}{\eta_v} \frac{1}{R}$$

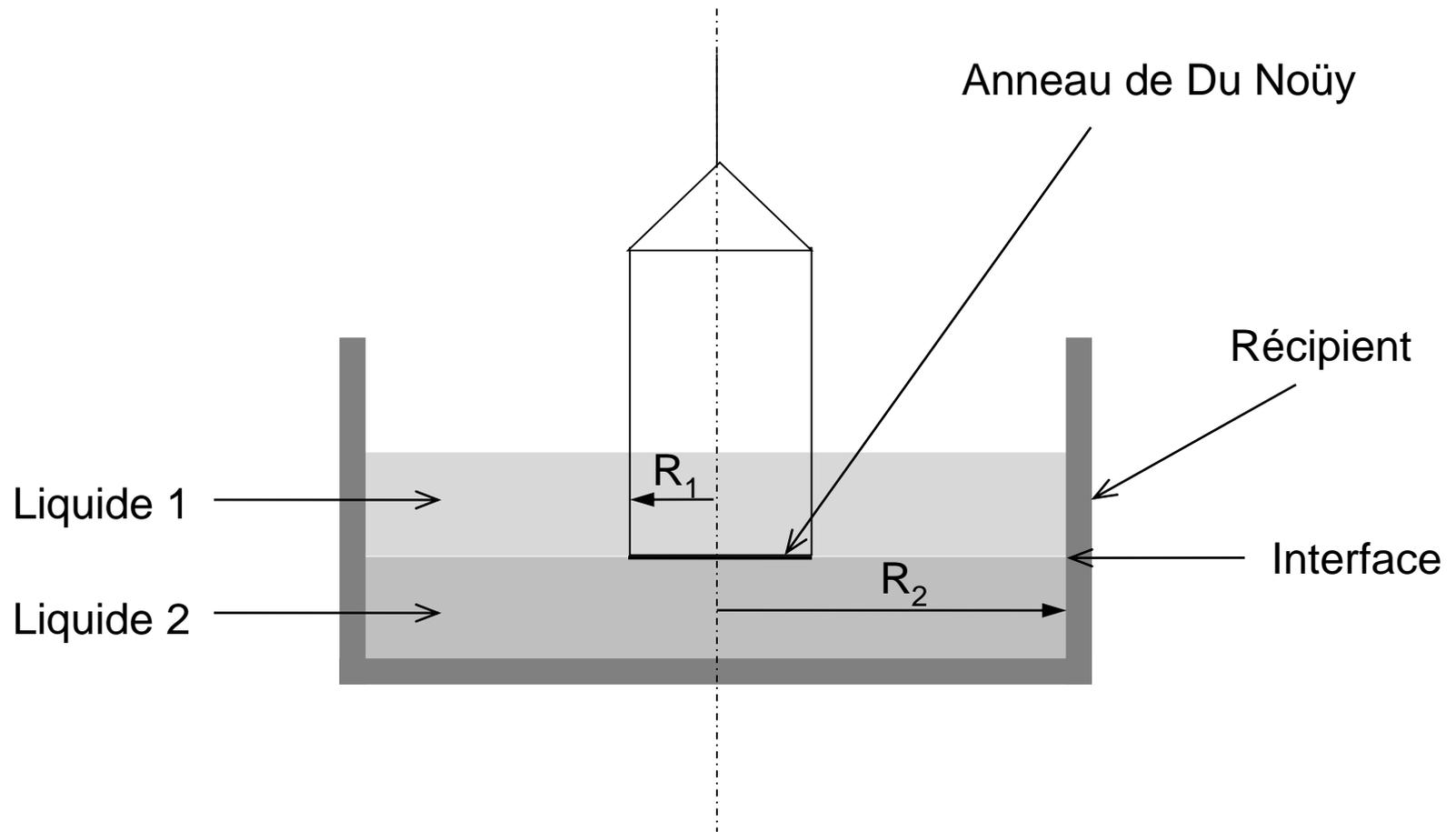
$R$  : rayon du bicône

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement



Dispositif de l'anneau de Du Noüy (photo)

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement



**Dispositif de l'anneau de Du Noüy (schéma)**

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

Nombre de Boussinesq pour un anneau de Du Noüy

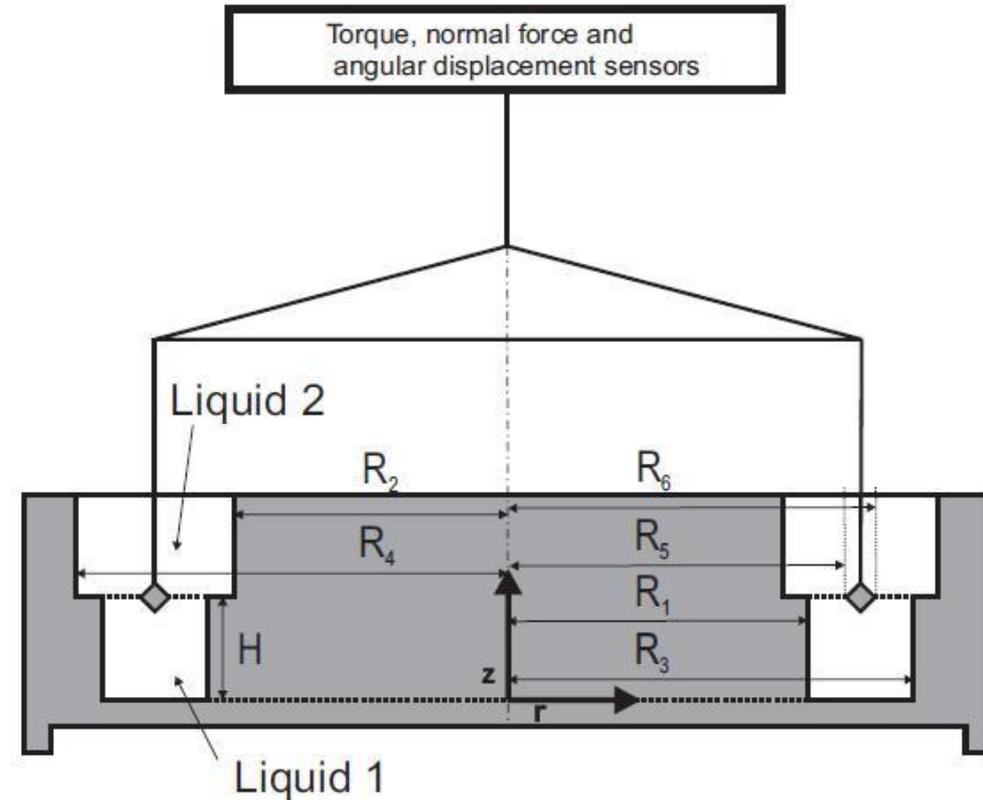
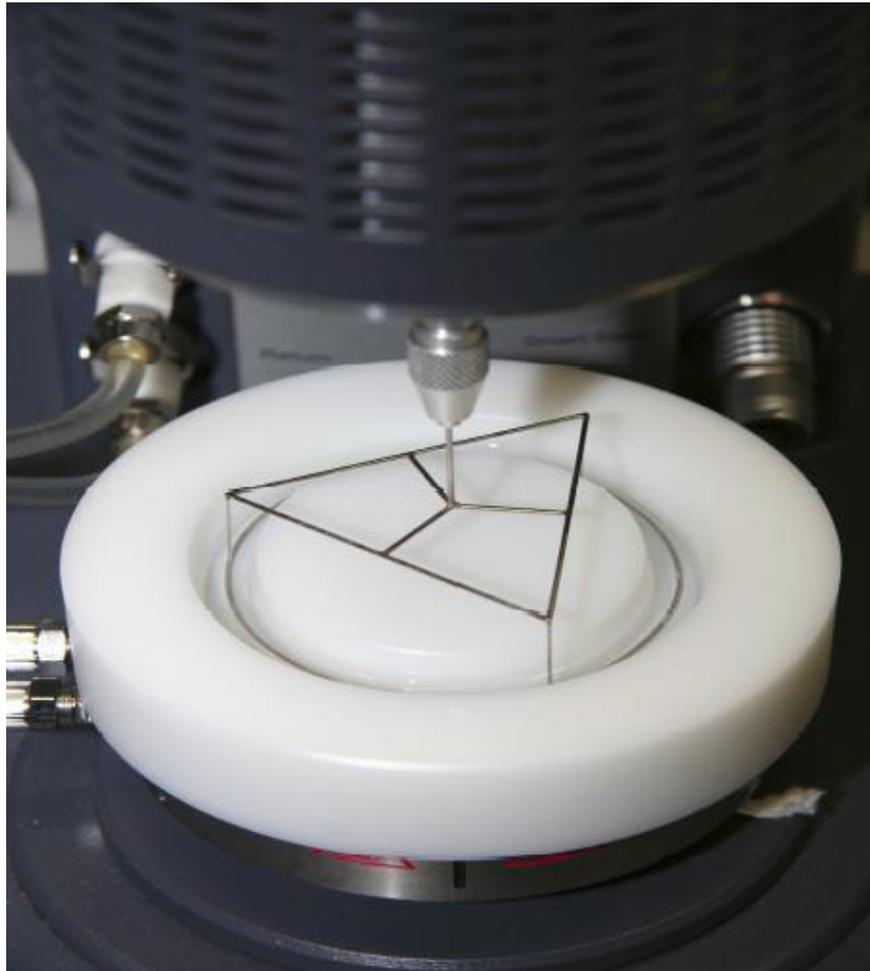
$$Bo \propto \frac{\eta_i}{\eta_v} \frac{1}{a}$$

$a$  : épaisseur de l'anneau

### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

#### Dispositif de l'anneau à double paroi (Double wall ring)

*TA Instruments*



Vandebril *et al.*, 2009

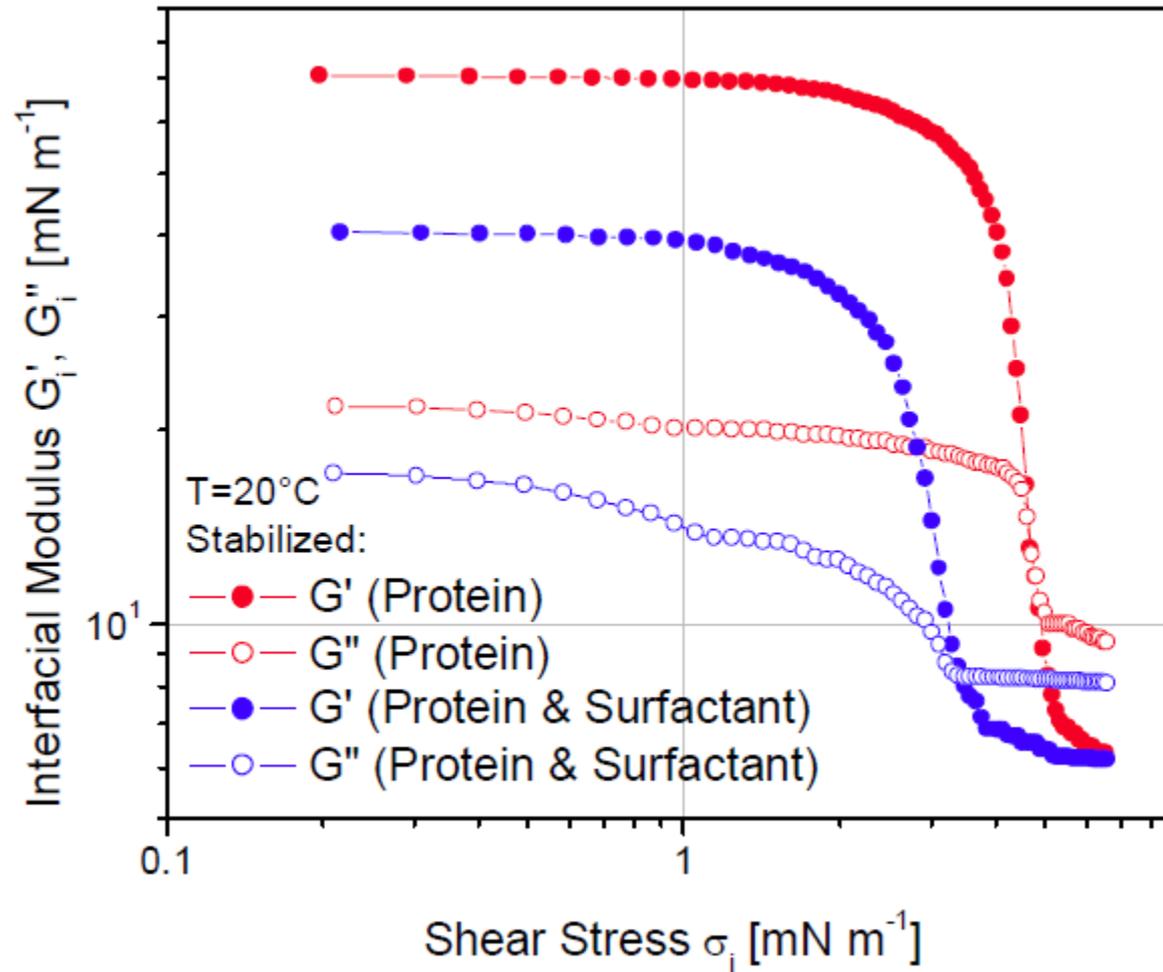
### III. Rhéomètres interfaciaux en cisaillement

Nombre de Boussinesq pour un anneau à double paroi

$$Bo \propto \frac{\eta_i}{\eta_v} \frac{1}{a}$$

$a$  : épaisseur de l'anneau

Interface eau/huile stabilisée par des protéines ( $\beta$ -lactoglobuline)  
en présence d'un surfactant (Tween 20)



Rhéologie interfaciale dilatationnelle oscillatoire  
(avec un tensiomètre à goutte)

## IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

### PRINCIPE DU TRACKER

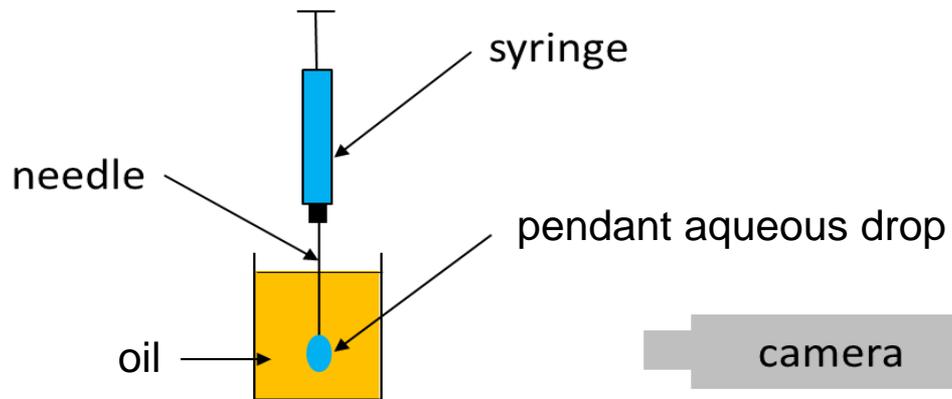
#### MESURE DES TENSIONS SUPERFICIELLES ET INTERFACIALES



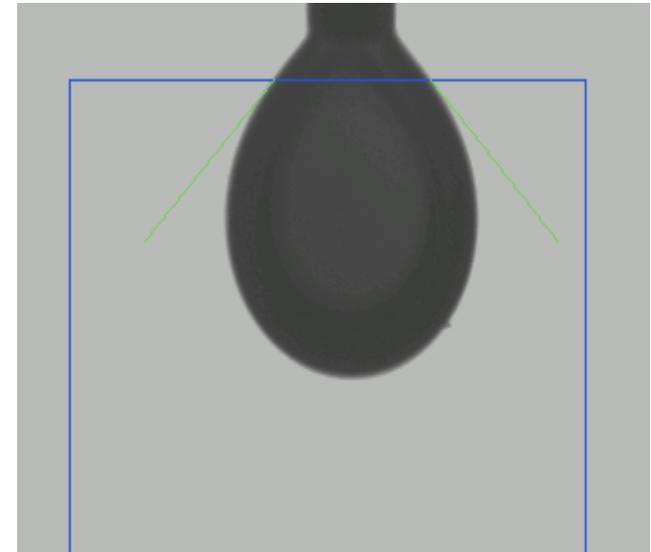
Goutte d'eau dans l'air

# IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

## Méthode de la goutte pendante ou montante



*Teclis, Krüss*



**Goutte d'eau dans l'huile**

## IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

Compétition entre gravité et capillarité :

→ Les forces de gravité étirent la goutte

→ Les forces de capillarité donne une forme sphérique à la goutte

Comment comparer ces deux effets ?

### Nombre de Bond

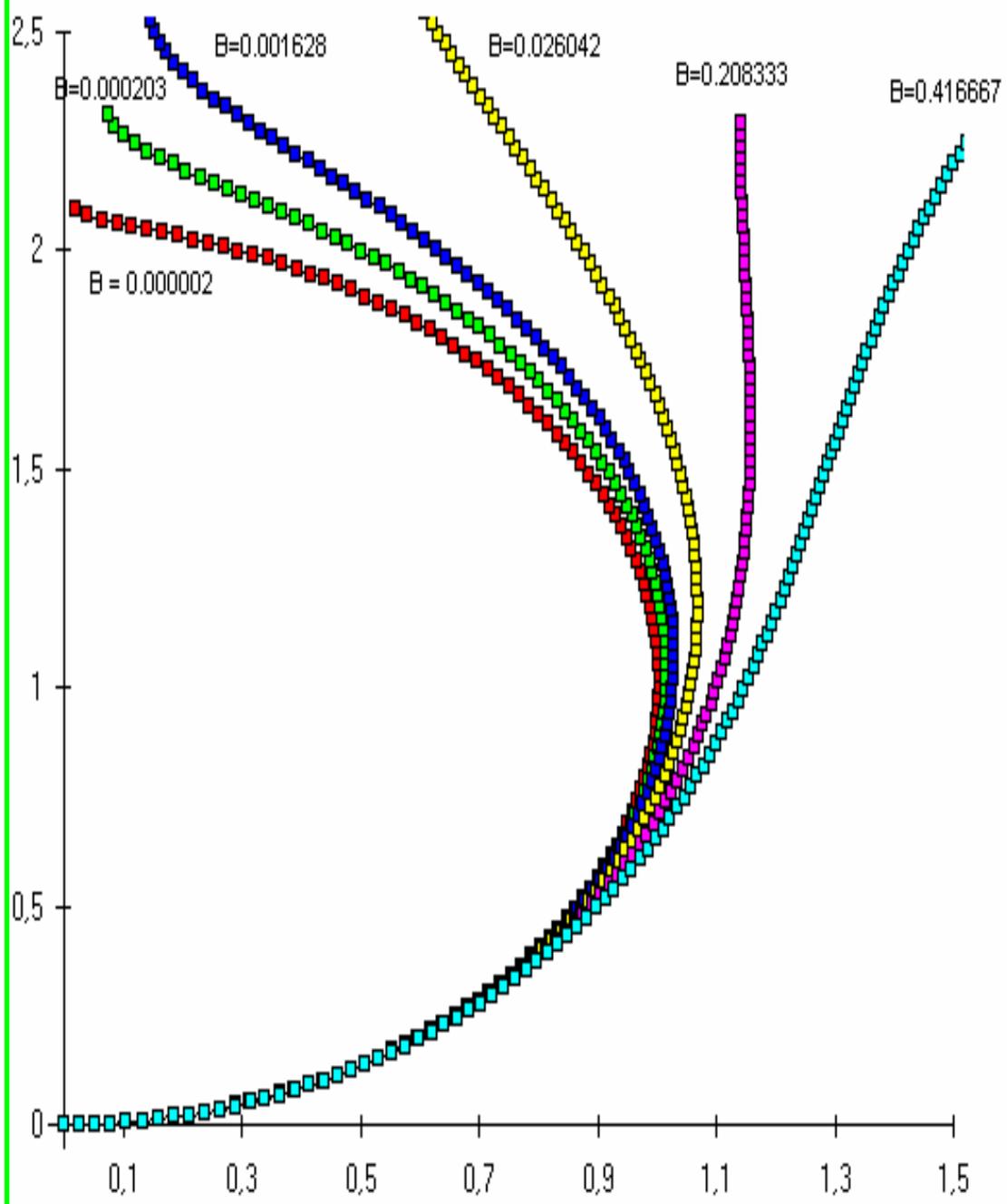
$$Bd = \frac{\Delta\rho g R^2}{\gamma}$$

Bd : rapport entre forces de gravité et forces de capillarité

Bd faible : capillarité domine → goutte sphérique

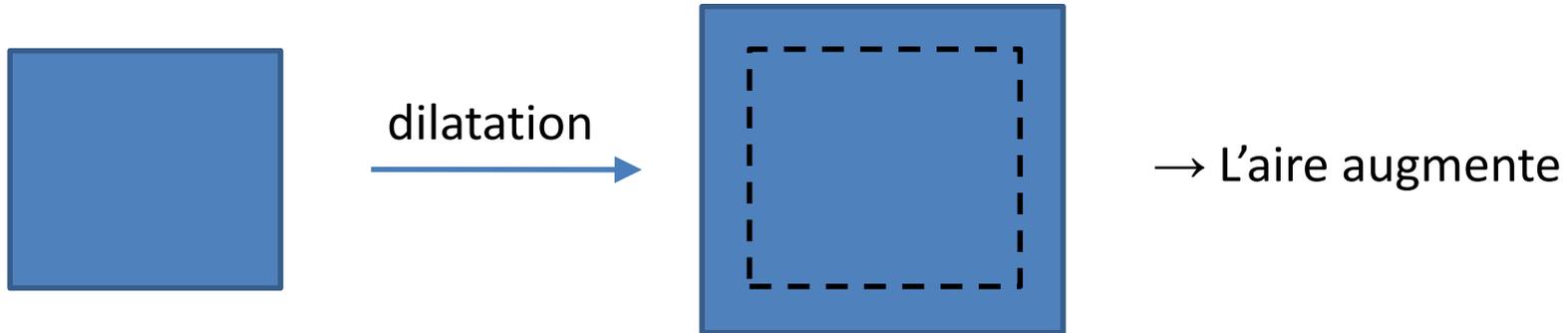
Bd grand : gravité domine → goutte étirée

Attention : nombre de Bond noté parfois  $Bo$  dans la littérature, comme le nombre de Boussinesq...



## IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

### Grandeurs rhéologiques



$$d\gamma^* = E^* \frac{dA^*}{A^*} = E^* d(\ln A^*)$$

$d\gamma^*$  variation de la tension interfaciale (N/m)

$E^*$  module complexe interfacial (N/m)

$\frac{dA^*}{A^*}$  variation relative de l'aire de l'interface (sans unité)

→  $\left\{ \begin{array}{l} E' \text{ module élastique interfacial (N/m)} \\ E'' \text{ module visqueux interfacial (N/m)} \end{array} \right.$

## IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

$$3D : \quad \tau = G\gamma$$

!! Dans cette formule 3D,  $\gamma$  est la déformation !!

$$2D : \quad d\gamma = E \frac{dA}{A} = E d(\ln A)$$

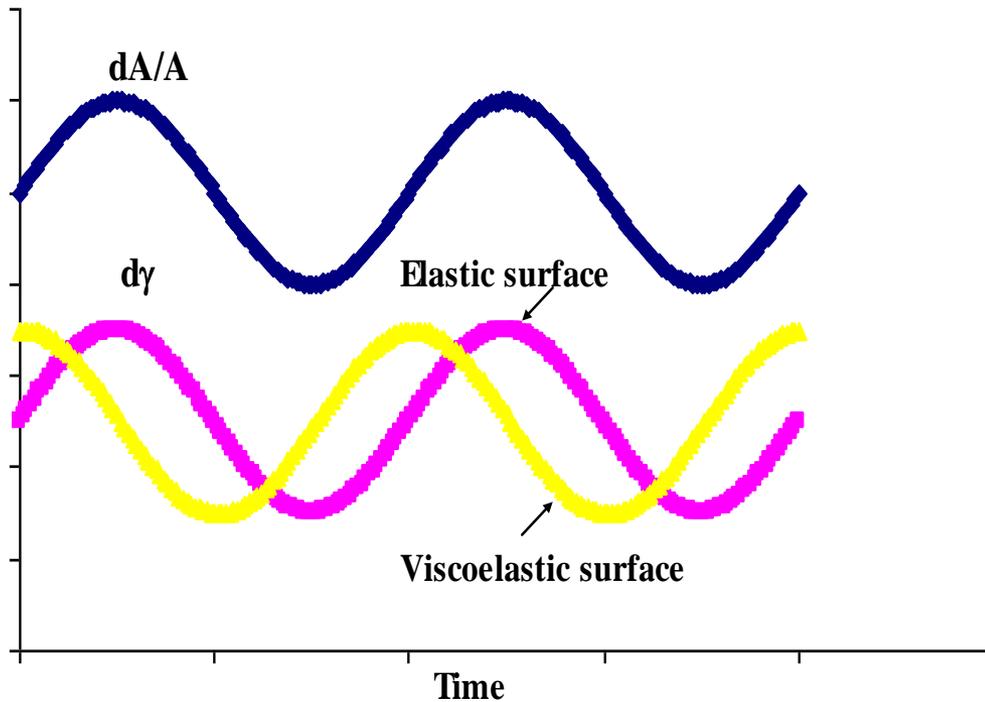
!! Dans cette formule 2D,  $\gamma$  est la tension interfaciale !!

# IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

## PRINCIPE DU TRACKER

### MESURE DES PARAMETRES DE RHEOLOGIE DE SURFACE

#### DEFINITION DES PARAMETRES



Pour des oscillations,  
E est un nombre complexe :

$$E = |E| \cos \theta + i. |E| \sin \theta$$

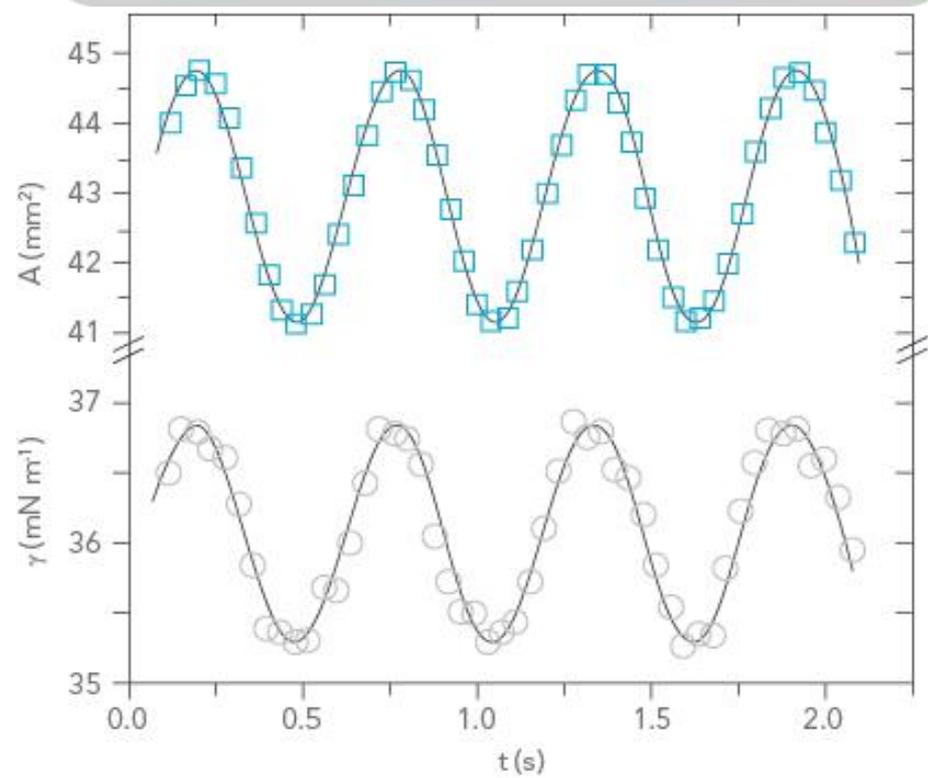
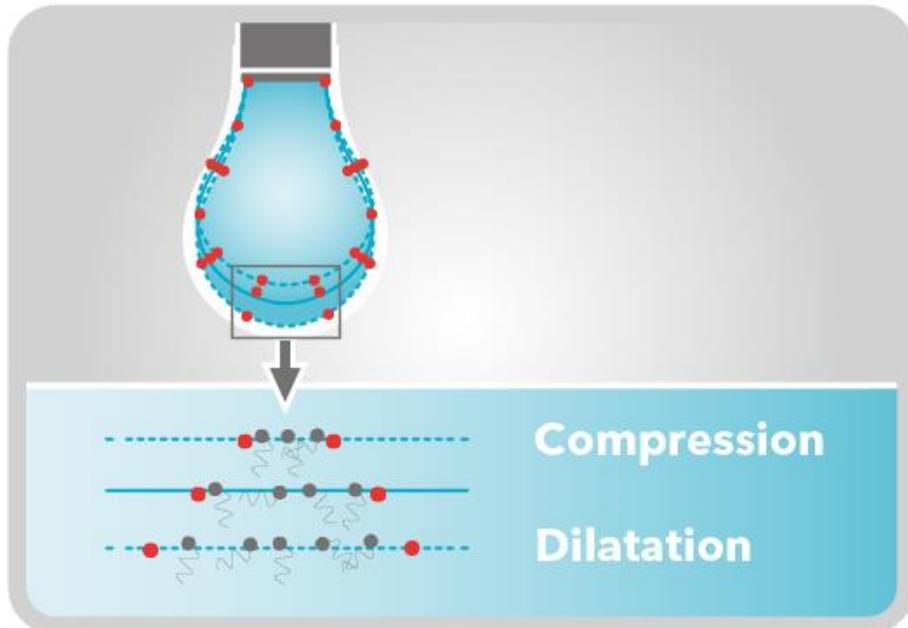
$\theta$  = déphasage

Composante élastique :

$$E' = |E| \cos \theta$$

Composante visqueuse :

$$E'' = |E| \sin \theta$$



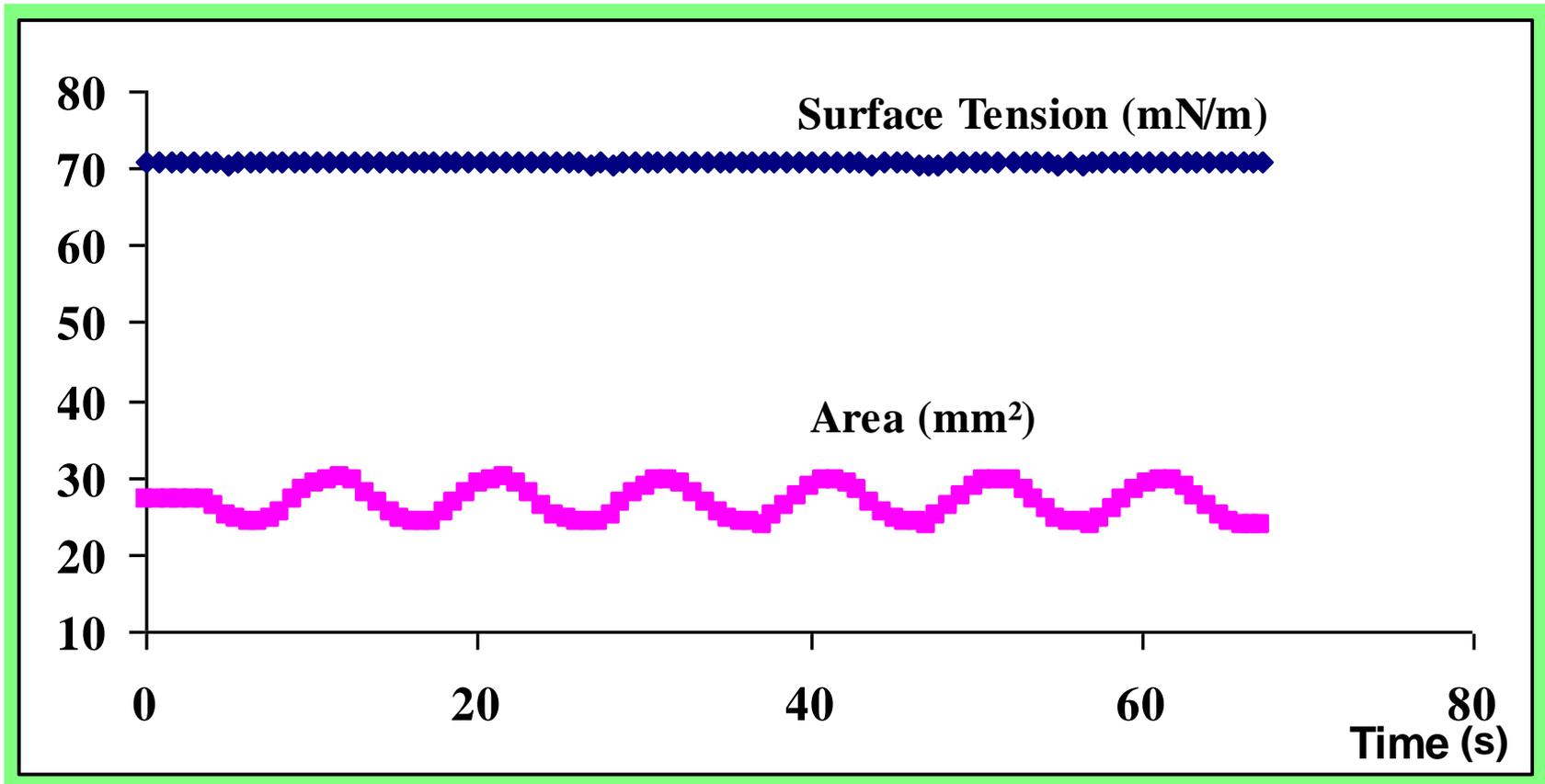
## IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

### PRINCIPE DU TRACKER

### MESURE DES PARAMETRES DE RHEOLOGIE DE SURFACE

EXEMPLES DE MESURE à l'interface eau/air :

Sans tensioactif (Période = 10 s)



# IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

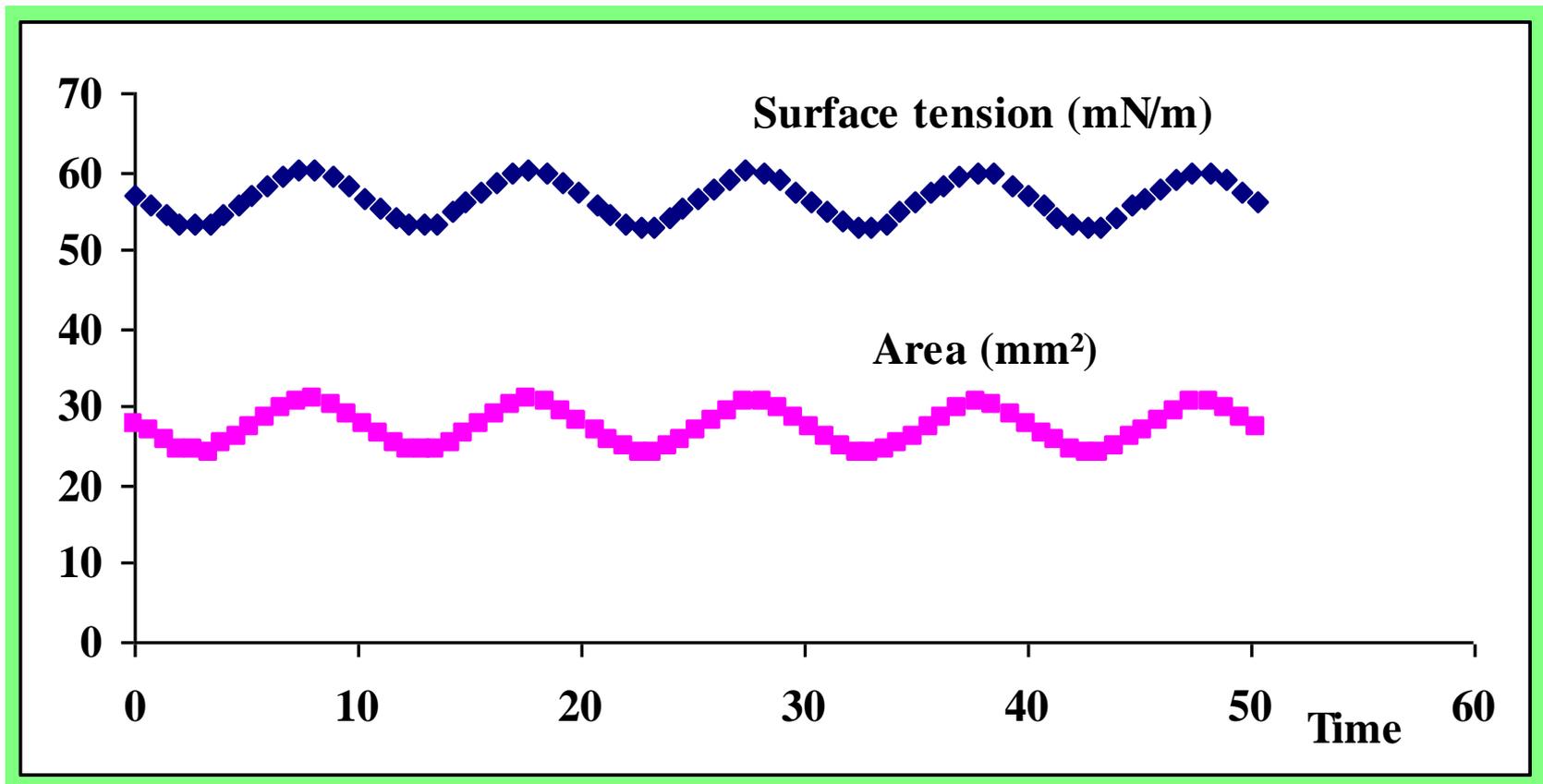
## PRINCIPE DU TRACKER

### MESURE DES PARAMETRES DE RHEOLOGIE DE SURFACE

#### EXEMPLES DE MESURE à l'interface eau/air :

**C12E6** : tensioactif non-ionique de formule  $C_{24}H_{50}O_7$   
Hexaéthylène glycol monododecyl ether (Masse molaire=450.66).

Avec 0,01 g/l de C12E6 (Période = 10s)

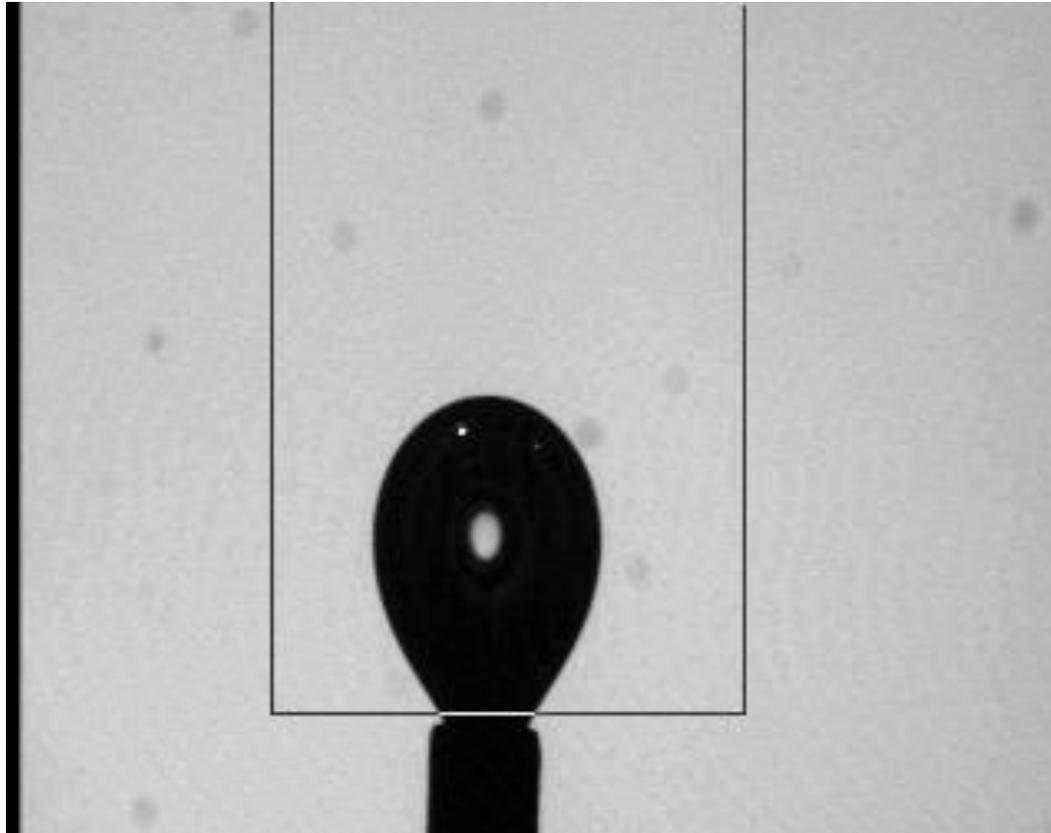


## IV. Rhéomètres interfaciaux en dilatation : tensiomètre à goutte

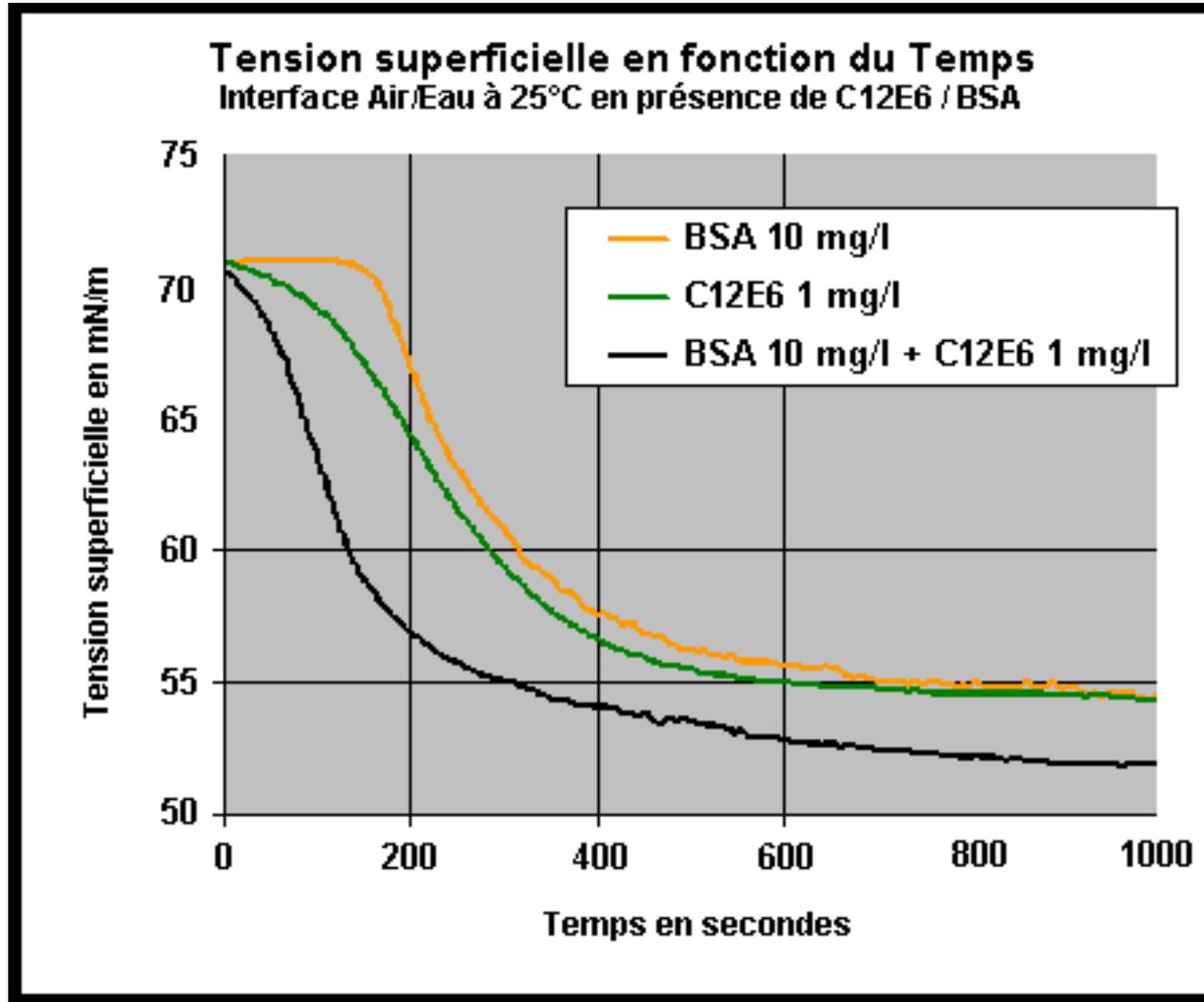
### Exemple : compétition entre deux tensioactifs

PROTOCOLE : 1/ *Tensioactifs utilisés* : protéine BSA (Bovine Serum Albumin) à 10 mg/L  
C12E6 à 1 mg/L  
2/ *Conditions expérimentales* : Température 25°C, mesure pendant 1000 s

- Bulle d'air montante de 10  $\mu\text{L}$
- Cuvette contenant 6 ml d'eau avec l'un des deux tensioactifs ou leur mélange.



## Exemple : compétition entre deux tensioactifs



Pour chaque TA : cinétiques d'adsorption très semblables voisines et même tension interfaciale d'équilibre de 54 mN/m.

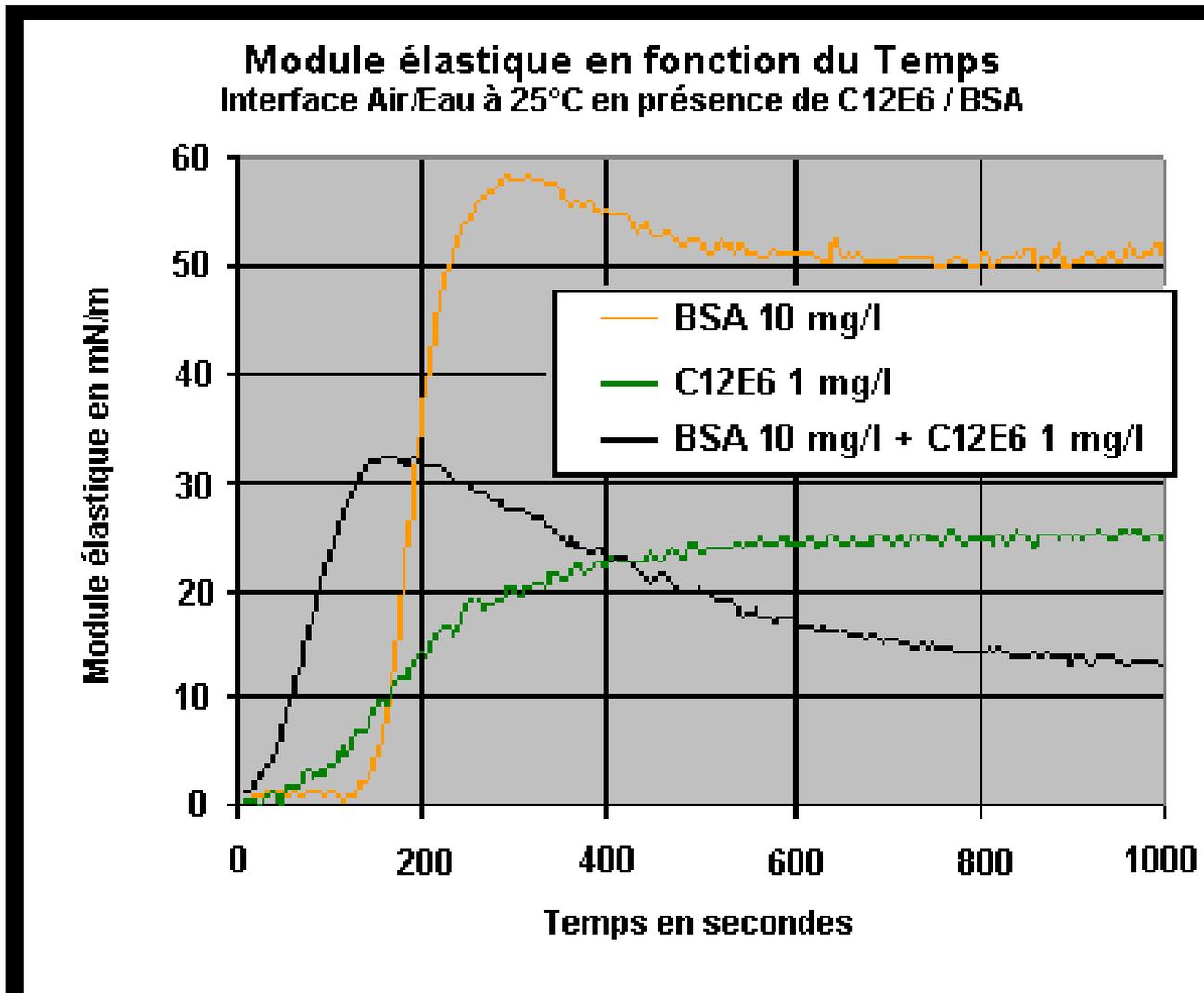
Pour le mélange : cinétique plus rapide (car concentration plus élevée de TA) et tension d'équilibre proche de celle de chacun des tensioactifs pris isolément.

## Exemple : compétition entre deux tensioactifs

**Mesure des caractéristiques rhéologiques des interfaces :**

Période des oscillations: 10 secondes

Déformation de l'interface: +/- 5 %



## Exemple : compétition entre deux tensioactifs

### Mesure des caractéristiques rhéologiques des interfaces :

Période des oscillations: 10 secondes

Déformation de l' interface: +/- 5 %

**Comparaison des interfaces BSA et C12E6** : évolution très différente des modules élastiques !

Interface très élastique avec le BSA, beaucoup moins avec le C12E6.  
Pourtant, évolution de leurs tensions interfaciales très voisines.

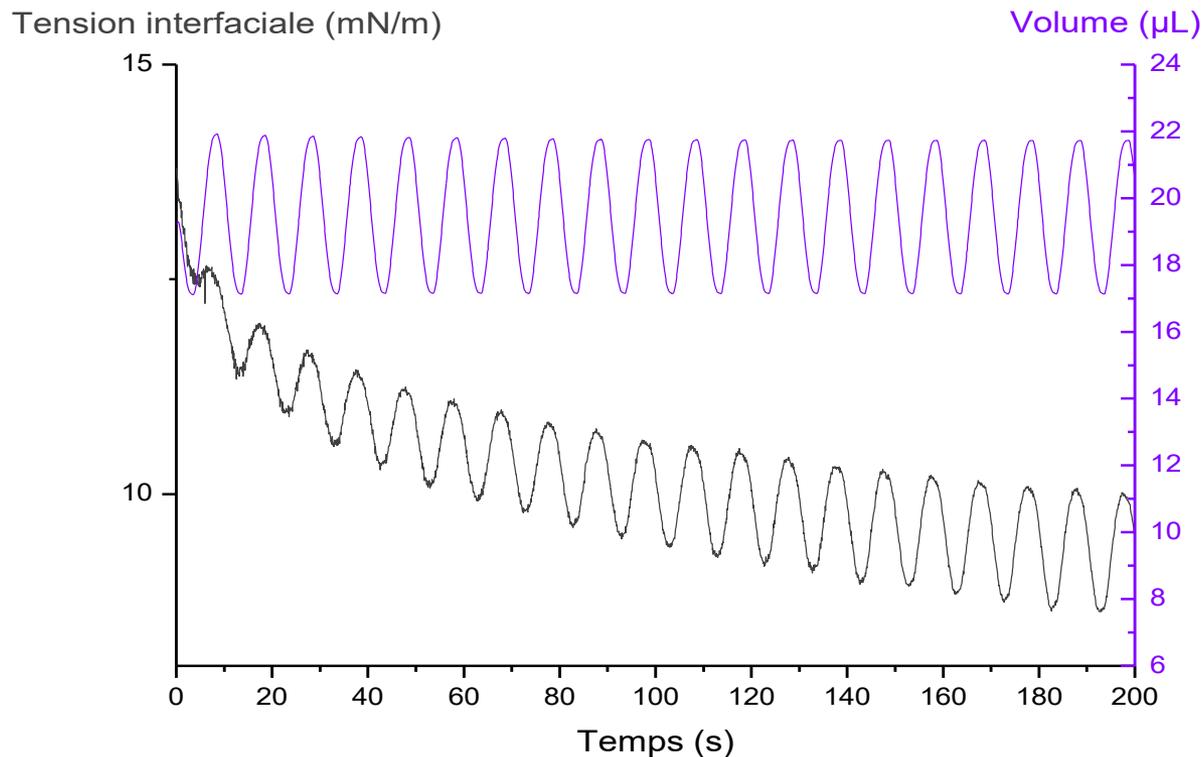
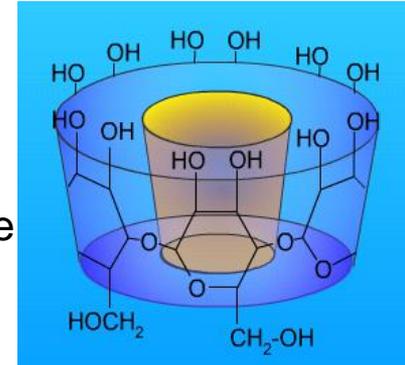
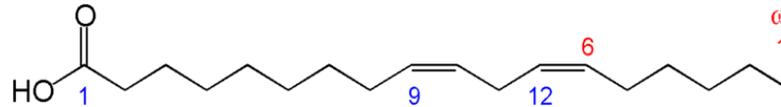
**Pour l'interface BSA + C12E6**, l'évolution du module viscoélastique de l'interface BSA + C12E6 (courbe noire) montre qu'aux premiers stades de l'adsorption, les propriétés élastiques sont proches de celles de la BSA (mais sans retard à l'augmentation du module), et se rapprochent ensuite de celles du C12E6. En fin d'expérience, le module élastique est même inférieur aux modules du BSA et du C12E6 pris séparément : les interactions entre BSA et C12E6 à l'interface ne favorisent pas l'élasticité interfaciale.

# Interface stabilisée par des complexes amphiphiles

Goutte montante d'huile de bourrache dans (eau + poly- $\beta$ -cyclodextrines)

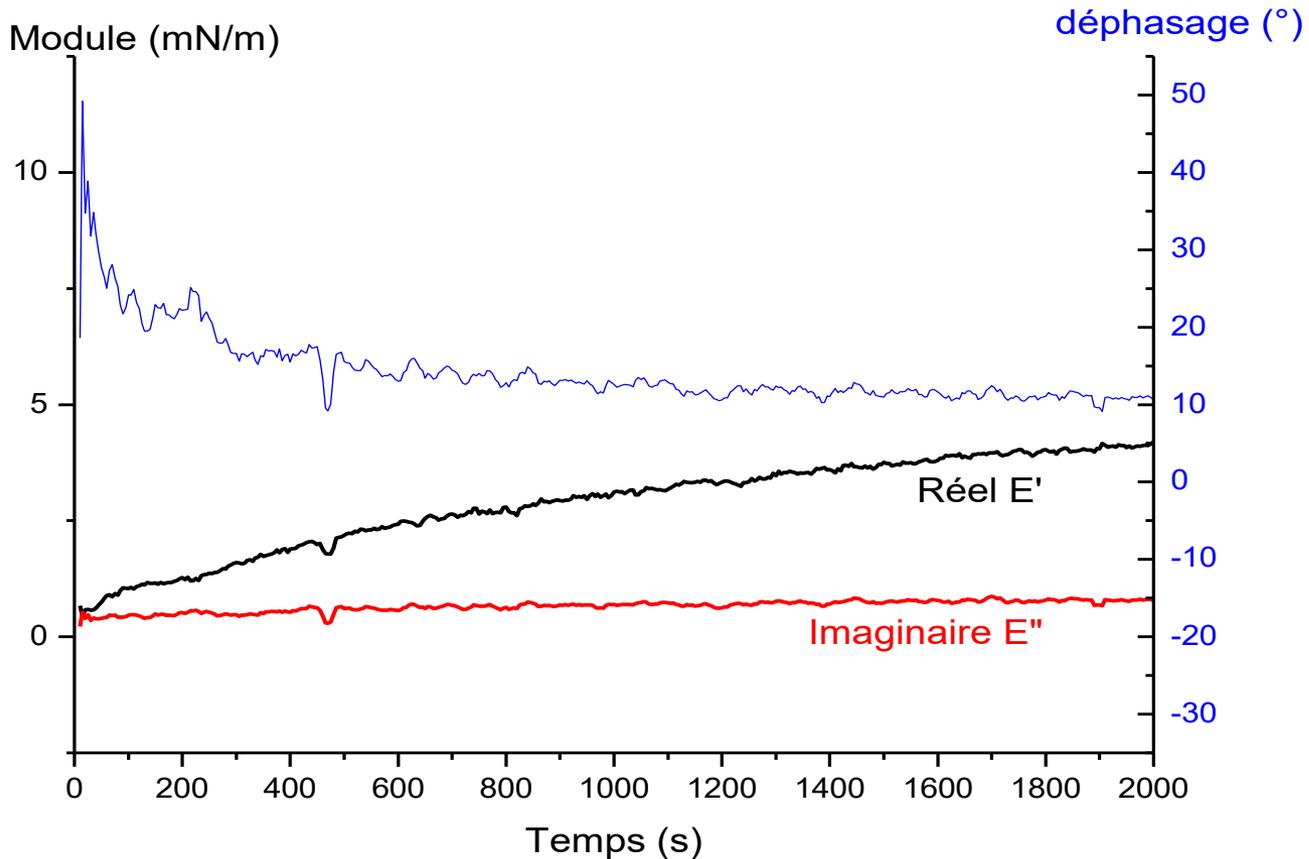
Cyclodextrine :  
oligosaccharide cyclique formant une molécule-cage avec  
un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile

→ Formation d'un complexe amphiphile cyclodextrine-molécule hydrophobe  
Ici, acide linoléique :



# Interface stabilisée par des complexes amphiphiles

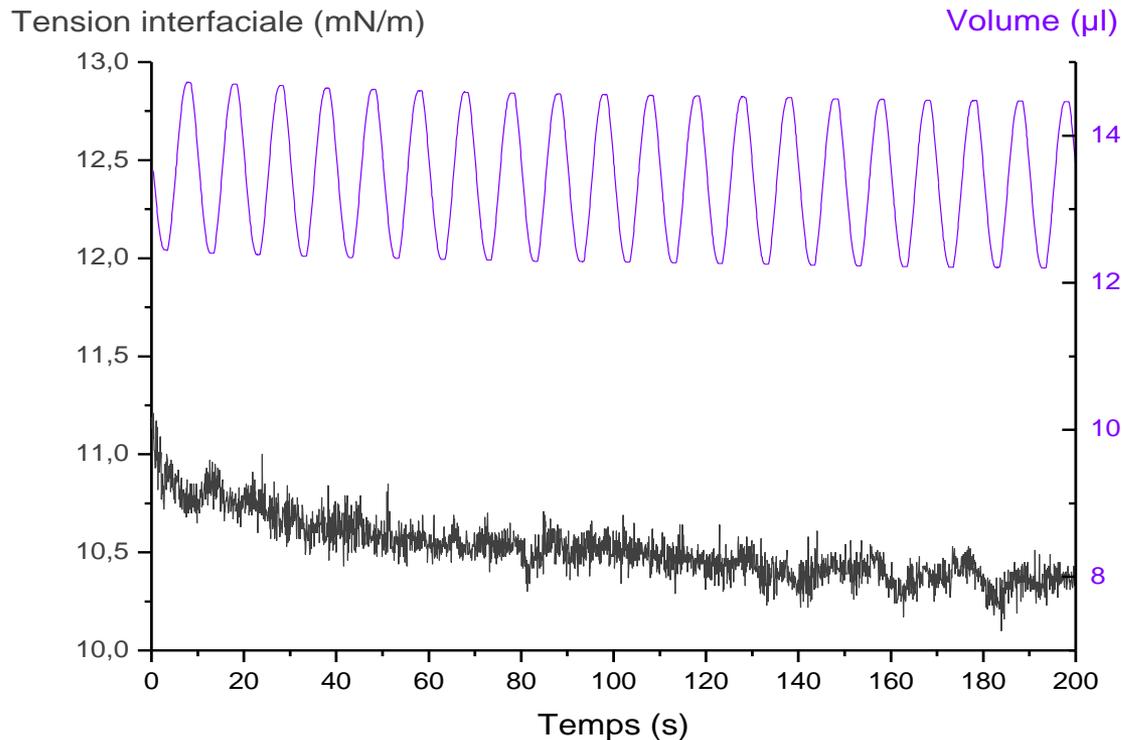
Goutte montante d'huile de bourrache dans (eau + poly- $\beta$ -cyclodextrines)



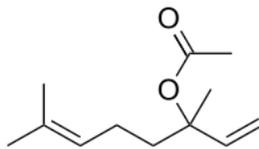
→ Adsorption à l'interface des complexes amphiphiles

# Interface stabilisée par des complexes amphiphiles

Goutte montante d'huile de lavandin dans (eau + poly- $\beta$ -cyclodextrines)



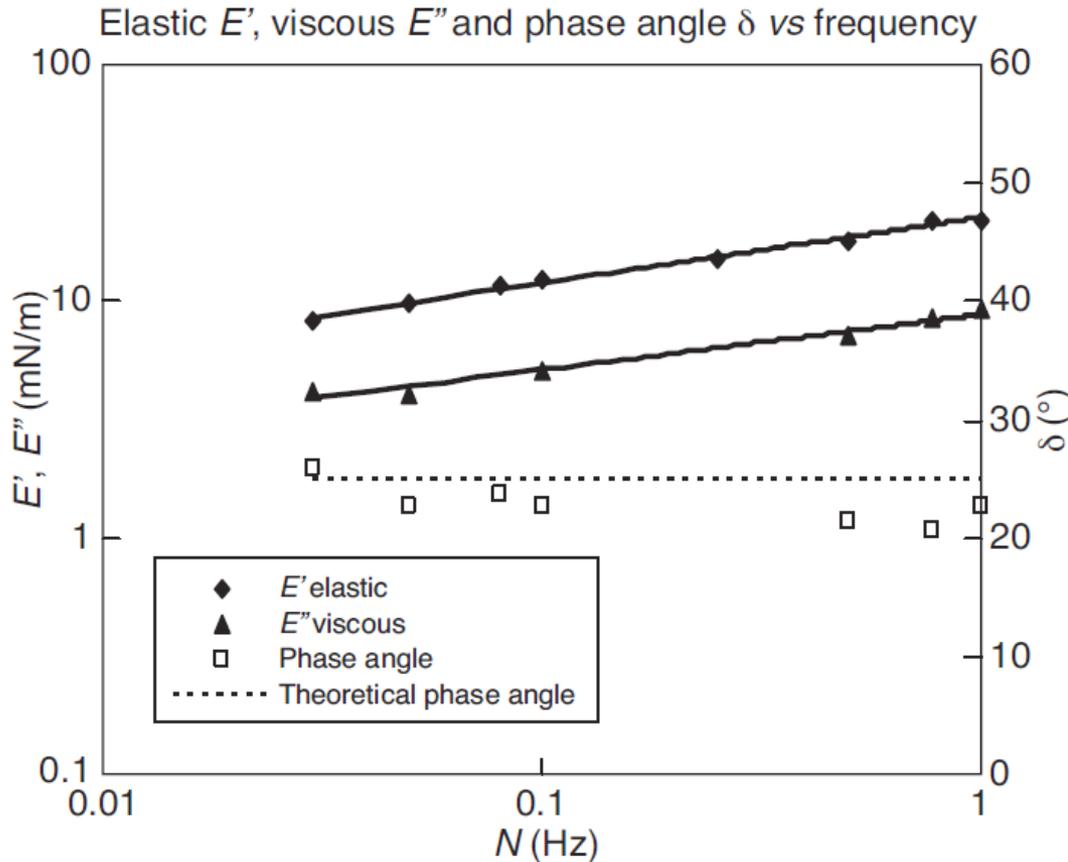
→ Pas de formation de complexes amphiphiles entre les cyclodextrines et l'acétate de linalyle :



→ Pas d'adsorption à l'interface des complexes amphiphiles

# Interface stabilisée par des asphaltènes et des résines

Goutte montante de pétrole brut dans l'eau après 15 min de formation, 30 °C



Critère de Winter et Chambon au point de gélification :

$$E' \propto N^n$$
$$E'' \propto N^n$$
$$\delta = n \frac{\pi}{2}$$

Ici,  $n = 0,28$ .

→ gel réticulé 2D à l'interface après 15 min de formation

Quintero *et al.*, 2008