

ÉNERGIE ET FORMULATION

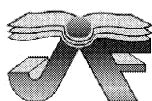
COORDONNÉ PAR JEAN PAUL CANSELIER

Énergie et formulation

Énergie et formulation

Production et transports de l'énergie, carburants
et lubrifiants, propergols, interaction énergie-matière,
énergie électrique

Ouvrage coordonné par
Jean Paul Canselier



17 avenue de Hoggar
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

ISBN : 2-86883-844-8

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© 2005, EDP Sciences

Sommaire

Préface	
Jean Paul CANSELIER.....	3

I : Production et transport de l'énergie (combustibles fossiles)

Emulsification de bruts extra-lourds : un cas typique de Génie de la Formulation	
Jean-Louis SALAGER, María-Isabel BRICEÑO, Shirley MARFISI, Gabriela ALVAREZ.....	5

La formulation des coulis de ciment mis en oeuvre dans la construction des puits de pétrole	
Bruno DROCHON.....	26

Inhibition de la formation ou de l'agglomération des hydrates de gaz par utilisation de polymères ou de tensioactifs	
Christophe DICHARRY, Marie-line ZANOTA, Alain GRACIAA, Jean LACHAISE...	35

II : Carburants et lubrifiants

Additifs de dépollution des émissions Diesel	
Bruno TOLLA, Gilbert BLANCHARD, Pierre MACAUDIERE.....	45

Les lubrifiants pour automobiles	
Bernard SILLION	57

Dispersion de concentrés de fluides de coupe aqueux modèles dans de l'eau dure	
Christophe DICHARRY, Henri BATALLER, Saliha LAMAALLAM, Jean LACHAISE.	69

Caractérisation des particules de noir de carbone dispersées en milieux aqueux et organique	
Amane JADA, Hassan RIDAOUI, Jean-Baptiste DONNET.....	78

III : Propergols et explosifs

Des boosters d'Ariane 5 au gonflage des sacs airbag : évolution d'un matériau énergétique et de son process	
Georges CHOUNET.....	84

IV : Interaction énergie-matière en formulation

Ultrasons et Formulation : préparation de systèmes dispersés	
Jean Paul CANSELIER.....	101

V : Energie électrique et formulation

Les matériaux pour piles à combustibles

Gérard GEBEL..... 120

Synthèse sous champ micro-onde et caractérisation de chromite de lanthane strontium dopé utilisé comme anode de pile à combustible SOFC

Lionel COMBEMALE, Denis CHAUMONT, Gilles CABOCHE, Didier STUERGA...132

Synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ thin films from polymeric precursors

Manuel GAUDON, Christel LABERTY-ROBERT, Florence ANSART, Philippe STEVENS.....141

Une expérience de « collaboratoire » : la plate-forme de veille et d'animation du réseau PACo

Mylène LEITZELMAN, Nathalie DUPUY, Jacky KISTER, Daniel CLEMENT, Françoise BARBIER..... 148

Dispersions aqueuses des particules de silice couvertes avec la fraction polaire d'une huile minérale

Amane JADA, Abdelouahed AIT CHAOU.....158

Index des sujets.....169

Les Cahiers de Formulation : sommaires des volumes précédents.....171

Préface

Si le rôle de la formulation est absolument évident dans la préparation conduisant à la mise à disposition et à la commercialisation de produits d'usage destinés à l'industrie ou au "grand public" (les consommateurs), sa fonction n'apparaît pas a priori aussi facilement dans la production, le transport ou l'utilisation de l'énergie. En y regardant de plus près, cependant, on s'aperçoit que la plupart des formes sous laquelle est contenue, transformée ou distribuée l'énergie sont tributaires de la formulation. Dans le domaine des combustibles fossiles citons, d'amont en aval, les fluides de forage, les coulis de ciment, les émulsions pour le transport des bruts, les inhibiteurs d'hydrates de gaz, et les additifs pour carburants et lubrifiants divers. Les moteurs des fusées fonctionnent à l'aide de propergols et ces carburants extrêmement énergétiques sont à rapprocher des explosifs, utilisés entre autres sous forme émulsionnée ou dans des compositions pyrotechniques. La sécurité des centrales nucléaires nécessite des gels et des mousses pour la décontamination. La fourniture d'énergie électrique par les accumulateurs, les piles à combustibles ou les cellules photovoltaïques fait également appel à la formulation de nouveaux fluides ou de matériaux originaux. Enfin, il ne faudrait pas négliger l'aspect complémentaire de la relation énergie-formulation, c'est-à-dire le rôle spécifique de certaines formes d'énergie (acoustique, rayonnante) dans la préparation de produits formulés.

Le sujet "Energie et Formulation", abordé par le Groupe Formulation de la Société Française de Chimie lors de ses 10es Journées à Toulouse les 17 et 18 Novembre 2003 s'est donc révélé d'une grande richesse. La plupart des thèmes énumérés ci-dessus y ont été traités et cet ouvrage rassemble la majorité des conférences et des communications affichées présentées à cette occasion par des universitaires et des industriels. Il est vraisemblablement difficile de trouver, regroupée en un tel volume de format réduit, une série d'articles consacrés à la formulation dans le domaine de l'énergie. Les organisateurs remercient donc vivement les auteurs qui ont accepté de rédiger les textes correspondant à leurs interventions.

Comme à l'habitude, le lecteur reconnaîtra ici une démarche pluridisciplinaire et transversale, dans laquelle Chimie, Physicochimie et Génie des Procédés sont étroitement associés pour concevoir et fabriquer des produits formulés aux propriétés d'usage hautement spécifiques.

La rencontre de chercheurs et d'ingénieurs issus de secteurs d'activité différents, la confrontation des méthodologies employées a su favoriser les échanges entre les spécialistes de différents domaines, les fournisseurs d'équipement et les étudiants ou jeunes diplômés.

Je tiens à remercier le Comité Scientifique présidé par Armand Lattes ainsi que l'ensemble du Comité d'Organisation que j'ai eu l'honneur d'animer, sans oublier, bien sûr, les établissements et organismes qui ont bien voulu parrainer cette manifestation (Société Française de Génie des Procédés, Groupe Français des Polymères) ou nous ont aidés par leurs subventions : l'Université Paul Sabatier, l'Institut Français du Pétrole, le Conseil Régional Midi-Pyrénées, l'Union des Industries Chimiques de Midi-Pyrénées, la Société Formulation et l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Jean Paul CANSELIER
Laboratoire de Génie Chimique
ENSIACET-INP Toulouse
Responsable des publications du Groupe Formulation de la SFC

Emulsification de bruts extra-lourds : Un cas typique de Génie de la Formulation

Jean-Louis SALAGER, María-Isabel BRICEÑO, Shirley MARFISI,
Gabriela ALVAREZ

Laboratoire de Formulation, Interfaces, Rhéologie et Procédés (FIRP),
Ecole de Génie Chimique, Université des Andes, Mérida, 5101 Venezuela
firp@ula.ve

RESUME : L'accumulation considérable de pétroles extra-lourds (ou bitumes) dans la plaine de l'Orénoque située à l'est du Venezuela est devenue à la fin des années 1970 une source attractive de matière première pour produire des bruts synthétiques. En ce qui concerne l'acheminement vers la mer de ces hydrocarbures de densité voisine de celle de l'eau et de viscosité considérable, le transport sous forme d'une émulsion H/E s'est avéré l'alternative la plus prometteuse, une fois résolu le problème paradoxal de formuler une émulsion à la fois stable durant le transport et facile à casser à la sortie de l'oléoduc.

La chute du prix des bruts conventionnels dans les années 1980 changea la donne, et la Société nationale *Petróleos de Venezuela* décida d'utiliser l'expertise acquise en matière d'émulsions de bitume pour développer un combustible émulsifié capable de concurrencer le charbon comme source d'énergie pour les centrales thermoélectriques. Ainsi naquit l'Orimulsion™, dont la combustion fut testée pour la première fois en 1985. La première formulation commercialisée à la fin des années 1980 comportait 70% de brut sous forme de gouttes d'environ 15 µm dispersées dans de l'eau contenant des sels de magnésium, l'émulsion étant stabilisée par un surfactif nonionique polyéthoxylé.

Les recherches universitaires et industrielles qui suivirent dans les années 1990 réussirent à produire les connaissances fondamentales et le savoir-faire pratique nécessaire pour faire évoluer la formulation et la fabrication en fonction de contraintes croissantes, tant du point de vue de la performance comme combustible que des spécifications plus exigeantes du point de vue de la stabilité du produit et des risques de pollution. On retrace pas à pas comment l'adaptation de la formulation physico-chimique combinée à de nouveaux procédés d'émulsification en régime transitoire a permis l'évolution jusqu'à la quatrième génération d'Orimulsion™, tout à la fois plus stable, moins coûteuse, plus calorifique et moins visqueuse.

MOTS-CLES : pétrole brut, hydrocarbure, bitume, émulsion, combustible

1. INTRODUCTION : LES PETROLES BRUTS EXTRA-LOURDS

Les réserves mondiales de pétroles bruts lourds (densité < 20 °API) et extra-lourds (densité < 10 °API) se situent autour de 600 milliards de barils [1] avec un taux de récupération de l'ordre de 10% des hydrocarbures en place, ce qui signifie que, pour peu que la récupération s'améliore grâce à de nouvelles techniques, elles atteindront les réserves de bruts conventionnels qui sont

aujourd'hui autour de 750 milliards de barils. La majeure partie des réserves de bruts extra-lourds se trouve dans les gisements du nord canadien (Athabasca, Cold Lake, Lloydminster) et dans la ceinture bitumineuse de l'Orénoque (Cerro Negro, Hamaca, Zuata), une série de gisements qui s'étend sur 700 km de long et 150 km de large dans l'est du Venezuela [2]. Dans les deux cas, il s'agit de pétroles qui sont restés piégés pendant des millions d'années à faible profondeur et qui ont été biodégradés par des microorganismes. Les n- et iso-alcanes ont pratiquement disparu de ces pétroles qui contiennent surtout des polyaromatiques, avec un rapport hydrogène-carbone (H/C) voisin de l'unité. Ils sont très visqueux ($\eta > 100$ Pa.s) et donc difficiles à transporter jusqu'au lieu de traitement ou de conversion. Ils se trouvent dans des sables non consolidés de haute perméabilité, ce qui rend leur production relativement aisée. Toutefois, étant donné la différence de climat, ils sont produits par des techniques minières au Canada, et par des méthodes conventionnelles d'extraction des bruts lourds (injection de vapeur ou de diluant) au Venezuela.

Tableau 1 : Propriétés des pétroles bruts extra-lourds de l'Orénoque [3,4]

Gravité 8-12 °API (biodégradé)
Viscosité 5-25 Pa.s à T et P du gisement
Pression de fond 50-100 bar à 50-70°C
Gas/huile 100-150 ft ³ /BI
SARA (%) 10-20 / 40-50 / 30-40 / 10-20
Soufre 3-4 %
Vanadium 40-400 ppm

Etant donné les réserves considérables de ces bruts extra-lourds, et leur coût de production relativement bas (3-4 \$/baril) on a cherché à les valoriser, en particulier quand le prix des bruts conventionnels dépasse les 20 \$ le baril. Ces bruts lourds peuvent être améliorés en augmentant le rapport H/C par différentes méthodes. La plus compétitive sur le plan économique et la seule exploitée à l'heure actuelle est la cokéfaction retardée, qui s'apparente à la cokéfaction de la houille de la fin du XIXe siècle, à savoir la pyrolyse non catalytique. Un million de barils de brut synthétique est ainsi produit par jour au Canada et au Venezuela, où la Compagnie française Total a des intérêts dans la Société Sincor. Cette méthode produit 70% de brut synthétique de 15-20 °API, quelques pourcents de soufre et un résidu de coke de l'ordre de 30%, qu'il est difficile d'écouler en particulier à cause de la forte teneur en métaux, surtout le vanadium, qui empêche de l'utiliser pour la fabrication d'anodes métallurgiques.

D'autres procédés de conversion sont à l'étude comme les procédés d'hydrogénation catalytique, mais ils ne sont pas compétitifs pour l'instant, en particulier à cause de la forte pression en hydrogène qu'ils exigent. Récemment, le centre de recherche (INTEVEP) de la Société nationale *Petroleos de Venezuela Sociedad Anónima* (PDVSA) a introduit un procédé d'aquathermolyse [5] dans lequel l'hydrogène est formé *in situ* dans le réacteur par décomposition de l'eau et dont les conditions opérationnelles sont bien moins sévères que

l'hydrogénation catalytique conventionnelle. Ces méthodes introduisent un catalyseur complexe, à la fois pour décomposer l'eau et pour hydrogéner, sous forme d'une mini-émulsion eau-dans-huile, dont les gouttes contiennent des sels métalliques qui se transforment en grains catalytiques lors de la réaction. Une fois mise au point, cette méthode pourrait supplanter la cokéfaction retardée car elle évite de produire du coke en quantité considérable ; toutefois il est probable que quelques années de recherche et développement seront encore nécessaires avant sa commercialisation.

La deuxième voie, actuellement utilisée par la filiale *Bitúmenes del Orinoco* (BITOR) de PDVSA pour commercialiser les bruts lourds de l'Orénoque, est leur mise en émulsion pour produire un combustible liquide, substitut du charbon pour centrales thermoélectriques et autres applications [6]. On n'est toutefois pas arrivé à ce conditionnement de façon directe. Au début des années 80, les pétroliers vénézuéliens se sont attaqués au problème du transport des bruts extra-lourds de la zone de l'Orénoque jusqu'à la côte de la mer des Caraïbes située à 300 km des gisements. Parmi d'autres alternatives techniques (dilution et chauffage) [3-4] pour abaisser la viscosité à une valeur acceptable (0,5 Pa.s) pour le pompage, le transport sous forme d'une émulsion H/E s'est révélée la plus prometteuse, une fois résolu le problème paradoxal de formuler une émulsion à la fois stable durant le transport en oléoduc et facile à casser à sa sortie.

La chute du prix des bruts conventionnels au milieu des années 1980 changea la donne, et PDVSA décida d'utiliser l'expertise acquise en matière d'émulsions de bruts extra-lourds pour développer un combustible émulsifié capable de concurrencer le charbon comme source d'énergie pour les centrales thermoélectriques. Ainsi naquit le produit Orimulsion™ (ou émulsion du brut de l'Orénoque), dont la combustion fut testée pour la première fois en 1985 [7]. La première formulation commercialisée à la fin des années 80 comportait 70% de brut sous forme de gouttes d'environ 15 μm dispersées dans de l'eau contenant des sels de magnésium, l'émulsion étant stabilisée par un surfactif non ionique polyéthoxylé [6, 8-10].

Les recherches universitaires et industrielles qui suivirent dans les années 90 réussirent à produire les connaissances fondamentales et le savoir-faire pratique nécessaire pour faire évoluer la formulation et la fabrication en fonction de contraintes croissantes, tant du point de vue de la performance comme combustible que des spécifications plus exigeantes du point de vue de la stabilité du produit et des risques de pollution [11-12].

2. ALTERNATIVES DE TRANSPORT - ASPECTS RHEOLOGIQUES

Les bruts extra-lourds sont relativement fluides à la température de gisement (voir tableau1) mais ils sont toutefois trop visqueux pour être transportés tels quels, même dans les conditions du climat tropical de l'Est du Venezuela où la température ne baisse pas au-dessous de 20°C la nuit.

La première alternative pour réduire la viscosité est de transporter le brut chauffé. Par exemple [11], on constate que le brut Cerro Negro (9° API) a une viscosité de 100 Pa.s à 30°C, 10 Pa.s à 50 °C, et 5 Pa.s autour de 60 °C. Il faudrait donc le maintenir à une température supérieure à 75 °C pour être en dessous de la limite de 4-5 Pa.s qu'exige le transport par oléoduc. Bien que cette température ne soit pas très élevée, elle se situe toutefois 60°C au-dessus de la température minimale que peut produire la pluie à la surface métallique d'un oléoduc dans la plaine de l'Orénoque, et elle exige d'installer une isolation thermique qui permette non seulement de réduire les pertes énergétiques opérationnelles, mais aussi d'éviter un refroidissement trop rapide en cas d'arrêt du pompage. Ces considérations augmentent considérablement le coût de l'installation sans compter le coût de chauffage et réchauffage tous les 100 km [13-14].

La deuxième alternative est la dilution du brut extra-lourd avec un solvant de faible viscosité. Avec 25% d'un diluant de 25°API, on obtient une viscosité de l'ordre de 5 Pa.s autour de 30°C [3]. Toutefois, la zone de la ceinture bitumineuse de l'Orénoque ne possède pas de champs de bruts légers, et de toute façon, un mélange d'un brut léger avec un extra-lourd dévalorise notablement le léger, ce qui n'est pas intéressant au Venezuela, pays qui produit surtout des bruts lourds. Il faudrait donc envisager l'utilisation d'un diluant récupérable et recyclable, qui devrait être séparé du brut extra-lourd après transport, et renvoyé par un oléoduc de retour sur les champs de production. Au début des années 1980, cette méthode n'a pas été retenue à cause des investissements qu'elle représentait, sans compter les frais de séparation du diluant [15].

Après avoir examiné la possibilité d'un écoulement stratifié ou annulaire [16-18], ces alternatives ont été écartées parce qu'on ne peut pas assurer leur stabilité en présence d'un terrain accidenté et donc de nombreux coudes sur un oléoduc soumis de plus à une température de surface variable d'un endroit à l'autre, c'est-à-dire à des effets qui produisent des mélangeages inévitables. Le choix s'est donc porté sur le transport émulsifié, qui avait fait ses preuves dans les années 1960 pour transporter des bruts paraffiniques [19-24] et avait trouvé un regain d'intérêt au début des années 1980 [25-28].

Les études rhéologiques réalisées [8, 9, 29-31] montrèrent une grande similitude avec des suspensions ou des émulsions H/E d'autres produits huileux, presque indépendamment de la viscosité de l'huile. Autrement dit la forte viscosité du brut extra-lourd n'introduisait pas de changement notable du point de vue rhéologique et les études publiées dans la littérature pouvaient servir de base [32-33].

Comme pour n'importe quelle dispersion, la viscosité des émulsions de bruts extra-lourds augmentait avec le contenu de phase interne de façon exponentielle (Figure 1) suivant une loi qui peut s'exprimer en première approximation par l'expression de Krieger-Dougherty [34] de la viscosité relative pour une suspension de sphères rigides :

$$\eta_r = (1 - \phi/\phi_M)^{-[\eta]\phi_M} \quad [1]$$

où ϕ est la fraction de phase dispersée, ϕ_M la valeur maximale de cette fraction (arrangement compact) souvent équivalente à la valeur de l'arrangement le plus concentré où se produit l'inversion ϕ_M et ϕ_{inv} , et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, qui est 2,5 pour une suspension de sphères rigides.

Une autre expression est celle de Pal et Rhodes [35-36]

$$\eta_r = \left[1 + \frac{\phi / \phi_{100}}{1.187 - \phi / \phi_{100}} \right]^{2,49} \quad [2]$$

où ϕ_{100} est la fraction de phase interne pour laquelle $\eta_r = 100$.

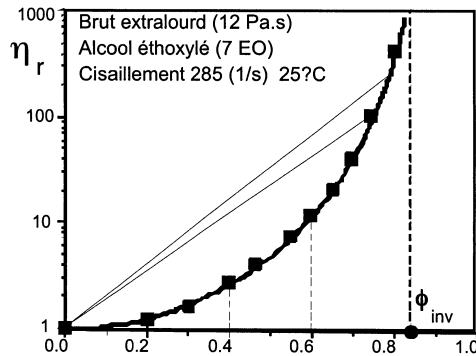


Figure 1 : Variation de la viscosité apparente (à 285 1/s) d'une émulsion de brut extra-lourd (70%) dans l'eau, stabilisée par un alcool éthoxylé hydrophile (EON moyen = 7)

Ces lois peuvent être utilisées pour interpoler des résultats dans des conditions similaires ; en revanche, elles sont insuffisantes pour réaliser des prédictions, car la viscosité des émulsions dépend de bien d'autres facteurs, même si elles indiquent une croissance très rapide de la viscosité dès qu'on dépasse 65-75% de phase interne.

En tout état de cause, il est bien connu que les systèmes dispersés deviennent non newtoniens dès que les fragments de matière interagissent notablement entre eux. Pour des émulsions possédant des gouttes de l'ordre de 5-15 μm , le comportement non newtonien, en l'occurrence pseudoplastique (indice de fluidité $n < 1$), devient évident au-delà de 50% de phase interne et est très marqué à partir de 70% même si l'émulsion est polydispersée comme dans le cas des rhéogrammes log-log de la figure 2.

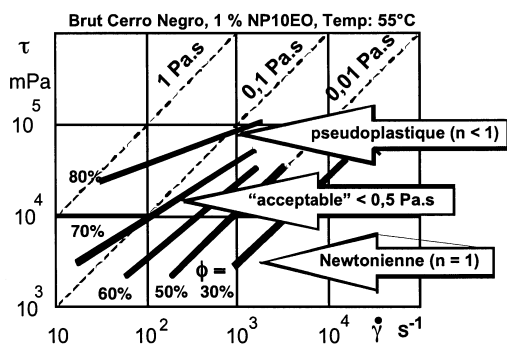


Figure 2 : Rhéologies d'émulsions de brut extra-lourd dans l'eau pour différents ratios de phase interne.

Si les gouttes sont plus petites et/ou monodispersées, on peut observer des déviations au comportement newtonien à moins de 40% de contenu de phase interne, avec une augmentation considérable de la valeur de la viscosité. Si on veut atteindre un pourcentage de brut de 70%, ce qui est un minimum pour des raisons de contenu énergétique d'un combustible, il est donc impératif d'utiliser des émulsions de diamètre moyen relativement élevé ($>10 \mu\text{m}$) et une distribution de diamètre de gouttes polydispersée, voire bimodale [37].

Dans les procédés actuels, la bimodalité permet de réduire systématiquement la viscosité comme l'indique la figure 3, où deux émulsions de même contenu de phase interne (70%) sont mélangées en différentes proportions. On voit que dans un des cas on peut obtenir une réduction notable de viscosité sur une plage de composition très étendue allant de 10 à 60% d'émulsion fine. Par contre, dans l'autre cas, la viscosité du mélange varie presque linéairement. Les deux cas de la figure 3 corroborent ce qu'ont montré des études récentes, à savoir que l'effet

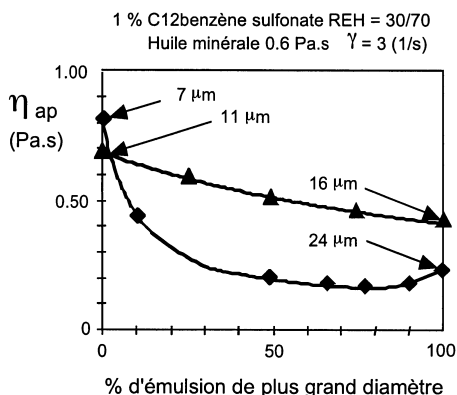


Figure 3 : Viscosité de mélanges d'émulsions de diamètres peu ou très différents, Les valeurs de diamètre indiquent le diamètre moyen (à 50% vol) des émulsions qui forment les mélanges

réducteur de viscosité apparaît quand les diamètres moyens des deux émulsions sont suffisamment différents (au moins un facteur 3) et quand les modes de distributions de taille de goutte des deux émulsions sont complètement séparés [38].

Revenant à la figure 2, on peut noter qu'un comportement légèrement pseudoplastique comme dans le cas de l'émulsion contenant 60% d'huile, n'est pas gênant en lui-même et est même parfois favorable puisqu'il permet de transporter une émulsion moins visqueuse en augmentant le pompage. Toutefois, ce comportement devient un inconvénient en cas d'arrêt du pompage, car on doit alors affronter un surcroît de viscosité considérable au faible cisaillement que l'on rencontre au redémarrage.

D'autres phénomènes caractéristiques des milieux dispersés compliquent aussi les choses : par exemple, le glissement à la paroi qui est plus ou moins relié à la rugosité de la surface ou à la formation d'une microhétérogénéité de composition, en particulier un surcroît de phase externe près de la frontière solide [39]. On a montré de façon convaincante que les forces de Van der Waals qui produisent la floculation des gouttes ont donc tendance à les rapprocher, ce qui s'accompagne de l'expulsion de la phase externe vers la paroi de l'oléoduc. Ce mécanisme, appelé épuisement osmotique (en anglais *depletion*) est mis à profit lors de la floculation des gouttes de bitume quand une émulsion d'asphalte se casse [40]. Il se produit lentement et dans un oléoduc il peut n'être apparent qu'après plusieurs dizaines de kilomètres de transport laminaire [41]. Ceci produit parfois des effets curieux, par exemple une augmentation du débit au bout de quelques heures de pompage sans variation de perte de charge.

Prendre en compte tous ces effets et les maîtriser est en soi-même un travail difficile d'étude d'un milieu de rhéologie complexe, mais il n'est toutefois pas suffisant car le transport émulsionné implique des contraintes additionnelles, en particulier concernant la stabilité de la dispersion, que l'on ne peut résoudre qu'en manipulant la formulation et la température, voire le procédé de fabrication.

3. TRANSPORT EN EMULSION : FORMULATION PHYSICO-CHIMIQUE

Dans le transport émulsionné de bruts lourds on doit résoudre une situation paradoxale. Il faut en effet d'une part former une émulsion suffisamment stable pour qu'elle ne coalesce pas durant le transport ou un éventuel arrêt de pompage, ou même durant un stockage temporaire, et d'autre part pouvoir casser l'émulsion à destination de façon à séparer le brut et l'eau aussi complètement et facilement que possible. Ces exigences ne sont pas aussi antagonistes qu'elles le paraissent car on peut les énoncer d'une manière quelque peu différente qui laisse entrevoir la solution au problème du transport émulsionné : *l'émulsion doit être stable dans les conditions de transport et éventuellement de stockage temporaire, mais elle doit pouvoir se casser facilement si on change quelque chose qui ne peut se produire spontanément, mais qui est le fait d'une action extérieure contrôlée de façon précise.*

On va donc examiner les phénomènes susceptibles de se produire spontanément ou accidentellement, et protéger l'émulsion contre ces aléas. Il faut aussi trouver une action contrôlable qui soit susceptible de produire la rupture à peu de frais.

Il convient de rappeler brièvement la phénoménologie associée à la formulation des émulsions. On se contentera de signaler les aspects les plus importants et de renvoyer le lecteur aux textes pédagogiques qui décrivent en détail les effets de la formulation, de la composition, de la concentration de surfactif et de l'agitation sur les propriétés des émulsions et sur la possibilité d'inversion de celles-ci [11, 42-45].

La formulation physico-chimique dépend des interactions des différents composés présents dans le système, c'est-à-dire de façon simplifiée le surfactif, l'eau et l'huile. Depuis l'énoncé de la règle de Bancroft et de la théorie du coin de Langmuir, il y a environ un siècle, on sait que c'est l'affinité relative du surfactif pour l'eau et pour l'huile qui intervient pour produire une certaine courbure interfaciale et donc un certain type d'émulsion. Cette affinité relative a été exprimée de façon numérique par des paramètres empiriques comme le bilan hydrophile-lipophile (HLB) de Griffin, ou par des concepts fondamentaux comme le rapport R de Winsor qui relie directement le comportement de phase du système surfactif-eau-huile à l'équilibre au concept de formulation généralisée [46]. Entre ces deux extrêmes, on trouve la température d'inversion de phases (PIT) de Shinoda [47] qui allie des aspects fondamentaux et expérimentaux, et qui tient compte de la plupart des variables mises en jeu, bien que limitée aux systèmes non ioniques, et le paramètre de déviation Hydrophile-Lipophile (HLD) [48] qui est une généralisation adimensionnelle de la différence d'affinité du surfactif pour l'eau et pour l'huile (SAD) [49] c'est-à-dire la variation de potentiel chimique standard quand une molécule de surfactif passe de la phase eau à la phase huile, qui est reliée au coefficient de partage du surfactif entre l'huile et l'eau (C_O/C_W) sous réserve que les coefficients d'activité soient voisins de l'unité:

$$SAD = -m^{\circ}_O - (-m^{\circ}_W) = m^{\circ}_W - m^{\circ}_O = RT \ln (C_O / C_W) \quad [3]$$

Pour les systèmes contenant des surfactifs ioniques la forme adimensionnelle HLD ou déviation hydrophile-lipophile s'exprime de la façon suivante en fonction des variables de formulation :

$$HLD = \frac{SAD - SAD_{ref}}{RT} = \ln S - K ACN - f(A) + \sigma - a_T \Delta T \quad [4]$$

Pour les systèmes contenant des surfactifs non ioniques polyéthoxylés, l'expression est légèrement différente :

$$HLD = \frac{SAD - SAD_{ref}}{RT} = \alpha - EON + b S - k ACN - \phi(A) + c_T \Delta T \quad [5]$$

où S est la salinité de la phase aqueuse exprimée en % en poids de NaCl, ACN (en anglais *Alkane Carbon Number*) un paramètre caractéristique de l'alcane, $f(A)$ et $\phi(A)$ des fonctions du type et de la concentration d'alcool, σ et α des paramètres caractéristiques du surfactif, EON le nombre moyen de groupes oxyde d'éthylène par molécule de surfactif polyéthoxylé, ΔT la déviation de température par rapport à la référence (25 °C), b , k , K , a_T et c_T des constantes qui dépendent de la nature des substances. SAD_{ref} est la valeur de SAD qui produit la formulation appelée optimale, c'est-à-dire la formulation pour laquelle la tension interfaciale passe par un minimum extrêmement bas (quand on change une des variables de formulation de façon monotone – le long d'un balayage de formulation).

Cette formulation optimale, qui correspond à $HLD = 0$, est en général associée à l'obtention d'un système triphasique dans lequel une microémulsion est en équilibre avec des phases eau et huile en excès [50-51]. Ces relations peuvent aussi s'utiliser pour des systèmes contenant des huiles autres que les alcanes et des électrolytes autres que le chlorure de sodium. Les paramètres caractéristiques ont été déterminés pour une grande variété de systèmes [49, 52-54].

On constate que les expressions de HLD dépendent linéairement des variables de formulation utilisées pour définir le système, ce qui permet de suivre facilement leurs effets respectifs. Ainsi une augmentation de salinité tend à augmenter HLD, c'est-à-dire à favoriser les interactions du surfactif avec la phase huile au détriment de ses interactions avec la phase aqueuse. Une augmentation de température produit une augmentation de HLD pour un système non ionique et une diminution pour un système ionique. Dans ce qui suit, on indiquera seulement la variation de HLD, comme variable de formulation généralisée, laquelle peut être obtenue en changeant n'importe laquelle des variables indiquées dans les expressions [4] et [5].

Outre la formulation, l'effet le plus important sur les propriétés des émulsions est le rapport eau-huile. En conséquence on utilise des cartes bidimensionnelles qui prennent en compte les effets combinés de la formulation et de la composition eau-huile [55]. La figure 4a indique la ligne d'inversion standard, c'est-à-dire la frontière entre les régions où l'on obtient de émulsions à phase externe eau ou à phase externe huile. Dans la zone centrale, où le rapport eau/huile est voisin de l'unité (A), la ligne d'inversion suit la ligne $HLD=0$ et le type d'émulsion est directement associé à la formulation: H/E pour $HLD<0$ (notation +) et E/H pour $HLD>0$ (notation -). Dans les zones extrêmes qui contiennent soit beaucoup d'eau (C) soit beaucoup d'huile (B), c'est le rapport eau-huile qui domine, et c'est la phase en plus grande proportion qui est la phase externe. Les régions C+ et B- sont qualifiées d'anormales car il existe un conflit entre l'effet de la formulation et l'effet de la composition eau/huile sur le type d'émulsion. Ce conflit est d'ailleurs généralement résolu spontanément de manière élégante sous forme d'une émulsion multiple ou double dans laquelle les gouttes contiennent à leur tour des gouttelettes de phase externe. On peut dire que l'on a deux types

d'émulsion : à la fois l'émulsion "extérieure" dont la phase externe est imposée par le rapport eau/huile, et l'émulsion "intérieure" de gouttelettes dans les gouttes qui correspond à la phénoménologie imposée par la formulation.

Les émulsions des zones A+B+ et A-C- sont qualifiées de normales parce que leurs types sont en accord avec la formulation physico-chimique, et aussi parce qu'elles sont stables dans le temps.

Les figures 4b et 4c indiquent la variation de la stabilité et de la viscosité des émulsions obtenues dans les différentes régions délimitées par la ligne d'inversion [42, 56-57]. On constate que la zone voisine à la formulation HLD = 0 correspond à des émulsions normales très peu stables, et qu'il faut s'éloigner de 1 ou 2 unités de HLD d'un côté ou de l'autre pour atteindre des zones où on trouve des émulsions stables.

Une altération du HLD peut donc être une méthode efficace de faire varier considérablement la stabilité d'une émulsion au moyen d'un changement approprié de n'importe quelle variable apparaissant dans les expressions [4] et [5].

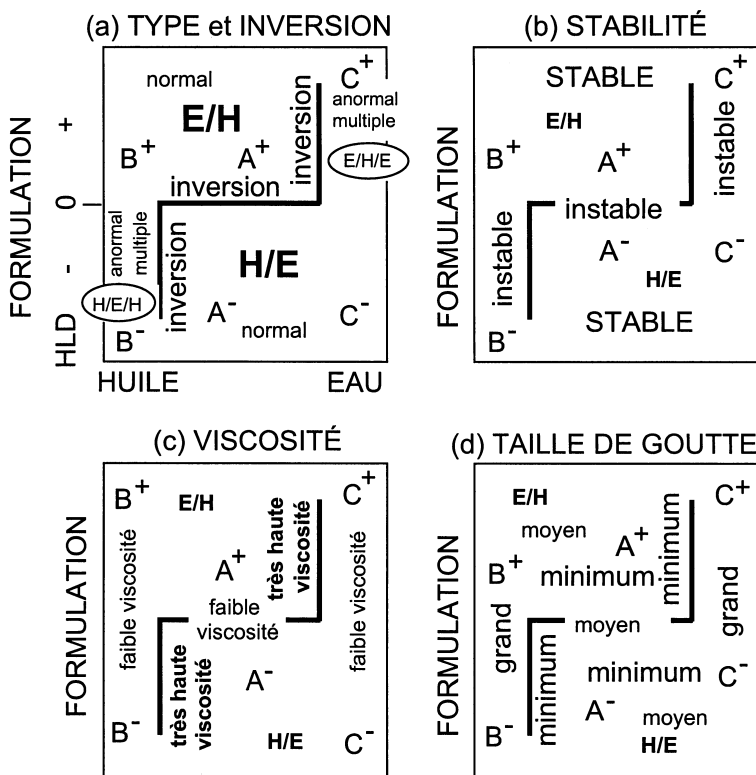


Figure 4 : Cartes formulation/rapport eau-huile indiquant les différents types, la frontière d'inversion, et les propriétés relatives des émulsions (stabilité, viscosité et taille des gouttes)

Les Cahiers de Formulation

Conditions d'obtention

Pour les membres de la SFC et/ou du Groupe Formulation, adresser vos commandes accompagnées d'un chèque à l'ordre de la « Société Française de Chimie » :

Société Française de Chimie (Mme Colliot)
250 rue Saint Jacques, 75 005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60; Fax : 01 40 46 71 61
e-mail : adhesion@sfc.fr

Pour les non-membres, adresser vos commandes à :

EDP Sciences, P.A. de Courtaboeuf
17, rue du Hoggar, B.P. 112
91944 Les Ulis Cedex A
Tél. : +33 (0)1 69 18 75 75 – Fax : +33 (0)1 69 28 84 91
e-mail : edps@edpsciences.org

Prix (TTC)	Membres de la SFC et/ou du Groupe Formulation	Non-membres
Volumes 1 à 7	15 €	23 €
Volume 8 à 12	30 €	45 €

Sommaires des Volumes Précédents

Volume 1 (1990)

Création d'une Option " Chimie de Formulation " dans une École d'Ingénieurs.....	1
Déflocculation, stabilisation, fluidification d'une suspension de CaCO_3 par un polyélectrolyte	2
Poudres : aptitude à l'écoulement	14
Formulation phytosanitaire : Réalisation de granulés dispersibles et tests d'application ".....	19
Dosage d'un désherbant.....	25
Analyse d'un produit industriel formulé : exemple de l'analyse d'une peinture.....	34
Synthèse d'une résine alkyde. Influence sur les caractéristiques de la peinture finale	43
Peintures : relation entre CPV et brillant ; de la théorie à la pratique	53
Colles et vernis à partir d'acétate de polyvinyle.....	65
Exemple pratique de relation entre formulation de pesticides et action photochimique	79
Quelques réflexions à propos d'une expérience de formation permanente liée à la formulation....	92

Volume 2 (1992)

Préparation, évaluation sensorielle et optimisation d'un rouge à lèvres.....	1
Les agents tensioactifs dans les procédés chimiques (opérations de séparation).....	12
Recherche d'un système solvant d'un adhésif polychloroprène pour coller du polystyrène expansé.....	35
Planification d'expériences appliquée à la formulation d'une colle époxyde pour métal.....	47
La rhéologie : un outil indispensable pour la formulation actuelle	55

Volume 3 (1993)

La rhéologie appliquée à la formulation.....	1
Formulation de polyesterdiols obtenus à partir de déchets de PET.....	27
Suspensions de produits minéraux en milieu aqueux et recherche d'optimisation de formulations	65
La mesure de la tension interfaciale	84
Enseignement de la formulation ; du pragmatisme à la compréhension des phénomènes.....	98
Compte-rendu du colloque « Formulation et Enseignement » du forum FORMULA III.....	117

Volume 4 (1994)

Formulation de granulés dispersables à base d'un composé fongicide, l'oxychlorure de cuivre.....	1
La rhéologie appliquée à la formulation de peinture.....	14
Formulation d'une peinture. Étude des agents de coalescence du latex	27
Effets de différents constituants dans la formulation d'une colle thermofusible	34
Préparation et tests d'adhésifs thermofusibles à base de copolymères éthylène / acétate de vinyle	45
Formulation de polymères « retard au feu » développant un processus d'intumescence	54
Modélisation des propriétés des verres : Indice de réfraction d'un verre de phosphate	63
Construction d'un diagramme de phases à cinq constituants : SDS, BuOH, toluène, eau, NaCl ..	77
Formulation de microémulsions polymérisables à base d'acrylamides	91
Propriétés fonctionnelles des hydrocolloïdes. Gomme xanthane et gomme de caroube	113
Mise au point de fluides de coupe peu polluants : Formulation et procédés d'épuration.....	127
Prévision de la solubilisation par l'étude des paramètres de solubilité.....	147