

La compétition entre les interactions de Van der Waals toujours attractives et d'autres interactions répulsives permet d'expliquer et même d'ajuster à la demande les propriétés des suspensions. On rencontre deux principaux types de protection (il s'agit de protection contre l'agrégation qui conduit à la disparition de la suspension) : électrostatique ou stérique.

### 5-1- Protection électrostatique des colloïdes chargés

#### 5-1-1 : Addition des potentiels électrostatiques et de Van der Waals

Le potentiel attractif dû aux forces de Van Der Waals a pour expression :  $U_v = -\frac{A_{app}}{12} \cdot \frac{r}{h}$

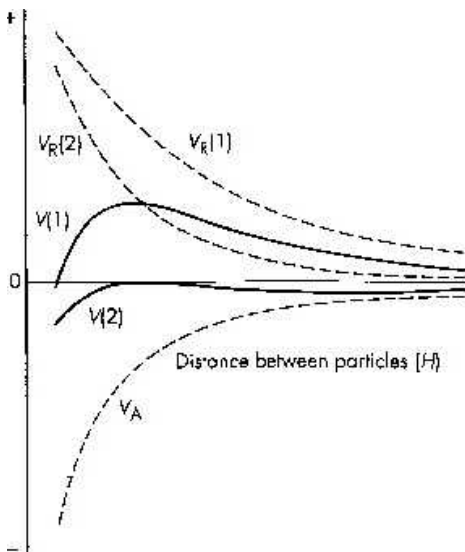
Le potentiel répulsif dû aux interactions électrostatiques a pour expression (version simplifiée, d'autres expressions plus complexes peuvent être utilisées) :  $U_{el} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \epsilon \cdot \Psi_D^2 \cdot \exp\left(\frac{-h}{D}\right)$ .

La superposition de ces deux potentiels gouverne la stabilité ou non du système :  $U = U_{el} + U_v$ .

Quand  $h \rightarrow 0$  le terme  $U_v$  l'emporte toujours et  $U$  devient négatif, mais dans bon nombre de situations il existe un maximum intermédiaire positif.

- On voit que  $r$  intervient de la même façon dans les deux potentiels, donc la taille des particules n'influe pas directement.
- Comme on est dans l'eau, on ne peut pas modifier la constante apparente de Hamaker.
- Par contre l'intensité du potentiel répulsif est facilement modifiable :  $\Psi_D$  est en réalité le potentiel de Stern et donc peut être modifié par l'ajout de sels s'adsorbant de façon irréversible sur la surface. Cet effet est difficile à contrôler.  $D$  est très facilement ajustable, il suffit de modifier la force ionique de la phase aqueuse et c'est le mode de réglage le plus efficace.

Le graphique ci-dessous représente deux situations avec le même potentiel  $U_v$  et deux valeurs du potentiel  $U_{el}$ . Dans le cas 1 on observe un maximum intermédiaire positif contrairement au cas 2.



Il faut ajouter que l'énergie associée au mouvement Brownien des particules (et donc d'origine thermique) est de l'ordre de  $k T$ .

Des particules initialement éloignées peuvent donc se rapprocher au hasard de leur mouvement Brownien, et pour  $U$  continuellement négatif, les systèmes colloïdaux coagulent généralement en quelques secondes. Lorsqu'il existe un potentiel positif ( $U_{max}$ ) à franchir, pour chaque paire de particules, la probabilité de franchissement de ce seuil varie approximativement comme  $\exp(-U_{max}/kT)$ . Pour  $U_{max}$  de l'ordre de  $5 kT$  le système coagule lentement et pour  $U_{max}$  de l'ordre de  $20 kT$  le système devient pratiquement stable.

Remarque:  
 $k$  constante de Boltzman =  $R / N_a$  avec  $R$  constante des gaz parfaits et  $N_a$  nombre d'Avogadro.

#### 5-1-2- Concentration Critique de Coagulation (c.c.c.):

Pour un système colloïdal donné initialement stable, si on augmente progressivement la concentration en ions dans la phase aqueuse environnante, on observera donc une déstabilisation brutale (coagulation) lorsque l'on atteint une concentration critique (c.c.c.).

Théoriquement et de façon très approximative (règle de Schulze Hardy), pour un système colloïdal donné cette c.c.c. varie comme  $z^{-6}$  ( $z$  nombre de charges des ions de signe opposé à celui des charges superficielles).

En effet, sur les courbes  $U = f(h)$ , on peut considérer que cette situation critique correspond à  $U = 0$  et  $dU/dh = 0$ , pour une même valeur de  $h$ .

On a donc pour  $c = c.c.c.$  :  $U_{el} + U_v = 0$  et  $-U_{el} / D - U_v/h = 0$  donc  $h = 1/D$ ; en reprenant l'expression de Overbeek la solution de  $U_{el} + U_v = 0$  avec  $h = 1/D$  conduit à  $D \sim z^2$  et comme  $D = \left(\frac{\epsilon \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot c \cdot z^2 \cdot N_a}\right)^{1/2}$ , on en déduit bien que  $c.c.c. \sim z^{-6}$ .

### 5-1-3- Quelques applications

#### Coagulation de latex

Les latex sont des colloïdes formés de gouttelettes de polymère à l'état liquide, dispersées dans de l'eau. La stabilité de l'émulsion est assurée par la présence de tensioactifs ioniques.

Grand intérêt : Des latex avec 60% de matière sèche et seulement 40% d'eau, restent des milieux peu visqueux et faciles à transférer. Si on mettait le même polymère en solution dans un solvant, on obtiendrait une solution extrêmement visqueuse. Si on désire séparer le polymère de l'eau, il suffit d'ajouter des quantités appréciables de sel (chlorure de sodium en général). Le latex « coagule » brutalement et on récupère le polymère simplement pollué par de petites quantités de tensioactif et d'eau.

#### Clarification d'eaux polluées

Les boues, limons et autres particules polluantes sont très difficiles à éliminer quand on veut traiter de grosses quantités d'eau usée. On recherche à forcer l'agrégation des particules entre elles afin qu'elles grossissent et se séparent plus facilement par sédimentation ou filtration. L'ajout de quantités même très faibles de sels d'aluminium provoque un abaissement du potentiel de Stern et une diminution spectaculaire du maximum intermédiaire de la fonction potentiel d'interaction entre les particules donc provoque l'agrégation des particules.

#### Stabilisation des émulsions

Le cas des latex a déjà été évoqué. Il existe aussi une multitude de situations où on cherche à mettre sous forme d'émulsion des principes actifs. Une fois en émulsion dans l'eau, ceux-ci sont facilement transportables sous forme diluée et on peut les pulvériser aux endroits souhaités et donc en assurer une répartition efficace. L'incorporation d'un tensioactif ionique assure efficacement la stabilisation de telles émulsions.

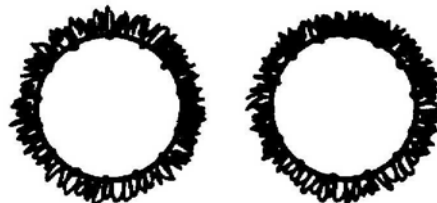
### 5-2- Stabilisation stérique

Ce mode de protection a été utilisé empiriquement depuis l'antiquité : De nombreux polysaccharides extraits de plantes ont permis la stabilisation des pigments d'encres par exemple. Ce mode de stabilisation est utilisé en complément (ou en substitution) de la stabilisation électrostatique. Il est utile de se reporter à la semaine 1, partie adsorption de polymères sur des surfaces solides.

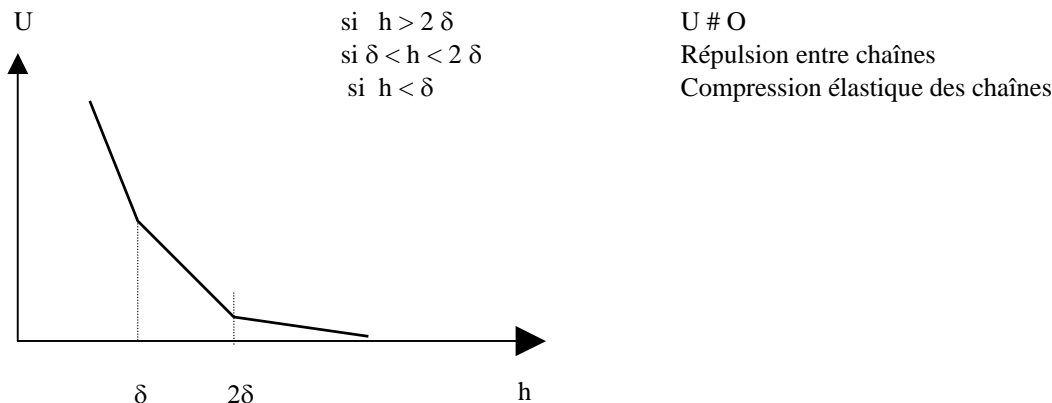
**Cas idéal** : disposer d'un copolymère séquencé A – B amphipatique.

- A séquence hydrophobe : s'adsorbe sur la particule.
- B séquence hydrophile : reste dans le milieu dispersant qui est bon solvant de cette séquence.

(ou vice-versa)



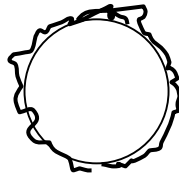
**Approximation** : on ne dispose pas d'expressions analytiques efficaces pour établir le potentiel d'interaction entre deux particules en fonction de  $h$ , leur distance, mais une description semi quantitative est possible.  $\delta$ , l'encombrement moyen des séquences B est assimilé à leur rayon de giration  $R_g$ .



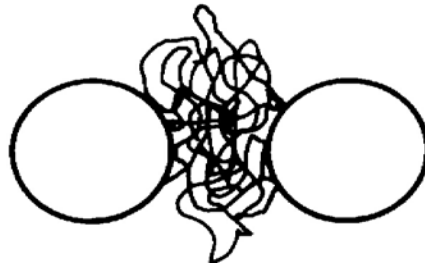
Valable si les séquences A sont solidement accrochées et si la couverture est à 100 % (c.a.d. concentration en polymères suffisante).

Dans de nombreux cas, certains sites présents le long d'une chaîne polymère flexible peuvent s'adsorber (formation de liaisons hydrogène par exemple), alors que la majorité de la chaîne reste en solution. Il en résulte une adsorption moins intense que dans le cas précédent mais le résultat est assez semblable : la concentration en polymère au voisinage de la surface est appréciable de 0 à  $\delta$  ( $\delta$  étant alors inférieure à  $R_g$ ) et les interactions répulsives sont fonction de cette distance  $\delta$ . Cependant lorsque l'enthalpie de fixation d'un site est faible, il y a rééquilibrage progressif des positions : lorsque le rapprochement des particules est suffisant, une même chaîne peut s'adsorber sur deux particules différentes ce qui conduit à une floculation peu dense.

**Cas mixte** : protection électrostatique interférant avec la protection stérique. Même pour des concentrations en polymère très faibles, si le polymère est un polyélectrolyte chargé positivement, il s'adsorbe sur la particule chargée négativement et le potentiel de Stern (et Zéta) diminue : la coagulation en général favorisée.



**Cas des très hauts polymères** : avec concentration très faible en polymère, il y a tendance aux pontages interparticules conduisant à une floculation très peu dense.



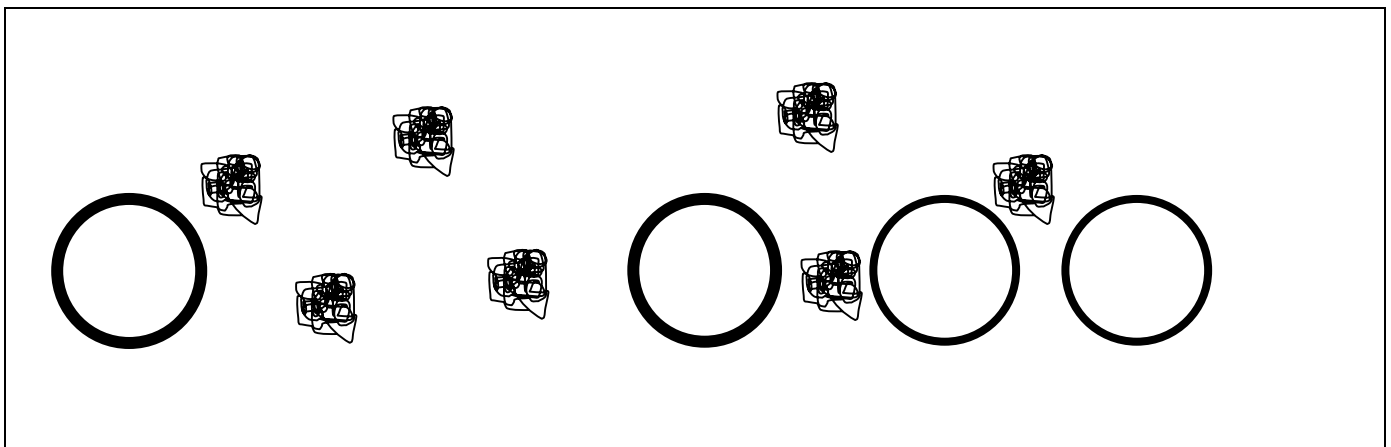
**Inversion de la qualité du solvant** : cf annexe 1. Pour un polymère on qualifie de "bon solvant" celui pour lequel les interactions polymère-solvant sont plus stables que les interactions polymère-polymère - (non solvant dans le cas opposé et solvant "théta" dans le cas limite).

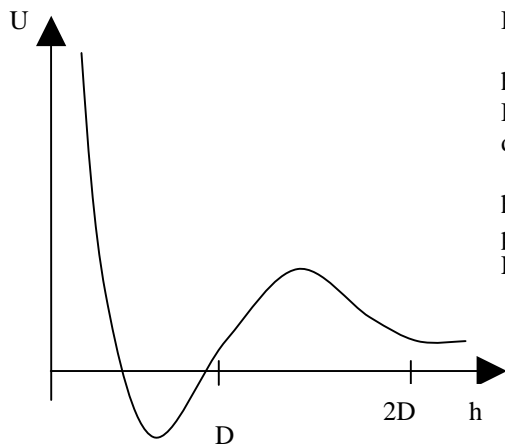
Dans un bon solvant les chaînes se déploient (cas cités précédemment). Si on passe du "bon" à "non" solvant les chaînes se contractent sur elles-mêmes et deviennent attractives entre elles d'où coagulation brutale des systèmes initialement stabilisés. Ce changement de qualité du solvant peut être provoqué par un changement de température ou par addition de "non solvant".

Cas des polyoxyéthylène POE : pour ces polymères, l'eau est « bon solvant » à température ambiante et à froid mais devient solvant « théta » vers 40°C et « mauvais solvant » vers 50°C et au dessus. Il est donc possible de stabiliser une suspension par adsorption partielle de PEO à 20°C et de provoquer la coagulation en chauffant à 60°C. Le retour à 20°C provoquera le redéploiement des chaînes et, en principe le retour à un système dispersé.

Plus généralement un accroissement de température permet d'améliorer la qualité du solvant et c'est au refroidissement que l'on provoque la coagulation.

**Influence du polymère non lié** : on considère que du polymère s'est adsorbé et forme une couche relativement dense autour de chaque particule (en noir). Mais du polymère reste en solution et sous forme de pelotes de rayon de giration  $R_g$ .





$D$  : diamètre utile des pelotes polymères ( $\equiv 2 R_g$ ).

$h > 2 D$  aucun effet.

$D < h < 2 D$  répulsion légère car deux polymères ne peuvent coexister entre deux particules.

$h < D$  attraction car tous les polymères ont été chassés de l'intervalle entre les particules.

L'attraction type Van der Waals peut donc se manifester sans écrantage.

$h \rightarrow 0$  : seules les interactions entre particules interviennent (ici répulsion)

Comparaison des stabilisations électrostatiques et stériques :

<b>Electrostatique</b>	<b>Stérique</b>
Uniquement milieux aqueux	Milieux aqueux et organiques
Très dépendant de la force ionique	Indépendant de la force ionique
Peu dépendant de la température	Très dépendant de la température (dans certains cas)
Surtout efficace à faible fraction volumique	Reste efficace à forte fraction volumique
Coagulation en général irréversible	Floculation réversible possible