



**HAL**  
open science

**Émulsions de Pickering : approche théorique et applications : analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux : obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering**

Laure Ridel

► **To cite this version:**

Laure Ridel. Émulsions de Pickering : approche théorique et applications : analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux : obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering. Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10176 . tel-01260157

**HAL Id: tel-01260157**

**<https://theses.hal.science/tel-01260157>**

Submitted on 21 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre :

## THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par  
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Pour l'obtention du

## DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

## Spécialité Physico-Chimie

Soutenue publiquement le 19 octobre 2015

par

# Laure RIDEL

**Emulsions de Pickering : Approche théorique et applications. Analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux. Obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering.**

Directeur de thèse : Monsieur Yves CHEVALIER

Jury :	Professeur Marie-Alexandrine BOLZINGER	Co-directrice de thèse
	Professeur Hatem FESSI	Examineur
	Professeur Lazhar BENYAHIA	Rapporteur
	Madame Emmanuelle MARIE-BEGUE	Rapporteur



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

**M. François-Noël GILLY**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE



*A Tad Coz et Mima*  
*A ma maman et mon papa*  
*A Simon*



*« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès.  
Essayez de devenir un homme qui a de la valeur ».*

*-Albert Einstein*



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP). Je remercie le Professeur Hatem FESSI, Monsieur Yves CHEVALIER et le Professeur Marie-Alexandrine BOLZINGER pour m'avoir confié ce travail de doctorat ainsi que pour l'autonomie qu'ils m'ont laissée, me formant ainsi à la recherche.

Je tiens à remercier le Professeur Lazhar BENYAHIA et Madame Emmanuelle MARIE-BEGUE qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans diverses collaborations. J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Pierre-Yves DUGAS de m'avoir accordé son temps et sa patience durant mes séances de Cryo-MEB, ainsi que Madame Nicole GILON-DELEPINE d'avoir mis en place mes nombreuses heures d'ICP-OES et surtout pour la gentillesse dont elle a fait preuve. Pareillement, je souhaite remercier Madame Géraldine AGUSTI de m'avoir aidée pour les clichés de TEM. Je souhaite également remercier Monsieur Fernand CHASSAGNEUX et Madame Elodie BOURGEAT-LAMI qui ont eu la gentillesse de m'accorder un peu de temps pour partager avec moi leurs connaissances sur la silice.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Abdelhamid ELAISSARI qui a su toujours laisser sa porte grande ouverte en cas de questions.

Je ne saurais comment exprimer ma reconnaissance aux trois personnes qui m'ont fait aimer la physico-chimie et ont fait germer dans mon esprit toutes les possibilités que la science offrait : Pascale DA (la seule qui ait cru en moi autrement qu'en violoniste après le bac !), Huda JERRI et Léonora HENault-MEZAIZE, mes deux maîtres de stage au cours de mon parcours d'ingénieur, qui m'ont appris à partager leurs connaissances. J'espère avoir su transmettre à mes stagiaires tout ce qu'elles m'ont appris. Joëlle BALEGAMIRE, Céline ANDRE, David FAURE, Cindy SORIN, Xiaoyun FAN, Léa LEVANNIER, Laurianne SIMON, Chloé SOUDANT et Théo VINCENT : un grand Merci à mes pioupiou pour leur motivation, le travail expérimental qu'ils ont réalisé, l'intérêt et tout le soutien qu'ils ont chacun pu m'apporter au cours de leurs stages.

Je tiens à remercier les membres du LAGEP (le Professeur Julien ANDRIEU qui a partagé avec moi ses documents sur les émulsions foisonnées, Nadia...) et tout particulièrement Jean-Pierre, mon « papa lyonnais » pour son soutien infaillible. Merci d'avoir su trouver les mots, d'avoir partagé tous ces moments avec nous, de m'avoir guidée, soutenue, encouragée et remotivée tout au long de mon parcours. Je le remercie pour son humanité débordante et ses conseils avisés aussi bien sur le plan personnel que professionnel. Nos longues discussions resteront longtemps gravées dans ma mémoire. Je n'oublie pas ce jour où vous êtes venus avec Sébastien dans mon bureau m'aider à trier mes idées et faire des ébauches de plans d'expériences sur chacun de mes projets quand je commençais à ne plus savoir vers où me diriger. J'en profite donc pour remercier Sébastien d'être venu en fin de deuxième année chaque matin m'apporter son soutien et m'accompagner à ma paillasse pour me motiver à travailler. Sans vous deux, cette thèse n'aurait pas été la même.

Un immense merci à mes collègues thésards. Ces trois années ne seraient pas passées aussi vite sans chacun d'entre vous. Tout d'abord je remercie Fabrice de m'avoir accueillie à bras ouverts, d'avoir pris sous son aile les deux petites nouvelles, de nous avoir expliqué comment faire les devis pour les commandes de matériel et tout le fonctionnement du laboratoire. Jessica, il n'y a pas besoin de beaucoup de mots, toi seule peut savoir ! J'en profite pour la remercier pour son soutien sans faille. On en a bavé, mais à deux c'était plus facile ! Merci également à Angèle pour son soutien, son aide, sa bonne humeur et son énergie débordante. Je remercie Delphine de s'être proposée spontanément pour relire ma biblio, de s'être improvisée prof d'anglais à ses heures perdues et d'avoir programmé mon planning de fin de thèse ! Un grand merci à Barthélémy pour son aide à l'ICP, son écoute quotidienne et son amitié. Je n'oublie pas Louis, Alexis, Audrey et Emeline qui m'ont écoutée si patiemment et je leur souhaite bon courage pour la fin !

Je remercie Sylvain, d'avoir répondu à mes appels de dernières minutes et d'avoir pris le temps de m'aider malgré tout le travail qu'il avait.

J'exprime toute ma reconnaissance à mes amis Marie, Agathe & Duarte, et mes cousines Caro et Delphine qui ont toujours su me prêter une oreille attentive à chaque fois que j'en ai ressenti le besoin.

Je ne saurais comment remercier Marion et Betty pour toute leur aide, le soutien et l'amitié dont elles ont fait preuve jusque dans les dernières minutes, je ne pourrai jamais l'oublier.

Merci à Ghislaine et Didier de m'avoir permis de travailler à Mâcon dans une bonne ambiance et de m'avoir préparé mes petits tups à la sauce maggy. Merci à Pauline d'être en médecine et de m'avoir permis de relativiser en voyant que la thèse à côté, ce n'était pas grand chose !

Enfin, je tiens à remercier mon papa et ma maman de m'avoir aidée et soutenue, de s'être toujours sacrifié pour que mes frères & sœurs et moi puissions réaliser nos rêves. Merci d'avoir cru en chacun de nous et nos projets un peu fous. Il serait temps de profiter et de réaliser enfin les vôtres ! Je les remercie de m'avoir permis de faire ces longues études, d'avoir relu mon manuscrit, même s'ils n'en ont pas compris grand-chose à part que le pastis « c'est sympa » ! Une pensée également pour mes frères & sœurs et Jad et Annesie, c'est un peu grâce à chacun de vous que j'en suis ici aujourd'hui. Même si tous sont loin, ils ont toujours su rester présents. Pour terminer, Simon, je n'ai pas assez de mots pour te remercier de m'avoir tant aidée, d'avoir tout fait pour me faciliter la vie pendant cette thèse. Merci d'avoir été cette solide épaule sur laquelle me reposer, de t'être intéressé à mon travail, de m'avoir patiemment écoutée, soutenue, aidée, consolée et encouragée. Cette thèse est pour vous tous, mais particulièrement pour toi. Une nouvelle page va enfin pouvoir commencer.

# SOMMAIRE

Principales abréviations .....	15
<b>A. <u>Contexte</u></b> .....	<b>17</b>
<b>B. <u>Concepts généraux</u></b> .....	<b>21</b>
<b><u>Chapitre 1. Les émulsions de Pickering</u></b> .....	<b>21</b>
<b>1.1 Définitions</b> .....	<b>23</b>
1.1.1 Les émulsions.....	23
1.1.2 Les émulsions de Pickering .....	24
<b>1.2 Propriétés physico-chimique des émulsions de Pickering</b> .....	<b>28</b>
<b>1.2.1 Physico-chimie des interfaces</b> .....	<b>28</b>
1.2.1.1 Tension interfaciale .....	28
1.2.1.2 Angle de contact .....	29
1.2.1.3 Energie d'adsorption .....	32
<b>1.2.2 Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering</b> .....	<b>33</b>
<b>1.2.2.1 Organisation des particules à l'interface liquide/liquide</b> .....	<b>34</b>
1.2.2.1.a Interface totalement recouverte de particules .....	35
1.2.2.1.b Interface partiellement dénudée .....	36
1.2.2.1.c Cas particulier du pontage dans le cas d'un faible taux de couverture .....	37
<b>1.2.2.2 Interaction entre les particules</b> .....	<b>42</b>
1.2.2.2.a Interactions entre particules en solution .....	43
• Force de Van der Waals.....	43
• Stabilisation électrostatique.....	43
• Stabilisation stérique.....	44
• Théorie DLVO.....	45
1.2.2.2.b Interactions entre particules à l'interface liquide-liquide .....	45
• Interaction dipôle-dipôle .....	45
• Interaction capillaire .....	46
<b>1.2.2.3 Facteurs influençant la stabilisation des émulsions</b> .....	<b>49</b>
1.2.2.3.a Caractéristiques des particules .....	49
• Taille .....	49
• Forme et Rugosité .....	50
• Mouillabilité et Nature chimique .....	52
• Etat de dispersion .....	53
• Concentration.....	54
• Localisation initiale.....	55
• Mélange de particules .....	56

1.2.2.3.b <i>Caractéristiques des phases aqueuse et huileuse</i> .....	57
• <i>Type de phase aqueuse</i> .....	57
• <i>Type de phase huileuse</i> .....	58
• <i>Proportion de phase aqueuse et huileuse</i> .....	58
<b>1.2.3 Déstabilisation des émulsions de Pickering</b> .....	<b>59</b>
1.2.3.1 <b>Crémage/Sédimentation</b> .....	<b>61</b>
1.2.3.2 <b>Floculation</b> .....	<b>61</b>
1.2.3.3 <b>Mûrissement d'Ostwald</b> .....	<b>62</b>
1.2.3.4 <b>Inversion de phase</b> .....	<b>63</b>
1.2.3.5 <b>Coalescence</b> .....	<b>64</b>
1.2.3.6 <b>Coalescence « limitée »</b> .....	<b>64</b>
1.2.3.7 <b>Coalescence « arrêtée » ou « partielle »</b> .....	<b>66</b>
<b>Références B. Chapitre 1. Les émulsions de Pickering</b> .....	<b>70</b>

## **Chapitre 2. Les nanoémulsions de Pickering ..... 81**

<b>2.1 Les nanoémulsions</b> .....	<b>83</b>
<b>2.1.1 Définition d'une nanoémulsion</b> .....	<b>83</b>
<b>2.1.2 Propriétés physico-chimiques d'une nanoémulsion</b> .....	<b>84</b>
2.1.2.1 <b>Propriétés optiques</b> (apparence).....	85
2.1.2.2 <b>Propriétés rhéologiques</b> (texture).....	85
2.1.2.3 <b>Stabilité d'une nanoémulsion</b> .....	85
• <i>Mûrissement d'Ostwald (théorie LSW)</i> .....	86
• <i>Coalescence / Floculation</i> .....	88
2.1.2.4 <b>Moyens techniques pour observer une nanoémulsion</b> .....	<b>89</b>
<b>2.1.3 Formation des nanoémulsions</b> .....	<b>89</b>
2.1.3.1 <b>Méthodes à haute énergie</b> .....	<b>89</b>
• <i>Homogénéisation haute pression</i> .....	89
• <i>Microfluidisation</i> .....	90
• <i>Sonication</i> .....	90
2.1.3.2 <b>Méthodes à basse énergie</b> .....	<b>90</b>
• <i>Inversion de phase (Température d'inversion de phase (TIP) ; Composition d'inversion de phase (CIP))</i> .....	91
• <i>Emulsion-Diffusion</i> .....	91
• <i>Emulsification spontanée</i> .....	92
<b>2.2 L'« Effet Ouzo »</b> .....	<b>92</b>
<b>2.2.1 Définition de l' « effet Ouzo »</b> .....	<b>92</b>
2.2.1.1 <b>Vulgarisation scientifique sur le pastis</b> .....	<b>92</b>
2.2.1.2 <b>Définition de l'effet Ouzo</b> .....	<b>93</b>
<b>2.2.2 Physico-chimie de l' « effet Ouzo »</b> .....	<b>95</b>
2.2.2.1 <b>Etat de l'art</b> .....	<b>95</b>
2.2.2.1.a <i>Les découvertes au fil des ans</i> .....	95
2.2.2.1.b <i>Diagramme Soluté/Solvant/Non-Solvant : définitions</i> .....	96
2.2.2.1.c <i>Influence des paramètres sur l'effet Ouzo</i> .....	98
• <i>Soluté : concentration et viscosité</i> .....	99

• <i>Ratio soluté/solvant</i> .....	99
• <i>Addition d'une phase dans l'autre : ordre d'addition et vitesse d'addition</i> .....	99
• <i>Vitesse d'agitation</i> .....	100
• <i>Température</i> .....	100
• <i>Stabilisants</i> .....	100
<b>2.2.2.2 Mécanismes de formation</b> .....	<b>101</b>
2.2.2.2.a <i>Mécanismes mécaniques</i> .....	101
2.2.2.2.b <i>Mécanismes fondés sur l'instabilité chimique du système</i> .....	103
2.2.2.2.c <i>Dernières avancées depuis 2010</i> .....	104
<b>2.3 Les « NanoPickering »</b> .....	<b>106</b>
<b>2.3.1 Les nanoémulsions de Pickering</b> .....	<b>106</b>
<b>2.3.2 Les nanoémulsions de Pickering fabriquées par nanopréciipitation</b> .....	<b>108</b>
<i>Références B. Chapitre 2. Les nanoémulsions de Pickering</i> .....	110
<b><u>Chapitre 3. Les émulsions foisonnées de Pickering</u></b> .....	<b>115</b>
<b>3.1 Les mousses de Pickering</b> .....	<b>117</b>
<b>3.1.1 Généralités sur les mousses et le foisonnement</b> .....	<b>117</b>
3.1.1.1 <i>Définition d'une mousse</i> .....	117
3.1.1.2 <i>Principe de foisonnement</i> .....	119
<b>3.1.2 Déstabilisation des mousses</b> .....	<b>119</b>
3.1.2.1 <i>Coalescence</i> .....	120
3.1.2.3 <i>Disproportionnement</i> .....	120
3.1.2.3 <i>Crémage</i> .....	121
3.1.2.4 <i>Drainage</i> .....	121
<b>3.1.3 Stabilisation des mousses par Effet Pickering</b> .....	<b>122</b>
3.1.3.1. <i>Processus de stabilisation des mousses</i> .....	122
3.1.3.3 <i>Particules inorganiques</i> .....	125
3.1.3.3 <i>Particules organiques</i> .....	127
<b>3.1.4 Caractérisation physico-chimique d'un produit foisonné</b> .....	<b>127</b>
3.1.4.1 <i>Taux de foisonnement : quantité d'air incorporé</i> .....	128
3.1.4.2 <i>Texture (rhéologie)</i> .....	130
3.1.4.3 <i>Distribution de taille des bulles de gaz</i> .....	131
3.1.4.4 <i>Stabilité dans le temps</i> .....	132
<b>3.2 Les émulsions foisonnées de Pickering</b> .....	<b>135</b>
<b>3.2.1 Généralités sur les émulsions foisonnées</b> .....	<b>135</b>
3.2.1.1 <i>Définition d'une émulsion foisonnée</i> .....	135
3.2.1.2 <i>Stabilisation d'une émulsion foisonnée</i> .....	136
3.2.1.3 <i>Rôle de la matière grasse dans la stabilisation d'émulsions foisonnées</i> .....	137
<b>3.2.2 Les émulsions foisonnées de Pickering</b> .....	<b>141</b>
<i>Références B. Chapitre 3. Les émulsions foisonnées de Pickering</i> .....	143
<b>C. <u>Partie expérimentale</u></b> .....	<b>151</b>

<b><u>Chapitre 4. Introduction expérimentale</u></b> .....	<b>151</b>
<b>4.1 Physico-chimie des interfaces d'émulsions de Pickering</b> .....	<b>153</b>
<b>4.2 Formulation de nanoémulsions de Pickering</b> .....	<b>153</b>
<b>4.3 Emulsions foisonnées de Pickering</b> .....	<b>154</b>

<b><u>Chapitre 5. Physico-chimie des interfaces d'émulsions de Pickering</u></b> .....	<b>155</b>
<b>5.1 Contexte et faits marquants</b> .....	<b>157</b>
<b>5.2 Partie expérimentale</b> .....	<b>161</b>

Article 1 - Pickering emulsions stabilized by non-aggregated nanoparticles of bare silice. Adsorption of nanoparticles: multilayers or monolayers at the oil/water interface

<b><u>Chapitre 6. Nanoémulsions de Pickering</u></b> .....	<b>189</b>
<b>6.1 Contexte et faits marquants</b> .....	<b>191</b>
<b>6.2 Partie expérimentale</b> .....	<b>196</b>
<b>6.2.1 NanoPickering formulées par Sonication</b> .....	<b>196</b>

Article 2 – NanoPickering: Pickering nanoemulsions stabilized by bare silica nanoparticles

<b>6.2.2 NanoPickering formulées par Emulsification Spontanée</b> .....	<b>212</b>
---	------------

Article 3 – NanoPickering: Formation of Pickering nanoemulsions by low energy method (spontaneous emulsification)

<b><u>Chapitre 7. Emulsions foisonnées de Pickering</u></b> .....	<b>235</b>
<b>7.1 Contexte et faits marquants</b> .....	<b>237</b>
<b>7.2 Partie expérimentale</b> .....	<b>241</b>

Article 4 – Aerated emulsions stabilized by Pickering effect

<b><u>D. Discussion, conclusions et perspectives</u></b> .....	<b>267</b>
<i>Références</i> D. Discussion, conclusions et perspectives .....	<b>288</b>

Annexes .....	293
---------------	-----

## Principales abréviations

---

**$\gamma_{h/e}$** : tension interfaciale entre l'huile et l'eau

**$\gamma_{ps/h}$** : tension interfaciale entre la particule solide et l'huile

**$\gamma_{ps/e}$** : tension interfaciale entre la particule solide et l'eau

**AFM**: Microscopie à force atomique  
(*atomic force microscopy*)

**CIP**: composition d'inversion de phase

**DLCA**: *diffusion limited cluster aggregation*

**DLVO**: théorie de Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek

**DLS**: diffusion dynamique de la lumière  
(*dynamic light scattering*)

**E/H**: eau dans huile

**E/H/E**: eau dans huile dans eau

**ES**: émulsification spontanée

**G/L/L**: gaz-liquide-liquide

**H/E**: huile dans eau

**H/E/H**: huile dans eau dans huile

**HLB**: équilibre hydrophile-lipophile  
(*hydrophilic lipophilic balance*)

**ICP-OES**: spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif  
(*inductively coupled plasma – optical emission spectrometry*)

**MEB**: microscopie électronique à balayage

**PMMA**: polyméthacrylate de méthyle

**ppm**: partie par million

**R**: rayon

**RLCA**: *reaction limited cluster aggregation*

**SAXS**: diffusion des rayons x aux petits angles  
(*small angle x-ray scattering*)

**S/G/L/L**: solide-gaz-liquide-liquide

**SLN**: nanoparticule lipidique solide  
(*solid lipid nanoparticle*)

**T**: température

**TEM**: microscopie électronique à transmission

**TIP**: température d'inversion de phase

**TPM**: 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate  
(*3-methacryloxypropyl trimethoxysilane*)



## A. CONTEXTE

---

Mousse au chocolat, lait, bière, mayonnaise, vinaigrette, mousse à raser, bain moussant, pommade, crème contenant des principes actifs, revêtement routier, émulsions de bitumes, joint d'étanchéité des bâtiments (mastic) ... Quel est leur point commun ?

Ces émulsions et ces mousses sont utilisées quotidiennement par le grand public. Ces systèmes sont très largement exploités en milieu industriel. Les industries chimiques, pétrochimiques, pétrolières, agroalimentaires, agricoles, cosmétiques, pharmaceutiques ou encore vétérinaires utilisent les mousses et les émulsions à bon escient.

Ces systèmes dispersés métastables, constitués de deux phases immiscibles (phases liquide/liquide dans le cas d'une émulsion et phases liquide/gaz dans le cas d'une mousse), sont classiquement stabilisés par des molécules tensioactives. La demande en tensioactifs sur le marché économique est exponentielle. Une consommation de 22.802,1 Kilotonnes de tensioactifs est prévue pour 2019, soit environ 361 474 millions d'euros<sup>1</sup>. Cependant, il s'avère nécessaire de réduire l'utilisation de tensioactif dans toutes ces applications. D'une part dans un souci de respect environnemental et d'autre part pour la sécurité des consommateurs. En effet, les tensioactifs peuvent s'avérer toxiques et néfastes pour l'environnement mais aussi nocifs pour les consommateurs.

Une alternative serait alors de former des mousses et des émulsions sans tensioactif. Dans les dernières décennies, un regain d'intérêt a été porté sur les émulsions et les mousses stabilisées par des particules. Plus connu sous le nom d'effet Pickering, ces systèmes sont intéressants d'un point de vue économique mais également environnemental. D'autre part, l'adsorption des particules aux interfaces étant irréversible (contrairement aux tensioactifs qui sont en équilibre thermodynamique à l'interface), les systèmes fabriqués sont extrêmement stables au cours du temps.

L'objectif premier de cette thèse est de combiner les concepts de nanoémulsions et d'émulsions de Pickering.

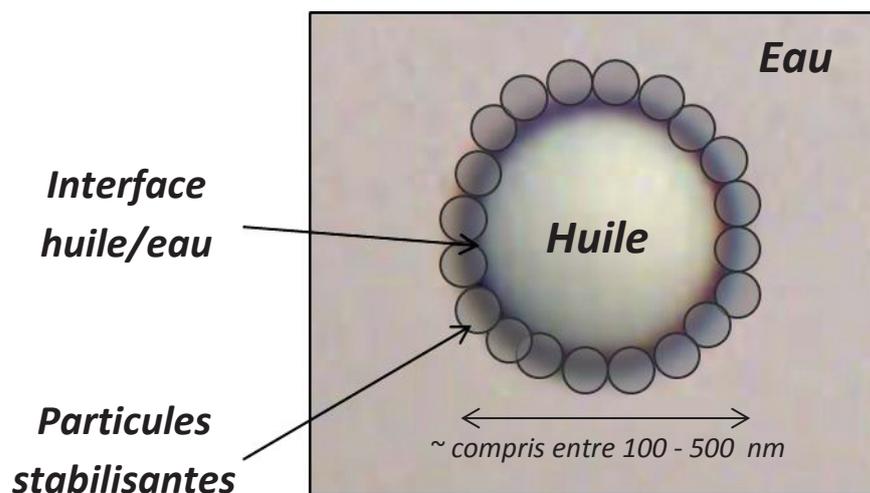
---

<sup>1</sup>Source : *site internet* «<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/surfactants.asp> » (11.05.2015)

Une *nanoémulsion* est une dispersion ultrafine (sous-micronique), transparente et fluide ayant une stabilité à long terme. Cependant, les gouttes de l'émulsion étant de taille nanométrique, une très large aire interfaciale doit être couverte par des molécules stabilisantes. Il est donc facile de comprendre qu'une très grande quantité de tensioactifs est requise pour stabiliser une nanoémulsion. Or, dans le contexte économique et environnemental actuel, des solutions plus vertes et moins coûteuses seraient les bienvenues.

Ajoutons aussi qu'une *émulsion de Pickering* est fabriquée sans émulsifiant. De plus, les particules s'ancrent irréversiblement aux interfaces huile/eau. Une barrière rigide contre la coalescence est formée, et permet d'obtenir des émulsions extrêmement stables.

En combinant ces deux concepts, il serait donc possible d'outrepasser l'utilisation de tensioactifs, et de fabriquer des nanoémulsions très stables sur le long terme grâce à une stabilisation par effet Pickering. Ces systèmes seront appelés : « **NanoPickering** » (Figure 1).



**Figure 1.** Schéma des **NanoPickering** : nanoémulsions stabilisées par effet Pickering.

Cependant, la plupart des études menées à ce jour utilisent des particules stabilisantes de tailles micrométriques, ou des particules partiellement agrégées. Or, dans l'optique d'obtenir des tailles de gouttes d'émulsions nanométriques, les particules qui stabilisent l'interface huile/eau doivent avoir une taille très inférieure au diamètre de gouttes souhaité, soit inférieure à au moins 100 nm. Pour ce faire, nous avons utilisé des nanoparticules de silice complètement hydrophile, afin d'éviter leur agrégation.

Dans un premier temps (**Chapitre 5**), nous avons étudié des émulsions de Pickering de taille micrométrique fabriquées au rotor-stator (Ultraturrax®). Ce chapitre expose l'étude d'un système modèle que nous avons utilisé par la suite. Les particules stabilisantes choisies sont des nanoparticules individuelles non-agrégées de silice hydrophile ayant un diamètre d'environ 30 nm. La plupart des huiles ne mouille pas la silice nue (i.e. hydrophile). Il est donc nécessaire de choisir une huile polaire respectant les conditions de mouillage partiel requises pour stabiliser une émulsion par effet Pickering. L'Adipate Diisopropyle est alors utilisée. Les **propriétés physico-chimiques** et plus particulièrement **l'adsorption des nanoparticules aux interfaces** huile/eau des émulsions ont donc été mises en avant dans cette partie grâce à une étude quantitative des particules aux interfaces menée par une méthode d'ICP-OES.

La validation du système modèle permet donc de se tourner vers les **nanoémulsions de Pickering (Chapitre 6)**. Tout d'abord, une étape de **sonication** a été ajoutée à la suite de l'émulsification par rotor-stator présentée précédemment. Cela a permis de montrer qu'il était possible de fabriquer des émulsions de Pickering de tailles nanométriques. Cependant, ces dernières décennies, la demande et la consommation mondiale d'énergie n'a cessé d'augmenter. Or, la sonication est un procédé à haut coût énergétique. Il était donc judicieux d'essayer de remplacer ce procédé par une méthode à plus faible énergie afin de fabriquer ces NanoPickering de manière spontanée. C'est pour cela que nous avons ensuite étudié la fabrication des NanoPickering par **nanoprécipitation**. Nous décrivons ici les paramètres influençant la faisabilité et la stabilité de ce type de nanoémulsions de Pickering, tels que l'injection de phase, le pH, la concentration en particules et en huile.

Dans le **Chapitre 7**, nous avons souhaité modifier le système modèle en remplaçant les silices hydrophiles par des silices hydrophobées de manière *in-situ*. Cependant, lors de l'étape de vérification de la faisabilité des NanoPickering par un procédé de rotor-stator suivi de sonication, nous avons observé que le système moussait lors du passage à l'UltraTurrax®. C'est pourquoi nous avons décidé de favoriser et renforcer la capacité de nos émulsions à mousser. Nous avons ainsi observé que des émulsions stabilisées par des particules avaient la capacité de stabiliser les bulles de gaz formées, à l'instar des particules de silice qui stabilise les émulsions. Ce chapitre concerne donc la fabrication et la stabilisation d'**émulsions foisonnées stabilisées par effet Pickering**. Nous traiterons ici deux phénomènes

principaux : le pouvoir moussant (taux de mousse formé) ainsi que la stabilité de ces émulsions particulières dans le temps.

Ce travail de thèse s'articule donc autour de trois grandes thématiques : les **émulsions de Pickering**, les **nanoémulsions**, et les **émulsions foisonnées**. Les trois premiers chapitres (**Chapitres 1, 2 et 3**) de ce manuscrit présenteront les **concepts généraux** liés à ces thèmes.

## B.CONCEPTS GENERAUX

---

# Chapitre 1 :

## Les émulsions de Pickering

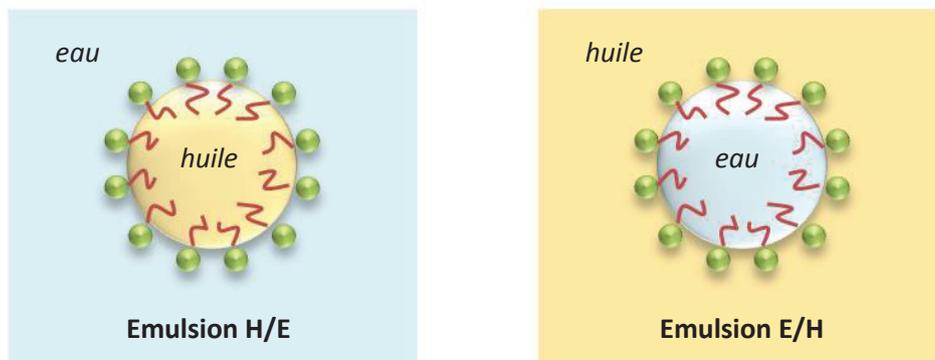


# Chapitre 1. Emulsions de Pickering

## 1.1 Définitions

### 1.1.1 Les émulsions

La Pharmacopée Européenne définit les émulsions comme "la dispersion d'un liquide sous forme de globules dans un autre liquide non miscible" [1]. La phase dispersée correspond au liquide présent sous forme de globule, tandis que le second liquide, immiscible au premier, correspond à la phase continue. Lorsque la phase continue est aqueuse, l'émulsion est de type huile dans eau (H/E). Lorsque la phase continue est grasse, l'émulsion est de type eau dans huile (E/H) (Figure 2).



**Figure 2.** Schéma des émulsions classiques : huile-dans-eau et eau-dans-huile

Les émulsions peuvent également être multiples, de type huile dans eau dans huile (H/E/H) ou eau dans huile dans eau (E/H/E) [2]. Il existe également des cas particuliers d'émulsions composées uniquement de phase grasse (huile dans huile (H/H)) [3] [4] [5] ou exclusivement de phase aqueuse (eau dans eau (E/E)) [6] [7].

De manière générale, la fraction volumique de la phase continue se trouve en proportion plus importante. Lorsque la phase continue est minoritaire (inférieure à 30% en volume), l'émulsion est alors dite concentrée [8].

Les émulsions peuvent être stables d'un point de vue cinétique sur une importante période de temps, ce qui détermine leur durée de vie. Néanmoins, elles sont instables du point de vue thermodynamique. En pratique, les émulsions peuvent être stables sur plusieurs années et sont donc dites métastables à l'échelle de vie du produit.

La stabilisation du système peut être améliorée par l'ajout de stabilisants qui sont dans le cas classique des tensioactifs. Ces molécules ont la particularité d'être amphiphiles (i.e. une partie apolaire et lipophile, l'autre polaire et hydrophile). Cette structure leur permet de se placer à l'interface huile-eau des gouttes d'émulsions selon leur affinité avec chacune des phases. En se plaçant à l'interface, l'énergie libre interfaciale est abaissée, ce qui permet de stabiliser l'émulsion.

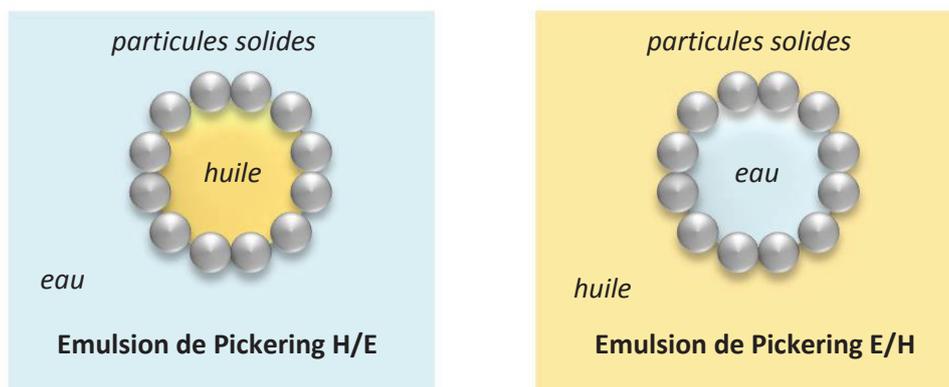
Les tensioactifs ne sont pas les seuls types de stabilisants qui peuvent permettre la stabilisation d'une émulsion. Il en existe d'autres, tels que les polymères ou encore les particules.

### 1.1.2 Les émulsions de Pickering

#### ❖ Définition générale

Les émulsions de Pickering sont des systèmes dispersés de deux liquides non miscibles stabilisés par des particules solides colloïdales. Ces émulsions diffèrent donc des émulsions standards qui sont stabilisées par des tensioactifs dits émulsifiants.

Ramsdem fut le premier à observer ce phénomène en 1903 [9], suivi de S.U. Pickering qui rapporta la stabilisation durable d'émulsion huile dans eau par des particules [10].

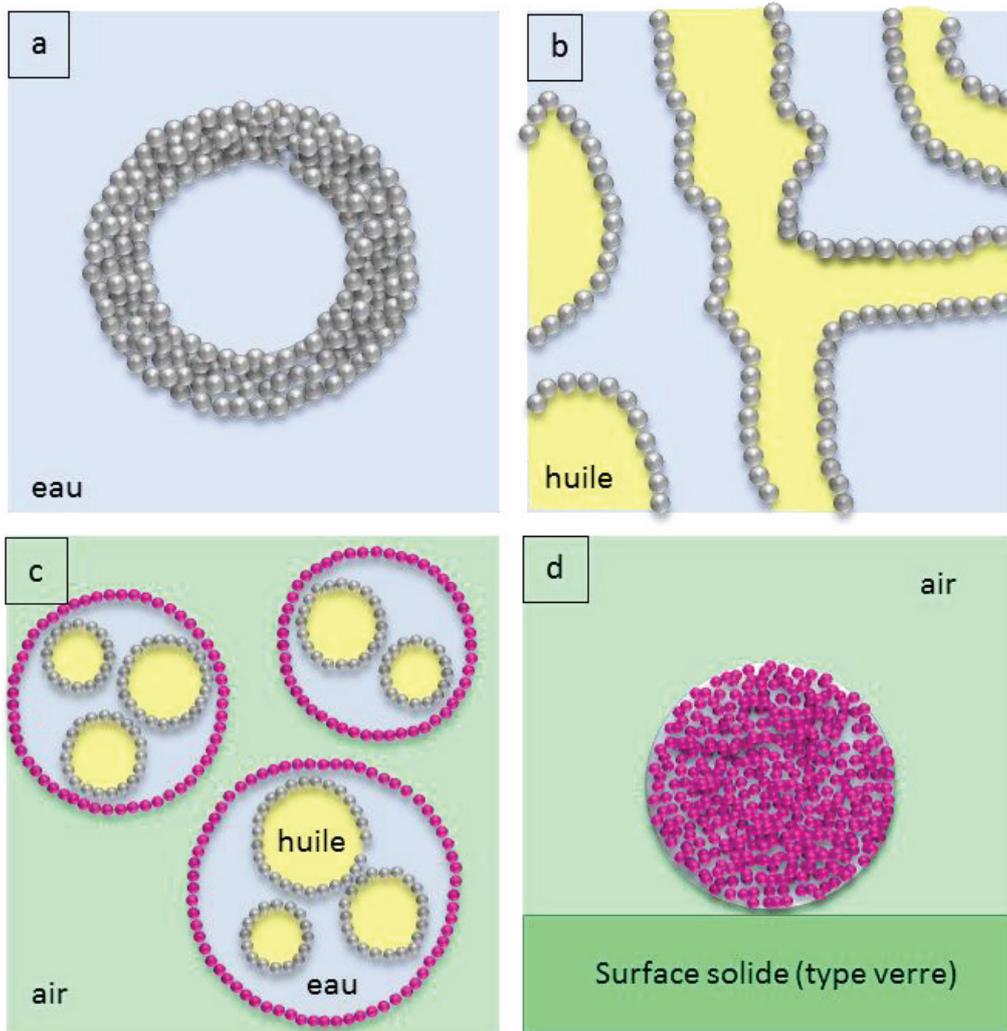


**Figure 3.** Schéma des émulsions de Pickering : huile-dans-eau et eau-dans-huile

Les émulsions de Pickering peuvent également être de type huile dans eau (H/E), eau dans huile (E/H) (Figure 3).

❖ *Différents systèmes obtenus par effet Pickering*

L'association de particules, d'eau et d'huile (ou de gaz) permet d'obtenir une large gamme de systèmes et de types d'émulsions [11]. En effet il existe des **émulsions doubles ou multiples** [12] [13] [14] [15]. Des capsules et des colloïdosomes peuvent aussi être formés [16] [17] [18] [19]. Un **colloïdosome** (Figure 4 (a)) est une microcapsule dont l'écorce est composée de particules colloïdales densément compactées, coagulées ou fusionnées. Ces microcapsules ont une structure robuste et permettent de contrôler la perméabilité des espèces encapsulées en faisant varier la taille des particules et leur degré de coagulation. [13]. Grâce à l'effet Pickering, il est également possible de fabriquer des matériaux poreux [20] [21] [22]. Plus étonnant, ces dernières années, les bigels [23] [24], les émulsions en poudre et l'eau en poudre (« *dry water* ») [25] [26] ou encore les billes liquides (« *liquid marbles* ») [27] [28] [29] sont apparues. Un **bijel** (Figure 4 (b)) est constitué de deux phases liquides tortueusement entrelacées qui sont séparées et stabilisées par une couche de particules solides disposées à l'interface liquide/liquide. Les particules sont partiellement mouillées par les deux liquides et sont sous forme de réseau bloqué à l'interface. Le bigel a l'avantage, comparé à une émulsion double, d'avoir deux phases continues à la place d'une seule. Par conséquent, le volume de chaque phase est en proportion plus ou moins égale [30]. Une **émulsion en poudre** ou « **l'eau en poudre** » (Figure 4 (c)) correspond à un système liquide dans l'air, produit par l'aération du liquide en présence de particules extrêmement hydrophobes. Par exemple, si une émulsion H/E, stabilisée par des particules solides partiellement hydrophobes, est aérée en présence de particules très hydrophobes, les surfaces présentes entre les gouttes d'émulsion et l'air sont recouvertes de particules hydrophobes. Un système huile dans eau dans air est préparé [13]. Les **billes liquides** (Figure 4 (d)) permettent quant à elles d'encapsuler entièrement un liquide dans une poudre hydrophobe. Ces systèmes sont obtenus en roulant une petite quantité de liquide (typiquement entre 1 et 10 mm<sup>3</sup>) dans une poudre extrêmement hydrophobe. Les particules couvrent spontanément la goutte [27] [29].



**Figure 4. (a) Colloidosome (b) Bigel (c) Dry water** : Une émulsion H/E stabilisée par des particules partiellement hydrophobe (grises) peut être aérée en mélangeant le système en présence de particules extrêmement hydrophobes (roses). Un système huile dans eau dans air est obtenu **(d) Liquid Marbles** (Figures adaptées de [24] [13])

❖ *Adsorption irréversible des particules induisant une forte stabilité de l'émulsion*

Actuellement, les émulsions de Pickering suscitent un **regain d'intérêt**. Leur caractère « sans tensioactifs » les rend attrayantes pour différentes applications où les tensioactifs montrent souvent des effets indésirables (irritation, comportement hémolytique...) [31]. De plus, l'un des principaux avantages est qu'elles sont plus **stables** que les autres types d'émulsions. **L'adsorption des particules solides à l'interface huile-eau est irréversible et forte**, ce qui conduit à la formation d'un film dense créant ainsi une barrière autour des gouttelettes leur conférant une haute résistance contre la coalescence. Contrairement aux

émulsions dites classiques pour lesquels un équilibre thermodynamique est présent entre les tensioactifs en solutions et ceux adsorbés à l'interface huile-eau. Ces émulsions sont donc très stables.

La stabilité des émulsions de Pickering est influencée par plusieurs paramètres. Parmi ces facteurs, nous pouvons distinguer *i.* les caractéristiques des particules (la mouillabilité, la concentration, la taille, la localisation initiale, la forme. Ces caractéristiques sont détaillées dans la partie 1.2.2.3.a, *ii.* la polarité de l'huile *iii.* les propriétés rhéologiques des phases *iv.* la présence d'additifs (électrolytes, tensioactifs, agents flocculants). Il faut noter que la stabilité des émulsions de Pickering peut être conférée à la barrière stérique que forment les particules à l'interface huile-eau en s'y adsorbant. Contrairement à la stabilité obtenue par l'abaissement de la tension interfaciale dans le cas des émulsions stabilisées par des tensioactifs [32].

Lors de la fabrication d'émulsions de Pickering, la difficulté réside dans le choix des particules à utiliser et éventuellement aux opérations de modifications chimiques de surfaces à réaliser. En effet, pour que les particules s'adsorbent à l'interface, elles doivent mouiller partiellement chacune des deux phases. Cette notion de mouillage est caractérisée par ce que l'on appelle communément un angle de contact (détaillé en partie 1.2.1.2). Binks et al ont montré qu'un angle de contact de 90° correspondait en quasi toute situation à un maximum de stabilité [33]. Cependant beaucoup de matériaux possèdent des affinités préférentielles avec l'une ou l'autre des phases. Ceci peut donc amener à greffer des molécules en surface des particules, de manière à ajuster les propriétés hydrophiles/hydrophobes de ces dernières. En jouant sur les caractères hydrophiles/lipophiles, il sera donc possible de stabiliser des huiles de polarités variables (polaires ou apolaires). Plusieurs types de particules peuvent donc être utilisés pour la stabilisation des émulsions de Pickering tels que des particules inorganiques (oxydes métalliques, silices, argiles, carbones, latex...) ou organiques (détaillées en parties 3.1.3.2 et 3.1.3.3) ou encore des microgels. Les microgels sont des particules colloïdales faites à partir d'un polymère faiblement réticulé gonflé par un solvant [34] [35] [16]. Les particules utilisées peuvent également être thermo-sensibles [36] ou sensibles au pH [37].

❖ *Domaines d'applications des émulsions de Pickering*

Les émulsions de Pickering trouvent des applications dans des domaines variés tels que l'**industrie pétrolière** (les émulsions eau/pétrole sont stabilisées par des fines particules de roches , ou par un mélange d'argile et de cire par exemple [38]), l'**industrie alimentaire** (via l'utilisation de particules de grade alimentaire telles que l'amidon [39] ou la cellulose [40]), ou encore par exemple l'**industrie pharmaceutique** (en tant que système de délivrance de principes actifs par exemple [41]) et **cosmétique** ( tel que pour la protection contre les UV [42]). Les émulsions de Pickering peuvent également servir de **matrices** afin de fabriquer des *matériaux poreux* [20] [21] [22] , des *matériaux composites* [43] [44] [45] ou encore pour faire de la *polymérisation en émulsion* [46] [47].

## 1.2 Propriétés physico-chimiques des émulsions de Pickering

### 1.2.1 Physico-chimie des interfaces

Les émulsions sont des systèmes, en général thermodynamiquement instables, formées de deux liquides immiscibles. Afin d'éviter leur déstabilisation, il faut stabiliser les interfaces formées lors de l'émulsification. En effet, il est possible de les stabiliser à l'aide de particules dans le cas d'une émulsion de Pickering. Cette stabilisation est principalement reliée à des notions de tension interfaciale, permettant la cohabitation des liquides immiscibles et aux angles de contacts que les particules peuvent former avec les phases.

#### 1.2.1.1 Tension interfaciale

La tension interfaciale  $\gamma$  correspond à la force nécessaire pour rompre la surface entre deux liquides immiscibles. Elle caractérise mathématiquement la variation d'énergie libre,  $F$ , associée à une variation  $dA$  de la surface entre deux milieux :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma A \quad (\text{Eq 1})$$

Elle est définie comme une énergie par unité de surface ou comme une force par unité de longueur, exprimée en N/m.

Plus spécifiquement, deux phases coexistent à l'équilibre seulement si elles sont séparées par une frontière stable caractérisée par son énergie libre  $F_s$  associée à la formation d'une surface de contact  $A$  entre les deux phases [48].

La mesure de tension interfaciale peut être effectuée par différentes méthodes telles que l'ascension capillaire, la goutte pendante ou tombante par exemple, très bien détaillée dans l'article de Le Neindre B. [49].

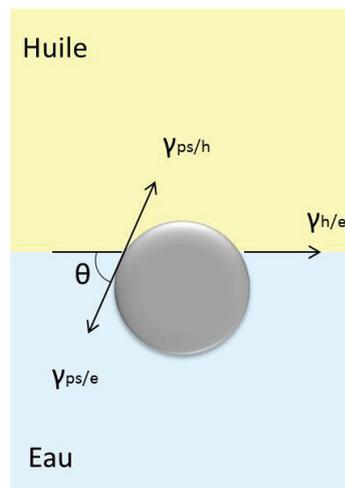
### 1.2.1.2 Angle de contact

Lorsque les particules sont adsorbées à l'interface entre la phase aqueuse et la phase huileuse, celles-ci sont caractérisées par un angle de contact  $\theta$  qui caractérise le mouillage.

La valeur d'angle de contact (Figure 5) peut être calculée à partir de la loi de Young en fonction des énergies interfaciales du solide et des deux liquides [50] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ps/h} - \gamma_{ps/e}}{\gamma_{h/e}} \quad (\text{Eq 2})$$

où  $\theta$  est l'angle de contact entre huile-eau-solide défini dans la phase aqueuse,  $\gamma_{ps/h}$  est l'énergie de surface entre la particule solide et l'huile,  $\gamma_{ps/e}$  est l'énergie de surface entre la particule solide et l'eau et  $\gamma_{h/e}$  est l'énergie de surface entre l'huile et l'eau.



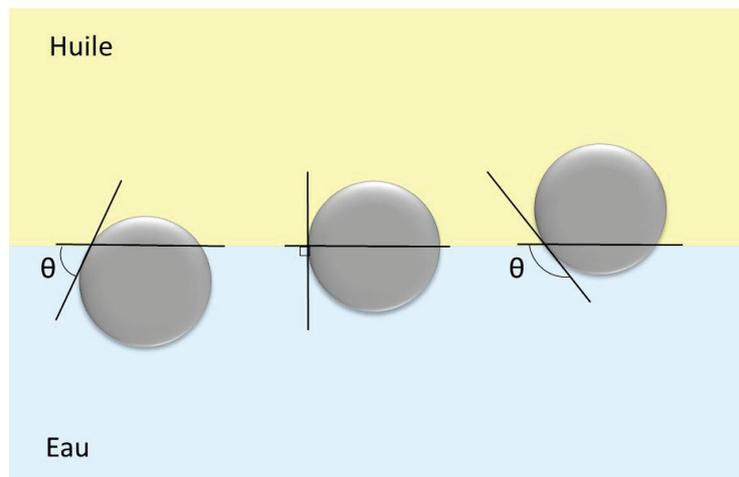
**Figure 5.** Mesure d'angle de contact sur une particule à l'interface huile-eau :  $\gamma_{h/e}$  – énergie de surface huile-eau,  $\gamma_{ps/e}$  – énergie de surface particule solide-eau,  $\gamma_{ps/h}$  – énergie de surface particule solide-huile.

Si l'on considère le cas classique des émulsions contenant de l'huile et de l'eau, les règles suivantes ont été établies pour les particules sphériques (illustrées en Figures 6 et 7) :

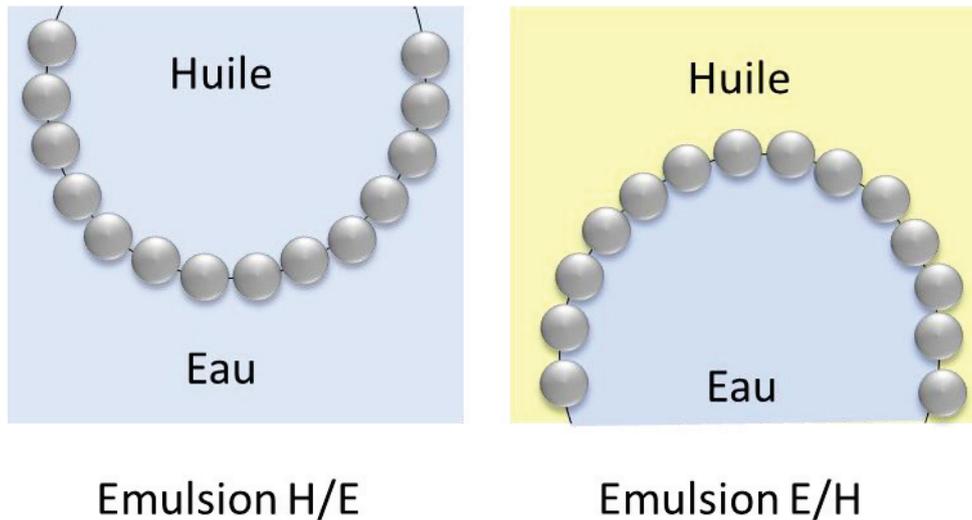
Des particules avec un angle de contact supérieur à  $90^\circ$  sont hydrophobes et la majeure partie de la particule est en contact avec la phase huile. Des émulsions de type E/H sont obtenues.

Dans le cas où l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  les particules sont hydrophiles et la particule est majoritairement mouillée par la phase eau. Les émulsions sont alors de type H/E.

Pour un angle de contact égal à  $90^\circ$ , le système se trouve dans un état de transition entre une émulsion de type H/E et E/H. Cet angle correspond également au maximum d'énergie d'ancrage des particules à l'interface [11].



**Figure 6.** Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact  $\theta$  inférieur à  $90^\circ$  (à gauche), égal à  $90^\circ$  (au centre) et supérieur à  $90^\circ$  (à droite) ; adapté de [51]



**Figure 7.** Le mouillage des particules détermine la courbure de l'interface et le type des émulsions. Schéma adapté de [15].

Afin d'avoir une stabilisation optimale des émulsions huile/eau ou eau/huile, la valeur de l'angle de contact doit être proche de  $90^\circ$  (mesuré du côté de la phase aqueuse) ; et les particules solides doivent être plus mouillées par le liquide de la phase externe de l'émulsion que par celui de la phase interne. Par le fait, Finkle et al. (1923) [52] [5] et Binks et Horozov (2006) [53] ont montré que si les particules sont trop mouillées par une des deux phases, alors la stabilisation n'est pas efficace. De même, une absence de mouillage ou un mouillage total seraient défavorables.

De plus, Finkle a établi en 1923 la règle empirique suivante, reliant le type d'émulsion à la mouillabilité préférentielle des particules : dans une émulsion de Pickering, la phase qui mouille le moins bien les particules solides sera la phase dispersée.

Il est important de noter que le sens de l'émulsion est aussi fixé par le milieu dans lequel les particules solides sont introduites lors de la préparation de l'émulsion [54]. En effet, les particules colloïdales ayant une taille et un volume conséquent, le milieu environnant a un impact capital sur leur mobilité et leur adsorption à l'interface.

Binks et Lumsdon [55] ont quant à eux montré que le comportement suivant est observable si les particules sont dispersables dans les deux phases : la phase continue de l'émulsion est celle dans laquelle les particules sont initialement dispersées.

Différents types de mesures existent pour mesurer l'angle de contact des particules adsorbées aux interfaces. Destribats et al. récapitule dans un article publié en 2014 [11] (ainsi que dans les concepts généraux de sa thèse [56]) les nombreuses méthodes existant dans la littérature. Il existe les méthodes indirectes, telles que l'ellipsométrie, la réflectométrie, ou l'enregistrement de l'isotherme Pression/Surface via une cuve de Langmuir. Mais il existe également les méthodes directes telles que la microscopie à force atomique, l'interférométrie, la cryofracture d'une interface ou encore la technique de piégeage de gel (en anglais « *gel trapping technique* »).

### 1.2.1.3 Energie d'adsorption

La stabilisation des émulsions de Pickering provient de la forte adsorption des particules solides à l'interface liquide-liquide, qui construit une barrière rigide contre les phénomènes de déstabilisation.

Le mouillage partiel des particules est requis pour ancrer les particules à l'interface. La mouillabilité dépend de l'angle de contact que font ces particules avec les interfaces liquide-liquide. Cela influence donc la quantité d'énergie nécessaire pour décrocher la particule de l'interface.

Lorsque la particule est assez petite pour que l'effet de la gravité puisse être négligé (typiquement avec un diamètre inférieur au micron), l'énergie ( $-\Delta_{ads}G$ ) requise pour décrocher une particule d'un rayon  $r$  d'une interface huile-eau de tension interfaciale  $\gamma_{h/e}$  est donné par l'équation suivante [57] [15]:

$$-\Delta_{ads}G = \pi * r^2 * \gamma_{h/e} * (1 \pm \cos \theta_{h/e})^2 \quad \text{Eq (3)}$$

Le signe à l'intérieur des parenthèses est négatif lorsque les particules sont à enlever de la phase aqueuse, et positif pour les supprimer de la phase huileuse.

Plus ( $-\Delta_{ads}G$ ) est faible, plus les particules sont faciles à extirper de l'interface. En effet, ( $-\Delta_{ads}G$ ) dépend de  $r^2$ , cette énergie est donc faible pour les petites particules qui pourraient alors potentiellement se détacher facilement de l'interface [15].

Quelques ordres de grandeurs suffiront cependant à comprendre l'irréversibilité des particules aux interfaces, lorsque les particules sont petites (de l'ordre de la dizaine de nanomètres).

En effet, Arditty S. [51] montre que l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface est importante. Si l'on choisit par exemple une particule de 10nm de rayon, ayant un angle de contact  $\theta=90^\circ$  avec une interface huile-eau de tension interfaciale  $\gamma_{h/e} = 50\text{mN.m}^{-1}$ , l'énergie à mettre en jeu pour désorber une des particules de l'interface est de 1000kT. (kT correspondant à l'énergie thermique).

En revanche, pour un tensioactif, l'ordre de grandeur de  $(-\Delta_{\text{ads}}G)$  se trouve être entre 0 et 20kT. Par exemple, pour un tensioactif non ionique (Triton X-100) à une température  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $(-\Delta_{\text{ads}}G) = 46,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit 18,64kT [58].

Il est d'autant plus facile de comprendre à présent qu'une particule (jusqu'à 5nm nanométrique) s'adsorbe irréversiblement à l'interface, tandis qu'une molécule tensioactive s'adsorbe et se désorbe de manière réversible.

Cependant, d'après Binks B.P. [59], des petites particules ayant un rayon inférieur à 0,5 nm (i.e. représentatif de la taille de tensioactifs), l'énergie d'adsorption est inférieure à 10kT. Les particules peuvent donc se désorber facilement de l'interface et ne joueront alors plus le rôle de stabilisant. Il est donc possible de penser que pour des très petites particules, un équilibre d'adsorption des particules entre l'interface et la phase continue pourrait exister, en analogie avec le mouvement de va et vient que font les tensioactifs à l'interface pour stabiliser une émulsion. Cependant, cette hypothèse reste extrêmement difficile à prouver de par la complexité de travailler avec des particules si petites, atteignant souvent la limite de détection des appareils optiques par exemple. Cela reste une question très actuelle à ce jour.

### 1.2.2 Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering

Les particules solides s'ancrent de manière irréversible à l'interface liquide-liquide et peuvent s'y organiser de différentes manières. Les particules peuvent recouvrir l'interface partiellement ou intégralement, ou bien même en multicouches. Pour caractériser cela, le terme « **taux de couverture** » est utilisé. Si l'on considère que toutes les particules sont

adsorbées à l'interface, à partir de simples considérations géométriques, la surface couverte est donnée par [11] [60] [14]:

$$C = \frac{m_p * D}{4 * \rho_p * d_p * V_d} \quad (\text{Eq 4})$$

avec D le diamètre final de la gouttelette d'émulsion,  $m_p$  la masse des particules,  $\rho_p$  la densité de la particule,  $d_p$  le diamètre de la particule et  $V_d$  le volume de phase dispersée.

La surface couverte est un paramètre qui caractérise la fraction de l'aire interfaciale de la goutte qui est couverte par les particules. Il caractérise également la **compacité** des particules à l'interface. Par exemple, C sera égal à 0,9 pour un empilement compact hexagonal. Si C est inférieur à 0,9, alors l'empilement sera aéré. Tandis que lorsque C est supérieur à 0,9, les particules seront empilées en multicouches ou sous forme d'agrégats [11].

D'autre part, une alternative de calcul serait envisageable si toutes les particules ne sont pas adsorbées à l'interface et que certaines restent en suspension dans la phase continue : la compacité pourrait être recalculée à partir de la masse adsorbée uniquement, obtenue par exemple grâce à des isothermes d'adsorption.

Grâce à ce paramètre, il sera plus facile de comprendre l'organisation des particules à l'interface liquide-liquide présentée ci-dessous, suivie par la présentation des interactions existantes entre les particules.

### 1.2.2.1 Organisation des particules à l'interface liquide/liquide

Les particules peuvent s'arranger de différentes manières aux interfaces liquide/liquide des gouttes d'émulsions. L'adsorption des particules et la structure qu'elles prennent aux interfaces dépend de la compétition entre les forces attractives et répulsives existant entre elles, dues aux interactions de Van der Waals, capillaires ou électrostatiques. De plus, pour les petites particules, le mouvement Brownien peut également intervenir [61] .

2 grandes catégories d'arrangement existent : soit les particules recouvrent entièrement l'interface, soit la surface de la goutte reste partiellement dénudée.

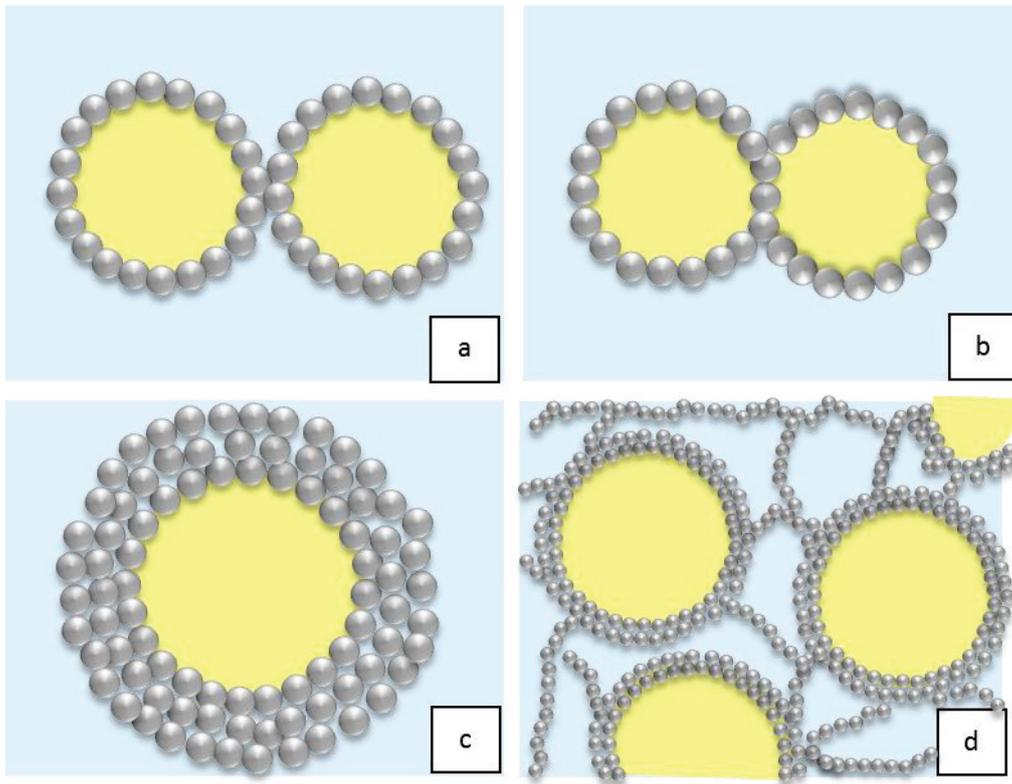
Dans le cas d'un recouvrement dense, les particules peuvent s'assembler sous forme de **monocouche**, **multicouche** ou **ponté** à l'interface. Le cas de pontage est souvent observé lors d'un faible taux de couverture.

Dans le cas d'un recouvrement partiel, les particules peuvent s'assembler sous forme d'**agrégats bidimensionnels** ou s'arranger sous forme de **domaines denses à l'interface tout en laissant une partie de l'interface dénudée**.

#### *1.2.2.1.a Interface totalement recouverte de particules*

Les particules peuvent former une monocouche ou une multicouche dense à l'interface des gouttelettes d'émulsion, illustrées en Figure 8(a) et (c) respectivement. Simovic et al. ont mis en avant ces arrangements grâce à des isothermes d'adsorption réalisés par spectrophotométrie. Ils ont stabilisé des interfaces d'émulsion de PDMS dans l'eau via des particules de silice fumées d'un diamètre moyen d'environ 50nm et d'hydrophobicité variable. En jouant sur l'ajout de sel, ils obtiennent des interfaces partiellement recouvertes, puis des monocouches denses, puis des multicouches denses à la surface, qui peuvent également se propager dans la phase continue sous forme de réseau tridimensionnel (Figure 8 (d)) [62] [63] [64]. Nous verrons également dans ce travail de thèse, qu'il est possible de former des monocouches ou des multicouches de nanoparticules de silice non-agrégées à l'interface des gouttes d'émulsion, en fonction de la concentration en particules.

D'autre part, les particules peuvent également former un pontage particulaire entre deux interfaces (Figure 8 (b)), que l'on retrouve le plus souvent dans le cas d'un faible taux de couverture (détaillé en partie 1.2.2.1.c).



**Figure 8.** Mécanismes possible de stabilisation des interfaces de gouttes d'émulsion par des particules (a) **Monocouches denses** de particules, formant une bicouche dans la zone de contact entre les gouttes (b) Monocouche de **particules pontantes** (c) **Multicouches** à la surface de la goutte (d) **Réseau tridimensionnel** de particules dans la phase continue.<sup>2</sup>

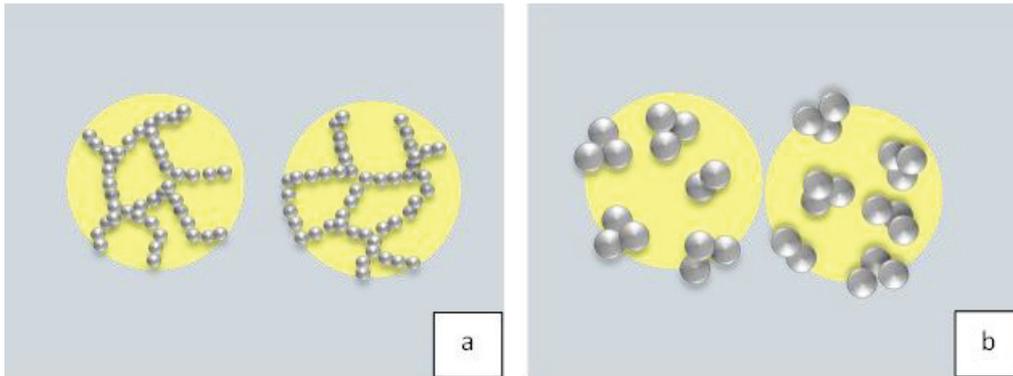
#### 1.2.2.1.b Interface partiellement dénudée

Il est également possible que les particules ne recouvrent pas l'intégralité des interfaces, elles forment alors des agrégats bidimensionnels ou s'arrangent en domaines denses à l'interface des gouttes. Tarimala et al. [65] [66] l'ont par exemple montré en 2004 en travaillant avec des particules de polystyrène monodisperses. Leurs particules s'arrangent sous forme de structure hexagonale dans des petites zones de l'interface, laissant le reste partiellement dénudé.

Comme expliqué par Hunter et al. [67], et montré en Figure 9(a), une floculation partielle peut se produire, et former des structures sous forme de chaînes. Cela est possible notamment grâce à de faibles forces d'attraction d'origine capillaire. Il est également possible d'obtenir une structure sous forme d'ilots, illustrée en Figure 9(b). Dans ce cas, les

<sup>2</sup> La Figure 25 (a) (b) et (d) est inspirée de [132]

particules flocculent partiellement dans la phase continue avant de s'adsorber à l'interface sous cette forme par la suite [68].



**Figure 9.** Mécanismes possible de stabilisation des interfaces de gouttes d'émulsion par des particules laissant les interfaces partiellement dénudées (a) Agrégats bidimensionnels à l'interface des gouttes (b) domaines denses à l'interface.<sup>3</sup>

#### 1.2.2.1.c Cas particulier du pontage dans le cas d'un faible taux de couverture

Les interfaces des gouttes d'émulsions peuvent être stabilisées par des particules, soit sous forme de monocouches, de multicouches ou encore par pontage particulaire entre les gouttes. Nous avons étudié cela dans le cas où les interfaces étaient totalement couvertes par les particules. Il est également possible d'avoir des chaînes de particules ou bien des îlots particuliers, laissant la surface de la goutte partiellement dénudée.

Cependant, depuis quelques années il a été remarqué que les gouttes pouvaient être extrêmement stables même si l'interface était très faiblement couverte par les particules.

Les interfaces faiblement recouvertes par des particules correspondent donc à un cas particulier. C'est une problématique actuelle, très travaillée à ce jour.

En effet, les travaux les plus connus relatant ce phénomène remontent à 1998, rapporté dans un premier temps par Midmore [69] puis réexposé via des clichés microscopiques par Vignati et al. en 2003 [70]. Midmore a de son côté stabilisé des émulsions de Pickering avec des sphères de silice pour un taux de couverture de 29%, tandis que Vignati et al. ont réussi à obtenir des émulsions stables pour un taux de seulement 5%.

Dans la littérature, il est fréquent de n'entendre discuter que de ces deux articles phares, cependant, durant ces dix dernières années, cette stabilisation via un faible taux de

<sup>3</sup> La Figure 9 est inspirée de [132]

couverture a constamment vu le jour. La couverture totale des interfaces par les particules n'est pas un prérequis essentiel pour avoir des émulsions stables.

En effet, Binks et al. [71] ont obtenu des taux de couverture atteignant les 20% pour des gouttes stables sur plusieurs mois grâce à l'utilisation de spores de *Lycopodium clavatum* comme particules stabilisantes.

Gautier et al. [37] ont quant à eux obtenu en 2007 un taux de 8% grâce à une stabilisation par des particules de silice, dans un régime pauvre en sel.

Destribats et al. [16] en 2011 ont obtenu des émulsions stables d'heptane dans l'eau couvertes à 35% par des microgels formés de poly(N-isopropylacrylamide).

Balakrishnan et al. [6] [72] ont étudié la formation d'émulsions eau dans eau.

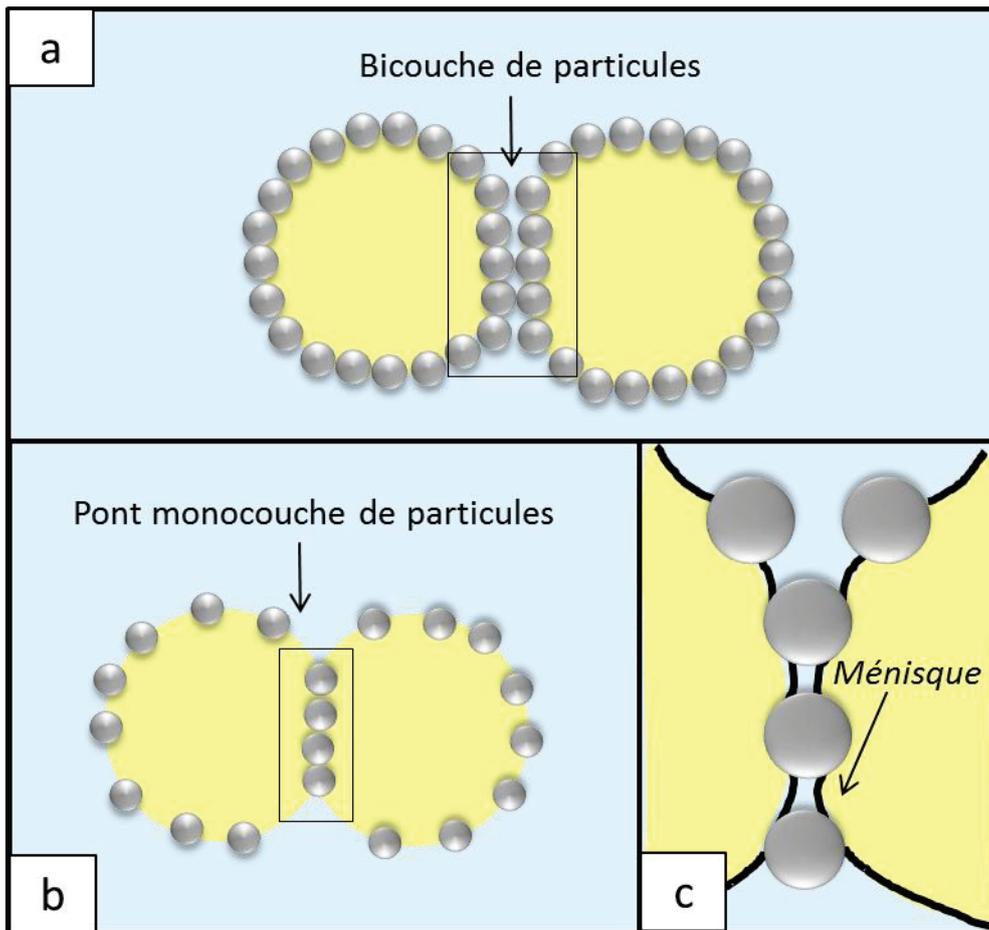
Ces émulsions eau/eau sont obtenues en mélangeant des solutions aqueuses de polymères incompatibles (Dextran et PEO) et sont habituellement stabilisées par la gélification des phases continue et/ou dispersée. Ici, leur étude porte sur la stabilisation par effet Pickering. Ils obtiennent à leur tour un taux de couverture atteignant les 20%. Pour obtenir un taux de couverture plus dense, il est nécessaire d'augmenter très fortement les concentrations en polymères. La particularité dans cette récente étude datant de 2012-2014 montre que les gouttes d'émulsions sont extrêmement stables bien que l'interface des gouttes ne soit pas totalement couverte et qu'un excès de particules réside dans la phase continue.

Dans ce travail de thèse, nous avons également obtenu des gouttes d'huile d'émulsion huile/eau stables sur plusieurs mois, n'étant couverte qu'à 54%, alors que la phase continue possède également un excès de particules.

L'origine de cette stabilisation est restée inexplicite pendant longtemps. Quelques hypothèses ont été émises depuis, mais reste à ce jour superflues. Deux mécanismes ont pour le moment été suggérés (Figure 10) [37] [73] :

1/ la stabilisation stérique de gouttes d'émulsions provient du recouvrement de chaque interface par une monocouche dense de particules, formant une bicouche au contact. Il y a donc une interaction attractive qui se fait naturellement entre des particules adsorbées entre deux interfaces voisines.

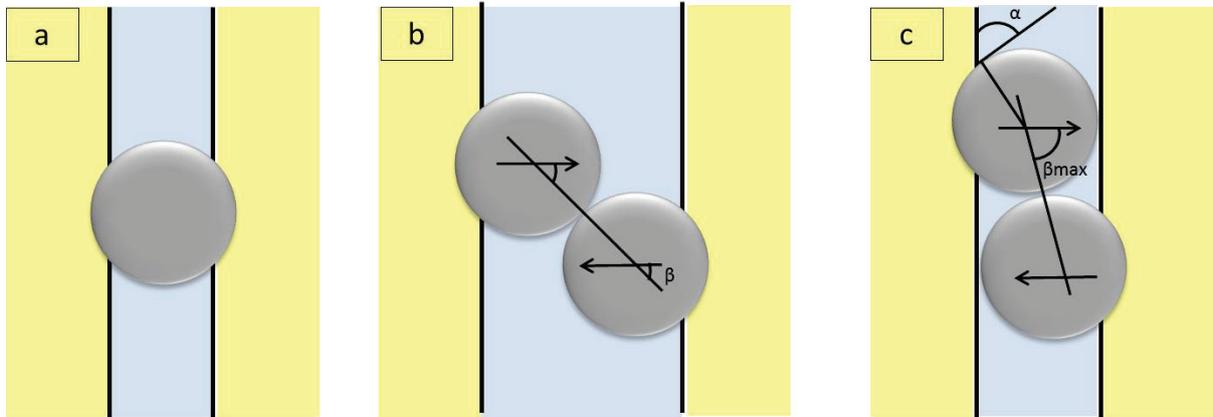
2/ ou la stabilisation provient de ponts de particules entre les interfaces qui sont alors couvertes par des monocouches de particules diluées. On dit que les interfaces sont pontées lorsque les particules s'adsorbent de manière simultanée aux deux interfaces de gouttes voisines.



**Figure 10.** Mécanismes de stabilisation d'émulsions de Pickering : (a) stabilisation stérique des gouttes d'émulsions par des monocouches denses de particules aux interfaces, formant une bicouche au contact (b) stabilisation par pontage particulaire où les gouttes sont couvertes par des monocouches diluées. Les particules aux interfaces dans la zone de contact forment des monocouches denses de particules résultantes d'une forte attraction capillaire due au ménisque présent autour des particules (c). Schéma adapté de [73].

Quand les interfaces sont faiblement couvertes, la première interrogation consiste à se demander pourquoi une partie de la surface de la goutte reste non-protégée par des particules, mais surtout pourquoi, malgré tout, le système reste stable et ne coalesce pas. En se fondant sur des observations microscopiques, Vignati et al. [70] ont montré que les particules qui étaient dans la zone de contact entre deux gouttelettes d'émulsion pouvaient former une monocouche, via un pontage particulaire des gouttes qui les garde ainsi à une

distance finie. Cela stabilise le film présent entre les gouttes et permet d'éviter la coalescence, comme montré sur la Figure 11 (a).

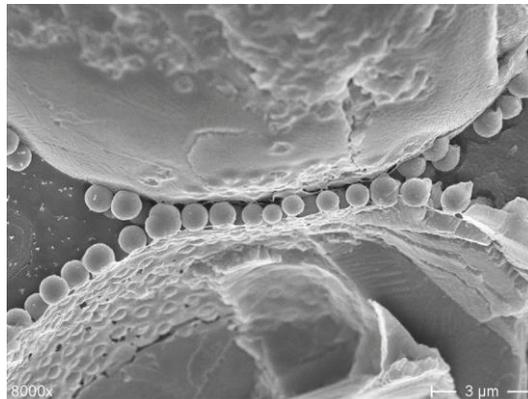


**Figure 11.** Proposition de mécanismes pour les interfaces faiblement couvertes, exposé par Gautier et al. (schéma adapté) [37] (a) pont de particules (b) particules adsorbées entre deux interfaces voisines se comportant comme des dipôles antiparallèles (c) le système adopte une configuration optimale.

La seconde stabilisation possible serait basée sur l'interaction dipôle-dipôle entre particules adsorbées entre deux interfaces voisines (Figure 11 (b)(c)). Dans cette approche, il est nécessaire de négliger la courbure de la goutte d'émulsion, tandis que la zone de contact entre les deux gouttes est considérée comme étant formée par deux interfaces planes parallèles. Cette approximation peut se faire car le rayon des particules est très largement inférieur au rayon des gouttes de l'émulsion. Une particule chargée ancrée à l'interface entre un milieu polaire et non polaire produit un dipôle grâce à la différence de charge surfacique entre les deux milieux [37] [74]. Les particules viennent se placer préférentiellement à l'endroit où il y a un contact entre deux gouttes. Le mouvement brownien explique la capacité des particules à se mouvoir vers la zone de contact entre deux gouttes. Les particules se concentrent tout particulièrement dans l'hémisphère de la goutte qui est en contact avec une autre goutte voisine. L'autre hémisphère restant totalement dénudée. Ce phénomène, observé par Vignati et al. [70], mais également par Destribat et al. [74] présente la preuve d'un « effet de réaffectation » des particules associées aux gouttes voisines. Les particules sont majoritairement situées proches de la zone de contact où les

gouttes se touchent, mais s'écartent progressivement en se relocalisant sur toute la surface de la goutte quand le contact est rompu.

En 2006, Horozov et al. écrivaient que l'on pouvait prédire l'existence de ponts particulaires, mais qu'il manquait encore la preuve directe de leur existence [73]. Cependant, French et al. ont apporté cette affirmation en 2015, via des photos de CryoMEB montrant des gouttes d'émulsions partageant des particules aux interfaces (Figure 12). Le système est stabilisé par des particules de silice Stöber de rayon égal à 430nm, rendues fluorescentes par de l'isothiocyanate de fluorescéine, et légèrement hydrophobées. La phase organique est composée d'un mélange de myristate d'isopropyle et de dodécane [75].



**Figure 12.** Particules de silice pontant deux interfaces de gouttes d'émulsions. Emulsion composée de 20% d'huile, dont 10% de myristate d'isopropyle et de 0.6% de particule de silices. Cliché de CryMEB extrait de [75]

Cet article a donc permis de prouver que des ponts de particules existaient réellement dans le cas de faible taux de couverture. D'autre part, ils ont également prouvé que ce comportement qui met en avant les ponts de particules entre deux interfaces était prévalent à basse concentration en particules. Les particules ayant une légère préférence pour la phase continue sont requises pour obtenir un pontage. Le degré de pontage augmente quand le taux de cisaillement augmente mais diminue quand la fraction volumique en particule augmente. De plus, l'angle de contact des particules doit être compris entre 30 et 70° pour que le pontage soit possible. Si l'angle de contact est neutre ( $\theta=90^\circ$ ) ou que la particule est préférentiellement mouillée par la phase dispersée, elle ne pourra pas se partager entre deux gouttelettes. Si l'angle de contact est trop petit, l'énergie

d'adsorption devient trop faible et l'émulsion sera alors instable. Enfin, la présence de particules libres dans l'échantillon empêche le pontage particulaire.

Pour résumer, il est possible d'obtenir des taux de couverture très faibles pouvant descendre jusqu'à 5%, grâce à des systèmes de pontage entre les interfaces de deux gouttes voisines, ou bien par stabilisation stérique de gouttes d'émulsions via des bicouches dans la zone de contact.

### 1.2.2.2 Interaction entre les particules

Les interactions ayant lieu entre deux particules colloïdales sont responsables de la plupart des propriétés physicochimiques des émulsions [76]. Les interactions entre les colloïdes sont à proprement parler le résultat d'interactions entre toutes les molécules présentes dans les particules ou le milieu environnant [77] [78]. C'est pour cette raison que la plupart des interactions ayant lieu entre les particules colloïdales sont similaires à celles ayant lieu entre les molécules, comme par exemple les interactions de Van der Waals, électrostatiques ou stériques [76]. Cependant, en réalité, les interactions colloïdales sont différentes des interactions moléculaires. En effet, des éléments additionnels prennent part à cause de la grande taille des particules colloïdales ainsi que du nombre important de différentes molécules entrant en jeu dans le système [76].

Il existe deux principaux types d'interactions. Les interactions **attractives** permettent aux particules colloïdales de s'agréger, et les interactions **répulsives** qui leur permettent de rester à l'état d'entités individuelles [76]. Comme expliqué par McClement dans son ouvrage [76], il existe différents types d'interactions : Van der Waals, électrostatique, stérique, déplétion, hydrophobe, hydratation etc...

Cependant, les particules auront un comportement différent si elles sont **en solution**, ou **adsorbées à une interface liquide/liquide**. Nous détaillerons ces deux phénomènes en nous appuyant sur les concepts généraux établis par Arditty S. [51] et Destribat M. [56] dans leurs travaux de thèse, ainsi que d'articles complémentaires.

### 1.2.2.2.a Interactions entre particules en solution

Les interactions entre particules en solutions sont de différents types : les **forces de Van der Waals** entrent en compte, mais également la **stabilisation électrostatique** ainsi que la **stabilisation stérique**.

- **Force de Van der Waals** [51] [56]

Les interactions de Van der Waals sont de trois types. Celles-ci rassemblent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire.

- *Les interactions de Keesom* : présentes entre dipôles permanents. Ces interactions dépendent de l'orientation des dipôles. Les molécules sont polaires.
- *Les interactions de Debye* : présentes entre dipôle induit et dipôle permanent. Les molécules sont polaires et non polaires.
- *Les interactions de London* : présentes entre dipôles électrostatiques induits. Les molécules sont non polaires.

La portée effective des interactions de Van der Waals entre deux particules colloïdales est de quelques dizaines de nanomètres. Quand les deux particules sont au contact, l'évolution des interactions sera divergente.

De plus, il faut savoir que l'interaction sera de type répulsif si les deux particules colloïdales sont de nature chimique différente, mais sera attractif si leur nature chimique est identique. Lorsque les forces de Van der Waals sont attractives, les particules colloïdales auront tendance à flocculer.

- **Stabilisation électrostatique**

Afin de stabiliser les suspensions colloïdales, il est possible d'utiliser des particules chargées. Si l'on se place dans un milieu polaire par exemple aqueux, les paires d'ions ont tendance à se dissocier tandis que les contre ions forment avec des surfaces chargées une double couche électronique. Une répulsion d'origine entropique fait alors son apparition. La portée de son action qui prend place à travers l'eau correspond à l'épaisseur de la double couche électronique, donnée par la longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) qui dépend de la force ionique tel que:

$$\kappa^2 = \frac{e^2 N_{Av} 10^3}{\epsilon_0 \epsilon_w kT} \sum_{ions} C_i z_i^2 \quad (Eq 5)$$

où  $e$  est la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C),  $N_{Av}$  le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>),  $10^3$  correspond au facteur de conversion pour passer d'une concentration en mol.L<sup>-1</sup> des mol.m<sup>-3</sup>,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ( $8,85 \cdot 10^{-2}$  F.m<sup>-1</sup>),  $\epsilon_w$  la permittivité diélectrique de l'eau,  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>),  $T$  la température (K),  $C_i$  et  $z_i$  sont les concentrations (mol.L<sup>-1</sup>) et les valences des espèces ioniques présentes dans l'eau.

Il est utile de noter que les interactions électrostatiques seront attractives quand les deux particules colloïdales seront de charges opposées, mais répulsives lorsque les charges seront identiques (ce qui est généralement le cas). De plus, la force de cette interaction diminuera lorsque les colloïdes s'éloigneront, et pourront avoir une portée à courte ou longue distance selon la force ionique et la constante diélectrique de la solution d'électrolytes environnant les particules. La force de l'interaction sera proportionnelle à la taille des particules [76].

- **Stabilisation stérique**

Les interactions stériques sont le résultat d'un entremêlement et/ou d'une compression des couches interfaciales. Elles sont d'origine entropique. Lorsque les particules colloïdales sont proches, les interactions stériques sont fortement répulsives et empêchent l'agrégation. Il faut savoir que ce type d'interaction est fortement répulsif lorsque la distance séparant les deux colloïdes est courte, mais peut également être attractive ou répulsive lorsque la séparation est à une distance intermédiaire (dépendant par exemple de la qualité du solvant présent dans le milieu de suspension des particules). De plus, la portée de l'interaction stérique augmente avec l'épaisseur de la couche adsorbée, tout comme la force d'interaction augmente avec la taille des particules [76].

L'agrégation des particules colloïdales peut également être prévenue grâce à l'adsorption ou le greffage d'un polymère à la surface de la particule [51] [56].

- **Théorie DLVO**

C'est une théorie qui considère le potentiel d'interaction total entre deux particules colloïdales. Les interactions attractives de Van der Waals et les interactions répulsives électrostatiques sont prises en compte. Les interactions répulsives à très court rayon d'action, telles que les interactions stériques peuvent également être mise en jeu. La somme de ces interactions est connue sous le nom de « théorie DLVO », nommée ainsi après les calculs menés par Derjaguin et Landau [79] puis par Verwey et Overbeek [80].

Cette répulsion engendrée par les forces d'interactions électrostatiques crée une barrière énergétique empêchant les particules colloïdales de se rapprocher d'une distance où les interactions attractives agissent. En revanche, si cette barrière de potentiel est vaincue, les particules ont la possibilité de s'agréger [51] [56].

#### *1.2.2.2.b Interactions entre particules à l'interface liquide/liquide*

Les particules peuvent donc interagir dans le volume, mais elles peuvent également interagir à l'interface fluide-fluide.

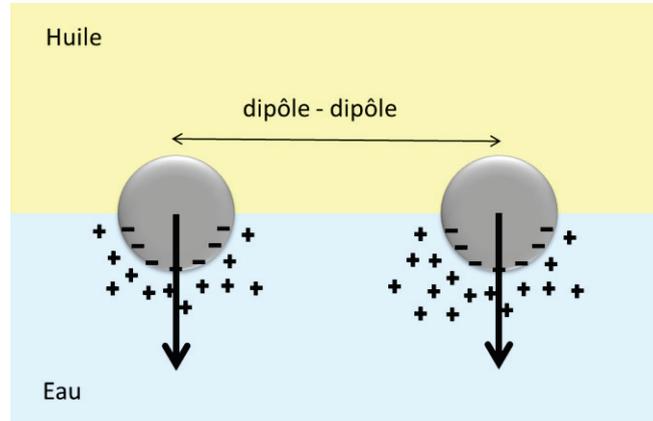
Les particules colloïdales peuvent spontanément s'accumuler à l'interface entre deux fluides immiscibles (liquide-gaz dans le cas d'une mousse ou liquide-liquide dans le cas d'une émulsion). Il existe différents types de modèles pour l'adsorption en position d'équilibre d'une particule colloïdale individuelle à une interface fluide. En effet, l'interface peut être considérée comme plane ou incurvée [53].

Nous nous intéresserons ici au cas des interactions dipôle-dipôles et des interactions capillaires que présentent les particules à l'interface liquide-liquide.

- **Interaction dipôle-dipôle**

Les interactions dipôle-dipôles ont été proposées par Pieranski P. [81]. Comme l'explique Hunter et al. dans leur article récapitulatif le rôle des particules qui stabilisent une émulsion [77], Pieranski P. a été le premier à exprimer le fait que des dipôles étaient produits via une distribution asymétrique des charges des particules. La portion de particules présentes dans la phase aqueuse est ainsi rendue ionisée [67] [81]. Les particules avec des groupes ionisables en surface telles que les latex ou les silices créent une distribution de charge

asymétrique sur la particule causant l'apparition d'un dipôle perpendiculaire à l'interface [81] [82]. (cf Figure 13).



**Figure 13.** Formation d'une interaction dipôle-dipôle entre deux particules colloïdales à une interface. La dissymétrie des charges autour des particules permet la création d'un moment dipolaire. Schéma adapté de [67].

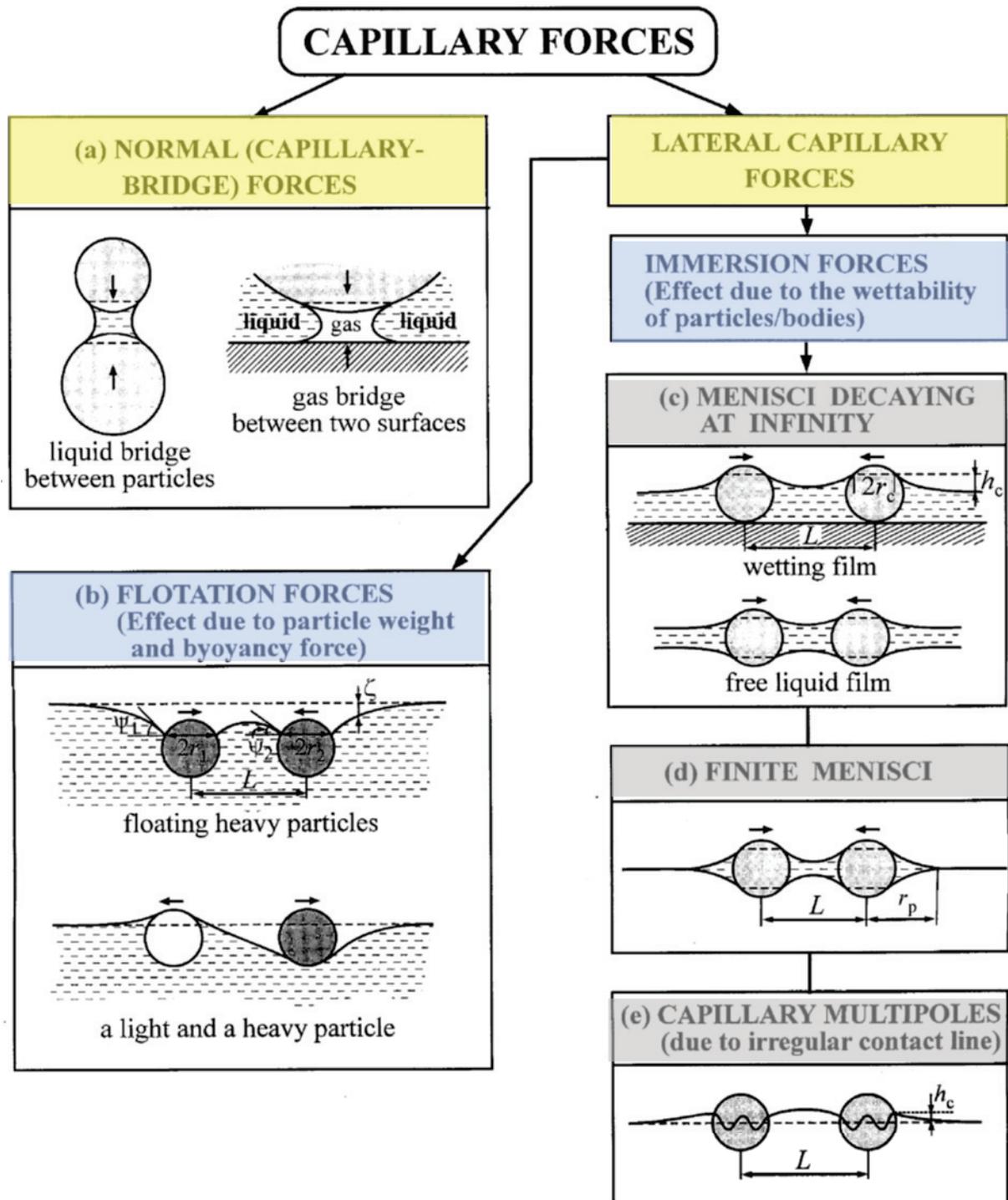
Cette interaction dipôle-dipôle s'associe avec la répulsion électrostatique générée par la double couche ionique DLVO entourant les particules. Les particules se repoussent donc à l'interface. De plus, la neutralisation des charges est contrôlée par la partie immergée de la particule dans la phase aqueuse. Il est donc aisé de comprendre que plus les particules seront hydrophobes, plus l'interaction dipôle-dipôle sera forte [67].

- **Interaction capillaire**

Kralchevsky et al. ont mis en évidence (aussi bien théoriquement qu'expérimentalement) qu'une force capillaire suffisamment forte peut causer l'agrégation des particules à une interface H/E [83] [67].

Il a notamment été montré que ces interactions capillaires pouvaient être de nature différente en fonction des phénomènes de gravité, de mouillage des particules, ou des interactions dues aux irrégularités de la ligne de contact [84] [51] [56].

Deux grands types d'interactions capillaires ont été mis en avant [85], comme illustrés en Figure 14 :



**Figure 14.** Interactions capillaires entre particules sur une interface. (a) force capillaire normale pontante. Opposées aux forces capillaires latérales, composées : (b) des forces de flottaison apportées par la gravité et des forces d'immersion apportées par les phénomènes de mouillage : (c) ménisques finis ou (d) infinis et (e) les interactions capillaires dues aux irrégularités de la ligne de contact. Schéma extrait de [85].

- **Les forces normales** : ce sont des forces capillaires pontantes. Cela est dû à la présence d'un pont de liquide qui relie les deux surfaces solides. L'interaction entre les surfaces solides est créée grâce aux forces capillaires. Ces forces sont dirigées vers la ligne de contact (Figure 14 (a)) [85].
  
- **Les forces latérales** : Les interactions capillaires latérales sont parallèles à la ligne de contact. Elles sont créées par le chevauchement des perturbations de la forme de la surface du liquide, perturbations dues à la présence de particules qui y sont attachées. Plus la déformation interfaciale créée par les particules sera grande, plus l'interaction capillaire sera forte entre ces particules [85]. Il existe plusieurs types de forces latérales : Les forces de flottaison ou d'immersion, qui peuvent être toutes deux attractives ou répulsives.
  - ✓ **Les forces de flottaison** : (Figure 14 (b)) Ces interactions sont généralement attractives. Les particules de grande taille ( $R > 5 \mu\text{m}$ ), mais également les particules très denses, déforment l'interface sous l'effet de la gravité. Cependant, lorsque les particules ont une taille inférieure au micromètre, leur poids devient trop faible pour déformer l'interface [51] [56].
  - ✓ **Les forces d'immersion** : Les forces d'immersions sont reliées aux propriétés de mouillage des surfaces (position et forme de la particule sur la ligne de contact et ampleur de l'angle de contact). Elles apparaissent lorsque les particules sont partiellement immergées ou confinées dans la couche de liquide. C'est pour cela qu'elles se nomment forces d'immersion [85]. Si l'on considère un substrat solide ou un film liquide mince, l'interface est déformée par le mouillage. Cette interaction existe même dans le cas de particules ayant un rayon inférieur au micromètre. En revanche, dans le cas d'une interface liquide-liquide, aucune des deux forces précédemment citées ne rentre en ligne de compte. Les forces de flottaison sont négligeables, et les forces d'immersion quant à elles n'interviennent pas [51] [56].
    - ❖ D'autre part, il est connu que deux particules similaires flottant à l'interface liquide s'attirent. Cette attraction apparait car le ménisque du liquide est déformé de manière à ce que l'énergie potentielle gravitationnelle

des deux particules diminue quand elles se rapprochent [85]. Le ménisque peut se déclinier à l'infini (Figure 14 (c)) ou de manière finie Figure 14 (d)).

❖ Il existe également des **interactions capillaires dues aux irrégularités de la ligne de contact** (Figure 14 (e)). Si la ligne de contact présente une irrégularité, cela peut entraîner la déformation de toute l'interface. Ce type d'irrégularité est à l'origine d'interactions attractives décrites par Stanov et al. [86] et Kralchevsky et al. [85].

### 1.2.2.3 Facteurs influençant la stabilisation des émulsions

La stabilité d'une émulsion de Pickering dépend de plusieurs facteurs expérimentaux. Les caractéristiques des particules comme leur mouillabilité, leur concentration dans le système, leur taille et leur forme, ainsi que leur positionnement dans la phase continue ou aqueuse ont une importance capitale. De même, nous verrons dans ce paragraphe que les critères de la phase dispersée et dispersante, tels que leur polarité ou leurs propriétés rhéologiques ont également toute leur importance. Ce paragraphe sera principalement étayé grâce aux travaux de Tambe et Sharma [87], Fouilloux S. [61], Frelichowska J. [88] et Tsabet et Fradette [89], agrémenté d'articles plus récents.

#### 1.2.2.3.a Caractéristiques des particules

- **Taille**

La diminution de taille des particules augmente la stabilité de l'émulsion et diminue le diamètre moyen et la largeur de distribution des gouttes d'émulsions jusqu'à une taille critique [87]. De plus, la taille des gouttes d'émulsions décroît avec la taille des particules.

Il faut savoir que l'adsorption de particules à l'interface a lieu en trois temps : *i.* les particules s'approchent et atteignent l'interface *ii.* les particules s'adsorbent à l'interface *iii.* un réseau de particules se forme et stabilise l'interface. Lors de la phase d'approche, lorsque le diamètre des particules augmente, la surface de contact ainsi que la force de collision entre les particules et l'interface augmentent. Lors de la seconde phase le temps d'adsorption est amélioré tout comme le mouillage. Le taux de couverture de l'interface diminue (à cause des forces de répulsion qui deviennent plus importantes) [89].

- **Forme et Rugosité**

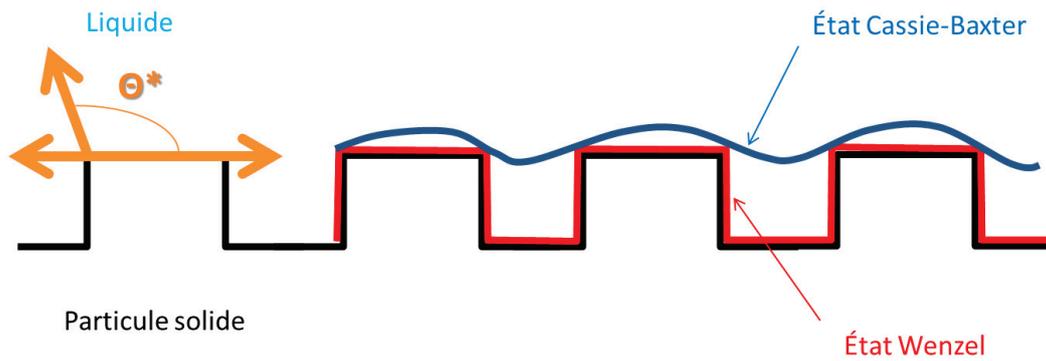
La forme et la rugosité de surface des particules colloïdales ont une influence sur la mouillabilité.

A ce jour, les émulsions de Pickering ont été stabilisées via des particules aux **formes** variées. Des particules de formes sphériques individuelles [90] ou d'agrégats [91], ellipsoïdales [92], de cubes ou de cacahouètes [93], de disques [94], de bols [95] ont été utilisées. Cependant, pratiquement aucune étude systématique n'a encore été réalisée à ce jour, afin de prédire quel type de forme stabilise préférentiellement les émulsions de Pickering.

L'une des seules études existante se trouve actuellement dans un article à paraître dans « *Colloids and Surfaces A* » (présentée pour le moment dans le manuscrit de thèse de Katepalli H. [96] sous le titre « *Microstructure and Rheology of Particle stabilized emulsions : Effect of particle shape* »). Katepalli et Bose ont démontré que les interactions inter-particulaires ainsi que la forme des particules jouent un rôle majeur dans la microstructure et la stabilité finale des émulsions. Ils ont comparé des particules individuelles de silice sphérique d'environ 210 nm de diamètre, à des agrégats de silice fumée d'environ 200 nm (composés de particules de silices individuelles ayant un diamètre approximatif de 12 nm). Dans les deux cas, les particules ont été rendues partiellement hydrophobes. Il a été remarqué qu'à faible concentration en sel, les émulsions stabilisées avec les particules sphériques sédimentaient, tandis que celles stabilisées par les agrégats crémaient. D'autre part, à forte concentration en sel, la structure des émulsions étaient différentes. Pour les particules sphériques, une floculation des gouttes d'émulsion a été observée, tandis que pour les agrégats, la structure présentait un aspect gélifié.

La forme des particules a donc bien un impact sur la stabilité des émulsions, mais peu de comparatifs ont été établis à ce jour.

La **rugosité** de la surface des particules est également à prendre en compte. En effet, il est connu que l'angle de contact d'une surface non homogène peut varier à tout endroit de la surface (Figure 15).



**Figure 15.** Représentation d’une surface rugueuse, dite « texturée », montrant les états Cassie-Baxter et Wenzel que le liquide peut adopter sur la surface.

Sur une surface texturée, un angle de contact dit « effectif » ( $\theta^*$ ) est mesuré. Il est donné par la loi de Cassie et Baxter en 1944, qui se sont intéressés au mouillage de surfaces hétérogènes [97] :

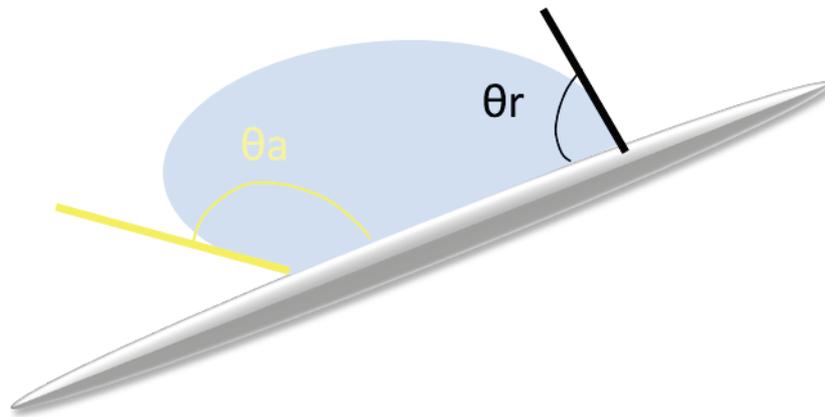
$$\cos \theta^* = -1 + \varphi_s (1 + \cos \theta) \quad (\text{Eq 6})$$

avec  $\varphi_s$  la fraction de surface occupée par un pilier et  $\theta$  l’angle de contact de la goutte sans le pilier.

Ou encore par la loi de Wenzel [98] qui a développé le même type d’argumentation en considérant cette fois un liquide qui épouse parfaitement une surface de rugosité  $r$  :

$$\cos \theta^* = r * \cos \theta \quad (\text{Eq 7})$$

Dans ce type de système, il est fréquent de rencontrer un **hystérésis d’angle de contact**. La surface solide n’étant pas homogène, l’angle de contact peut varier à tout endroit de la surface [15]. La différence entre les deux angles limites d’avancée ( $\vartheta_a$ ) et de recul ( $\vartheta_r$ ) est appelé « hystérèse de l’angle de contact » (Figure 16).



**Figure 16.** Représentation des angles à l'avancée ( $\theta_a$ ) et au recul ( $\theta_r$ )

L'impact de la rugosité des particules sur la stabilisation des émulsions est resté incompris pendant très longtemps. C'est un sujet où l'information reste rare et où des théories contradictoires avaient dans un premier temps étaient émises. Certains auteurs avaient montré que la rugosité était bénéfique pour la stabilité de l'émulsion [15], tandis que d'autres pensaient que la rugosité diminuait aussi bien le taux de couverture des gouttes par les particules, que la stabilité des émulsions [70]. Il faut cependant noter que cette dernière étude avait été réalisée avec seulement deux types de particules dont la chimie de surface était différente.

Cependant, depuis quelques années, quelques études portant sur la rugosité des particules et leur énergie d'adsorption à des interfaces liquide-liquide ont permis de mieux comprendre le phénomène [99] [100] [101].

L'étude phare de San Miguel et al., parue en 2012 [102], a permis de mieux comprendre l'influence des rugosités de surface des particules sur la stabilité des émulsions de Pickering. Ils ont montré que la topographie de surface et l'hystérésis d'angle de contact des particules solides suggère que leur rugosité améliore la stabilité de l'émulsion tant que le mouillage se fait de manière homogène (régime de Wenzel). Tandis qu'une transition vers un mouillage hétérogène (régime de Cassie-Baxter) est associée à une perte de stabilité.

- **Mouillabilité et Nature chimique**

Un traitement chimique de surface permet de changer la mouillabilité des particules et donc leur aptitude à se positionner aux interfaces [33]. Dans le cas des particules de silice

par exemple, les particules peuvent être totalement hydrophiles, hydrophobes, partiellement hydrophobes ou amphiphiles. Les particules amphiphiles, dites « Janus » (détaillées en partie 3.1.3.2.) ont la particularité de présenter une activité interfaciale pour des angles de contact de valeurs extrêmes, de 0 à 180° [61].

L'angle de contact que les particules ont avec chacune des phases liquides impacte donc sur la stabilité et le type d'émulsion obtenus. Les particules mouillées par l'eau stabilisent les émulsions H/E. Les particules mouillées par l'huile stabilisent les émulsions E/H.

En effet, le diamètre moyen ainsi que la largeur de distribution des gouttes diminuent quand l'angle de contact atteint 90°. En améliorant l'affinité entre la particule et l'huile, la force de répulsion présente initialement entre les deux composés diminue ce qui favorise le contact entre la particule et la goutte. De plus, l'amélioration de cette affinité permet de consolider l'attachement par la force capillaire, qui augmente lorsqu'on accroît l'hydrophobicité des particules. De plus, le taux de couverture de l'interface liquide-liquide par les particules augmente lorsque l'angle de contact augmente [89].

- **Etat de dispersion**

Si les particules ne sont pas agrégées, elles auront plus de mobilité à l'interface que des particules floculées. La coalescence sera facilitée. Les particules agrégées s'adsorbent donc plus fortement à l'interface et améliorent la stabilité. D'après Tambe et al. [87], les particules colloïdales auraient besoin d'être dans un état de floculation naissant afin de pouvoir stabiliser l'émulsion. Nous avons effectivement vu antérieurement (partie 1.2.2.2) que les interactions entre les particules étaient primordiales dans la stabilisation d'une émulsion.

Deux principales méthodes permettent la floculation des particules [103]: *i.* l'addition d'électrolytes dans le système *ii.* l'ajustement du pH de la phase aqueuse. Yang et al. ont étudié chacun des deux cas : l'addition de sel [104] et la modification de pH [105] sur la stabilisation des émulsions. Dans leur étude, les émulsions utilisées sont des émulsions de paraffine liquide dans l'eau, stabilisées par des particules plates d'hydroxydes doubles lamellaires positivement chargées. Lorsque que le pH est augmenté, ou que du sel est ajouté au milieu, le potentiel zéta des particules diminue, causant la floculation des particules. La

formation de floccs promeut l'adsorption des particules à l'interface, grâce à la modification de l'angle de contact, et permet également la formation d'un réseau de particules adsorbées à l'interface. Ces phénomènes mènent à la stabilisation de l'émulsion.

Cependant, d'après Binks et Lumsdon [106], il semblerait que lorsque les floccs deviennent trop volumineux, la stabilisation est à nouveau affaiblie. L'effet de stabilité apporté par l'ajout de sel dépendra du type de sel ajouté. Par exemple, dans leur étude, dans le cas où le sel utilisé est du chlorure de lanthane ( $\text{LaCl}_3$ ), du bromure de tétraéthyl ammonium (TEAB) ou du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), la stabilisation de l'émulsion variera. Si le  $\text{NaCl}$  est utilisé, l'émulsion est moins stable quand les particules sont flocculées, tandis que pour le  $\text{LaCl}_3$  ou le TEAB, la stabilité de l'émulsion est améliorée quand la silice est faiblement flocculée. Une flocculation trop importante aboutit à la déstabilisation de l'émulsion.

Dernièrement (notamment dans ce travail de thèse, cf Chapitre 5), il a cependant été montré que des particules nanométriques individuelles non-agrégées étaient tout à fait capables de stabiliser des émulsions de Pickering sur le long terme.

- **Concentration**

Si la concentration en particules augmente (à une quantité de phase dispersée constante et pour un même traitement mécanique), la taille finale des gouttes de l'émulsion diminue, et l'émulsion sera plus stable. A partir d'une taille minimale limite de goutte, l'excès de particules se positionne dans la phase externe [87] [89] [107].

Cependant, il est nécessaire de noter qu'un excès de particules dans le système ne permet pas nécessairement de recouvrir entièrement la surface totale de l'interface (détaillé en partie 1.2.2.1.c dans le cas de faible taux de couverture).

Si la concentration en particules est trop faible, alors la taille moyenne des gouttes augmentera avec le temps [60], via un phénomène de coalescence limité (expliqué en partie 1.2.3.6). De plus, il a été montré dans ce travail de thèse (également par Frelichowska et al. [108]) qu'une concentration extrêmement faible en particules donne des émulsions non stables. Augmenter la concentration en particules permet d'améliorer la stabilité des émulsions.

En revanche, lorsque la concentration en particule est importante, il est parfois possible d'observer la formation d'un réseau tridimensionnel dans la phase continue grâce aux particules floculées. Ce phénomène peut amener à la gélification du système, qui stabilise alors l'émulsion (phénomène détaillé en partie 3.2).

- **Localisation initiale**

Contrairement au cas des tensioactifs où le type d'émulsion ne dépend pas de la localisation initiale du tensioactif, les émulsions de Pickering dépendent de la localisation initiale des particules.

Il faut savoir que l'angle de contact n'est pas le seul à déterminer le sens de l'émulsion. En effet, la localisation initiale des particules dans l'une ou dans l'autre des phases permet d'influencer le sens de l'émulsion.

Plusieurs auteurs ont montré que la localisation initiale des particules était importante dans la prédiction du type de l'émulsion et sa stabilité. La phase continue de l'émulsion correspondra à celle dans laquelle les particules seront initialement dispersées.

Trois articles phares discutent de ces phénomènes :

En 2001, Yan et al. [109] ont montré qu'il était nécessaire pour stabiliser des émulsions contenant de l'eau et de l'huile que les particules soient dispersées avant émulsification dans la phase continue. Par exemple, la silice hydrophile stabilisera uniquement des émulsions H/E. Quant à la silice hydrophobe, celle-ci stabilisera uniquement des émulsions H/E si les particules sont initialement situées dans la phase aqueuse. Des particules de silice d'hydrophobicité intermédiaire stabiliseront quant à elles des émulsions de type E/H si les particules sont initialement situées dans la phase organique.

Binks et Lumsdon [55] ont montré que le type d'émulsion dépend de la localisation initiale des particules telle que la phase continue sera la phase dans laquelle les particules ont été préalablement dispersées.

Binks et Rodrigues [110] ont démontré l'origine de l'influence de cette localisation initiale. Les particules, en fonction de si elles sont situées dans la phase aqueuse ou la phase organique, présenteront un angle de contact différent à l'interface huile-eau. L'origine

provient du phénomène d'hystérésis d'angle de contact, phénomène présenté plus haut dans la partie concernant la rugosité des particules (Figure 16). Pour les particules initialement présentes dans l'eau, on considère l'angle de recul  $\theta_r$ , tandis que pour les particules en suspension dans l'huile, c'est l'angle d'avancée  $\theta_a$  qui est examiné. De manière générale, pour la plupart des systèmes liquide/liquide/solide, l'angle de recul est plus petit que l'angle d'avancée ( $\theta_r < \theta_a$ ). Cela confirme donc le fait que lorsque les particules sont hydrophiles (i.e. avec un angle de contact faible :  $\theta < 90^\circ$ ), les émulsions H/E sont préférées quand les particules sont initialement situées dans l'eau. D'autre part, pour les particules hydrophobes (i.e. angle de contact important :  $\theta > 90^\circ$ ), les émulsions E/H sont favorisées lorsque les particules se trouvent originellement dans la phase huileuse.

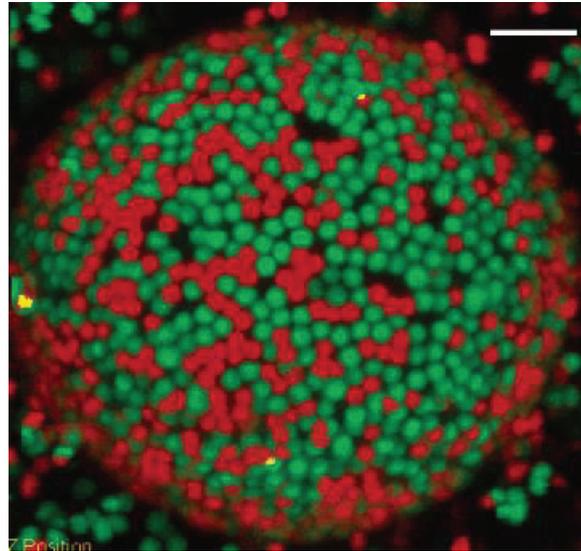
D'autre part, il est important de noter que dans ce même article, un phénomène d'inversion de phase est remarqué. Les auteurs étudient un système d'huile triglycéride et d'eau stabilisé par des petites particules de silice. Ils ont remarqué que les émulsions pouvaient subir une inversion de phase passant d'une émulsion E/H à une émulsion simple H/E ou double H/E/H en changeant la localisation initiale des particules. En effet, si la silice est au départ dispersée dans la phase aqueuse, l'émulsion E/H deviendra H/E à basse concentration en phase aqueuse. Tandis qu'une émulsion E/H où les particules sont initialement situées dans la phase huileuse, pourra se convertir en double émulsion H/E/H à forte concentration en phase aqueuse.

- **Mélange de particules**

Tambe et al. [87] ont montré en 1993 qu'un mélange de particules d'hydrophobicité différente formaient de manière générale des émulsions moins stables que des particules individuelles.

Cependant, ce phénomène a depuis été réfuté, comme le montre très bien par exemple l'article de Tarimala et Dai publié en 2004 [65]. Dans cette étude, les auteurs ont réussi à stabiliser des émulsions de poly(diméthylsiloxane) dans l'eau par un mélange de particules hydrophobes et hydrophiles (Figure 17). Des microsphères de polystyrène (1  $\mu\text{m}$  de diamètre) ont été rendues hydrophobes par un traitement de surface aux sulfates ( $\theta=117^\circ$ ), tandis que les même particules ont été rendues hydrophiles par un traitement de surface

aux carboxylates ( $\theta=59^\circ$ ). Les auteurs expliquent cet auto-assemblage à l'interface par la nature amphiphile de l'interface huile-eau considérée.



**Figure 17.** Auto-assemblage simultané de particules hydrophobes (vert) et hydrophiles (rouge) de diamètre 1 µm. Echelle : 5 µm. Photo extraite de [65].

Pourtant, il n'est pas méconnu qu'un mélange de particules de mouillabilités différentes permet la formation d'émulsions multiples de Pickering. Les particules hydrophiles auraient tendance à aller à l'interface H/E, tandis que les hydrophobes iraient à l'interface E/H [13].

Le mélange de particules de différentes mouillabilités permet donc d'obtenir différents types d'émulsions.

#### *1.2.2.3.b Caractéristiques des phases aqueuse et huileuse*

- **Type de phase aqueuse**

Concernant les propriétés de la phase aqueuse, le diamètre des gouttes d'émulsions et leur largeur de distribution augmentent quand des espèces ioniques sont ajoutées. En effet, l'addition d'espèces ioniques cause la floculation des particules. Les agrégats qui s'accrochent à l'interface sont donc plus larges que les particules individuelles, le diamètre des gouttes est donc augmenté [89]. L'effet de pH et d'ajout des électrolytes ont été également discutés par de nombreux auteurs [87] [104] [105], comme vu précédemment (dans le paragraphe sur l'état de dispersion).

- **Type de phase huileuse**

Pour la **phase huileuse**, le paramètre de **viscosité** est important.

Tsabet et Fradette [89] ont étudié l'évolution du diamètre des gouttes d'une émulsion d'huile de silicone dans l'eau stabilisée par des billes de verres dont la salinité et le pH de la phase aqueuse étaient contrôlés. En étudiant le diamètre des gouttes en fonction de la viscosité de l'huile, ils ont remarqué deux régimes : *i.* le diamètre des gouttes est constant jusqu'à ce qu'une valeur de viscosité critique soit obtenue. Le procédé de stabilisation est contrôlé par le potentiel de couverture où des gouttes plus petites sont produites. *ii.* quand la viscosité augmente, tout le procédé d'émulsification est affecté et le diamètre des gouttes augmente considérablement.

De plus, la viscosité de l'huile réduit la mobilité de surface des gouttes et entraverait l'adsorption des particules à la surface des gouttes.

D'autre part, la **polarité** des huiles est également un paramètre important. Binks et Lumsdon [55] ont montré que pour des émulsions de Pickering stabilisées avec des silices d'hydrophobicité intermédiaire, des huiles non polaires telles que des hydrocarbures favorisaient la formation d'émulsion de type H/E. Des huiles à caractère polaire, comme des esters ou des alcools, formaient quant à elles préférentiellement des émulsions E/H. Ils ont également montré que des huiles polaires interagissaient plus fortement avec l'interface huile-eau que les huiles non polaires. Frelichowska et al. [91] ont également étudié l'impact de la polarité des huiles, mais cette fois sur des particules de silice complètement hydrophiles. Si la tension interfaciale huile-eau est inférieure à  $15\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , alors des émulsions d'huile dans l'eau peuvent être stabilisées par des particules de silice totalement hydrophiles, préalablement dispersées dans la phase aqueuse.

- **Proportion de phases aqueuse et huileuse**

La proportion de phase aqueuse (et donc par conséquent huileuse), permet d'effectuer des inversions de phase catastrophiques (détaillées en partie 1.2.3.4). En effet, Binks et Lumsdon [111] ont montré que pour des particules hydrophobes, une émulsion E/H se transformerait en émulsion H/E pour une fraction volumique d'eau aux alentours de 0,7. Pour des particules hydrophiles, l'émulsion initialement de type H/E deviendra E/H également pour une fraction volumique en huile de 0,7. Zhao et al. [112] ont également

montré que les émulsions pouvaient s'inverser de manière catastrophique en passant d'une émulsion E/H à H/E en augmentant la fraction massique d'eau. Les auteurs ayant ici utilisé des nanoparticules de dioxyde de titane pour stabiliser des émulsions fabriquées avec une huile visqueuse polaire (l'anydride alcényle succinique) et de l'eau.

En conclusion, la stabilité d'une émulsion est améliorée lorsque les particules ont une concentration qui augmente, que leur taille diminue, et lorsqu'elles sont de formes monodisperses ou ellipsoïdales.

Une légère augmentation de la salinité de l'eau agit sur la floculation des particules, et donc modifie la force répulsive de la double couche électrique.

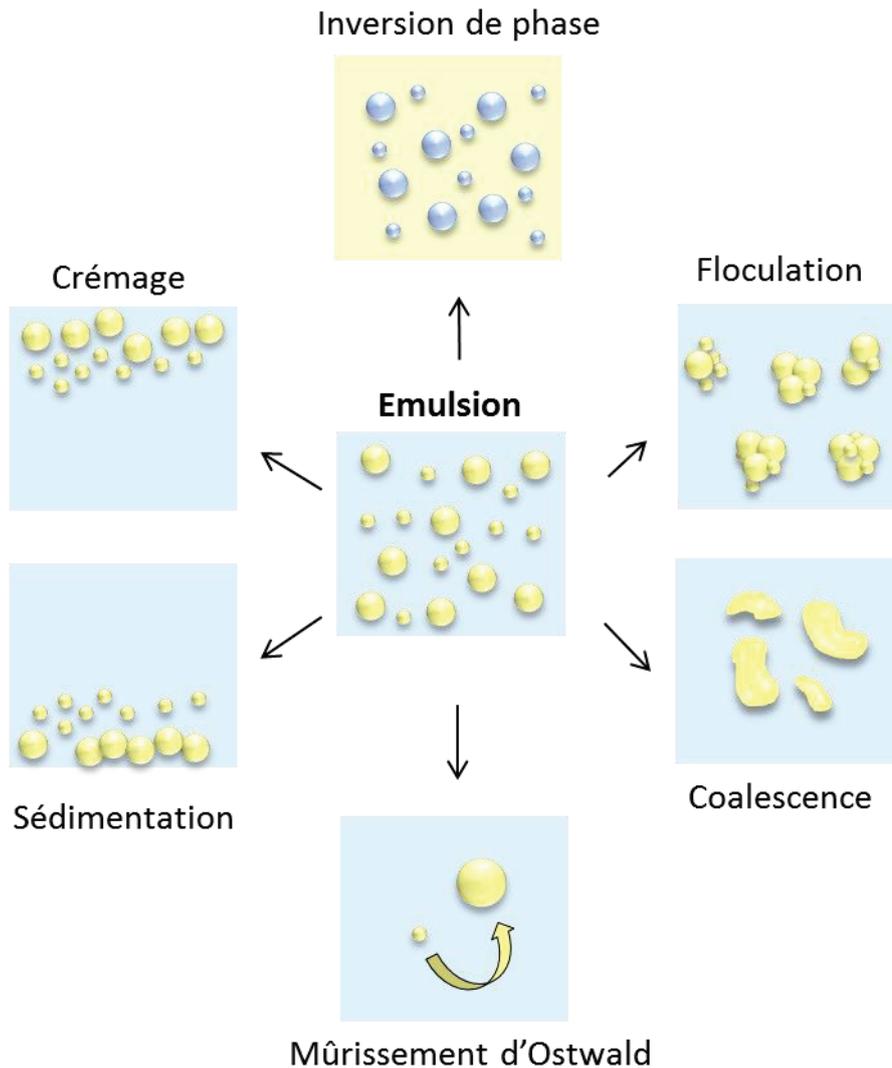
D'autre part, une trop grande augmentation de la viscosité de l'huile empêchera la stabilité de l'émulsion en entravant l'adsorption des particules à l'interface liquide-liquide, ou en gênant la formation de l'émulsion.

Cependant, une amélioration de l'affinité entre les particules et la phase huileuse permettra de réduire significativement l'impact de la viscosité de l'huile et/ou de la taille des particules [89].

### 1.2.3 Déstabilisation des émulsions de Pickering

Une émulsion est un système métastable. Afin de diminuer la surface de contact avec la phase continue, et ainsi favoriser le système d'un point de vue énergétique, les gouttes tendent à se rassembler au fil du temps. Les principaux mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être séparés en deux catégories :

Les phénomènes de déstabilisation peuvent être **réversibles** (crémage, sédimentation et floculation) ou **irréversibles** (mûrissement d'Ostwald ou coalescence) (Figure 18).



**Figure 18.** Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion

D'autre part, il est important de savoir que bien que la plupart des déstabilisations soient « naturelles » (cas présentés dans les paragraphes à venir), la séparation de phase du système peut être amenée volontairement en fonction de l'application souhaitée. Comme l'explique Fouilloux S. dans sa thèse [61], diverses stratégies de déstabilisation peuvent être effectuées. L'arrachement des particules peut être par exemple favorisé par l'utilisation de particules paramagnétiques, qui sous l'action d'un champ magnétique seront arrachées à l'interface [113]. L'utilisation de particules ayant une hydrophobicité/hydrophilicité variant en fonction du pH peut permettre de jouer avec la mouillabilité des particules et donc de les

désorber plus ou moins facilement de l'interface [114]. Il est également possible de séparer les deux phases de l'émulsion en la diluant dans un solvant [115].

### 1.2.3.1 Crémage/Sédimentation

Le crémage et la sédimentation sont des phénomènes gravitationnels. Les gouttes subissent un gradient vertical de concentration de gouttes d'émulsions. Comme illustré en Figure 18, lors du crémage, les gouttes remontent à la surface pour former une couche supérieure de crème enrichie en gouttes tandis que la phase inférieure s'appauvrit en gouttes. Inversement, pour la sédimentation, les gouttes tombent au fond, enrichissant la phase inférieure et appauvrissant la phase supérieure. La vitesse de crémage ou de sédimentation d'une goutte dans une émulsion est exprimée par la loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(\rho)}{9\eta} \quad (\text{Eq 8})$$

où  $v$  est la vitesse limite de chute (en  $\text{m.s}^{-1}$ ),  $r$  le rayon de la sphère (en m),  $g$  l'accélération de la pesanteur (en  $\text{m.s}^{-2}$ ),  $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$  la différence de masse volumique entre la particule et le fluide (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s).

Ces phénomènes sont réversibles, l'homogénéité peut être facilement rétablie. Une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes d'huile de façon homogène.

Le crémage et la sédimentation peuvent être ralentis en réduisant la taille moyenne des gouttelettes, en augmentant la viscosité de la phase aqueuse, ou encore en diminuant la différence de masse volumique entre la phase continue et la phase dispersée [116].

### 1.2.3.2 Flocculation

La flocculation est également un phénomène réversible. En effet, la flocculation correspond à l'agrégation d'une ou plusieurs gouttes d'émulsion, sans rupture des films interfaciaux. Les gouttes conservent leur individualité (Figure 18). Il suffit de procéder à une légère ré-homogénéisation, une dilution ou un changement de pH pour que les gouttes d'émulsion se re-dispersent dans le milieu.

Lors de la flocculation, les gouttes sont maintenues entre elles par des faibles liaisons. Ce phénomène a pour origine les collisions fréquentes et efficaces des gouttes les unes avec les autres.

La flocculation est souvent suivie d'un phénomène gravitationnel, car la taille des agrégats est plus importante que la taille d'une goutte individuelle, et la vitesse de

crémage/sédimentation s'en trouve augmentée. Dans certains cas, lorsque les gouttes sont nombreuses et flocculent au point de former un réseau tridimensionnel dans la phase continue, le crémage est alors ralenti [116].

### 1.2.3.3 Mûrissement d'Ostwald

Un autre phénomène intervient dans la déstabilisation des émulsions. Le mûrissement d'Ostwald se produit au cours du vieillissement des émulsions. La différence de pression de Laplace qui existe entre des gouttelettes de diamètres différents va provoquer une migration des molécules constituant la goutte de plus petite taille, à travers la phase continue et jusqu'à la goutte de plus grande taille. Ce phénomène est donc régi par la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma * \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2}{r_{moyen}} * \gamma \quad (\text{Eq 9})$$

où  $\Delta P$  est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle de gaz (en Pa),  $\gamma$  la tension superficielle (en  $\text{N.m}^{-1}$ ) et  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbures principaux (en m).

Ce phénomène entraîne une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée, et un resserrement de la répartition granulométrique de l'émulsion. Pour que cette déstabilisation se produise, il faut que la phase dispersée soit partiellement soluble dans la phase continue.

Vous pourrez également trouver de plus amples explications (dans la partie 3.1.2.2 sous le nom de disproportionnement dans le cas d'interface gaz/liquide) qui s'appliquent également aux interfaces liquide/liquide.

Binks et al ont décrit en 2010 [117] la particularité du phénomène de mûrissement d'Ostwald dans le cas d'émulsions stabilisées par des particules. En présence d'un excès de particules (i.e. particules non adsorbées à l'interface des gouttes d'émulsion), le phénomène de coalescence des gouttes est supprimé et les gouttelettes restent de forme sphérique. Cependant, en l'absence d'excès de particules, un gonflement des gouttelettes apparaît, ce qui déclenche leur coalescence. De plus, lorsque la polarité des huiles augmente, la stabilité des émulsions tend à diminuer [118].

#### 1.2.3.4 Inversion de phase

L'inversion de phase (illustrée en Figure 18) correspond au procédé pendant lequel le système passe d'une émulsion de type H/E à E/H et inversement. Cette inversion est parfois indésirable car cela affecte l'apparence, la texture, la stabilité, mais aussi le goût dans le cas des produits alimentaires, des échantillons [76]. Afin de rester stable, les émulsions qui subissent ce phénomène doivent être capables d'exister sous un état cinétiquement stable avant et après le procédé d'inversion de phase.

L'inversion de phase est un phénomène qui est amorcé en général par l'altération de l'un des composés présents dans le système ou par les conditions environnementales telles que la température, l'agitation mécanique, la force ionique ou l'équilibre hydrophile-lipophile par exemple [119].

Comme l'explique McClements D.J. [76], deux types d'inversion de phase existent : *i.* **l'inversion de phase transitionnelle** est causée par le changement dans la géométrie moléculaire des tensioactifs (en réponse à des altérations en solution ou à des conditions environnementales) *ii.* **l'inversion de phase catastrophique** se produit quand la fraction volumique de phase dispersée est supérieure à un niveau critique.

L'inversion de phase transitionnelle est un phénomène réversible, tandis que l'inversion de phase catastrophique est irréversible [120].

Dans le cas des systèmes stabilisés par effet Pickering, Binks et Murakami [25] ont mis en avant le fait que ce phénomène d'inversion de phase permettait de passer de systèmes de mousses d'air dans l'eau à des poudres d'eau dans l'air, et inversement. En effet, ils expliquent que l'inversion de phase d'émulsions stabilisées par des particules, d'un état H/E à E/H, peut être atteint soit par la variation de l'hydrophobicité des particules (transitionnel [33]), soit par la variation du ratio huile sur silice (catastrophique [111]).

L'inversion de phase peut être contrôlée par divers moyens [76] :

- **La fraction volumique de phase dispersée** : en effet, il existe une gamme de valeurs pour laquelle les fractions volumiques permettent l'existence de l'émulsion sous la

forme H/E ou E/H [121]. Dans cette région, l'émulsion peut être convertie d'un état à l'autre en modifiant un paramètre extérieur (température, taux de cisaillement...).

- **Le type d'émulsifiants et sa concentration** : en modifiant par exemple la mouillabilité de la particule [25] . La concentration de l'émulsifiant présent dans le système est aussi importante, car les particules doivent être en quantité suffisante pour couvrir toutes les gouttes formées quelque soit l'état H/E ou E/H de l'émulsion.
- **L'agitation mécanique** : doit être élevée, sinon le système pourrait déphaser totalement à la place d'effectuer la transition de phase.
- **La température**

#### 1.2.3.5 Coalescence

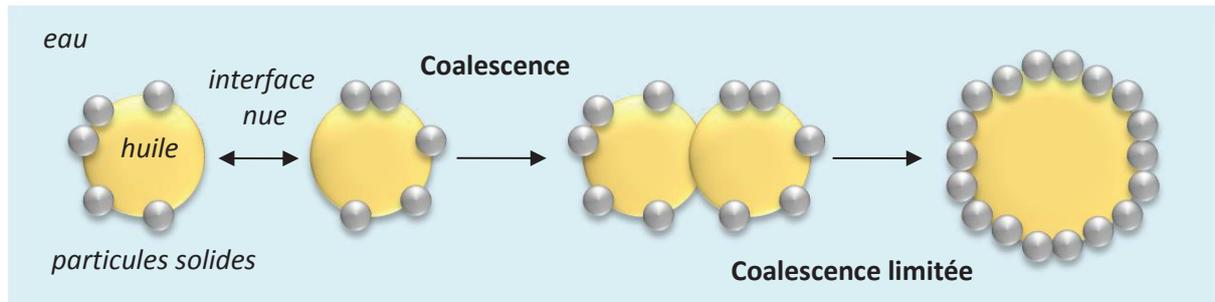
Lorsque deux ou plusieurs gouttes d'émulsion fusionnent pour n'en former plus qu'une seule ayant un diamètre plus important que le diamètre initial de chaque goutte, il est d'usage de parler de phénomène de coalescence. Etant donné que la fusion des gouttes peut mener à la séparation complète de l'émulsion, il est alors facile de voir que ce phénomène a un caractère irréversible. La floculation, qui permet que les gouttes se rapprochent les unes des autres, constitue donc une étape préliminaire à la coalescence des gouttes, mais elle n'est cependant pas une étape suffisante. En effet, il est nécessaire d'avoir une fusion des deux interfaces voisines. Cette fusion est rendue possible tout d'abord par l'amincissement du film interfacial qui aboutit progressivement à sa rupture.

De même, ce phénomène est plus amplement expliqué dans la partie 3.1.2.1 concernant les interfaces gaz/liquide, mais qui s'applique également aux interfaces liquide/liquide.

#### 1.2.3.6 Coalescence « limitée »

L'adsorption des particules solides à l'interface huile-eau est forte et irréversible, ce qui conduit à la formation d'un film dense créant ainsi une barrière autour des gouttelettes leur conférant une haute résistance contre la coalescence. Cependant, au départ, il se peut que l'interface des gouttelettes soit partiellement stabilisée par des particules solides. Il existe donc des zones où ces dernières ont une interface à nue. C'est par l'intermédiaire de ces zones que les gouttelettes peuvent fusionner par coalescence. Les gouttes fusionnées

forment une goutte de diamètre plus important. Lorsque la couverture de l'interface par les particules est totale, et qu'il n'y a plus d'interface nue permettant aux gouttelettes de fusionner, la coalescence s'arrête. La nouvelle goutte fraîchement formée est stabilisée. Ce mécanisme est appelé : « coalescence limitée » (Figure 19). Ce phénomène a la particularité de donner à posteriori des émulsions assez monodisperses.



**Figure 19.** Schéma du mécanisme de coalescence limitée

En supposant que toutes les particules soient adsorbées à l'interface en monocouche dense, la relation suivante reliant le diamètre des gouttes et le rapport massique entre la phase dispersée et les particules solides a été établie [60] [31] :

$$D = \frac{6}{\rho_{huile} * a_{particule}} * \frac{M_{huile}}{M_{particule}} \quad (\text{Eq 10})$$

avec  $\rho_{huile}$  la densité de l'huile,  $a_{particule}$  l'aire interfaciale couverte par les particules solides et  $\frac{M_{huile}}{M_{particule}}$  le ratio massique huile sur particules. Dans certains cas, (notamment dans ce travail de thèse), un écart à cette droite linéaire est observé à haut ratio massique huile sur particule [107] [108] [122].

Il faut savoir que ce phénomène de coalescence limitée a été largement décrit par Arditty et al. en 2003 [60] et est à ce jour reconnu de toute la communauté scientifique.

Cependant, ces dernières années, quelques auteurs ont réfuté cette théorie, en avançant de nouveaux phénomènes et de nouvelles hypothèses.

Par exemple, au cours de sa thèse, Fouilloux S. n'observe pas de coalescence limitée dans son étude d'émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules. En effet, dans son cas, une goutte unique grossit fortement par coalescences successives, jusqu'à devenir de taille macroscopique, tandis que le reste de l'émulsion reste stable. Après un certain temps, le

diamètre de la goutte macroscopique cesse d'augmenter et l'échantillon devient stable sur des temps plus longs.

Cette goutte est donc capable de croître très fortement ce qui suggère que les nanoparticules auraient la capacité de se désorber de l'interface, notamment lorsque les gouttes sont cisailées ou qu'elles subissent des événements de coalescence. La coalescence dite « limitée » n'est donc pas observée. Ils ont donc émis l'hypothèse que la coalescence de deux gouttes engendrerait un cisaillement à leur surface. Ceci provoquerait la désorption d'une partie ou de toutes les particules présentes à leur surface. Ainsi, le taux de couverture d'une goutte ayant déjà coalescé pourrait devenir inférieur à celui des autres gouttes de l'émulsion, et serait alors plus susceptible de subir d'autres phénomènes de coalescence [61].

#### **1.2.3.7 Coalescence «arrêtée» ou «partielle»**

La coalescence « arrêtée », autrement appelée coalescence « partielle » dans le cas des systèmes laitiers est à bien différencier de la coalescence « limitée » présentée précédemment.

En effet, dans le cas de la coalescence « limitée », deux ou plusieurs gouttes fusionnent en une seule, dont la forme se relaxe quand l'interface devient suffisamment couverte. Cependant, dans le cas de la coalescence « arrêtée », il est question d'un phénomène de coalescence non relaxé. Après coalescence, les particules se bloquent à l'interface, qui adopte alors un comportement solide. Ce comportement solide empêche la relaxation des bulles vers une forme sphérique. Les particules se connectent entre elles de manière irréversible grâce à la formation probable de ponts de particules [123].

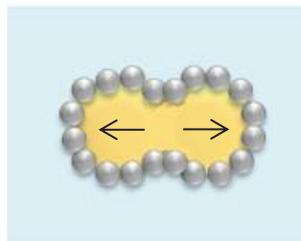
Pour les systèmes alimentaires, ce procédé a été abondamment étudié dans les systèmes laitiers qui sont stabilisés justement par de la coalescence «partielle », détaillé en partie 3.2.1.3.

La coalescence est initiée par un cisaillement, et est arrêté par des cristaux. En revanche, pour les systèmes ne possédant pas d'huile cristallisable, le mécanisme n'est à ce jour pas encore bien compris. Cela pourrait provenir d'une interaction entre la goutte et le colloïde, comme par exemple un pontage des gouttes via les particules stabilisantes [123] [124] [125].

Pawar et al. [124] [125] ont étudié des émulsions d'hexadécane dans l'eau stabilisées par des particules de silice de diamètre 1,5  $\mu\text{m}$ , ayant un angle de contact de  $70^\circ$  à l'interface huile/eau. Il s'avère que pour un fort taux de couverture, aucune coalescence (quelle qu'elle soit) n'est observée car les particules couvrent déjà intégralement l'interface. Pour des taux de couverture très faibles, la coalescence est totale. Et finalement, pour des taux de couverture intermédiaires, la coalescence est « arrêtée »<sup>4</sup>. Ce phénomène arrive si des effets de résistance rhéologiques compensent les forces motrices de la pression de Laplace. La coalescence est arrêtée grâce aux particules qui se bloquent dans un arrangement compact.

Le mécanisme est le suivant : deux gouttes rentrent en collision et commencent à coalescer. La progression de la coalescence peut être arrêtée grâce à des forces opposées.

Pendant la coalescence, l'aire interfaciale est réduite graduellement, permettant l'augmentation du taux de couverture des gouttes par les particules. Quand l'aire interfaciale devient égale à l'aire requise pour obtenir un arrangement compact des particules, les particules se bloquent à l'interface. La goutte est ainsi figée dans une forme non sphérique (Figure 20) dans un état de coalescence intermédiaire ne permettant plus aucune relaxation de la forme de la goutte.



**Figure 20.** Aspect d'une particule après un phénomène de coalescence arrêté.

Il est important de noter que pour pouvoir observer ce phénomène, le système doit répondre à certaines conditions. En effet, la coalescence doit à tout prix pouvoir être

---

<sup>4</sup> Certaines particules particulières peuvent se bloquer sous forme non-sphérique après coalescence arrêtée, à des taux de couverture inférieurs à 0,9 (correspondant à l'arrangement hexagonal compact) [124] [125]

initialisée et posséder la résistance nécessaire pour l'arrêter avant son accomplissement total. La structure sera donc stabilisée avant que sa forme puisse se relaxer.

Ces dernières années plusieurs travaux ont montré qu'il était possible de former des gouttes non sphériques stables grâce aux émulsions de Pickering. Ce phénomène a été observé dans un premier temps lors de déstabilisations forcées d'émulsions de Pickering.

En 2005 et 2006, Subramaniam et al. [126] [127] ont mis en avant ce phénomène lors de la déstabilisation, via une force mécanique, d'émulsions huile/eau et air/eau stabilisées par différentes particules telles que des polystyrènes, du PMMA, de la silice ou encore des particules d'or par exemple.

En 2009, Studart et al. [128] ont aussi fabriqué des émulsions de toluène dans l'eau stabilisées par des nanoparticules de silice hydrophobée par de l'hexadecyltriméthylammonium de brome. Ils ont montré que deux ou plusieurs gouttes pouvait supporter une coalescence arrêtée en ajustant le taux de couverture initial des gouttes par les particules. Les auteurs ont ainsi pu obtenir des structures multiunitaires.

De même, Hwang et al. [129] ont observé en 2010 ce phénomène de fusion partiel entre deux gouttes. Pour cela, ils ont utilisé un champ électrique sur des émulsions huile de silicone/huile de maïs et eau/décane stabilisées par des extendosphères diélectriques. Ce champ électrique a permis d'agir sur les particules placées à la surface de la goutte afin d'observer ces phénomènes.

Egalement détaillé dans un brevet déposé en 2014 par Mallogi et al. [130], la coalescence arrêtée a été mise en avant lors de la déstabilisation d'émulsions de Pickering par impact physico-chimique. Ils ont remarqué que les émulsions huile/éthanol lors de l'ajout d'un co-solvant de la phase continue de l'émulsion, des phénomènes de coalescence bloquée généraient des gouttes non sphériques stables.

En 2015, Merkel et al. [131] ont montré l'intérêt de ces gouttes non sphériques pour la formation de microcapsules dans les domaines tels que l'alimentaire, la pharmacie, les cosmétiques, la chimie fine ou encore l'agrochimie. Ils ont quant à eux utilisé une émulsion d'huile silicone dans l'eau. La phase continue contenait un épaississant (40wt% PEG) afin de pouvoir augmenter le cisaillement lors de l'émulsification.

Une émulsion est un système métastable. Cependant, grâce à toutes les propriétés stabilisantes et innovantes que les particules permettent d'apporter, notamment leur adsorption irréversible aux interfaces, les émulsions de Pickering sont beaucoup plus stables que des émulsions classiques. Des systèmes tels que les émulsions multiples, les nanoémulsions ou les mousses ont ainsi pu être repensés afin d'améliorer leur stabilité via l'utilisation de particules stabilisantes. De plus, l'obtention de tous nouveaux systèmes tels que les bijels, les émulsions en poudre, les colloïdosomes ou encore les billes liquides permettent d'ouvrir de nouveaux horizons. C'est pourquoi les émulsions de Pickering suscitent un regain d'intérêt au cours de ces dernières années.

## Références – B. Chapitre 1. Les émulsions de Pickering

- [1] Pharmacopée Européenne, «8ème édition,» chez *Conseil de l'Europe*, Strasbourg, France, 2014.
- [2] M. De Luca, P. Rocha-Filho, J. L. Grossiord, A. Rabaron, C. Vaution et M. Seiller, «Review: Les émulsions multiples» *International journal of cosmetic science*, vol. 13, pp. 1-21, 1991.
- [3] R. Thomas et J. Forbus, «Oil-in-oil emulsion lubricants for enhanced lubrication». US Brevet US 6972275 B2, 6 Dec 2005.
- [4] E. N. Drake, S. C. Bainbridge, D. A. Blain, J. T. Carey, A. S. Galiano-Roth, L. O. Farnig, S. C. Ho, D. K. Prendergast, M. N. Webster et M. M. Wu, «Oil-in-oil compositions and methods of making». US Brevet US 8623796 B2, 7 Jan 2014.
- [5] M. Krapper, S. Nenov, R. Hachick, K. Müller et K. Müllen, «Oil-in-oil emulsions: a unique tool for the formation of polymer nanoparticles» *Accounts of chemical research*, vol. 41, n° 9, pp. 1190-1201, 2008.
- [6] G. Balakrishnan, T. Nicolai, L. Benyahia et D. Durand, «Particles trapped at the droplet interface in water-water emulsions» *Langmuir*, vol. 28, pp. 5921-5926, 2012.
- [7] B. T. Nguyen, T. Nicolai et L. Benyahia, «Stabilization of water-in-water emulsions by addition of protein particles» *Langmuir*, vol. 29, n° 34, pp. 10658-10664, 2013.
- [8] P. Brochette, «Emulsification-Elaboration et étude des émulsions» *Techniques de l'ingénieur*, n° J 2150, 2013.
- [9] W. Ramsden, «Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'. Preliminary account.» *Proceedings of the Royal Society*, vol. 72, n° 479, pp. 156-164, 1903.
- [10] S. Pickering, «Emulsions» *Journal of the Chemical Society*, pp. 2001-2021, 1907.
- [11] M. Destribats, S. Gineste, E. Laurichesse, H. Tanner, F. Leal-Calderon, V. Héroguez et V. Schmitt, «Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties ?» *Langmuir*, vol. 30, pp. 9313-9326, 2014.
- [12] H. Barthel, B. P. Binks et A. Dyab, «Multiple emulsions». US Brevet US 2003 / 0175317 A1, 18 Sep 2003.
- [13] Y. Yang, Y. Ning, Z. Tong et C. Wang, «Multiple Pickering emulsions for functional materials» chez *Particle-stabilized emulsions and colloids: Formation and Applications.*, T. Ngai et S. A. Bon, Éd., Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 180-227.
- [14] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn et F. Leal-Calderon, «Materials based on solid-stabilized emulsions» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, p. 659, 2004.

- [15] R. Aveyard, B. Binks et J. Clint, «Emulsions stabilised solely by colloidal particles» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vols. 100-102, pp. 503-546, 2003.
- [16] M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine et V. Schmitt, «Soft microgels as Pickering emulsions stabilisers: role of particle deformability» *Soft matter*, vol. 7, p. 7689, 2011.
- [17] M. Destribats, V. Schmitt et R. Backov, «Thermostimulable wax@SiO<sub>2</sub> core-shell particles» *Langmuir*, vol. 26, p. 1734, 2010.
- [18] P. F. Noble, O. J. Cayre, R. G. Alargova, O. D. Velev et V. N. Paunov, «Fabrication of "hairy" colloidosome with shells of polymeric microrods» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, p. 8092, 2004.
- [19] M. Nollet, M. Depardieu, M. Destribats, R. Backov et V. Schmitt, «Thermo-responsive multi-cargo core shell particles» *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 30, p. 62, 2013.
- [20] M. Destribats, B. Faure, M. Birot, O. Babot, V. Schmitt et R. Backov, «Tailored silica macrocellular foams: Combining limited coalescence-based Pickering emulsion and sol-gel process» *Advanced Functional Materials*, vol. 22, p. 2642, 2012.
- [21] V. O. Ikem, A. Menner et A. Bismarck, «High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, p. 8277, 2008.
- [22] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 90, n° 1, pp. 16-22, 2007.
- [23] E. M. Herzig, K. A. White, A. B. Schofield, W. C. Poon, M. E. Cates et P. S. Clegg, «The bijel: a bicontinuous interfacially jammed emulsion gel» *NSTI Nanotech*, vol. 2, pp. 657-660, 2008.
- [24] M. E. Cates et P. S. Clegg, «Bigels: a new class of soft materials» *Soft matter*, vol. 4, pp. 2132-2138, 2008.
- [25] B. P. Binks et R. Murakami, «Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water» *Nature Materials*, vol. 5, p. 865, 2006.
- [26] R. Murakami, H. Moriyama, M. Yamamoto, B. P. Binks et A. Rocher, «Particle stabilization of oil-in-water-in-air materials: Powdered emulsions» *Advanced Materials*, vol. 24, p. 767, 2012.
- [27] P. Aussillous et D. Quéré, «Liquid marbles» *Nature*, vol. 411, p. 924, 2001.
- [28] E. Bormashenko, «Liquid marbles: properties and applications» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 16, pp. 266-271, 2011.
- [29] G. McHale et M. I. Newton, «Liquid marbles: principles and applications» *Soft matter*, vol. 7, p.

5473, 2011.

- [30] J. W. Tavacoli, J. H. Thijssen et P. S. Clegg, «Bicontinuous emulsions stabilized by colloidal particles» chez *Particle-stabilized emulsions and colloids: Formation and applications*, T. Ngai et S. A. Bon, Édts., Cambridge, The royal society of chemistry, 2015, pp. 129-168.
- [31] Y. Chevalier et M. Bolzinger, «Emulsions stabilized with solid nanoparticles : Pickering emulsions» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 439, pp. 23-34, 2013.
- [32] E. Vignati, R. Piazza et T. Lockhart, «Pickering emulsions : Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion.» *Langmuir*, vol. 19, n° 17, pp. 6650-6656, 2003.
- [33] B. Binks et S. Lumsdon, «Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions» *Langmuir*, vol. 16, pp. 8622-8636, 2000.
- [34] V. Schmitt et V. Ravaine, «Surface compaction versus stretching in Pickering emulsions stabilised by microgels» *Current opinion in colloid & Interface Science*, vol. 18, pp. 532-541, 2013.
- [35] E. Dickinson, «Microgels - an alternative colloidal ingredient for stabilization of food emulsions» *Trens in Food Science & Technology*, 2015.
- [36] M. Destribats, V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine et V. Schmitt, «Origin and control of adhesion between emulsion drops stabilised by thermally-sensitive soft colloidal particles» *Langmuir*, vol. 28, pp. 3744-3755, 2012.
- [37] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon et V. Schmitt, «Pickering emulsion with stimuable particles. From highly- to weakly- covered interfaces» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 6455-6462, 2007.
- [38] R. F. Lee, «Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions» *Spill Science and Technolgt Bulletin*, vol. 5, pp. 117-126, 1999.
- [39] A. Timgren, M. Rayner, M. Sjöö et P. Dejmek, «Starch particle for food based Pickering emulsion» *Procedia Food Science*, vol. 1, pp. 95-103, 2011.
- [40] H. A. Wege, S. Kim, V. N. Paunov, Q. Zhong et O. D. Velev, «Long-term stabilization of foams and emulsions with in-situ formed microparticles from hydrophobic cellulose» *Langmuir*, vol. 24, n° 17, pp. 9245-9253, 2008.
- [41] J. Frelichowska, M. A. Bolzinger, J. P. Valour, H. Mouaziz, J. Pelletier et Y. Chevalier, «Pickering w/o emulsions: drug release and topical delivery» *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 368, pp. 7-15, 2009.

- [42] S. Stiller, H. Gers-Barlag, M. Lergenmueller, F. Pflucker, J. Schulz, K. P. Wittern et R. Daniels, «Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 232, pp. 261-267, 2004.
- [43] Q. Xiao, X. Tan, L. Ji et J. Xue, «Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites via a novel Pickering emulsion route» *Synthetic Metals*, vol. 157, pp. 784-791, 2007.
- [44] Y. He et X. Yu, «Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion» *Material Letters*, vol. 61, pp. 2071-2074, 2007.
- [45] K. Zhang, Q. Wang, H. Meng, M. Wang, W. Wu et J. Chen, «Preparation of polyacrylamide/silica composite capsule by inverse Pickering emulsion polymerization» *Particuology*, vol. 14, pp. 12-16, 2014.
- [46] H. D. Liu, W. L. Zhang et H. J. Choi, «Pickering emulsion polymerization of core-shell-structured polyaniline@SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their electrorheological responses» *Colloid and Polym Science*, vol. 290, pp. 855-860, 2012.
- [47] S. A. Bon et P. J. Colver, «Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer» *Langmuir*, vol. 23, pp. 8316-8322, 2007.
- [48] J. Gibbs, «The collected works of J.W. Gibbs.» Longmans, Green, New York, vol. 1, n° 219, 1931.
- [49] B. Le Neindre, «Tensions superficielles et interfaciales» *Techniques de l'ingénieur*, 1993.
- [50] B. Binks et J. Clint, «Solid wettability from surface energy componenets : Relevance to Pickering emulsions» *Langmuir*, vol. 18, pp. 1270-1273, 2002a.
- [51] S. Arditty, «Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales» Bordeaux, France, 2004.
- [52] P. Finkle, H. Draper et J. Hildebrand, «The theory of emulsification,» *Journal of American Chemical Society.*, vol. 45, pp. 2780-8, 1923.
- [53] B. Binks et T. Horozov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press, 2006.
- [54] P. Binks, «Multiple emulsions stabilised solely by nanoparticles.» chez *Proceedings of 3rd world congress on emulsions*, Lyon, France, 2002.
- [55] B. Binks et S. Lumsdon, «Effects of Oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity» *Physical Chemistry Chemical Physics.*, vol. 2, pp. 2959-2967, 2000.
- [56] M. Destribats, «Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables: Propriétés fondamentales et matériaux» Université de Bordeaux 1, Bordeaux, 2010.

- [57] S. Levine, B. D. Bowen et S. J. Partridge, «Stabilization of emulsions by fine particles I.Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface» *Colloids and Surfaces*, vol. 38, pp. 325-343, 1989.
- [58] K. D. Danov et P. A. Kralchevsky, «The standard free energy of surfactant adsorption at air/water and oil/water interfaces: theoretical vs empirical approaches» *Colloid Journal*, vol. 74, n° 2, pp. 172-185, 2012.
- [59] B. Binks , «Particles as surfactants - similarities and differences» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 7, pp. 21-41, 2002b.
- [60] S. Arditty, C. Whitby, V. Schmitt, B. P. Binks et F. Leal-Calderon, «Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions» *The European Physical Journal E.*, vol. 11, pp. 273-281, 2003.
- [61] S. Fouilloux, «Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation.» Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.
- [62] S. Simovic et C. Prestidge, «Adsorption of hydrophobic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface» *Langmuir*, vol. 19, pp. 8364-8370, 2003.
- [63] S. Simovic et C. Prestidge, «Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface» *Langmuir*, n° 19, pp. 3785-3792, 2003.
- [64] S. Simovic et C. Prestidge, «Nanoparticles of varying hydrophobicity at the emulsion droplet-water interface : adsorption and coalescence stability» *Langmuir*, vol. 20, pp. 8357-8365, 2004.
- [65] S. Tarimala et L. L. Dai, «Structure of microparticles in solid-stabilized emulsions» *Langmuir*, vol. 20, pp. 3492-3494, 2004.
- [66] S. Tarimala, S. R. Ranabothu, J. P. Verneti et L. L. Dai, «Mobility and in situ aggregation of charged microparticles at oil-water interfaces» *Langmuir*, vol. 20, pp. 5171-5173, 2004.
- [67] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. Franks et G. J. Jameson, «The role of particle in stabilising foams and emulsions» *Advances in colloid and interface science*, vol. 137, pp. 57-81, 2008.
- [68] F. Laredj Bourezg, «Emulsions stabilisées par des particules polymériques biodégradables: études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée» Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2013.
- [69] B. Midmore, «Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 132, pp. 257-265, 1998.
- [70] E. Vignati, R. Piazza et T. P. Lockhart, «Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6650-6656, 2003.

- [71] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock et C. P. Whitby, «Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions» *Langmuir*, vol. 21, n° 18, pp. 8161-8167, 2005.
- [72] L. Benyahia, B. T. Nguyen, E. Martwong, G. Balakrishnan, T. Nicolai et D. Durand, «Nouvelles émulsions eau.eau stabilisées par effet Pickering» chez *Conférence Club émulsion 2014*, Argenteuil, France, 2014.
- [73] T. S. Horozov et B. P. Binks, «Particle-stabilized emulsions: a bilayer or a bridging monolayer ?» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, n° 5, p. 773, 2006.
- [74] M. Destribats, S. Ravaine, V. Héroguez, F. Leal-calderon et V. Schmitt, «Outstanding stability of poorly-protected Pickering emulsions» *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol. 137, pp. 13-18, 2010.
- [75] D. J. French, P. Taylor et P. S. Clegg, «Making and breaking bridges in a Pickering emulsion» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 441, pp. 30-38, 2015.
- [76] D. J. McClements, *Food emulsions; Principles, practice, and techniques*, CRC Press LLC, 1999.
- [77] R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, vol 1, Oxford, UK: Oxford University Press, 1986.
- [78] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, London, UK: Academic Press, 1992.
- [79] B. V. Derjaguin et L. Landau, «Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes» *Acta Physicochimica URSS*, vol. 14, p. 633, 1941.
- [80] E. J. Verwey et J. T. Overbeek, *Theory of stability of lyophobic colloids*, Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [81] P. Pieranski, «Two-dimensional interfacial colloidal crystals» *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 569-572, 1980.
- [82] E. J. Stancik, M. J. Widenbrant, A. T. Laschitsch, J. Vermant et G. G. Fuller, «Structure and dynamics of particules monolayers at a liquid-liquid interface subjected to extensional flow» *Langmuir*, vol. 18, pp. 4372-5, 2002.
- [83] K. D. Danov, B. Pouligny et P. A. Kralchevsky, «Capillary forces between colloidal particles confined in a liquid film: the finite-meniscus problem» *Langmuir*, vol. 17, pp. 6599-609, 2001.
- [84] P. A. Kralchevsky et K. Nagayama, «Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 85, pp. 145-192, 2000.
- [85] P. A. Kralchevsky et N. D. Denkov, «Capillary forces and structuring in layers of colloid particles»

*Current opinion in colloid and interface science*, vol. 6, pp. 383-401, 2001.

- [86] D. Stamou, C. Duschl et D. Johannsmann, «Long-range attraction between colloidal spheres at the air-water interface: the consequence of irregular meniscus» *Physical Review E*, vol. 62, pp. 5263-5272, 2000.
- [87] Tambe D.E. et Sharma M.M., «The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability» *Advances in colloid and interface science*, vol. 52, pp. 1-63, 1994.
- [88] J. Frelichowska, «Emulsions stabilisées par des particules solides: études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée» Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2009.
- [89] E. Tsabet et L. Fradette, «Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions» *Chemical Engineering Research and Design*, 2015.
- [90] K. Persson, I. Blute, I. Mira et J. Gustafsson, «Creation of well-defined particle stabilized oil-in-water nanoemulsions» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 459, pp. 48-57, 2014.
- [91] J. Frelichowska, M. Bolzinger et Y. Chevalier, «Pickering emulsions with bare silica» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 343, pp. 70-74, 2009.
- [92] B. Madivala, S. Vandebril, J. Fransaer et J. Vermant, «Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions» *Soft matter*, vol. 5, pp. 1717-1727, 2009.
- [93] J. W. de Folter, E. M. Hutter, S. I. Castillo, K. E. Klop, A. P. Philipse et W. K. Kegel, «Particle shape anisotropy in Pickering emulsions : cubes and peanuts» *Langmuir*, vol. 30, pp. 955-964, 2014.
- [94] N. P. Ashby et B. P. Binks, «Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 5640-5646, 2000.
- [95] Y. Nonomura, N. Kobayashi et N. Nakagawa, «Multiple Pickering emulsions stabilized by microbowls» *Langmuir*, vol. 27, pp. 4557-4562, 2011.
- [96] H. Katepalli, «Formation and stability of emulsions: effect of surfactant-particle interfacions and particle shape» Open access dissertations Paper 295-University of Rhodes Island, Rhodes Island, 2014.
- [97] A. B. Cassie et S. Baxter, «Wettability of porous surfaces» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, pp. 546-550, 1944.
- [98] R. N. Wenzel, «Resistance of solid surfaces to wetting by water» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 28, pp. 988-994, 1936.
- [99] Y. Nonomura et S. Komura, «Surface activity of solid particles with extremely rough surfaces»

*Journal of colloid and interface science*, vol. 317, pp. 501-506, 2008.

- [100] Y. Nonomura, S. Komura et K. Tsujii, «Adsorption of microstructured particles at liquid-liquid interfaces» *Journal of physical chemistry B*, vol. 110, pp. 13124-13129, 2006.
- [101] Y. Nonomura, S. Komura et K. Tsujii, «Surface-active particles with microstructured surfaces» *Langmuir*, vol. 21, pp. 9409-9411, 2005.
- [102] A. San Miguel et S. H. Behrens, «Influence of nanoscale particle roughness on the stability of Pickering emulsion» *Langmuir*, vol. 28, pp. 12038-12043, 2012.
- [103] R. Pichot, «Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants» The university of Birmingham, Birmingham, 2010.
- [104] F. Yang, S. Liu, J. Xu, Q. Lan, F. Wei et D. Sun, «Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability.» *Journal of colloid and interface science*, vol. 302, pp. 159-169, 2006.
- [105] F. Yang, Q. Niu, Q. Lan et D. Sun, «Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabilized by layered double hydroxides particles» *Journal of colloid and interface science*, vol. 306, pp. 285-295, 2007.
- [106] B. Binks et S. O. Lumsdon, «Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 1, pp. 3007-3016, 1999.
- [107] B. P. Binks et C. P. Whitby, «Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: aspects of emulsification.» *Langmuir*, vol. 20, pp. 1130-1137, 2004.
- [108] J. Frelichowska, M. Bolzinger et Y. Chevalier, «Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions» *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 351, n° 2, pp. 348-356, 15 Novembre 2010.
- [109] N. Yan, M. R. Gray et J. H. Masliyah, «On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids» *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 193, pp. 97-107, 2001.
- [110] B. P. Binks et J. A. Rodrigues, «Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil» *Langmuir*, vol. 19, pp. 4905-4912, 2003.
- [111] B. P. Binks et S. O. Lumsdon, «Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica» *Langmuir*, vol. 16, pp. 2539-2547, 2000.
- [112] Z. Zhao, W. Liu, Z. Liu, P. Ding et H. Li, «Phase inversion of TiO<sub>2</sub> nanoparticle stabilized emulsions of alkenyl succinic anhydride,» *Chemical engineering science*, vol. 87, pp. 246-257, 2013.
- [113] S. Melle, M. Lask et G. G. Fuller, «Pickering emulsions with controllable stability,» *Langmuir*,

vol. 21, pp. 2158-2162, 2005.

- [114] S. Fujii, E. S. Read, B. P. Binks et S. P. Armes, «Stimulus-responsive emulsifiers based on nanocomposite microgel particles» *Advanced materials*, vol. 17, p. 1014, 2005.
- [115] D. M. Sztukowski et H. W. Yarranton, «Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 285, n° 2, pp. 821-833, 2005.
- [116] J. Legrand, *Emulsions alimentaires et foisonnement*, Paris: Lavoisier, 2013.
- [117] B. Binks, P. Fletcher, B. Holt, O. Kuc, P. Beaussoubre et K. Wong, «Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions : a comparison» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 2219-2226, 2010.
- [118] P. Taylor, «Ostwald ripening in emulsions» *Advances in colloid and interface science*, vol. 75, pp. 107-163, 1998.
- [119] I. Campbell, I. Norton et W. Morley, «Factors controlling the phase inversion of oil-in-water emulsions» *Netherlands Milk and Dairy Journal*, vol. 50, p. 167, 1996.
- [120] B. P. Binks, «Emulsions: Recent advances in understanding» chez *Modern Aspects of emulsion Science*, B. P. Binks, Éd., Cambridge, UK, The royal society of chemistry, 1998, p. Chap 1.
- [121] E. Dickinson, *An introduction to food colloid*, Oxford: Science publications, 1992.
- [122] H. Wang et E. K. Hobbie, «Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants» *Langmuir*, vol. 19, pp. 3091-3093, 2003.
- [123] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt et F. Leal-Calderon, «Particle-stabilized emulsions comprised of solid droplets» *Langmuir*, vol. 21, pp. 4316-4323, 2005.
- [124] A. B. Pawar, M. Caggiani, R. Ergun, R. W. Hartel et P. T. Spicer, «Arrested coalescence in Pickering emulsions» *Soft Matter*, vol. 7, n° 17, p. 7710, 2011.
- [125] A. B. Pawar, M. Caggioni, R. Ergun, R. W. Hartel et P. T. Spicer, «Arrested coalescence of viscoelastic droplets with internal microstructure» *Faraday Discussions*, vol. 158, pp. 341-350, 2012.
- [126] A. B. Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan et H. A. Stone, «Non-spherical bubbles» *Nature*, vol. 438, n° 7070, pp. 930-930, 2005.
- [127] A. B. Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan et H. A. Stone, «Mechanics of interfacial composite materials» *Langmuir*, vol. 22, n° 24, pp. 10204-10208, 2006.
- [128] A. R. Studart, H. C. Shum et D. A. Weitz, «Arrested coalescence of particle coated droplets into non spherical supracolloidal structures» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n° 12, pp.

3914-3919, 2009.

- [129] K. Hwang, P. Singh et N. Aubry, «Destabilization of Pickering emulsions using electric fields» *Electrophoresis*, vol. 31, n° 5, pp. 850-859, 2010.
- [130] F. Mallogi, A. Thill et S. Fouilloux, «Novel method for destabilising a Pickering emulsion». Brevet US 2014/0187664A1, 3 jul 2014.
- [131] T. Merkel, V. Gräf, E. Walz et H. P. Schuchmann, «Production of particle-stabilized nonspherical emulsion drops in simple shear flow» *Chemical Engineering and Technology*, vol. 38, n° 00, pp. 1-5, 2015.
- [132] R. G. Lopetinsky, J. H. Masliyah et Z. Xu, «Solid-stabilized emulsions: a review.» chez *Colloidal particles at liquid interfaces*, B. P. Binks et T. S. Horozov, Édts., Cambridge University Press, 2006, pp. 186-224.



## B. CONCEPTS GENERAUX

---

# Chapitre 2 :

## Les nanoémulsions de Pickering



## Chapitre 2. Les nanoémulsions de Pickering

---

### 2.1 Les nanoémulsions

#### 2.1.1 Définition d'une nanoémulsion

Les nanoémulsions sont définies comme une classe d'émulsions possédant des gouttes de taille remarquablement petite de l'ordre du nanomètre (20 - 500 nm). Par leur taille caractéristique, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides et demeurent extrêmement stables à la sédimentation et au crémage. En effet, le mouvement Brownien des gouttelettes est plus important que celui dû au crémage (ou la sédimentation) qui est induit par la gravité. De plus, les nanoémulsions sont **thermodynamiquement instables**, mais possèdent une haute stabilité cinétique. La viscosité finale de la dispersion est semblable à celle de l'eau. Dans la littérature, les nanoémulsions sont également couramment appelées émulsions sous-microniques, émulsions ultrafines ou encore miniémulsions<sup>5</sup> [1].

Il faut bien noter que les *nanoémulsions* sont différentes des *microémulsions*. Bien que les deux soient caractérisées par des tailles de gouttes nanométriques, une stabilité à long terme, une clarté optique ainsi qu'une biodisponibilité importante, elles se différencient principalement par leur stabilité thermodynamique. En effet, thermodynamiquement, une nanoémulsion est instable, tandis qu'une microémulsion est stable [2]. De plus, la concentration en surfactifs, utilisés pour stabiliser les nanoémulsions, est faible (3-10wt%) comparée aux microémulsions (20wt% ou plus) [3] [4].

Ces émulsions sous-microniques trouvent des applications dans des domaines variés tels que les industries pharmaceutique, cosmétique, alimentaire, vétérinaire etc... [5] [6] [7]

Par exemple, la fine taille des gouttelettes permet d'améliorer la pénétration de principes actifs à travers la peau. La fluidité du système donne lieu à une texture agréable et une sensation plaisante au toucher (à des concentrations d'huiles raisonnables).

---

<sup>5</sup> Une miniémulsion possède une taille de gouttes allant de 100 nm à 1 µm environ. Les nanoémulsions correspondent à la limite basse des miniémulsions. En effet, une nanoémulsion pourra avoir des gouttelettes inférieures à 100 nm.

L'encapsulation d'actifs dans des nanocapsules est également possible grâce aux nanoémulsions, ce qui permet un relargage lent et contrôlé des substances encapsulées.

Mishra et al. [8] ainsi que Setya et al. [4] détaillent les avantages et les limites répertoriés à ce jour des nanoémulsions.

Les émulsions ultrafines permettent de solubiliser des principes actifs hydrophobes et hydrophiles en améliorant la perméation et la biodisponibilité ainsi que le taux d'absorption d'un médicament. De plus, ces émulsions peuvent être formulées sous différentes formes, et sont facilement transposables à l'échelle industrielle (Mitri et al. [9]). Elles peuvent être administrées par différentes voies (orale, intraveineuse...). Elles sont attrayantes d'un point de vue esthétique de par leur propriété optique transparente, mais aussi pour masquer un goût.

Ce sont des systèmes non toxiques et non irritants, qui peuvent être utilisés comme alternative aux liposomes.

Bien que ce type d'émulsions nanométriques montre beaucoup d'avantages, il présente cependant quelques limites. En effet, il est connu que les nanoémulsions sont stables envers les phénomènes de gravité, mais elles restent cependant sujettes à d'autres types de déstabilisation, notamment le mûrissement d'Ostwald, la coalescence et la floculation. Elles montrent également une sensibilité aux facteurs environnementaux tels que le pH ou la température.

De plus, une large quantité de surfactifs et de co-surfactifs est nécessaire afin de stabiliser les nanogouttes d'émulsions. Or certains surfactifs utilisés en trop grande quantité peuvent se révéler nocifs.

Enfin, la préparation des nanoémulsions requiert des appareils très spécifiques pour les fabriquer, et ces équipements sont coûteux. Pour terminer, les mécanismes de production de gouttelettes sous-microniques, la chimie interfaciale, ainsi que le rôle des surfactants/co-surfactants restent à ce jour peu compris [10].

### **2.1.2 Propriétés physico-chimiques d'une nanoémulsion**

Une émulsion sera toujours plus appréciée si elle possède un aspect visuel et une texture agréable. C'est pour cela que dans ce paragraphe, les propriétés optiques et rhéologiques

des nanoémulsions seront mises en avant. Les moyens de stabiliser au mieux ce type d'émulsions seront également présentés.

#### **2.1.2.1 Propriétés optiques (apparence)**

Les gouttelettes d'une nanoémulsion sont plus fines que la longueur d'onde minimale du spectre visible. Cette propriété lui confère une apparence transparente ou translucide avec une coloration légèrement bleutée à l'œil nu [11]. Pour être exacte, les nanoémulsions peuvent être transparentes, translucides ou turbides. Cela dépend de deux paramètres principaux : la distribution de taille des gouttes, comme il vient d'être dit, mais également la différence d'indice de réfraction entre les phases continue et dispersée [12].

#### **2.1.2.2 Propriétés rhéologiques (texture)**

Certains cisaillements d'origine mécanique, ainsi que les propriétés rhéologiques d'une nanoémulsion sont aussi affectés par la taille nanométrique des gouttes d'émulsions. Les nanoémulsions ont la caractéristique d'avoir une viscosité similaire à celle de l'eau, leur donnant un aspect très fluide [1]. Cependant, il est possible de modifier la texture d'une nanoémulsion en la rendant plus consistante. Effectivement, en augmentant la fraction volumique de phase dispersée, la viscosité de l'émulsion augmentera [10]. Cela peut donc se faire en augmentant la concentration en huile, mais également en ajoutant un gélifiant ou un agent épaississant par exemple [6]. Mason et al. [11] ont également démontré que les propriétés rhéologiques d'une nanoémulsion dépendent des interactions ayant lieu entre les gouttelettes d'émulsion. Si les interactions sont répulsives, les propriétés rhéologiques de la nanoémulsion seront semblables à celle d'une émulsion de taille micrométrique, gels élastiques, mais fragiles.

#### **2.1.2.3 Stabilité d'une nanoémulsion**

Comme les émulsions, les nanoémulsions sont seulement cinétiquement stables, mais grâce à la petite taille des gouttes, elles ont une stabilité physique beaucoup plus longue.

Les très petites gouttes permettent d'éviter le crémage ou la sédimentation, car le mouvement Brownien est suffisant pour éviter cette séparation produite par les phénomènes de gravité [12]. Le mouvement Brownien est causé par les forces motrices

entropiques qui gardent les gouttelettes en suspension, pendant de très longues périodes de temps [11]. Mais l'agitation thermique des petites gouttes (mouvement Brownien) peut également augmenter les collisions et améliorer la déformation [13].

De plus, les attractions de Van der Waals sont réduites grâce à la petite taille des gouttes. Le phénomène de floculation est donc diminué. La coalescence est également réduite, car la fluctuation de la surface n'est pas possible. De plus, le film liquide présent entre les gouttes est d'une épaisseur non négligeable, ce qui permet d'éviter l'interruption des films.

Cependant, l'instabilité majeure des nanoémulsions provient du mûrissement d'Ostwald (qui se produit lorsque l'huile présente une solubilité dans le milieu continue). Ce phénomène est détaillé en partie 1.2.3.3.

Avant de rentrer plus dans les détails, il faut savoir que la stabilisation des nanoémulsions dépend du rôle des tensioactifs, de la composition du système et de la distribution de taille des gouttes [4].

Les trois principales déstabilisations ayant lieu dans le cas des nanoémulsions sont les suivantes : le mûrissement d'Ostwald, ainsi que la coalescence et la floculation. Dans ce paragraphe, ne seront détaillés que ces trois phénomènes, appliqués au cas des nanoémulsions. Pour de plus amples informations (générales à toutes les émulsions), se référer à la partie 1.2.3.

#### ✓ Mûrissement d'Ostwald

C'est le phénomène de déstabilisation le plus important pour des nanoémulsions. Lors de cette déstabilisation, un grossissement des gouttes d'émulsion se produit. Le système peut alors perdre ses propriétés optiques de transparence.

#### Théorie LSW

Le mûrissement d'Ostwald est principalement décrit par la **théorie LSW** formulée par Lifschitz et Slyozov [14] et indépendamment par Wagner [15].

Plusieurs hypothèses sont émises: *i.* Le transport de masse du composé dispersé est dû à la diffusion moléculaire à travers la phase continue *ii.* les gouttes de phase dispersée se

trouvent sous forme sphérique et sont fixes dans l'espace *iii*. il n'existe pas d'interaction entre les gouttes voisines (i.e. les particules sont séparées d'une distance plus large que leur diamètre) *iv*. la concentration des espèces dissoutes est constante, exceptée quand adjacente à la bordure des gouttelettes [1] [16].

La théorie LSW prédit alors que la croissance des gouttes au cours du temps est proportionnelle à  $r_c^3$  avec  $r_c$  le rayon critique de la goutte dont la taille ne grossit ou ne réduit pas. Si  $r > r_c$ , alors la goutte grossira au détriment des petites gouttes, tandis que si  $r < r_c$ , alors les gouttelettes auront tendance à disparaître [16]. En effet, théoriquement le mûrissement d'Ostwald pourrait aboutir à la condensation de toutes les gouttelettes en une seule goutte (ie. séparation de phase). Cependant, cela n'arrive pas en pratique car la vitesse de croissance diminue lorsque le diamètre de la goutte augmente [1] [12] [16]. Le mûrissement d'Ostwald peut donc être quantitativement évalué par des courbes reliant le rayon au cube de la goutte au cube en fonction du temps (la pente de la courbe représentant la vitesse de mûrissement) :

$$r^3 = \frac{8}{9} \left[ \frac{c(\infty) * \gamma * V_m * D}{\rho * RT} \right] * t \quad (\text{Eq 11})$$

avec D le coefficient de diffusion de la phase dispersée dans la phase continue,  $\rho$  la densité de la phase dispersée,  $V_m$  le volume molaire de la phase dispersée,  $\gamma$  la tension interfaciale et  $c(\infty)$  la solubilité du bulk [12]. Cette relation linéaire indique que l'instabilité de l'émulsion est due au mûrissement d'Ostwald. De plus, en vertu de cette équation, la vitesse de mûrissement de l'émulsion est directement proportionnelle à la solubilité de l'huile dans la phase aqueuse [17].

Cependant, les hypothèses de cette théorie LSW ne sont pas complètement applicables dans le cas des nanoémulsions. Malgré le fait que les gouttes de nanoémulsions ne sont pas fixes dans l'espace et que des contributions convectives peuvent être très importantes dans le coefficient de diffusion total, deux différents régimes de mûrissement sont détectés pour les nanoémulsions. La vitesse de mûrissement augmente après une période d'induction<sup>6</sup> et est dépendant de la fraction volumique des gouttes de nanoémulsion. La

<sup>6</sup> Le début du phénomène est très lent au départ, voir quasiment impossible à mettre en évidence (période de latence). Après cette période, la vitesse du phénomène (disparition des petites gouttelettes et augmentation

vitesse de mûrissement (*ripening rate*) sera plus lente que pour une macroémulsion grâce à l'étroite polydispersité des nanoémulsions. Dans les deux régimes,  $r^3$  varie linéairement avec le temps [1] [18]. En effet, le fort mouvement Brownien peut induire une diffusion convective qui accélèrera le taux de diffusion, qui aurait été plus lent s'il avait seulement été dû à la diffusion moléculaire [1].

### ✓ Coalescence / Flocculation

En effet, la plupart des études sur les nanoémulsions considère uniquement le mûrissement d'Ostwald comme mécanisme de déstabilisation. Cependant, de récentes études prennent en compte maintenant la coalescence et la flocculation dans les nanodispersions [19] [20].

La dépendance linéaire en  $r^3$  en fonction du temps démontre soit un phénomène de mûrissement d'Ostwald comme précisé précédemment, soit un phénomène de coalescence, comme expliqué par Nazarzadeh et al. [21]. Lorsque le diamètre des gouttes diminue, alors il y a uniquement un phénomène de mûrissement d'Ostwald. Quand le diamètre augmente, il peut y avoir un d'une part un mûrissement ou d'autre part coalescence/flocculation. La coalescence sera dominante à basse concentration en tensioactifs et le mûrissement dominant à haute concentration en tensioactifs. La coalescence est donc possible dans le cas des nanoémulsions lorsque les gouttes ne sont pas totalement couvertes avec un surfactant [21].

De plus, en fonction du procédé utilisé pour fabriquer les nanoémulsions, il a été remarqué par Nazarzadeh et al. que la déstabilisation n'était pas la même. Si la nanoémulsion est fabriquée par effet Ouzo (détaillé en partie 2.2), alors elle affichera un état passager de coalescence puis un mûrissement d'Ostwald dominant en régime asymptotique en l'absence de tensioactif. Dans le cas d'une inversion de phases (détaillé en partie 1.2.3.4), la nanoémulsion sera plus stable mais montrera tout de même une vulnérabilité vis-à-vis du mûrissement d'Ostwald et une flocculation à long terme [21].

---

de la taille des grosses) ne peut que diminuer car le nombre de petites gouttes diminue et la taille des grosses augmente. Cette vitesse dépend principalement de l'état initial du système.

#### 2.1.2.4 Moyens techniques pour observer une nanoémulsion

Les méthodes de microscopie optique classique ne sont en général pas des techniques viables pour examiner des nanoémulsions. Même si des microscopes à contraste interférentiel ou à contraste de phases sont utilisés, il est préférable d'utiliser des méthodes plus sophistiquées, comme la microscopie à force atomique, la cryo-microscopie électronique, des méthodes de diffusion de lumière dynamique, de diffusion de neutrons ou encore de diffusion aux rayons X [11].

#### 2.1.3 Formation des nanoémulsions

Différentes techniques pour préparer les nanoémulsions sont répertoriées [4] [8].

Les nanoémulsions sont connues pour avoir des tailles de gouttes extrêmement fines. Les techniques reposent sur deux concepts : l'utilisation d'un **très fort taux de cisaillement**, ou alors sur des **principes de physico-chimie, ne requérant que peu d'énergie**.

D'une part, pour la préparation des nanoémulsions, la production d'une force perturbatrice est nécessaire. La sonication, l'homogénéisateur haute pression ou la microfluidisation sont les principales méthodes utilisées. Les deux dernières étant particulièrement privilégiées de par leur utilisation possible aussi bien en laboratoire qu'à l'échelle industrielle.

D'autre part, il existe aussi des méthodes à bas coût énergétique telles que l'émulsification spontanée ou l'inversion de phases. Ces techniques reposent sur les propriétés physico-chimiques intrinsèques des systèmes.

##### 2.1.3.1 Méthodes à haute énergie

Les nanoémulsions formées par des procédés à haute énergie sont émulsifiées grâce à des appareils mécaniques capables de désorganiser et de brasser les phases huileuse et aqueuse en de très fines gouttes dispersées dans l'eau. Ces appareils sont aussi bien utilisés pour fabriquer des macroémulsions que des nanoémulsions [22].

✓ **Homogénéisation haute pression** : Cette méthode est utilisée pour produire des nanoémulsions possédant des gouttes d'huile d'une extrême finesse. Les forces mises en jeu dans cette technique sont le cisaillement hydraulique, la cavitation ou la turbulence. Les

phases aqueuses et organiques (contenant également le tensioactif et le co-tensioactif) se rencontrent dans un petit orifice à très haute pression (500-5000psi), ce qui permet de créer des nanogouttes d'huile avec des distributions très étroites. La taille des gouttes peut être contrôlée en jouant à la fois sur la pression et aussi sur le nombre de cycle de passages de l'échantillon dans l'appareil.

✓ **Microfluidisation:** Cette technique repose sur le principe de déplacement de pompe à haute pression (500-2000psi). Les phases aqueuses et organiques, arrivant de microcanaux diamétralement opposés, se mélangent à très forte pression, créant un fort phénomène de cisaillement. L'émulsion grossière ainsi formée est réinjectée le nombre de fois nécessaire dans la chambre d'interaction jusqu'à l'obtention de gouttes de la taille souhaitée.

✓ **Sonication:** La sonication consiste à amener la sonde du sonicateur à l'interface du système afin de générer des vibrations mécaniques et des phénomènes de cavitation. Cela permet d'obtenir des émulsions avec des gouttes de tailles nanométriques et cinétiquement stables.

Cependant, lorsqu'un procédé à haute énergie est utilisé, une augmentation de température a lieu dans le système et une grande quantité d'énergie est consommée. C'est un désavantage considérable. Une alternative existe donc via l'utilisation de techniques ne requérant que peu d'énergie.

### 2.1.3.2 Méthodes à basse énergie

Les méthodes à basse énergie s'appuient sur le contrôle des phénomènes interfaciaux à la frontière entre les phases aqueuse et huileuse, mais dépend également très fortement de la nature de la molécule surfactive présente (solubilité, géométrie moléculaire) [22] [3].

La nanoémulsion est formée par une diffusion rapide du tensioactif et/ou des molécules de solvant de la phase dispersée vers la phase continue. Cela peut se faire sans induire un changement de courbure spontanée du tensioactif pendant le procédé d'émulsification. Cette méthode est appelée « émulsification spontanée ». L'énergie chimique relarguée lors du procédé est due à une étape de dilution de la phase continue. En revanche, si un changement de courbure spontanée du tensioactif a lieu, alors on parlera d' « inversion de

phases », l'énergie provenant cette fois des transitions de phases prenant place lors de l'émulsification. [23]

✓ Premièrement, il y a les méthodes d'**inversion de phases** qui peuvent se séparer en deux catégories [23] :

➤ Soit la technique repose sur la « **Température d'inversion de phases** » (TIP), où l'inversion de phases est produite par un changement de température à composition constante. Cette méthode a été introduite par Shinoda en 1968 [24]. Les échantillons sont préparés à la température d'inversion de phases (TIP). Cela permet d'obtenir la nanoémulsion. De manière générale, des tensioactifs thermosensibles comme les polyoxyéthylènes non ioniques sont préférablement utilisés. En effet, un changement de température provoque une hydratation des chaînes polyoxyéthylène, ce qui change la courbure spontanée de ce tensioactif et donc forme une nanoémulsion.

➤ Soit l'autre méthode est la « **Composition d'inversion de phase** » (CIP). L'inversion de phase est effectuée par variation de la composition du système, à température constante. Les composants (huile ou eau) sont ajoutés progressivement au reste du système (eau et tensioactif ou huile et tensioactif, respectivement). Cette technique est souvent plus utilisée que la précédente car l'addition d'un composé à un grand volume d'émulsion est souvent plus simple que d'opérer un brusque changement de température du système [25] [26] [27].

En dernier, viennent les méthodes ne requérant pas de changement de courbure spontanée de la part du tensioactif.

✓ Deuxièmement, la technique d'**émulsion-diffusion de solvant** nécessite deux phases (organique et aqueuse). Dans cette méthode, le solvant de la phase organique doit être *partiellement miscible* avec l'eau. La préparation des deux phases requière la saturation de chacune d'entre elles avec le solvant de l'autre phase (saturation mutuelle). Une *émulsion* doit être formée dans un premier temps via le mélange des deux phases. Une vitesse d'agitation très importante permettra d'obtenir émulsion fine. Ensuite, l'émulsion est diluée dans une grande quantité d'eau afin de rétablir la miscibilité du solvant organique. Cela induit l'insolubilité de l'huile et favorisera donc l'obtention de nanogouttes [28]. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite ou par filtration tangentielle. Cette

technique d'émulsion-diffusion de solvant, brevetée par Quintanar et al en 1997 [29] [30] [31], est fondée sur des phénomènes de diffusion de solvant [32].

- ✓ Enfin, troisièmement, vient l'**émulsification spontanée**. Cette technique nécessite l'utilisation de deux solvants *miscibles en toutes proportions*. Il faut procéder en trois étapes. *i.* La première consiste à préparer une solution organique homogène (pouvant contenir une huile, un agent stabilisant, un solvant miscible à l'eau en différentes proportions, détaillés ci-dessous dans le cas d'un procédé isothermique). *ii.* Cette phase organique est dans un second temps injectée dans une phase aqueuse sous agitation magnétique afin de former une émulsion. *iii.* Dans un dernier temps, le solvant est évaporé sous pression réduite pour récupérer l'émulsion [33].

Certains scientifiques préfèrent diviser les systèmes à basses énergies en deux classes distinctes comme suit : les procédés **isothermiques** et les procédés **thermiques**. En effet, Komaiko et McClements [34] explique que les méthodes isothermiques ne requièrent aucun changement de température pour former la nanoémulsion. La formation de l'émulsion se fait par changement dans la composition du système local à une température fixée (exemple : CIP (composition d'inversion de phase) ou ES (émulsification spontanée)). En revanche, la méthode thermique permet de former une émulsion grâce au changement des propriétés des surfactifs avec la température (exemple : TIP (température d'inversion de phases)) [35].

## 2.2. L' « Effet Ouzo »

### 2.2.1 Définition de l'effet Ouzo

#### 2.2.1.1 Vulgarisation scientifique sur le pastis

Que ce soient l'Ouzo en Grèce, le Raki en Turquie ou bien le Pastis en France, ces boissons alcoolisées anisées sont bien connues de tous. A titre d'exemple, le Pastis est majoritairement composé d'à peu près 55% d'eau, 45% d'alcool et 0,2% de trans-anethol [37]. Le trans-anethol est une huile insoluble dans l'eau extraite des semences d'anis par distillation et dispersée dans de l'alcool. La particularité de cette boisson provient de son comportement unique lors de sa dilution dans l'eau. Explications : l'huile et l'alcool sont

miscibles. L'eau et l'alcool sont miscibles. Mais l'huile et l'eau ne le sont pas. Lorsque de l'eau est ajoutée au Pastis, l'alcool passe de l'huile à l'eau, formant instantanément sur son passage des petites gouttes d'huile (de tailles nanométriques). Ces nanogouttes d'huile se retrouvent donc dispersées dans le mélange aqueux (eau-alcool). Elles ne réfléchissent plus la lumière de la même manière, et donne donc un aspect opaque et turbide à la boisson. Le procédé décrit est plus communément appelé dans le domaine scientifique « effet Ouzo ».

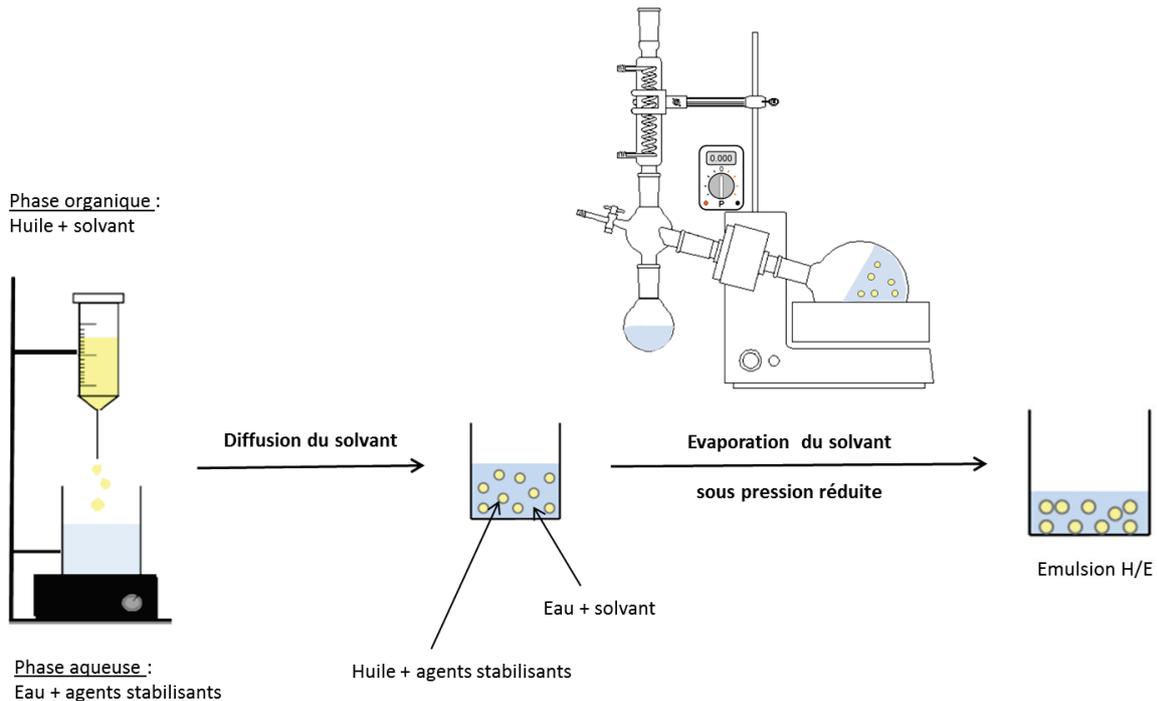
### 2.2.1.2 Définition de l'effet Ouzo

Cette technique est décrite sous différents noms tels que : **nanoprécipitation, déplacement de solvant, émulsification spontanée** ou encore **effet Ouzo**.

Deux phases sont nécessaires. La phase organique (également appelée « phase solvant ») est composée d'huile ou de polymère dissout dans un solvant semi polaire **miscible à l'eau en toute proportion** (tel que l'acétone ou l'éthanol). Cette phase organique est versée dans une phase aqueuse dans laquelle l'huile est insoluble (aussi appelée « phase non-solvant »). La phase aqueuse peut également contenir des agents stabilisants.

Le mélange des **deux phases** se fait sous agitation modérée et peut être réalisé en une seule fois, progressivement, au goutte à goutte, ou encore de manière contrôlée [37].

L'émulsion se forme alors instantanément sous l'effet de la diffusion du solvant organique vers la phase aqueuse externe. Le **solvant organique est ensuite éliminé**. Usuellement, l'élimination se fait par évaporation sous pression réduite (Figure 21). Cependant, ces dernières années, de nouvelles techniques sont apparues permettant d'obtenir des quantités résiduelles de solvant (quelques ppm) plus faibles qu'avec la méthode classique d'évaporation [37]. Kumar et Prud'homme ont conçu en 2009 un procédé efficace et flexible pour enlever le solvant. Cette évaporation est dite éclair (« *flash* »), et consiste en la vaporisation partielle d'un jet de liquide préchauffé, vaporisé à l'intérieur d'une chambre sous vide [38]. Capardelli et al. ont également développé un procédé en 2012 permettant d'éliminer le solvant via un procédé d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique [39].



**Figure 21.** Illustration d'un procédé de nanopréciipitation permettant d'obtenir des nanoémulsions.

La nanopréciipitation est une technique qui permet d'obtenir des nano-objets (nanoémulsions, nanoparticules, nanocapsules etc...) de manière spontanée, sans l'aide d'une source mécanique ou de méthode thermique externe. Il faut savoir que la spontanéité de l'émulsification peut être quantitativement déterminée via l'utilisation d'une technique de diffraction laser comme l'ont démontré Lopez-Montilla et al en 2002 [40].

La nanopréciipitation est très utilisée dans l'industrie pharmaceutique afin d'encapsuler des principes actifs. Ne requérant que très peu d'énergie, ce procédé est favorable d'un point de vue énergétique. Cependant, il nécessite une utilisation de solvant organique en grande quantité, qui est ensuite éliminé de la nanoémulsion finale. De plus, un **ratio très élevé de solvant par rapport à l'huile** est indispensable afin d'obtenir des émulsions de tailles nanométriques, ce qui peut être un facteur limitant dans certains cas. En effet, la **nanopréciipitation ne permet d'émulsifier qu'une très petite quantité d'huile**. De plus, si

l'élimination du solvant est simple à l'échelle du laboratoire, elle peut s'avérer plus compliqué lors de l'industrialisation [3].

## **2.2.2 Physico-chimie de l'effet Ouzo**

Différentes approches dérivées du procédé d'émulsification spontanée ont été proposées au fil des ans. Nous expliquerons ici les mécanismes de formation des nanoémulsions (également appelées 'particules' dans le cas de nano-objets) par nanoprécipitation d'un point de vue physico-chimique.

### **2.2.2.1 Etat de l'art**

#### *2.2.2.1.a Les découvertes au fil des ans*

A l'origine, la première découverte a été faite par Fessi et al. [41] [42] qui ont breveté le principe de nanoprécipitation afin de fabriquer des nanoparticules polymériques. Par la suite, il a été remarqué que la fabrication de nanoémulsions pouvait également avoir lieu lorsqu'un solvant organique contenant une très petite quantité d'huile était ajouté à une phase aqueuse sans aucun surfactant. Ce phénomène est maintenant plus connu sous le nom d'« effet Ouzo ». Ainsi, des systèmes polymères/solvant/non-solvant sont couramment utilisés pour fabriquer des nano-objets, souvent appelés « particules » (nanocapsules, particules polymériques, nanoparticules lipidiques par exemple). Il est cependant possible de substituer le polymère en fonction de l'application souhaitée. Il est par exemple possible d'utiliser des molécules organiques ou de l'huile pour fabriquer des nanoémulsions.

Chronologiquement, la nanoprécipitation a donc été étudiée comme suit [43]:

Stainmesse et al. [44] ont prouvé en 1995 que des particules sous-microniques pouvaient être formées grâce à un système polymère/solvant/non-solvant utilisé dans les conditions suivantes : une faible concentration en polymère ainsi qu'une petite quantité de solvant organique sont nécessaires.

Quintanar et al [45] ont quant à eux proposé en 1998 une approche mécanistique basée sur des phénomènes interfaciaux dus aux variations de tension de surface entre les phases solvant/non-solvant.

Vitale et Katz (2003) [46], ainsi que Ganachaud et Katz (2005) [36] ont proposé le terme « Effet Ouzo » pour une émulsification spontanée se produisant avec ou sans surfactant grâce à un principe de nucléation homogène liquide-liquide. Ils ont pu corréler leurs résultats avec ceux de Stainmesse et al. [44] en montrant que la taille des gouttelettes est uniquement fonction du ratio huile/solvant à une température donnée. Ils ont montré qu'il était possible d'émulsifier n'importe quelle huile quasi-insoluble dans l'eau en la dissolvant dans un premier temps dans un solvant miscible à l'eau. En ajoutant de l'eau en grande quantité, la polarité du solvant est déplacée, et permet de fabriquer une nanoémulsion. Afin d'assurer la stabilité colloïdale de l'émulsion, des tensioactifs ou d'autres stabilisants peuvent être ajoutés [47].

L'universalité du procédé a été démontrée par nombres d'études au fil du temps. Nous avons vu à travers les quelques articles présentés ci-dessus que la nanoprecipitation permet de préparer des dispersions de nanoparticules, nanogouttelettes ou encore nanocapsules, à l'aide ou sans l'aide de stabilisants. De plus, la taille de ces nano-objets dépend de la concentration en soluté, car au-dessus d'une concentration limite en soluté, des macro-objets pourront être formés. Cependant, il faut noter que plusieurs mécanismes responsables de la formation de ces nano-objets ont été mis en évidence, tels que les phénomènes de nucléation (nucléation-croissance [46] ou nucléation-agrégation [48]), le phénomène de diffusion-blocage [49], de turbulence interfaciale [50], ou encore de décomposition spinodale [51] [46]. Ces mécanismes ont été proposés au fil des années, mais la preuve expérimentale de chacune n'a pas été entièrement apportée [47]. Quelques études plus récentes menées par Aubry J. (2010) [47] et Roger K. (2013) [52] ont pu cependant apporter quelques éclaircissements détaillés dans le paragraphe suivant.

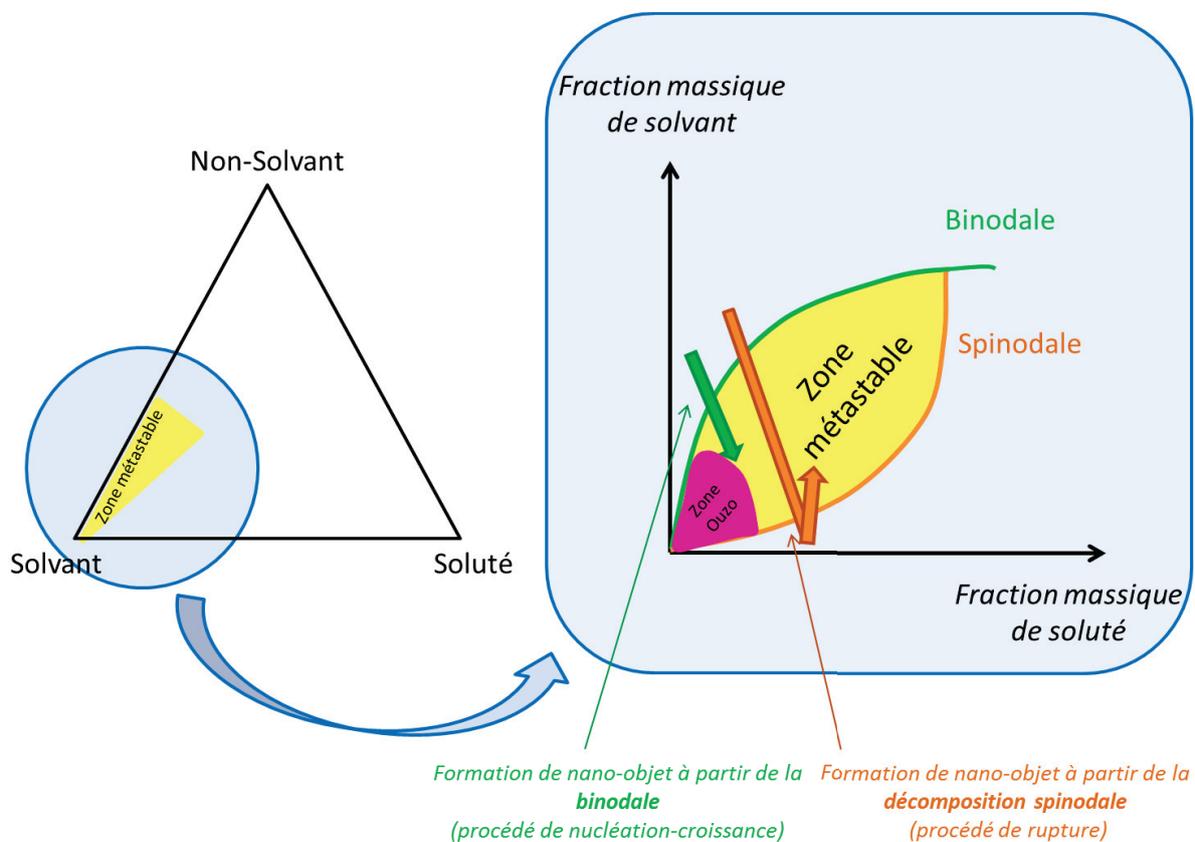
#### *2.2.2.1.b Diagramme Soluté/Solvant/Non-Solvant : définitions*

On considère ici un système à trois composés : i. un **soluté** (qui peut être de l'huile ou un polymère par exemple) ii. un **solvant** (solvant du soluté, également appelé solvant organique) iii. un **non-solvant** (non-solvant du soluté, mais totalement miscible au solvant).

La dispersion de soluté (huile ou polymère) est formée dans la **région métastable** localisée entre la composition binodale (courbe représentant la limite de miscibilité) et la composition spinodale (courbe représentant la limite de stabilité).

La **binodale** correspond au minimum thermodynamique de l'énergie libre de Gibbs d'un système en fonction de la température ou de la fraction molaire. Cette limite sépare le domaine à une phase du domaine à plusieurs phases.

La **spinodale** correspond à la limite de la stabilité thermodynamique. Cette limite sépare le domaine pour lequel la séparation de phase croît par nucléation du domaine où les différentes phases pures apparaissent spontanément [46] [53]. (Figure 22)



**Figure 22.** Système ternaire Soluté / Solvant / Non-Solvant. La région métastable (jaune) se trouve entre la ligne spinodale (limite de stabilité) et la ligne binodale (limite de miscibilité). L'émulsification spontanée se produit dans la région métastable, et la formation de nano-objet se produit plus spécifiquement dans la zone Ouzo (rose). A gauche est représenté le diagramme ternaire. A droite un triangle rectangle à trois composés. Ce diagramme de phase montre la composition en soluté en fonction de celle en solvant. La

composition du troisième composé (le non-solvant) est déduite par différence (Schéma adapté de [43]).

D'autre part, la **limite Ouzo** correspond à la séparation entre le domaine où le système expérimente une émulsification spontanée et le domaine où le système évolue par nucléation ou décomposition spinodale [53]. Cette frontière sépare donc une région où le basculement de solvant produit uniquement des nanoparticules, d'une région où ce procédé produit des nanoparticules et des microparticules [47].

Dans la zone Ouzo, c'est-à-dire pour des faibles concentrations en soluté, les agrégats grossissent lentement d'après le mécanisme d'agrégation limitée par la diffusion (DLCA : *diffusion limited cluster aggregation*) dans lequel les petits agrégats se recombinaient plus rapidement que les gros. Une distribution de taille étroite des particules est donc obtenue. L'étape cinétiquement limitante est la diffusion des agrégats.

Au-delà de la limite Ouzo, c'est-à-dire pour des fortes concentrations en soluté, les gros agrégats ont une surface plus importante, cela leur permet donc de grossir plus rapidement. Une population de très grosses particules en plus de la nanopopulation est donc formée. En effet, plus il y a de soluté, plus les gouttelettes grossiront, car le mécanisme d'agrégation aura un point de départ (la dilution) mais n'aura pas de point d'arrêt (normalement ce point d'arrêt correspond au début de la stabilité colloïdale due à l'adsorption des molécules stabilisantes (ions ou surfactants par exemple)). Cela provient du mécanisme d'agrégation limitée par la recombinaison (RLCA : *reaction limited cluster aggregation*). Cela veut dire que l'étape cinétiquement limitante est maintenant la probabilité de coalescence entre deux gouttes après leur collision [47].

#### 2.2.2.1.c Influence des paramètres sur l'effet Ouzo

Certains paramètres physico-chimiques tels que les propriétés intrinsèques du soluté, le ratio soluté/solvant, la manière d'ajouter une phase dans l'autre ou encore la température du système etc... peuvent avoir une influence considérable sur la formation des nano-objets par effet Ouzo.

- **Soluté : concentration et viscosité**

Si la concentration en soluté augmente, alors le diamètre moyen des gouttes d'émulsion augmentera, à concentration de solvant fixée. Le diamètre n'est pas fonction de la fraction massique finale en solvant [46]. De plus, le diamètre des gouttes diminue lorsque la viscosité du soluté est élevée [33].

- **Ratio soluté/solvant**

Le diamètre moyen des gouttes est une fonction linéaire du ratio d'excès d'huile sur le solvant. C'est-à-dire en soustrayant l'huile qui reste dissoute dans la solution finale solvant/non-solvant [46] [33] [36]. Ainsi, lorsqu'on augmente le ratio huile/solvant, des gouttes plus larges sont formées [46].

De plus, Mora-Huertas et al. [43] ont prouvé que lorsqu'une *petite quantité de phase organique* est utilisée dans le système (i.e. une faible quantité de soluté) la vitesse d'agitation du système lors de la réalisation du mélange ou la façon de mélanger les deux phases n'ont aucune incidence drastique sur les propriétés finales de l'émulsion. En revanche, lorsqu'une *grande quantité de phase organique* est mise en jeu, le diamètre des gouttelettes se trouve alors affecté par la vitesse d'agitation, la vitesse d'addition de la phase organique et la façon dont le mélange des deux phases est réalisé.

- **Addition d'une phase dans l'autre : ordre d'addition et vitesse d'addition**

L'ordre d'addition des composés semble avoir son importance. En effet, des gouttes ultrafines peuvent être obtenues si le stabilisant et le soluté sont mélangés préalablement avant d'interagir avec l'eau, nous explique Komaiko et al. [35].

Mora-Hueras et al. démontrent en 2011 [43] que la vitesse d'addition de la phase organique peut influencer le diamètre des gouttes, mais cela dépend du ratio de phase organique par rapport à la phase aqueuse. En effet, ces auteurs expliquent que plus long sera le temps d'injection de la phase organique, plus les gouttes produites seront grandes, et tout particulièrement à haut ratio organique/aqueux. Ce qui est également montré par Aubry et al. : lorsque l'addition de la phase aqueuse dans la phase organique se fait au goutte à goutte, alors les particules ont une taille beaucoup plus importante, comparée à l'addition

d'un seul tenant (« *one shot* ») de la phase aqueuse dans la phase organique. L'addition en un seul tenant permet d'obtenir des tailles de gouttes beaucoup plus restreintes [54].

Komaiko et al. ont quant à eux montré en 2014 [35] que la vitesse d'addition d'une phase dans l'autre ne semblait pas avoir une importance considérable. La quantité d'huile présente dans le système final s'élève à 5%. Nous pouvons donc considérer nous trouver dans le cas d'une faible quantité de phase organique, ce qui corrèle avec les résultats de Mora-Huertas et al. [43].

- **Vitesse d'agitation**

Le diamètre des gouttes diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente dans le cas d'une émulsification spontanée [35] [43].

- **Température**

La taille et la largeur de distribution de taille de gouttes d'émulsion sont fonction de la température. En effet, la solubilité du soluté (une huile par exemple) augmente quand la température augmente. Ainsi, à haute température, il y a moins d'huile en excès pour former des gouttes. La distribution de taille est donc plus étroite et le diamètre des gouttes plus petit [46] [36] [35].

- **Stabilisants**

Aubry J. a démontré que les stabilisants avaient une influence sur l'effet et la limite Ouzo.

Il a prouvé que les *tensioactifs* influençaient peu le diamètre des particules formées (quelque soit leur nature et leur quantité). Les tensioactifs ne modifient pas la localisation de la limite Ouzo, mais permet cependant de stabiliser la dispersion colloïdale lorsque le solvant n'est pas évaporé.

Cependant, les *ions OH* permettent de diminuer le diamètre des particules jusqu'à une certaine concentration. Au-delà de cette concentration, la force ionique commence à écranter les charges surfaciques. Cette diminution de la taille des particules peut être corrélée au déplacement de la limite Ouzo vers les plus grandes concentrations en soluté. Aubry a donc expliqué qu'il existait une dépendance du diamètre des particules, ainsi que de

la limite Ouzo avec la concentration en ions OH<sup>-</sup>. Cette dépendance favorise donc l'explication de la nanopréciipitation par effet Ouzo via une théorie cinétique [47].

Il est donc clair que la nature du stabilisant semble importante (également expliqué par Mora-Huertas et al. [43]). De plus, en fonction de la nature de l'agent stabilisant, la concentration aura alors potentiellement un impact sur le diamètre final des gouttes.

### 2.2.2.2 Mécanismes de formation

Les phénomènes physico-chimiques de formation de nanoémulsions peuvent être fondés sur des **mécanismes mécaniques** (rupture/dispersion ou décomposition spinodale) ou sur ceux fondés sur des **instabilités chimiques** (mécanismes de nucléation ou condensation). Il faut savoir que les mécanismes mécaniques impliquent tous les phénomènes survenant de la région spinodale vers la région métastable, tandis que les mécanismes fondés sur l'instabilité chimique du système se propagent de la courbe binodale jusqu'à la région métastable (cf Figure 22) [43].

#### 2.2.2.2.a Mécanismes mécaniques

Ces mécanismes mécaniques qui participent à la formation des particules impliquent la **rupture** de la phase organique, ainsi que sa dispersion sous forme de gouttes dans la phase aqueuse. Il y a tout d'abord l'effet Gibbs-Marangoni et les turbulences interfaciales ou encore le phénomène d'expansion de l'interface qui peuvent rentrer en compte.

- **Effet Gibbs-Marangoni / Turbulences interfaciales**

La formation de particules sous-microniques peut s'expliquer grâce aux phénomènes de turbulences interfaciales ou par l'effet Gibbs-Marangoni<sup>7</sup>. Les tensions de surfaces entre le solvant et le non-solvant entrent donc en jeu [50] [45]. Davies et

---

<sup>7</sup> **Effet Gibbs-Marangoni** : A l'issue d'une fragmentation suite à la rupture de la phase organique, les surfaces qui séparent deux gouttes tout juste formées ne sont pas encore totalement couvertes de stabilisant (type tensioactif). Dans la zone étroite qui sépare les deux gouttes, la quantité de surfactant qui peut potentiellement s'adsorber aux interfaces est faible. Un gradient de tension interfaciale apparaît donc. Celui-ci peut rapidement être contrebalancé si l'élasticité des surfaces est importante. Finalement, les interfaces mobiles sont entraînées par l'écoulement du liquide. Cependant, en présence d'espèces adsorbées à la surface des gouttes, la mobilité des interfaces peut être limitée. Cet entrainement hydrodynamique est appelé « effet Gibbs-Marangoni ». Il permet de limiter les phénomènes de coalescence en éloignant les gouttes les unes des autres [65].

Rideal [50] expliquent que les turbulences interfaciales peuvent être causées grâce à un abaissement localisé de la tension interfaciale, où la phase huileuse subit alors une pulsation rapide. L'énergie nécessaire à la production de ces mouvements saccadés provient de l'énergie libre relâchée lorsque le solvant est redistribué vers son état d'équilibre [45].

Puisqu'un liquide avec une tension de surface élevée (le solvant aqueux par exemple) appuie plus fortement sur le liquide environnant qu'un liquide à faible tension de surface (le solvant organique par exemple), une différence entre les tensions de surface apparaît ce qui cause alors des turbulences interfaciales et des inégalités thermiques à l'interface entre les deux phases (organique et aqueuse). Cela conduit à la formation continue de tourbillons de solvant à l'interface des deux liquides. Les tourbillons favorisent alors la rupture de la phase organique en des gouttes de plus en plus petites, tandis que le solvant organique se propage et diffuse dans la phase aqueuse. C'est ainsi que des gouttes sous-microniques sont formées [43].

- **Expansion spontanée de l'interface**

Bien que l'effet Marangoni soit l'approche mécanistique la plus populaire, un autre mécanisme de rupture de la phase organique dans la phase aqueuse a été proposé. En effet, si l'on imagine que l'agent stabilisant inhibe l'effet Marangoni sans avoir de quelconque impact sur l'émulsification spontanée, alors il est possible d'envisager que la rupture de la phase organique provienne d'une expansion spontanée de l'interface [55]. Cette expansion spontanée serait causée par des tensions interfaciales négatives transitoires qui génèrent un amas de gouttes de solvant dans le non solvant [43].

D'autre part, comme expliqués par Mora-Huertas et al. [43] dans leur revue parue en 2011, d'autres types d'instabilités peuvent potentiellement être impliqués dans la décomposition spinodale [56] (Instabilité de Rayleigh-Taylor [57], convection naturelle ou mélange forcé [58] etc...)

#### 2.2.2.2.b Mécanismes fondés sur l'instabilité chimique du système

Ces mécanismes impliquent une instabilité chimique et non mécanique. En effet, il a été montré que la tension interfaciale (et donc par conséquent l'effet Marangoni) n'était pas forcément le paramètre significatif déterminant jouant sur les propriétés des gouttelettes obtenues. Les instabilités chimiques du système, telles que la diffusion et la solubilité, apparaissent être des facteurs influant dans la préparation des nano-objets par un procédé de nanoprécipitation [59]. Trois principaux mécanismes ont été expliqués dans cette catégorie : *i.* nucléation-croissance *ii.* nucléation-agrégation *iii.* diffusion-blocage.

- **Nucléation-croissance ou Nucléation-agrégation**

Ces deux mécanismes commencent tous deux par une phase de **nucléation**.

Il faut savoir que la **sursaturation** d'une solution correspond approximativement au ratio de la concentration du soluté considéré sur la concentration du soluté sur la spinodale. Lorsque la concentration en non-solvant (eau par exemple) augmente, une sursaturation du soluté (huile par exemple) apparaît. En conséquence, des nucléus se forment spontanément à partir des petites fluctuations locales de concentration des molécules de soluté. C'est ce qu'on appelle la nucléation homogène. Le nucléus a une concentration plus élevée que la concentration moyenne de soluté, donc sa formation cause une déplétion du soluté à proximité de chaque nucléus. Or une nouvelle nucléation ne peut survenir que dans des régions où la déplétion n'a pas encore eu lieu, c'est-à-dire aussi loin possible des nucléus préexistants. La nucléation prend fin quand plus aucune région ne possède une sursaturation élevée [46].

A la fin de la nucléation, peut alors survenir soit une phase de croissance des nucléus, soit une phase d'agrégation.

- **Nucléation-croissance**

Dans le cas d'un mécanisme de nucléation-croissance, la croissance des gouttes survient par la suite presque entièrement par mûrissement d'Ostwald. Les petites gouttes se dissolvent et la taille des plus grandes augmente [46]. Les nucléus ne s'agrègent pas du fait de leur faible densité. Ils grossissent en absorbant les macromolécules avoisinantes. Si des espèces stabilisantes sont présentes dans le milieu, alors leur adsorption aura lieu pendant le grossissement des particules dont la croissance se termine lorsque toutes les macromolécules auront été absorbées [47].

### - Nucléation-agrégation

Dans le cas d'une sursaturation très forte, les nucléus générés par nucléation s'agrègent les uns avec les autres [47] [48].

Ces mécanismes dépendent très fortement de la composition du système soluté/solvant/non-solvant, de l'interaction entre les particules formées et des propriétés physico-chimiques du milieu dispersif [43].

- **Diffusion-blocage**

Concernant le mécanisme de diffusion-blocage, Davies et Rideal [49] explique le phénomène comme suit : des régions de sursaturations locales peuvent être produites grâce à un procédé de diffusion. La transformation de phase ayant lieu dans ces régions permet de former les gouttelettes d'émulsions [56].

#### 2.2.2.2.c Dernières avancées depuis 2010

Il semblerait que les dernières avancées penchent en faveur des mécanismes correspondant aux instabilités chimiques, à savoir les mécanismes de nucléation. La nucléation est suivie soit par la croissance, soit par l'agrégation des nucléus en fonction de la concentration en soluté dans le système.

Aubry J. [47] [54] a analysé l'état final des dispersions, ce qui lui a permis de mettre en avant les deux mécanismes les plus probables de formation des particules formées par effet Ouzo. Ces mécanismes sont fondés sur les phénomènes de nucléation (nucléation-croissance ou nucléation-agrégation) en fonction du taux de sursaturation imposé au soluté. En fondant ses études sur la nanoprécipitation d'un polymère (le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)), il a montré que deux mécanismes pouvaient être observés.

Dans les deux cas, la nucléation des particules de PMMA a lieu. Dans le cas d'une *sursaturation faible*, la nucléation est suivie par la *croissance* des nucléus. Les nucléus ne s'agrègent pas en raison de leur faible densité et grossissent en adsorbant les macromolécules environnante. L'adsorption des espèces stabilisantes a lieu pendant le grossissement des particules. La croissance prend fin lorsque toutes les macromolécules

ont été adsorbées. De plus, la taille finale des particules est plus grande lorsque le nombre de nucléus est faible.

Dans le cas d'une *sursaturation forte*, la nucléation est suivie par l'*agrégation* des nucléus jusqu'à ce que suffisamment de molécules stabilisantes s'adsorbent à la surface des particules et stoppe leur agrégation.

Une large addition de non-solvant (eau par exemple) favorisera un mécanisme de nucléation-agrégation, tandis qu'une faible addition favorisera la nucléation-croissance. De toute évidence, il faut de plus que la concentration en soluté (huile par exemple) soit faible afin d'éviter que les nano-objets gonflés par le solvant deviennent plus larges et puissent coalescer et former des microparticules de taille plus importante.

De plus, Aubry J. a montré que le franchissement de la limite Ouzo n'était pas forcément lié à un mécanisme de décomposition spinodale car ces deux courbes sont bien distinctes l'une de l'autre sur les diagrammes de phases [47] [54].

Cependant, à la fin de ses travaux de thèses (2010), plusieurs questions sont restées en suspens. C'est pourquoi un projet ANR « LimOuzInE » (Limite Ouzo : Interprétation et Estimation) a été mis en place par la suite. Grâce à l'utilisation d'une technique de microfluidique permettant d'effectuer des mesures analytiques (DLS, SAXS, spectroscopie) combinées à des simulations numériques (type méthode cinétique de Monte-Carlo permettant de calculer des phénomènes d'agrégation aléatoires par des techniques probabilistes [53]) il est possible de déterminer plus précisément les mécanismes mis en jeu lors de l'effet Ouzo. Il a clairement été montré que la limite ouzo (qui sépare le domaine où le système expérimente l'émulsification spontanée et le domaine où le système évolue par nucléation ou décomposition spinodale) est différent de la ligne spinodale et de la ligne bidonale [53]. Il a été montré que la limite Ouzo ne pouvait pas être expliquée par de la thermodynamique classique à l'équilibre, mais était directement reliée à l'apparence dynamique des états métastables. C'est pour cela que des approches théoriques numériques alternatives sont requises. De plus, les simulations numériques sont particulièrement intéressantes pour analyser des comportements à court terme.

Enfin, la dernière étude en date (Roger K. [52]) a permis de montrer qu'un basculement de solvant qui conduit à la précipitation du soluté se fait en deux étapes : *i.* l'hydrodynamique du mélange *ii.* la précipitation du soluté.

Roger K. [52] considère un système soluté (huile ou polymère)/non-solvant (eau)/ bon-solvant (acétone). Il a démontré que la vitesse relative de chaque étape détermine le degré de couplage entre les étapes.

A grande vitesse de mélange, l'étape hydrodynamique est rapide devant la précipitation. Les deux étapes sont découplées. Le diamètre final de la goutte ne dépend pas de la concentration en soluté et est déterminé uniquement par les répulsions existantes entre les gouttes.

Cependant, à faible vitesse de mélange, l'étape hydrodynamique est couplée à celle de précipitation. Le diamètre des gouttes augmente avec la concentration en soluté, tout en dépendant des répulsions entre les gouttes.

Il est donc clair à présent que l'effet Ouzo est un phénomène complexe suscitant un intérêt considérable depuis la dernière décennie. Beaucoup de travaux restent cependant à effectuer en ce qui concerne ce phénomène, afin de continuer à déterminer quels sont les mécanismes et les procédés physico-chimiques exacts mis en jeu.

## **2.3. Les « NanoPickering »**

### **2.3.1 Les nanoémulsions de Pickering**

Comme présenté en détail dans les paragraphes précédents, il s'avère que les nanoémulsions et les émulsions de Pickering ont chacune leurs atouts.

Une nanoémulsion a la particularité de produire des émulsions ultrafines, translucides et fluides ayant une stabilité à long terme. Cependant, elles nécessitent une forte quantité d'émulsifiants à cause de l'aire interfaciale considérable à recouvrir. Or il faut se rappeler que les émulsifiants peuvent avoir des propriétés irritantes ou préjudiciables vis-à-vis de l'environnement par exemple.

D'autre part, les émulsions de Pickering ont la particularité d'être stabilisées sans émulsifiant. Ces émulsions sont extrêmement stables. En effet, les particules s'adsorbent irréversiblement à l'interface huile/eau et construisent ainsi une barrière rigide qui permet de lutter contre les phénomènes de déstabilisation, et notamment la coalescence.

Il est donc intéressant de combiner ces deux principes afin d'obtenir des nanoémulsions stabilisées par effet Pickering que nous appellerons par la suite « **NanoPickering** ».

A ce jour très peu d'études existent sur les NanoPickering. Deux études ont cependant pu être répertoriées.

En 2012, Gupta et Rousseau [60] ont stabilisé des émulsions huile dans eau grâce à des nanoparticules lipidique solides (SLNs). Ces SLNs ont une taille caractéristique d'environ 152 nm et un potentiel zéta d'environ -49 mV. Elles sont stables pendant 24 semaines. Ces nanoparticules ont permis de stabiliser une nanoémulsion ayant des gouttes d'un diamètre d'environ 459 nm, d'un potentiel zéta d'environ -43 mV et d'un pH d'environ 4,6. La composition de leurs émulsions est la suivante : 80% massique de phase aqueuse contenant les nanoparticules stabilisantes de SLNs et 20% massique d'huile de canola. L'émulsification a ensuite été réalisée grâce à un homogénéisateur haute pression (7000 psi, 5 cycles). Les échantillons ont ensuite été stockés entre 4 et 8°C.

Leurs émulsions sont parfaitement reproductibles, et ont donc une taille d'environ 460 nm avec des SLNs libres en suspension non adsorbés. Des clichés microscopiques de TEM ont montré que les gouttes d'huile étaient faiblement couvertes par les SLNs et que des agrégats de SLNs étaient présents dans la phase continue. Il s'est avéré que les émulsions ont commencé à se déstabiliser à partir de 12 semaines, probablement à cause de la dissolution des SLNs ou d'un mûrissement d'Ostwald (la désorption n'étant pas envisageable au vue de la valeur de l'énergie libre d'adsorption :  $3,9 \times 10^5 \times kT$ )

En 2014, Persson et al. [61] ont fabriqué des nanoémulsions huile/eau stabilisées par des nanoparticules de silice d'hydrophobicité réduite (~7nm). Une pré-émulsion est d'abord préparée à l'Ultraturrax®, puis l'échantillon est passé au microfluidiseur. Des huiles de différentes solubilités sont utilisées dans des gammes de concentrations allant d'environ 2 à 20% v/v. D'autre part, entre environ 0,8 et 10% v/v de silice sont utilisées pour stabiliser les émulsions.

Il a été remarqué que la déstabilisation des nanoémulsions caractérisée par la vitesse de mûrissement d'Ostwald augmentait lorsque la solubilité des huiles dans la phase aqueuse était élevée. Par exemple, lorsque l'huile Squalène qui a une solubilité très limitée ( $\sim 1,2 \times 10^{-8} \text{ kg.m}^{-3}$ ) a été utilisée, le diamètre des gouttes est resté minimal pendant 3 ans. D'autre part, ils ont remarqué qu'augmenter la concentration en particules permettait de diminuer le temps d'émulsification au microfluidiseur mais n'impactait pas le diamètre des gouttes. Pour des huiles de faible solubilité, le diamètre des gouttes est compris environ entre 100 et 200 nm, pouvant atteindre jusqu'à 800nm pour des huiles plus solubles dans l'eau (comme par exemple la décaline : solubilité  $\sim 7,7 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$ ).

Il est donc possible de fabriquer des NanoPickering via des procédés à haute énergie comme un homogénéisateur haute pression ou un microfluidiseur par exemple. Ces émulsions allient donc les avantages des nanoémulsions avec les capacités des émulsions de Pickering.

### **2.3.2 Les nanoémulsions de Pickering fabriquées par nanopréciptation**

Il est possible de fabriquer des NanoPickering (nanoémulsions stabilisées par effet Pickering) grâce à des procédés de forte énergie. Il serait donc intéressant de pouvoir fabriquer des NanoPickering via des procédés à basse énergie. Dans ce travail de thèse, nous fabriquerons des NanoPickering par nanopréciptation.

Dans la littérature, aucun article n'a encore été répertorié concernant ce thème à ce jour. Cependant, il est possible de discuter de l'article rédigé par Sacanna et al. en 2007 [62] [63]. En effet, les auteurs expliquent qu'en utilisant des conditions appropriées, il est possible d'obtenir des nanoémulsions de Pickering thermodynamiquement stables, d'un diamètre allant de 30 à 150 nm. Des nanoparticules de silice hydrophile non-agrégées de type Ludox® sont utilisées et combinées avec une solution de 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (TPM). Une émulsion de TPM-silice est obtenue spontanément.

Cependant, si l'on considère la stricte définition d'une nanoémulsion, celle-ci est thermodynamiquement instable et ne peut pas se former de manière spontanée sans l'aide

d'un solvant. Il serait donc plus juste de parler, dans le cas des nanoémulsions de TPM-silice de microémulsion spontanée.

Ainsi, la fabrication de NanoPickering par nanoprécipitation est un sujet innovant que nous allons nous efforcer d'étudier dans ce travail de thèse.

## Références – B. Chapitre 2. Les nanoémulsions de Pickering

- [1] C. Solans, J. Esquena, A. M. Forgiarini, N. Uson, D. Morales, P. Izquierdo, N. Azemar et M. J. Garcia-Celma, «Nano-Emulsions: Formation, Properties and Applications» chez *Adsorption and aggregation of surfactants in solution*, NY, Macel Dekker, Inc., 2003.
- [2] D. J. McClements, «Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities» *Soft matter*, vol. 8, p. 1719, 2012.
- [3] A. A. Date, N. Desai, R. Dixit et M. Nagarsenker, «Self-nanoemulsifying drug delivery systems: formulation insights, applications and advances» *Nanomedicine*, vol. 5, n° 10, p. 1595, 2010.
- [4] S. Setya, S. Talegaonkar et B. Razdan, «Nanoemulsions: Formulation methods and stability aspects» *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, vol. 3, n° 2, pp. 2214-2228, 2014.
- [5] Y. Wu, Y. Li, X. Gao et H. Chen, «The application of nanoemulsion in dermatology : an overview» *Journal of drug targeting*, vol. 21, n° 4, pp. 321-327, 2013.
- [6] O. Sonneville-Aubrun, J. T. Simonnet et F. L'Alloret, «Nanoemulsions: a new vehicle for skincare product» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol 108-109, pp. 145-149, 2004.
- [7] D. J. McClements, «Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance» *Soft matter*, vol. 7, pp. 2297-2316, 2011.
- [8] R. K. Mishra, G. C. Soni et R. P. Mishra, «A review article : on nanoemulsion» *Worl Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 3, n° 9, pp. 258-274, 2014.
- [9] K. Mitri, C. Vauthier, N. Huang, A. Menas, C. Ringard-Lefebvre, C. Anselmi, M. Stambouli, V. Rosilio, J. J. Vachon et K. Bouchemal, «Scale-up of Nanoemulsion produced by emulsification and solvent diffusion» *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 101, n° 11, pp. 4240-4247, 2012.
- [10] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena et C. Solans, «Formation and stability of nano-emulsions» *Advances in colloid and interface science*, Vol 108-109, pp. 303-318, 2004.
- [11] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang et S. M. Graves, «Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties» *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, pp. R635-R666, 2006.
- [12] T. F. Tadros, *Formulation of disperse systems*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [13] G. K. Batchelor, «Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction» *Journal of fluid mechanics*, vol. 74, n° 1, pp. 1-19, 1976.

- [14] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, «The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, n° 1/2, pp. 35-50, 1961.
- [15] C. Wagner, *Z. Electrochem*, vol. 35, p. 581, 1961.
- [16] J. G. Weers, «Molecular diffusion in emulsions and emulsion mixtures» chez *Modern aspects of emulsion science*, B. P. Binks, Éd., Cambridge, UK, The royal society of chemistry, 1998, pp. 292-327.
- [17] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azermar et M. J. Garcia-Celma, «Nano-emulsions» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 10, pp. 102-110, 2005.
- [18] Y. Katsumoto, H. Ushiki, B. Mendiboure et A. Graciaa, «Evolutionary behaviour of miniemulsion phases: II. Growth mechanism of miniemulsion droplets» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, pp. 3569-3583, 2000.
- [19] T. Sakai, K. Kamogawa, F. Harusawa, N. Momozawa, H. Sakai et M. Abe, «Direct observations of flocculation/coalescence of metastable oil droplets in surfactant-free oil/water emulsion by freeze-fracture electron microscopy» *Langmuir*, vol. 25, n° 2, 2001.
- [20] G. Urbina-Villalba, A. Forgiarini, K. Rahn et A. Lozsán, «Influence of flocculation and coalescence on the evolution of the average radius of o/w emulsion. Is a linear slope of  $R^3$  vs t. an unmistakable signature of Ostwald ripening ?» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 11184-11195, 2009.
- [21] E. Nazarzadeh, T. Anthonypillai et S. Sajjadi, «On the growth mechanisms of nanoemulsions» *Journal of colloid and interface science*, vol. 397, pp. 154-162, 2013.
- [22] A. H. Saberi, Y. Fang et D. J. McClements, «Fabrication of vitamin E-enriched nanoemulsions: Factors affecting particle size using spontaneous emulsification» *Journal of colloid and interface science*, vol. 391, pp. 95-102, 2013.
- [23] C. Solans et I. Solé, «Nano-emulsions : Formation by low energy methods» *Current opinion in colloid & interface*, vol. 17, pp. 246-254, 2012.
- [24] K. Shinoda et H. Saito, «The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and non-ionic surfactant» *Journal of colloid interface science*, vol. 26, pp. 70-4, 1968.
- [25] P. Izquierdo, J. Esquena, T. Tadros, C. Dederen, M. Garcia, N. Azema et C. Solans, «Formation and stability of nanoemulsions prepared using the phase inversion temperature method» *Langmuir*, vol. 18, n° 1, pp. 26-30.
- [26] N. Sadurni, C. Solans, N. Azemar et M. Garcia, «Studies on the formation of O/W nanoemulsions, by low energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications» *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 26, n° 5, pp. 438-45, 2006.

- [27] J. Gutierrez, C. Gonzales, A. Maestro, I. Solé, C. Pey et J. Nolla, «Nano-emulsions: New applications and optimization of their preparation» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 13, pp. 245-251, 2008.
- [28] C. E. Mora-Huertas, «Obtention de nanoparticules à base de polymères: étude fondamentale et application au développement de nanocapsules à usage pédiatrique» Université Claude Bernard-Lyon 1, Lyon, 2001.
- [29] D. Quintanar-Guerrero, H. Fessi, E. Doelker et E. Allemann, «Procédé de préparation de nanocapsules de type vésiculaire, utilisables notamment comme vecteurs colloïdaux de principes actifs pharmaceutiques ou autres.». France Brevet 9707334, 1997.
- [30] D. Quintanar-Guerrero, E. Allemann, E. Doelker et H. Fessi, «A mechanistic study of the formation of polymer nanoparticles by the emulsification-diffusion technique» *Colloid and Polymer Science*, vol. 275, pp. 640-647, 1997.
- [31] D. Quintanar-Guerrero, E. Allemann, E. Doelker et H. Fessi, «Preparation and characterization of nanocapsules from preformed polymers by a new process based on emulsification-diffusion technique» *Pharmaceutical Research.*, vol. 15, n° 7, 1998.
- [32] S. Guinebretière , «Nanocapsules par emulsion-diffusion de solvant: Obtention, caractérisation et mécanisme de formation» Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, 2001.
- [33] K. Bouchemal, S. Briancon, E. Perrier et H. Fessi, «Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification : solvent, oil and surfactant optimization» *International journal of pharmaceuticals*, vol. 280, pp. 241-251, 2004.
- [34] J. Komaiko et D. J. McClements, «Low-energy formation of edible nanoemulsions by spontaneous emulsification: Factors influencing particle size» *Journal of food engineering*, vol. 146, pp. 122-128, 2015.
- [35] J. Komaiko et D. J. McClements, «Optimization of isothermal low energy nanoemulsion formation: hydrocarbon oil, non-ionic surfactant and water systems» *Journal of colloid and interface science*, vol. 425, pp. 59-66, 2014.
- [36] F. Ganachaud et J. L. Katz, «Nanoparticles and nanocapsules created using the Ouzo effect: spontaneous emulsification as an alternative to ultrasonic and high-shear devices» *ChemPhysChem*, vol. 2, p. 6, 209-216.
- [37] E. Lepeltier, C. Bourgaux et P. Couvreur, «Nanoprecipitation and the "Ouzo effect": Application to drug delivery devices» *Advanced drug delivery reviews*, vol. 71, pp. 89-97, 2014.
- [38] V. Kumar et R. K. Prud'homme, «Nanoparticle stability: processing pathways for solvent removal» *Chemical Engineering Science*, vol. 64, pp. 1358-1361, 2009.
- [39] R. Campardelli, G. Della Porta et E. Reverchon, «Solvent elimination from polymer nanoparticle suspensions by continuous supercritical extraction» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 70,

pp. 100-105, 2012.

- [40] J. C. Lopez-Montilla, P. E. Herrera-Morales et D. O. Shah, «New method to quantitatively determine the spontaneity of the emulsification process» *Langmuir*, vol. 18, pp. 4258-4262, 2002.
- [41] H. Fessi , J. P. Devissaguet et F. Puisieux, «Procédés de préparation de systèmes colloïdaux dispersibles d'une substance sous forme de nanocapsules». France Brevet 8618444, 1986.
- [42] H. Fessi, F. Puisieux, J. P. Devissaguet, N. Ammoury et S. Benita, «Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement» *International Journal of Pharmaceutics.*, vol. 55, n° R1-R4, pp. 25-28, 1989.
- [43] C. E. Mora-Huertas, H. Fessi et A. Elaissari, «Influence of process and formulation parameters on the formation of submicron particles by solvent displacement and emulsification-diffusion methods. Critical comparison.» *Advances in colloid and interface science*, vol. 163, pp. 90-122, 2001.
- [44] S. Stainmesse, A. M. Orecchioni, E. Nakache, F. Puisieux et H. Fessi, «Formation and stabilization of a biodegradable polymeric colloidal suspension of nanoparticles» *Colloid and Polym Science*, vol. 273, p. 505, 1995.
- [45] D. Quintanar-Guerrero, E. Allemann, H. Fessi et E. Doelker, «Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers» *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 24, n° 12, pp. 1113-1128, 1998.
- [46] S. A. Vitale et J. L. Katz, «Liquid droplet dispersions formed by homogeneous liquid-liquid nucleation: "the Ouzo Effect"» *Langmuir*, vol. 19, pp. 4105-4110, 2003.
- [47] J. Aubry, «Etude fondamentale de l'émulsification spontanée par "effet Ouzo". Application à l'encapsulation de thymol pour le traitement de ruches infestées par le Varroa Destructor.» Montpellier, 2010.
- [48] H. Lannibois, A. Hasmy, R. Botet, O. A. Chariol et B. Cabane, «Surfactant limited aggregation of hydrophobic molecules in water» *Journal de Physique II France*, vol. 7, n° 2, pp. 319-342, 1997.
- [49] J. T. Davies et E. K. Rideal, chez *Interfacial phenomena, 1st edition*, H. Willmer, Éd., New York, Academic Press, Inc., 1961, pp. 301-342.
- [50] J. T. Davies et E. K. Riedal, chez *Interfacial phenomena, 1st edition*, H. Willmer, Éd., New York, Academic Press, Inc., 1961, pp. 343-450.
- [51] M. C. Brick, H. J. Palmer et T. H. Whitesides, «Formation of colloidal dispersions of organic materials in aqueous media by solvent shifting» *Langmuir*, vol. 19, n° 16, pp. 6367-6380, 2003.
- [52] K. Roger, «Nanoémulsions auto-assemblées par des méthodes physico-chimiques» Université

Pierre et Marie Curie, Paris, 2013.

- [53] R. Botet, «The "ouzo effect", recent developments and application to therapeutic drug carrying» *Journal of Physics: Conference Series*, 2012.
- [54] J. Aubry, F. Ganachaud, J. P. Cohen et B. Cabane, «Nanoprecipitation of polymethacrylate by solvent shifting: 1. Boundaries» *Langmuir*, vol. 25, pp. 1970-1979, 2009.
- [55] I. Montasser, S. Briançon, J. Lieto et H. Fessi, *Journal de Pharmacie de Belgique*, vol. 55, p. 155, 2000.
- [56] K. Ruschak et C. Miller, «Spontaneous emulsification in ternary systems with mass transfert» *Industry & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 11, p. 534, 1972.
- [57] C. A. Miller, «Spontaneous emulsification: recent developments with emphasis on self-emulsification» chez *Emulsion and emulsion stability, 2nd edition*, A. T. Hubbard, Éd., Taylor & Francis Group, 2006, p. 107.
- [58] M. V. Ostrovsky et R. M. Ostrovsky, «Dynamic interfacial tension in binary systems and spontaneous pulsation of individual drops by their dissolution» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 93, n° 2, p. 392, 1983.
- [59] M. Beck-Broichsitter, E. Rytting, T. Lehardt, X. Wan et T. Kissel, «Preparation of nanoparticles by solvent displacement for drug delivery: a shift in the "Ouzo region" upon drug loading» *European journal of pharmaceutical sciences*, vol. 41, pp. 244-253, 2010.
- [60] R. Gupta et D. Rousseau, «Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions» *Food & Function*, vol. 3, p. 302, 2012.
- [61] K. Persson, I. Blute, I. Mira et J. Gustafsson, «Creation of well-defined particle stabilized oil-in-water nanoemulsions» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 459, pp. 48-57, 2014.
- [62] S. Sacanna, W. Kegel et A. Philipse, «Spontaneous oil-in-water emulsification induced by Charge-Stabilized Dispersions of Various Inorganic Colloids» *Langmuir*, vol. 23, pp. 10486-10492, 2007.
- [63] S. Sacanna, W. Kegel et A. Philipse, «Thermodynamically stable pickering emulsions» *Physical review letters*, vol. 98, n°158301, 2007.
- [64] J. L. Salager et L. Choplin, «Mousses - Formation, formulation et propriétés» *Techniques de l'ingénieur*, vol. Principe de formulation, n° Formulation, p. j2200, 2008.
- [65] S. Arditty, «Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales» Bordeaux, France, 2004.

## B.CONCEPTS GENERAUX

---

# Chapitre 3 :

## Les émulsions foisonnées de Pickering



## Chapitre 3. Les émulsions foisonnées de Pickering

---

Les mousses sont définies par la Pharmacopée Européenne comme une formulation constituée d'une grande quantité de gaz dispersée dans une phase liquide [1]. Si cette phase liquide est une émulsion, le système est alors appelé « émulsion foisonnée ». La première partie présentera les concepts généraux s'appliquant aux mousses. La seconde partie énoncera les spécificités propres au cas particulier d'émulsions foisonnées, incluant notamment les singularités relatives à la présence de matière grasse dans les mousses. Les systèmes dits de Pickering, où les interfaces sont stabilisées par des particules solides, seront mis en avant dans ce chapitre.

### 3.1 Les mousses de Pickering

#### 3.1.1 Généralités sur les mousses et le foisonnement

##### 3.1.1.1 Définition d'une mousse

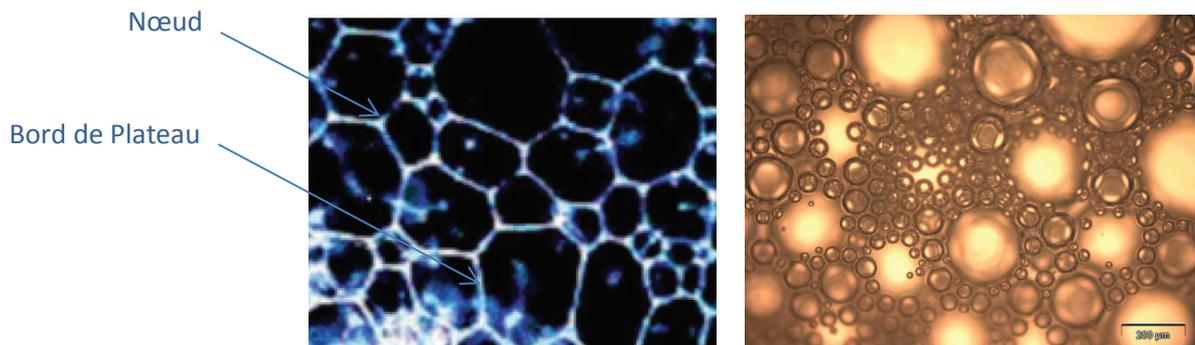
Les mousses sont des produits utilisés quotidiennement par nombre d'entre nous. Elles sont présentes dans divers domaines tels que les industries cosmétiques et pharmaceutiques (mousse à raser, produits d'hygiène, mousses dermo-cosmétiques pour des applications cutanées) [2], alimentaire (chantilly) [3], dans le domaine médical (usage orthopédique) [4], les matériaux isolants (acoustique, électrique ou thermique avec du polystyrène expansée par exemple) [5], ou encore les applications automobiles (mousse métallique pour réduire le poids ou augmenter l'absorption d'énergie des véhicules en cas d'accident) [5].

Les mousses sont donc des systèmes familiers mais qui restent extrêmement complexes. Ils peuvent en effet avoir des utilisations et des comportements antagonistes. Une mousse peut être désirée ou non, perpétuelle ou éphémère, ou encore d'une texture liquide ou rigide, comme l'explique Salager et Choplin [6]. Il est donc important de maîtriser leur façonnage et de pouvoir les stabiliser ou les déstructurer selon le contexte voulu.

Les mousses se définissent comme une dispersion de gaz dans une phase condensée pouvant être aqueuse, organique, métallique voir solidifiée.

La grande quantité de gaz incorporée permet aux mousses d'avoir une très faible densité. Cependant, elles sont tout de même capables d'avoir aussi bien un comportement solide que fluide. C'est en vue de ce critère que l'on distingue deux types de mousses.

Les premières sont appelées mousses sèches. Elles contiennent peu de liquide (avec une quantité inférieure à 2%) et ont souvent un comportement proche des solides en fonction de la taille des bulles. Ces bulles sont de formes polyédriques et séparées par des films minces. Les secondes sont des mousses humides. Celles-ci contiennent une fraction volumique de liquide importante (comprise entre 5 et plus de 30%) et sont assimilées à des dispersions de gaz dans un liquide. Les bulles sont dans ce cas sphériques [6].



**Figure 23.** Illustration d'une mousse sèche à gauche (figure extraite de [6] ) et d'une mousse humide à droite.

Comme montrées en Figure 23, les mousses sont composées de bulles de gaz (généralement de l'air) séparées par des films liquides. Les mousses sèches ont la particularité d'avoir des films liquides qui se rejoignent à  $120^\circ$  pour former les bords de Plateau. Ces bords forment des canaux approximativement triangulaires. Ils s'unissent en des nœuds qui forment des angles tétraédriques de  $109,5^\circ$ . Les bulles ont donc une forme géométrique polyédrique qui permet de minimiser l'aire interfaciale. Cependant, les canaux ainsi formés prennent l'allure d'un réseau interconnecté au sein de la mousse par lequel peut s'écouler le liquide lui-même soumis à des gradients de pression favorisant la déstructuration de la mousse [6] comme expliqué dans la partie 3.1.2.

### **3.1.1.2 Principe de foisonnement**

Le foisonnement, également appelé aération, fouettage ou battage, désigne l'opération lors de laquelle une phase gaz est dispersée dans une phase continue. Cette dernière peut être aqueuse, organique, métallique ou solidifiée. Si par exemple la phase continue est une émulsion, on parlera alors d'émulsion foisonnée.

L'incorporation du gaz peut se faire par exemple grâce à une sollicitation mécanique (agitation ultrasonique), mais aussi par entrainement mécanique (bullage, fouettage, injection), par voies chimique ou biochimique (utilisation d'agents chimiques d'expansion de volume ou production de gaz carbonique par fermentation alcoolique), ou encore par traitements physico-chimiques (augmentation de la température ou diminution de la pression).

L'abaissement de la tension superficielle permet au gaz de se fragmenter sous forme de bulles dans le cas des mousses, contrairement aux émulsions où c'est la tension interfaciale qui est prise en compte [6] [7].

### **3.1.2. Déstabilisation des mousses**

Si l'on compare la durée de vie d'un bain moussant ou d'une mousse de bière à celle d'une mousse laitière alimentaire ou d'une mousse métallique, il est facile de voir que les mousses peuvent être éphémères ou durables. Tout dépend de leur stabilité.

Dans la plupart des cas, les mousses sont des systèmes foisonnés extrêmement fragiles ayant tendance à se déstabiliser facilement lorsque les bulles de gaz entrent en contact les unes des autres, ou lorsqu'elles atteignent la surface du liquide qui est au contact avec l'air libre. Les bulles sphériques d'une mousse humide auront tendance à rapidement évoluer vers une mousse sèche à bulles polyédriques, d'autant plus si la phase aqueuse est peu visqueuse [8].

Les mousses sont donc des systèmes thermodynamiquement instables. Mais elles peuvent être stabilisées à long terme par des tensio-actifs, des polymères, des protéines ou des particules.

Il faut savoir que les principales déstabilisations proviennent des phénomènes de gravité (séparation gravitationnelle : crémage et drainage), de la coalescence, et du disproportionnement expliqués ci-dessous.

### 3.1.2.1 Coalescence

La coalescence provient de la fusion de deux bulles voisines suite à la rupture des films minces présents entre les bulles. La vitesse de coalescence croît avec la taille des bulles. Ce phénomène est rarement isolé et est généralement suivi d'une suite de ruptures de films entre toutes les bulles voisines [9].

Cependant, cet évènement peut être diminué en augmentant la rigidité des interfaces [10] [11]. En effet, la coalescence peut être ralentie par la gélification des films des mousses et totalement arrêtée si les films deviennent épais et/ou rigides [12]

### 3.1.2.2 Disproportionnement

Le disproportionnement est pour les mousses, ce que le mûrissement d'Ostwald est aux émulsions. Les bulles d'une mousse ne sont jamais précisément de la même taille, amenant des différences de pression. La pression à l'intérieur des grosses bulles est plus faible qu'à l'intérieur des petites bulles (loi de Laplace, cf équation 12).

$$\Delta P = \gamma * \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2}{r_{moyen}} * \gamma \quad (\text{Eq 12})$$

avec  $\Delta P$  la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle de gaz (en Pa),  $\gamma$  la tension superficielle (en N.m<sup>-1</sup>),  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbures principaux (en m).

L'importante pression de Laplace au niveau des petites bulles d'air résulte généralement en un rétrécissement des petites bulles de gaz et l'accroissement des grandes [13].

A l'inverse de la coalescence, la vitesse de disproportionnement est plus rapide dans le cas des petites bulles et lorsque le gaz est plus soluble dans l'eau (par exemple le CO<sub>2</sub>). En effet, les gaz solubles dans l'eau tel que le CO<sub>2</sub> donnent des mousses moins stables qu'avec des gaz moins solubles tels que le N<sub>2</sub>, car le transport de CO<sub>2</sub> à travers les fils d'eau est plus rapide [12]. Le passage du gaz en partance des petites bulles vers les plus grosses amène la déstructuration des systèmes en enceinte fermée. Lorsque le système est en enceinte ouverte, le gaz se dissipe dans l'air environnant en faisant disparaître petit à petit les bulles d'air présentes dans l'échantillon [14].

Afin de réduire ce phénomène, il est donc conseillé d'utiliser des gaz à faible solubilité et d'augmenter le module élastique des interfaces des bulles [15] [16]. Le phénomène sera

ralenti quand les films présents entre les bulles seront épais et/ou petits, et complètement stoppé quand le module élastique  $E$  sera suffisamment grand [12].

### 3.1.2.3 Crémage

Le crémage est régi par des phénomènes de gravité conduisant à un déplacement des bulles vers le haut qui rejoignent ainsi la surface du liquide à l'air libre. La différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée ainsi que la gravité sont des facteurs importants dans cette déstabilisation (loi de Stokes, cf équation 13). Le crémage aboutit à la formation d'une couche concentrée en bulles à la surface [17].

Afin de pallier ce phénomène, il existe plusieurs possibilités décrites plus en détail en partie 3.1.3 Par exemple, un encombrement stérique présent entre les bulles de gaz permet de diminuer la vitesse de crémage [18].

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{9 \cdot \eta} \quad (\text{Eq 13})$$

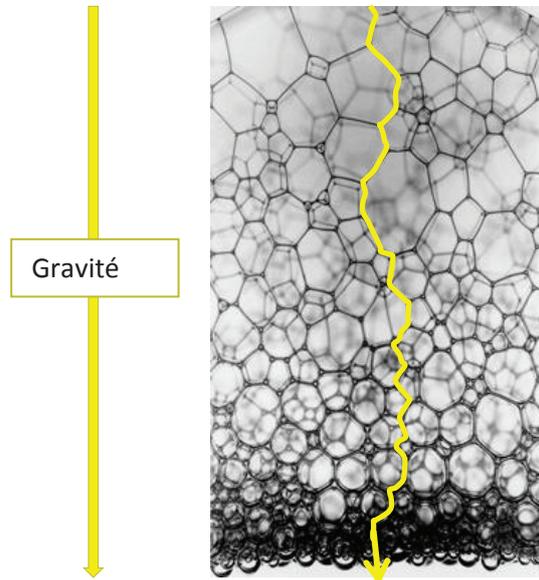
avec  $v$  la vitesse de crémage (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $r$  le rayon de la bulle de gaz (en  $\text{m}$ ),  $g$  l'accélération de la pesanteur (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre la phase continue et la phase dispersée (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $\eta$  la viscosité de la phase continue (en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

### 3.1.2.4 Drainage

La capillarité et la gravité sont responsables du phénomène de drainage. En effet, le liquide présent dans le réseau de films entre les bulles d'air tend à s'écouler vers le bas, principalement dans les bords de plateau et les nœuds. Cela contribue à l'amincissement du film interfacial présent entre les bulles et conduit donc à la déstructuration de la mousse. De ce fait, la mousse s'assèche dans sa partie supérieure alors qu'elle devient plus humide dans sa partie inférieure. On observe donc une variation structurale entre la partie supérieure qui revêt les caractéristiques d'une mousse sèche (grandes bulles polyédriques séparées par des films minces pauvres en liquide) et la partie inférieure constituée de bulles sphériques de petites tailles et séparées par des films riches en liquide, donc plus épais. Sauf exception, c'est donc par le haut qu'une mousse se cassera, d'une part en raison de la plus grande fragilité des films, d'autre part car la surface libre est également soumise à l'évaporation.

Augmenter la viscosité de la phase continue permet de réduire le drainage [19]. Une autre technique permettant de contrer le drainage consiste en l'ajout de petites particules telles

que des agrégats de protéines à la phase liquide. Le film ne pourra ainsi pas s'affiner plus que la taille des particules et limitera ainsi la déstructuration [20]. De plus, le drainage peut être totalement stoppé si le liquide présent dans la mousse gèle ou se solidifie [12].



**Figure 24.** Sous l'effet de la gravité, le liquide s'écoule entre les bulles de gaz à travers les bords de plateau et les nœuds (Figure extraite de [9]).

### 3.1.3 Stabilisation des mousses par effet Pickering

Les mousses sont sujettes à de nombreuses déstabilisations comme présentées précédemment. Les mousses ont donc besoin d'être stabilisées. L'ajout de stabilisants tels que les tensioactifs, les polymères, les protéines ou les particules permettent d'améliorer cette stabilité.

#### 3.1.3.1 Processus de stabilisation des mousses

De manière générale, pour éviter la déstabilisation des bulles de gaz, la phase continue doit avoir une certaine élasticité et viscosité. La réduction de la taille des bulles de gaz apportera également une meilleure stabilité [21]. Si le gaz utilisé est peu soluble dans l'eau, le disproportionnement sera également limité [8].

Les mécanismes capables de freiner ou d'inhiber la déstabilisation des mousses peuvent se faire de différentes manières. Nous les classerons en quatre catégories distinctes décrites par Narchi [17]: rhéologique, stérique, électrostatique et électrostérique, avec à l'appui des exemples décrits par Walstra [20].

La **stabilisation rhéologique** se fait via l'ajout d'additifs qui permettent d'augmenter la viscosité de la phase continue. Cela entraîne sa solidification ou sa gélification. La mobilité

des bulles de gaz est ainsi réduite et la probabilité de collision entre les bulles est restreinte. Le changement de consistance de la phase continue peut être par exemple apporté par [20]:

- l'ajout d'un polymère gélifiant : la gélatine permet d'obtenir un liquide visqueux pour une température supérieure à 30°C. Lorsque le liquide est fouetté, des bulles se forment et commence à crêmer extrêmement lentement. En refroidissant alors le système en dessous de 20°C, une gélification a lieu et la mousse est alors mécaniquement stabilisée.
- la solidification de la phase continue : c'est la technique la plus couramment utilisée dans les systèmes alimentaires. La crème glacée est bien évidemment la plus connue. L'air est apporté dans le liquide par fouettage pendant l'étape de refroidissement. L'eau est ainsi transformée en glace, ce qui permet d'obtenir une mousse dite solide.
- traitement physico-chimique : le traitement thermique permet par exemple de transformer une mousse liquide en mousse solide.

La **stabilisation stérique** a lieu lorsque des composés ayant un fort encombrement stérique (macromolécules, polymères ramifiés, particules, agrégats de protéines par exemple) s'adsorbent à l'interface des bulles de gaz. Une barrière physique est ainsi formée. Le rapprochement et la fusion des bulles sont évités, car l'encombrement stérique permet d'augmenter la distance entre deux bulles voisines. De plus, ces amas peuvent permettre la formation d'un réseau continu entre les gouttes qui favorisera aussi la stabilisation.

- Le battage des blancs d'œufs lors d'une application alimentaire en est l'exemple. Les blancs d'œufs contiennent en effet environ 10% de protéines. Une partie de ces protéines se dénaturent à l'interface air-eau et finissent par s'y agréger. Les agrégats ainsi formés forment un réseau continu qui vient recouvrir les bulles d'air et stabiliser la mousse.
- L'ajout de particules : Les particules s'adsorbent aux interfaces air-eau et peuvent par exemple former des ponts entre les particules, entraînant la formation d'un réseau entre les bulles. Les globules gras, qui sont des gouttes d'émulsions partiellement solides, couvrent les bulles d'air et forment un réseau continu dans la phase aqueuse des crèmes glacées par exemple. Les films présents entre les bulles

ne pourront pas s'affiner plus que la taille de la particule et limiteront donc le drainage ou la coalescence.

La **stabilisation électrostatique** s'explique par le fait qu'une bulle, tout comme une particule, peut se charger électriquement en surface en fonction des groupements ionisables qu'elle possède ou par l'adsorption d'ions présents dans le milieu. Deux bulles auront donc dans leur double couche électrique des groupements de charges opposées. Il y aura donc une répulsion électrostatique entre deux bulles voisines qui favorisera leur éloignement les unes des autres. Cette répulsion est générée par l'interpénétration des doubles couches respectives de chaque bulle.

Pour terminer, la **stabilisation électrostérique** combine les effets de la stabilisation électrostatique et l'encombrement stérique. En effet, il est facile d'imaginer que si les particules, les agrégats ou les macromolécules possèdent des fonctions ionisables, elles auront un effet électrostatique à longue portée et un effet stérique à courte portée.

Dans ce travail, nous nous intéresserons tout particulièrement au cas de la stabilisation stérique. En effet, dans les dernières décennies, l'utilisation de particules pour stabiliser les mousses a été beaucoup étudiée.

Il faut savoir que les particules ont la particularité de pouvoir inhiber le drainage en se plaçant dans les films présents entre les bulles. Cela forme une barrière stérique à l'interface et permet d'augmenter la pression capillaire au maximum [22] [13].

Les mousses stabilisées par des particules sont aussi appelées « mousses de Pickering ».

Le rôle des particules (et notamment les caractéristiques des particules aux interfaces air-eau) a été très largement examiné [13].

Fameau et Solenen [23] ont mis en avant dans leur revue le fait que toutes sortes de formes de particules ont été étudiées : des particules sphériques [24] [25], des bâtonnets [26], des disques [27], ou des feuillets [28].

Comme expliqué dans le paragraphe 1.1.2, les particules ont une énergie d'adsorption très forte, ce qui permet d'avoir une adsorption irréversible aux interfaces.

De plus, lorsque les particules se positionnent entre deux bulles de gaz, elles en empêchent la fusion. En effet, le diamètre des particules correspond à la distance minimale de séparation de deux bulles voisines. Ces particules permettent donc également de créer un encombrement stérique, qui limitera les phénomènes de coalescence ou de gravité. Des

petites particules fortement concentrées dans le système permettront d'obtenir un meilleur taux de couverture des bulles et permettront l'obtention d'une barrière stérique plus efficace. Si les particules sont très larges et non uniformes, un perçage des films est possible lequel favoriserait la destruction de la mousse [13]. C'est pour cette raison que les petites particules de type nanométrique ont beaucoup été étudiées. De plus, la gélification de la phase continue semble freiner, voir stopper les phénomènes de déstabilisation dans certains cas [12], bien qu'il soit possible d'y arriver sans gélifier la phase continue [29].

A ce jour, la principale problématique des chercheurs est d'établir les conditions qui permettraient aux systèmes particuliers d'arrêter le grossissement des bulles [12] via la stabilisation des interfaces par des particules.

Nous présenterons ici dans un premier temps, les diverses particules inorganiques, puis organiques qui peuvent être utilisées pour stabiliser les mousses par effet Pickering.

### **3.1.3.2 Particules inorganiques**

Les particules remplissent en général les conditions de mouillage partiel de la plupart des huiles [30]. Elles sont utilisées pour stabiliser les interfaces (huile/eau ou air/eau).

Si l'on considère le cas des particules inorganiques, certaines ont été beaucoup étudiées. Sont utilisées par exemple : les particules de carbonate de calcium ou de sulfate de baryum [31], les argiles tels que la laponite [32] [33] [34] ou les argiles montmorillonitiques [31] [35], le noir de carbone [36] [37] [38], les nanotubes de carbone [39], le latex [40] [41] [42] [43] [44] ou encore les particules magnétiques [45] [46]. Plusieurs études tendent à montrer que la modification de la surface des particules afin de les rendre hydrophobes s'avère être un excellent moyen pour obtenir des mousses très stables. En effet, il a été récemment montré que des mousses particulièrement pérennes pouvaient être obtenues en utilisant des particules partiellement hydrophobées au lieu des tensioactifs habituels [47].

Pour répondre à ce besoin, les particules peuvent être modifiées chimiquement ou physiquement. La plupart des nanoparticules vendues dans le commerce, telles que la silice ( $\text{SiO}_2$ ), le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou le noir de carbone, ne sont pas actives en surface. Elles ne réagissent pas avec la majorité des interfaces liquides à cause de leur très grande hydrophilicité ou hydrophobicité.

Les particules hydrophobes ( $\theta > 90^\circ$ ) peuvent agir comme des agents anti-mousses [48] [49] [50]. Cette action anti-mousse est exacerbée par un démoillage accru qui cause la rupture

des films par pontage en pénétrant les deux surfaces simultanément [13] [51] [52]. La plupart des produits anti-mousses commerciaux sont souvent composés de particules hydrophobes. Leur action est fréquemment améliorée par l'ajout d'une huile non polaire grâce à un effet synergique ayant lieu entre les particules et l'huile [51]. Afin d'éviter cet effet anti-mousse, il est donc important de travailler avec des particules non totalement hydrophobes. Il a déjà été montré que le pouvoir moussant augmentait pour des particules faiblement hydrophobes [53] [54].

Des particules initialement hydrophiles sont utilisées et traitées afin d'être rendues partiellement hydrophobes [13] [55] [56].

Le **traitement de surface** homogène est typiquement utilisé pour modifier la mouillabilité des particules [57]. Par exemple, les traitements chimiques (comme le traitement de surface de la silice par le dichlorodiméthylsilane) sont régulièrement utilisés [53] [58] [54]. Les agents de silylation sont également utilisés pour modifier des silices fumées [55] [59].

La préparation de **particules Janus** permet aussi d'activer la surface des particules. Ces éléments ont la particularité d'avoir une asymétrie similaire aux molécules tensioactives. Un côté de la particule est hydrophile tandis que l'autre est hydrophobe. Elles ne sont que rarement utilisées pour stabiliser les mousses car ne sont pas destinées à être produites industriellement. Elles ont tout de même été étudiées à des interfaces air-eau dans l'optique de stabiliser des mousses [60] [61] [62].

D'un autre côté, l'hydrophobisation des surfaces se fait aussi couramment par **physiosorption *in situ*** de composés amphiphiles sur les particules, du fait d'une mise en œuvre facile. En effet, il a été démontré que la stabilisation des émulsions et des mousses était grandement améliorée par l'addition de molécules amphiphiles aux systèmes [63] [64] [65] [47] [66] [67] [68] [29].

Des molécules amphiphiles à courtes chaînes carbonées (souvent inférieure à 8 atomes de carbone) sont fréquemment utilisées. Cela permet d'avoir une très grande solubilité des molécules dans le milieu, et une concentration micellaire critique très largement supérieure à la gamme de concentration de formulation d'une mousse. Les petites molécules de charges opposées aux particules de type silice, alumine ou carbonate de calcium usuellement utilisées pour stabiliser les mousses sont les suivantes : l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide pentanoïque, l'acide heptanoïque [47] [66], n-amylamine [11], hexylamine, n-butylamine, n-propyl gallate, n-butyl gallate [69].

L'activation *in situ* de la surface des particules reste donc la méthode la plus simple et à moindre coût comparativement aux autres techniques.

### **3.1.3.3 Particules organiques**

Les particules inorganiques décrites précédemment ont une pertinence limitée vis-à-vis des applications requérant une certaine biocompatibilité ou biodégradabilité.

C'est dans cette optique là que l'utilisation des particules organiques, et plus particulièrement d'origine biologique s'est démultipliée ces dernières années.

Lam et al ont publié en 2014 une revue très pertinente récapitulant toutes les différentes utilisations de particules biologiques utilisées à des fins de stabilisation d'émulsions ou de mousses [70]. Ces dernières années, les spores [71], les bactéries [72] [73], les virus [74] [75], les protéines (protéines de soja [76] [77], l'albumine de sérum bovin [78] par exemple) ou encore les polysaccharides cristallins ou semi-cristallins (amidon, chitosan, fibre de cellulose bactérienne ...) ont été très utilisés. Il faut savoir que l'utilisation des protéines est très favorable à la stabilisation d'émulsions foisonnées.

### **3.1.4 Caractérisations physico-chimique d'un produit foisonné**

La caractérisation physico-chimique d'une mousse n'est pas chose aisée car c'est un système relativement instable, fragile et transitoire. Cependant, afin de pouvoir qualifier des mousses, il est essentiel de pouvoir décrire certains critères.

L'étude de la morphologie initiale et finale des mousses est primordiale ainsi que le suivi de l'évolution de sa structure au cours du temps ou sous l'influence de contraintes physiques thermiques ou mécaniques. Il est aussi important de pouvoir vérifier la reproductibilité des procédés de fabrication. Ces critères, parmi d'autres, permettent la caractérisation de ces systèmes.

Ils sont en général étudiés selon quatre grands critères : le taux de foisonnement, correspondant à la quantité d'air incorporé dans le système, la distribution de tailles des bulles de gaz, la texture de la mousse, associée à la rhéologie du système, ainsi que la stabilité au cours du temps [79].

### 3.1.4.1 Taux de foisonnement : quantité d'air incorporé

Il existe dans la littérature plusieurs paramètres permettant de caractériser la quantité de gaz dispersée dans le produit foisonné. Selon les applications, cette quantité d'air peut être caractérisée soit par la fraction volumique occupée par le gaz incorporé, soit par l'augmentation du volume du liquide initial.

Pour les produits foisonnés, le taux de foisonnement (aussi appelé « overrun » en anglais) est généralement caractérisé par l'expansion du volume due au gaz ramenée au volume initial de matière première. Le taux de foisonnement se calcule donc grâce à l'équation 14

$$\text{Taux de foisonnement} = \frac{d_{\text{liquide}}}{d_{\text{mousse}}} - 1 \quad (\text{Eq 14})$$

avec  $d_{\text{mousse}}$  la densité de la mousse généralement vérifiée par simple empotage manuel. Comme décrit par Schorsch, pour connaître le taux de foisonnement, un pot de volume connu est tout d'abord rempli par de la mousse puis arasé et pesé. Connaissant la masse du même volume d'eau, la densité est obtenue ( $d_{\text{mousse}} = \frac{m_{\text{mousse}}}{m_{\text{eau}}}$ ). La fraction volumique de gaz  $\varphi$  peut ainsi en être déduite

$$\varphi = 1 - \frac{d_{\text{mousse}}}{d_{\text{mixNA}}} \quad (\text{Eq 15})$$

avec  $d_{\text{mixNA}}$  la densité du mix non aéré [79].

A titre d'illustration, les quantités d'air typiquement trouvées dans certaines formulations sont exposées dans le tableau 1, extrait de [80].

Produit foisonné	TF	Produit foisonné	TF
Fromages à tartiner	0,05 – 0,2	Crème chantilly	0,7 - 2
Beurre foisonné	0,05 – 0,1	Crème glacée et sorbets	0,5 – 1,2
Mousses de fruits	0,3 – 0,4	Blanc en neige	4 - 6
Mousses de charcuterie	0,3 – 0,4	Meringue	7 - 9

**Tableau 1.** Taux de foisonnement (TF) de certains aliments foisonnés (extrait de [80]).

Cependant, la densité de la mousse dépend du volume de la mousse. Ce volume est obtenu en relevant la hauteur de la mousse obtenue dans un pot de diamètre connu. La hauteur de mousse est donc proportionnelle au taux de foisonnement, c'est pourquoi certains auteurs

choisissent de représenter leurs données en étudiant le facteur  $\frac{H}{H_{max}}$  où H représente la hauteur obtenue de l'échantillon, que l'on divise par la hauteur maximale  $H_{max}$  obtenue dans toute la gamme de mesures, afin de normaliser les valeurs. Nous choisirons cette dernière représentation lors de la partie expérimentale.

Dans le cas des mousses de Pickering, la teneur en air peut être modifiée par l'ajustement de l'**hydrophobicité**, la **concentration** et la **taille** des particules, ainsi que le **pH** et la **force ionique** du milieu, dont la contribution est détaillée ci-dessous [47] [66] [67] [53].

- *En effet, le pouvoir moussant sera plus important pour une grande **concentration** en particules, et encore meilleure si le **diamètre** de ces particules est faible dans la suspension initiale, car le temps requis pour s'adsorber à la surface des bulles sera réduit.*

Si l'on considère par exemple l'hydrophobisation de particules d'alumine (pH 4,75) par 0,134 wt% d'acide valérique, la teneur en air changera de 85% à 71% pour une gamme de concentration en alumine allant de 10 à 50 vol%. La teneur en air diminue au-dessus de 50 vol% en alumine car la viscosité de la suspension initiale devient ensuite trop importante [66].

- *Dans le cas par exemple des particules **hydrophobées in situ** par adsorption de petites molécules amphiphiles, l'augmentation de la concentration d'amphiphiles permet d'augmenter la teneur en air de manière importante. L'augmentation de la hauteur finit par atteindre un plateau, puis la teneur en air chute de manière drastique à partir d'une concentration critique. Cela est lié au fait que la viscosité de la suspension initiale augmente, ce qui empêche l'incorporation d'air.* Si l'on considère par exemple l'hydrophobisation de particules d'alumine en suspension à 35 vol% (pH 4,75) par des molécules amphiphiles d'acide propionique, la teneur en air augmentera de 0 à 85% lorsque la concentration en amphiphile passera de 30 à 125 mmol.L<sup>-1</sup>, puis la teneur en air restera à 85 % (plateau) jusqu'à 250 mmol.L<sup>-1</sup>. Au-dessus de 250 mmol.L<sup>-1</sup>, la teneur en air diminuera jusqu'à 50% en atteignant les 300 mmol.L<sup>-1</sup> d'amphiphile en solution [67].

- *Le **pH** d'une suspension influence également significativement la microstructure d'une mousse. En effet, ce paramètre permet de modifier la viscosité du système, or plus une mousse sera visqueuse, plus il sera difficile d'incorporer de l'air à l'intérieur.* Par exemple, une

mousse qui contient 35 vol% de particules d'alumine et une concentration constante de 30 mmol.L<sup>-1</sup> d'acide valérique aura une teneur en air d'environ 82% lorsque le pH de la suspension initial est compris entre 2,5 et 7. Si le pH est inférieur à 2,5 aucune mousse stable ne peut être formée. Et si le pH est supérieur à 7, la teneur en air diminue. Lorsque le pH approche de la valeur du point isoélectrique de la particule d'alumine (qui est de 9,4), alors la viscosité de la suspension initiale augmente et la teneur en air s'amointrie [66].

- *La **force ionique** dépend de la concentration en sel dans la suspension initiale. Celle-ci affecte directement les interactions entre les particules colloïdales partiellement hydrophobées, ce qui se répercute sur la microstructure des mousses. L'addition de sel dans une suspension augmente la force ionique du milieu en chargeant la surface des particules et en induisant des forces répulsives électrostatiques entre elles. Prenons l'exemple d'un échantillon concentré à 35 vol% en particules d'alumine et contenant 176 mmol.L<sup>-1</sup> d'acide propionique (pH 4,1). Lorsque la concentration de NaCl varie de 1 à 500 mmol.L<sup>-1</sup>, la viscosité de la suspension initiale évolue de 0,013 à 1,92 Pa.s (à 100s<sup>-1</sup>). Concernant la teneur en air, celle-ci reste constante à environ 80% jusqu'à ce que la concentration en sel atteigne les 100 mmol.L<sup>-1</sup> (viscosité de 0,18 Pa.s). Une addition supplémentaire de NaCl mène à une forte diminution de la teneur en air dans les mousses car la viscosité atteint 2 Pa.s (à 100s<sup>-1</sup>) [66].*

#### 3.1.4.2 Texture (rhéologie)

La **texture** des mousses est généralement étudiée grâce à des études de rhéologie sous cisaillement ou de pénétrométrie [7] [81].

Les trois principales caractéristiques permettant d'analyser la texture d'une mousse sont la texture de la phase continue, le taux de foisonnement et le diamètre des bulles.

En effet, la formation d'un réseau entre les bulles, modifiera la viscosité du système (i.e sa **rhéologie**), et donc modifiera sa texture. Selon la manière dont les bulles de gaz s'intègrent dans la microstructure de la phase continue et selon leur aptitude à former des réseaux (entre les bulles pour les mousses sèches ou dans la phase continue pour les mousses humides), les produits foisonnés auront une consistance différente.

### 3.1.4.3 Distribution de taille des bulles de gaz

La taille des bulles est caractérisée par microscopie optique couplée à un logiciel d'analyse d'images. Cela permet d'accéder au diamètre moyen et à la répartition en taille des bulles de gaz dans l'échantillon. En effet, des mousses polydisperses ou monodisperses n'auront pas les mêmes propriétés. Cela peut influencer sur leur évolution, et donc leur stabilité. Suivre l'évolution du système et la distribution des bulles au cours du temps est donc primordial [79].

Dans le cas particulier des mousses de Pickering, comme pour la teneur en air, la taille des bulles ainsi que l'indice de polydispersité (PDI) peuvent être diminués via l'augmentation de l'**hydrophobicité** ou de la **concentration** des particules. En effet, la formation de la mousse est favorisée par une petite taille de particules stabilisantes et une forte concentration en particules. De plus, la **taille** des particules, le **pH** et la **force ionique** permettent d'ajuster également le diamètre des bulles. [47] [66] [67] [53].

- **L'hydrophobisation des particules** peut par exemple être mesurée par la quantité de molécules amphiphiles adsorbées à la surface des particules solides. Une augmentation de la concentration en amphiphile permet d'obtenir une forte adsorption sur la particule, améliorant ainsi son hydrophobicité. Si l'on considère une solution contenant 35 vol% de particules d'alumine (pH 4,75) ayant des molécules amphiphiles d'acide valérique adsorbées à leur surface dans une gamme de concentration variant de 10 à 40 mmol.L<sup>-1</sup>, les résultats sont les suivants : Pour une concentration inférieure à 5 mmol.L<sup>-1</sup> en amphiphile, aucune mousse stable ne peut être formée, car les particules ne sont pas assez hydrophobes pour s'adsorber à l'interface air/eau. En revanche, lorsque la concentration en molécules amphiphiles est plus importante, les particules deviennent assez hydrophobes pour s'adsorber à la surface des bulles d'air. De plus, les mousses qui possèdent un faible diamètre de bulles révèlent une distribution de taille de gouttes plus faible [66]. Cependant, une trop grande augmentation de l'hydrophobie de surface des particules peut aboutir à une forte coagulation entre les particules dans le milieu liquide, ce qui entraverait l'attachement des particules à l'interface gaz/liquide [47].

- L'augmentation de la **concentration en particules** diminue la taille des bulles d'air.

Par exemple, pour une concentration en amphiphiles de 30 mmol.L<sup>-1</sup> et une concentration en particules variant de 10 à 50 vol% (alumine), la taille des bulles diminue de 161 à 16 µm quand la concentration en particules augmente [66].

- Lorsque la **taille des particules** stabilisantes augmente, la taille moyenne des bulles d'air contenues dans la mousse augmente. Si l'on considère un échantillon contenant des particules d'alumine, lorsque leur taille varie de 28 à 1800 nm, la taille des bulles correspondante augmente de 56 à 140 µm. De plus, la distribution de taille est légèrement plus étroite lorsque des particules de tailles plus petites sont utilisées [66].

- Le **pH et la force ionique** jouent également un rôle sur la taille des bulles. Lorsque la concentration en sel (i.e. la force ionique) augmente dans la solution, la taille des bulles diminue et la distribution de taille se resserre. De même, le pH doit se trouver dans une gamme de concentration précise pour obtenir la plus petite taille de gouttes et un faible indice de polydispersité [66].

D'autre part, augmenter la **vitesse d'agitation** lors de la phase d'aération permet d'augmenter la contrainte de cisaillement et donc de former des bulles plus petites avec des distributions de tailles plus fines.

#### 3.1.4.4 Stabilité dans le temps

Dans des cas de mousses classiques, l'étude du vieillissement des mousses (pouvoir moussant et stabilité) est étudiée par trois principales méthodes (détaillée par Salager et Choplin [6]):

- La **méthode de Ross-Miles** (Norme ASTM D1173): Une quantité de 200 mL de liquide est versée à 90cm de hauteur par rapport à un bécher contenant 50 mL de liquide. C'est une méthode statique utile pour effectuer des comparaisons quantitatives entre solutions moussantes. Cependant cette méthode présente quelques inconvénients. Elle n'est tout d'abord pas applicable lorsque les systèmes ne moussent pas spontanément. D'autre part, la mousse reste à une hauteur constante pendant une certaine période de temps avant de commencer à

s'effondrer. Pourtant, pendant ce laps de temps, la mousse subit un vieillissement souvent par drainage, sans pour autant s'effondrer et la hauteur reste donc la même qu'au départ alors qu'elle draine par le fond.

- La **méthode de Bikerman** : Une mousse est générée dans une colonne contenant une certaine quantité de solution. Cette mousse est engendrée par l'injection d'un débit constant de gaz à travers un verre fritté ou tout autre dispositif produisant des petites bulles de taille définie. La mousse s'accumule dans la colonne en augmentant son volume en même temps qu'elle vieillit. Deux effets opposés entrent donc en jeu : la mousse se forme à vitesse constante dans le bas de la colonne tandis qu'elle se casse de plus en plus vite dans le haut de la colonne. La hauteur de la mousse devient donc constante. Un équilibre dynamique est alors atteint. Cependant, dans le cas d'émulsions foisonnées par exemple (cf partie expérimentale Chapitre 7), l'injection d'air par le bas de la colonne à travers le fritté peut casser l'émulsion préalablement formée ainsi que les quelques bulles d'air déjà présentes. Les gouttes d'émulsions ne sont donc plus aptes à stabiliser les bulles d'air. La mousse ne tient pas.
- La **méthode mixte** : Cette méthode est décrite par Iglesias et al [82] et permet notamment d'étudier les mousses à courte durée de vie. Ce procédé est basé sur la méthode de Bikerman en équilibre dynamique entre la coalescence des bulles en haut de la colonne et leur formation en bas. L'injection de gaz par le bas de la colonne est ici arrêtée. La mousse ne se forme donc plus en bas de la colonne mais elle continue à s'effondrer par le haut. Cela permet à la hauteur de mousse de diminuer immédiatement. La stabilité en fonction de la variation du volume du système peut ainsi être étudiée dès que l'injection d'air est stoppée.

Cependant, lorsque les produits foisonnés ne forment des mousses que par un apport mécanique (notamment dans le cas des émulsions foisonnées alimentaires par exemple), la mise en œuvre devient alors plus délicate. Il est donc intéressant de pouvoir travailler à même le système, sans avoir à le transvaser (pour éviter de casser la mousse) ni d'utiliser un système d'injection d'air par frittage qui peut casser la mousse si elle est trop fragile par exemple.

Dernièrement quelques méthodes ont été développées afin d'améliorer l'étude des mousses au cours du temps.

Binks et al ont mis en place l'utilisation d'un appareil appelé « DistA24 » permettant l'analyse de stabilité des dispersions. L'analyseur fonctionne en prenant des images consécutives des échantillons qui sont ensuite étudiées et analysées par ordinateur. Cela permet de voir les phénomènes de déstabilisation bien plus tôt qu'à l'œil nu [83] [54].

Il est de manière générale difficile de caractériser les tailles de bulles et la fraction volumique de liquide dans les mousses à cause de leur opacité. Cependant, dans un article étudiant le vieillissement des mousses au cours du temps, Stocco et al. [84] ont mis en avant l'utilisation d'une méthode d'analyse des bulles via l'utilisation d'images obtenues par rayons X. En comparaison avec une analyse par lumière visible, les mousses sont transparentes aux rayons X. Cela laisse donc la possibilité de visualiser l'intérieur des mousses. Dans cet article, les auteurs comparent deux techniques d'analyse : la tomographie par rayons X et la diffusion multiple de la lumière. La première technique permet de mettre en avant un phénomène de déstabilisation avec l'apparition de deux populations qui évoluent au cours du temps : les petites bulles présentent initialement en grand nombre ont tendance à voir leur taille diminuer, tandis que le nombre de grandes bulles présent initialement en petite quantité augmente avec le temps. La technique de diffusion multiple de la lumière quant à elle ne permet pas d'observer de changement de taille des bulles car les écarts-types obtenus sont trop grands. Cette méthode ne donnerait que la valeur moyenne de la taille des bulles présent dans l'échantillon. En revanche, la combinaison de ces deux techniques est complémentaire, car la présence de ces grandes bulles détectée aux rayons X permet d'invalider les hypothèses émises initialement concernant le transport des photons dans le milieu continu dans la cuve permettant la diffusion multiple de la lumière.

## 3.2. Les émulsions foisonnées de Pickering

### 3.2.1 Généralités sur les émulsions foisonnées

Des études variées ont été faites ces dernières années sur les émulsions et les mousses de Pickering. Comme expliqué précédemment, les mousses sont définies comme étant une **dispersion de bulles de gaz dans une phase liquide**. Si cette **phase liquide est une émulsion**, le système est alors appelé « **émulsion foisonnée** » [17] [85] [86]. L'exemple le plus connu est typiquement la crème fouettée.

#### 3.2.1.1 Définition d'une émulsion foisonnée

Une émulsion est définie au sens strict comme une dispersion colloïdale de gouttelettes liquide dans une phase continue liquide [87]. Cette définition reste cependant très restrictive et ne recouvre pas les émulsions foisonnées. D'une part, la taille des gouttelettes est en général supérieure à celles des colloïdes ( $> 1\mu\text{m}$ ). D'autre part, les constituants du système peuvent être partiellement cristallisés (cristaux de matières grasses ou d'eau par exemple). La phase continue peut également être gélifiée. Il serait donc plus adéquate de dire que les émulsions foisonnées sont des dispersions de deux phases dont l'un des constituants peut être partiellement solidifié. Les systèmes sont donc multiphasiques. Par exemple, le système sera triphasique (G/L/L) dans le cas où l'incorporation de la phase gazeuse se fait dans une matrice liquide ou semi-solide (si la matrice est une solution : les blancs en neige par exemple, si la matrice est une émulsion : la crème glacée) et le système sera tétraphasique (S/G/L/L) si l'on tient compte de la présence d'une phase solide [8].

Les émulsions foisonnées sont donc des structures complexes dont la microstructure est amenée à évoluer sous l'effet du vieillissement ou lors des procédés de solidification.

En effet, ces systèmes présentent fréquemment une phase continue de type liquide, convertie en phase solide par congélation, cuisson ou conditionnement. La phase continue de type rigide obtenue par solidification permet d'éviter les déstabilisations [22]. C'est en cela que le choix de la phase grasse dispersée et la cristallisation sont des paramètres essentiels à ces systèmes. Traditionnellement, les crèmes fouettées sont stabilisées par un réseau rigide de globules gras partiellement coalescés [81] [88] et par la formation d'un réseau de particules qui mènent à la gélification du système [47] [89] [70] [54].

Les émulsions foisonnées sont des mousses persistantes dans le temps ayant une métastabilité de l'ordre de l'heure ou du jour (produits faits maison), ou des mois (produits commercialisés industriellement). Pour des émulsions foisonnées alimentaires, leur durée de vie est généralement plus limitée par l'altération des ingrédients (oxydation des matières grasses par exemple) que par la déstabilisation physico-chimique au cours du temps [81].

### 3.2.1.2 Stabilisation d'une émulsion foisonnée

Les émulsions foisonnées étant un cas particulier de produits foisonnés ou mousses, les phénomènes de stabilisation et de déstabilisation qui ont été décrits dans les paragraphes précédents (paragraphes 3.1.3 et 3.1.4) sont toujours valables. La principale différence, par rapport aux paragraphes précédents, réside dans le fait que la phase continue est sous forme d'émulsion. La présence de matière grasse et la particularité avec laquelle elle joue son rôle de stabilisant est détaillé ci-dessous.

La stabilité d'une émulsion foisonnée est améliorée lorsqu'il y a une faible teneur en phase dispersée, quand la taille des bulles est faible, un taux de foisonnement faible, une concentration en stabilisants élevée (particules dans le cas des Pickering, protéines dans le cas de certaines applications alimentaires par exemple) et que l'élasticité ainsi que la viscosité de la phase continue sont élevées [21]. En effet, la teneur en air doit être faible, car si l'on compare les deux phases dispersées (gazeuse et grasse), la phase gazeuse est beaucoup moins stable. D'après Salager et Choplin [6], plusieurs paramètres entrent en compte :

- C'est l'abaissement de la tension superficielle qui permet la formation de bulles, alors que dans le cas d'une émulsion, c'est la tension interfaciale qui joue un rôle. La tension interfaciale huile/eau est très inférieure à la tension de surface air/eau. Les bulles de gaz ont donc un diamètre beaucoup plus élevé que les gouttes d'huile ou globules gras de l'émulsion.
- Le rapport de viscosité suivant  $\frac{\eta_{phase\ continue}}{\eta_{phase\ dispersée}}$  et la différence entre les masses volumiques phase continue/dispersée sont plus grands dans le cas où la phase dispersée est gazeuse.
- La solubilité d'un gaz est de manière générale plus élevée dans l'eau [12]

Cependant, la stabilité peut être améliorée par l'ajout d'agents émulsifiants, moussants et stabilisants. Les globules gras ainsi que les protéines ou les polysaccharides gélifiés permettent de structurer la phase continue en piégeant les bulles d'air sur le long terme. [8]. Des tensioactifs ou des particules solides peuvent également être utilisés pour stabiliser l'interface air/liquide [21].

Une importante difficulté subsiste pourtant dans les systèmes d'émulsions foisonnées. L'incorporation de la phase gaz dans l'émulsion préalablement réalisée entraîne souvent sa déstructuration partielle au profit d'un milieu structuré incluant la phase gazeuse. L'étape de foisonnement des émulsions inclut donc un compromis entre stabilisation et déstabilisation, qui est décrit notamment par van Aken sur des applications de crèmes fouettées [86].

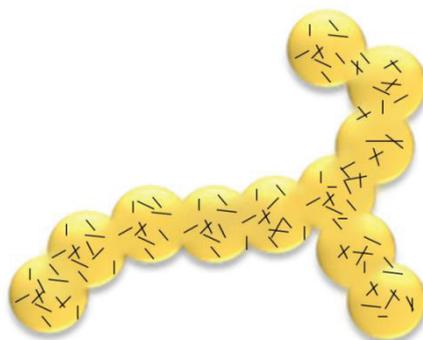
### 3.2.1.3 Rôle de la matière grasse dans la stabilisation d'émulsions foisonnées.

Les émulsions foisonnées sont principalement stabilisées via deux mécanismes différents de stabilisation ou de piégeage des bulles de gaz [8].

Deux phénomènes principaux entrent en jeu : d'une part la **stabilisation des interfaces des bulles qui** se fait grâce aux globules gras (gouttelettes d'émulsions faites avec une huile préférentiellement cristallisable). D'autre part, la **structuration de la phase continue** par la formation d'un réseau de globules gras permet également la stabilisation. Ces deux phénomènes, agissant de manière complémentaire sont explicités ci-dessous [8] [81]:

- **L'adsorption des globules gras à l'interface air/eau** : L'interaction présente entre les bulles de gaz et les globules gras permettent de structurer l'émulsion foisonnée. La phase gaz est stabilisée par la phase continue qui a alors un caractère plus visqueux et viscoélastique. Pour obtenir cette stabilisation des interfaces des bulles d'air par les globules gras, deux opérations successives et quasiment simultanées ont lieu. Dans un premier temps, une déstabilisation partielle de l'émulsion créée préalablement a lieu. Elle est aussitôt suivie de la stabilisation des bulles de gaz grâce aux gouttelettes tout juste déstabilisées qui viennent se placer à l'interface pour stabiliser la mousse sur le long terme.
- La **structuration de la phase continue** permet le piégeage des bulles d'air. L'augmentation de viscosité de la matrice par gélification par exemple permet de former des réseaux particuliers qui stabilisent le système. La **coalescence partielle**

des globules gras permet également de former des réseaux aux interfaces des bulles et dans la phase continue. La coalescence partielle se produit quand deux ou plusieurs gouttes d'huile partiellement cristallisées flocculent et forment un agrégat de forme irrégulière. C'est un état intermédiaire entre la floculation et la coalescence. Le phénomène est irréversible. Dans le cas d'une émulsion alimentaire comprenant des matières grasses pouvant cristalliser, le mécanisme est le suivant : si un cristal est proéminent à la surface du globule gras, alors il pourra percer le film présent entre deux globules voisins. Une jonction se fait entre les deux globules, et peut devenir plus large et plus solide au cours du temps [20]. Les globules flocculent donc dans un premier temps, puis fusionnent, et se figent avant la fusion complète. Chaque globule garde tout de même son individualité (Figure 25). Les bulles de gaz sont donc piégées dans un réseau tridimensionnel formé au sein de la phase continue modifiant ainsi les propriétés rhéologiques de l'émulsion [79].

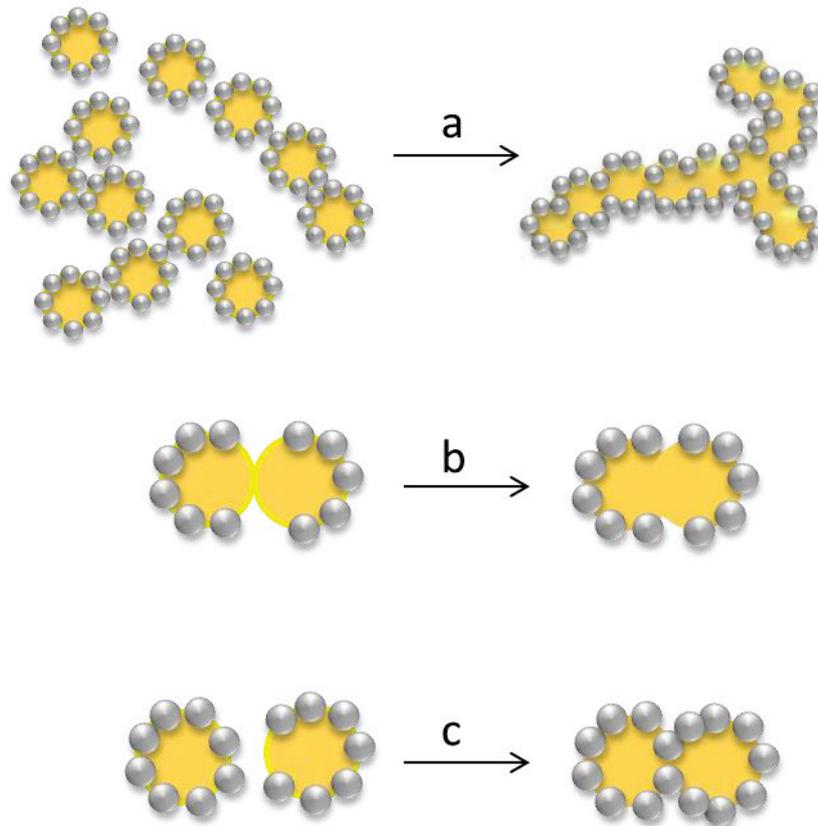


**Figure 25.** Représentation schématique de la coalescence partielle de globules gras. (Figure adaptée de [81]).

La coalescence partielle est assez fréquente pour les produits laitiers. Ce procédé tend à être très rapide, spécialement si l'émulsion est agitée. De plus, la fraction volumique de phase dispersée augmente via la présence d'agrégats irréguliers ou d'agglutinats qui sont ainsi formés par ce phénomène [20]. Les globules forment ainsi des chaînes et des grappes (*clusters*) au sein de la phase continue, permettant de piéger les bulles grâce à une viscosité plus importante. L'apparition de la coalescence partielle est favorisée par plusieurs points [90] [91] [92] [81] :

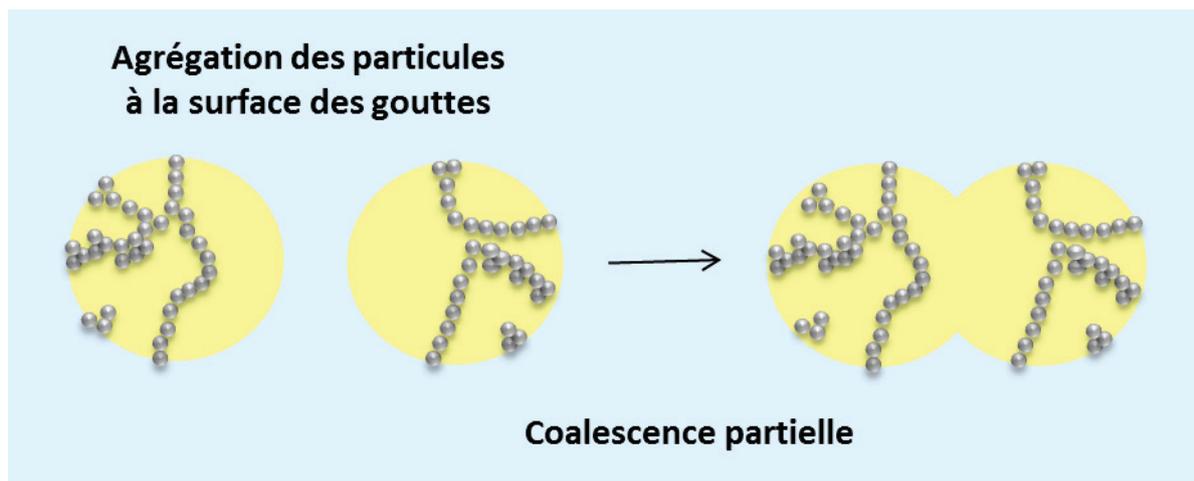
- une augmentation de la fraction volumique de la phase grasse dispersée (>30%), car cela augmente la fréquence de collision des globules gras.
- une fraction de matière grasse cristallisée comprise entre 10 et 50%
- des cristaux en forme d'aiguilles
- des globules gras de petites tailles, car l'augmentation de leur taille diminue la fréquence de collision des globules
- une agitation mécanique lors de la fabrication
- une baisse de température telle que la congélation
- l'addition d'agents émulsifiants tels que des monoglycérides
- la dispersion d'un gaz

De la même manière, il est possible d'obtenir la coalescence partielle de gouttes d'huile via les particules stabilisantes et non plus via les cristaux. Comme expliquée par Giermanska-Kahn et al. en 2005 [88], la collision de gouttes stabilisées par des particules solides peut aboutir à leur coalescence partielle lorsqu'une ou deux interfaces huile-eau sont dénudées de particules et qu'elles entrent en contact. Des ponts irréversibles formant des réseaux de particules et de gouttes peuvent être formés, menant à la gélification du système [54] [47] [89], présenté en Figure 26.



**Figure 26.** Représentation schématique de la coalescence partielle de gouttes d'huiles stabilisées par des particules. (a) cas général (b) coalescence partielle entre deux interfaces nues (c) Formation d'un pont irréversible entre une interface nue et une interface couverte (Figure adaptée de [88]).

Il a été dit par Lopez et Croguennec dans l'ouvrage de J.Legrand [8] que la coalescence partielle se produisait uniquement dans le cas d'émulsions contenant des gouttelettes partiellement cristallisées. Si les gouttelettes avaient été complètement liquides, alors il se produirait une coalescence normale. Si elles avaient été solides, il y aurait floculation plutôt que coalescence partielle car les gouttelettes ne seraient pas capables de fusionner. Cependant, d'après le brevet de Malloggi et al. déposé en 2014, issu de la thèse de S. Fouilloux, il s'avère qu'une coalescence bloquée peut exister même si le taux de couverture de la goutte est faible (Figure 27). Une agrégation des particules adsorbées sur les surfaces des gouttes serait possible pour former des agrégats bidimensionnels denses ou un réseau (type gel) sur la surface de la goutte. La goutte aurait alors un comportement solide qui expliquerait le blocage de la coalescence pour former une goutte non sphérique [93] [94].



**Figure 27.** Représentation schématique de la coalescence partielle de deux gouttes d'huile stabilisées par des particules agrégées à la surface des gouttes.

De plus, cette accumulation de particules à l'interface forme un réseau qui limite ainsi les phénomènes de floculation ou de coalescence par une stabilisation stérique [89]. Les arrangements des particules sont décrits plus en détail en partie 1.2.2.1.

Dans le cas d'une émulsion foisonnée de Pickering (définie ci-dessous), ces ponts de particules peuvent donc se trouver d'une part entre les gouttes d'émulsions, qui formeraient ainsi un réseau de gouttes d'huile permettant une meilleure stabilisation des bulles d'air, mais également entre les bulles d'air. Ce double effet permettrait d'encore mieux stabiliser le système par une gélification plus importante.

### **3.2.2 Les émulsions foisonnées de Pickering**

Une émulsion foisonnée est une dispersion de bulles de gaz dans une émulsion. De manière générale, une émulsion foisonnée est classiquement stabilisée par beaucoup d'éléments tels que des tensioactifs ou des protéines.

Plusieurs brevets ont été déposés ces dernières années pour fabriquer des émulsions foisonnées alimentaires contenant des particules stabilisantes.

Piatko et al. ont étudié ces dernières années la formation d'émulsions foisonnées comestibles. Leurs systèmes sont composés d'une matière grasse, d'un émulsifiant, d'eau et de particules stabilisantes d'argiles [95] ou de carbonate de calcium [96] par exemple. Cependant, il faut noter que même si ces émulsions foisonnées sont stabilisées par des

particules solides, la présence d'émulsifiants est notable. Les émulsifiants, tels que la lécithine, les mono- ou di-glycérides, monopalmitate de propylène glycol etc., sont utilisés dans une gamme de concentration allant de 0.001 à 5wt% pour stabiliser l'émulsion huile dans eau préalablement formée.

Cependant, à ce jour, aucune littérature n'existe au sujet d'émulsions foisonnées uniquement stabilisées par des particules.

Effectivement, ces derniers temps, plusieurs brevets ont permis de montrer qu'il était possible de stabiliser des mousses ou des émulsions uniquement par des particules [97] [98].

Il serait donc intéressant de développer des émulsions foisonnées entièrement stabilisées par effet Pickering, sans aucun autre stabilisant que des particules.

Nous appellerons donc des « émulsions foisonnées de Pickering », ces systèmes où les gouttes d'émulsions sont stabilisées par des particules et les bulles d'air stabilisées ou par les gouttes d'émulsions ou par les particules elles-mêmes.

## Références – B. Chapitre 3. Les émulsions foisonnées de Pickering

- [1] E. Pharmacopeia, «6.0» chez *Deutscher Apotheker Verlag*, Stuttgart.
- [2] A. Arzhavitina et H. Steckel, «Foams for pharmaceutical and cosmetic application» *International journal of pharmaceutics*, vol. 394, pp. 1-17, 2010.
- [3] G. M. Campbell et E. Mougeaot, «Creation and characterisation of aerated food products» *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, pp. 283-296, 1999.
- [4] G. Ryan, A. Pardit et D. P. Apatsidis, «Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications» *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2651-2670, 2006.
- [5] G. J. Davies et S. Zhen, «Review. Metallic foams: their production, properties and applications.» *Journal of material science*, vol. 18, pp. 1899-1911, 1983.
- [6] J. L. Salager et L. Choplin, «Mousses - Formation, formulation et propriétés» *Techniques de l'ingénieur*, vol. Principe de formulation, n° Formulation, p. j2200, 2008.
- [7] K. Souidi, «Effet de la configuration des agitateurs dans une colonne à faible entrefer mécaniquement agitée sur la dispersion de gaz en foisonnement : Approches expérimentale et numérique» Université Blaise Pascal - Clermont II, Clermont-Ferrand, 2012.
- [8] J. Legrand, *Emulsions alimentaires et foisonnement*, Paris: Lavoisier, 2013.
- [9] M. Safouane, «Drainage des mousses aqueuses : rôle de la rhéologie du fluide mousant» Paris XI Orsay, Paris, 2003.
- [10] D. Langevin, «Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 88, pp. 209-222, 2000.
- [11] L. R. Arriaga, W. Drenckhan, A. Salonen, J. A. Rodrigues, R. Iniguez-Palomares, E. Rio et D. Langevin, «On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants» *Soft Matter*, vol. 8, p. 11085, 2012.
- [12] E. Rio, W. Drenckman, A. Salonen et D. Langevin, «Unusually stable liquid foams» *Advances in colloid and interface science*, vol. 205, pp. 74-86, 2014.
- [13] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. Franks et G. J. Jameson, «The role of particle in stabilising foams and emulsions» *Advances in colloid and interface science*, vol. 137, pp. 57-81, 2008.
- [14] R. Ettelaie et B. Murray, «Effects of particle adsorption rates on the disproportionation process in Pickering stabilized bubbles» *The journal of chemical physics*, vol. 140, p. 204713, 2014.
- [15] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler et H. A. Stone, «Dynamics of Coarsening Foams: Accelerated and

Self-Limiting Drainage» *Physical Review Letter*, vol. 86, p. 4704, 2001.

- [16] M. B. Meinders, W. Kloek et T. van Vliet, «Effect of Surface Elasticity on Ostwald Ripening in emulsions» *Langmuir*, vol. 17, pp. 3923-3929, 2001.
- [17] I. Narchi, «Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles : interaction formulation procédé sur les propriétés du produit fini» Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2008.
- [18] E. Dickinson, *An introduction to food colloid*, Oxford: Science publications, 1992.
- [19] M. Durand, G. Martinoty et D. Langevin, «Liquid flow through aqueous foams: From the plateau border-dominated regime to the node-dominated regime» *Physical Review E*, vol. 60, p. 6307, 1999.
- [20] P. Walstra, *Physical Chemistry of foods*, Wageningen University, The Netherlands: Marcel Dekker, Inc. , NY, 2003.
- [21] R. N. Zúñiga et J. M. Aguilera, «Aerated food gels : fabrication and potential applications,» *Trends in Food Science and Technology*, vol. 19, pp. 176-187, 2008.
- [22] B. S. Murray et R. Ettelaie, «Foam stability: proteins and nanoparticles» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 9, pp. 314-320, 2004.
- [23] A. L. Fameau et A. Salonen, «Effect of particles and aggregated structures on the foam» *Comptes Rendus Physique*, vol. 15, pp. 748-750, 2014.
- [24] F. Q. Tang, Z. Xiao, J. A. Tang et L. Jiang, «The effect of SiO<sub>2</sub> particles upon stabilization of foam» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 131, n° 2, pp. 498-502, 1989.
- [25] S. Fujii, P. D. Idon, A. J. Ryan et S. P. Armes, «Aqueous particulate foams stabilized solely with polymer latex particles» *Langmuir*, vol. 22, n° 18, pp. 7512-7520, 2006.
- [26] R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov et O. D. Velev, «Foam superstabilization by polymer microrods» *Langmuir*, vol. 20, n° 24, pp. 10371-10374, 2004.
- [27] R. M. Guillermic, A. Salonen, J. Emile et A. Saint-Jalmes, «Surfactant foams doped with laponite: unusual behaviors induced by aging and confinement» *Soft Matter*, vol. 5, n° 24, pp. 4975-4982, 2009.
- [28] A. F. Meija, M. Shuai, Y. W. Chang, M. S. Mannan et Z. Cheng, «Stabilization of Pickering foams by high-aspect-ratio nano-sheets» *Soft Matter*, vol. 9, n° 4, pp. 1327-1336, 2013.
- [29] B. P. Binks, M. Kirkland et J. A. Rodrigues, «Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle-surfactant mixtures» *Soft matter*, vol. 4, pp. 2373-2382, 2008.

- [30] Y. Chevalier et M. Bolzinger, «Emulsions stabilized with solid nanoparticles : Pickering emulsions» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 439, pp. 23-34, 2013.
- [31] S. Levine et E. Sanford, «Stabilisation of emulsion droplets by fine powders» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 62, pp. 258-268, 1985.
- [32] N. P. Ashby et B. P. Binks, «Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 5640-5646, 2000.
- [33] C. Li, Q. Liu, Z. Mei, J. Wang, J. Xu et D. Sun, «Pickering emulsions stabilized by paraffin wax and Laponite clay particles» *Journal of colloid and interface science*, vol. 336, pp. 314-321, 2009.
- [34] S. A. Bon et P. J. Colver, «Pickering miniemulsion polymerization using Laponite clay as a stabilizer» *Langmuir*, vol. 23, pp. 8316-8322, 2007.
- [35] S. Abend et G. Lagaly, «Bentonites and double hydroxides as emulsifying agents» *Clay Minerals*, vol. 36, pp. 557-570, 2001.
- [36] A. U. Schlaepffer, «Water-in-oil emulsions,» *Journal of Chemical Society*, vol. 113, pp. 522-526, 1918.
- [37] W. C. Moore, «Emulsification of water and of ammonium chloride solutions by means of lamp black,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 41, pp. 940-946, 1919.
- [38] A. Gelot, W. Friesen et H. Hamza, «Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents» *Colloids and Surfaces*, vol. 12, pp. 271-303, 1984.
- [39] H. Wang et E. K. Hobbie, «Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants» *Langmuir*, vol. 19, pp. 3091-3093, 2003.
- [40] B. P. Binks et S. O. Lumsdon, «Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size» *Langmuir*, vol. 17, pp. 4540-4547, 2001.
- [41] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nilokaides, M. Marquez, A. R. Bausch et D. A. Weitz, «Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles» *Science*, vol. 298, pp. 1006-1009, 2002.
- [42] J. I. Amalvy, S. P. Armes, B. P. Binks, J. A. Rodrigues et G. F. Unali, «Use of sterically-stabilised polystyrene latex particles as a pH-responsive particulate emulsifier to prepare surfactant-free oil-in-water emulsions» *Chemical Communications*, pp. 1826-1827, 2003.
- [43] J. I. Amalvy, G. F. Unali, Y. Li, S. Granger-Bevan, S. P. Armes, B. P. Binks, J. A. Rodrigues et C. P. Whitby, «Synthesis of sterically stabilized polystyrene latex particles using cationic block copolymers and macromonomers and their application as stimulus-responsive particulate emulsifiers for oil-in-water emulsions» *Langmuir*, vol. 20, pp. 4345-4354, 2004.

- [44] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Léal-Calderon et V. Schmitt, «Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 6455-6462, 2007.
- [45] S. Melle, M. Lask et G. G. Fuller, «Pickering emulsions with controllable stability» *Langmuir*, vol. 21, pp. 2158-2162, 2005.
- [46] X. Quiao, J. Zhou, B. P. Binks, X. Gonk et K. Sun, «Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 412, pp. 20-28, 2012.
- [47] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et J. GaucklerL., «Ultrastable particle-stabilized foams» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3526-3530, 2006.
- [48] N. D. Denkov, «Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams» *Langmuir*, vol. 20, n° 22, pp. 9463-9505, 2004.
- [49] C. A. Miller, «Antifoamin in aqueous foams» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 13, n° 3, pp. 177-182, 2008.
- [50] S. I. Karakashev et M. V. Grozdanova, «Foams and antifoams» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 176, pp. 1-17, 2012.
- [51] R. Aveyard, B. P. Binks, P. D. Fletcher, T. G. Peck et C. E. Rutherford, «Aspects of aqueous foam stability in the presence of hydrocarbon oils and solid particles» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 48, pp. 93-120, 1994.
- [52] R. J. Pugh, «Foaming, foams films, antifoaming and defoaming» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 64, pp. 67-142, 1996.
- [53] E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis et B. S. Murray, «Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles» *Langmuir*, Vols. 8517-8525, n° 20, p. 20, 2004.
- [54] B. P. Binks et T. S. Horozov, «Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles» *Angewandte Chemie*, vol. 117, pp. 3788-3791, 2005.
- [55] B. Binks , «Particles as surfactants - similarities and differences» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 7, pp. 21-41, 2002b.
- [56] T. S. Horozov, «Foam and foam films stabilised by solid particles» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 13, n° 3, pp. 134-140, 2008.
- [57] Z. G. Cui, Y. Z. Cui, C. F. Cui, Z. Chen et B. P. Binks, «Aqueous foams stabilized by in situ surface activation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles via adsorption of anionic surfactant» *Langmuir*, vol. 26,

n° 15, pp. 12567-12574, 2010.

- [58] T. Kostakis, R. Ettelaie et B. S. Murray, «Effect of high salt concentrations on the stabilization of bubbles by silica particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 1273-1280, 2006.
- [59] Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie et B. S. Murray, «Outstanding stability of particle-stabilized bubbles» *Langmuir*, vol. 19, pp. 3106-3108, 2003.
- [60] K. M. Reed, «Wettability of solid particles in relation to particle-stabilised foams and emulsions» University of Hull, Hull, 2011.
- [61] B. P. Binks et P. D. Fletcher, «Particle adsorbed at the oil-water interface : a theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles» *Langmuir*, vol. 17, p. 4708, 2001.
- [62] H. Xu, R. Erhardt, V. Abetz, A. H. Muller et W. A. Goedel, «Janus micelles at the air/water interface» *Langmuir*, vol. 17, p. 6787, 2001.
- [63] A. Sadeghpour, F. Pirolt et O. Glatter, «Submicrometer-sized pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles with adsorbed oleic acid» *Langmuir*, vol. 29, pp. 6004-6012, 2013.
- [64] I. Akartuna, A. Studart, E. Tervoort, U. Gonzenbach et L. Gauckler, «Stabilization of Oil-in-Water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles» *Langmuir*, pp. 7161-7168, 2008.
- [65] Y. Yan et J. Masliyah, «Solids-stabilized oil-in-water emulsions: scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, vol. 75, pp. 123-132, 1993.
- [66] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. Gauckler, «Tailoring the microstructure of particle-stabilized wet foams» *Langmuir*, vol. 23, pp. 1025-1032, 2007.
- [67] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 1, pp. 16-22, 2007.
- [68] B. Binks et J. Rodrigues, «Influence of surfactant structure on the double inversion of emulsions in the presence of nanoparticles» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 345, pp. 195-201, 2009.
- [69] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Stabilization of foams with inorganic colloidal particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 10983-10988, 2006.
- [70] S. Lam, K. Velikov et O. D. Velev, «Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 19, pp. 490-500, 2014.

- [71] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock et C. P. Whitby, «Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions» *Langmuir*, vol. 21, pp. 8161-8167, 2005.
- [72] L. S. Dorobantu, A. K. Yeung, J. M. Foght et M. R. Gray, «Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria» *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 70, pp. 6333-6336, 2004.
- [73] P. Wongkongkatep, K. Manopwisedjaroen, P. Tiposoth, S. Archakunakorn, T. Pongtharangkul, M. Suphantharika, K. Honda, I. Hamachi et J. Wongkongkatep, «Bacteria interface Pickering emulsions stabilized by self-assembled bacterial-chitosan network» *Langmuir*, vol. 28, pp. 5729-5736, 2012.
- [74] J. T. Russel, Y. Lin, A. Böker, L. Su, P. Carl, H. Zettl, J. He, K. Sill, R. Tangirale, T. Emrick, K. Littrell, P. Thiyagarajan, D. Cookson, A. Fery, Q. Wang et T. P. Russel, «Self-assembly and cross-linking of bionanoparticles at liquid-liquid interfaces» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, p. 2420, 2005.
- [75] G. Kaur, J. He, J. Xu, S. V. Pingali, G. Jutz, A. Böker, Z. Niu, T. Li, D. Rawlinson, T. Emrick, B. Lee, P. Thiyagarajan, T. P. Russel et Q. Wang, «Interfacial assembly of turnip yellow mosaic virus nanoparticles» *Langmuir*, vol. 25, p. 5168, 2009.
- [76] F. Liu et C. H. Tang, «Soy protein nanoparticle aggregates as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, pp. 8888-8898, 2013.
- [77] V. N. Paunov, O. J. Cayre, P. F. Noble, S. D. Stoyanov, K. P. Velikov et M. Golding, «Emulsions stabilized by food colloid particles: role of particle adsorption and wettability at the liquid interface» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 312, pp. 381-389, 2007.
- [78] Z. Li, M. Xiao, J. Wang et T. Ngai, «Pure proteins scaffolds from Pickering high internal phase emulsion template» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 34, p. 169, 2013.
- [79] C. Schorsch, «Formulation des mousses laitières» *Techniques de l'ingénieur*, n° j2268, 2007.
- [80] C. Vial et G. Djelveh, «The expansion process of food foams. Opération du foisonnement» *Studii si Cercetari Stiintifice. Chimie si Inginerie Chimica, Biotehnologii, Industrie Alimentara*, vol. 11, n° 1, pp. 161-182, 2010.
- [81] M. Labbafi, «Effets combinés des paramètres de formulations et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continue d'une émulsion alimentaire» Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2006.
- [82] E. Iglesias, J. M. Andérez, A. Forgiarini et J. L. Salager, «A new method to estimate the stability of short-life foams» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 98, pp. 167-174, 1995.
- [83] T. S. Horozov et B. P. Binks, «Stability of suspensions, emulsions, and foams studied by a novel automated analyzer» *Langmuir*, vol. 20, pp. 9007-9013, 2004.

- [84] A. Stocco, F. Garcia-Morens, I. Manke, J. Banhart et D. Langevin, «Particle-stabilised foams: structure and aging» *Soft matter*, vol. 7, pp. 631-637, 2011.
- [85] E. Dickinson, «Stabilising emulsion-based colloidal structures with mixed food ingredients» *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 93, pp. 710-721, 2013.
- [86] G. A. van Aken, «Aeration of emulsions by whipping» *Colloid and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vols. 333-354, p. 190, 2001.
- [87] E. Dickinson, *Les colloïdes alimentaires*, Paris: Masson, 1996.
- [88] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt et F. Leal-Calderon, «Particle-stabilized emulsions comprised of solid droplets» *Langmuir*, vol. 21, pp. 4316-4323, 2005.
- [89] E. Dickinson, «Food emulsions and foams: Stabilization by particles» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 15, pp. 40-49, 2010.
- [90] D. J. McClements, *Food emulsions; Principles, practices, and techniques*, CRC Press LLC, 1999.
- [91] E. Dickinson, «Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions.» *Trends in Food Science & Technology*, vol. 9, pp. 347-357, 1998.
- [92] H. Goff, «Colloidal aspects of ice cream - a review» *International Dairy Journal*, vol. 7, pp. 363-373, 1997.
- [93] S. Fouilloux, «Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation.» Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.
- [94] F. Malloggi, A. Thill et S. Fouilloux, «Novel method for destabilising a Pickering emulsion». United States Brevet US 2014 0187664, 3 Jul. 2014.
- [95] M. Piatko et I. Ilyin, «Edible foamable composition comprising clay particles». United States Brevet US 20100178410 A1, 15 Jul. 2010.
- [96] M. P. Piatko, D. Falkov, I. Ilyin, P. Koblents, S. Campell, M. Toerne, B. P. Binks et S. MMashinchi, «Edible foamable compositions comprising calcium carbonate». United States Brevet US 20140170289 A1, 19 Jun. 2014.
- [97] E. P. Schokker, A. T. Poortinga, T. Jongsma, L. B. Spelmans, M. E. Wijnen et H. Koman-Boterblom, «Food foam stabilised by small, solid particles». European patent office Brevet EP 1 668 992 A1, 14 06 2006.
- [98] Y. Cai, J. Cao, M. D. Golding, W. Liu, V. N. Paunov, E. G. Pelan, S. D. Stoyanov et W. Zhou, «Aerated food product with surface-active inorganic fibers». United states patent Brevet US8,309,154 B2, 13 Nov. 2012.

- [99] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, I. Akaturna, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 3283-3289, 2007.
- [100] J. Boutonnier, «Crèmes glacées, glaces et sorbets: formulation et fabrication» *Techniques de l'ingénieur, traité Agroalimentaire*, vol. F8010, 2001.

## C. Partie expérimentale

---

# Chapitre 4 :

## Introduction expérimentale



## Chapitre 4. Introduction expérimentale

---

La partie expérimentale se divisera en trois parties :

### 4.1 Physico-chimie des interfaces d'émulsions de Pickering

Une émulsion d'huile polaire dans l'eau stabilisée par des nanoparticules de silice hydrophile non-agrégées a été utilisée comme système modèle. L'objectif de cette partie est de déterminer les **propriétés physico-chimiques des interfaces** de l'émulsion, et d'accorder une attention particulière à l'**adsorption des nanoparticules aux interfaces** huile/eau. Nous tenterons de mettre en évidence la faisabilité d'une émulsion stabilisée par des petites particules non-agrégées de taille nanométrique.

Il semble que les nanoparticules s'adsorbent de manière spécifique aux interfaces en fonction des conditions expérimentales. Quelles en sont les raisons ?

Les nanoparticules de silice s'adsorbent-elles en monocouches ou multicouches à l'interface ? La surface de la goutte d'huile est-elle totalement recouverte par des nanoparticules de silice ?

L'ensemble des questions précédentes constitue la problématique de cette première partie. Notre objectif est de proposer les conditions générales permettant l'adsorption des nanoparticules aux interfaces.

### 4.2 Formulation de nanoémulsions de Pickering

Le système précédent a permis de montrer qu'il était possible de fabriquer et de stabiliser des émulsions de Pickering de tailles micrométriques, grâce à des nanoparticules de silice individuelles.

Nous chercherons dans cette partie à réduire la taille des gouttes d'émulsions pour obtenir des gouttes de **tailles nanométriques** afin d'obtenir des nanoémulsions de Pickering, autrement appelées « **NanoPickering** ». Les questions auxquelles nous répondrons sont les suivantes : Est il possible de fabriquer des nanoémulsions de Pickering ? Comment optimiser leur procédé de fabrication et leur formulation ?

Pour ce faire, nous utiliserons d'abord un procédé à haute énergie (sonication) afin de montrer la faisabilité de telles nanoémulsions. Puis dans un second temps, nous changerons de procédé au profit d'une méthode à faible énergie (effet Ouzo).

L'objectif de cette partie sera alors tout d'abord de montrer la **faisabilité des NanoPickering**, puis d'**optimiser le procédé et la formulation** pour obtenir des nanoémulsions concentrées en huile. Les paramètres tels que l'injection de phase, le pH, la concentration en huile et en silice seront donc étudiés.

### 4.3 Emulsions foisonnées de Pickering

Afin de fabriquer d'autres types de NanoPickering, nous avons souhaité modifier le système modèle en remplaçant les silices hydrophiles par des silices hydrophobées de manière *in-situ*. Cependant, nous avons observé que le système moussait lors de l'émulsification. C'est pourquoi nous avons décidé de favoriser et renforcer la capacité de nos émulsions à mousser.

Cette partie concerne la fabrication et la stabilisation d'**émulsions foisonnées stabilisées par effet Pickering**. Nous traiterons ici deux phénomènes principaux : le **pouvoir moussant** (taux de mousse formée) ainsi que la **stabilité** de ces émulsions particulières dans le temps.

Nous montrerons dans cette partie comment se stabilisent les particules de silice aux interfaces, et quels sont les paramètres physico-chimiques qui permettent de stabiliser et de faire mousser ces émulsions foisonnées de Pickering.

## C. Partie expérimentale

---

# Chapitre 5 :

## Physico-chimie des interfaces des émulsions de Pickering



## Chapitre 5. Physico-chimie des interfaces d'émulsions de Pickering

---

### 5.1 Contexte et faits marquants

#### Contexte

La plupart des émulsions de Pickering qui ont été étudiées par le passé sont stabilisées par des microparticules solides, des nanoparticules ayant un diamètre de l'ordre de 100 nm, ou encore des agrégats de petites particules élémentaires. Il semblerait que les particules colloïdales aient besoin d'être dans un état de floculation naissant afin de pouvoir stabiliser les émulsions [1]. Cependant, l'utilisation de particules solides individuelles non-agrégées ayant un diamètre inférieur à 100 nm permettrait de fabriquer des émulsions de Pickering de taille nanométriques et d'étudier leur adsorption à l'interface des gouttes d'émulsions de manière précise. L'arrangement des particules aux interfaces a été étudié dans la littérature dans le cas de mono-ou multi-couches denses [2] [3] [4], mais aussi dans le cas d'interfaces partiellement recouvertes par des particules [5] [6] [7] [8] [9] [10]. Il serait donc intéressant de comprendre sous quelle forme des nanoparticules individuelles non-agrégées s'organisent à une interface huile-eau.

Les questions abordées sont les suivantes : *Est-il possible de fabriquer une émulsion de Pickering stabilisée à l'aide de nanoparticules individuelles non-agrégées ? Quels sont les mécanismes physico-chimiques se produisant à l'interface lors de l'adsorption des nanoparticules ?*

#### Objectif

L'objectif de cette partie est de déterminer les **propriétés physico-chimiques des interfaces** de l'émulsion, et d'accorder une attention particulière à l'**adsorption des nanoparticules aux interfaces** huile/eau.

Nous mettrons en évidence la faisabilité d'émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules solides non-agrégées et étudierons la physico-chimie de leur adsorption aux

interfaces des gouttes d'huile grâce à des études de stabilité, de diamètres de gouttes, d'isothermes d'adsorption et des observations en Cryo-MEB des couches adsorbées.

### Choix d'un système modèle

Nous utiliserons un système modèle composé de nanoparticules de silice d'environ 30 nm de diamètre. Afin d'éviter l'agrégation des particules, nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules de silice nue (i.e. hydrophile) en suspension dans l'eau (Ludox<sup>®</sup> AS40 : silice nanométrique à 40wt% de silice en suspension dans l'eau). Il est donc nécessaire de choisir une huile respectant les conditions de mouillage partiel requises pour stabiliser une émulsion par effet Pickering. Il faut donc utiliser une huile polaire telle que l'Adipate Diisopropyle [11].

### Observations préliminaires

Afin d'assurer une meilleure stabilité des émulsions dans le temps, une modification du pH a été effectuée. Cette modification n'entraîne cependant aucunement l'agrégation des particules de silice dans la gamme de concentration utilisée lors des expériences.

Les émulsions de Pickering obtenues sont stables sur le long terme, même si l'interface n'est pas totalement couverte. Nous avons cependant pu remarquer qu'un excès de silice était toujours présent dans la phase continue des échantillons, quelque soit la concentration de silice initialement introduite. Cet excès de silice dans la phase continue nous a permis de développer une **méthode analytique quantitative précise** afin de déterminer la quantité de silice adsorbée à l'interface des gouttes d'huile. Pour cela, nous avons mis en place une technique d'analyse par ICP-OES<sup>8</sup> (Spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif). Connaissant la concentration de silice initialement introduite, et en déterminant la quantité de silice en excès par cette méthode, il est alors possible de déduire la concentration de silice adsorbée à l'interface des gouttes d'huile.

---

<sup>8</sup> **Technique analytique ICP-OES** : Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire (de la silice dans notre cas) des échantillons. Elle est basée sur une analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. L'appareil permet d'exciter la matière et de mesurer le rayonnement que celle-ci émet.

Le liquide est injecté dans un nébuliseur, ce qui permet d'en obtenir des fines gouttes. Le passage dans le plasma (généralement formé par ionisation d'atomes d'argon) permet de dissocier les particules solides. Des fragments de matière sont donc obtenus. Ces fragments émettent de la lumière qui passe alors dans un réseau afin d'obtenir un spectre d'émission.

Nous avons ainsi pu observer la formation de mono- ou multi-couches de silice aux interfaces en fonction de la concentration de silice incorporée dans le système et corrélérer ces résultats avec des photos de microscopie.

### **Partie expérimentale**

Chaque expérience a été réalisée via des échantillons en triple exemplaires.

Les tenants et les aboutissants de ce chapitre sont présentés sous forme d'article.

### **« Faits marquants »<sup>9</sup>**

- ✓ A **haut ratio huile/silice**, le diamètre des gouttes d'émulsion dépend des paramètres de **formulation**, et plus particulièrement de ce ratio huile/silice. De plus, des **monocouches** de nanoparticules peuvent s'adsorber aux interfaces, avec un taux de couverture maximal de 54% à la surface des gouttes d'huile.
- ✓ Tandis qu'à **bas ratio huile/silice**, le diamètre des gouttes dépend du **procédé** de fabrication de l'émulsion. Des **multicouches** de nanoparticules s'adsorbent aux interfaces.

---

<sup>9</sup> De plus amples détails sont apportés dans la partie D. Discussion, conclusions et perspectives.

## Références – C. Chapitre 5. Physico-chimie des interfaces d'émulsions de Pickering

- [1] Tambe D.E. et Sharma M.M., «The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability,» *Advances in colloid and interface science*, vol. 52, pp. 1-63, 1994.
- [2] S. Simovic et C. Prestidge, «Adsorption of hydrophobic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface,» *Langmuir*, vol. 19, pp. 8364-8370, 2003.
- [3] S. Simovic et C. Prestidge, «Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface,» *Langmuir*, n° 119, pp. 3785-3792, 2003.
- [4] S. Simovic et C. Prestidge, «Nanoparticles of varying hydrophobicity at the emulsion droplet-water interface : adsorption and coalescence stability,» *Langmuir*, vol. 20, pp. 8357-8365, 2004.
- [5] B. Midmore, «Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion,» vol. 132, pp. 257-265, 1998.
- [6] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock et C. P. Whitby, «Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions,» *Langmuir*, vol. 21, n° 118, pp. 8161-8167, 2005.
- [7] L. Benyahia, B. T. Nguyen, E. Martwong, G. Balakrishnan, T. Nicolai et D. Durand, «Nouvelles émulsions eau/eau stabilisées par effet Pickering,» chez *Conférence Club émulsion 2014*, Argenteuil, France, 2014.
- [8] M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine et V. Schmitt, «Soft microgels as Pickering emulsions stabilisers: role of particle deformability,» *Soft matter*, vol. 7, p. 7689, 2011.
- [9] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Léal-Calderon et V. Schmitt, «Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 6455-6462, 2007.
- [10] E. Vignati, R. Piazza et T. P. Lockhart, «Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion,» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6650-6656, 2003.
- [11] J. Frelichowska, M. Bolzinger and Y. Chevalier, «Pickering emulsions with bare silica» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 343, pp. 70-74, 2009.

## 5.2 Partie expérimentale

Article 1 - Pickering emulsions stabilized by non-aggregated nanoparticles of bare silice. Adsorption of nanoparticles: multilayers or monolayers at the oil/water interface.

**Pickering emulsions stabilized by non-aggregated nanoparticles of bare silica.  
Adsorption of nanoparticles: multilayers or monolayers at the o/w interface ?**

Laure Ridel<sup>a,\*</sup>, Marie-Alexandrine Bolzinger<sup>a</sup>, Nicole Gilon-Delepine<sup>b</sup>,  
Pierre-Yves Dugas<sup>c</sup>, Yves Chevalier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *University of Lyon, Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, University of Lyon 1, CNRS UMR 5007, Villeurbanne, France.*

<sup>b</sup> *University of Lyon, Institut des Sciences Analytiques, University of Lyon 1, CNRS UMR 5280, Villeurbanne, France.*

<sup>c</sup> *University of Lyon, Chimie Catalyse Polymères et Procédés, University of Lyon 1, CNRS UMR 5265, École Supérieure de Chimie Physique Électronique CPE Lyon, Villeurbanne, France.*

\* Correspondence to: Laure Ridel, LAGEP, Université Lyon 1, 43 bd 11 Novembre, 69622 Villeurbanne, France. ridel@lagep.univ-lyon1.fr

**Abstract:**

O/W Pickering emulsions of diisopropyl adipate oil were stabilized by colloidal nanoparticles of Ludox AS40 consisting of non-aggregated particles of bare silica (hydrophilic). Emulsions were made by a rotor-stator emulsification method. The emulsions can be formulated on the range of 0.2 to 30% silica (based on the water phase) at 50vol% of the diisopropyl adipate oil, or for an oil content going from 20 to 70vol% at 5 wt% of silica based on the water phase. The pH of the emulsion was lead to 3 after emulsification to stabilize the emulsion on the long-range.

The combination of stability assessment, adsorption isotherms, and Cryo-SEM observations of the adsorbed layers and droplet size measurements at various oil and silica content allowed reaching definite overview on the influence of the formulation on the adsorption of the nanoparticles at the oil/water droplets interface. Two behaviors were observed: At low oil/silica mass ratio, the oil/water interface was covered by a monolayer of non-aggregated silica particles. Stable emulsions were stabilized by a monolayer of silica particles at 54% coverage of the oil droplets surface. Adsorption as multilayers was reached at higher oil/silica mass ratio.

**Keywords:** Pickering emulsions, colloidal silica, hydrophophilic silica, Ludox AS-40, Diisopropyl adipate, adsorption, multilayer, monolayer, ICP-OES

## 1. Introduction

Pickering emulsions are emulsions stabilised by solid particles in opposition to emulsifiers-stabilised emulsions. [1] [2] [3]. They are named after W. Ramsden and S.U. Pickering described the phenomenon of adsorbing particles at the oil-water interface. [4] [5]. This report aims to highlight the interest of using non-aggregated bare silica nanoparticles to stabilize oil-in-water emulsion, and show the behavior of the particles at the droplet interface. Particles made a rigid barrier against coalescence, coming to an important stability. An irreversible adsorption of the particles at the oil-water interface leads to a better stability than “classical” emulsion stabilized with emulsifiers, for the reason that the surfactant molecules are in dynamic equilibrium between the bulk phases and the oil-water interface [6]. Aveyard et al. and Binks ascribed the stability to the large free energy of adsorption for partially wetted particles [1] [3]. Undeniably, the partial wetting of the particles is required in order to anchor the particles to the interface. O/W or W/O emulsions can be obtained, depending on the wetting conditions: the first one will be achieved when contact angle in water is slightly lower than 90°, and conversely for the latter.

The stabilization of Pickering emulsions comes from a strong adsorption of solid particles at the oil-water interface that builds a rigid barrier against coalescence. Either particles having a diameter above 100 nm diameter, or aggregates of nanoparticles are usually selected for the stabilization of Pickering emulsions because the adsorption energy of solid particles coming from partial wetting by water and oil,  $\Delta_{\text{ads}}F = -\pi R^2 \gamma_{\text{ow}} (1 \pm \cos \theta)^2$ , is several kT, which means that full adsorption of solid particles takes place [7] [1] [8].

Furthermore, solid particles have the capacity to stabilise both polar and non-polar oils by playing on their hydrophilicity or hydrophobicity. Silica particles are most of the time modified to render the surface more hydrophobic with the help of adsorption or grafting of non-polar organic groups at the silica’s surfaces [9] [10] [6] [11] for instance. Studies have been done on particles hydrophobicity [12] [13] showing that an addition of an electrolyte, a co-stabilizer [14] [9] [11] or a modification of pH promotes the adsorption of the silica at the oil water interface while stabilizing the emulsion. Given a system of oil, water and particles, Binks & Whitby show that to improve the stability of emulsions, it was required to optimise the flocculation of the particles, achieved by modifying the chemistry of the particle surfaces; changing the nature of the aqueous phase or the oil phase. They prove that lowering the pH of silica dispersions improve the stability of emulsions. As an example, heptane-in water emulsion composed of 20vol% oil and stabilized with approximately 100nm silica particles, at pH 4 is very weakly unstable, only a little bit of oil is released after emulsification. The use of smaller particles shows a lack of stability. Indeed, the adsorption energy of particles at an oil-water interface depends on the square of the radius of the particle. The particle should be adsorbing in a weaker way at the interface than the bigger particles. In order to reduce the surface charge and improve the hydrophobicity of the particles, specific multivalent ions, such as calcium ions, are adsorbed at the particle surface. At high pH and salt concentrations, attractive van der Waals forces between the silica particles dominate the electrostatic repulsion, contrary to low pH. The authors demonstrate the rapid phase separation of o/w emulsions with a non-polar oil phase and alkaline dispersions of hydrophilic silica

nanoparticles. They also display the improvement of the stability by increasing the oil phase polarity, controlling the pH of the concentrated silica dispersion with acidic solutions, and adding inorganic electrolyte, such as calcium ions, to the dispersions after dilution and pH adjustment. Considering a polar oil phase (Isopropyl Myristate), an o/w emulsion was prepared in presence of an aqueous phase of hydrophilic silica nanoparticles at alkaline pH. Without pH adjustment, emulsions sustain damage of phase separation after only few days. However, at pH 3, o/w emulsions are stable to coalescence for several months, after a release of 30% of the oil phase as bulk oil. [15].

Consequently, a total stabilization of emulsions (no release of oil) with hydrophilic bare silica should be interesting since it was shown than before Frelichowska in 2009, any successful emulsion stabilized by entirely hydrophilic silica particles has never been reported. Most oils do not wet bare hydrophilic silica. However partial wetting conditions are fulfilled with particular polar oils that could be dispersed as Pickering emulsions stabilized by hydrophilic fumed silica nanoparticles [16].

The amount of stabilizing particles should control the size of the oil droplets of the emulsion as the emulsifier which stabilized classical emulsions. A huge amount of silica will permit to stabilize little oil droplets, as explained Arditty with the limited coalescence phenomenon. A linear dependence exists between the oil droplet diameter and the silica

content  $D = \frac{6}{\rho_{oil} a_{SiO_2}} \frac{M(oil)}{M(SiO_2)}$  for full adsorption of solid particles [8]. In this way, two factors seem to play a role in the stabilization of the interface [ [17] and references therein]. Firstly, the amounts of silica solid particles and oil have an importance regarding the oil droplet diameter. Some adsorption isotherms of the particles at the oil/water interface are described in the literature, showing a balance between the hydrophobic and electrostatic forces controlling the adsorption of silica nanoparticles, as well as non-adsorbed excess of particles. [18] [19] [20]. Moreover, the amount of silica is not the only factor to obtain fine emulsions. Indeed, a huge quantity of silica is not sufficient to obtain fine emulsion. The emulsification process needs to be powerful enough to create tiny oil droplets.

Previously, various studies were made on aggregated silica, showing that effective stabilization of emulsions were achieved by a weak flocculation of particles [21] [22](and references therein). The purpose of the present work is to find the fulfilled conditions (such as the oil/silica ratio) in order to obtain mono- or multi-layers at the o/w interface.

Non-aggregated silica about 30 nanometers (unlike Frelichowska using 100nm aggregates of bare silica for instance [16]) are used in order to develop a better observation of the adsorption of the particles at the o/w interface. An investigation of the adsorption of individual silica nanoparticles of the Ludox™ series (individual nanoparticles of approximately 30nm diameter in suspension in water) at the surface of oil droplets of o/w emulsions is done. Adsorption isotherms of silica particles at the oil-water interface are measured by ICP-OES titration of residual silica. Several experiments based on optical microscopy, light scattering, CryoSEM and adsorption isotherms show the arrangement of the silica particles at the oil-water interface.

## 2. Experimental section

### 2.1. *Materials*

Ludox<sup>®</sup> AS40 colloidal silica (Sigma-Aldrich) was used as stabilizing nanoparticles. The non-aggregated silica nanoparticles are supplied as their concentrated suspension in water, and they are used as such. No chemical modification of their surface and no drying were applied so as to guarantee that the silica nanoparticles remained non-aggregated. Ludox<sup>®</sup> AS40 is an aqueous dispersion of spherical silica nanoparticles prepared by means of a precipitation process. According to the information from the supplier, it contains 40 wt% of silica as dispersion in water; the particle size is approximately 30 nm; the specific area of the silica is 135 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; the density of the aqueous dispersion is 1.295 g.cm<sup>-3</sup> at 25°C, and the pH of the concentrated dispersion is 9.1. Diisopropyl adipate (DIPA, CAS# 6938-94-9) was purchased from Stéarinerie Dubois (DUB DIPA, Boulogne Billancourt, France). It was checked that DIPA was pure by checking that its interfacial tension with water was close to the reference value of 13.0 mN.m<sup>-1</sup> at 25°C. The presence of the surfactant-like hydrolysis product monoisopropyl ester of adipic acid would have lowered the interfacial tension. The density of the diisopropyl adipate is 0.982 g.mL<sup>-1</sup>. Deionized water of resistivity above 18 MΩ.cm was used in all experiments. HCl 1 M was used to adjust the pH.

### 2.2. *Methods*

*Emulsification:* Emulsions were prepared by emulsification of oil in the aqueous silica suspension using a rotor-stator device Ultra-Turrax T25 (IKA, Germany) equipped with a S25N-10G shaft rotating at 24,000 rpm during 2 minutes in a cylindrical vial of diameter 2.5 cm. The total volume of each sample was 20 mL. Two types of experiments were performed. Firstly, a variation of the silica concentration at a constant volume fraction of oil was made: 50 vol% of oil was emulsified in an aqueous suspension of silica of various concentrations ranging from 0.2 wt% to 30 wt% of silica (based on the water phase). In a second series of experiments, the same experimental conditions as for the first series of experiments were applied using 5 wt% of silica based on the water phase, and varying the oil content from 20 to 70 vol%. The pH of the samples was adjusted to 3 with HCl 1 M, either after emulsification or before emulsification.

*Small-angle light scattering:* The diameter of oil droplets was measured by means of small-angle light scattering using a granulometer Coulter<sup>®</sup> LS 13320 (Beckman Coulter). The emulsion was diluted inside the instrument in such a way that the obscuration reached 10%. The size distribution was calculated from the Mie theory according an optical model made of homogeneous spheres. The real parts of the refractive indices used in the optical model were 1.33 for water and 1.434 for the dispersed phase; the imaginary part of the refractive index of the dispersed phase was zero. Note that the refractive index of the diisopropyl adipate oil was taken for the full dispersed phase, whereas it also contained adsorbed silica of refractive index 1.46 [17]. The validity of such approximation has been checked in case of Pickering emulsions by Schelero et al. who showed that the scattering pattern was independent of the

size of solid particles when the thickness of the stabilizing layer was only few nanometers [23].

*Optical microscopy:* Transmission optical microscopy pictures of emulsion preparations between a glass slide and a coverslip were taken using a LEICA DMLM microscope equipped with a camera. Image processing using the Image J software was performed to determine the droplet size distributions from the pictures.

*Dynamic light scattering:* Measurements of the hydrodynamic diameter of the silica nanoparticles by means of DLS were carried out using a Malvern<sup>®</sup> Zetasizer Nano ZS instrument regulated at 25°C. The wavelength was 633 nm and the scattering angle was 173°. The silica dispersions in glass containers of 1×1 cm<sup>2</sup> square section were diluted with water till the count rate reached 200 kHz. The concentration was low enough ( $\sim 10^{-4}$  -  $10^{-3}$ ) for the conversion of the autocorrelation function into self-diffusion coefficient of the nanoparticles was accurate. The z-average particle diameter was calculated from the method of cumulants and the Stokes-Einstein relationship using  $\eta = 0.887$  mPa.s as the viscosity of water at 25°C.

*Electrophoretic measurements of the  $\zeta$ -potential:* The electrophoretic mobility was measured using a Malvern<sup>®</sup> Zetasizer Nano ZS instrument. The samples were contained in a square glass cuvette equipped with two electrodes (Universal Dip Cell ZEN1002 from Malvern). The electrophoretic mobility  $u_E$  was converted into zeta potential  $\zeta$  using the Henry equation

$$u_E = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (\text{Eq. 1})$$

For emulsion droplets of large size, the Henry factor  $f(\kappa a) = 3/2$  according to the approximation of Smoluchowski valid for  $\kappa a > 1$ . For Ludox<sup>®</sup> AS40 particles,  $f(\kappa a) = 1.1$  was calculated by the equation of Ohshima [24] using the values of the Debye length  $\kappa^{-1}$ . Measurements were performed in triplicate; the mean and the standard error of the mean were calculated.

*Electron Microscopy:* Transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and Cryo-SEM observations were made at the “Centre Technologique des Microstructures” technical facility of the University of Lyon (Villeurbanne, France, <http://microscopies.univ-lyon1.fr/>). TEM pictures were taken with a Philips CM120 microscope operating at 80 kV acceleration. A dilute aqueous suspension ( $\sim 1\%$ ) was spread on Formvar/carbon grids and dried before observation. SEM images of secondary electrons were obtained using a Hitachi S800 microscope working under 15 kV acceleration voltage. A dilute drop of the suspensions was dried on SEM aluminum stubs and sputter-coated with a thin gold/palladium layer using a cathodic pulverizer, Hummer II Technics (6 V, 10 mA). Cryo-SEM observations were done on a FEI<sup>™</sup> Quanta 250 FEG SEM microscope using the cryo-transfer system from Gatan (ALTO 2500 consisting in a cryo-preparation chamber, a vacuum transfer device and a slush chamber) cooled at 77 K with liquid nitrogen, in order to image the organization of the silica particles at the oil-water interface. A droplet of suspension was frozen in slush nitrogen, then transferred to the preparation chamber where the frozen droplet was fractured and coated with platinum during 60 s at 9 mA, giving a metal deposit of 2.4 nm expected thickness.

*Adsorption isotherm:* The adsorption isotherms of silica to emulsion droplets were measured by the depletion method. The emulsions were stored at rest till full creaming under natural gravity and the bottom aqueous phase was collected with a syringe. The concentration of residual silica in the aqueous phase was determined by silicon analysis using inductively coupled plasma coupled to optical emission detection (ICP-OES). The instrument was a JY138ultrace (from Horiba Jobin Yvon) modified for axial viewing. The emission signals were collected at the three following silicon wavelengths: 252.851 nm, 255.61 nm and 288.158 nm. The sample was diluted, depending on the concentration of silica, so as to match the operating range of the instrument and the calibration range. The plasma conditions were: incident power 1.1 kW; nebulizer flow rate 0.7 L.min<sup>-1</sup>; solution output: 1 mL.min<sup>-1</sup>; integration time: 3 s for each line. The calibration was done using a matrix matching procedure, an aqueous suspensions of the same Ludox<sup>®</sup> AS40 silica particles diluted from the batch of the supplier was employed therefore.

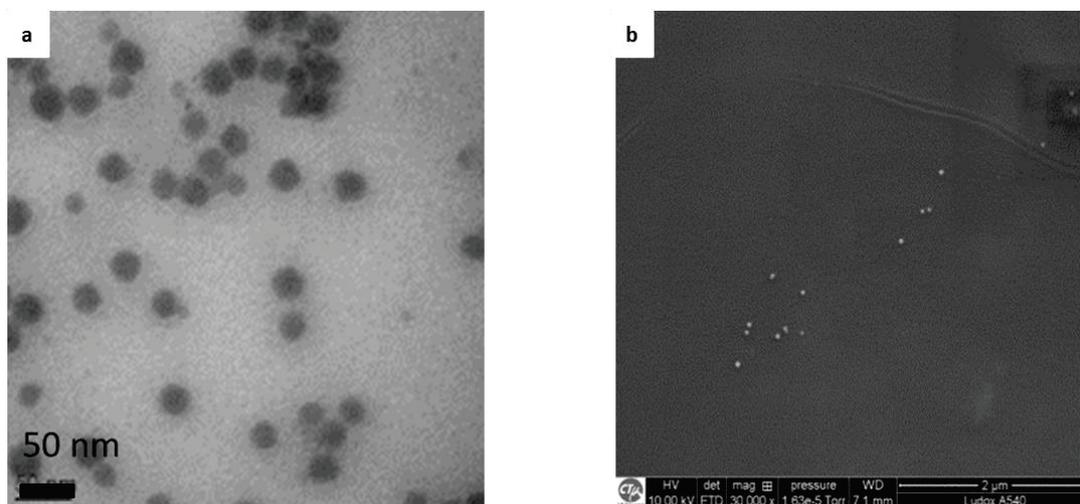
### **3. Results and discussion**

The purpose is to produce and stabilize oil-in-water emulsions in order to observe the way of adsorption of nanoparticles at an oil/water interface. Firstly, the focus will be done on the emulsification experiments. All the emulsions can be fabricated, but we want them all stable. For some samples, a pH adjustment after emulsification is required. What does occur on silica when a decrease of pH is accomplished? Does silica form aggregates? We will answer to these questions in a second part. A study of the oil droplet diameter is made, in order to perceive the relevance of the emulsion formulation. The spotlight will be turned on the relation between the oil droplet diameters and the oil/silica mass ratio for all the range of silica content, considering in a first time the total amount of silica introduce in the sample; then considering only the adsorbed silica at the oil-water interface. For the latter consideration, it is needed to specifically quantify the adsorbed quantity of silica at the interface. Some isotherms adsorptions will be done thanks to an ICP-OES titration of the residual silica.

#### *3.1. Preparation of o/w Pickering emulsions stabilized by hydrophilic silica nanoparticles*

Ludox<sup>®</sup> AS40 is a concentrated (40 wt%) aqueous suspension of non-aggregated precipitated silica nanoparticles. This stable suspension supplied in basic medium was used as a mother solution for the preparation of all samples by means of dilution or mixing with oil. It has never been dried since redispersion into a suspension of the original non-aggregated nanoparticles after drying is not warranted. The hydrodynamic diameter of Ludox<sup>®</sup> AS40 particles measured by dynamic light scattering was 30 nm; the polydispersity index given by the cumulants method was  $PDI = 0.3$ . Electron microscopy (SEM and TEM) pictures of Ludox<sup>®</sup> AS40 showed a nice collection of non-aggregated spherical particles (Figure 1). The aqueous suspensions have been dried for performing their observations by SEM and TEM.

Drying might cause the aggregation of solid particles, which is a well-known bias in electron microscopy. Since the present picture of the dry samples did not show aggregated particles, this definitely showed that the silica particles were also non-aggregated in the aqueous suspension. The mean diameter of silica particles as inferred from the image analysis of 30 particles on the TEM pictures was  $25 \pm 4$  nm significantly smaller than that measured by DLS.



**Figure 1.** TEM image (a) and SEM image (b) of non-aggregated Ludox® AS40 silica nanoparticles

The dispersion of oil (diisopropyl adipate) in the aqueous suspension of silica was performed with an UltraTurrax rotor-stator shearing device. Two types of experiments were conducted.

Reversible creaming appeared after few days. A gentle hand shaking allowed coming back to the initial homogeneously dispersed state. Those emulsions are not fully stable at coalescence; a pH adjustment is required to stabilize the emulsions. The total amount of each sample was 20mL.

In this study, an emulsion will be considered as “stable” when the oil droplet diameter is constant over time and “succesfull” when the full oil could be dispersed as droplets.

*Experiment 1:* Variation of silica concentration between 0.2wt% and 30wt% under a constant oil volume fraction of 50vol%, Figure2.



**Figure 2.** Variation of the silica wt% at oil% constant : 50vol%

The o/w emulsions for increasing amounts of silica from 0.2 to 30wt% (based on the water phase) are successful for all the concentrations.

*Experiment 2:* Variation of oil content between 10vol% and 70vol% under constant silica concentration of 5wt% in the water phase, Figure3.



**Figure 3.** Variation of the oil vol% at silica% constant : 5wtl%

The o/w emulsions for increasing amounts of oil from 10 to 70 vol% are successful up to 60 vol% oil. The emulsification failed for content higher than 60 vol% oil.

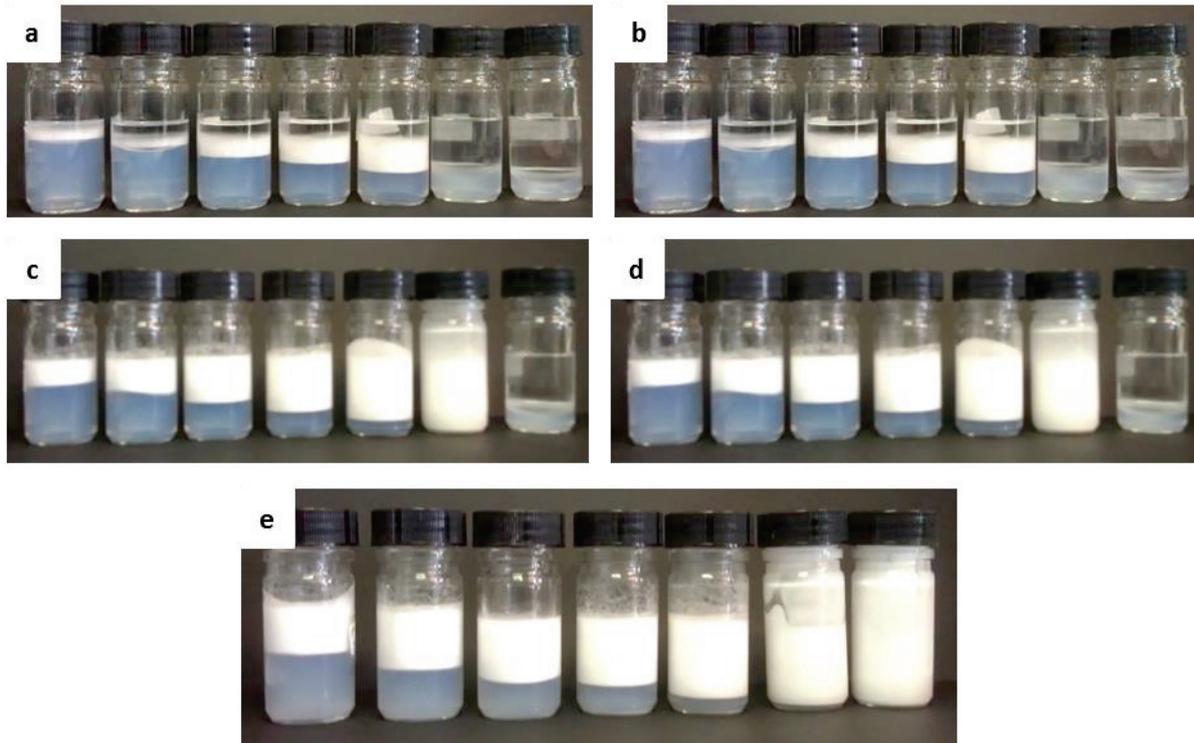
The emulsification step is successful for all the experiments, but there is a need to stabilize certain samples.

### 3.2. pH Adjustment

An investigation at different pH was made in order to know which pH was required to stabilize the emulsions.

Unlike Binks [15], the pH is adjust after emulsification, and not in the colloidal silica suspension.

Seven emulsions at 5wt% silica based on the water phase and a volume of oil going from 20 to 80 vol% was made at pH 3, 5, 6, 7 and 9. A release of oil is noticed at pH 6, 7 and 9; Figure 4.



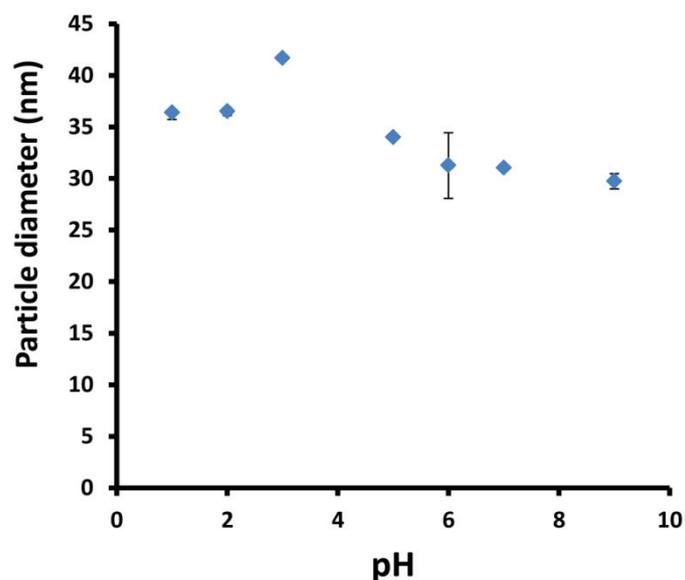
**Figure 4.** Image of samples of o/w emulsion at 5wt% silica based on water phase at different oil percentage. Left to the right : 20vol% oil , 30%, 40%, 50% 60%, 70%, 80% at different pH (a) pH 9 (b) pH7 (c) pH 6 (d) pH5 (e) pH 3. Pictures take after 14 days.

Pickering emulsions are stable below pH 6. All the experiments will be done at pH 3 for the rest of the study.

pH, i.e. electric charge of silica particles, has a strong influence on the stability of these types of emulsions. Tambe et al. or Binks et al. have made various studies on aggregates silica, showing that effective stabilizations of emulsions were achieved by a weak flocculation of particles [21] [15]. Moreover, a technical literature explains that the relative stability of the Ludox® series increased with the growing particle size while other variables remain constant. As the pH is decreased the silica sols become more stable. The colloidal silica sols are stabilized against gelation. The addition of ammonia hydroxide on the silica surface permits to have a negative charge and so, to stabilize the samples against gelation. The hydroxyl ions react with silanol groups of the silica surface and render the surface negatively charged. The particles repel each other, which prevent the gelation or the aggregation. At pH 3, hydroxyl ions disappear. The particles become uncharged and interparticle bonding are reduced. That is why the Ludox sols are more stable [25].

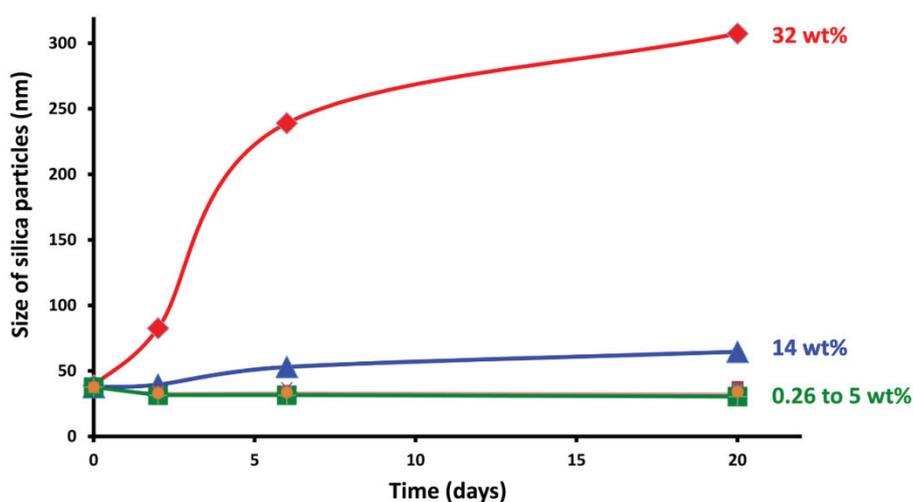
Several open questions can be exposed: What does occur on the silica when a decrease of the pH of the emulsion is accomplished? Does silica form aggregates?

For the sake of answering those questions, experiments were realized with the bottom liquid of the emulsions made at different pH, and then studied by dynamic light scattering. Triplicates were studied for each sample. The residual silica which is present in the bottom liquid is non-aggregated (Figure 5).



**Figure 5.** Hydrodynamic diameter of the silica particles present in the bottom liquid layer of the creamed emulsions as a function of pH. Composition of emulsions: 5 wt% silica in water and 50 vol% oil. The analysis of the bottom liquid of the emulsions indicates that the silica are on their individual form (approximately 30nm), i.e. non-aggregated,

Besides, the important dilution of the silica particles in the bottom liquid allows the non gelification of the sample. Thanks to the ICP-OES titration, the residual concentration of the silica is known to be located between 0 and approximately 10wt% of silica (Figure 6). After 20 days, going from 0 to 10wt% of silica, there is no aggregation of the silica at pH 3. The silica particles aggregation is really slow. We can assume that decreasing the pH after emulsification has no effect on a possible silica aggregation.

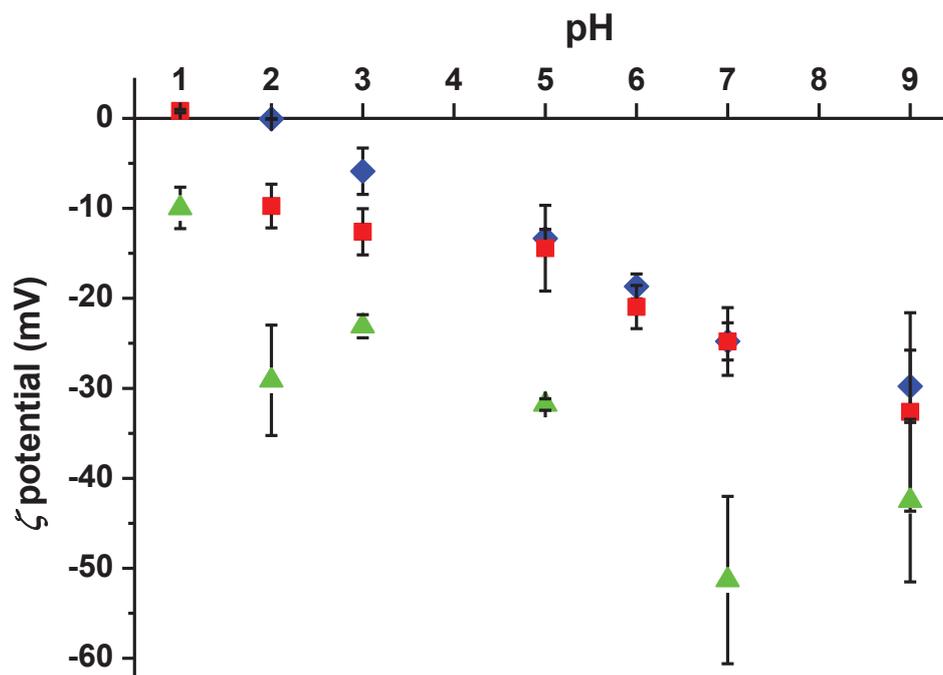


**Figure 6.** Aggregation of silica as a function of time at pH 3 for different concentrations of Ludox® AS40 silica as monitored by dynamic light scattering.

When the emulsions are made in basic media, they are not fully stable. So, the pH is decreased in order to improve the stability of the samples. The following question is coming: Why o/w Pickering emulsions are stabilized as soon as the pH is reduced?

Figure 7 illustrates the fact that hydrophilic silica has always a negative surface charge whatever the pH is.

At alkaline pHs, a negative charge at the surface of the bare silica approves a predominance of O<sup>-</sup> groups. Negative charge is still there even after decreasing the pH lower than the isoelectric point [26] [27]. Two pH effects are observed.



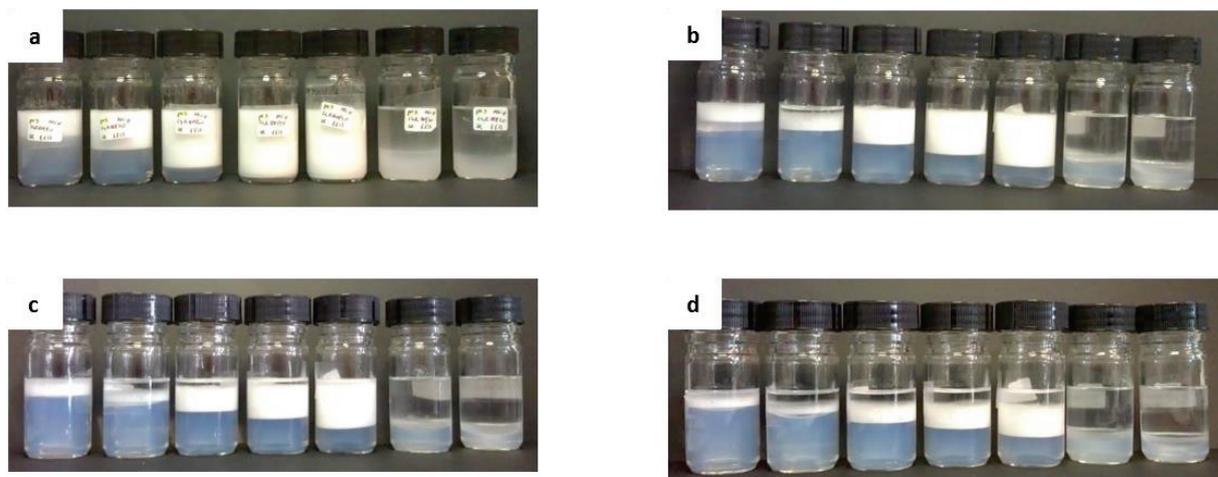
**Figure 7.**  $\zeta$  potential as a function of pH for 5 wt% Ludox<sup>®</sup> AS40 silica particles (blue diamonds) and for the components of the o/w emulsion (5 wt% silica and 50 vol% DIPA): oil droplets (green triangles) and free silica particles present in the aqueous phase (red squares). Notice that the  $\zeta$  potential of emulsion droplets was calculated from the Henry's law using the Smoluchowski approximation where  $f(\kappa a) = 3/2$  valid for  $\kappa a \gg 1$  because the radii of emulsion droplets were quite large with respect to the Debye length.

The first noticed one is the silica charge effect. At pH 9, the layer is not dense and the emulsion is not stable, as exposed in Figure 8. O/w emulsions cream and then, start to be destabilized by coalescence and release some oil. Silica at the oil droplet surface prevents the adsorption of an other layer of silica.

The second pH effect emphasizes the fact that decreasing the pH allows the reduction of the silica charge. Supplementary silica can be adsorbed at the oil-water interface allowing a multilayer structure at the oil-water interface at pH 3.

The two pH effects are contradictory. In basic media, a destabilization is caused by a weak adsorption of particles at the oil-water interface. Only few particles go to the interface and

strongly adsorbed to it, which stabilize the emulsion. In another hand, at acid pH, there is an adsorption of a dense layer poorly charged. There is a competition between electrostatic repulsion and partial wetting, which promote the adsorption of the particles at the interface when the electrostatic repulsion is strong. Assessment of both forces is weakly favorable, considering the upper layer against the first layer adsorbed at the interface, or considering the silica in contact in the first layer adsorbed at the interface. To conclude, it is worth adsorbing one dense layer unwell charged (acid media) that a well charged but not dense layer (basic media). Moreover, silica particles and oil droplets have the same charge, leading that oil droplets are well covered by silica particles.



**Figure 8.** Oil in water emulsions stabilized by 5 wt% of silica based on the water phase with increasing volume fractions of oil from left to right : 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% and 80% at pH 9. (a) Picture at time = 0, (b) 1 day, (c) 5 days, and (d) 14 days.

### 3.3 Emulsion droplet size

The droplet sizes were measured by small-angle light scattering and by image analysis of 100 droplets in the optical microscopy pictures. Both techniques gave identical droplet sizes. Although small-angle light scattering gives a nice statistical average of the droplet size distribution image analysis of optical microscopy pictures was preferred for systematic experiments because this method allowed measurements for both stable and unstable emulsions that would destabilize in the light scattering instrument. Measurements of the droplet sizes were taken as 3 or 4 replicates; the full data is presented in Figure 9a. The mean diameter and the standard error of the mean, *sem*, were calculated for each sample and are shown in Figure 9b.

In this part, the spotlight will be turned on the relation between the oil droplet diameters and the oil/silica mass ratio for all the range of silica content. Arditty [8] demonstrates a linear relation between both parameters. On the contrary, Frelichowska [17] notices a departure from the theoretical linear behaviour. The question is to understand the comportment of a

polar oil-in-water emulsion stabilized by individual nanoparticles of hydrophilic silica. The oil droplets diameters were studied at different oil content, then at different silica concentrations. Both experiments are made at pH 3.

For a pH above 6, or for oil content higher than 60vol%, the emulsification failed in view of experiments at 5wt% silica based on the aqueous phase: A release of oil is detected (cf Figure 4). The limit of stability is reached. Furthermore, the oil droplets diameters increase as the oil content is going from 20 to 80 vol% oil, until the failure of emulsification. At pH 3, samples are stable more than one month. A good reproducibility should be noted: 4 replicates are superimposed on the graph.

For emulsions at 50vol% oil (pH3), the oil droplets diameters decrease when the silica content increase. As for the previous graph, the stability and the reproducibility are good for all the samples, going from 0.2 to 30wt% silica based on the water phase.

Those experiments underlined a good correlation between light scattering and microscopy measurements.

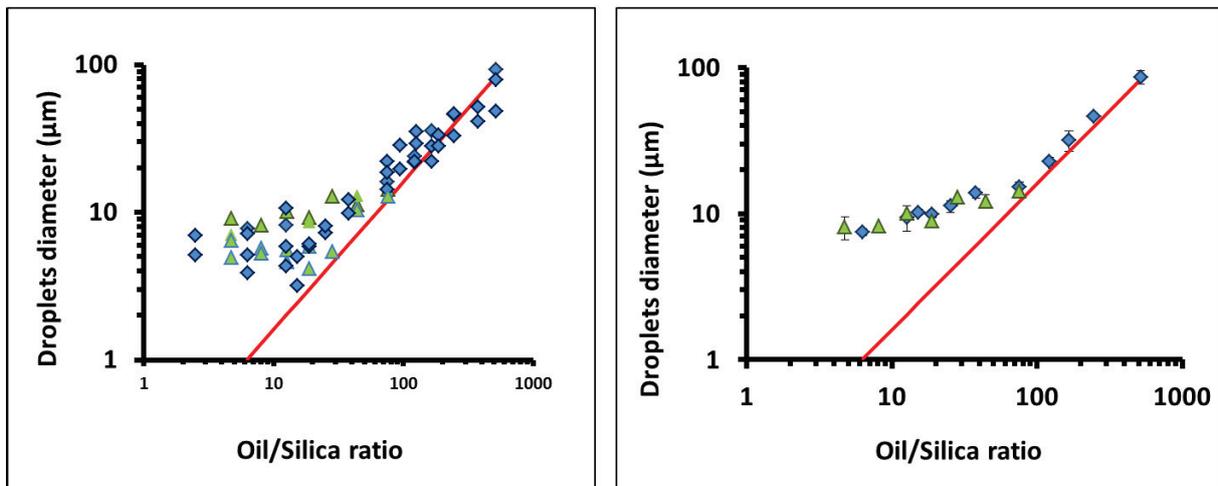
Equation 2 is a linear relationship between the droplet diameter  $D$  and the oil/silica mass ratio  $M_{oil}/M_{silica}$  droplet diameter is a linear function of the mass ratio oil/silica that reads [8] [28]

$$D = \frac{6}{\rho_{oil} \cdot a_{SiO_2}} * \frac{M_{oil}}{M_{SiO_2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

where  $D$  is the oil droplet diameter;  $a_{SiO_2}$  is the area covered per unit mass of silica;  $\rho_{oil}$  is the density of diisopropyle adipate and  $M_{oil}/M_{SiO_2}$  is the oil/silica mass ratio.

Eq 2 is valid when the full silica content is adsorbed to oil droplets. The linear behavior is respected when the interfacial area is constant and the full silica is adsorbed at the oil-water interface.

A merger of the two previous experiments is plotted in Figure 9.



**Figure 9.** Left: Diameter of oil droplets as a function of the oil/silica mass ratio. Left: all the data points are presented considering the total mass of silica. Blue diamonds: Experiment 1 where the silica content varies at constant 50 vol% oil content. Green triangles: Experiment 2 where the oil content varies at constant 5 wt% silica in the water phase. The red line corresponds to the linear behavior considering the total mass of silica (Eq2). Right: average values of the 3 or 4 replicates (mean  $\pm$  *sem*).

Departure from the linear behavior has been disclosed at low silica contents because the surface density of silica decreased ( $a_{\text{SiO}_2}$  increased) in silica-starved emulsions [17]. Figure 9 shows that indeed the  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  ratio was a parameter of relevance since the data pertaining to the two series of experiments were merged on a single curve. This has already been verified for o/w emulsions of different oils stabilized by several types of hydrophobic fumed silica [17]. This simply reflects that  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  is the volume-to-area ratio of the droplets that is  $D/6$  for spherical droplets. The variation of  $D$  against  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  was not linear in the present case. There was a linear dependence of  $D$  against  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  for large values of  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$ , that is for low silica concentrations or for large oil contents. But the behavior departed from linearity at low values of  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$ .

In the linear regime at high  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$ , the droplet size depended on the  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  ratio and it was larger than the reached at low  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  ratio. Therefore the power of the emulsification process was enough for ensuring the fragmentation into smaller droplets than those actually obtained. This indicated that the power of the emulsification process was not a limitation to reaching small droplets size. The control of the droplet size came from the formulation parameters, *i.e.* the  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  ratio. On the contrary, the limiting droplet size reached asymptotically as same  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  was decreased was controlled by the process since the concentration of silica was enough for allowing a smaller droplet size. Indeed it corresponded to the smallest droplet size that the Ultra-Turrax<sup>®</sup> equipped with the S25N-10G shaft of 10 mm diameter could reach with a fluid oil.

Turning the spotlight on those types of experiments, the total amount of silica introduced in the sample is considered to plot the graph (Figure 9). Indeed the underlying assumptions of Eq. 2 were not fulfilled. The presence of residual silica in the aqueous phase showed the full silica content was not adsorbed. A correction of this phenomenon needed to be done by plotting the droplet diameter  $D$  against the ratio of the mass of oil to the mass of adsorbed silica determined from the adsorption isotherm. It is worth trying to consider just the silica gripped at the oil-water interface and not the all silica present in the emulsion, including the excess of silica. This might be allowed to obtain a linear behavior at low mass oil/silica ratio. That is why a quantification process of the silica at the interface was set up.

### 3.4. Adsorption of silica particles to oil droplets

Adsorption isotherm of the silica at the oil-water interface was made thanks to the ICP-OES titration of the residual silica. Given that silica are nanoparticles of approximately 30nm, the bottom liquid of the emulsion is inserted as it is in the plasma of the device, without a dissolution of the silica particles.

The surface excess (surface concentration) of silica particles,  $\Gamma$  (mg.m<sup>-2</sup>), was calculated from the mass balance of silica particles as follows

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{tot}} - C_{\text{res}}) V_w}{A} \quad (\text{Eq. 3})$$

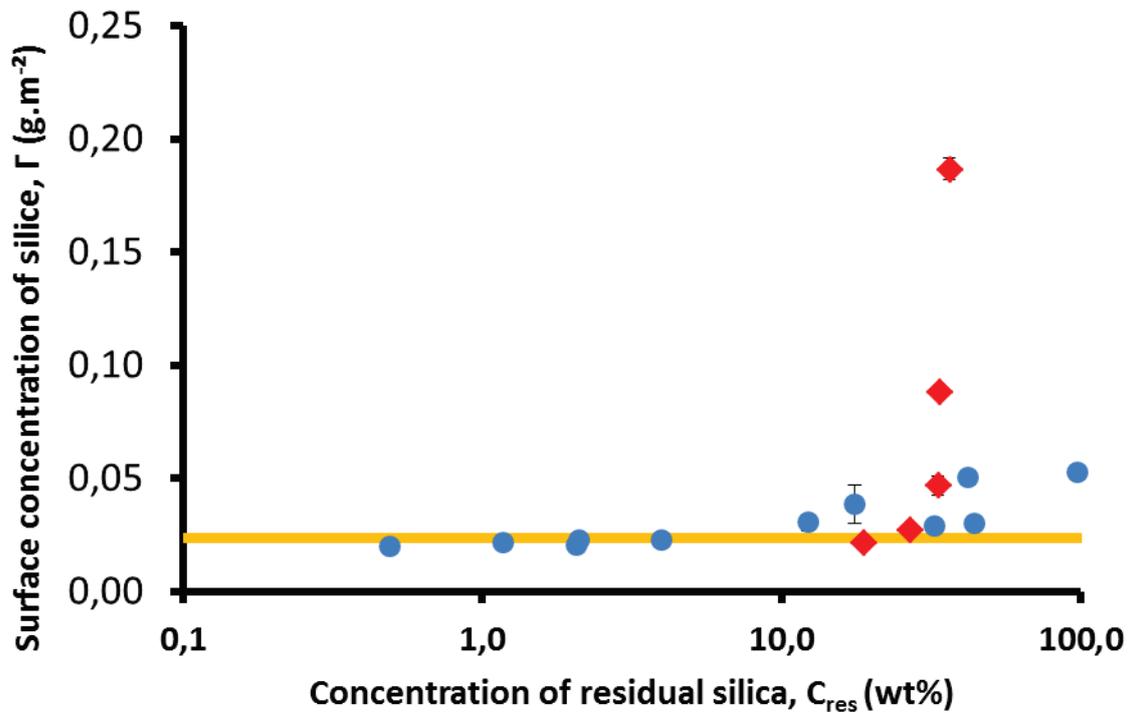
where  $C_{\text{tot}}$  and  $C_{\text{res}}$  were the total concentrations of silica (mg.L<sup>-1</sup>) in the aqueous phase (before emulsification) and the residual concentration of free silica measured in the aqueous phase of the emulsion,  $V_w$  (L) was the volume of the aqueous phase, and  $A$  (m<sup>2</sup>) was the total area of the oil droplets. The total droplet area was calculated from the volume of oil  $V_{\text{oil}}$  and the droplet diameter  $D$  as measured by small-angle light scattering as

$$A = \frac{6}{D} V_{\text{oil}} \quad (\text{Eq. 4})$$

As a whole, the surface concentration of silica was calculated from the titration of the total and residual concentrations of silica, the chemical composition of the sample and the measured droplet diameter. Both the total and residual concentrations of silica were actually measured because the ICP-OES titration of silica required a calibration of the instrument with a series of calibration standards made of silica suspensions of known concentrations. Calibration of the ICP-OES instrument was done with samples of the starting aqueous phases (before emulsification) and more dilute samples prepared by dilution of this mother suspension. In that way, possible systematic errors vanished in the difference ( $C_{\text{tot}} - C_{\text{res}}$ ) of Eq. 3. It has been previously shown (Figure 6) that no significant aggregation of silica was occurring at pH 3 in the concentration range of the present study; the calibration curve was linear as a consequence. Neither the residual silica particles were aggregated in the emulsion aqueous phase as checked by DLS measurements of the bottom layer of the creamed emulsions showing that the hydrodynamic diameter of silica particles was the same as that of the initial non-aggregated Ludox<sup>®</sup> AS40 silica (Figure 5). The adsorption isotherm could have

been realized by a direct method of drying the aqueous phase, but the ICP-OES method give more accurate results (ppm).

Adsorbed silica mass as a function of the residual silica amount is plotted in Figure 10.



**Figure 10.** Adsorption isotherm of the Ludox® AS40 silica on the diisopropyl adipate droplets at pH 3 (mean  $\pm$  sem). Red diamonds: Variation of OIL vol% at 5wt% silica in the water phase. Blue circles: Variation of SILICA wt% at 50vol% Oil. The yellow line corresponds to 54% coverage in the monolayer regime.

Full coverage of the oil droplets by spherical silica particles, *i.e.* coverage of the full oil droplets surface by particles, is not possible because geometry precludes the possibility of full coverage by dense packing of hard circles. The theoretical full coverage corresponds to a surface concentration of silica particles,  $\Gamma_{full}$ , given by Eq. 5. This is a purely theoretical value since it cannot be reached for hard spheres. This could possibly be reached for particles made of soft materials that could accommodate for tighter packing by deformation into polyhedral shapes.

$$\Gamma_{full} = \frac{M_{SiO_2}}{A} = \frac{\rho_{SiO_2} \frac{4\pi}{3} a^3}{\pi a^2} = \frac{4}{3} \rho_{SiO_2} a \quad (\text{Eq. 5})$$

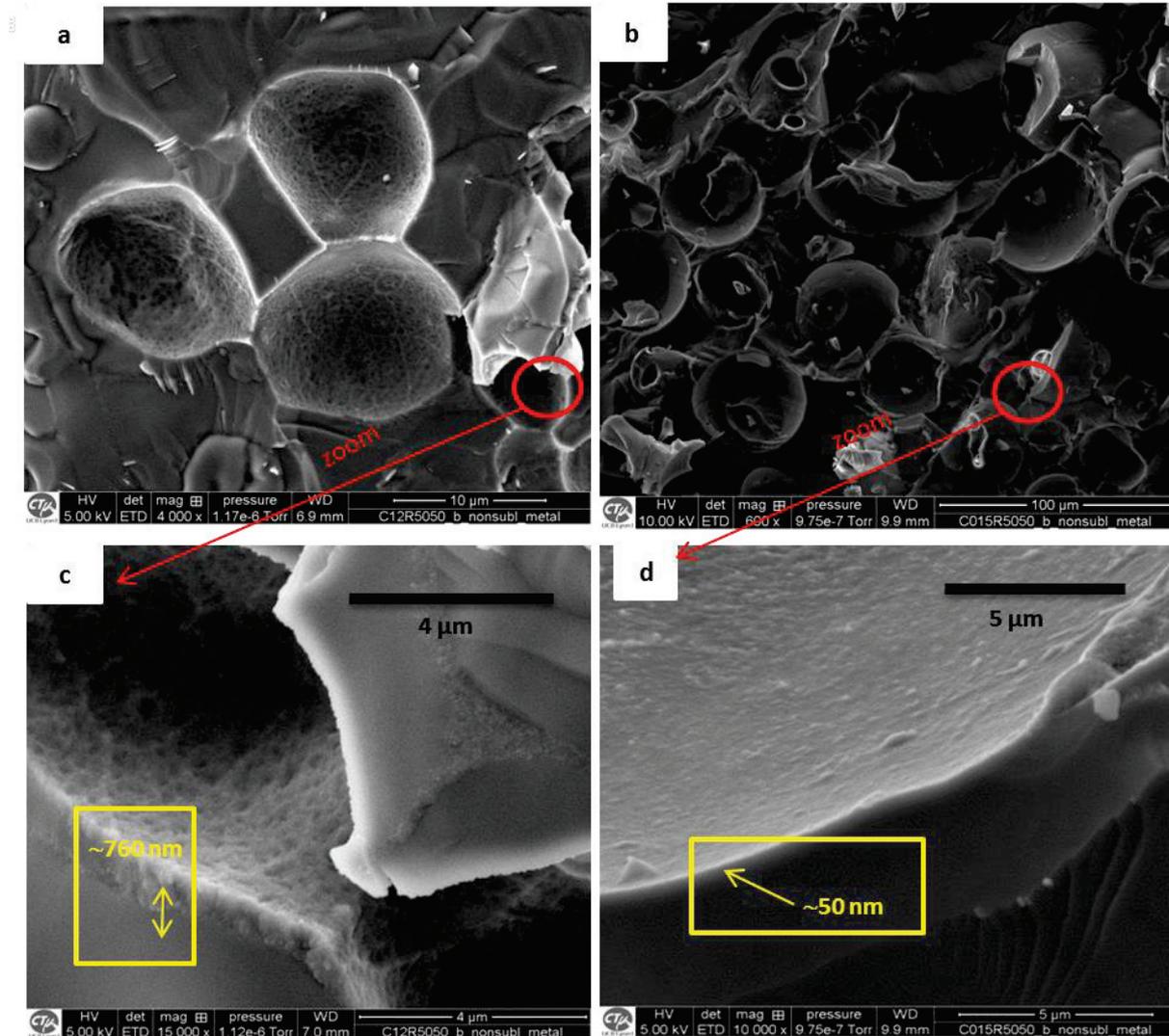
Taking the density of silica  $\rho_{SiO_2} = 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ , and the radius of silica particles  $a = 15 \text{ nm}$  as measured by DLS,  $\Gamma_{full} = 44 \text{ mg.m}^{-2}$ . The densest packing of hard circles is reached for a close packing on an array of hexagonal symmetry (hexagonal close packing, hcp):  $\Gamma_{hcp} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \Gamma_{full} = 0.907 \times \Gamma_{full} = 40 \text{ mg.m}^{-2}$ . The experimental value of the surface concentration at

the plateau was  $24 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ , which corresponded to a surface coverage of 54%. Such maximum surface coverage by a monolayer of silica particles was quite low. Indeed it has been observed in several instances that emulsions could be stable even if the coverage of the interface by particles is not fully completed. For instance, some studies show oil droplets stabilization with less than 35% of surface coverage [9] [29] [30] [31], which could go down to less than 10% [32] [33].

At high concentrations of residual silica, a second regime was reached where the surface concentration largely exceeded  $\Gamma_{\text{full}}$  corresponding to full coverage, so that it was no longer a monolayer. Supplementary adsorbed silica particles were adsorbed in contact with the silica particles present in the layers beneath; they did not contact oil. The formation of multilayer was a matter of interactions between silica particles. It is worth noticing that although the adsorption as multilayers has the features of a surface aggregation of silica particles; residual silica particles in the aqueous phase did not undergo aggregation. The interactions between silica particles in bulk water and at the droplet surface looked quite different. The supplementary attractive interactions between silica particles at the droplets surface which were responsible for the formation of adsorbed multilayers might be capillary condensation of oil in between the silica particles of the superimposed layers.

The low concentrations of residual silica corresponded to either low overall silica concentrations or high oil contents, or to high oil-to-silica ratios taking this single parameter that is also of relevance in the control of the droplet size [17]. The formation of multilayers corresponded to low oil/silica ratios where the oil droplet sizes are smaller.

The adsorption as either monolayers or multilayers inferred from the adsorption isotherm measured by the ICP-OES titration of the residual silica has been confirmed by Cryo-SEM observations of freeze-fractured emulsions (Figure 11). Cryo-SEM pictures of fresh emulsions (no ageing) containing 50 vol% oil and different amounts of silica were taken. The pictures at low magnification showed the oil droplets of spherical shape surrounded by a bright layer corresponding to the silica shell. The fractures have taken place at the interface between the silica shell and oil, which probably corresponded to the interface of highest interfacial tension, thus to the smallest energy required for fracture. The section of the silica shell could be observed at the edges of the fractured droplets and the thickness could be estimated on the pictures at high magnification. The silica shell of the emulsion manufactured with a large concentration of silica (14 wt%) (Figure 11c) was definitely made of a multilayer of silica particles. The picture clearly showed a thick layer with an internal structure made of small elementary silica particles. The thickness of the shell measured on that picture was approximately 760 nm. On the contrary, for the emulsion prepared with a low amount of silica (0.2 wt%), the adsorption of silica particles built a monolayer at the interface that was also confirmed by the SEM observations (Figure 11d). The measured monolayer thickness was around 50 nm. Smearing effects, due to the resolution of the microscope, probably increased the measured thickness of the monolayers that should correspond to the diameter of the silica particles (30 nm).



**Figure 11.** CryoSEM images of freeze-fractured diisopropyle adipate/water Pickering emulsions stabilized with nanoparticles of silica, at pH3 at two magnifications. (a) and (c): 14 wt% silica based on the water phase and 50vol% oil. Multilayer of approximately 760nm. (b) and (d) 0.2 wt% silica based on the water phase and 50vol% oil. Monolayer of approximately 50nm. A halo of light probably increased a little bit the thickness of the layer normally sized at approximately 30nm.

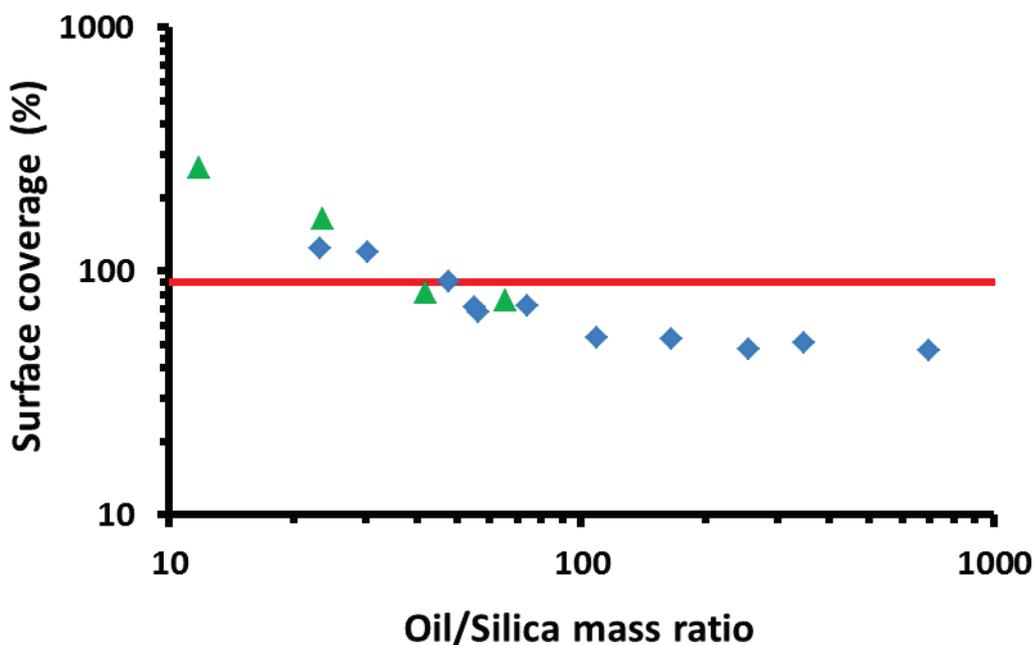
The adsorbed particle amount at the o/w interface and the oil droplet diameter can lead to the arrangement of the particle at the interface. Considering the adsorbed amount of particle, the exact surface coverage can be obtained thanks to the following formula given by Arditty et al. [28] and Destribats et al. [34] :

$$\frac{1}{D} = \frac{m_p}{4 * C * \rho_p * d_p * V_d} \quad (\text{Eq. 6})$$

where  $V_d$  is the volume of the dispersed phase,  $m_p$  is the mass of particles,  $\rho_p$  is the particle density and  $C$  is fraction of the oil droplet interfacial area covered by the particles

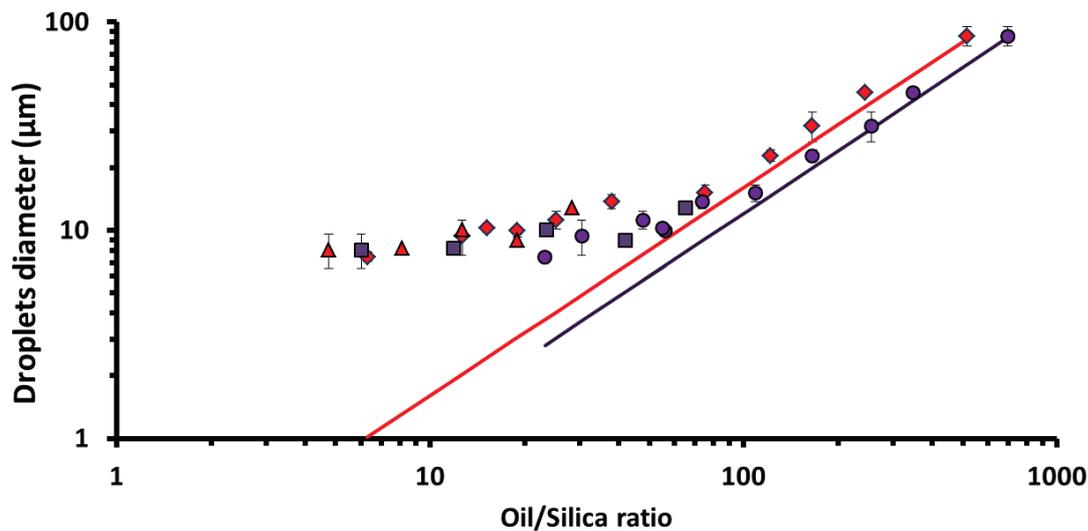
at the oil-water interface.  $C$  corresponds to the surface coverage, being the main feature of the packing density of the particles at the interface. If  $C$  is equal to 0.9, a 2D-hexagonally closed packed monolayer is obtained.

As represented in Figure 12, at high oil/silica mass ratio, the interfacial area is not completely covered. Some space exists between silica nanoparticles at the o/w interface. There is a 54% surface coverage of the silica at the interface, even if there is a residual excess of silica in the continuous phase. The oil droplets are fully stable over months. However, when the oil-to-silica mass ratio is decreased, neighbouring particles become closer and tempt to attain a 2D hexagonal-closed packed organisation. But when a certain concentration of oil/silica is higher than specific point (an oil-to-silica mass ratio of approximately 35; i.e. 1wt% silica at 50vol% oil or 5wt% silica at 45vol% oil), particles are going to do a supplementary layer. Multilayers are formed in this way at low oil/silica ratio.



**Figure 12.** Logarithm of surface coverage (%) as a function of the logarithm of oil/silica mass ratio. Triangles represent the oil variation experiment at 5.03wt% silica based on the water phase. Diamonds plot the silica variation content datas at 50vol%oil. The red line characterizes the 2D Hexagonally-closed packed monolayer ( $c=90\%$ )

The precise quantification of the silica stucked at the interface allows reconsidering the chart of the emulsion droplet size as a function of oil/silica mass ratio; this time considering only the silica adsorbed at the interface and not all the amount of silica put into the emulsion (Figure 13). Please note that all the experimental points are drawn with the purpose of simplify the schematic representation.



**Figure 13.** Diameter of oil droplets as a function of the oil/silica mass ratio. Average values of the 3 or 4 replicates (mean  $\pm$  *sem*). Circles: Experiment 1 where the silica content varies at constant 50 vol% oil content; Squares: Experiment 2 where the oil content varies at constant 5 wt% silica in the water phase. Red symbols are data points as a function of Oil/Total silica; purple symbols are data points as a function of Oil/Adsorbed silica. The red line correspond to the linear behavior considering the total mass of silica. The purple line corresponds to the linear behavior when the mass of adsorbed silica is considered.

Considering the silica adsorbed at the interface (Figure 13), the points are shifted to larger values of  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$ , compared to those representing the total amount of silica (cf Figure 9), because less silica are considered (only the adsorbed one). The data at low ratio were expected to be shifted on the theoretical line given by the equation 2. Yet, the remastered data stays above the theoretical line. Moreover, the linear behavior extended slightly more towards low values of  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$ . But there still remained a strong departure from linearity at low  $M_{\text{oil}}/M_{\text{SiO}_2}$  (Figure 13). The correction for adsorbed silica shifted the linear part of experimental data closer to equation 2. Indeed linear regression of the uncorrected data points in the linear part of the curve reached a non-zero y-intercept ( $= 4.5 \pm 1.5 \mu\text{m}$ ); correction for the adsorbed silica shifted the linear behavior such that the y-intercept was zero ( $= 1 \pm 2 \mu\text{m}$ , so that it was not significantly different of zero), in agreement with equation 2.

Experimental data are again slightly above the theoretical line. There is still a departure from the linear behaviour. Droplets diameters have a constant size at low oil/silica mass ratio. The process restricted the droplet size.

It is leading to this global deduction: At low oil/silica mass ratio (i.e. low oil content and high silica content), multilayers of silica particles adsorbed at the oil-water interface. Droplet size is controlled by process of emulsification. In contrary, at high oil/silica mass ratio (i.e. high oil content and low silica content), silica particles goes to the interface in the form of a monolayer (54% coverage). Droplet size is controlled by the oil/silica ratio, in other words controlled by the formulation.

### 3.5. Adsorption free energy from wetting considerations

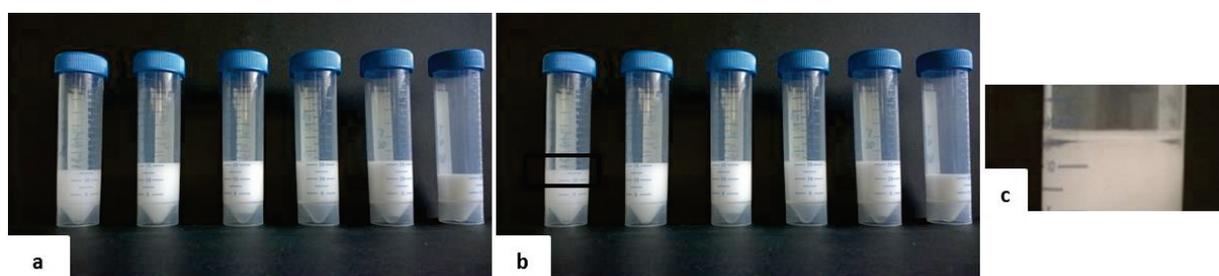
The adsorption free energy is determined according to the equation 7.

$$\Delta G^\circ = -\pi * R^2 * \gamma_{ow} * (1 \pm \cos\theta_{ow})^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

The sign inside the bracket is positive for removal from oil phase and negative for removal from water phase. R is the radius of the silica nanoparticles.  $\gamma_{ow}$  represents the oil-water interfacial tension and  $\theta_{ow}$ , the contact angle [1].

In our case study, the following data will be taken, according to a previous work of Frelichowska on the diisopropyle adipate/water Pickering emulsions stabilized by nanoparticles of bare silica :  $\gamma_{ow} = 13.0 \pm 0.3$  mN/m and  $\theta_{ow} = 58.5^\circ$  [16]. Our Ludox™AS40 Silica nanoparticles have a radius of approximately 15nm. In these conditions, the adsorption free energy from wetting conditions is:  $\Delta G^\circ = -500kT$ . There is an irreversible adsorption of the particles at the interface.

Moreover, thanks to the adsorption isotherm traced with the ICP-OES titration of residual silica, an existence of residual silica was observed whatever the introduced amount of silica is. After a quick centrifugation test (10min at 2000rpm), it turns out that the emulsion is slightly destabilized. A thin release of oil is observed for low concentrations of silica. (Figure 14b)

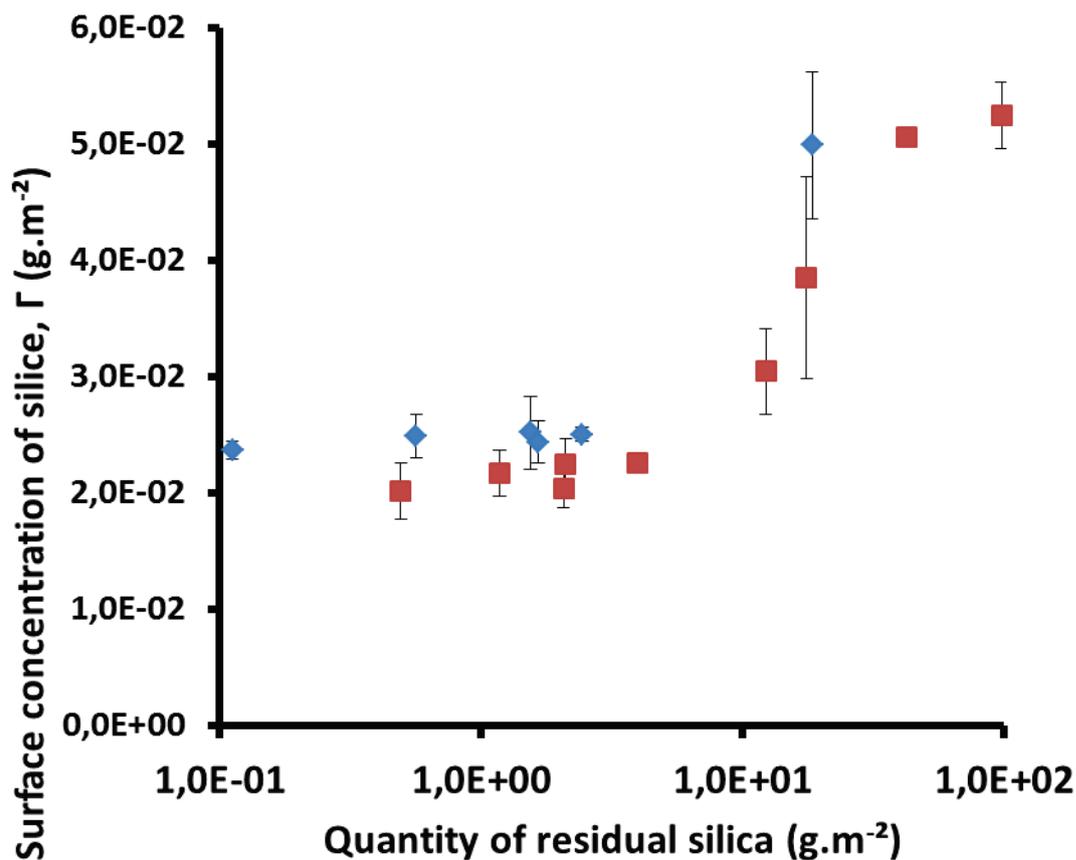


**Figure 14.** (a) Emulsions at 50vol% oil going from 0.19 wt% silica; 0.4wt%; 0.59wt%; 1.29wt% and 7.44wt% silica. Before centrifugation. (b) Same samples after 20minutes of centrifugation at 2,000rpm. A tiny release of oil is observed (zoom of the release in picture (c)) after centrifugation.

As the silica is very hydrophilic, an open discussion should be considered about imaginable adsorption equilibrium, promoting phenomenon acting against the irreversible adsorption, taking account of the tiny size of the nanoparticles. The reason for the presence of free particles in the continuous phase might be explained by the fact that available o/w interface is never sufficient to adsorb all the particles as Levine et al. explained in 1989 [35]. Yan et al. [36] or Nguyen B.T. [37] et al explained that it might be also due to the heterogeneity or the size of the solid particles.

### 3.6 pH stabilization before emulsification

The pH can be stabilized at 3 before or after emulsification ; respectively during the preparation of the water phase of silica solution, or after the emulsification step. There are still residual quantities of silica even if there is less than 1wt% of silica (Figure 15). We can just observe that compared to a stabilization after emulsification, there is a slight discrepancy on the left. There is a little bit less of residual silica if the pH is stabilized before emulsification, but not really significant (going from 0.11 g/L (stabilisation before emulsification) to 0.49 g/L (stabilisation after emulsification) for approximately  $2 \times 10^{-2}$  g/m<sup>2</sup> mass of silica adsorbed at the oil/water interface.



**Figure 15.** Adsorption isotherm of the silica on the diisopropyl adipate droplets. Variation of SILICA wt% at 50 vol% Oil. 3 replicates are made for each sample. Diamonds: pH is stabilized at 3 before emulsification, i.e. stabilization of the water phase. Squares : pH stabilization after emulsification.

#### 4. Conclusion

This study was made on non-aggregated silica of 30nm diameter to show the possibility of making Pickering O/W emulsions with nanoparticles. Polar oil/water emulsions stabilized by Ludox™ silica were emulsified with a rotor-stator device. All the sample can be fabricate for a concentration going from 0.2 to 30% silica at 50vol% diisopropyl adipate, as well as samples with a oil content range from 20 to 60vol% at 5wt% silica. Emulsions are all successful but the pH need to be lead to 3 after emulsification to stabilize the sample more than one month. An ICP-OES titration of the residual silica and CryoSEM images shows two behaviors. At high oil/silica mass ratio, the oil/water interface is covered by a monolayer of non-aggregated silica particles Moreover the power of emulsification was enough for ensuring the fragmentation of oil into smaller droplets The power of the emulsification process was not a limitation to reaching small droplets size. The control of the droplet size came from the formulation parameters, *i.e.* the  $M_{oil}/M_{SiO_2}$  ratio. On the contrary, at low ratio, multilayered adsorption of silica particles is suspected on the basis of adsorption isotherms. The limiting droplet size reached asymptotically at low  $M_{oil}/M_{SiO_2}$  was controlled by the process since the concentration of silica was enough for allowing a smaller droplet size.

## References

- [1] R. Aveyard, B. Binks and J. Clint, «Emulsions stabilised solely by colloidal particles» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vols. 100-102, pp. 503-546, 2003.
- [2] B. Binks and T. Horozov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press, 2006.
- [3] B. Binks, «Particles as surfactants - similarities and differences» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 7, pp. 21-41, 2002b.
- [4] W. Ramsden, «Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'. Preliminary account» *Proceedings of the Royal Society*, vol. 72, n°479, pp. 156-164, 1903.
- [5] S. Pickering, «Emulsions,» *Journal of the Chemical Society*, vol. 91, pp. 2001-2021, 1907.
- [6] A. Hannisdal, M. Ese, P. Hemmingsen and J. Sjöblom, «Particle-stabilized emulsions : Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 276, pp. 45-58, 2006.
- [7] B. Binks and J. Clint, «Solid wettability from surface energy components : Relevance to Pickering emulsions» *Langmuir*, vol. 18, pp. 1270-1273, 2002a.
- [8] S. Arditty, «Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales» Bordeaux, France, 2004.
- [9] B. Midmore, «Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion» *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 132, pp. 257-265, 1998.
- [10] I. Akartuna, A. Studart, E. Tervoort, U. Gonzenbach and L. Gauckler, «Stabilization of Oil-in-Water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles» *Langmuir*, pp. 7161-7168, 2008.
- [11] B. Binks and J. Rodrigues, «Influence of surfactant structure on the double inversion of emulsions in the presence of nanoparticles» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 345, pp. 195-201, 2009.
- [12] B. Binks and S. Lumsdon, «Effects of Oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 2959-2967, 2000.
- [13] T. Horozov, B. Binks, R. Aveyard and J. Clint, «Effect of particle hydrophobicity on the formation and collapse of fumed silica particle monolayers at the oil-water interface» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vols. 282-283, pp. 377-386, 2006.
- [14] H. Hassander, B. Johansson and B. Törnell, «The mechanism of emulsion stabilization by small

- silica (Ludox) particles» *Colloids and Surfaces*, vol. 40, pp. 93-105, 1989.
- [15] B. Binks and C. Whitby, «Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions : improving emulsion stability» *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 253, pp. 105-115, 2005.
- [16] J. Frelichowska, M. Bolzinger and Y. Chevalier, «Pickering emulsions with bare silica» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 343, pp. 70-74, 2009.
- [17] J. Frelichowska, M. Bolzinger and Y. Chevalier, «Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 351, n° 2, pp. 348-356, 2010.
- [18] S. Simovic and C. Prestidge, «Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface» *Langmuir*, n° 19, pp. 3785-3792, 2003a.
- [19] S. Simovic and C. Prestidge, «Adsorption of hydrophobic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface» *Langmuir*, vol. 19, pp. 8364-8370, 2003b.
- [20] S. Simovic and C. Prestidge, «Nanoparticles of varying hydrophobicity at the emulsion droplet-water interface : adsorption and coalescence stability» *Langmuir*, vol. 20, pp. 8357-8365, 2004.
- [21] Tambe D.E. and Sharma M.M., «The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 52, pp. 1-63, 1994.
- [22] Binks B.P. and Rodrigues J.A., «Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation» *Langmuir*, vol. 23, pp. 7436-7439, 2007.
- [23] N. Schelero, H. Lichtenfeld, H. Zastrow, H. Möhwald, M. Dubois and T. Zemb, «Single particle light scattering method for studying aging properties of Pickering emulsions stabilized by cationic crystals» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 337, pp. 146-153, 24 december 2009.
- [24] H. Ohshima, «A simple expression for Henri's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloid particles» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 168, pp. 269-271, 1994.
- [25] «Ludox® -- Technical Literature. Product Description» [Online]. Available: [nathan.instras.com/documentDB/paper-190.pdf](http://nathan.instras.com/documentDB/paper-190.pdf). [Access on the 20 12 2013].
- [26] U. Gonzenbach, A. Studart, E. Tervoort and L. Gauckler, «Stabilization of foams with inorganic colloidal particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 10983-10988, 2006.
- [27] J. Kim and D. Lawler, «Characteristics of zeta potential distribution in silica particles» *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 26, n° 7, p. 1083, 2005.

- [28] S. Arditty, C. Whitby, V. Schmitt, B. P. Binks and F. Leal-Calderon, «Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions» *The European Physical Journal E.*, vol. 11, pp. 273-281, 2003.
- [29] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock and C. P. Whitby, «Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions» *Langmuir*, vol. 21, n° 18, pp. 8161-8167, 2005.
- [30] L. Benyahia, B. T. Nguyen, E. Mart Wong, G. Balakrishnan, T. Nicolai and D. Durand, «Nouvelles émulsions eau-eau stabilisées par effet Pickering» chez *Conférence Club émulsion 2014*, Argenteuil, France, 2014.
- [31] M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine and V. Schmitt, «Soft microgels as Pickering emulsions stabilisers: role of particle deformability» *Soft matter*, vol. 7, p. 7689, 2011.
- [32] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Léal-Calderon and V. Schmitt, «Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 6455-6462, 2007.
- [33] E. Vignati, R. Piazza and T. P. Lockhart, «Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6650-6656, 2003.
- [34] M. Destribats, S. Ravaine, V. Héroguez, F. Leal-Calderon and V. Schmitt, «Outstanding stability of poorly-protected pickering emulsions» *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol. 137, pp. 13-18, 2010.
- [35] S. Levine, B. D. Bowen and S. J. Partridge, «Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface» *Colloids and Surfaces*, vol. 38, pp. 325-343, 1989.
- [36] Y. Yan and J. Masliyah, «Solids-stabilized oil-in-water emulsions: scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, vol. 75, pp. 123-132, 1993.
- [37] B. Nguyen, T. Nicolai and L. Benyahia, «Stabilization of water-in-water emulsions by addition of protein particles» *Langmuir*, vol. 29, pp. 10658-10664, 2013.



## C. Partie expérimentale

---

# Chapitre 6 :

# Nanoémulsions de

# Pickering



## Chapitre 6. Nanoémulsions de Pickering

---

Le chapitre précédent a permis de déterminer les phénomènes interfaciaux lors de la formation d'une émulsion de Pickering stabilisée par des nanoparticules individuelles non-agrégées. La taille des gouttes d'émulsion obtenue est de l'ordre d'une dizaine de micromètre. Ce chapitre met en lumière la diminution de la taille de ces gouttes par différents procédés afin de les abaisser à l'échelle nanométrique.

### 6.1 Contexte et faits marquants

#### Contexte

✚ Les **nanoémulsions** possèdent divers avantages. Ce sont des émulsions ultrafines sous-microniques, fluides et translucides ayant une stabilité à long terme. Cependant, une forte quantité d'émulsifiants est nécessaire pour empêcher la déstabilisation des émulsions. En effet, de par leur taille nanométrique, les gouttes ont une aire interfaciale considérable et doivent donc être couvertes de tensio-actifs afin d'éviter leur coalescence. Or ce type d'émulsifiants peut avoir des propriétés préjudiciables (irritation, moussage, vis-à-vis de l'environnement...). Il serait donc intéressant de fabriquer des nanoémulsions sans émulsifiant.

✚ Les **émulsions de Pickering** ont quant à elles la particularité d'être stabilisées sans émulsifiant. Des particules solides peuvent par exemple substituer ces émulsifiants afin de stabiliser les interfaces des gouttes d'huile. Ces émulsions sont extrêmement stables. En effet, les particules s'adsorbent irréversiblement à l'interface huile/eau et construisent ainsi une barrière rigide qui permet de lutter contre les phénomènes de déstabilisation, et notamment la coalescence.

Ce chapitre a pour but de combiner ces deux principes afin d'obtenir des **nanoémulsions stabilisées par effet Pickering** que nous appellerons par la suite « **NanoPickering** ».

Gutpa et al. [1] ainsi que Persson et al. [2] sont les seuls à avoir récemment mis en avant la fabrication de nanoémulsions de Pickering. Comme ils le montrent, il est possible de fabriquer des NanoPickering grâce à des procédés énergétiques forts (via l'utilisation d'un

homogénéisateur haute pression ou encore d'un microfluidiseur). Cependant, ces procédés sont coûteux énergétiquement, il serait donc intéressant de les produire en utilisant un procédé faible en énergie. Cependant, cela n'a pas encore été étudié dans la littérature.

### **Objectif**

L'objectif de cette partie est donc de **fabriquer des NanoPickering** via un **procédé spontané**. Cela permettrait d'obtenir des nanoémulsions ayant une barrière rigide à l'interface, donc moins sujettes aux déstabilisations. Le coût énergétique, lié à l'utilisation de procédés fort énergétiquement tels que la sonication ou l'homogénéisation haute pression, serait également diminué grâce à l'utilisation d'un procédé spontané.

Puisque le diamètre des gouttes d'huile souhaité est de taille sous-micronique, le diamètre des particules stabilisantes doit être significativement inférieur à 100 nm. La plupart des émulsions de Pickering étudiées à ce jour sont stabilisées par des microparticules solides, des nanoparticules ayant un diamètre de l'ordre de 100 nm, ou encore par des agrégats de particules élémentaires. C'est pourquoi des particules de 10 ou 30 nm de diamètre sont utilisées dans cette étude. Le premier chapitre a permis de montrer que le système utilisé (composé d'huile adipate diisopropyle, d'eau désionisée et de nanoparticules de silice) permet de fabriquer des émulsions de Pickering de taille micrométrique.

Nous chercherons dans cette partie à réduire la taille des gouttes d'émulsions pour obtenir des gouttes de tailles nanométriques afin d'obtenir des nanoémulsions de Pickering.

Dans un premier temps, la faisabilité des NanoPickering est mise en avant par un procédé simple de sonication. Puis ce procédé sera remplacé par une méthode moins coûteuse en énergie. Les NanoPickering seront fabriquées de manière spontanée par nanoprécipitation.

Les questions auxquelles nous répondrons dans ce chapitre sont les suivantes : *Est-il possible de fabriquer des nanoémulsions de Pickering ? Comment optimiser leur procédé de fabrication et leur formulation ?*

### Observations préliminaires

Les nanoémulsions de Pickering peuvent se fabriquer grâce à des procédés à haute et faible énergie.

Il a été observé dans les deux cas qu'il était possible d'obtenir trois populations lors de la fabrication des nanoémulsions. La population de gouttes d'huile nanométriques souhaitée peut être accompagnée d'un excès de silice dans la phase continue, mais également d'une population de gouttes d'huile de tailles micrométriques. L'excès de particules présent dans la phase continue peut permettre de stabiliser les émulsions contre la coalescence comme le montre Binks et al. [3], et n'est donc pas gênante dans notre étude. En revanche, souhaitant l'obtention d'émulsions de taille nanométrique, les populations micrométriques sont importunes. Divers **paramètres de formulation** (concentration de silice, quantité d'huile ou de solvant, pH...) et **de procédé** (vitesse d'agitation du pré-mix, ordre d'injection de phase...) ont été étudiés pour obtenir des systèmes stables.

Il a été remarqué que seulement moins de 1% en poids d'huile pouvait être incorporé dans nos formulations avant que des gouttes micrométriques apparaissent dans les nanoémulsions. Il serait donc important de pouvoir augmenter au maximum la concentration d'huile dans les systèmes, tout en évitant l'apparition d'une population micrométrique. Une technique de **basculements de solvant successifs** [4] a été mise en place afin de tenter d'améliorer la quantité d'huile finale dans le système.

Pour cette étude, des diagrammes de phase, des études de comparaison et d'évolution du diamètre des gouttes d'huile au cours du temps ont principalement été réalisés.

### Partie expérimentale

La fabrication de nanoémulsion de Pickering sera présentée en deux parties, sous forme de deux articles. L'article préliminaire montre la faisabilité des NanoPickering grâce à un procédé à haute énergie (sonication). Le second article s'appuie sur la fabrication de ce type de nanoémulsions par une technique à basse énergie (nanoprécipitation).

### « Faits marquants »<sup>10</sup>

#### Fabrication de NanoPickering par **SONICATION** :

- ✓ Une pré-émulsion doit être formée préalablement avant le passage de l'émulsion aux ultrasons. Ce **prémix** doit avoir une **taille de gouttes la plus fine possible** afin de pouvoir obtenir uniquement des gouttes de tailles nanométriques dans l'émulsion finale.
- ✓ Par ce procédé, une **faible quantité d'huile** est obtenue dans la nanoémulsion finale : **moins de 0,3 % en poids d'huile**. Au-dessus de cette valeur, des gouttelettes micrométriques apparaissent.

#### Fabrication de NanoPickering par **NANOPRECIPITATION** :

- ✓ Les deux facteurs suivants ont un **effet synergique** dans l'obtention d'une nanoémulsion possédant un taux d'huile final élevé : le **pH** et la **quantité de silice**. Il est primordial que l'échantillon contienne une **faible quantité de silice** et que le **pH de la phase aqueuse soit abaissé à 3 avant l'émulsification** afin d'obtenir des nanoémulsions le plus concentré en huile.
- ✓ La **stabilisation** du système est améliorée grâce à la présence de **particules** de silice qui permet de limiter la coalescence, mais également grâce à l'**abaissement du pH**.
- ✓ Les **basculements de solvant successifs** permettent de **doubler la concentration d'huile finale** dans la nanoémulsion, mais reste cependant **faible** car n'approche que les **1% en poids d'huile** dans le système final.
- ✓ Une trop **grande quantité d'acétone** favorise l'**agrégation de la silice** dans le système. De plus, il semblerait que les agrégats de silice s'adsorbent préférentiellement et plus rapidement aux interfaces que des particules non agrégées individuelles.

---

<sup>10</sup> De plus amples détails sont apportés dans la partie D. Discussion, conclusions et perspectives.

## Références – C. Chapitre 6. Nanoémulsions de Pickering

- [1] R. Gupta et D. Rousseau, «Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions» *Food & Function*, vol. 3, p. 302, 2012.
- [2] K. Persson, I. Blute, I. Mira et J. Gustafsson, «Creation of well-defined particle stabilized oil-in-water nanoemulsions» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 459, pp. 48-57, 2014.
- [3] B. Binks, P. Fletcher, B. Holt, O. Kuc, P. Beaussoubre et K. Wong, «Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions : a comparison» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 2219-2226, 2010.
- [4] J. Aubry, «Etude fondamentale de l'émulsification spontanée par "effet Ouzo". Application à l'encapsulation de thymol pour le traitement de ruches infestées par le Varroa Destructor.» Montpellier, 2010.

## **6.2 Partie expérimentale**

### **6.2.1 NanoPickering formulées par Sonication**

Article 2 – NanoPickering: Pickering nanoemulsions stabilized by bare silica nanoparticles

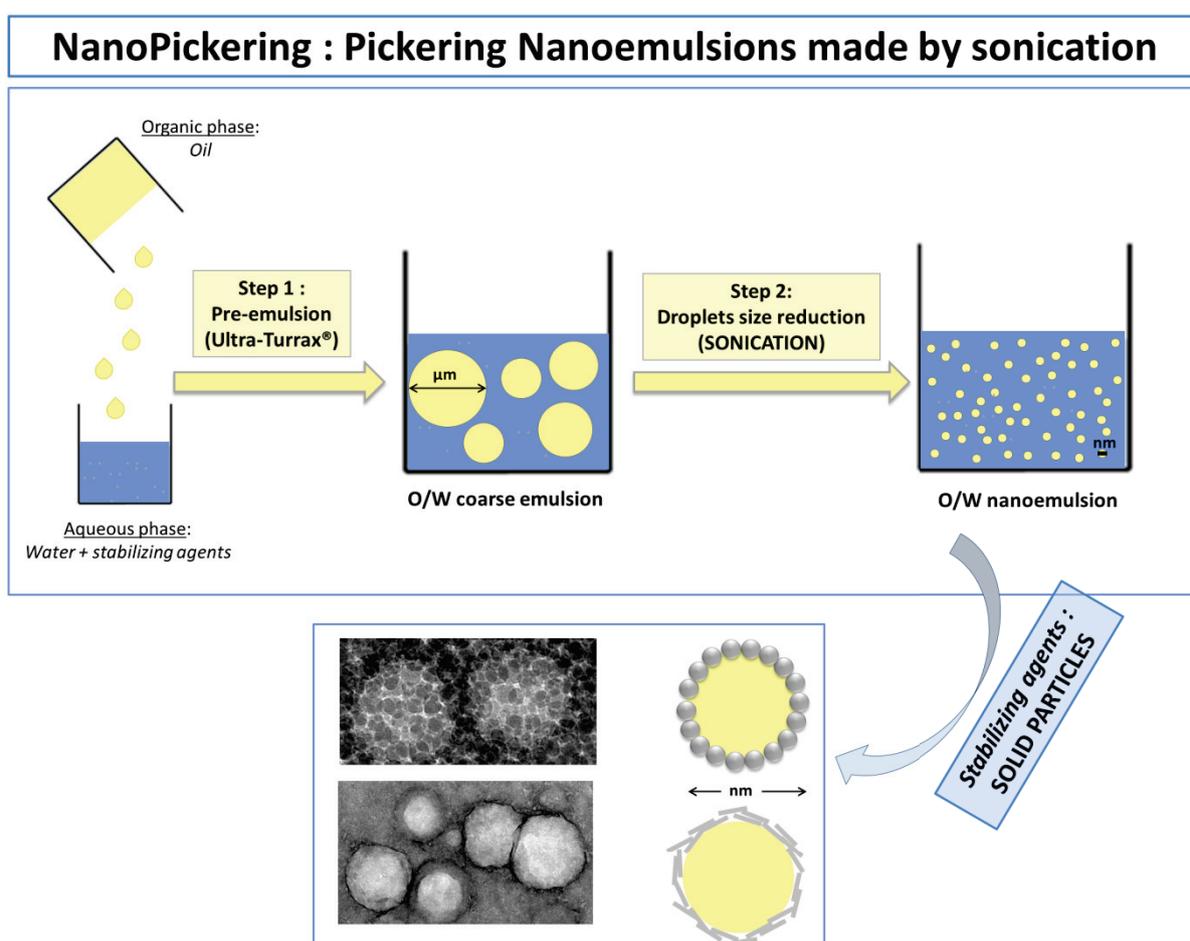
*(Accepté dans Journal of Colloid Science and Biotechnology)*

## NanoPickering: Pickering nanoemulsions stabilized by bare silica nanoparticles

Laure Ridet, Marie-Alexandrine Bolzinger, Hatem Fessi, Yves Chevalier\*  
 University of Lyon 1, LAGEP, CNRS UMR 5007, 69622 Villeurbanne, France.

\* [chevalier@lagep.univ-lyon1.fr](mailto:chevalier@lagep.univ-lyon1.fr)

### Graphical abstract



## Abstract

O/W Pickering nanoemulsions, called NanoPickering emulsions, are stabilized by non-aggregated hydrophilic bare silica nanoparticles of 10 nm diameter. The emulsification of oil droplets was performed using an ultrasound disperser (sonication), yielding submicronic oil droplets of diameters from 150 to 1000 nm. Process and formulation parameters were studied. The effects of the oil and silica concentration were investigated in order to observe the formation of nanoscale oil droplets. The pH was set to 3 for ensuring a high stability of emulsion droplets over at least one month. Depending on oil content, either purely sub-micrometric, or mixed nanometric and micrometric, or only micrometric oil droplets were obtained. The preparation of purely NanoPickering emulsions was limited to low oil contents. This highlights that ultrafine nanoparticles of non-aggregated bare silica allow the fabrication and efficient stabilization of Pickering nanoemulsions.

**Keywords:** Nanoemulsion; Pickering emulsions; Sonication; Hydrophilic silica; Diisopropyl adipate.

## INTRODUCTION

Nanoemulsions can be defined as “ultrafine” or “submicron” emulsions because they are made of droplets in the submicron range. Such emulsions are translucent and fluid. The size of the tiny droplets is typically in the range of 20-500 nm.<sup>[1]</sup> Thanks to this nanoscale size, nanoemulsions remain homogeneous because the Brownian motion of the droplets overcomes the effects of gravity. In this way, creaming and sedimentation are avoided. Flocculation can be avoided using non-ionic surfactants preventing the coagulation of the droplets. Nonetheless, Ostwald Ripening remains a key issue regarding nanoemulsion destabilization. Yet, nanoemulsions are known to be only kinetically stable, compared to micro-emulsions which have the same properties of droplet size, transparency and fluidity but which are thermodynamically stable. However, nanoemulsions have long term stability, without any apparent flocculation or coalescence, making them unique and really close to thermodynamic stability.<sup>[2]</sup> Nanoemulsions are known to have very small oil droplet size range. The most common way to produce nanoemulsions is the use of strong stirring with high shear devices. A production of large disruptive forces is required. High pressure homogenization, microfluidization and sonication are commonly used. The two former ones being preferred thanks to their suitability for either use in industrial or laboratory scale. Low energy methods can also be used to prepare nanoemulsions, using intrinsic physical-chemistry properties of the system, such as phase inversion or spontaneous emulsification.<sup>[3,4]</sup> High pressure homogenization is used to produce nanoemulsions of tiny oil droplets. High shear in laminar flow, turbulent flow and cavitation are the prevailing droplet fragmentation mechanisms involved in this technique. Forcing the aqueous and oily phase to mix in a small orifice at high pressure (100 to 400 MPa), a nanoemulsion is produced. A narrow droplet size distribution can be obtained and scale up is mastered. However, the high energy consumption and heating temperature of emulsion during the emulsification process are known drawbacks. Droplets sizes can be adjusted modifying pressure or number of cycles. Microfluidization technique uses a high pressure displacement pump (20-150 MPa) that makes the premix flow

into two opposites microchannels under high pressure and collide in a mixing chamber. The impact of the two liquid jets creates high local shear. The emulsion thereby formed can be recirculated in order to decrease again the droplets sizes. To obtain fragmentation into nanodroplets, sonication method is used. This process consists in generating mechanical waves leading to cavitation. On another side, low energy methods allow the preparation of fine nanoemulsions, formed by a rapid shift from a monophasic to a diphasic region of the equilibrium phase diagram. They are referred to as “spontaneous emulsification”, “self-emulsification” or “phase inversion” depending on the path followed in the phase diagram for proceeding emulsification as the two-phases region is reached.<sup>[5]</sup> Lower energy methods make use of the chemical energy of the system, allowing a production of smaller droplets than high energy techniques.<sup>[5-8]</sup>

Pickering emulsions are attractive because they are surfactant-free emulsions. The classical emulsifier is replaced by solid particles. The dense coating of emulsion droplets by solid particles can provide a possible control over the release of active ingredients. An irreversible adsorption of the particles at the oil-water interface leads to a better stability than “classical” emulsions stabilized with emulsifiers. The reason of “classical” emulsions lower stability is that the surfactant molecules are in dynamic equilibrium between the bulk phases and the oil-water interface.<sup>[9]</sup> Adsorption of solid particles at the oil-water interface requires that partial wetting conditions are met, so that a chemical modification of solid particles (i.e. silica) might be required to make their surface more hydrophobic.

This work was aimed at the formation of Pickering Nanoemulsions by sonication. Since oil droplets diameters are in the sub-micron range (approximately between 100 and 500 nm), the particles which stabilize the oil/water interface should have a diameter significantly below 100 nm in order to obtain nanodroplets. Most Pickering emulsions investigated so far were stabilized by aggregates of nanoparticles or particles with a size above 100 nm. The following issues deserve an investigation: Can the droplet size reach the nanoscale? Do such ultrafine nanoparticles allow the fabrication of Pickering nanoemulsions? Is a chemical modification of the solid nanoparticles mandatory? Which concentration range of solid particles is required and which oil content can be dispersed as a nanoemulsion?

Actually, very few literature reports have been published on the fabrication of nanoemulsions stabilized by nanoparticles. Two requirements are the use of solid nanoparticles of smaller size than the emulsion droplets to be formed, and the implementation of a suitable emulsification process. Gupta and Rousseau<sup>[10]</sup> investigated in 2012 such preparation of o/w nanoemulsions stabilized by solid lipid nanoparticles (SLN) with the help of a high shear device. Oil droplets with a diameter of 459 nm have been stabilized by nanoparticles of 152 nm. Thus, 20 wt% of canola oil has been emulsified in an aqueous phase containing SLNs nanoparticles by the mean of a high pressure homogenizer (50 MPa, 5 cycles). The work of Persson et al.<sup>[11]</sup> is the best achievement towards this goal. They recently investigated such preparation of o/w nanoemulsions with a high shear device. Using sols of silica nanoparticles (7 nm diameter) of reduced hydrophilicity by chemical modification, they prepared nanoPickering emulsions with a microfluidizer containing up to 20 vol% oil content stabilized by organophilic nanoparticles. Droplet sizes were approximately 100-200 nm. This paper reports the possible stabilization of oil droplets using very small solid nanoparticles upon implementation of a suitable emulsification process.

Special chemically modified silica particles were used for ensuring their partial wetting by water and oil. Emulsions of large oil contents could be prepared upon the use of rather large concentrations of silica (around 10 wt%).

In line with the previous disclosure by Persson et al.<sup>[11]</sup>, the preparation of Pickering emulsions stabilized by non-modified (hydrophilic) silica nanoparticles and using lower concentrations of stabilizing nanoparticles would be a definite improvement. Bare silica surface being very hydrophilic, partial wetting condition required for particle adsorption is not fulfilled for most oils. Polar oils partially wet hydrophilic silica surface, so that Pickering emulsions of such polar oils can be stabilized by hydrophilic silica particles.<sup>[12]</sup> Hydrophilic fumed silica particles allowed the preparation of diisopropyl adipate Pickering emulsions and stabilized oil droplets quite efficiently.<sup>[12]</sup> Non-aggregated silica particles are stable in basic medium where strong electrostatic repulsions between silica particles are operating. Such electrostatic repulsions are the cause of possible troubles. Indeed electrostatic repulsions between silica particles dispersed in water and oil droplets covered by adsorbed silica particles, impede supplementary adsorption of silica particles to oil droplets. One consequence is slow adsorption of silica particles that is detrimental to the emulsification efficiency. Slow adsorption can be circumvented by using larger silica concentrations; but this leaves large residual concentrations of free silica in the aqueous phase. The pH is often lowered to decrease such electrostatic repulsions.<sup>[13]</sup> The preparation of o/w Pickering nanoemulsions using hydrophilic silica sols as stabilizers is a challenge, with regards to both the emulsification process and the final stability of the emulsions.

The present work aims at the preparation of NanoPickering emulsions stabilized by totally hydrophilic silica in a low concentration range. Emulsification with a high-power ultrasound disperser was implemented. Both process and formulation have been studied so as to make the preparation successful.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Aqueous suspension of (hydrophilic) silicon dioxide nanoparticles used as stabilizing particles was the grade “**SiO<sub>2</sub> - Nanoparticles, 10 nm, 30% aqueous suspension**” from Plasmachem GmbH, Germany. Such product is a concentrated colloidal aqueous suspension of non-aggregated silica nanoparticles of 10 nm diameter that contains 30 wt% SiO<sub>2</sub>. According to the supplier, the specific area is 305 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, and the density of the slurry is 1.2 g.cm<sup>-3</sup> at 25°C. The diisopropyl adipate polar oily phase was a gift from Stéarinerie Dubois, France (DUB-DIPA). The density of the diisopropyl adipate is 0.982 g.mL<sup>-1</sup>. Deionized water of resistivity above 18 MΩ.cm was used throughout the whole study. HCl 1 M and NaOH 1 M were used to adjust the pH.

### Methods

*Emulsification:* A pre-emulsion (premix) was made with an Ultra-Turrax<sup>®</sup> T25 rotor stator device equipped with a S25N10G shaft used at 24,000 rpm during 2 minutes. The pH was stabilized at 3. Then, an ultrasound disperser (UP400S, Hielsher) equipped with a H7 shaft operating at 360 Watts was used during 1 minute in a second stage for dispersing the coarse

emulsion into submicron droplets. Emulsions were prepared by emulsification of oil in the aqueous silica suspension. The oil content was varied between 0.1 and 40 wt% and three silica concentrations were investigated: 0.24 wt%, 1.19 wt% and 4.68 wt% of silica based on the water phase. A 3 blades propeller has also been used for the preparation of the premix in order to assess the impact of the pre-emulsion formation on the NanoPickering emulsions.

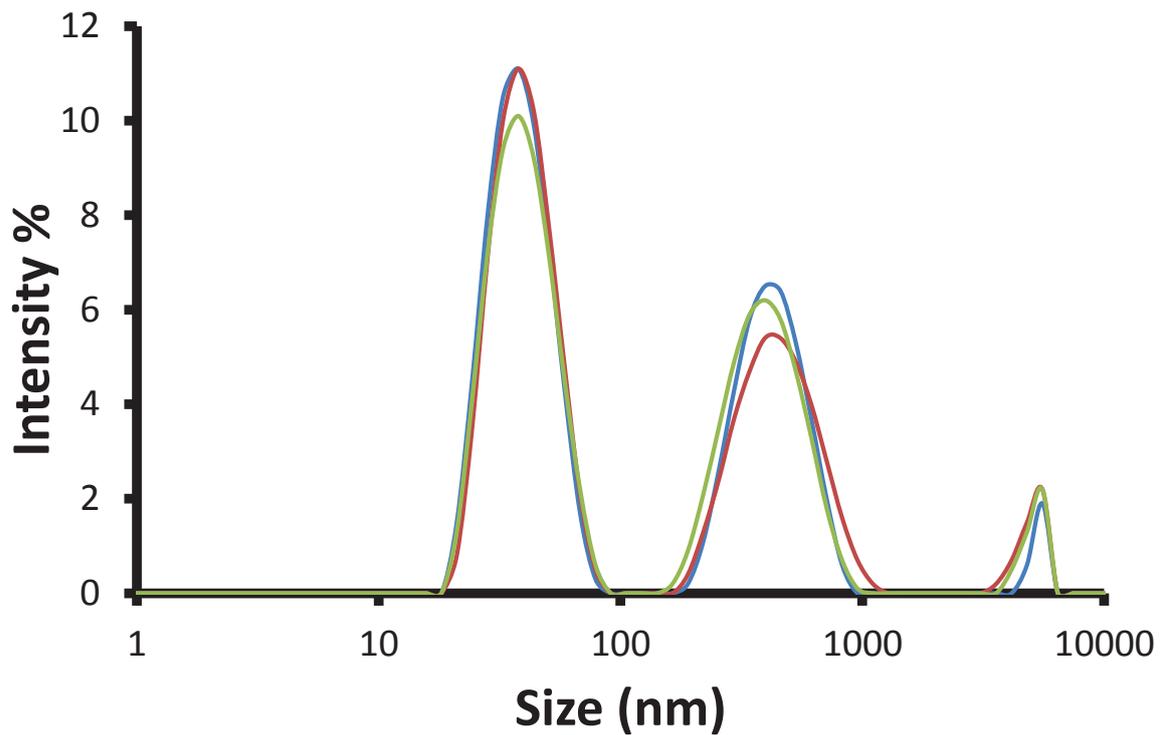
*Droplet size measurements:* Population of nanodroplets were characterized at 25°C by dynamic light scattering using a Zetasizer NanoZS instrument (Malvern Instruments Ltd.) working with backscattered light (173°) at a wavelength of 633 nm, with a glass square cell. Sometimes, a combination of several populations (nano and micro-sized oil droplets) was observed. The presence of non-desired micro-sized oil droplets was observed through granulometry measurements, performed using of small angle light scattering of a Coulter<sup>®</sup> LS 13320 (Beckman Coulter). The size distribution was calculated from the Mie theory according an optical model made of homogeneous spheres. The real parts of the refractive indices used in the optical models were 1.33 for water and 1.434 for the dispersed phase; the imaginary part of the refractive index was zero. Note that the refractive index of the diisopropyl adipate oil was taken for the full dispersed phase, and the refractive index of silica was 1.46.<sup>[14]</sup> According to Schelero et al.<sup>[15]</sup>, the scattering of Pickering emulsion droplets is independent of size of the solid stabilizing particles and of the structure of the stabilizing layer provided it is only few nanometers thick. That is why the refractive index of pure oil was taken as the dispersed phase.

*Microscopy:* Transmission electron microscopy, TEM, observations were done at the “Centre Technologique des Microstructures” [<http://microscopies.univ-lyon1.fr/>] of the University of Lyon 1 (Villeurbanne, France). TEM pictures of secondary electrons were collected with a Philips CM120 microscope. A small drop of suspension was deposited on a microscope grid (copper support covered with carbon) and slowly dried in open air. The dry samples were observed by TEM under 120 kV acceleration voltage. The nanodroplets covered by silica nanoparticles were observed. Optical microscopy pictures (LEICA DMLM microscope) combined with image analysis using the Image J software was performed to confirm the droplet size of the micro-sized population.

## RESULTS AND DISCUSSION

Oil/water coarse emulsion of diisopropyl adipate, stabilized with silica nanoparticles was made with a rotor-stator device. Emulsion oil droplets had a diameter size ranging from approximately 10 to 40 µm, depending on the oil to silica ratio. All the emulsification steps were successful, even if the pH of the samples was decreased from 8-9 to 3-5 in order to obtain a better stability. The coarse emulsion made by a rotor-stator device is sonicated. A considerable decrease of oil droplets size is obtained, going from 10 µm to approximately 200 nm. Formulation parameters had to be modified owing a very large interfacial area. In a first part, the influence of the process has been studied. Both influence of pre-emulsification process and stabilization by a pH shift were investigated. Secondly, the spotlight was turned on the relationships between oil droplet diameters and oil and silica contents. Variation of silica content was made at constant oil concentration.

It is worth noticing that most of the time, there were three populations (Figure 1).



**FIG. 1.** The three populations observed by DLS. Sample composed of 0.1 wt% oil and 1.19 wt% silica. From small to large sizes, peak 1: excess silica; peak 2: nanometric droplets; peak 3: micrometric droplets.

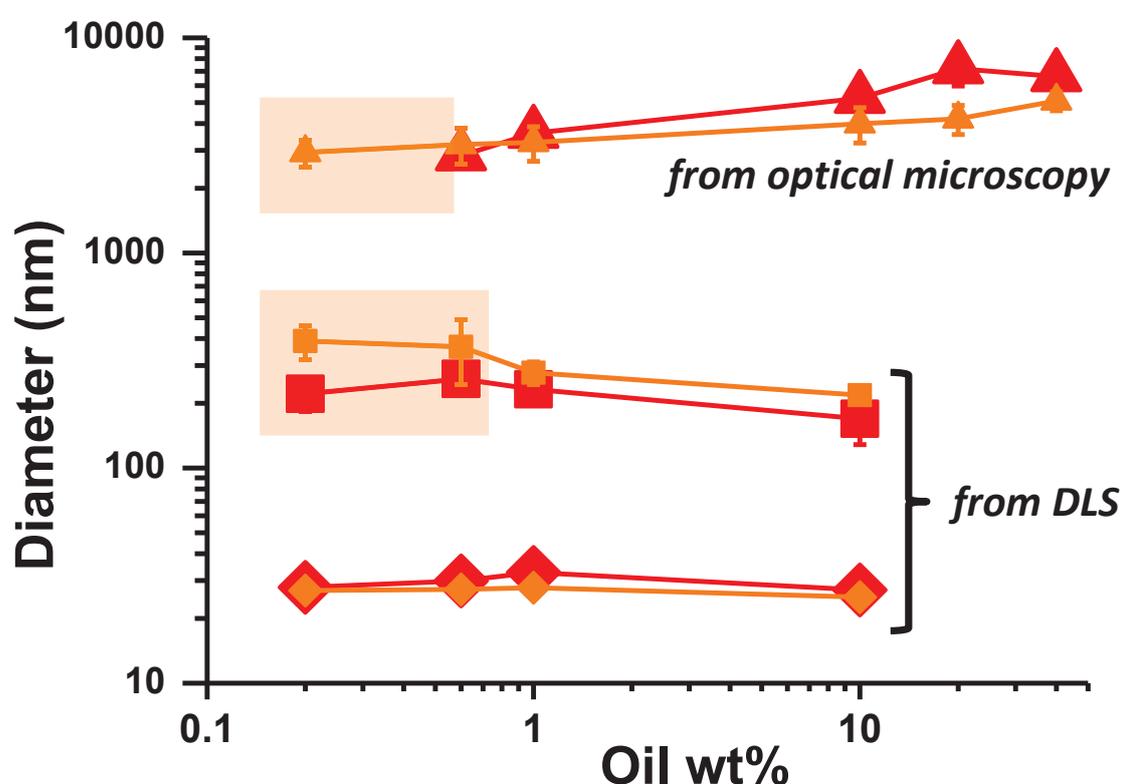
The first one corresponds to silica nanoparticles excess since nanoparticles introduced in the emulsions are not fully adsorbed at the oil-water interface. In fact, some particles stay in excess in the sample. Binks et al.<sup>[16]</sup> demonstrated that an excess of non-adsorbed particles suppresses drop coalescence and retains spherical droplets. Moreover, the addition of excess, non-adsorbed nanoparticles at the bare oil-water interface of the Pickering emulsions, created by the droplet swelling during Ostwald ripening causes a switchover from particle to surfactant behavior.

Two populations were observed for the oil droplet diameters of the emulsions. A nanometric one standing at around 150-1200 nm and a micrometric one with a droplet sizes ranging from 2 to 14  $\mu\text{m}$ , depending on the oil content. The purpose was to find the conditions under which only one nanosized droplet population was obtained, without the presence of a microsized population.

### **Study of the process parameters: Premix fabrication and pH stabilization**

Some processes aspects have been studied. Premix formation was studied in details. Impact of premix agitation on final nanoPickering emulsions was studied forming coarse emulsion either by Ultra-Turrax® or 3 blades propeller. Moreover, the pH stabilization has also been considered. Is the stabilization can be different depending on the order of pH stabilization? To answer this question, pH will be stabilized at 3 before emulsification, between premix and final emulsion or at the end, after all the emulsification process.

Premix can be prepared with a high shear device (Ultra-Turrax<sup>®</sup> at 24,000 rpm) or at low speed agitation (3 blades propeller at 1,400 rpm). In the former case, final nanoemulsion had a narrow size distribution, smaller oil droplets (200 nm) and a larger domain of occurrence of pure nanoemulsion. In the latter case, final nanoemulsion population at low oil content was coarser (400 nm) Figure 2. A premix prepared with high-shear rotor-stator device (Ultra-Turrax<sup>®</sup>) allowed extending the oil concentration domain where dispersion by ultrasounds yields only nanoemulsion up to 0.5 wt% oil (emulsion is free of micrometric droplets). Premix needed to be formed at high speed agitation in order to obtain a tiny oil droplet population of nanodroplets.

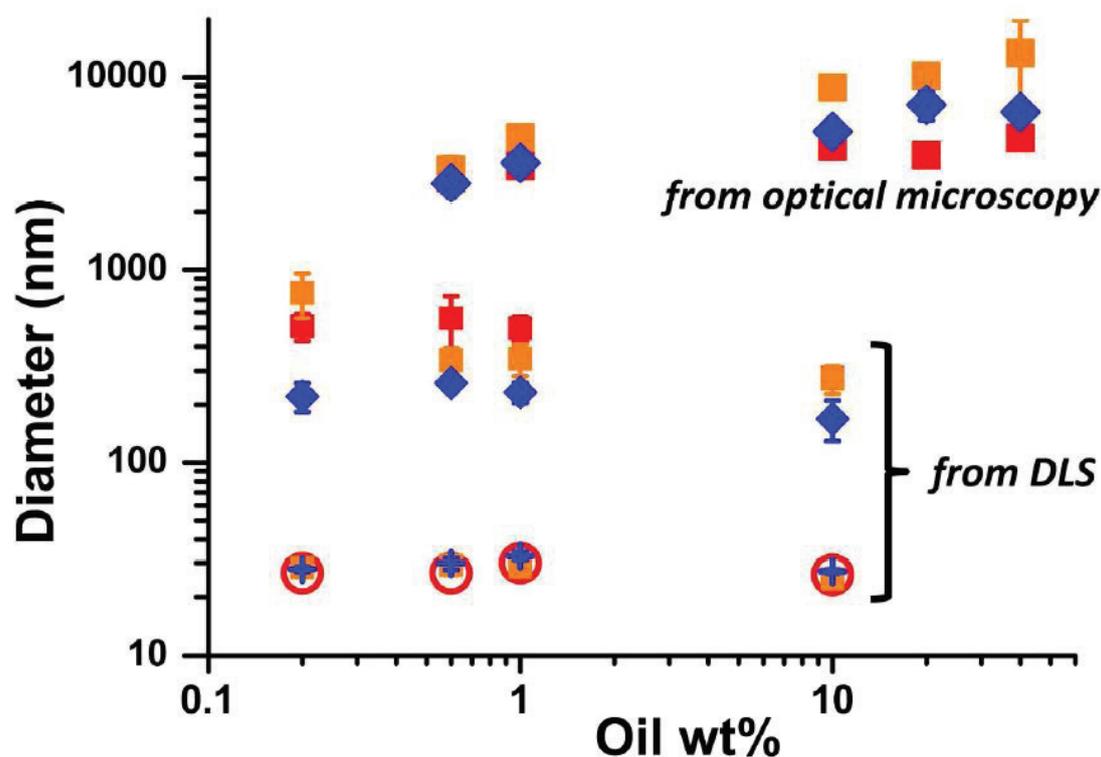


**FIG. 2.** Comparison of the final emulsions where the premix is made at different speeds of agitation: Ultra-Turrax<sup>®</sup> (24,000 rpm) and 3 blades propeller (1,400 rpm). Emulsions made at 1.19 wt% silica based on the water phase, at different oil concentrations. Diamonds show the excess of silica measured by DLS. Squares show the nanometric population measured by DLS. Triangles show micrometric population measured by optical microscopy. The small-light (orange) and the big-dark (red) data points are for premix made with the three blades propeller and Ultra-Turrax<sup>®</sup> respectively. Each measurement was made in triplicate. The colored areas mark the domains where there is a definite influence of the preparation process of the premix.

The pH of the silica suspension used as aqueous phase was 11. Direct emulsification of oil into such aqueous phase allowed the formation of an emulsion of rather poor stability. It is meant that indeed the emulsification process was successful since the full oil content was dispersed as oil droplets, but oil was slowly released as a function of time. The long term stability of emulsions was low at basic pH. The way the pH was set at pH 3 for ensuring the long term stabilization of the emulsions had also an impact on the emulsions properties. The following experiments were performed with a premix prepared by emulsification using the Ultra-Turrax<sup>®</sup> in order to obtain a better emulsification as oil nanodroplets.

Three series of experiments were performed where the pH was set to 3 at three different times of the process:

- In a first series, pH was stabilized at 3 before emulsification (pH silica solution was brought to 10 at 3).
- In a second series, pH stabilization took place after the dispersion by Ultra-Turrax<sup>®</sup> and before the dispersion by ultrasounds.
- In the third series, pH is stabilized after the dispersion stage by ultrasounds.



**FIG. 3.** Droplet diameters of emulsions that have been stabilized by shifting the pH to 3 before the premix, between the premix and the dispersion by ultrasounds, or at the end of the emulsification process. Emulsions at 1.19 wt% silica based on the water phase, at different oil concentrations. Each measurement was made in triplicate. Nanometric populations and excess silica were measured by DLS. Micrometric populations were measured by optical

microscopy. Light-orange: pH stabilization after emulsification (big circles: micrometric population; medium circles: nanometric population; crosses: excess silica). Blue: pH stabilization between UT and US (big diamonds: micrometric population; medium diamonds: nanometric population; crosses: excess silica). Red: pH stabilization of the silica solution (big squares: micrometric population; medium squares: nanometric population; open circles: excess silica).

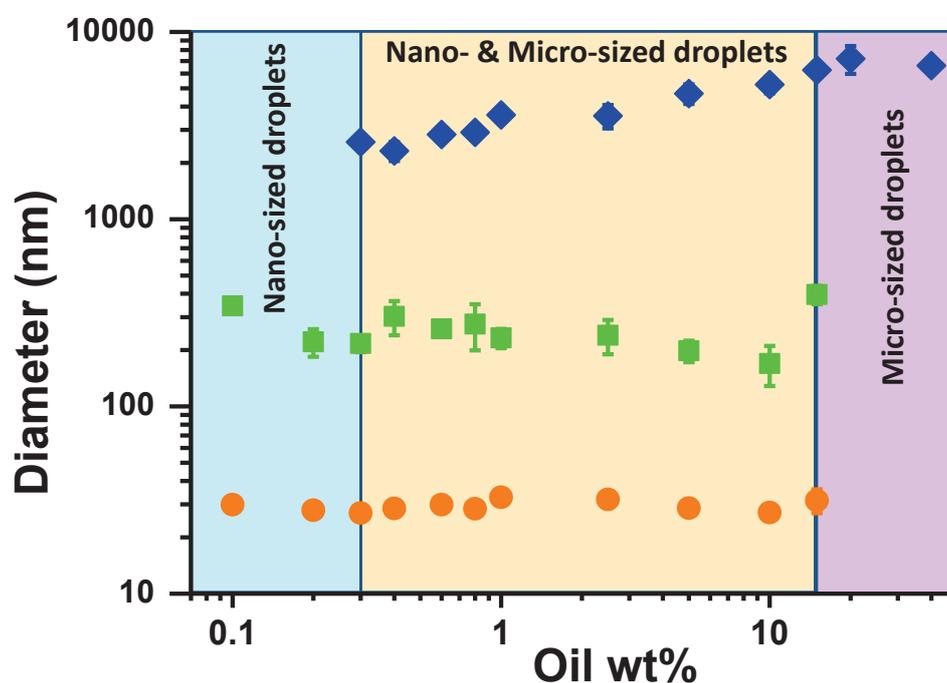
Owing to the standard deviation of the experiments (each sample was made in triplicate), no significant difference could be seen regarding the way the pH was lowered to 3 (Figure 3).

As outcome of this preliminary study, the parameters of the process were selection as follows for the rest of the study: Premix of experiments will be made with an Ultra-Turrax<sup>®</sup> device, and then pH will be stabilized just after the fabrication of the premix, before the ultrasound dispersion step.

### Study of the formulation parameters: Oil and silica concentrations

In this part, formulation aspect was studied. A variation of the oil content was made at 3 different silica concentrations. 3 replicates were made for each sample. Emulsions stability was monitored during one month at 25°C.

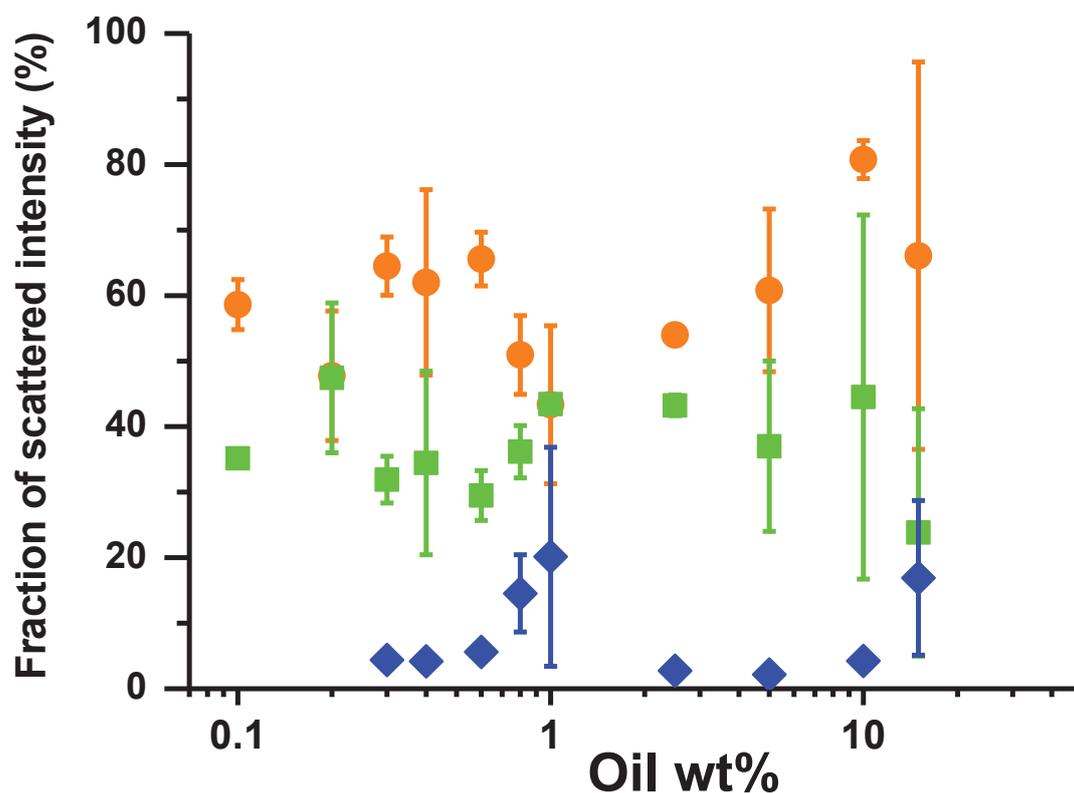
Figure 4 gives the results of the three populations of oil droplets diameters along a variation of the oil content at 1.19 wt% of silica based on the water phase.



**FIG. 4.** Diameters of diisopropyl adipate droplets and excess of silica particles as a function of the oil content, at 1.19 wt% of silica based on the water phase. Blue diamonds: micrometric population of oil droplets (data from optical microscopy); green squares: nanometric population of oil droplets (from DLS); orange circles: excess silica nanoparticles. Each measurement was made in triplicate.

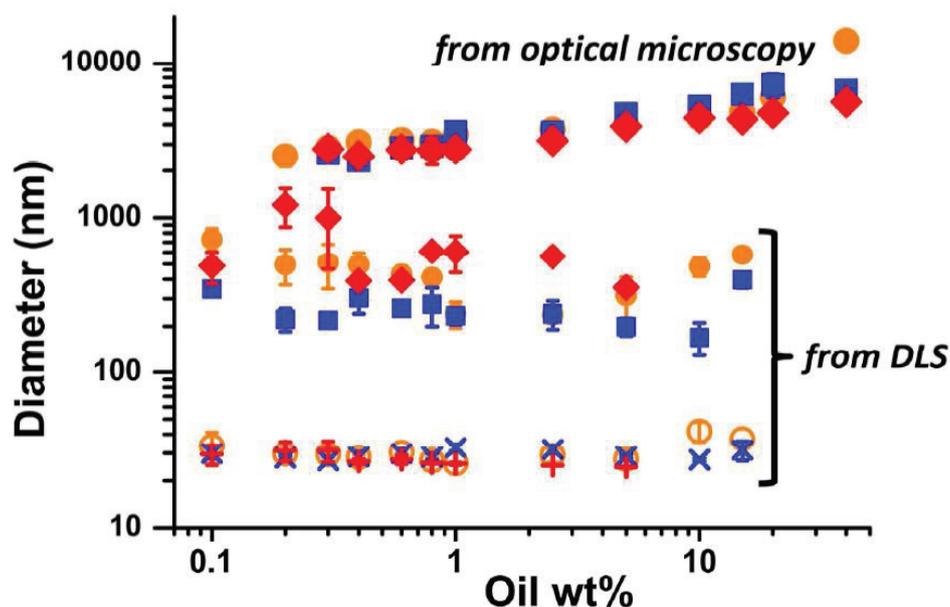
The oil droplets were only nano-sized (free of micrometric droplets) below 0.3 wt% of oil. Nanoemulsions, made with 0.1 and 0.2 vol% of oil, had droplet diameter of  $344 \pm 8$  nm and  $221 \pm 64$  nm respectively.

The distribution of scattered intensity (in DLS experiments) between the three populations was approximately: 50% of excess of silica, 40% of nanometric population and finally 10% of micrometric population (Figure 5).



**FIG. 5.** Fractions of the three populations expressed in % of scattered intensity as a function of the oil content, at 1.19 wt% of silica based on the water phase. Blue diamonds: micrometric population of oil droplets; green squares: nanometric population of oil droplets; orange circles: excess silica nanoparticles. Each measurement was made in triplicate.

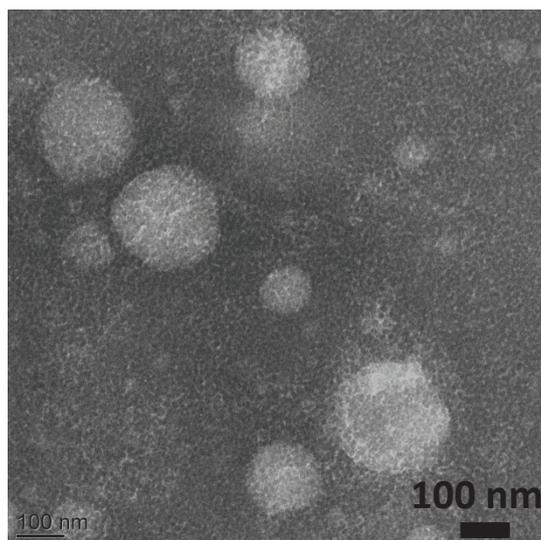
The same study was performed at higher concentration of silica. Indeed a larger amount of silica allows the stabilization of a larger interfacial area. It was expected that either smaller oil droplets could be formed, or the population of nanometric droplets would increase at the expense of the micrometric droplets. To this end, the same experiments were made at 4.68 wt% of silica based on the water phase, but also at 0.24 wt% (Figure 6).



**FIG. 6.** Diameters of diisopropyl adipate droplets and excess of silica particles as a function of the oil content, at 0.24, 1.19 or 4.68 wt% of silica based on the water phase. Nanometric populations and excess silica were measured by DLS. Micrometric populations were measured by optical microscopy. Orange: 0.24 wt% silica (big circles: micrometric population; medium circles: nanometric population; open circles: excess silica). Blue: 1.19 wt% silica (big squares: micrometric population; medium squares: nanometric population; crosses: excess silica). Red: 4.68 wt% silica (big diamonds: micrometric population; medium diamonds: nanometric population; crosses: excess silica).

At 0.24 wt% of silica, a purely nanometric population of oil droplets was obtained for low oil contents below 0.2 wt%. The maximum oil content for nanoemulsions increased to 0.3 wt% oil for 4.68 wt% silica. Whatever the silica concentration, the nanoemulsion area (containing only oil nanodroplets with no micro-sized oil droplets bigger than 2  $\mu\text{m}$ ) was similar and was limited to oil contents lower than approximately 0.3 wt%.

The droplets diameters of nanoemulsions prepared with 0.1 wt% oil were  $728 \pm 210$  nm for 0.24 wt% of silica and  $486 \pm 197$  nm for 4.68 wt% silica. A larger amount of silica indeed allowed the formation of smaller oil droplets as expected. On the same footing, increasing the amount of oil at constant silica concentration led to larger oil droplets:  $1210 \pm 583$  nm for 0.2 wt% oil and 4.68 wt% silica. A confirmation of the light scattering results was obtained by TEM observations of the nanoemulsions. Figure 7 shows a TEM picture of a nano-sized oil droplet covered by non-aggregated nanoparticles of silica. The presence of excess silica nanoparticles in the aqueous phase was also visible in the TEM pictures.



**FIG. 7.** TEM picture of a diisopropyl adipate/water nanoemulsion stabilized by nanoparticles of silica.

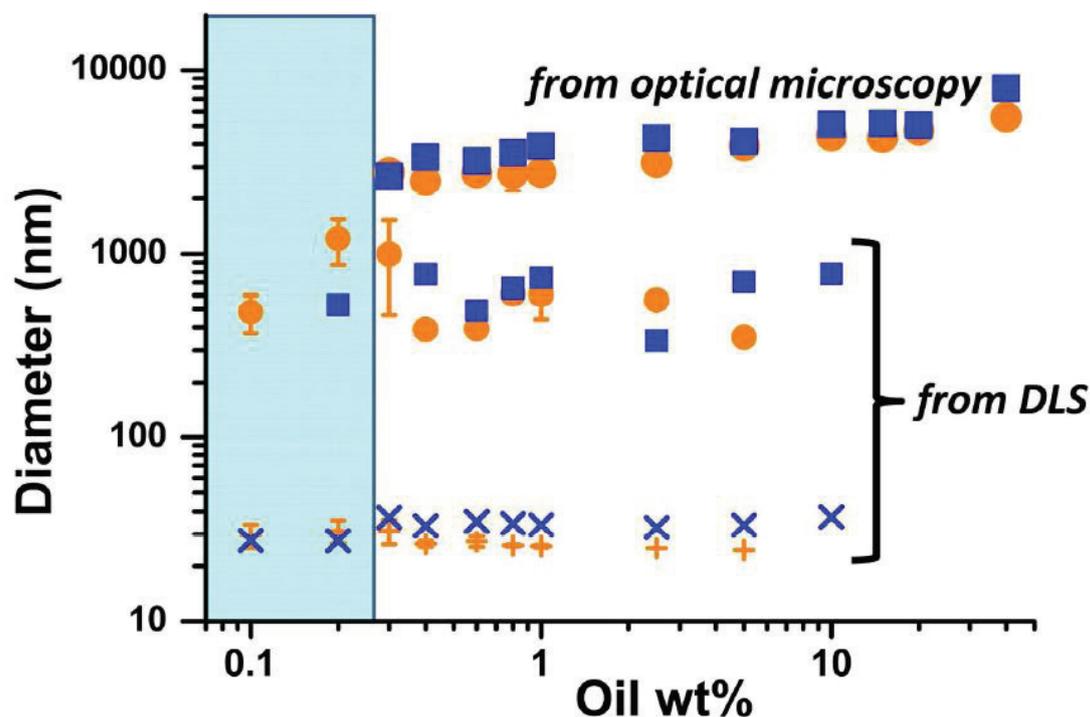
In all experiments performed with oil contents above 15 wt%, most droplets were micro-sized. It was not possible to detect a population of nano-sized droplets using DLS measurements. A decrease of the oil content caused a size reduction of micrometric droplets. However, no effect of the oil content was observed on the size of nanodroplets. Considering the standard deviation of the measurements, the size of nanodroplets remained constant (Figure 6).

As a summary, the influence of the formulation was as follows: the lowest the oil content, the tiniest droplets were formed, till the full droplets were the sub-micron range. Only nano-sized population was observed for less than 0.3 wt% oil for any silica concentration.

### **Stability**

It was useful to shift the pH down to pH 3-5 in order to increase the stability of the emulsions. Silica sols are known sensitive to aggregation; but the present silica sol from Plasmachem demonstrated good stability against aggregation lowering the pH or by presence of salt. pH shifts could be operated at any step in the process, either before the pre-emulsification, between this step and the “size reduction” step, or after the dispersion by ultrasounds. There was no difference whenever the stabilization step was.

After several weeks of storage, no physical destabilization could be observed. Samples stability was monitored during one month. Figure 8 reporting the diameter of oil droplets just after the emulsification process and after one month storage shows that there was no significant change of droplet size (either for the nanometric or the micrometric population). Pickering emulsion droplets were stable for one month, including nanometric population. The purely nanometric Pickering emulsions for oil contents below 0.3 wt% were also stable.



**FIG. 8.** Variation of oil droplet diameter with respect to oil content at 4.68 wt% silica based on the water phase. Comparison between measurements made the first day and after 28 days storage. Left: Excess of silica nanoparticle, population of nanodroplets and population of microdroplets of oil droplets. Right: zoom of the nano-sized populations. Nanometric populations and excess silica were measured by DLS. Micrometric populations were measured by optical microscopy. Orange: Day 0 (big circles: micrometric population; medium circles: nanometric population; crosses: excess silica). Blue: Day 28 (big squares: micrometric population; medium squares: nanometric population; crosses: excess silica). The area in light blue marks the domain of purely nano-sized emulsion.

## CONCLUSIONS

This study highlights that ultrafine nanoparticles of hydrophilic silica can stabilize Pickering emulsions. It also demonstrates that such ultrafine nanoparticles allow the fabrication of Pickering nanoemulsions.

Stabilization of o/w Pickering emulsions by bare silica (hydrophilic, no chemical modification) is possible upon a suitable choice of the oil phase. The present paper reports the emulsification of diisopropyl adipate. Such have already been disclosed for particles of fumed silica made of sintered aggregates of elementary nanoparticles;<sup>[12]</sup> such silica particles are irreversibly aggregated as lumps of 100-200 nm diameter. The present work is an extension of the previous to non-aggregated silica nanoparticles of diameter 10 nm. The use of non-aggregated solid nanoparticles allows the manufacture and stabilization of smaller oil droplets in the nanoemulsion domain that larger fumed silica particles could not allow the fabrication.

Non-aggregated bare silica nanoparticles allow the efficient stabilization of Pickering emulsions. Although the high-energy emulsification process by ultrasounds is powerful enough for allowing the fragmentation of oil droplets to nanometric sizes, micrometric droplets were obtained in many instances. Pure nanoemulsions were all oil droplets were of sub-micrometric size could be obtained for low oil contents only. Emulsification of 0.3 to 20% oil yielded a mixture of coexisting nanometric and micrometric oil droplets; only micrometric oil droplets were obtained for larger oil contents.

As specific requirements of the present study, the premix need to be formed at high speed agitation in order to obtain a tiny oil droplet population of nanodroplets, and efficient stabilization requires lowering the pH below 5.

Non-aggregated solid nanoparticles of very small size (10 nm) are efficient stabilizers of o/w Pickering emulsions. Emulsification made with a specific method allowed the preparation of ultrafine emulsions. It provides a starting point to the development of surfactant-free ultrafine emulsions using non-modified silica particles and no addition of supplementary surfactant.

## ACKNOWLEDGMENTS

Xiaoyun Fan, Léa Levannier, Laurianne Simon and Chloé Soudant are acknowledged for their great help in experiments. TEM observations were performed by Géraldine Agusti at the CTμ technical facility of the University of Lyon 1.

## REFERENCES

- [1] Wu, Y., Li, Y.H., Gao, X.H., Chen, H.D. (2013) *J. Drug Target.*, 21: 321–327.
- [2] Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., Solans, C. (2004) *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108-109: 303–318.
- [3] Setya, S., Talegaonkar, S., Razdan, B.K. (2014) *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, 3, 2: 2214–2228.
- [4] Mishra, R., Soni, G.C., Mishra, R.P. (2014) *World J. Pharm. Pharm. Sci.*, 3, 9: 258–274.
- [5] Solans, C., Solé, I. (2012) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 17: 246–254.
- [6] Izquierdo, P., Esquena, J., Tadros, Th.F., Dederen, C., Garcia, M.J., Azemar, N., Solans, C. (2002) *Langmuir*, 18: 26–30.
- [7] Sadurni, N., Solans, C., Azemar, N., Garcia, M. (2006) *Eur. J. Pharm. Sci.*, 26, 5: 438–445.
- [8] Gutierrez, J. M., Gonzales, C., Maestro, A., Solé, I., Pey, C.M., Nolla, J. (2008) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 13: 245–251.
- [9] Hannisdal, A., Ese, M.H., Hemmingsen, P.V., Sjöblom, J. (2006) *Colloids Surf. A*, 276: 45–58.
- [10] Gupta, R., Rousseau, D. (2012) *Food Funct.*, 3: 302–311.
- [11] Persson, K.H., Blute, I. A., Mira, I.C., Gustafsson, J. (2014) *Colloids Surf. A*, 459: 48–57.
- [12] Frelichowska, J., Bolzinger, M.-A., Chevalier, Y. (2009) *Colloids Surf. A*, 343: 70–74.
- [13] Binks, B.P., Whitby, C.P. (2005) *Colloids Surf. A*, 253: 105–115.

- [14] Frelichowska, J., Bolzinger, M.-A., Chevalier, Y. (2010) *J. Colloid Interface Sci.*, 351: 348–356.
- [15] Schelero, N., Lichtenfeld, H., Zastrow, H., Möhwald, H., Dubois, M., Zemb, T. (2009) *Colloids Surf., A*, 337: 146–153.
- [16] Binks, B.P., Fletcher, P.D.I., Holt, B.L., Kuc, O., Beaussoubre, P., Wong, K. (2010) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 2219–2226.

### **6.2.2 NanoPickering formulées par Emulsification Spontanée**

Article 3 – NanoPickering: Formation of Pickering nanoemulsions by low energy method (spontaneous emulsification)

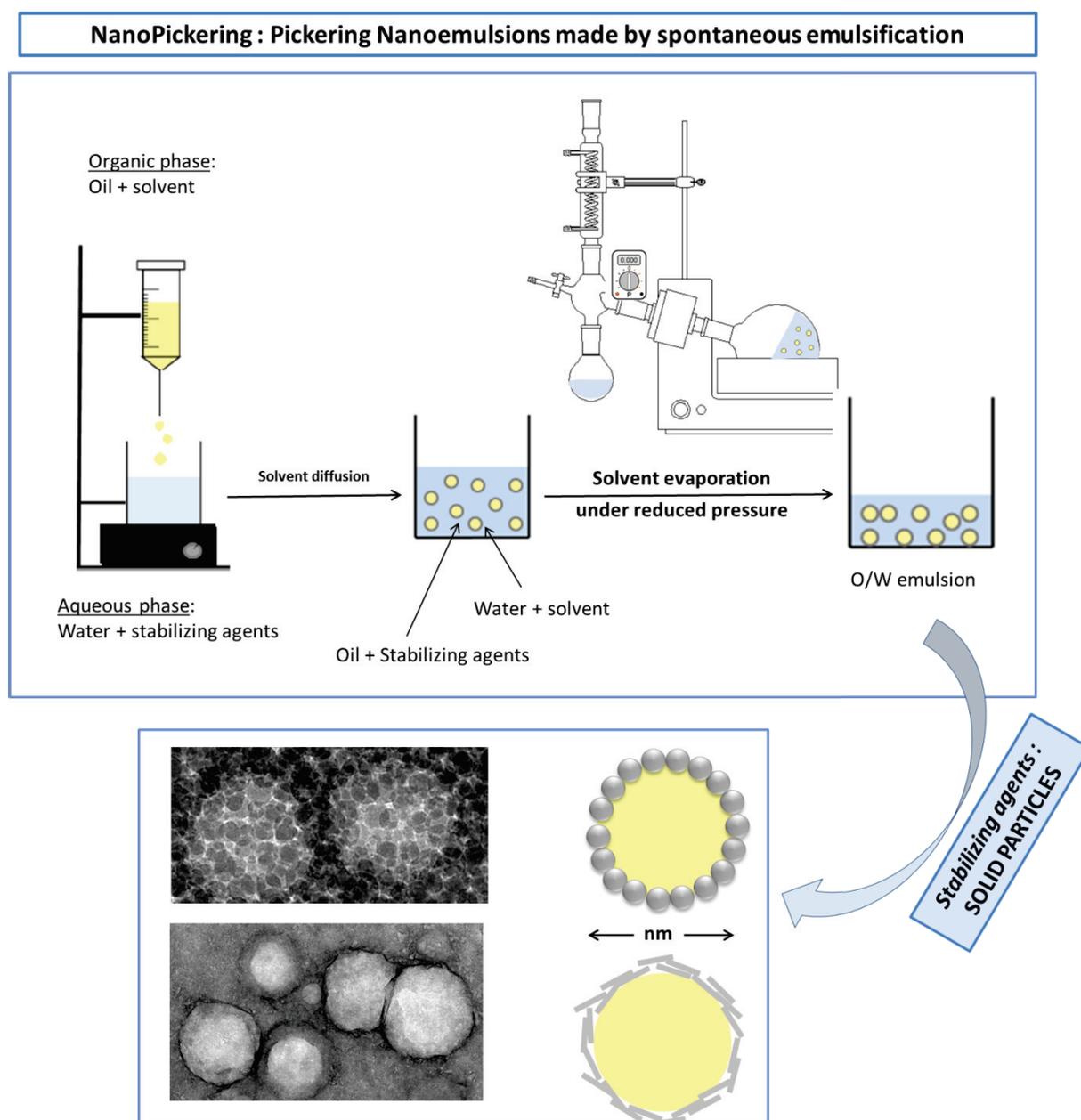
## NanoPickering : Formation of Pickering nanoemulsions by low energy method (spontaneous emulsification)

L. Ridel<sup>a</sup>, C. André, M.A. Bolzinger<sup>a</sup>, H. Fessi<sup>a</sup>, Y. Chevalier<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>University of Lyon 1, LAGEP, CNRS UMR 5007, 69622 Villeurbanne, France

\* [chevalier@lagep.univ-lyon1.fr](mailto:chevalier@lagep.univ-lyon1.fr)

### Graphical abstract:



**Abstract:**

Non-aggregated solid nanoparticles of very small size (30nm) are efficient stabilizers of o/w Pickering emulsions. Emulsification made with a specific method allowed the preparation of ultrafine emulsions. NanoPickering emulsions were formulated by a low-energy process: nanoprecipitation. The aqueous phase was composed of the stabilizing silica nanoparticles solution, and the organic phase was composed of oil (diisopropyl adipate) and solvent (acetone). The two media were mixed via a syringe without any mechanical energy. The final emulsion was obtained after evaporation of the solvent under reduced pressure. Some parameters, such as pH stabilization, silica and oil contents, and phase injection have an influence on the fabrication of NanoPickering emulsions. The synergy between a low silica rate and a pH stabilization of the silica aqueous phase before emulsification led to a better nanoemulsion area. Nevertheless, nanoprecipitation method allows only the incorporation of a small quantity of oil (0.5wt% approximately). A successive solvent shifting process has been assessed using experiment in order to try to increase the oil content in the formulations.

**Keywords:** Nanoemulsion, Pickering emulsions, Nanoprecipitation, Ludox<sup>®</sup> AS-40, Diisopropyl adipate.

**Introduction**

Nanoemulsions are fluid and translucent. Made of droplets in the submicron range (typically from 20-500nm), they can be defined in this way as “ultrafine” or “submicron” emulsions. [1] The Brownian motion of the nano-sized oil droplets overcomes gravity effects, avoiding breakdown processes such as creaming or sedimentation. The utilisation of a non-ionic surfactant limited the flocculation. The most important breakdown process comes from the Ostwald Ripening. Nevertheless, contrary to microemulsions which are also transparent, fluid and tiny droplets diameters, nanoemulsions are not thermodynamically stable. Yet, the long-term physical stability of nanoemulsions, exempted of apparent coalescence or flocculation, makes them closed to this thermodynamic stability [2]. Nanoemulsions have several advantages. These systems can solubilize hydrophobic and hydrophilic active substances and provide aqueous dosage form for water insoluble drugs. They can be used for good aesthetic appearance or taste masking. It may act as an alternative delivery system for liposomes for instance and can deliver the active substance under different form such as topical, oral or intravenous. It increases the rate of adsorption and bioavailability. Some disadvantages can also be noted. Nanoemulsion stability is influenced by the variation of environmental parameters such as temperature and pH. High melting substances have poor soluble capacity, and last but not least, a high demand of emulsifier (surfactant and co-surfactant) is necessary to cover the large interfacial area of nanodroplets [3] [4]. Nanoemulsions are known to have very small oil droplet size range. They can be prepared using intrinsic properties of the system, so-called low energy processes. Spontaneous emulsification and phase inversion temperature are the most commonly used [3] [4]. Compared to high shear methods, there is no

consumption of mechanical energy. In fact, low energy methods allow the creation of fine nanoemulsions, formed by a rapid diffusion of the surfactant and/or the solvent molecules of the dispersed phase to the continuous phase. A change in the surfactant's spontaneous curvature refers to a "phase inversion", while no change refers to a "self emulsification" method [5]. Lower energy method makes use of the chemical energy of the system, allowing a production of smaller droplets than high energy techniques. A self-emulsification method, also called spontaneous emulsification is a technique in three steps. The first one consists to prepare a homogeneous organic solution, containing oil, a hydrophilic surfactant and a lipophilic surfactant in a water-miscible solvent. Then, this organic phase is injected in an aqueous phase under magnetic agitation in order to form an emulsion. At the end, an evaporation under reduce pressure is effected to obtain the emulsion. The spontaneous aspect of the emulsification comes from the different parameters of the system such as the interfacial tension, viscosity, phase transition area, or the structure and the concentration of the surfactants [6]. The solvent evaporation technique is prepared with an initial component solution, emulsified with a liquid, non-solvent of the component. Emulsification is spontaneous with the solvent diffusion. Then, the component precipitates after solvent evaporation. Aggregation of the particles and crystal growth can be managed with the agitation speed. Self-emulsification processes are due to a dilution process with the continuous phase; while the phase inversion method arises from phase transition involving a change in the spontaneous curvature of the interface. The phase transition can be activated by a change in temperature at constant composition (Phase inversion temperature, also called PIT method) or by a change in composition at constant temperature (Phase inversion composition, also called PIC technique) [7] [8] [9] [5]

As mentioned previously, one possible drawback of nanoemulsions is the high demand for emulsifiers coming from the large interfacial area to be covered. Pickering emulsions are attractive here because they are surfactant-free; e.g. classical emulsifier is replaced by solid particle. Additionally, the dense coating of the emulsion droplets by solid particles provides a supplementary possible control over the release of active ingredients. The dense shell of particles around the droplet can be viewed as a capsule wall that may modulate the absorption of active substances. Solid particles are adsorbed irreversibly at the interface, unlike the dynamic equilibrium of surfactants [10]. The idea was to combine the two concepts in order to make nanoemulsions stabilized by Pickering effect, with a low-energy method. Sacanna et al. have highlighted in 2007 that under suitable conditions, it is possible to obtain thermodynamically stable oil-in-water Pickering nanoemulsions with a droplet diameter going from 30 to 150nm. Commercial silica sols (Ludox<sup>®</sup>) were used as hydrophilic non-aggregated nanoparticles, combined with a 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (TPM) solution. A TPM-silica emulsion is spontaneously obtained. [11] [12] The lack of solvent seems to explain a spontaneous microemulsion. On the other hand, Yan et al. used the nanoprecipitation technique to make functional oil-filled nanocapsules, based on hexadecane, water, acetone and polymer. Nanocapsules formed can be functionalised with nanoparticles. [13] A combination of the Pickering effect and the nanoprecipitation concept lead us to this project, since there are very few literatures and a lack of knowledge on this topic.

In a previous study, we demonstrate that ultrafine nanoparticles can stabilize Pickering emulsions and that such ultrafine nanoparticles allow the fabrication of Pickering

nanoemulsions by a high energy method (sonication). Hydrophilic non-aggregated nanoparticles were required to meticulously stabilize o/w interface. Most of the oil does not wet bare silica. That is why diisopropyl adipate was used. [14] This present work was aimed to form Pickering Nanoemulsions by a low-energy process. Based on a model system of oil in water nanoemulsion stabilized by hydrophilic nanoparticles, we try to answer the following questions: Is it possible to make NanoPickering by nanoprecipitation? Which parameters (injection, pH, silica, oil concentration) influence the outcome?

## **Materials and Methods**

### ● *Materials*

Silicon dioxide nanoparticles (Ludox<sup>®</sup> AS-40, Sigma-Aldrich) aqueous suspensions were purchased as their 40 wt% slurries containing non-aggregated elementary nanoparticles of silica (non-aggregated nanoparticles, size: approximately 30 nm, specific area: 135 m<sup>2</sup>/g, density: 1.295 g/mL at 25°C, pH : 9.1). Diisopropyl adipate was purchased from Stéarinerie Dubois (DUB-DIPA) (density: 0.982 g/mL). Solvent (acetone) was supplied by Lauryl lab (France). Dibutyl adipate, castor oil, mineral oil and miglyol<sup>®</sup> 810 were respectively purchased from BASF-Cognis, Cooper, Fisher Bioregeant-Fisher Scientific and Cremer Oleo. Laponite<sup>®</sup> XLG was supplied from Rockwood/BYK. Deionized water of resistivity above 18 MΩ.cm was used during the experimentations. HCl 1M and NaOH 0.1M were used to adjust the pH.

### ● *Methods*

*Emulsification:* This process takes place in three steps. Firstly, aqueous solutions at 0.65wt% and 2.55wt% of silica (based on the water phase) were prepared in one side. In another side was formed a homogeneous organic solution composed of oil and water-miscible solvent. The organic phase was injected in the aqueous phase (or vice versa) via a 50 mL syringe at continuous flow rate under magnetic stirring. During the dilution, molecules of the organic solvent are diffusing in the direction of the aqueous phase. The oil is then not soluble anymore, leading to the formation of oil droplets. In the first part, the oil used is diisopropyl adipate, and then castor oil and dibutyl adipate. Finally, the totality of the solvent was removed by evaporation under reduce pressure (556mbar), at 56°C. Emulsification was always successful. In order to stabilize the sample over time, the pH was brought to 3 before or after emulsification.

In the second part, a solution of Laponite<sup>®</sup> was prepared at 0.65wt% in deionized water and mixed up to 20min at 500rpm with a 3 blades propeller. Then, the solution was emulsified with either white mineral oil, diisopropyl adipate or a caprylic/capric triglyceride (Miglyol<sup>®</sup> 810).

Castor oil, dibutyl adipate and Miglyol<sup>®</sup> 810 were purified by percolation of the pure oil on basic aluminum oxide (Brockmann I from Acros Organics) in order to remove possible trace of acidic materials coming from hydrolysis of oils.

*Droplet size measurements:* Nanopopulations were characterized by a dynamic light scattering device (Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments Ltd.) at a wavelength of 633 nm, using a backscatter detector (173°), at 25°C, with a glass square aperture. 5µL of samples can be diluted in 1000µL of continuous media if needed. In addition, Micro-sized population was observed by granulometry measurements, performed using a small angle light scattering of a Coulter® LS 230 (Beckman Coulter). The size distribution was calculated from the Mie theory according an optical model made of homogeneous spheres. Refractive index of diisopropyl adipate oil:  $n=1.43$ ; and silica 1.46 for silica. The imaginary part of the refractive index was zero. The silica nanoparticles covering the oil-in-water interface in a Pickering emulsion have a thickness of few nanometers, so the refractive index of the diisopropyl adipate was taken for the full dispersed phase. [15] [16].

*Microscopy:* In addition, Transmission electron microscopy, TEM observations were done at the “Centre Technologique des Microstructures” of the University of Lyon 1 (Villeurbanne, France). TEM was performed with a Philips CM120 microscope. A small drop of suspension was dropped on a microscope grid (copper support covered with carbon) and slowly dried in open air. The dry samples were observed by TEM under 120 kV acceleration voltage. The nanodroplets covered by silica nanoparticles were observed. Freeze-fracture electron microscopy provided a mean of visualizing the inside of nanocapsules. Optical microscopy (LEICA DMLM microscopy) combined with the image processing program ImageJ was performed to confirm the droplet size of the micro-sized population.

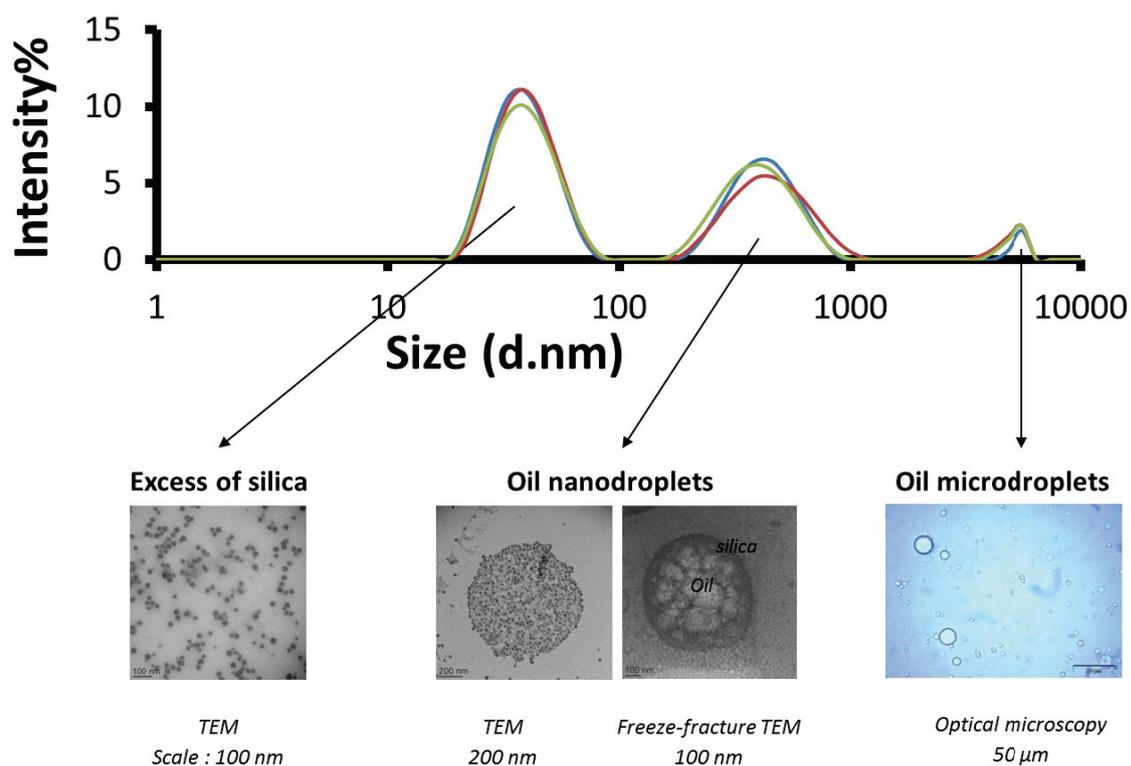
## **Results and discussion**

Our previous study emphasizes the way to obtain Pickering nanoemulsions by sonication. Nanodroplet population (exempt of micrometric population) was observed for less than 0.3 wt% of oil, the silica concentration had no impact on this outcome. Nonetheless, this method required a high demand of energy. Nanoprecipitation seems to be a good alternative since it is a spontaneous self-emulsification method. The first part of this work is to study the parameters of the system, such as the injection phase, pH, silica content or oil concentration, with the diisopropyl adipate oil and the silica Ludox® AS40 nanoparticles. The aim is to obtain a nanoemulsion area containing a large final amount of oil, after solvent removal. The droplet diameters and the stability of the emulsion at 25°C are the next parameters studied. To conclude, based on an idea of J. Aubry [17], successive solvents shifting are tested to increase the oil content in the emulsion. In the light of the above, the optimal system set up previously is used in order to make nanoPickering emulsions with different oils (castor oil, dibutyl adipate, mineral oil, Miglyol® 810) or nanoparticles (Laponite® XLG).

It is worth highlighting the fact that three populations can be present in some samples. As explained on the DLS plot of the Figure 1, the first peak is the excess of silica nanoparticles not adsorbed at the oil-water interface, present in the continuous media.

An excess of particles seems to be positive against breakdown processes. As Binks et al. explained, an excess of particles non-adsorbed at the oil-water interface reduced drop coalescence, maintained drops spherical and particles began to have the same behavior than

surfactants [18]. The second and the third peaks correspond to the oil droplets populations. The former one is the nanometric population and the latter one is the micrometric population. Since the DLS limit of detection is approximately  $1\mu\text{m}$ , micrometric populations were confirmed by optical microscopy or granulometry measurements. The objective was to have only a nanometric oil population with the highest possible amount of oil, in order to have only nanoemulsions uncontaminated by micro-sized droplet.



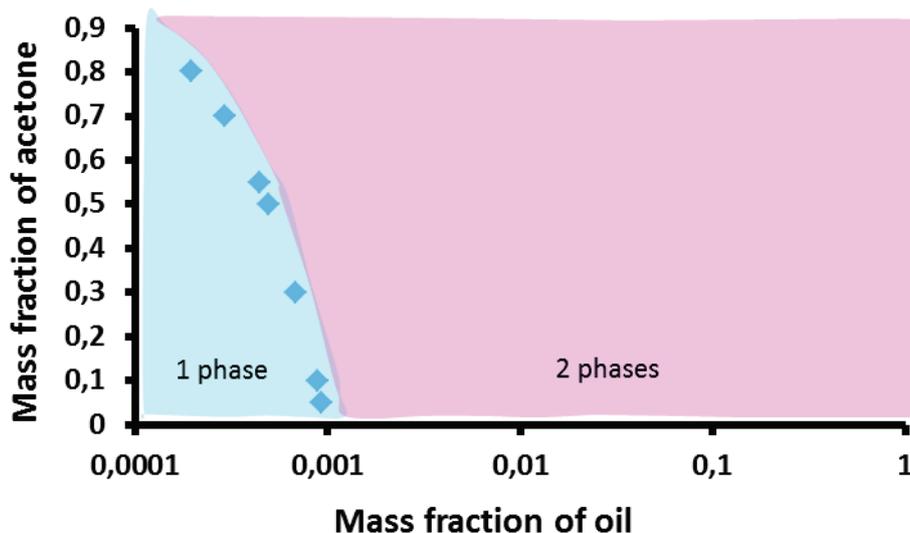
**Figure 1.** The three different peaks populations observed in DLS

The presence of the big droplets can be explained by the *Reaction Limited Cluster Aggregation* theory. For high concentration in solute, the limiting kinetic step comes from the probability to have coalescence after a chock between drops. Big aggregates become larger because they have a higher surface. This leads to the formation of large drops in addition of the nanodroplets [17] [19]. This difference between high concentration in solute and low content determine the “Ouzo limit” also called nanoprecipitation area here.

## 1. Optimization of the parameters with a model system composed of Diisopropyl adipate / Silica Ludox<sup>®</sup> AS40 nanoparticles / Acetone / Deionized water

- *Ternary phase diagram of the Diisopropyl adipate / Acetone / Water system*

It was required preliminary to have a look on the solubility of our three components, before the addition of the particles. The mass fraction of acetone as a function of the mass fraction of oil (Diisopropyl adipate) is represented in Figure 2.



**Figure 2.** Phase diagram of the Diisopropyl adipate/ Acetone/ Water system.

In order to be out of the solubility area, nanoprecipitation experiments required to be done at more than 0.001 mass fraction of oil.

- *Impact of parameters: phase injection, pH and silica content.*

The goal is to stabilize Pickering nanoemulsions with non-aggregated silica nanoparticles via nanoprecipitation. Nonetheless, this low-energy method allows only the emulsification of a slight amount of oil. The purpose is to obtain a nanoemulsion area, where the final oil content after solvent evaporation is high and droplets diameters are only nano-sized. In this way, three parameters are studied: phase injection, pH and silica content. The organic phase (oil and acetone) can be injected in the aqueous phase (silica and water), or the aqueous phase can be injected in the organic phase. One of our previous study highlighted that emulsions are more stable over time if the pH is lowered to 3. Silica nanoparticles have a lower repulsion, so they can easily approach the oil-water interface. The pH is decreased at 3 here, before emulsification (in the aqueous phase) or after emulsification (after the solvent evaporation). Finally, all the experiments are made at 0.65wt% and 2.55wt% silica to see the impact of the concentration of silica on the stabilization of the oil-water interface of nanoemulsions.

Procedure	pH stabilization	Phase injection	Silica (wt%)
1	Before emulsification	Organic phase in aqueous phase	0.65
2	After emulsification	Organic phase in aqueous phase	0.65
3	Before emulsification	Aqueous phase in organic phase	0.65
4	After emulsification	Aqueous phase in organic phase	0.65
5	Before emulsification	Organic phase in aqueous phase	2.55
6	After emulsification	Organic phase in aqueous phase	2.55
7	Before emulsification	Aqueous phase in organic phase	2.55
8	After emulsification	Aqueous phase in organic phase	2.55

Table 1. Procedures

For this to happen, eight procedures, presented in Table 1, were tested in order to study the influence of pH stabilization, phase injection and silica rate on desired nanoemulsion.

For each experiment, Acetone/Diisopropyl Adipate (oil)/Aqueous solution (0.65 or 2.55wt% silica based on the water phase) ternary diagram is made and compared together at the end to be able to get the very best procedure.

The detailed results will be explained from the procedure 1. This experiment was conducted to determine the feasibility of the emulsions with a formulation composed of 0.65wt% of silica based on the water phase stabilized at pH 3 before emulsification. The organic phase was injected in the aqueous phase. Figure 3 plots a representation of the mass fraction of acetone as a function of the initial mass fraction of diisopropyl adipate.

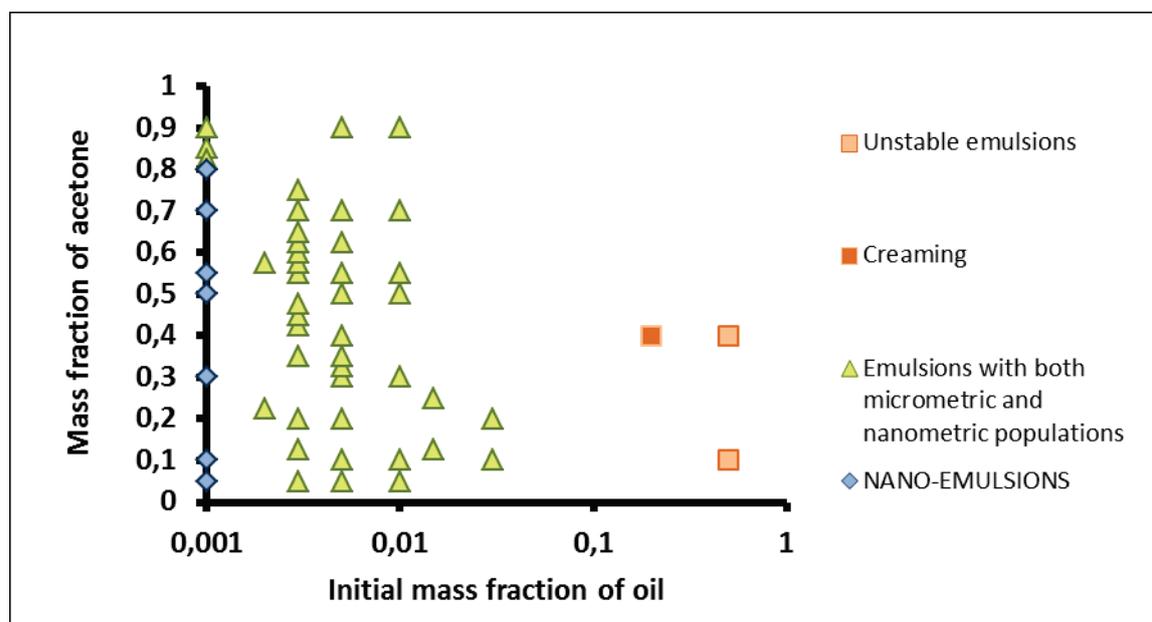
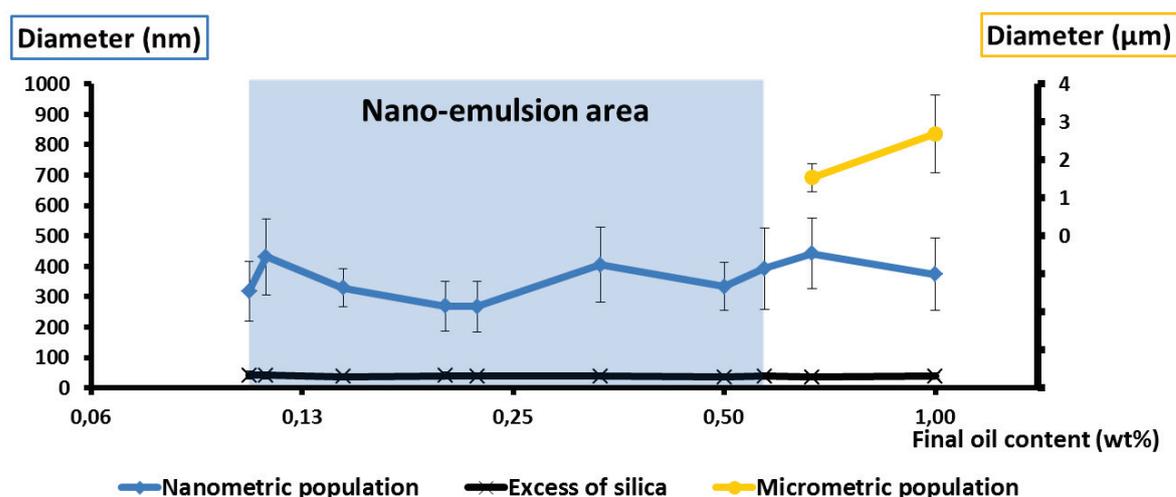


Figure 3. Mass fractions of the Aqueous silica phase/Diisopropyl Adipate/Acetone system. Procedure 1 (Stabilization at pH 3 before emulsification of the silica solution composed of 0.65wt% silica based on the water phase; organic phase injected in aqueous phase).

Procedure 1 allows obtaining two types of emulsions. Nanoemulsions are achieved at 0.1 initial wt% of oil. For an oil content above 0.1wt%, there is two populations where both micro-sized and nano-sized emulsions are present in the same time (0.1wt%, 0.3, 0.5, 1, 1.5, and 3wt% oil). Moreover, three points are made at high oil concentration in order to prove emulsion's instability in the rest of the diagram. The sample, composed of 40wt% acetone, 20wt% oil and 40wt% of aqueous phase, creamed. Formula 40wt% acetone, 50wt% oil, 10wt% aqueous phase and 10wt% acetone, 50wt% oil, 40wt% aqueous phase undergoes a phase shift.

The interesting region is observed for 0.1 initial wt% of oil. It is therefore interesting to focus on these samples.



**Figure 4.** Procedure 1: Droplet diameter as a function of the final oil content for samples at 0.1 initial wt% oil

Figure 4 plots the droplet diameters after solvent evaporation. It focuses on the nanoemulsion area, near 0.1 initial wt% of oil. In this graph, three populations are perfectly visible: A micrometric population at high final oil concentration (after evaporation) and two nanometric populations (excess of silica and the oil nanodroplets, respectively at approximately 30nm and 350nm.) Only the presence of these two nano-sized populations allows to define the nanoemulsion area, which is obtained for formula using between [0.105wt% - 0.571wt%] of oil in final quantity. In this area, the oil droplets diameters are ranged from  $267 \pm 84$  nm to  $431 \pm 125$  nm.

The final results of all the experiments are presented in Table 2.

Procedure	pH stabilization	Phase injection	Silica (wt%)	Final oil (wt%)
1	Before emulsification	Organic phase in aqueous phase	0.65	[ 0,105 - 0,571 [
2	After emulsification	Organic phase in aqueous phase	0.65	[ 0,105 - 0,211 [
3	Before emulsification	Aqueous phase in organic phase	0.65	[ 0,105 - 0,348 [
4	After emulsification	Aqueous phase in organic phase	0.65	[ 0,105 - 0,200 [
5	Before emulsification	Organic phase in aqueous phase	2.55	[ 0,105 - 0,143 [
6	After emulsification	Organic phase in aqueous phase	2.55	[ 0,105 - 0,125 [
7	Before emulsification	Aqueous phase in organic phase	2.55	[ 0,105 - 0,148 [
8	After emulsification	Aqueous phase in organic phase	2.55	[ 0,105 - 0,108 [

**Table 2.** Nanoemulsions area according to the final oil content (measured after solvent evaporation)

*Impact of the silica concentration:* Usually, the final oil content is higher for the first four procedures. These experiments, compared to the four latter one, are made at 0.65wt% silica. It could be explained by the following hypothesis: When the silica rate is low, there is a low level of repulsion between silica nanoparticles. It is then easier for particles to join oil-water interface, and stabilize oil nanodroplets. Moreover, as explained later in this study, in presence of acetone, silica has the tendency to aggregate at high concentration. It becomes more difficult to stabilize the nanodroplets because of the bigger size of these agglomerates.

*Impact of the pH stabilization:* Nanoemulsions can be made with significant amount of oil when the pH is stabilized before emulsification. It could be explained by the fact that hydrophilic silica is negatively charged at isoelectric point. Silica nanoparticles should have a better interaction at the oil-water interface at pH 3. Indeed, particles are less charged, and then the repulsion between particles is negligible. During emulsification, if the aqueous phase which contained silica nanoparticles is stabilized prior to 3, particles go easily to the oil-water interface and consequently, oil droplets are tiny.

*Impact of the injection phase:* Comparing procedures number 1 and 3, we can observe that nanoemulsion area is larger when the organic phase is injected in aqueous phase. This allows the use of higher oil content. Also for the procedures 3, 4, 7 and 8 (aqueous phase injected in organic media), some millimetric droplets can be observed. Nonetheless, it is worth noticing that in general, the phase injection doesn't seem to have a big influence on nanoemulsion formation.

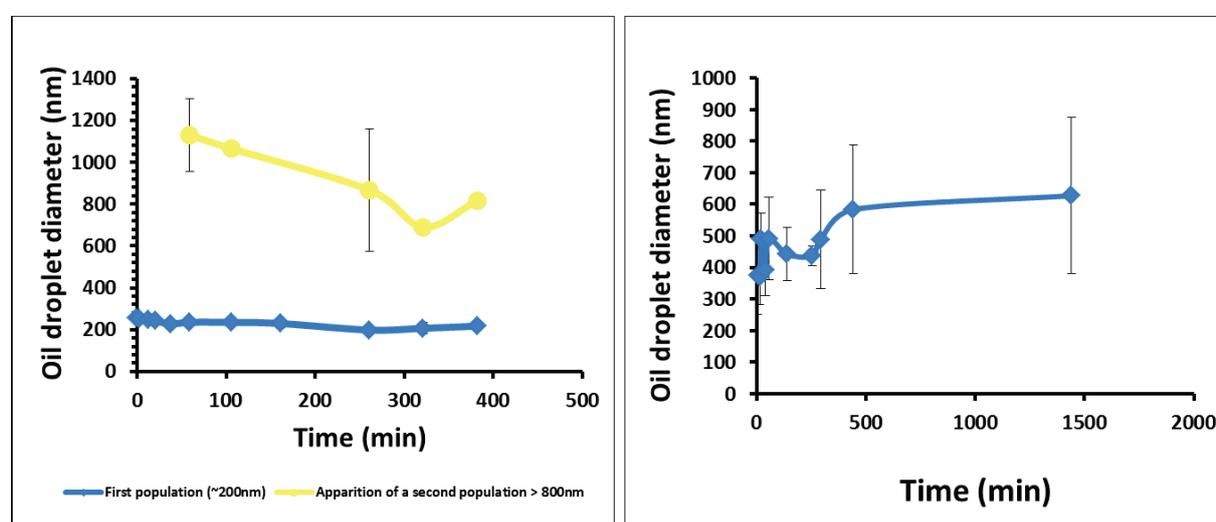
One parameter alone is not influent on the nanoemulsion formation. Yet, the association of the pH stabilization before emulsification at 0.65wt% of silica leads to get the better nanoemulsion area (with the bigger amount of oil). Nanoemulsions can be linked to a synergy between several factors: a low silica rate and a pH stabilization of the silica aqueous phase before emulsification.

The forthcoming experiments will be undertaken at 0.65wt% silica based on the water phase. The pH will be stabilized at 3 in the aqueous phase, before emulsification. Then, the organic media will be injected in the aqueous media.

- *Study of droplet diameter to understand nanoemulsion stability at 25°C over time*

In this all paragraph, the samples are formulated in this proportion: Initial concentrations of 0.1wt% of oil; 30wt% of acetone and 69.9wt% of aqueous phase composed of 0.65wt% silica nanoparticles. This corresponds in final quantities after solvent evaporation to 0.143wt% oil, 0wt% acetone and 99.857wt% aqueous phase.

This part explains the role of the silica nanoparticles in the stabilization of the oil-water interface. It is well known that the instability of an emulsion can be detected by a modification of the oil droplet diameter. Figure 5 represents on the left, the evolution of the oil droplet diameter over time for emulsions prepared without any silica stabilizing nanoparticles. On the right (Figure 5) the progression of emulsions made with 0.65wt% silica based on the water phase is plotted. In both cases, any pH stabilization is done.



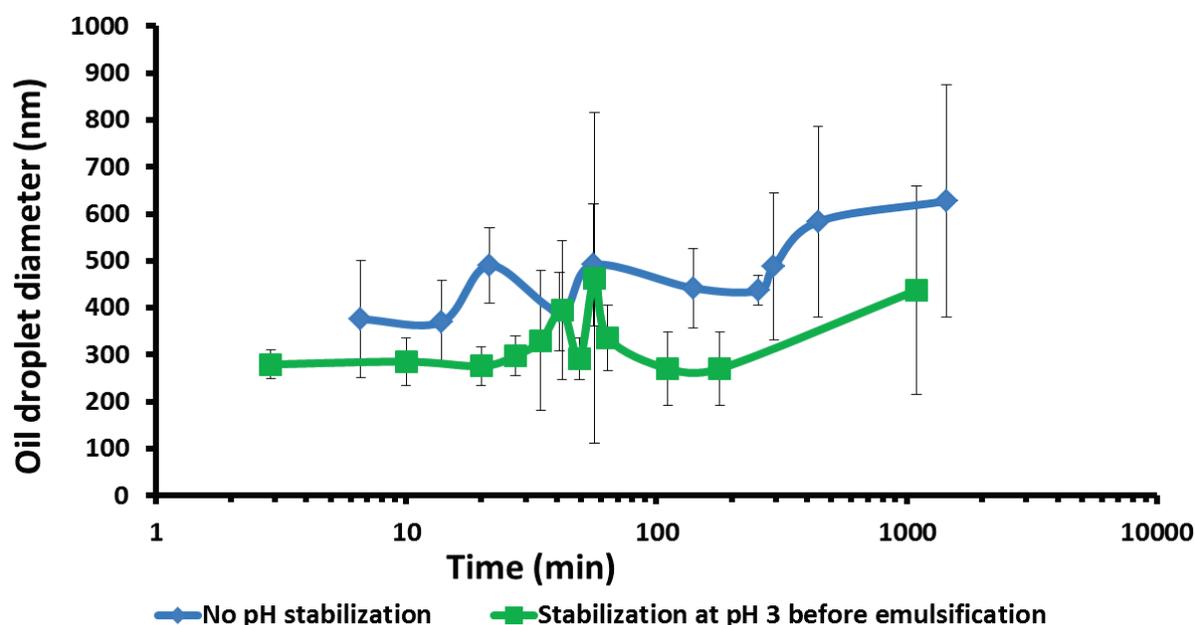
**Figure 5.** Evolution of oil droplet diameter over time. Comparison of emulsions made without silica stabilizing nanoparticles (on the left), and emulsions stabilized with 0.65wt% silica based on the water phase (on the right).

It is clear that the nanoemulsion size varied widely when the nanoparticles of silica are not in the system. A second population trends to appear after 1 hour. At 9h30 or 26h, the oil droplets are so much bigger than nano-sized that the DLS could not even measured anything. On the other size, emulsions are stabilized by Pickering effect, adding silica nanoparticles to stabilize the oil-in-water interface. Any second population appears.

Here was proved that making nanoemulsions by nanoprecipitation required a stabilizing agent such as nanoparticles.

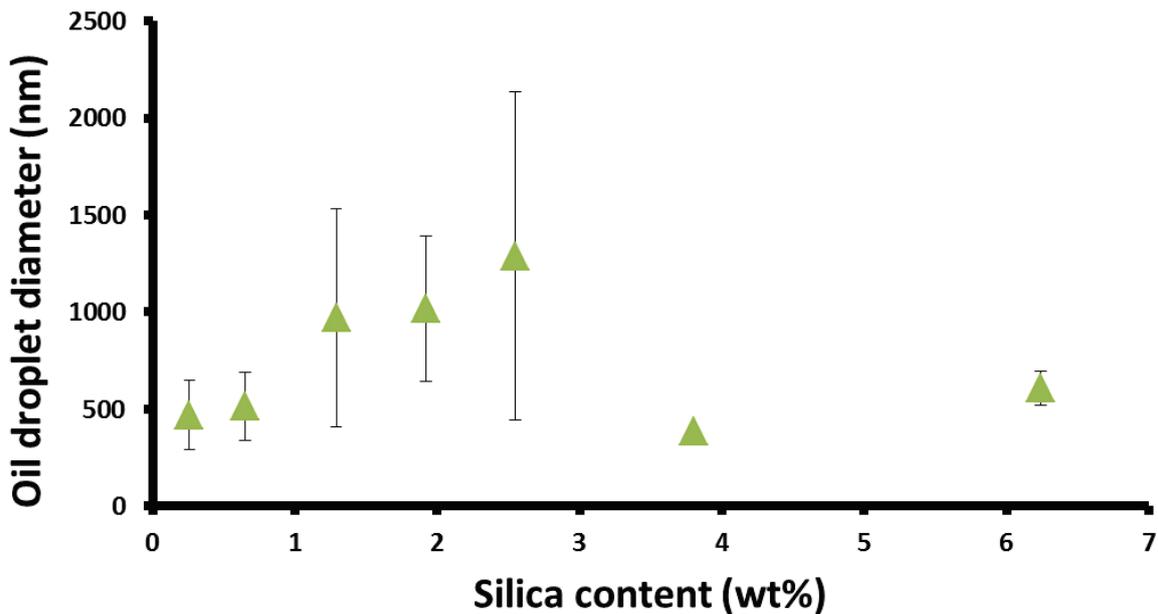
Moreover, as presented in Figure 6, the stabilization can be improved and the oil droplet diameter can be slightly decreased thanks to pH stabilization. Reducing the pH of the silica solution from 9 to 3, leads to a small better result, diminishing the drop diameter from  $470 \pm 85$  nm to  $328 \pm 68$  nm, taking carefully care of the standard deviation which stays close. As

explained earlier, it could be explained by the diminution of the repulsion of the silica particles, having an easier way to go at the bare oil-in-water interface.



**Figure 6.** Evolution of oil droplet diameter over time. Both emulsions are made at 0.65wt% silica nanoparticles based on the water phase. Blue diamonds: No pH stabilization is made during emulsification. Red squares: The pH was stabilized at 3 before emulsification (on the silica aqueous phase).

So, in order to obtain a good stabilization of nanoemulsions made by nanoprecipitation over long times, stabilizing nanoparticles are essential. Moreover, it can be even more improved by decreasing the pH at 3 before the emulsification. In the precedent part, we demonstrate that a low silica concentration was required. It is interesting to register now some interest on the evolution of the droplet diameter as different silica concentration. Figure 7 plots this situation, with a variation of the silica rate going from 0.26 to 6.24wt%.



**Figure 7.** Oil droplet diameter as a function of silica content (wt%). Triplicates were made.

Considering the standard deviation of the samples (triplicates), it is clear that the silica content has not a critical impact on the evolution of the oil nanodroplets.

Therefore, droplet diameters are approximately similar regardless of the silica concentration used. It is clear that considering the first part of this publication, low silica content is recommended.

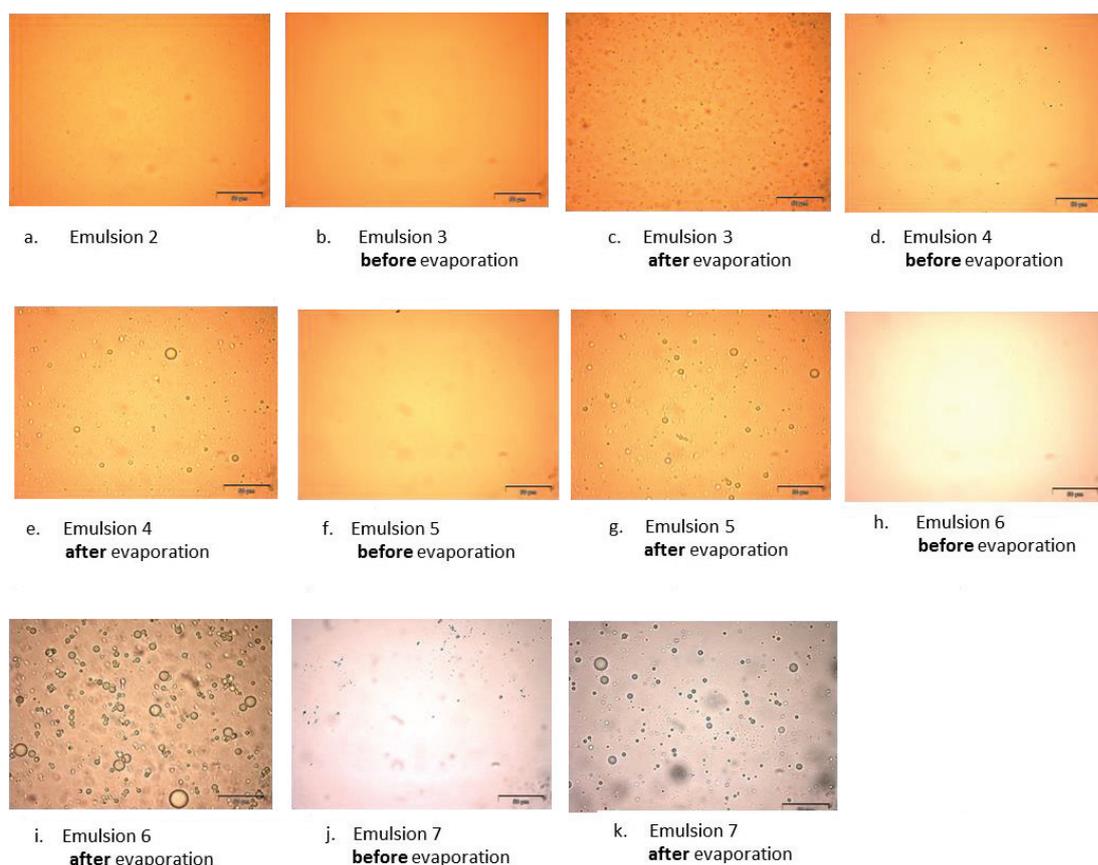
Since the beginning, it was proved that in order to obtain Pickering nanoemulsions made by nanoprecipitation, a small quantity of oil was required. It will be interesting to increase the oil content.

- *Successive shifting solvent*

Based on an idea of J. Aubry [17], an original process was used in order to try to increase the oil content in the emulsion. Successive shifting solvent were set up.

The concept is the following one: Firstly, the aqueous phase was set at pH 3 before emulsification. Oil in water emulsion is formed by nanoprecipitation (0.1wt% oil, 30wt% acetone, 69.9wt% aqueous phase at 0.65wt% silica). Then, the solvent (acetone) is evaporate under reduce pressure. This first emulsion obtained becomes the new aqueous phase and is then mixed with a new organic phase composed of 0.1wt% oil and 30wt% acetone. A second emulsion is obtained, allowing the next shifting solvent. This operation was repeated 7 times.

Figure 8 shows optical microscopy pictures of the oil droplets evolution during the successive shifting solvent.

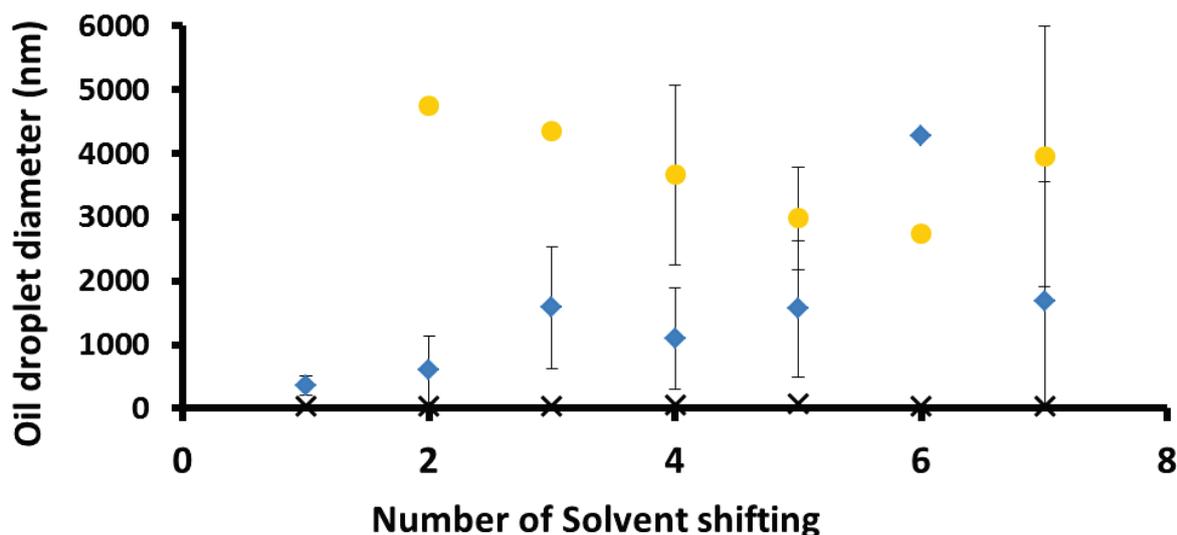


**Figure 8.** Optical microscopy pictures of the oil droplets evolution during the successive shifting solvent. Scale: 50 $\mu$ m.

These pictures show clearly that before the third solvent shifting, not any visible droplet appears (a) (b). Over steps, we can see micro-sized droplets which appears after solvent evaporation with a diameter increasing (c) (e) (g) (i) (k). Nonetheless, before evaporation, regardless of the step of the process is, any oil droplet is detected (b) (d) (f) (h) (j).

It seems that each time after the addition of acetone, the micro-sized oil droplets disappear in order to come again much bigger after solvent evaporation over solvent shifting steps. It could be clarified by the fact that the oil nanodroplets brakes during the acetone addition and the silica nanoparticles in excess in the continuous media start to aggregate in contact of acetone. Once particles are aggregated, their global diameter becomes higher. So, when they arrive at the oil-water interface, the surface area occupied is more significant. Consequently, if the stabilizing particles have a higher global diameter, the oil droplets diameters increase. It could be an explanation of the approximately 5 $\mu$ m oil droplet visible in Figure 8 (k).

It is difficult to give precise data of the oil droplets diameters for the nanopopulation, because the reproducibility of the samples is not very good, as you can see in Figure 9.



**Figure 9.** Evolution of the oil droplet diameter over successive solvent shifting steps. DLS measurements made after acetone evaporation. 4 replicates of each sample are made. Yellow circles: micrometric population; Blue diamonds: nanometric population; Black crosses: excess silica

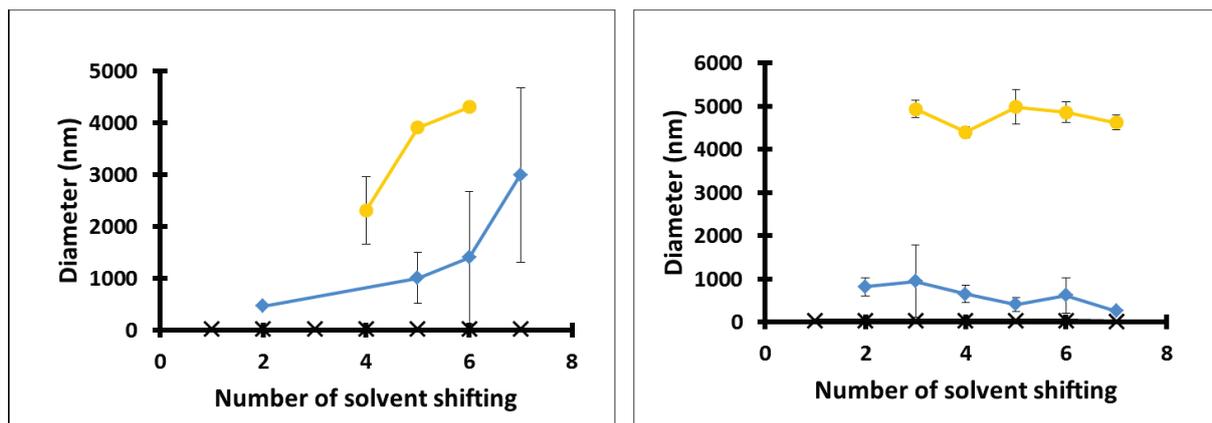
The standard deviation of samples shows that this method is not really reproducible in our case study. Nonetheless, having a look of the first six solvent shifting, and more particularly in the nanometric population, an evolution of the oil droplet diameter can be notice. The nanodroplets size increases, which correlate the results and the interpretation of the optical microscopy (Figure 8).

To conclude, this technique of the solvent shifting allows to approximately double the final oil content, but it still stay inferior to 1wt% of final oil content.

- *Agglomeration of silica in presence of acetone*

The colloidal stability of Stöber silica dispersed in acetone-water media containing NaI and CaI<sub>2</sub> were already investigated by Ketelson et al. in 1996 [20] [21].

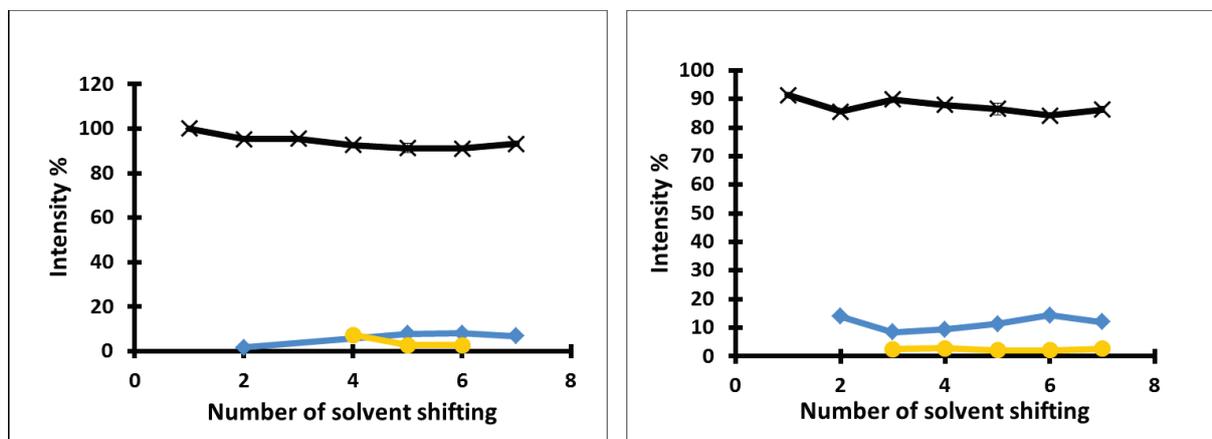
The aggregation of the silica nanoparticles (Ludox®AS40, containing 0.1wt% ammonium ions) in presence of acetone was studied here (Figure 10).



**Figure 10.** Aggregation of the silica nanoparticles in presence of acetone. Evolution of the silica aggregate diameter (nm) as a function of the successive solvent shifting steps. Black crosses: Non aggregated silica ( $\sim 30$ nm); Blue diamonds: Apparition of nanometric sized aggregates; Yellow squares: Apparition of micrometric sized aggregates. Right : before solvent evaporation. Left : after solvent evaporation.

For each solvent shifting step, acetone is added. In Figure 10, apparition of micrometric agglomerates can be noticed. 3 and 4 shifting (after and before solvent evaporation respectively) are required to see the formation of agglomerates.

Nonetheless, Figure 11 reveals that the non-aggregated silica is in a much higher proportion than the aggregates of silica.



**Figure 11.** Aggregation of the silica nanoparticles in presence of acetone. Percentage of the different silica aggregate (Intensity%) as a function of the successive solvent shifting steps. Black crosses: non aggregated silica ( $\sim 30$ nm); Blue diamonds: nanometric sized aggregates; Yellow squares: micrometric sized aggregates. Right : before solvent evaporation. Left : after solvent evaporation

In regard of these results, it can be deduced that the addition of acetone stimulates the aggregation of silica nanoparticles. However, the non-aggregated silica population is more present than the aggregates one. So, we can conclude that bigger particles (aggregates) adsorbed preferentially and quickly at the oil-water interface, since, the oil droplet diameters are much bigger for a high number of solvent shifting step.

## 2. Emulsions with different oils and nanoparticles

The first part allows to determine the best parameters to make nanoPickering emulsions by spontaneous emulsification. A model system composed of diisopropyl adipate in water (O/W nanoemulsion) was used, and stabilized by non-aggregated totally hydrophilic silica. Oil in water emulsion was formed by nanoprecipitation (0.1wt% oil, 30wt% acetone, 69.9wt% aqueous phase at 0.65wt% silica). The organic phase was injected in the aqueous phase. And the silica solution was set to pH 3 before emulsification.

In the light of those optimal parameters, different oils and nanoparticles were tested in order to see if other components could be used to make nanoPickering emulsions. Some physicochemical characterizations of the oils are presented in Table 3.

Oil	Surface tension (mN.m <sup>-1</sup> )	Oil-water interfacial tension (mN.m <sup>-1</sup> )	Refractive index of the oil	Solubility in water at 25°C (mg.L <sup>-1</sup> )*
Diisopropyl adipate	27.9	13.0 ± 0.3	1.434	55.61
Castor oil	14.89 ± 1.12	14.85 ± 0.49	1.473	5.058*10 <sup>-16</sup>
Dibutyl adipate	32.9	-	1.436	4.231
Mineral oil	29.3	51.7 ± 1.0	1.46-1.48	0.1099
Caprylic/capric triglyceride (Miglyol <sup>®</sup> 810)	28.8	25.6 ± 0.05	1.449-1.451	0.06951

**Table 3.** Physicochemical characterization of oils. \* ref: [www.thegoodscentscompagny.com](http://www.thegoodscentscompagny.com)

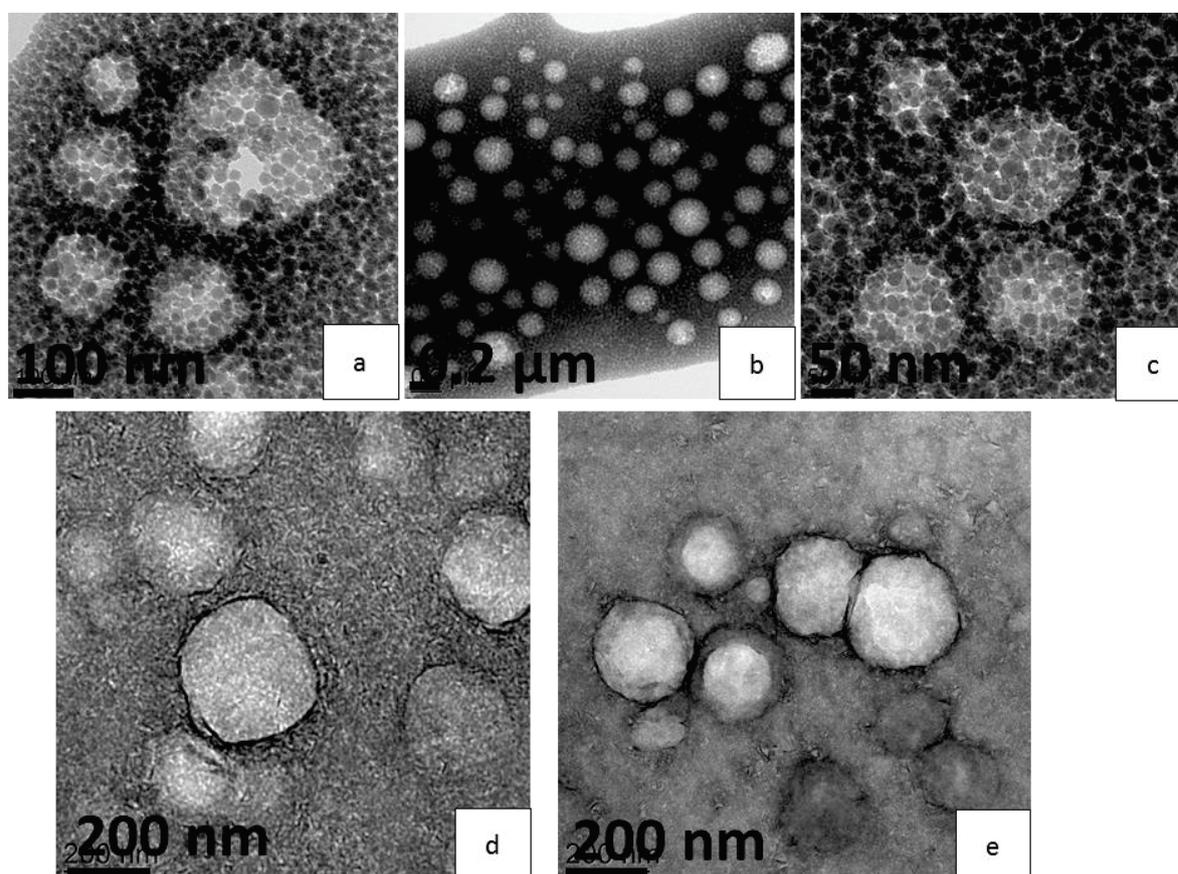
O/W nanoemulsions of diisopropyl adipate, castor oil and dibutyl adipate are stabilized with Ludox<sup>®</sup> AS40 silica nanoparticles.

O/W nanoemulsions of mineral oil, diisopropyl adipate and caprylic/capric triglyceride are stabilized with Laponite<sup>®</sup> XLG.

	Ludox® AS40			Laponite® XLG	
	Dibutyl Adipate	Castor oil	Diisopropyl adipate	Miglyol® 810	Mineral oil
Excess of particles (nm)	37,95 ± 2,07	*	37,21 ± 2,32	*	*
Oil nano sized droplets diameter (nm)	698,11 ± 215,66	303,93 ± 11,37	303,2 ± 48,80	282,31 ± 96,32	280,32 ± 68,60

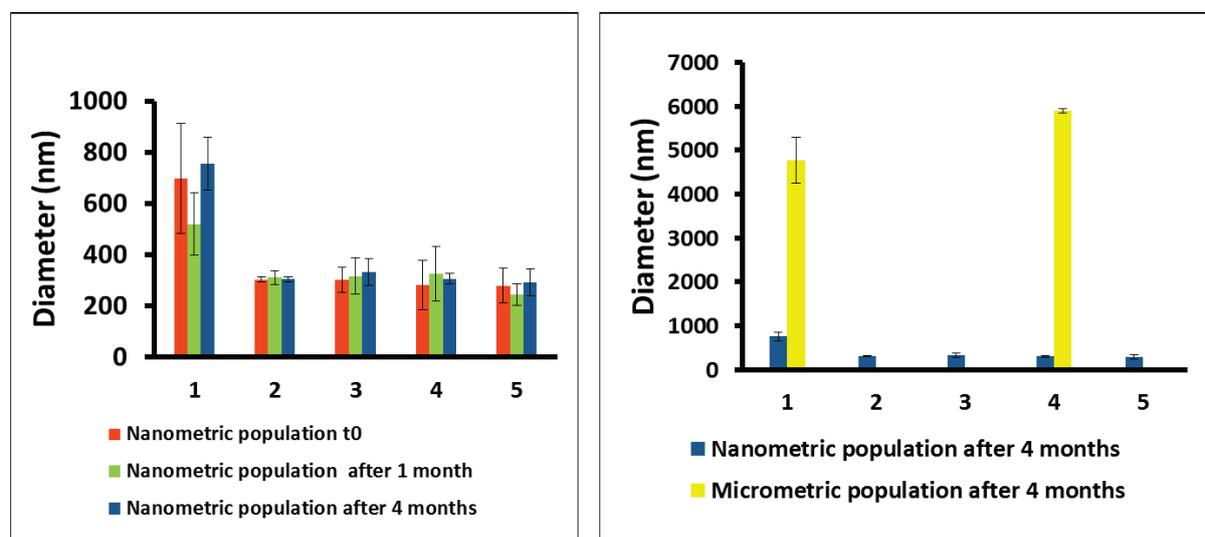
**Table 4.** Diameters of the oil droplet diameters for different nanoemulsions obtained by nanoemulsions. Each measurement was made in triplicate. \* The DLS measurements do not allow to see the peak.

As presented in Table 4, droplets diameters can be observed by TEM clichés (Figure 12).



**Figure 12.** TEM pictures (a) Dibutyl Adipate-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 (b) Castor oil-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 (c) Diisopropyl adipate-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 (d) Miglyol® 810-in-water emulsion stabilized with Laponite®XLG (e) Mineral oil-in-water emulsion stabilized with Laponite®XLG

Moreover, the emulsions were stable during at least one month, but some sample underwent a destabilization after 4 months of storage at 25°C. Figure 13 shown nanometric populations at t0, after 1 month and 4 months.



**Figure 13.** Left : Firsts plots (orange) represent the nanometric population at t0, the seconds ones (green) after 1 month stored at 25°C, the thirds ones (blue) after 4 months stored at 25°C. The diameters of the oil nanodroplets were measured by DLS. Triplicates were made for each measurement. Right: After 4 months of storage at 25°C : First plots (blue) represent the nanometric population and the seconds ones (yellow) the micrometric population which appears (1) Dibutyl Adipate-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 (2) Castor oil-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 (3) Diisopropyl adipate-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 (4) Miglyol® 810-in-water emulsion stabilized with Laponite®XLG (5) Mineral oil-in-water emulsion stabilized with Laponite®XLG

No significant difference of size was observed after 1 month. Nonetheless, after 4 months, some samples starts to destabilize. For instance, a micrometric population appears for the Dibutyl Adipate-in-water emulsion stabilized with Ludox®AS40 samples and also Miglyol® 810-in-water emulsion stabilized with Laponite®XLG.

It is well known that the major instability for a nanoemulsion comes from an Ostwald ripening breakdown process. Moreover, a study made by Binks et al. [18] shows the particularity of a compositional ripening of a particle emulsions. They explain that the compositional ripening of a particle-stabilized emulsion depends of the presence of an excess of particles in the continuous phase. An excess of particles should suppresses drop coalescence and retains spherical droplets. On the contrary, the absence of an excess of particles in the continuous phase should triggers droplets coalescence. In our study, an excess of particle in the water phase is observed for emulsions. The emulsions are stable for at least 4 months.

In conclusion, our system can be used with different oils and different particles. Nanoemulsions stabilized with hydrophilic silica can be made with oils with an oil-water interfacial tension below  $15\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , as explained by Frelichowska [14]. Moreover, changing the nanoparticles, using Laponite® clay particles for instance, allows the spontaneous emulsification of oils with a bigger interfacial tension.

## **Conclusion**

We have shown that spontaneous nanoprecipitation of a Pickering nanoemulsions stabilized by nanoparticles was possible. Diisopropyl adipate was taken in order to match with the use of non-aggregated hydrophilic silica nanoparticles. In order to prepare nano-sized emulsions, small particles were required to stabilize oil-in-water interface. Non-aggregated solid nanoparticles of very small size (30nm) are efficient stabilizers of o/w Pickering emulsions. Emulsification made with a specific method allowed the preparation of ultrafine emulsions.

NanoPickering emulsions were formulated by a low-energy process. Dynamic light scattering and optical microscopy images proved that the emulsification of only nanodroplets population (exempt of micro-sized drops) occurs via a use of a low content of silica (0.65wt% for instance). Without any stabilizing particles, the droplet diameter starts to increase over time. Moreover, the samples can be even more stabilized (with smallest oil nanodroplets) if the pH of the silica aqueous solution is decreased from 9 to 3 before emulsification. It is also benefic to inject the organic media in the aqueous phase. All these previous parameters allow to obtain a better nanoemulsion area, e.g. having a more significant amount of oil, after acetone evaporation in the final emulsion. One parameter alone is not influent on the nanoemulsion formation. Yet, the association of the pH stabilization before emulsification at 0.65wt% of silica led to get the better nanoemulsion area (with the bigger amount of oil). Nanoemulsions can be linked to a synergy between several factors: a low silica rate and a pH stabilization of the silica aqueous phase before emulsification. At low oil content, the oil droplet diameter is not impacted significantly if the silica rate is between 0.26wt% and 6.24wt% of silica.

The nanoprecipitation method allows only the incorporation of a small quantity of oil (0.5wt% approximately). A successive solvent shifting process has been experimentally assessed in order to try to increase the oil content in the formulations. However, we managed to double the concentration of oil. Not more than approximately 1wt% of silica could be incorporated in the samples, prior to go out of the nanoprecipitation (Ouzo) area. For a bigger concentration of oil, a micro-sized oil droplet population appears.

Compared to a high energy method, such as sonication (experiment in a previous study, (publication in progress), the same amount of oil (less than 1wt%) can be incorporated in the o/w emulsion. Yet, the principal advantage compared to sonication is that nanoprecipitation is a mechanical energy free process.

The proof of concept has been given using a model system. It provides a robust starting point to the development of surfactant-free ultrafine emulsions by a low energy method. This proof of concept allows switching with other oils and nanoparticles.

## References

- [1] Y. Wu, Y. Li, X. Gao and H. Chen, «The application of nanoemulsion in dermatology : an overview» *Journal of drug targeting*, vol. 21, n° 4, pp. 321-327, 2013.
- [2] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena and C. Solans, «Formation and stability of nano-emulsions» *Advances in colloid and interface science*, Vols. 108-109, pp. 303-318, 2004.
- [3] S. Setya, S. Talegaonkar and B. Razdan, «Nanoemulsions: Formulation methods and stability aspects» *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, vol. 3, n° 2, pp. 2214-2228, 2014.
- [4] R. Mishra and G. Mishra, «A review article : on nanoemulsion» *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, vol. 3, n° 9, pp. 258-274, 2014.
- [5] C. Solans and I. Solé, «Nano-emulsions : Formation by low energy methods» *Current opinion in colloid & interface*, vol. 17, pp. 246-254, 2012.
- [6] K. Bouchemal, S. Briancon, E. Perrier and H. Fessi, «Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification : solvent, oil and surfactant optimization» *International journal of pharmaceuticals*, vol. 280, pp. 241-251, 2004.
- [7] P. Izquierdo, J. Esquena, T. Tadros, C. Dederen, M. Garcia, N. Azemaie and C. Solans, «Formation and stability of nanoemulsions prepared using the phase inversion temperature method» *Langmuir*, vol. 18, n° 1, pp. 26-30.
- [8] N. Sadurni, C. Solans, N. Azemar and M. Garcia, «Studies on the formation of O/W nanoemulsions, by low energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications» *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 26, n° 5, pp. 438-45, 2006.
- [9] J. Gutierrez, C. Gonzales, A. Maestro, I. Solé, C. Pey and J. Nolla, «Nano-emulsions: New applications and optimization of their preparation» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 13, pp. 245-251, 2008.
- [10] A. Hannisdal, M. Ese, P. Hemmingsen and J. Sjöblom, «Particle-stabilized emulsions : Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 276, pp. 45-58, 2006.
- [11] S. Sacanna, W. Kegel and A. Philipse, «Thermodynamically stable Pickering emulsions» *Physical review letters*, vol. 98, n° 158301, 2007.
- [12] S. Sacanna, W. Kegel and A. Philipse, «Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids» *Langmuir*, vol. 23, pp. 10486-10492, 2007.
- [13] X. Yan, M. Delgado, A. Fu, P. Alcouffe, S. Gouin, E. Fleury, J. Katz, F. Ganachaud and J. Bernard, «Simple but precise engineering of functional nanocapsules through nanoprecipitation»

*Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, pp. 6910-6913, 2014.

- [14] J. Frelichowska, M. Bolzinger and Y. Chevalier, «Pickering emulsions with bare silica» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 343, pp. 70-74, 2009.
- [15] N. Schelero, H. Lichtenfeld, H. Zastrow, H. Möhwald, M. Dubois and T. Zemb, «Single particle light scattering method for studying aging properties of Pickering emulsions stabilized by catanionic crystals» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 337, pp. 146-153, 24 december 2009.
- [16] J. Frelichowska, M. Bolzinger and Y. Chevalier, «Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions» *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 351, n° 2, pp. 348-356, 15 Novembre 2010.
- [17] J. Aubry, «Etude fondamentale de l'émulsification spontanée par "effet Ouzo". Application à l'encapsulation de thymol pour le traitement de ruches infestées par le Varroa Destructor» Montpellier, 2010.
- [18] B. Binks, P. Fletcher, B. Holt, O. Kuc, P. Beaussoubre and K. Wong, «Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions : a comparison» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 2219-2226, 2010.
- [19] R. Jullien and R. Botet, «Aggregation and fractal aggregates» *World scientific publisher*, 1987.
- [20] H. A. Ketelson, R. Pelton and M. A. Brook, «Colloidal stability of Stöber silica in acetone-water mixtures» *Journal of colloid and interface science*, vol. 179, pp. 600-607, 1996.
- [21] H. A. Ketelson, R. Pelton and M. A. Brook, «Colloidal stability of Stöber silica dispersed in acetone» *Langmuir*, vol. 12, pp. 1134-1140, 1996.

## C. Partie expérimentale

---

# Chapitre 7 :

## Les émulsions foisonnées de Pickering



## Chapitre 7. Emulsions foisonnées de Pickering

---

### 7.1 Contexte et faits marquants

#### Contexte

Le chapitre précédent détaille la fabrication de nanoémulsions de Pickering grâce à un système modèle utilisant des nanoparticules de silice complètement hydrophiles pour stabiliser des gouttelettes d'huile polaire. L'étape suivante était initialement de substituer ces particules de silice nue par des particules partiellement voir totalement hydrophobées.

Il est donc nécessaire d'utiliser une huile apolaire adéquate permettant le mouillage de ces nouvelles particules.

L'hydrophobisation de ces particules de silice nue a été effectuée par physisorption grâce à des molécules de n-butylamine.

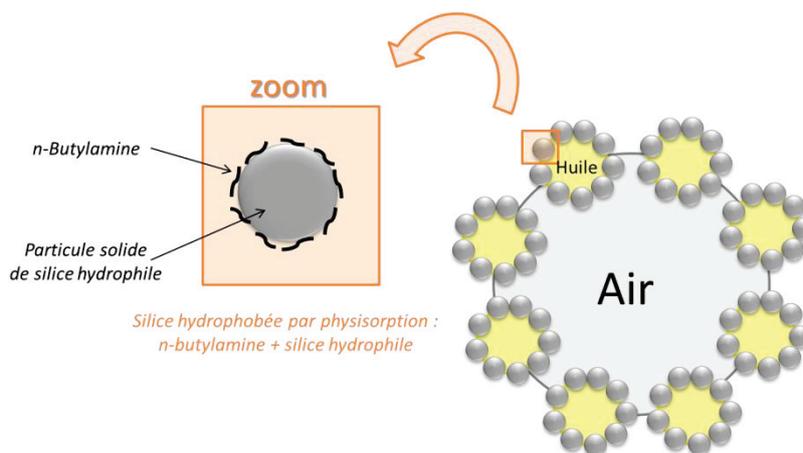
Lors de l'émulsification du système, il a été observé que ces nouvelles particules hydrophobées avaient tendance à favoriser une incorporation d'air. De là est venue l'idée d'améliorer et d'augmenter le phénomène de moussage afin de fabriquer des émulsions foisonnées intégralement stabilisées par effet Pickering.

Plusieurs brevets ont été déposés ces dernières années pour fabriquer des émulsions foisonnées alimentaires contenant des particules stabilisantes [1] [2]. Cependant, il faut noter que même si ces émulsions foisonnées sont stabilisées par des particules solides, la présence d'émulsifiants est notable. A ce jour, aucune littérature n'existe au sujet d'émulsions foisonnées uniquement stabilisées par des particules. Ces derniers temps, plusieurs brevets ont permis de montrer qu'il était possible de stabiliser des mousses ou des émulsions uniquement par des particules [3] [4]. Il serait donc intéressant de développer des émulsions foisonnées entièrement stabilisées par effet Pickering, sans aucun stabilisant autre que des particules.

#### Objectif

L'objectif de cette partie est d'étudier des **émulsions foisonnées stabilisées par effet Pickering**. Des particules de silice colloïdale inorganiques sont hydrophobées par

physisorption d'une molécule à courte chaîne (n-butylamine)<sup>11</sup>. Ces particules solides permettent de stabiliser des émulsions de squalane dans l'eau, qui elles-mêmes viennent stabiliser des bulles d'air (schéma Figure 28)



**Figure 28.** Stabilisation d'une bulle d'air par des gouttes d'émulsion d'huile dans l'eau stabilisées elles-mêmes par effet Pickering. Les particules stabilisant l'émulsion sont des particules solides hydrophobées par physisorption de molécules de n-butylamine sur la surface de particules solides de silice nue.

Deux critères sont principalement recherchés dans cette étude: le **pouvoir moussant** de l'émulsion foisonnée, ainsi que sa **stabilité** au cours du temps. Pour cela, divers paramètres seront étudiés: d'une part les **paramètres de formulation** tels que la concentration d'amphiphile, de particule et d'huile; d'autre part, des **paramètres reliés au procédé** tels que la vitesse ou le temps d'agitation.

### Observations préliminaires

Les **émulsions foisonnées de Pickering** ont l'avantage d'être **intégralement** stabilisées par des particules de silice. La présence de tensioactif est totalement proscrite, que cela soit pour stabiliser la goutte d'huile d'émulsion ou la bulle d'air provenant du foisonnement.<sup>12</sup>

L'**adsorption de la n-butylamine sur les nanoparticules de silice** sera tout d'abord étudiée grâce à des **isothermes d'adsorption obtenus par spectroscopie UV-Visible**.

<sup>11</sup> La n-butylamine ne peut pas être considérée comme une molécule tensio-active. Dans la gamme de concentration utilisée dans cette étude, la concentration micellaire critique de la n-butylamine n'est pas détectée.

Ensuite, la contribution de chaque **paramètre de formulation et de procédé** est mise en avant dans l'objectif d'obtenir des **mousses à forte teneur en air** et très **stables**. La formation des mousses s'effectue en deux étapes : l'émulsification par rotor-stator a lieu en premier (formation de l'émulsion de Pickering huile/eau), à laquelle vient s'ajouter une étape de fouettage (incorporation d'air dans le système).

### Partie expérimentale

Ce chapitre sera rédigé sous forme d'article qui détaillera les expériences, les observations, les résultats et les conclusions liés à ce phénomène.

#### « Faits marquants »<sup>13</sup>

- ✓ L'obtention d'une **émulsion foisonnée très aérée** (i.e. haute teneur en air ; hauteur de mousse élevée) nécessite de respecter les caractéristiques suivantes : la **quantité d'amine** doit être **forte**, la **concentration en nanoparticule faible** et la **concentration en huile** également **faible**.
- ✓ L'obtention d'une **émulsion foisonnée stable dans le temps** (dont la hauteur est la même entre t<sub>0</sub> et t x jours) nécessite de respecter les caractéristiques suivantes : la **quantité d'amine** doit être **forte**, la **concentration en nanoparticule** doit être **élevée** et la **concentration en huile** également **forte**.
- ✓ **Le phénomène de drainage** sera évité lorsque la **concentration d'huile** est **élevée** (supérieure à 60wt% de l'échantillon total) et que la **concentration de silice** est **supérieure à 20-30wt%** par rapport à la phase aqueuse. De plus, **si la quantité de n-butylamine est trop faible** (inférieure à 1wt% par rapport aux nanoparticules), un **drainage** apparaît.
- ✓ Une forte **concentration en silice et en huile** permet d'augmenter la **viscosité** du système. Or l'augmentation de la viscosité permet de **gélifier la phase continue** de

---

<sup>13</sup> De plus amples détails sont apportés dans la partie D. Discussion, conclusions et perspectives.

l'échantillon et de le figer dans l'état dans lequel il se trouve à l'instant  $t$  au moment où commence la gélification.

- ✓ La stabilité du système peut être expliquée soit par la formation d'un **réseau bidimensionnel** rigide dans la phase continue, soit par **coalescence partielle**.
- ✓ Un **changement d'aspect microstructural** a été observé au cours du temps. Il peut être expliqué soit par une **déstabilisation orthocinétique** au cours du temps, soit par un **phénomène de coalescence partielle**. Cependant, la hauteur de mousse ne varie pas.
- ✓ La **combinaison de nanoparticules et de n-butylamine** est nécessaire pour l'**incorporation de bulles d'air** dans le système. Les **gouttes d'huile ont quant à elles plus une fonction stabilisatrice** vis-à-vis des bulles d'air, à l'instar des nanoparticules qui stabilisent les gouttelettes d'huile

## Références – C. Chapitre 7. Emulsions foisonnées de Pickering

- [1] M. Piatko et I. Ilyin, «Edible foamable composition comprising clay particles». United States Brevet US 20100178410 A1, 15 Jul. 2010.
- [2] M. P. Piatko, D. Falkov, I. Ilyin, P. Koblents, S. Campell, M. Toerne, B. P. Binks et S. MMashinchi, «Edible foamable compositions comprising calcium carbonate». United States Brevet US 20140170289 A1, 19 Jun. 2014.
- [3] E. P. Schokker, A. T. Poortinga, T. Jongsma, L. B. Spelmans, M. E. Wijnen et H. Koman- Boterblom, «Food foam stabilised by small, solid particles». European patent office Brevet EP 1 668 992 A1, 14 06 2006.
- [4] Y. Cai, J. Cao, M. D. Golding, W. Liu, V. N. Paunov, E. G. Pelan, S. D. Stoyanov et W. Zhou, «Aerated food product with surface-active inorganic fibers». United states patent Brevet US8,309,154 B2, 13 Nov. 2012.

## **7.2 Partie expérimentale**

### **Article 4 – Aerated emulsions stabilized by Pickering effect**

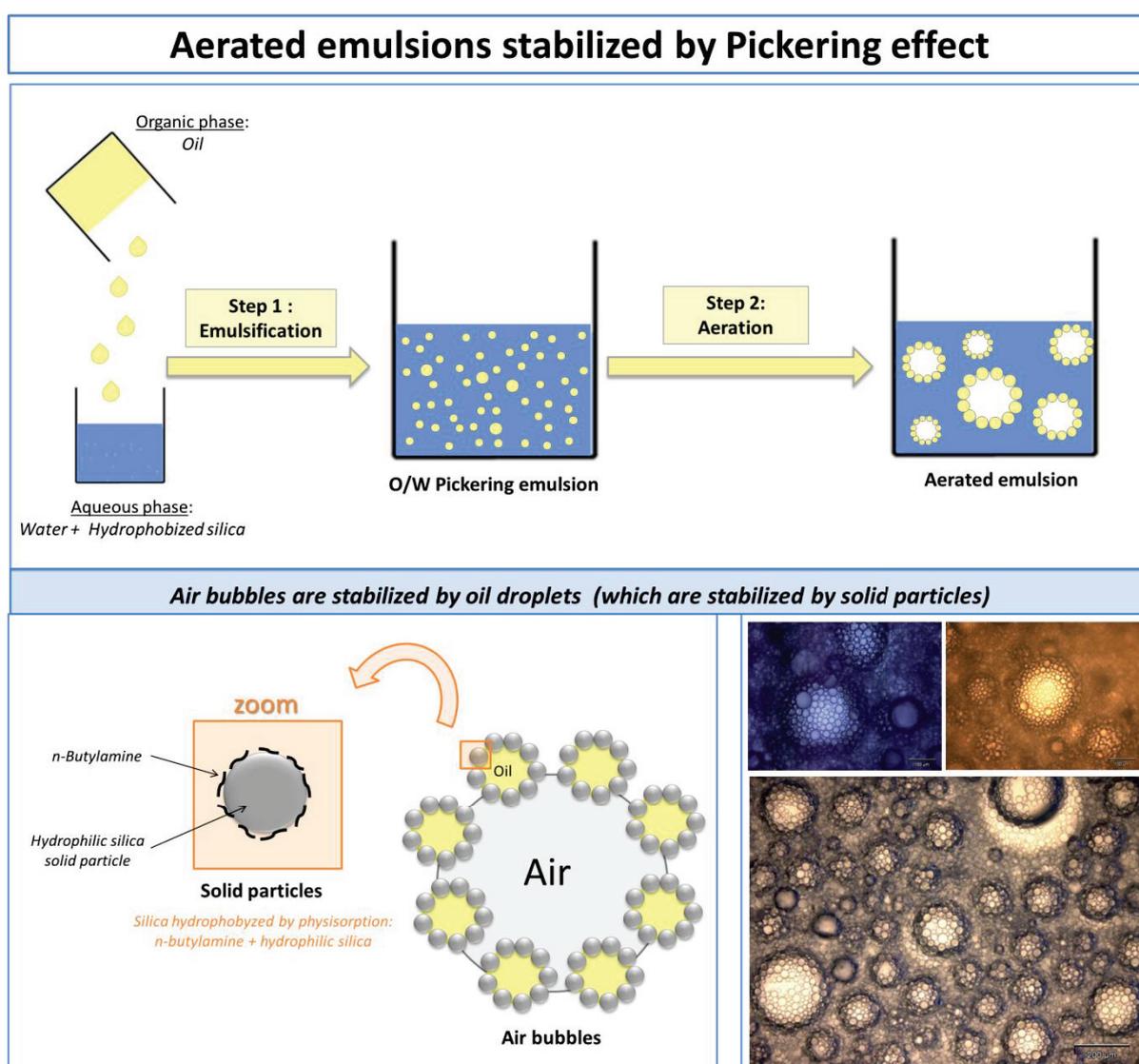
## Aerated emulsions stabilized by Pickering effect

Laure Ridel, Jean-Pierre Valour, Sébastien Urbaniak, Marie-Alexandrine Bolzinger, Hatem Fessi, Yves Chevalier\*

University of Lyon 1, LAGEP, CNRS UMR 5007, 69622 Villeurbanne, France.

\* [chevalier@lagep.univ-lyon1.fr](mailto:chevalier@lagep.univ-lyon1.fr)

### Graphical abstract



## **Abstract**

The stabilization of aerated particle-stabilized emulsion is developed below. Inorganic colloidal particles are hydrophobized by physisorption of a short-chain molecule in order to stabilize an oil-in-water emulsion by Pickering effect. Oil droplets allow the stabilization of air bubbles, in order to form a foamable or foam stable aerated emulsion. The stability is critical since certain destabilization could occurs before the natural gelling of the system. These two optimal formulations were obtained by adjusting amphiphile, particle and oil content. Processes parameters such as time or speed agitation are next studied. This model is developed to stabilize aerated Pickering emulsions only with nanoparticles modified with short-amphiphile molecules which cannot stabilize the system alone.

**Keywords:** Aerated emulsion, Pickering effect, Ludox®TMA, n-butylamin, Squalane, foamability, foam stability.

## **Introduction**

Pickering emulsions are emulsions stabilised by solid particles in opposition to emulsifiers-stabilised emulsions [1] [2] [3]. They are named after W. Ramsden and S.U. Pickering described the phenomenon of adsorbing particles at the oil-water interface [4] [5]. Particles made a rigid barrier against coalescence, coming to an important stability. An irreversible adsorption of the particles at the oil-water interface leads to a better stability than “classical” emulsion stabilized with emulsifiers, driven by the fact that the surfactant molecules are in dynamic equilibrium between the bulk phases and the oil-water interface [6]. Stabilization of Pickering emulsions comes from a strong adsorption of solid particles at the oil-water interface that builds a rigid barrier against coalescence. Creaming, sedimentation, flocculation, Ostwald ripening, coalescence are many ways of destabilization. To counteract these phenomena, stabilizers are added to maintain the oil-in-water interface stable. Particles are usually selected for the stabilization of Pickering emulsions because the adsorption energy of solid particles coming from partial wetting by water and oil,  $\Delta_{ads}F = -\pi R^2 \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta)^2$ , is several kT, which means that full adsorption of solid particles takes place [7] [1] [8]. “Limited coalescence” is characteristic of Pickering emulsions [9]. Oil droplets emulsions merge until the interface is enough covered by articles, and then the coalescence stop; given a stable emulsion with different droplets sizes from the initial one. Diverse parameters need to be consider in order to have an optimal stabilization of the emulsions such as oil droplet diameters and shapes which depend on the agitation speed, movable agitation, size and type of the device etc. Formulation parameters are also significant like pH, particle content, oil concentration and finally hydrophilicity or hydrophobicity of the particles. Silica particles are most of the time modified to drive the surfaceto be more hydrophobic with the help of adsorption or grafting of non-polar organic groups at the silica’s surfaces [10] [11] [6] [12] for instance. Studies have been done on particles hydrophobicity [13] [14] showing that an addition of an electrolyte, a co-stabilizer [15] [10] [12] or a modification of pH promotes the

adsorption of the silica at the oil water interface while stabilizing the emulsion. Given a system of oil, water and particles, Binks & Whitby show that to improve the stability of emulsions, it was required to optimise the flocculation of the particles, achieved by modifying the chemistry of the particle surfaces; changing the nature of the aqueous phase or the oil phase [16]. Colloidal particles can also be modified with short amphiphiles adsorbed at the particle surface. For instance, the physisorption of acetic acid, propionic acid, valeric acid or propyl gallate on metal oxides ( $\text{SiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [11] or the use of silica nanoparticle with adsorbed oleic acid [17] is quite common.

In another side, foams are defined as dispersions of gas bubbles in a liquid phase. They can be stabilized by particles, polymers, proteins or surfactants. Foams are known to be thermodynamically unstable. Drainage, coalescence and disproportionation are the principal destabilizations. Drainage corresponds to the phenomenon of gravity of the liquid between gas bubbles. Increasing the viscosity of the bulk can reduce the drainage [18]. Coalescence come from the merger of two close bubbles, leading to the rupture of the thin films. It can be reduced by increasing the surface stiffness of the interface [19] [20]. Disproportionation process is for foams what Ostwald ripening is for oil emulsions. Migration of gas from small bubbles to larger ones lead to coarsening for closed system. The loss of gas to the surrounding air and disappearance of gas bubble is obtained for open system [21]. The use of a low solubility gases or increasing the elastic moduli of the bubble interface allowed reducing coarsening [22] [23]. As for emulsions, a really good alternative to fight against destabilization is to use particle stabilizers. The formation of “Particle-stabilized foams”, also called “Pickering foams” has been well studied in the last decade [20] [24] [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32] [3] [33] [34] [35] [36]. Particles can be organic [34] or inorganic. Most of the studies are done with hydrophobic silica particles thanks to a chemical treatment such as coating with dichlorodimethylsilane [35] [29] [32] or the use of fumed silica treated with a silylating agent [36]. The hydrophobization can also be provide through the physisorption of an oppositely charged short molecule such as propionic acid, butyric acid, valeric acid, enanthic acid [25] [24], n-amylamine [20], hexylamine , n-butylamine, propyl gallate or butyl gallate [26].

Previously, various studies were made on Pickering emulsions or foams. As explained earlier, foam is defined as a dispersion of gas bubbles in a liquid phase. If the liquid phase is an emulsion, the system is called “aerated emulsion” [37] [38] [39] [40]. Food aerated emulsion such as whipped creams are the most studied. For the sake of clarity, it is nice to emphasize the way which is normally used to stabilize foam emulsion. The system presents frequently a liquid-like continuous phase, converted in solid-like phase by processing such as heating or freezing. The rigid-like continuous phase thus obtained by solidification avoids any destabilization [31]. That is why the choice of the fat dispersed phase and crystallisation are essential in those systems. For our study, any solidification step is intended. Traditionally, whipped creams are stabilized by a rigid network of partially coalesced fat globules [40] [41] and particles network formation lead to the gelification of emulsion or foam, which considerably stabilize the system [34] [35] [30] [24].

The purpose of the present work is to make aerated emulsion only stabilized by Pickering effect. Hydrophilic silica nanoparticles (20 nm) are modified by physisorption of a short molecule in order to hydrophobized the silica nanoparticles which could easily go to the

oil-water interface of the emulsion. We use a short amphiphile with 4 carbon atoms (n-butylamin) in order to exhibit high solubility and no critical micelle concentration in the range of studied concentrations [24]. The amine used is unable to stabilise neither the emulsion nor the foam alone.

As a first outcome, it is not clear whether aerated Pickering emulsions can be prepared and remain stable under conditions of Pickering effect stabilization, without any surfactant to stabilize oil droplet and air bubble. The present paper addresses such an issue by an investigation of the adsorption of n-butylamin on silica nanoparticles and then the adsorption of the oil droplets at the air bubble surface. Secondly, the contribution of each formulation and process parameters should obviously be studied.

Silica hydrophobized by n-butylamin, apolar oil (squalane) , water and air is a simpler system that allows a clear study of the respective influences of the oil droplets contributions to the foamability and the foam stability of aerated Pickering emulsions.

## **Experimental section**

- *Materials*

Ludox® TMA colloidal silica nanoparticles from Sigma-Aldrich, USA, was used as stabilizing particles. Such product is an aqueous solution that contains 34 wt% of hydrophilic silica suspensions (non-aggregated nanoparticles of 20 nm diameter) in water. According to the supplier, the specific area is  $140\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and the density of the slurry is  $1.23\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Those particles were then hydrophobised with n-butylamin (purity of 98% , density :  $0.74\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) purchased from Sigma-Aldrich, China. Ludox® TMA and n-butylamine were used without further purification. The oily phase used was Squalane (purity of 98%, density:  $0.81\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) from Alfa Aesar, Germany. Squalane was purified by percolation of the pure oil on basic aluminum oxide (Acros Organic, USA) in order to remove possible traces of acidic materials coming from hydrolysis of oil. Adsorption of the n-butylamin on silica was observed as followed. Ninhydrin from Sigma Aldrich, India (purity > 99%) was used to form a coloured compound named Ruheman purple. This compound was formed from the reaction of n-butylamin and ninhydrin and could be detected by UV-Vis. Deionized water of resistivity above  $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  was used throughout the whole study.

- *Methods*

*Solutions preparation: Silica hydrophobization :* For a pH between 3 and 10.78 (pKa of hydrophilic silica and n-butylamine respectively), physisorption linked the two compounds. n-butylamin was dissolved in non-diluted Ludox®TMA in range of concentration 0.5wt% - 5wt% under magnetic stirring during at least 12hours. In another side, diluted samples of n-butylamin in DI water were prepared, as a result of a potential desorption of the n-butylamin at the silica surface. Based on the isotherm adsorption results present in Figure 4, 0.14g, 0.29g, 0.96g, 1.72g, 2.56g and 3.24g of n-butylamine diluted in 250mL of DI water were made to prepare solutions of dilution allowing the dilution of the initial solution composed of

0.5wt%, 1wt%, 2wt%, 3wt%, 4wt% and 5wt % n-butylamin respectively. Samples were also mixed under magnetic stirring during at least 12hours. Amine solutions were next poured into the corresponding diluted solution yielding silica nanoparticles concentration in the range 1.22 - 30.67wt%. Those final emulsions correspond to aqueous phases. Weight percents of n-butylamin are based on the silica content and weight percents of the silica are based on the water phase.

*Emulsification:* Oil in water emulsions were made with an Ultra-Turrax® T25 rotor stator device equipped with a S25N10G shaft used at 24,000 rpm during 2 minutes in a cylindrical vial of diameter 3.3 cm and height 9.5 cm. Oil concentrations were used in range of 20 - 60wt% oil concentration.

*Aeration:* In order to improve the aeration of the aerated emulsion, a frothing step was added after the ultraturrax® stage. The aeration was made with a whip with a spiral head (Figure 1) purchased from Bodum®, France, used at 10,000 rpm during 2 minutes. This step and the observations (height measurements) were made in the same vial than the emulsification, to avoid any destructuration of the foam.



**Figure 1.** Spiral head of the whip

*Variation of the process:* The whipping process was study on the most stable aerated emulsion in one side, and on the most foamable whipped emulsion in the other side. The time of the ultraturrax® at 24,000 rpm was fixed successively at 1, 2, 3, 4 and 6 minutes. The rotation speed of the whip head was tested between 4,000 to 14,000 rpm during 2 minutes.

*Adsorption isotherm:* The adsorption isotherms of n-butylamin to hydrophilic silica nanoparticles were measured by UV-Visible measurements. Aliquots of n-butylamin (ranging from 0.1 to 18 wt%) and non-diluted Ludox® TMA were prepared and lefted stirring for 12hours. Excess silica particles, di water and n-butylamin were separated by centrifugation using an Eppendorf Centrifuge 5430, at a rotation speed of 7830 rpm during 33minutes. The supernate composed of water and n-butylamin in excess was recovered. The floating solution thus recovered being transparent it was necessary to colour it in order to be able to analyse it on UV-Visible. 700 µL of 60 mM ninhydrine solution were added to 200 µL of the aliquots. The mixture was heat at 100°C for 10 minutes. The final liquid was diluted to fit the machine LOD (Absorbance below 1). Finally UV-visible measurements were carried out via a Varian CARY 50 Probe UV-Visible spectrophotometer. Baseline was set with deionised water using a 5 mm tub. The measures were made between  $\lambda = 450$  nm and 700 nm and the absorbance was noted at the maximum wavelength,  $\lambda_{\max} = 560$  nm which corresponds to the maximum

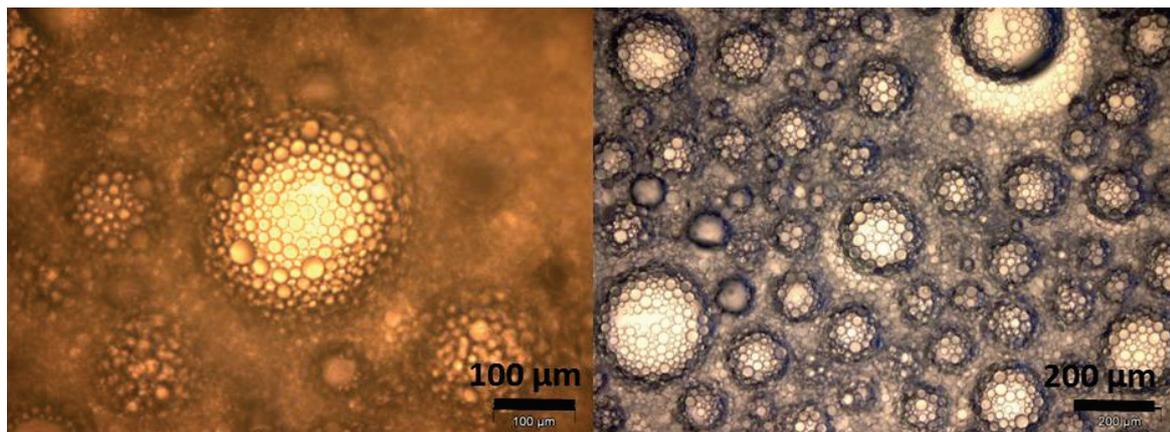
wavelength of absorption of the Ruhemann purple, the coloured compound formed from the reaction of n-butylamin and ninhydrin.

*Small-angle light scattering:* The diameter of the oil droplets of the emulsions was measured by means of small-angle light scattering using a granulometer Malvern® Mastersizer 3000. The emulsion was diluted inside the instrument in such a way that the obscuration reached 6%. The size distribution was calculated from the Mie theory according an optical model made of homogeneous spheres. The real parts of the refractive indices used in the optical model were 1.33 for water and 1.45 for the dispersed phase; the imaginary part of the refractive index of the dispersed phase was zero. Note that the refractive index of the squalane oil was taken for the full dispersed phase, whereas it also contained adsorbed silica of refractive index 1.46. The validity of such approximation has been checked in case of Pickering emulsions by Schelero et al. who showed that the scattering pattern was independent of the size of solid particles when the thickness of the stabilizing layer was only few nanometers. [42]

*Optical microscopy:* Transmission optical microscopy pictures of emulsion preparations between a glass slide and a coverslip were taken using a LEICA DMLM microscope equipped with a camera. Aerated emulsions were observed between two glass slides separated by cover slips. Image processing using the Image J software was performed to determine the droplet size distributions from the pictures.

## **Results and discussion**

The present work was aimed at investigating aerated emulsions stabilized only by Pickering effect. A simple experimental system is made of small spherical solid nanoparticles adsorbing at the surface of oil droplets dispersed in water. Silica nanoparticles are first hydrophobized by physisorption of short molecules (n-butylamin). Silica thus formed stabilized the oil-water interface by Pickering effect. It was observed than the emulsification step had turned out to produce slight foam. Some tenuous air bubbles were stabilized by oil droplets. We aimed to highlights this phenomenon, adding a whipping step in order to increase the foam and stabilize the air bubble, to make foamable and stable aerated Pickering emulsions. The air bubble was stabilized by oil-in-water emulsions (clearly shown in Figure 2), which were stabilized by hydrophobized silica nanoparticles. Few nanoparticles might complete the stabilization of the air bubbles.



**Figure 2.** Air bubbles stabilized by oil droplets of Pickering emulsion took at  $t_0$ . Composition of the samples: (left) 5wt% n-butylamin/ 21.67 wt% silica / 60wt% squalane (right) 3wt% n-butylamin/ 11.52 wt% silica/ 20wt% squalane.

A study of the silica hydrophobization is first made to clarify two points. n-butylamin should not have the capacity to play the role of surfactant and should not stabilize alone the oil-in-water emulsion. In agreement with this fact, a study of the amine adsorption on the silica surface was lead.

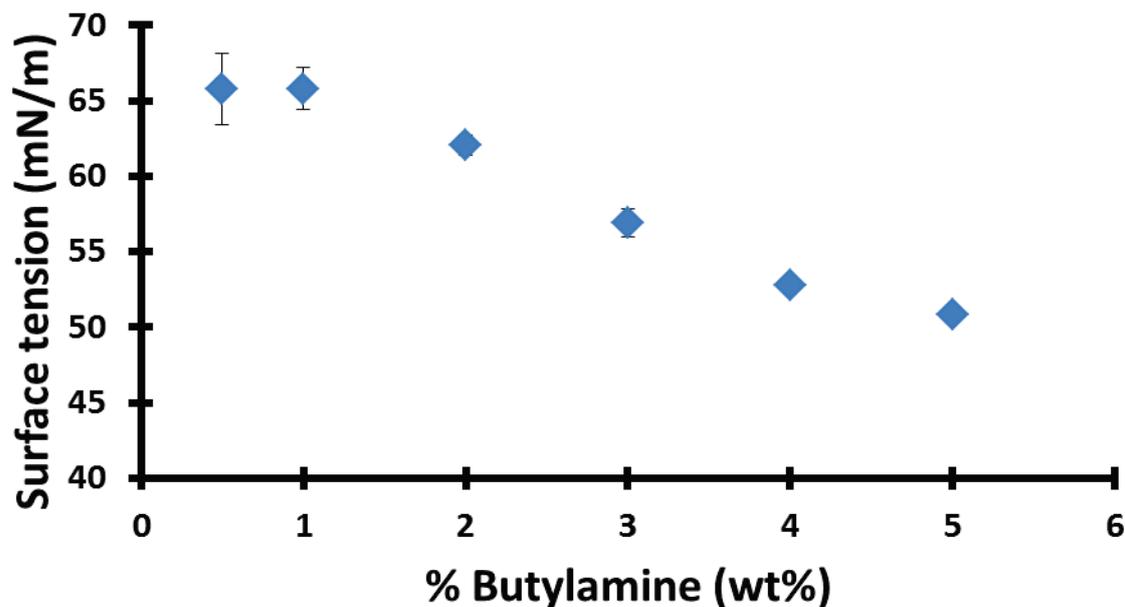
The formulation parameters, such as amine, silica or oil concentration were analyzed to find the impact on the foaming and the stability of the system. Some experiments were made without each component to see the impact of each one took separately. Process parameters were then studied to improve the properties of the whipped Pickering emulsions.

The purpose was to find the conditions under which foamable and stable aerated Pickering emulsion was obtained, without the presence of any surfactant.

#### *Study of the silica hydrophobization*

- *Critical micelle concentration of n-butylamin in range of 0.5 – 5wt%*

Short molecule that are containing less than eight carbons atoms in the hydrocarbon tail were adsorbed on the silica nanoparticles to modify their surface hydrophobicity. The use of those short-chain molecules displayed a high critical micelle concentration and a high solubility [43]. n-butylamin was used in this study. The adsorption of the short molecule was required to hydrophobize the silica surface, but the first criterion was to choose a molecule which cannot act as a surfactant alone and stabilize by itself the oil-water interface of the emulsion droplet. Figure 3 shows surface tension of n-butylamin solutions at concentration range in the area of the study experiments: 0.5 – 5wt%.

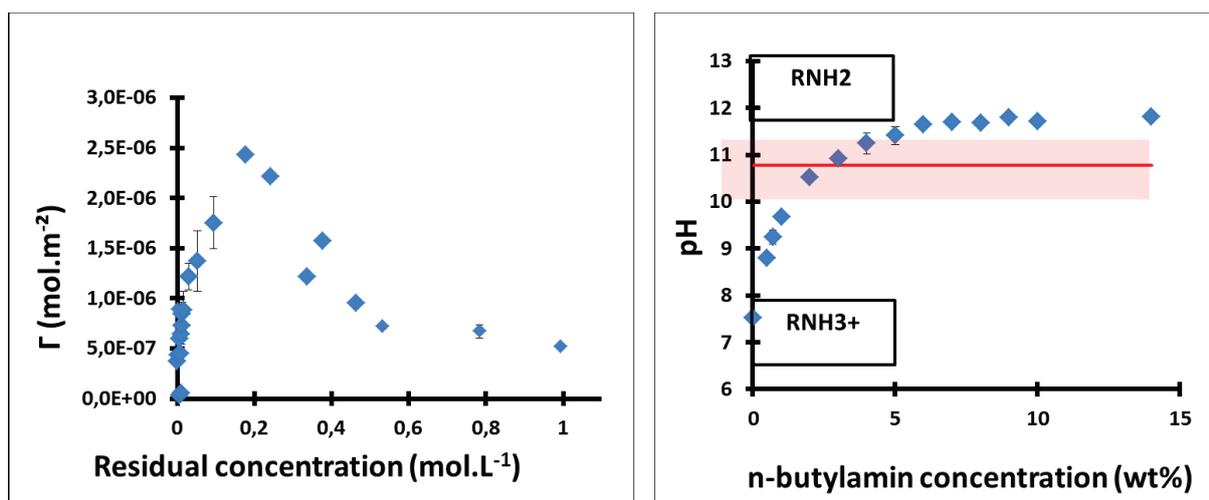


**Figure 3.** Surface tension of n-butylamine solutions. Each measurement was made in triplicate.

Having a look on this graph, we can see that any critical micelle concentration of n-butylamine can be observed. This highlights the fact that the n-butylamine doesn't have the capacity to stabilize alone the oil-water interface of emulsions. As explained later, a test was made with only n-butylamine and oil, without silica nanoparticles to stabilize the aerated emulsion. The oil was totally released. This experiment confirms the fact that the choice of a short molecule such as n-butylamine was primordial.

- *Adsorption isotherms of n-butylamine on bare silica*

Adsorption isotherm of the n-butylamine at the Ludox® TMA silica surface was made thanks to the UV-visible titration of the residual n-butylamine. Adsorbed n-butylamine as a function of residual n-butylamine is plotted in Figure 4 (left).



**Figure 4.** Left : Adsorption isotherm of n-butylamin on Ludox® TMA. Left to the right, the points are representing the concentration range from 0.1 – 18wt% initial concentration of n-butylamin introduced in the aliquots. Right: pH as a function of n-butylamin solutions. 3 triplicates are made for each sample.

At low n-butylamin concentration, there was a good adsorption of the short molecules at the silica surface. Nonetheless, above  $0.18 \text{ mol.L}^{-1}$  of residual n-butylamin (approximately 5wt% of initial concentration of n-butylamin), the physisorption between molecule and silica did not operate anymore. As shown in Figure 4 (right), above 3wt% n-butylamin, pH of the solutions was exceeding the pKa of n-butylamin. Around 3 wt% of short molecules, it became difficult to obtain an electrostatic interaction at the silica surface. Moreover, this phenomenon could be increase with a saturation of the silanol group at the silica surface by the n-butylamin molecules. It is currently admitted that even if the area per silanol group at the particle surface is about  $0.2 \text{ nm}^2$ , not all the sites are reactive. It is more accurate to consider a  $0.32 \text{ nm}^2$  area (e.g.  $5.208 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$ ) for the maximum charge density [20] [44]. In this way, it was possible to have an approximation of the maximum n-butylamin adsorbable on the silica surface.

$$\% \text{ butylamin} = \frac{m_{\text{butylamin}}}{m_{\text{ludox@TMA}} + m_{\text{butylamin}}} * 100 = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{ludox@TMA}}}{M_{\text{butylamin}} * 34\% * m_{\text{ludox@TMA}} * \text{Asp} * \#_{\text{SiO}_2}}} * 100 \quad (\text{Eq 1})$$

Where  $M_{\text{butylamin}}$  is the molar mass of butylamin ( $73.14 \text{ g.mol}^{-1}$ ), Asp is the specific area of the Ludox®TMA ( $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ),  $\#_{\text{SiO}_2}$  is the total mol number of n-butylamin per square meter ( $\sim 5 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$ ). The maximum n-butylamin which can theoretically be adsorbed at the Ludox®TMA silica surface is approximately 2%. Nonetheless, in regard of the adsorption isotherm (Figure 4), we decided to work up to 5wt%, since the adsorption seems effective until this value.

In the range of 0.5 – 5 wt% n-butylamin, this short molecule could not stabilize alone the system. Adsorption on the silica surface seemed to be efficient up to 2 - 5wt% of n-butylamin

on 34wt% Ludox®TMA silica nanoparticles, depending on the theoretical or experimental value. Moreover, as a precautionary measure, the oil (squalane) was purified to remove possible traces of acidic materials coming from hydrolysis of oil, before emulsification.

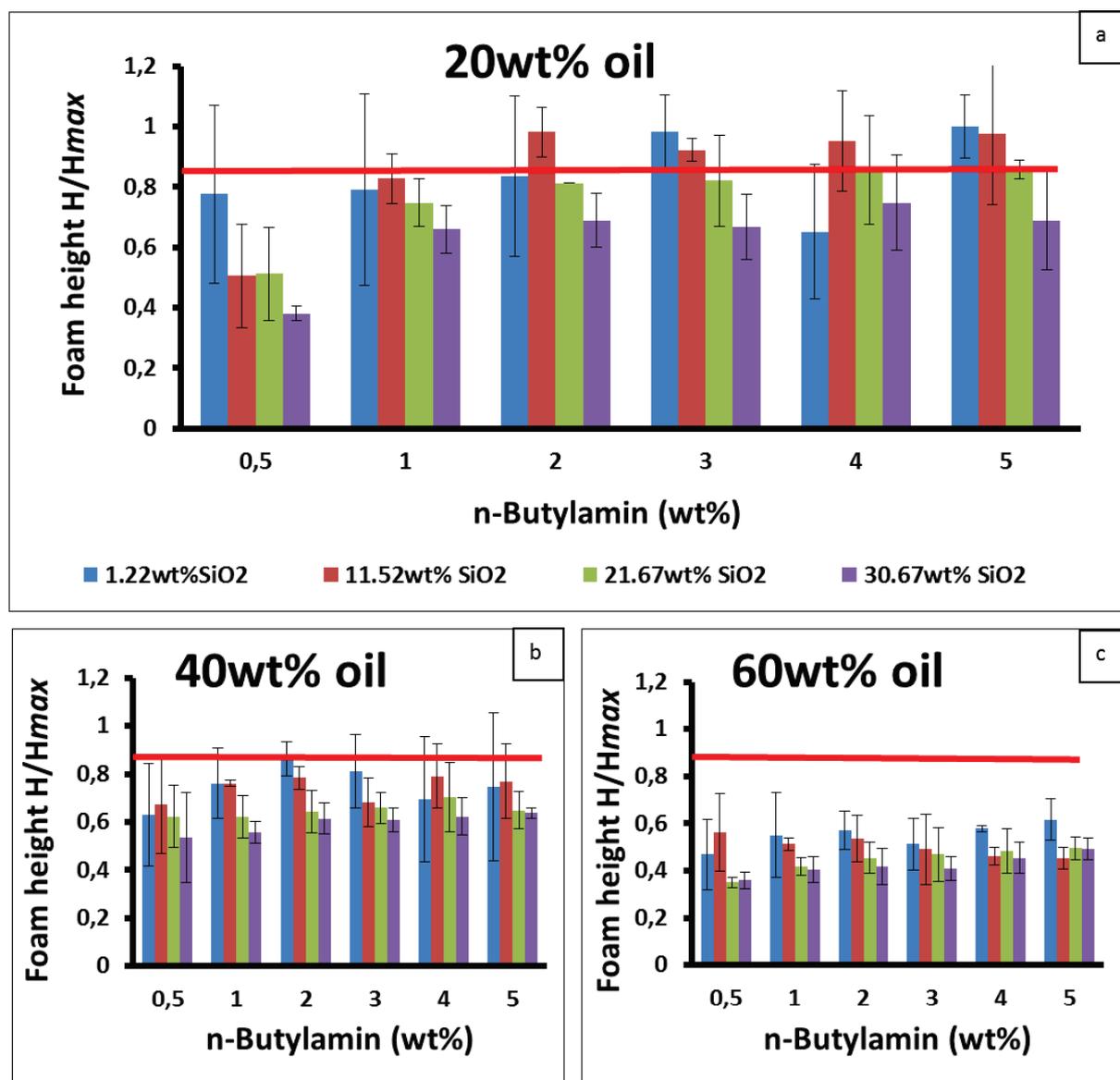
### *Foaming and stability behavior of the aerated Pickering emulsion*

The amine adsorbed on silica surface system was first used by Gonzenbach et al to make particle-stabilized foams [43]. They could obtain very stable foams against coarsening, coalescence and drainage thanks to the association of amines and particles which allows a bulk gelation. Arriaga et al. demonstrates that coarsening was stopped when the bulk gelation started [20].

Here, a foaming study was first performed for different amine concentrations (0.5, 1, 2, 3, 4 and 5wt% based on the nanoparticles), silica particles concentrations (1.22, 11.52, 21.67 and 30.67 wt% based on the water phase) and oil content (20, 40 and 60wt% of squalane). Previously, particles required a hydrophobization in order to stabilize the squalane-water interface. Then, emulsification was made with a rotor-stator at 24,000 rpm during 2 minutes. In a second step, the foam phenomenon was emphasized by 2 minutes of whipping at 10,000 rpm.

Foaming characterization was achieved by measuring the foam height just after the aeration step. The change in foam height along time is here considered as an indication of the whipped emulsion stability. For simplicity, we will employ the term “foam” to talk about our aerated Pickering emulsions, but it should be kept in mind that we studied an aerated oil-in water emulsion stabilized by Pickering effect. Foam height was measured just after whipping ( $t_0$ ) and is represented in Figure 5 for different formulations. (a) shows samples at 20wt% oil; (b) at 40wt% oil and (c) at 60wt% oil. *Impact of oil:* Since the measurements were made just after the frothing step, this experiment allowed us to study the foamability of our aerated emulsion at  $t_0$ . We arbitrarily chose the value of 0.88 foam normalized height as a good value to obtain a very high foamability. The following observation could be made. At 60wt% oil content, the aerated Pickering emulsions did not exceed 0.88. At 40wt%, samples get closer, but still stayed in majority below this criterion, while at 20wt% oil most of samples could be considered as good foamable formulations. In term of high foamability, the first parameter which required attention is then the oil content. There is a need to have a low amount of oil (20wt%). *Impact of amine:* A focus on samples made at 20wt% squalane Figure 5(a) shown that having a high quantity of n-butylamin increase the foamability parameter. Having a look on the standard deviation established for triplicates, only one sample could be reached 0.88 for 0.5wt% n-butylamin, two samples for 1wt% or 2wt%, three samples for 3wt% and finally, whether all the samples made at this parameter formulation could be high enough to overtake 0.88 at 5wt% n-butylamin. The second parameter taking place for the foamability is the n-butylamine content which required to be high (5wt%). *Impact of nanoparticles:* Finally, the focus was made on the silica formulation. Looking at 20wt% oil (Figure 5(a)) and focusing on each n-butylamin content separately, we can observe that there is always a higher foamability

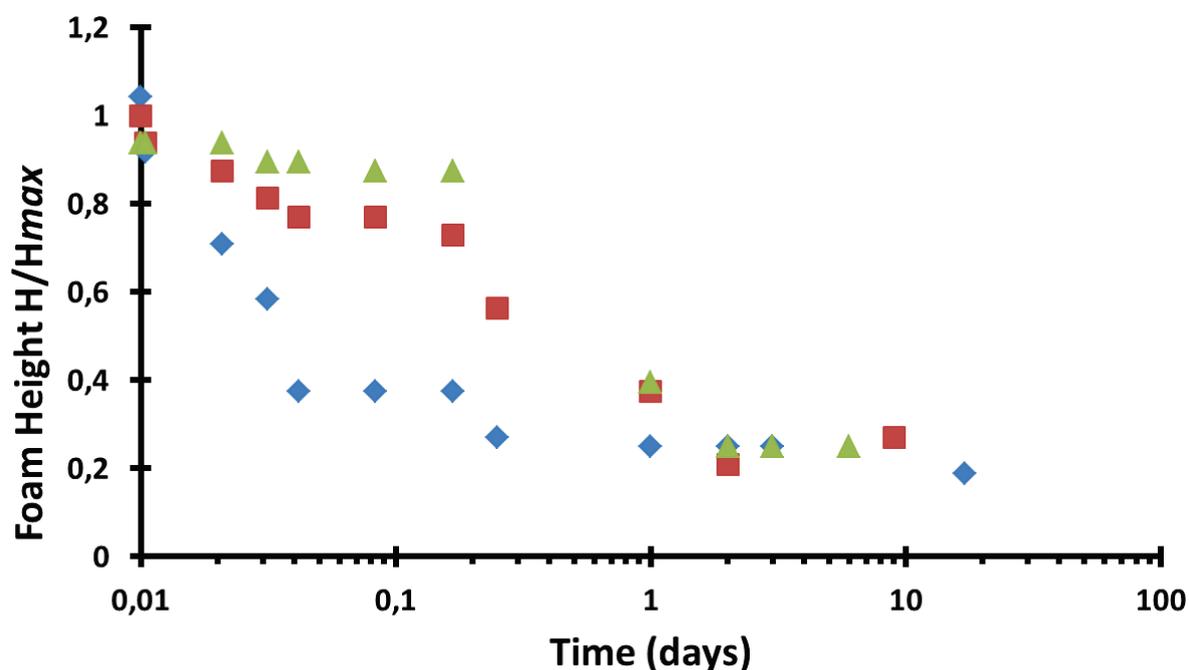
when the silica concentration was low. Indeed, the blue plot always reached the 0.88 value we fixed as a criterion for really good foamability.



**Figure 5.** Foam height, normalized by the maximum height recorded as a function of the n-butylamin content ( $H_{max}=4.55\text{cm}$ ), measured just after the aeration step ( $t_0$ ). Emulsions were prepared with 20wt% oil (a), 40wt% oil (b) or 60wt% oil (c). The first (blue) plot represents formulations at 1.22wt% silica, followed by the second (red) plot 11.52wt% silica, third (green) 21.67 wt% silica and fourth (purple) 30.67wt% silica. Triplicates were made for each samples. Red line correspond to the optimum limit that we fixed at 0.88 foam height. A high foamability is obtained for a low oil content, a high amine amount and a low silica concentration.

To obtain a good foamability of our system, it was requested to have a high amount of amine (5wt% of n-butylamin), a low nanoparticles concentration (1.22wt% Ludox®TMA silica) and a low oil content (20wt% of squalane). This formulation allowed the fabrication of an aerated

Pickering emulsion with high properties of foamability, yet, this sample was not stable along time, as shown in Figure 6.



**Figure 6.** Foam height, normalized by the maximum height recorded as a function of the n-butylamin content ( $H_{max}=4.8\text{cm}$ ), measured during few days. Emulsions were prepared with 5wt% n-butylamin, 1.22wt% silica and 20wt% oil. Blue diamonds represents the first replicate, red squares the second replicate and green triangles the third one.

A drastic collapse could be observed between 60 minutes and 2 days, with a drainage apparition after 15 minutes.

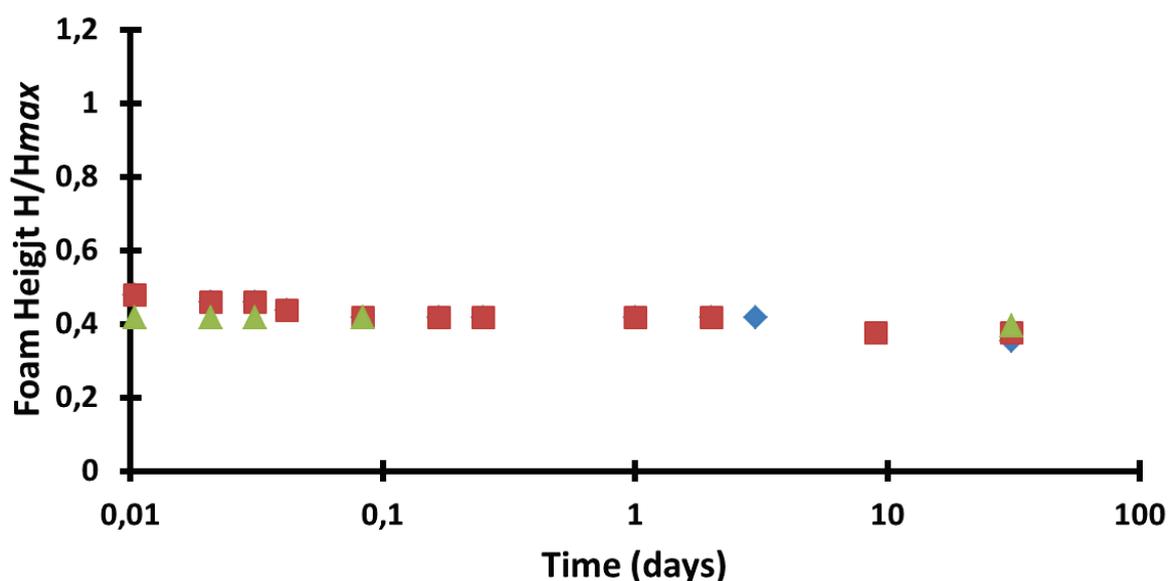
As explained in Table 1, drainage appeared at low oil content, low silica or low n-butylamin concentration.

	No drainage	Drainage
<b>Oil</b>	> 60 wt%	< 60 wt%
<b>Silica</b>	> 20 – 30 wt%	< 20 – 30 wt%
<b>n-Butylamine</b>		< 1 wt%

**Table 1.** Drainage of the sample according to the n-butylamin, oil and silica parameters

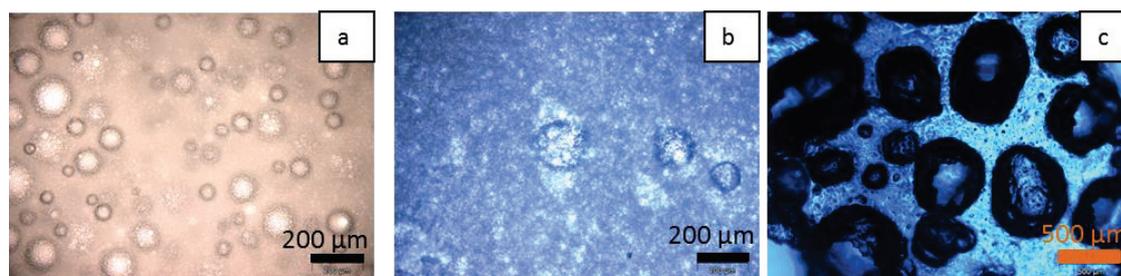
Formulation containing low concentrations of amine (<1wt%) formed not stable aerated Pickering emulsions. Below this concentration, silica was not sufficiently hydrophobic to stabilize the oil-water interface of the oil droplets emulsions. This destabilization led to an oil release of the emulsion. Since air bubbles were stabilized by oil droplets (Figure 2), the drainage immediately followed. In the same way, a lack of silica could favor drainage. For a high particles concentration, our aerated Pickering emulsion seemed to have improved foam stability. No drainage was observed, and the viscosity is intensified, probably by the gelation of the bulk and the creation of a network between the particles. To eradicate the drainage, a high amount of oil was required (60wt%), a silica content above 20wt% and finally it was

required to have more than 1wt% of n-butylamin. Compared to the foamable aerated emulsion presented earlier, this foam had a lower height. In term of height, the foam seemed to be stable more than 1 month, as presented in Figure 7.



**Figure 7.** Foam height, normalized by the maximum height recorded as a function of the n-butylamin content ( $H_{max}=4.8\text{cm}$ ), measured during few days. Emulsions were prepared with 5wt% n-butylamin, 30.67wt% silica and 60wt% oil. Blue diamonds represents the first replicate, red squares the second replicate and green triangles the third one.

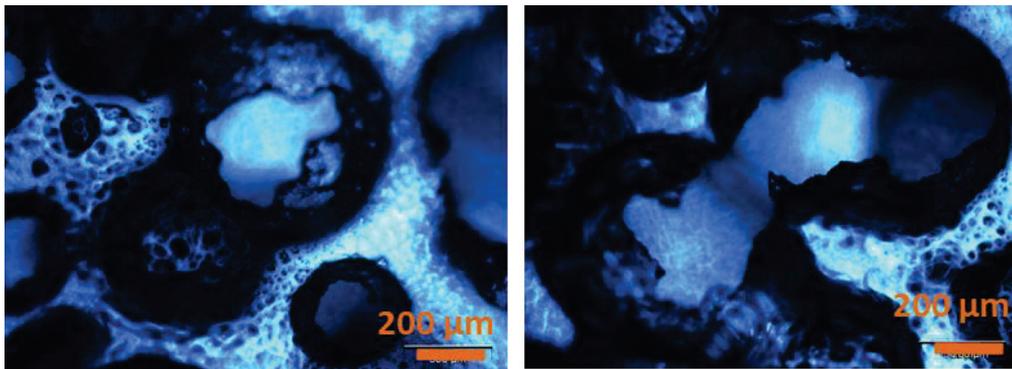
Having a look on the microscopic structure (Figure 8), it can obviously be said that the foam had undergone a deformation.



**Figure 8.** Emulsions were prepared with 5wt% n-butylamin, 30.67wt% silica and 60wt% oil. Optical microscopy pictures at  $t_0$  (a), 15 days (b) and 1 month (c).

The foam seemed to present a gelled sample after 15 days (Figure 8 (b)). After 1 month (Figure 8 (c)), air bubbles had a diameter at least twice the diameter of the initial ones. Those big bubbles are trapped into the structure during gelification, and the transformation is stopped. Bulk gelation is known to enhance the stability of the air bubbles [20] [45]. No drainage and no coarsening are observed. The sample was not as stable as it might seem. A coalescence of the air bubbles, shown in Figure 9, is observed, leading to an increase of the

air bubble diameter. Yet, the coalescence seemed to be stop during the gelification of the system, sometimes in the middle of the coalescence process. The foam is stable against drainage and coarsening. The coalescence is slowed down by gelified foam film and started to arrest when the film becomes thick or rigid. Coalescence was stopped when the bulk gelation started. Between those three pictures, a destabilization of the system seemed to occur (Figure 8(c)) in order to re-stabilized air bubbles in a different shape. Dickinson explained in 2014 that in order to develop emulsion stabilized foams, such products effectively requires a proper understanding of various factors controlling the orthokinetic destabilization of emulsions [46]. These phenomenon could explained the difference between the three microstructural aspects of the sample along time.



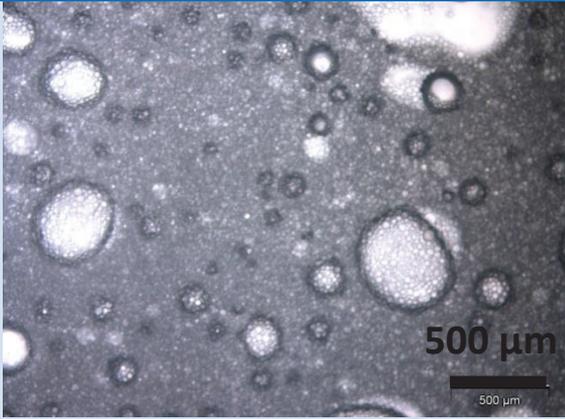
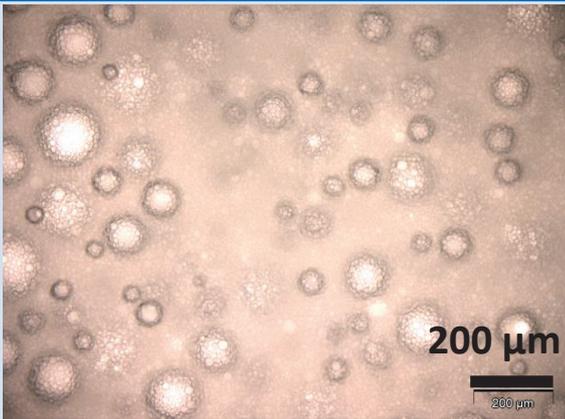
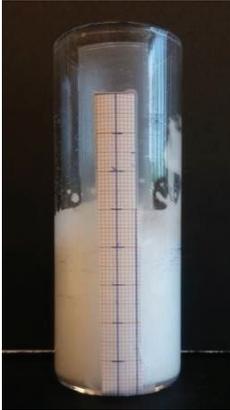
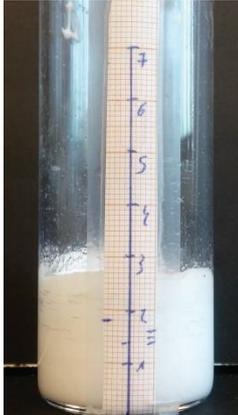
**Figure 9.** Emulsions were prepared with 5wt% n-butylamin, 30.67wt% silica and 60wt% oil. Optical microscopy pictures after 1 month. Coalescence of two air bubbles.

In aerated milk emulsions, air bubbles are known to be stabilized by adsorption of fat globules at the air-water interface. Partial coalescence of fat globules improved the stability of aerated emulsions. As explained by Giermanska-Kahn, the “partial” coalescence refers to “unrelaxed” phenomenon of coalescence that irreversibly connects the solidified droplets between it, thanks to the formation of particle bridges. Unlike the “limited” coalescence [9] which occurs in the liquid state of the oil. Droplets combine and relax their shape when the interface is sufficiently covered by particles. It leads to a dispersion of individual droplets [41]. The partial coalescence induced gelation, and then stabilization of the system. The stability of the formulation could be originated by the dense texture, explained by the gelation of the sample or by the high quantity of oil which might be allowed increasing the viscosity of the system and then procured long time stability. Instabilities such as creaming or sedimentation are known to be stopped when the dispersion are solid-like, e.g. when the disperse volume fraction achieved approximately 60% [19] [47]. Among others, the stability is supported by a high volume fraction of dispersed fat phase (>30%) and fat globules should have a small diameter. Those conditions should increase their collision frequency and favored their approach. A weak quantity of fatty substance resulted in a foam destabilization [40] [48] [39]. Above was demonstrated that a high amount of oil was required to sustainably stabilize the air bubbles interface of our system. In regard of those explanations, we can think that the fat oil droplets had the tendency to coagulate and partially coalesce at the oil-water interface. Indeed, air bubbles seemed to have a partial coverage of their interface by the oil droplets which

supported the arguments of coagulation (Figure 2). Dickinson submitted four arrangements of oil droplets around gas bubbles interface. As explained by this author, when the dispersion of fat droplets is well below close packing around gas bubble and the structure present separate dispersed bubbles and droplets, there is a rapid destabilization of the system. Nonetheless, assembling a close-packed monolayer of oil droplets around the air bubble surface (as a Pickering effect) allowed a better bubble stabilization. Another effective technique noticed to stabilize an aerated emulsion is to surround air bubbles with a flocculated droplet network, and trapped the bubbles in a gel-like network of flocculated droplets. Finally, the last final conceptual proposition a gel-like aerated emulsion could be made with a heteroaggregated mixture of dispersed bubbles and droplets with the air-water and oil-water interfaces separately coated with opposite surface charges [37]. In regard of the air bubble coverage by oil droplet as seen on all the pictures, we could think that the stabilization is made by monolayer of emulsion droplets surrounded air bubbles. Yet, in regard of the gel-like texture, it could also be a gel-like network of flocculated droplets.

In case of air-water foam, high air content, e.g. a high height of foam, is obtained for an increase in amine and particle content and a tiny particle size. Nonetheless, some authors explained that air content drastically decreased when the viscosity of the initial suspension increase, preventing air incorporation for a really high content of amine [24] [25] [27] [29]. Nonetheless, we saw in our foam-emulsion that it is the synergistic effect between the parameters which influence the air incorporation and not only the amine content. To be foamable or even stable in our system, a high content of amine is required. Yet, a low silica and oil content allowed to obtain a high air content, while a high silica and oil concentration led to a drastic decrease of the system (which is stable) since the viscosity of the system is high.

Formulation parameters had an important impact on the foamability and the foam stability of aerated Pickering emulsions. It was possible to have a great foamability, but the samples were not stable more than 15 minutes. Drainage appeared quickly, leading to the foam height collapse in the 120 first minutes. In another side, it was possible to obtained stable aerated Pickering emulsion against drainage and coarsening. Coalescence happened, but the natural gelification of the system stopped the destabilization, at the expense of a high foamability. A summary of the criteria required to obtain a good foamability or good foam stability is presented in Table 2.

	Foamability	Foam stability
		
	T0	T0
		
	drainage after few days	
<b>Oil</b>	Low (20wt%)	High (60wt%)
<b>Silica</b>	Low (1.22wt%)	High (30.67wt%)
<b>n-Butylamine</b>	High (5wt%)	High (5wt%)

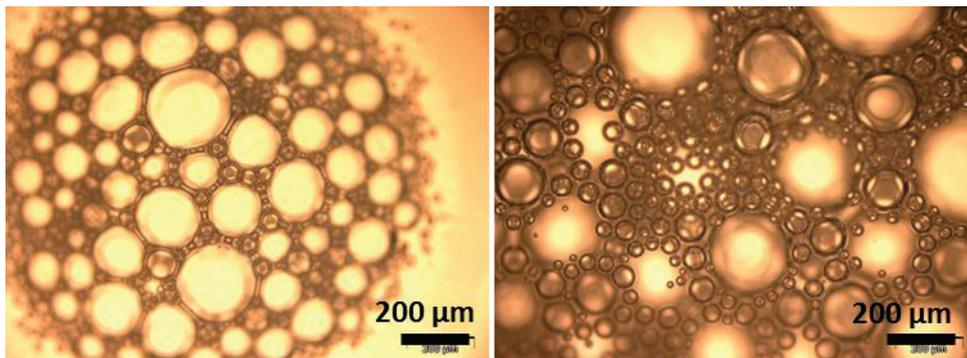
**Table 2.** Criteria required to have a good stability or foamability

An optimal aerated emulsion should combine those criteria: High foam with good stability properties. It should be theoretically obtained with 5wt% n-butylamin, 20 or 30 wt% silica and 40wt% oil. But, regarding the results in Table 1, the oil content was not high enough to avoid drainage. Effectively, the samples drained between 15 minutes and 4 hours. Optimal foam cannot be defined here. Depending on the expected application, we will have to choose between a good foamability or a good stability.

*Behavior of each formulation without oil, particles or amine*

Depending on the formulation, it was possible to obtain a stable emulsion or a foamable one. We demonstrates that each formulation parameter have an impact on the foam. Taking care of the prerequisite parameters, both formulations were tested without n-butylamin, silica nanoparticles or oil in order to have a look on each parameter separately. Non stable aerated Pickering emulsion was achieved without n-butylamin, since the silica was too hydrophilic to stabilize the oil droplet emulsions or the air bubbles. Private of nanoparticles, oil was quickly released. This last result seemed quite normal since the amine had a high critical micelle concentration which was not reached at the n-butylamine range

concentration of the study. The n-butylamin could not stabilized alone neither the oil droplets of the emulsion nor the air bubbles of aerated emulsion. Finally, the system was studied without oil in order to make air-water foam stabilized by particles, so-called particle-stabilized foam or Pickering foam. Ariaga et al developed a system composed of Ludox®TMA silica nanoparticles hydrophobized with n-amylamine. Their system was stable against coalescence and coarsening via the bulk gelation for a 10wt% concentration of particle and 3wt% of amine. A silica and amine concentration below 5wt and 3wt% respectively promoted coalescence [20]. In our case, the air-water foam obtained without squalane for the foamable formulation (5wt% n-butylamin, 1.22wt% silica nanoparticles) had a great height:  $H/H_{max} = 0.81$  at  $t_0$  but collapsed at 0.38 after 2 minutes. Using the stable formulation parameters (5wt% n-butylamine, 30.67wt% silica),  $H/H_{max} = 0.52$  at  $t_0$  (microscopic pictures shown in Figure 10) but collapsed at 0.27 after 23 minutes. Compared to aerated Pickering emulsion (Figure 2 or Table 2), we clearly saw the difference of stabilization. Obviously, in the Pickering foam no oil droplets came stabilized the air bubbles interface instead of the aerated Pickering foam. Nonetheless, it seemed clear that tiny bubbles coagulate at the interface of bubble with a bigger diameter. Since it was not possible on this study to make observations of individual bubble layers under a microscope, the size diameter of the air bubble could not be measure precisely in regard of the high bubble diameter. Bubbles were in different focal plan of the microscope.



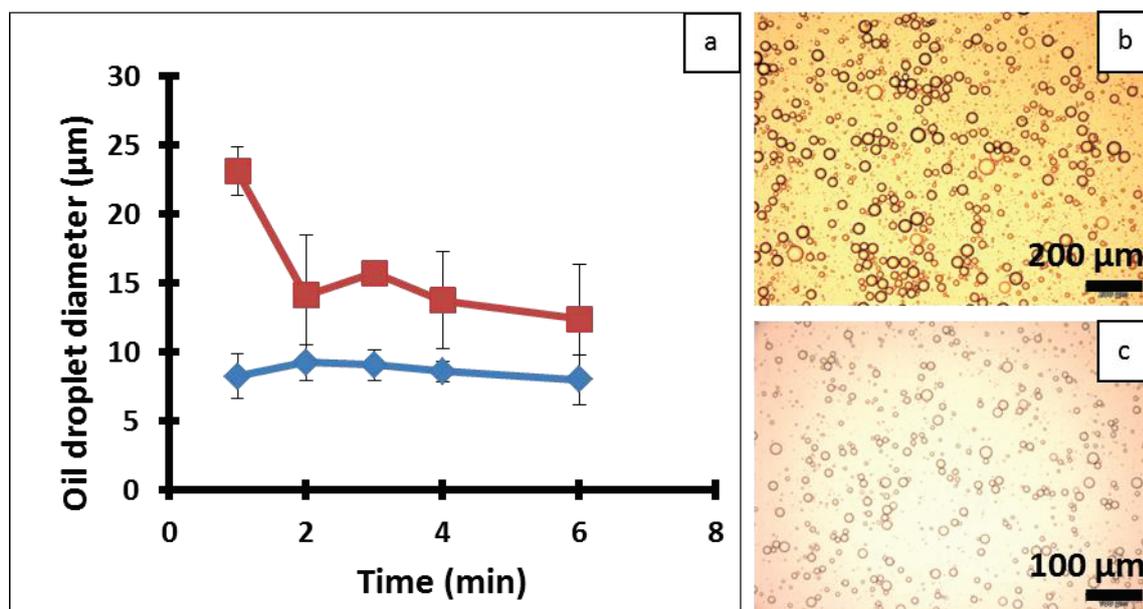
**Figure 10.** Air – water foam without any oil formulated with the “stable parameters” which are 5wt% n-butylamin and 30.67wt% silica nanoparticles. Pictures took at  $t_0$ .

Finally, not only one parameter allowed the aeration of the emulsions. Combination of silica nanoparticles and n-butylamin was necessary to obtain air bubbles and then the foamability properties. It was the oil fatty droplets which played a major role concerning the stability of the aerated emulsion thus formed.

#### *Improvement of the foamability by studying process parameters*

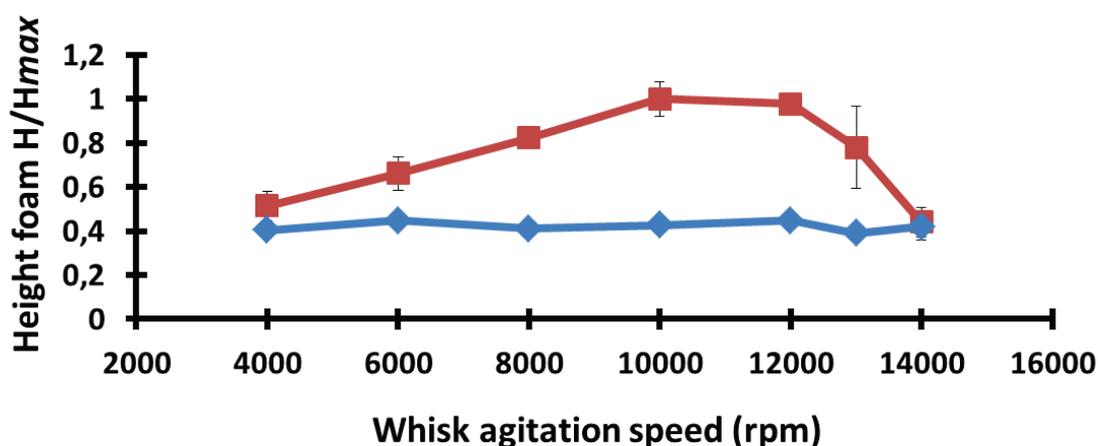
Formulation parameters are not the only ones which can play a role on the foamability. Process parameters such as the emulsification time or the speed variation are known to impact considerably the foamability. The mixing speed has a considerable influence on the foam. It has an impact on the shear rate and the shear stress applied around the air bubble during the

fothing step. Increase the shear stress allows the formation of tiny air bubbles with a narrow distribution [27]. In order to study the process parameters, each experiment was led on the best formulations obtained previously: the foamable aerated Pickering emulsion and the stable one. First of all, it was necessary to determine the emulsification time. In aerated milk emulsion literature, tiny fat globules are recognized to improve stabilization of air bubbles [40] [48]. The aim here was to find the tiniest oil droplet diameter as a function of emulsification time made by an ultraturrax® device, making a time variation range from 1 to 6 minutes (Figure 11).



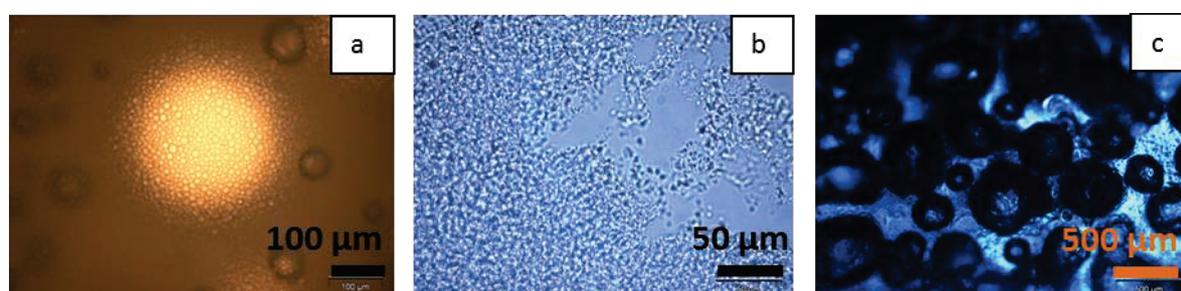
**Figure 11.** (a) Oil droplet diameters ( $\mu\text{m}$ ) as a function of time (minutes). Squares represent emulsion with foamable parameters. Diamonds show emulsion with stable parameters. Each measurement was made in triplicate. Microscopy pictures correspond to oil-in-water emulsions made with an ultraturrax ® device at 24,000 rpm during (b) 1 minute; composition 5wt% n-butylamin, 1.22wt% silica, 20wt% oil (foamable) and (c) 4 minutes; composition 5wt% n-butylamin, 30.67wt% silica, 60wt% oil (foam stable).

Oil droplet diameter reached a plateau after 2 minutes of emulsification for the foamable formulation, while the optimal diameter is obtained at the first minute of emulsification. Nonetheless, the time was set at 2 minutes for both formulations in order to be sure that the oil droplet diameter can be fixed parameters. Moreover, droplets diameter was tiniest for the stable formulation than the foamable one. This result confirmed the hypothesis made by analogy with aerated milk formulation, but without any crystallization since our samples are made at 25°C: tiny oil droplet diameter increase the stability of air bubbles. Then, experiments were made on speed agitation of the whipping step. Thanks to a speed variation, we managed to test it between 4,000 and 14,000 rpm as shown in Figure 12.



**Figure 12.** Foam height, normalized by the maximum height recorded as a function of the n-butylamin content ( $H_{max}=4.53\text{cm}$ ), at different whip agitation speed. Squares represent emulsion with foamable parameters. Diamonds show emulsion with stable parameters. Each measurement was made in triplicate.

An optimum was observed between 10,000 and 12,000 rpm for the foamable aerated Pickering emulsions. A too important agitation speed led to the destructuration of the system. In another side, the speed agitation of the aeration step had any impact on the foamability of stable formulations. No difference was observed whatever the speed agitation was. Due to the high viscosity of the sample, it was sometime hard to agitate. Moreover, even without the whipping step, the sample presented air bubble stabilized by oil droplets (Figure 13). The height of the sample did not change during more than one month. The macroscopic aspect did not really changed, but the microscopic aspect seemed to look like a gelled sample, after a limited coalescence of the air bubbles stopped by gelification. This highlights the bulk gelation of the system and then explained the good stability of the sample.



**Figure 13.** Air bubbles stabilized by oil droplets of Pickering emulsion. Composition of the samples: stable formulation (5wt% n-butylamin/ 30.67 wt% silica / 60wt% squalane). Pictures took just after 2 minutes at 24,000 rpm of ultraturrax®. No aeration step. (a)  $t_0$ , (b) after 15 days and (c) after 1 month.

The air bubbles are stabilized by oil droplets. The oil droplets stabilized by the silica nanoparticles seem to form a network in the bulk solution and stabilize in the same time all the air bubbles interfaces. Adjusting the formulation parameters, it is possible to lead the system to a gelification, stopping the coalescence which occurs between the air bubbles. The future researches need to find a way to stop the coalescence before the change of air bubble diameter. A stable system which can move in term of height is obtained, but with high bubbles diameters. The bulk gelation needs to start maybe during the fabrication, in order to obtain tiny air bubbles.

### **Conclusion**

We have studied foamable and foam stable aerated Pickering emulsions thanks to a silica-n-butylamine, di water and squalane system. In order to obtain a foam aspect, a high content of amine was required (5wt%). The foamability aspect was given by a low silica concentration and low oil content. The stability is on the other hand brought by the synergistic effect of a high content of silica and oil. The high content of these two parameters increased the viscosity of the system and then led to bulk gelation. The foam is then stable against drainage and coarsening. The coalescence is slowed down by gelified foam film and started to arrest when the film becomes thick or rigid. Coalescence was stopped when the bulk gelation started. Compared to a simple air-water foam system, the presence of the oil droplets emulsion in our aerated Pickering emulsion system allowed to stabilize even more the system, but the stabilization processes seemed to be a combination of the ultrastable foam [49] and the aerated food emulsion such as whipped cream. This was firstly due to the fact that adsorbed silica particles could form a rigid bidimensional network in the bulk phase. Secondly, partial coalescence between uncovered surfaces of oil droplets could led to the formation of irreversible bridge. This increased the stability of the air bubble, as demonstrated for foam or emulsion systems by different authors [41]. Moreover, a possible orthokinetic destabilization of the emulsions among time and an equilibrium between the destabilization of the oil droplets and the stabilization of the air bubbles could be also explained the change in the microstructural aspects of the samples. Finally, the optimal process parameter required to increase the air content was to have a high speed (10,000 rpm) but not too high to avoid the destructuration of the system. In the case of a stable formulation, due to the viscosity of the solution, the frothing step could be eliminating.

### **Acknowledgements**

Joëlle Balemire, David Faure and Cindy Sorin are acknowledged for their great help in experiments.

## References

- [1] R. Aveyard, B. Binks and J. Clint, «Emulsions stabilised solely by colloidal particles» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vols. 100-102, pp. 503-546, 2003.
- [2] B. Binks and T. Horozov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press, 2006.
- [3] B. Binks, «Particles as surfactants - similarities and differences» *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 7, pp. 21-41, 2002b.
- [4] W. Ramsden, «Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'. Preliminary account» *Proceedings of the Royal Society*, vol. 72, n° 479, pp. 156-164, 1903.
- [5] S. Pickering, «Emulsions» *Journal of the Chemical Society*, vol. 91, pp. 2001-2021, 1907.
- [6] A. Hannisdal, M. Ese, P. Hemmingsen and J. Sjöblom, «Particle-stabilized emulsions : Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 276, pp. 45-58, 2006.
- [7] B. Binks and J. Clint, «Solid wettability from surface energy components : Relevance to Pickering emulsions» *Langmuir*, vol. 18, pp. 1270-1273, 2002a.
- [8] S. Arditty, «Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales» Bordeaux, France, 2004.
- [9] S. Arditty, C. Whitby, V. Schmitt, B. P. Binks and F. Leal-Calderon, «Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions» *The European Physical Journal E*, vol. 11, pp. 273-281, 2003.
- [10] B. Midmore, «Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion» *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 132, pp. 257-265, 1998.
- [11] I. Akartuna, A. Studart, E. Tervoort, U. Gonzenbach and L. Gauckler, «Stabilization of Oil-in-Water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles» *Langmuir*, pp. 7161-7168, 2008.
- [12] B. Binks and J. Rodrigues, «Influence of surfactant structure on the double inversion of emulsions in the presence of nanoparticles» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 345, pp. 195-201, 2009.
- [13] B. Binks and S. Lumsdon, «Effects of Oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 2959-2967, 2000.
- [14] T. Horozov, B. Binks, R. Aveyard and J. Clint, «Effect of particle hydrophobicity on the formation and collapse of fumed silica particle monolayers at the oil-water interface» *Colloids and Surfaces*

A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vols. 282-283, pp. 377-386, 2006.

- [15] H. Hassander, B. Johansson and B. Törnell, «The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles» *Colloids and Surfaces*, vol. 40, pp. 93-105, 1989.
- [16] B. Binks and C. Whitby, «Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions : improving emulsion stability» *Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 253, pp. 105-115, 2005.
- [17] A. Sadeghpour, F. Pirolt and O. Glatter, «Submicrometer-sized pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles with adsorbed oleic acid» *Langmuir*, vol. 29, pp. 6004-6012, 2013.
- [18] M. Durand, G. Martinoty and D. Langevin, «Liquid flow through aqueous foams: From the plateau border-dominated regime to the node-dominated regime» *Physical Review E*, vol. 60, p. 6307, 1999.
- [19] D. Langevin, «Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 88, pp. 209-222, 2000.
- [20] L. R. Arriaga, W. Drenckhan, A. Salonen, J. A. Rodrigues, R. Iniguez-Palomares, E. Rio and D. Langevin, «On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants» *Soft Matter*, vol. 8, p. 11085, 2012.
- [21] R. Ettelaie and B. Murray, «Effects of particle adsorption rates on the disproportionation process in Pickering stabilized bubbles» *The journal of chemical physics*, vol. 140, p. 204713, 2014.
- [22] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler and H. A. Stone, «Dynamics of Coarsening Foams: Accelerated and Self-Limiting Drainage» *Physical Review Letter*, vol. 86, p. 4704, 2001.
- [23] M. B. Meinders, W. Kloek and T. van Vliet, «Effect of Surface Elasticity on Ostwald Ripening in emulsions» *Langmuir*, vol. 17, pp. 3923-3929, 2001.
- [24] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort and J. GaucklerL., «Ultrastable particle-stabilized foams» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3526-3530, 2006.
- [25] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort and L. Gauckler, «Tailoring the microstructure of particle-stabilized wet foams» *Langmuir*, vol. 23, pp. 1025-1032, 2007.
- [26] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort and L. J. Gauckler, «Stabilization of foams with inorganic colloidal particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 10983-10988, 2006.
- [27] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort and L. J. Gauckler, «Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 1, pp. 16-22, 2007.
- [28] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, I. Akaturna, E. Tervoort and L. J. Gauckler, «Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp.

- 3283-3289, 2007.
- [29] E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis and B. S. Murray, «Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles» *Langmuir*, Vols. 8517-8525, n° 20, p. 20, 2004.
- [30] E. Dickinson, «Food emulsions and foams: Stabilization by particles» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 15, pp. 40-49, 2010.
- [31] B. S. Murray and R. Ettelaie, «Foam stability: proteins and nanoparticles» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 9, pp. 314-320, 2004.
- [32] T. Kostakis, R. Ettelaie and B. S. Murray, «Effect of high salt concentrations on the stabilization of bubbles by silica particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 1273-1280, 2006.
- [33] B. P. Binks, M. Kirkland and J. A. Rodrigues, «Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle-surfactant mixtures» *Soft matter*, vol. 4, pp. 2373-2382, 2008.
- [34] S. Lam, K. Velikov and O. D. Velev, «Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 19, pp. 490-500, 2014.
- [35] B. P. Binks and T. S. Horozov, «Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles» *Angewandte Chemie*, vol. 117, pp. 3788-3791, 2005.
- [36] Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie and B. S. Murray, «Outstanding stability of particle-stabilized bubbles» *Langmuir*, vol. 19, pp. 3106-3108, 2003.
- [37] E. Dickinson, «Stabilising emulsion-based colloidal structures with mixed food ingredients» *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 93, pp. 710-721, 2013.
- [38] G. A. van Aken, «Aeration of emulsions by whipping» *Colloid and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vols. 333-354, p. 190, 2001.
- [39] I. Narchi, «Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles : interaction formulation procédé sur les propriétés du produit fini» Université Blaise Pascal, Clermont Ferrant, 2008.
- [40] M. L. Shahi, «Effets combinés des paramètres de formulations et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continue d'une émulsion alimentaire» Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2006.
- [41] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt and F. Leal-Calderon, «Particle-stabilized emulsions comprised of solid droplets» *Langmuir*, vol. 21, pp. 4316-4323, 2005.
- [42] N. Schelero, H. Lichtenfeld, H. Zastrow, H. Möhwald, M. Dubois and T. Zemb, «Single particle light scattering method for studying aging properties of Pickering emulsions stabilized by cationic crystals» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 337,

pp. 146-153, 24 december 2009.

- [43] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort and L. J. Gauckler, «Ultrastable particle-stabilized foams» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3526-3530, 2006.
- [44] P. J. Scales, D. G. Grieser, T. W. Healy, L. R. White and D. Y. Chan, «Electrokinetics of the silica-solution interface : a flat plate streaming potential study» *Langmuir*, vol. 8, pp. 965-974, 1992.
- [45] T. Kostakis, R. Ettelaie and B. S. Murray, «Effect of high salt concentrations on the stabilization of bubbles by silica particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 1273-1280, 2006.
- [46] E. Dickinson, «Structuring of colloidal particles at interfaces and the relationship to food emulsion and foam stability» *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014.
- [47] T. G. Mason, M. D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette and D. A. Weitz, «Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions» *Physical Review E*, vol. 56, p. 3150, 1997.
- [48] D. J. McClements, *Food emulsions; Principles, practice, and techniques*, CRC Press LLC, 1999.
- [49] E. Rio, W. Drenckman, A. Salonen and D. Langevin, «Unusually stable liquid foams» *Advances in colloid and interface science*, vol. 205, pp. 74-86, 2014.



## D.DISCUSSION, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de ce travail est d'étudier les **spécificités de nanoparticules de silice non-agrégées dans leur fonction stabilisatrice d'émulsions de Pickering**. La physico-chimie des interfaces d'émulsions stabilisées par ces nanoparticules (et plus particulièrement l'adsorption de ces particules aux interfaces) ont d'abord été étudiées afin de façonner un système modèle. Une fois établi, ce système a été utilisé afin de fabriquer des nanoémulsions de Pickering par des procédés à haute ou à faible énergie (sonication et « effet Ouzo » respectivement). Pour terminer, nous avons montré que ces nanoparticules permettaient également d'obtenir des émulsions foisonnées intégralement stabilisées par effet Pickering.

### Adsorption des nanoparticules de silice aux interfaces d'émulsions

*Est-il possible de fabriquer une émulsion de Pickering stabilisée à l'aide de nanoparticules individuelles non-agrégées ? Quels sont les mécanismes physico-chimiques se produisant à l'interface lors de l'adsorption des nanoparticules ?*

Les émulsions de Pickering sont généralement stabilisées par des microparticules solides, des nanoparticules ayant un diamètre de l'ordre de 100 nm, ou encore des agrégats de petites particules élémentaires. Il semblerait que les particules colloïdales aient besoin d'être dans un état de floculation naissant afin de pouvoir stabiliser les émulsions [1]. Cependant, les propriétés physico-chimiques permettant la stabilisation d'émulsions par des nanoparticules individuelles non-agrégées n'ont pas encore été mises en avant.

C'est pourquoi dans un premier temps, les mécanismes de stabilisation des émulsions de Pickering ont été étudiés grâce à l'établissement d'un système modèle composé d'émulsions d'adipate diisopropyle dans l'eau stabilisées à l'aide de **nanoparticules de silice non-agrégées**.

Deux gammes d'échantillons ont été préparées : nous avons tout d'abord fait varier la concentration de silice (entre 0,2 et 14 wt% par rapport à la phase aqueuse) à taux d'huile constant (20vol% ou 50vol%), puis nous avons ensuite fait varier la concentration d'huile (entre 10 et 70 vol%) à quantité de silice fixe (5 wt% par rapport à la phase aqueuse).

Ces systèmes ont permis d'étudier l'adsorption de ce type de particules aux interfaces. Plusieurs faits marquants sont ressortis de cette étude :

- **Etude du diamètre des gouttes d'émulsion et ratio huile/silice**

Les échantillons sont émulsifiables jusqu'à 60vol% d'huile, quelque soit la concentration de silice utilisée. Pour une concentration supérieure à 60 vol% d'huile, l'émulsification ne se produit pas, il y a « échec de l'émulsification ». En dessous de 60 vol% d'huile, il est possible de former des émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de silice nue. Cependant, afin de les stabiliser sur le long terme contre des phénomènes de déstabilisations irréversibles, il est nécessaire d'ajuster le pH (i.e. de modifier la charge des particules). Cela permet de diminuer les répulsions entre les particules et faciliter leur adhésion à l'interface huile/eau. De plus, les échantillons ont tendance à crêmer. Dans le cadre de notre étude, une simple et douce agitation à la main permet de ré-homogénéiser l'échantillon afin qu'il retrouve son état de dispersion initial. Ce phénomène réversible n'est donc pas gênant pour l'étude prévue.

Les échantillons ont été réalisés à différents pH afin d'étudier la stabilité des émulsions. Il s'est avéré qu'un pH égal à 6 correspond à la limite de stabilité des émulsions. En effet, si le pH est inférieur à 6, alors les émulsions sont stables. En revanche, si le pH est supérieur à 6, alors un relargage d'huile apparaît à la surface de l'échantillon. Pour la suite des expériences, les émulsions ont donc été réalisées à pH 3. Bien que les nanoparticules soient chargées, aucune agrégation des silices n'a été observée sur la durée de l'expérience. L'abaissement du pH permet de diminuer le potentiel zéta des particules [2] [3]. Par conséquent la répulsion électrostatique entre particules voisines est réduite [4], favorisant ainsi leur approche à l'interface huile-eau.

L'étude du diamètre des gouttes a permis d'établir que lorsque la quantité d'huile augmente à concentration de silice constante, alors le diamètre des gouttes de l'émulsion augmente jusqu'à produire un échec d'émulsification. Lorsque la concentration de silice augmente à quantité d'huile constante, alors le diamètre des gouttes diminue. Ces expériences sont très répétables (4 réplicats ayant des écarts types faibles). De plus, une très bonne corrélation est obtenue entre les résultats de granulométrie laser et ceux de microscopie optique. Ces premières conclusions tout juste mises en avant sont en accord avec les données

bibliographiques émises par divers auteurs tels que Tambe et al. [1], Tsabet et al. [5] ou encore Binks et al. [6].

Grâce à ces résultats, il a été possible d'établir la relation entre le diamètre des gouttes et le ratio huile/silice. Cependant, la dépendance linéaire attendue lors de l'adsorption totale des particules solides entre le diamètre des gouttes et le ratio huile/silice n'est pas obtenue pour toute la gamme de concentration de silice. En effet, un décalage à la ligne de linéarité est observé pour un bas ratio huile/silice. Nous avons alors pris parti de ne plus considérer le ratio huile/silice, avec la silice totalement introduite dans l'échantillon comme il est habituellement fait. Le ratio huile/silice a été pris en compte cette fois en tenant compte uniquement de la quantité de silice adsorbée à l'interface. Cette quantité a pu être obtenue précisément grâce aux expériences d'ICP-OES. Cependant, même en considérant uniquement la silice adsorbée, et non plus la silice totale, un décalage au comportement linéaire à bas ratio huile/silice est toujours présent. Cela montre que le procédé est limitant. Avec le type d'appareil utilisé ici (rotor-stator), il n'est pas possible de minimiser encore plus le diamètre des gouttes, quelque soit la formulation utilisée.

La conclusion a donc été la suivante : à **haut ratio huile/silice**, le diamètre des gouttes de silice dépend des paramètres de **formulation**, et plus particulièrement du ratio huile/silice. Tandis qu'à **bas ratio huile/silice**, le diamètre des gouttes dépend du **procédé** de fabrication de l'émulsion. Frelichowska et al. sont parvenus aux mêmes conclusions : La taille des gouttes d'émulsions de Pickering, stabilisées dans leur cas par des particules hydrophobes et agrégées, dépend également des quantités relatives en particules et en huile [7].

- **Mono- ou multi- couches de nanoparticules de silice aux interfaces huile/eau**

Cette étude a également permis de déterminer l'**organisation des particules aux interfaces**. Simovic et al. ont alternativement obtenu, en jouant sur l'ajout de sel dans leurs systèmes, des interfaces partiellement recouvertes, des monocouches denses et des multicouches denses de particules de silice fumées à la surface de gouttes de PDMS dans l'eau. Ces multicouches peuvent se propager dans la phase continue sous forme de réseau tridimensionnel [8] [9] [10]. Dans ce travail de thèse, nous avons également vu qu'il était

possible de former des monocouches ou des multicouches de nanoparticules de silice non-agrégées à l'interface des gouttes d'émulsion, en fonction de la concentration en particules.

Des **monocouches** de nanoparticules peuvent s'adsorber aux interfaces lorsqu'un **haut ratio huile/silice** est utilisé (c'est-à-dire à forte concentration d'huile et faible concentration de silice). Ces résultats ont été obtenus via des isothermes d'adsorption obtenus par ICP-OES, et confirmés par des clichés de Cryo-MEB présentés plus amplement en Annexe 1.

Dans le cas d'une monocouche, le taux de couverture de l'interface par les nanoparticules n'excède pas 54%, alors qu'un excès de particules est présent dans la phase continue. Cependant, il faut noter que ce taux de couverture de 54% ne paraît pas aberrant car c'est la valeur exacte correspondant à l'empilement compact aléatoire de sphères sur une surface ( $\Gamma_{\text{random sequential adsorption}} = 0,5471$ ). De plus, de nombreuses études ont montré la possibilité d'obtenir des gouttes d'huile stables alors même qu'elles possèdent un taux de couverture inférieur à 35% [11] [12] [13] [14], voir inférieur à 10% [15] [16] alors qu'un excès de particules est toujours présent dans la phase continue.

L'origine de ce phénomène peut donc provenir soit d'un encombrement maximal de l'interface, soit d'une forte répulsion entre les particules de silice qui les tient écartées les unes des autres le long de l'interface.

La stabilisation des gouttes d'huile faiblement couvertes est possible grâce à des systèmes de pontage entre les interfaces de deux gouttes voisines, ou bien par stabilisation stérique des gouttes d'émulsions via des bicouches dans la zone de contact comme l'ont suggéré Gautier et al. [17], Horozov et al. [18], ou plus récemment French et al. [19]. La formation d'un réseau particulaire entre les gouttes favorise donc la stabilisation des émulsions dont les gouttes sont faiblement couvertes par les particules stabilisantes.

Des **multicouches** de nanoparticules s'adsorbent aux interfaces lorsqu'un **faible ratio huile/silice** est utilisé (i.e. une faible concentration d'huile et une forte concentration de silice). Ces résultats ont été obtenus via des isothermes d'adsorption obtenus par ICP-OES, et confirmés par des clichés de Cryo-MEB présentés plus amplement en Annexe 2.

Une interaction attractive a lieu entre les particules de silice elle-même mais également à l'interface des gouttes d'huile. Cette interaction est responsable de la formation des multicouches. Cela peut par exemple être dû à une condensation capillaire de l'huile entre les couches de silice superposées.

**Perspectives :** La présence des particules en excès dans la phase continue peut laisser imaginer un potentiel équilibre d'adsorption entre les particules situées dans la phase continue et celles situées à l'interface huile/eau. Cependant, celui-ci est très difficile à mettre en évidence, compte tenu de la taille des particules nanométriques. En effet, la plupart des limites de détection des appareils sont généralement atteintes, dans le cas par exemple de microscopie confocale.

Les particules s'assemblent aléatoirement à l'interface, jusqu'à obtenir un arrangement hexagonal compact, puis petit à petit, lorsque la concentration en silice est augmentée, des couches de silices supplémentaires viennent se superposer les unes sur les autres à la surface de la goutte d'huile.

### **Nanoémulsions de Pickering**

Il est donc possible de former des émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules solides individuelles. Dans un second temps, la taille de ces émulsions a été réduite. L'objectif était alors de passer d'une émulsion de taille micrométrique à nanométrique, afin d'obtenir des nanoémulsions de Pickering, autrement appelées « NanoPickering ».

En effet, allier les caractéristiques d'une nanoémulsion à celles d'une émulsion de Pickering peut s'avérer innovant. Cela permettrait de contrer la forte utilisation d'émulsifiants que requiert la formation d'une nanoémulsion, mais aussi d'améliorer leur stabilité grâce à l'adsorption irréversible des particules aux interfaces des nanogouttes d'huile. Les NanoPickering ne voient le jour que depuis 2012. Gutpa et al. [20] ainsi que Persson et al. [21] sont les seuls à avoir récemment mis en avant ce phénomène. Comme ils le montrent, il est possible de fabriquer des NanoPickering grâce à des procédés énergétiques forts (via l'utilisation d'un homogénéisateur haute pression ou encore d'un microfluidiseur).

Cependant, ces procédés sont coûteux énergétiquement, il serait donc intéressant de les fabriquer en utilisant un procédé à faible énergie, ce qui n'a pas encore été étudié dans la littérature.

*Est-il possible de fabriquer des nanoémulsions de Pickering par nanopréciipitation? Quels paramètres (procédé et formulation) influencent leur fabrication ?*

Avant de fabriquer des nanoémulsions de Pickering par nanopréciipitation, il est nécessaire de vérifier la faisabilité d'un tel système via un procédé simple, usuellement utilisé en laboratoire.

- Procédé par **sonication**

La fabrication de nanoémulsions par sonication se fait en deux étapes :

Un prémix est tout d'abord été fabriqué par rotor-stator. Une émulsion grossière est alors obtenue et le diamètre des gouttes est micrométrique. Ensuite, le prémix est passé aux ultrasons. Lorsque des particules stabilisantes ayant un diamètre de 10 nm sont utilisées, le diamètre des gouttes peut alors être diminué de 10  $\mu\text{m}$  après Ultra-Turrax® à 200 nm après sonication.

La vitesse d'agitation du **prémix** affecte la taille finale des gouttes de nanoémulsion. En effet, il a été démontré précédemment que le diamètre des gouttes d'une émulsion dépend de son procédé de fabrication. Si la pré-émulsion est fabriquée via un appareil adapté permettant d'obtenir une émulsion de taille minimale, alors la nanoémulsion finale n'en sera que plus fine. Il est donc important que le prémix ait une taille de goutte la plus fine possible, et pour cela, il faut donc que la vitesse d'agitation pendant sa fabrication soit élevée.

Afin de diminuer la répulsion électrostatique entre les particules voisines et pour obtenir une meilleure stabilisation des particules à l'interface, il est nécessaire de diminuer le pH de la solution [4]. L'abaissement du pH ne permet pas l'agrégation des particules dans les gammes de concentration utilisées. Le pH peut être modifié à n'importe quelle étape du procédé. (Le pH de la phase aqueuse peut directement être modifié. Le pH peut également être abaissé entre l'étape de pré-émulsification au rotor-stator et l'étape de sonication. Il

peut aussi être diminué juste avant le stockage de l'émulsion). Cela n'impacte que peu les propriétés de la nanoémulsion finale.

Cependant, cette méthode ne permet d'incorporer qu'une très faible quantité d'huile dans le système (inférieure à 0,3wt%). En dépit de cela, cette expérience reste tout de même un robuste point de départ pour la fabrication d'émulsions ultrafines fabriquées sans émulsifiant.

Il faut noter qu'au-delà de 0,3wt% d'huile, une seconde population de gouttes d'huile apparaît, ayant des tailles de l'ordre du micromètre. En effet, lorsque la fraction de phase huileuse augmente, le taux de coalescence augmente, ce qui privilégie l'apparition d'une seconde population. Lorsque la concentration en huile augmente, alors la fréquence de collision entre les particules augmente, favorisant ainsi la coalescence [22]. Ce résultat est en accord avec l'étude menée par Persson et al sur les NanoPickering [21]. De plus, comme ces auteurs, nous avons également remarqué qu'un excès de silice est toujours présent dans l'échantillon, quelque soit la concentration de silice utilisée.

- Procédé par **nanoprécipitation**

Un procédé moins coûteux énergétiquement permettrait de favoriser la production industrielle. L'émulsification spontanée permet la fabrication de nanoémulsions sans la moindre consommation énergétique mécanique. L'usage de solvant est à utiliser avec parcimonie d'un point de vue environnemental. Cependant, puisque celui-ci est évaporé et récupéré, il peut être réutilisé et réinjecté dans le système en boucle fermé.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence la faisabilité d'une nanoémulsion de Pickering par nanoprécipitation. Divers paramètres ont été étudiés afin de pouvoir obtenir des émulsions possédant le maximum d'huile dans leur composition finale. Une étude systématique a été menée sur un système **Huile** (Adipate Diisopropyle)/**Solvant** (Acétone)/**Phase aqueuse** (nanoparticules de **silice** en suspension dans de l'**eau désionisée**). L'objectif était principalement d'obtenir un système possédant une quantité d'huile finale maximale émulsifiée sous forme de gouttes d'huile nanométriques ; les populations micrométriques pouvant apparaître pour certains systèmes étant à proscrire.

Les expériences ont aboutis à divers résultats synthétisés ci-dessous :

✓ Un diagramme ternaire huile/solvant/eau (avant l'ajout des nanoparticules stabilisantes) a permis de montrer que les **composés étaient miscibles lorsque la fraction massique en huile dans le système était inférieure à 0,001**. Pour obtenir un système diphasique, il faut donc se placer à une fraction massique supérieure à 0,001.

✓ Plusieurs paramètres peuvent être étudiés dans un tel système : la concentration en huile, en solvant ou en nanoparticules stabilisantes, l'injection de phase : ordre d'injection et vitesse d'injection, vitesse d'agitation, température etc... Dans ce travail de thèse, trois paramètres ont été étudiés :

○ **La concentration en silice :**

La concentration en silice a été testée à faible (0,65wt% de silice en phase aqueuse) et à forte (2,55wt%) concentration. **La quantité d'huile finale obtenue dans le système est plus importante quand la concentration de silice est plus faible**. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque le système est peu concentré en silice, la répulsion existant entre les silices est plus faible. Il est donc plus facile pour les particules de se côtoyer à l'interface. De plus, il a été montré que la **présence d'acétone favorise l'agrégation de la silice** quand celle-ci est trop concentrée dans le milieu. La formation d'agglomérat est donc favorisée lors d'un ajout de solvant trop important (exemple lors d'un basculement de solvant successif). La taille des objets stabilisant devient alors de plus en plus élevée. Par conséquent, il est plus difficile de former des nanoémulsions car des émulsions des gouttes de taille micrométrique commencent à apparaître.

○ **L'ordre de stabilisation du pH au cours de l'expérience :**

Le pH de l'échantillon a été amené à 3 soit avant émulsification, soit après émulsification. La zone de nanoémulsion (zone pour laquelle uniquement la présence de nano-gouttes d'huile avec ou sans excès de silice est détectée dans l'échantillon) est plus grande lorsque le **pH du système est abaissé avant l'émulsification**. C'est-à-dire dans la phase aqueuse du système. En effet, la silice est initialement totalement hydrophile. La nanoparticule est donc moins chargée au point isoélectrique. La nanoparticule de silice a donc une meilleure interaction à l'interface huile/eau à pH 3. Si les particules sont moins chargées, alors la répulsion

électrostatique présente entre les particules est négligeable [4]. A pH 3, les particules vont plus facilement à l'interface, donc -. La coalescence ayant lieu avant la stabilisation a moins le temps de se faire, donc les gouttes d'huile sont plus petites. Ainsi la zone de nanoémulsion est plus importante.

○ **L'ordre d'injection de phase :**

Soit la phase organique (huile et solvant) est injectée dans la phase aqueuse (eau et nanoparticules), soit la phase aqueuse est injectée dans la phase organique. **L'injection de phase ne semble pas être un paramètre opportun** pour déterminer la meilleure zone de formation de nanoémulsion. Cependant, si l'on avait considéré le diamètre des gouttes de l'émulsion obtenue, le paramètre d'injection de phase aurait alors peut-être pu avoir plus d'importance. En effet, comme le montre Aubry et al. [23] les gouttes ont un diamètre plus élevés et sont plus polydisperses lorsque la phase aqueuse est ajoutée au goutte à goutte dans la phase organique ; ceci étant dû à une faible sursaturation de la solution.

Un paramètre ne semble pas influencer seul la formation de nanoémulsion. Cependant, la **stabilisation du pH avant l'émulsification** associée à une **faible quantité de silice** (0,65wt% de silice en phase aqueuse) permet l'obtention d'une quantité d'huile finale plus importante dans le système. Il existe donc une **synergie entre ces deux facteurs**.

✓ **Rôle de la silice dans la stabilisation de l'interface :**

La stabilité des nanoémulsions a été étudiée à 25°C par l'observation de l'évolution du diamètre des gouttes d'huile au cours du temps.

Sans nanoparticule de silice stabilisante, une seconde population apparaît dans l'émulsion (supérieure à 800 nm de diamètre) au bout de 59 minutes. Cela montre la déstabilisation rapide des gouttes d'huile qui coalescent. Cette population n'apparaît pas lorsque les particules de silice sont présentes dans le système. **Les particules permettent donc bien de limiter la coalescence et de stabiliser le système**, comme l'ont montré Pickering [24] et Ramsdem [25] il y a plus d'un siècle. De plus, lorsque la répulsion électrostatique entre les particules est amoindrie via **l'abaissement du pH de la solution, la stabilité est légèrement améliorée** [4]. La reproductibilité entre les triplicats d'échantillons semble également

diminuée. En revanche, quelque soit la concentration de silice incorporée dans le système (entre 0,26 et 6,24wt% de silice en phase aqueuse), les propriétés des nanoémulsions restent inchangées. Cependant, pour limiter l'agglomération de la silice en présence d'acétone, il vaut donc mieux utiliser une faible quantité de silice.

✓ **Basculements de solvant successifs :**

En associant les meilleurs paramètres physico-chimiques du système (à savoir 0,65wt% de silice en phase aqueuse dont le pH a été abaissé à 3 avant l'émulsification, et l'injection de la phase organique dans la phase aqueuse), la quantité d'huile finale dans le système n'excède pas 0,571wt%. Une technique de basculements de solvant successifs [26] a alors été mise en place dans le but d'augmenter la concentration d'huile finale dans la nanoémulsion. La phase organique est injectée dans la phase aqueuse, puis le solvant est évaporé. La solution est récupérée, puis de l'huile et du solvant sont à nouveau réinjectés. Le solvant est à nouveau évaporé etc.

A chaque addition d'acétone, les gouttes d'huile micrométriques disparaissent pour réapparaître avec un diamètre de plus en plus important après chaque étape d'évaporation de solvant. L'explication que nous pouvons donner est la suivante : pendant l'addition d'acétone, les gouttes d'huiles nanométriques se cassent et les nanoparticules de silice en excès dans la phase continue commencent à s'agréger au contact avec l'acétone. Une fois que les particules sont agrégées, le diamètre global des particules stabilisantes augmente, et par conséquent le diamètre des gouttes augmente au fur et à mesure des étapes de basculements de solvant. Nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : les émulsions déjà formées se cassent lors de l'ajout de solvant. Une saturation apparaît, car une plus grande quantité de solvant par rapport à l'eau est présente dans le milieu. Or lorsque le solvant est évaporé, la quantité d'eau devient plus importante, une sursaturation prend donc place, et cela permet l'obtention de nucléis. Les nano-gouttelettes d'huile se reforment donc au fur et à mesure que le solvant est évaporé.

Les mesures de tailles par DLS avant évaporation sont rendues extrêmement difficiles par le fait que l'acétone est un solvant volatile. Les mesures sont donc non reproductibles et ne

permettent pas d'avancer de conclusion quant à la taille des gouttes avant l'évaporation du solvant.

Par ce processus, **la quantité d'huile finale a pu être en moyenne doublée, mais reste tout de même très faible, car elle approche seulement les 1wt% d'huile dans le système final.**

✓ **Agrégation de la silice avec l'acétone :**

La stabilité colloïdale de silices Stöber dispersées dans un mélange eau-acétone contenant des ions d'iodure de sodium (NaI) et d'iodure de calcium ( $CaI_2$ ) a été étudiée par Ketelson et al. en 1996 [27] [28]. Lorsque le taux d'ions est modifié dans le milieu, une concentration critique de coagulation apparaît. Ces auteurs mettent en avant le fait que la stabilité colloïdale de la silice Stöber dans l'acétone ne peut pas être uniquement expliquée par la stabilisation électrostatique provenant de la théorie DLVO basique. Il semblerait qu'une fine couche de gel soit présente en surface de la silice lorsque celle-ci se trouve dans l'eau [29]. Cette fine couche agirait comme une barrière stérique (force répulsive d'hydratation) et expliquerait qualitativement les résultats obtenus par Ketelson et al. dans l'acétone [27] [28].

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'agrégation de la silice colloïdale Ludox®AS-40, contenant 0,1wt% d'ions ammonium, en présence d'acétone. **L'apparition d'agrégats** de taille micrométrique a été observée **au bout de 3-4 basculements**. Cependant, la silice non-agrégée reste tout de même en proportion plus importante dans le système. Au vu des résultats précédents démontrant l'apparition de gouttes de tailles micrométriques au fur et à mesure des basculements de solvant successifs, il semblerait que les **agrégats de silice s'adsorbent aux interfaces préférentiellement et plus rapidement aux interfaces que des particules non-agrégées individuelles**.

Pour conclure, le même ordre de grandeur d'huile peut être incorporée dans le système que la technique de sonication ou de nanoprécipitation soit utilisée. En revanche, la nanoprécipitation présente l'avantage de se libérer de la contrainte de forte énergie mécanique que les méthodes telles que la sonication requièrent. De plus, il a été observé dans les deux cas qu'il était possible d'obtenir trois populations lors de la fabrication des

nanoémulsions. La population de gouttes d'huile nanométriques souhaitée peut être accompagnée d'un excès de silice dans la phase continue, mais également d'une population de gouttes d'huile de tailles micrométriques. L'excès de particules présent dans la phase continue peut permettre de stabiliser les émulsions contre la coalescence comme le montre Binks et al. [30], et n'est donc pas gênante dans notre étude. En revanche, souhaitant l'obtention d'émulsions de taille nanométrique, les populations micrométriques sont importunes. L'excès de particules ainsi que l'apparition d'une population micrométrique (résultant de la coalescence des gouttes d'émulsion lorsque la phase huileuse est en trop grande quantité) est en accord avec l'article de Persson et al. [21] qui retrouvent également ces caractéristiques qui semblent être spécifique à la fabrication de NanoPickering.

**Perspectives :** Ce travail de thèse a permis de mettre en avant la **fabrication de nanoémulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules solides de silice non-agrégées, par nanoprécipitation**. Cependant, le système modèle utilisé a une tendance à se déstabiliser, probablement par mûrissement d'Ostwald (déstabilisation typique des nanoémulsions classiques stabilisées par des tensio-actifs) (cf théorie LSW décrite en chapitre 2, paragraphe 2.1.2.3.) Dans ce système, l'huile utilisée est l'Adipate Diisopropyle. Cette huile a une solubilité dans l'eau de  $55,6 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cela pourrait donc expliquer le phénomène de mûrissement d'Ostwald que l'on voit apparaître de manière générale au bout de 4 ou 5 mois (selon les études) de stockage à  $25^\circ\text{C}$ . Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en substituant l'Adipate Diisopropyle par d'autres huiles ayant une solubilité avec la phase continue plus faible. Dans ce travail de thèse nous avons également effectué des tests avec d'autres types d'huile tels que l'Adipate Dibutyl, l'huile de Ricin, l'huile Minérale, une huile triglycéride caprylic/capric... et substitué le Ludox<sup>TM</sup> AS40 par de la Laponite<sup>®</sup> XLG. La Laponite<sup>®</sup> permet de créer des nanoémulsions de Pickering stables où aucune sédimentation n'est observée au bout de 4 mois contrairement à certains échantillons fabriqués avec du Ludox<sup>®</sup>. Ce travail mériterait donc d'être poursuivi par un **travail avec d'autres huiles**. De plus, il serait nécessaire de **substituer les nanoparticules de silice par des nanoparticules biodégradables et biocompatibles** tels que des nanoparticules solides lipidiques.

Il a également été observé que la **distribution de taille** des nanoémulsions n'était pas très étroite. Peut-être est-ce dû à la cinétique d'adsorption des particules à l'interface des gouttes d'huile ? La **cinétique d'adsorption des nanoparticules aux interfaces** serait une étude à prévoir pour la suite de ce travail. Cela permettrait de confirmer le fait que les agglomérats particuliers s'adsorbent de manière plus rapide aux interfaces que les particules individuelles. Cela montrerait également que les particules moins chargées s'adsorbent mieux, car la répulsion électrostatique entre les particules voisines à l'interface huile/eau est moins forte. Il serait par exemple possible de mettre en place des mesures de **rhéologie interfaciale** pour observer l'adsorption des particules à l'interface au cours du temps.

### **Emulsions foisonnées de Pickering**

Le système modèle utilisé depuis le début est composé de silice hydrophile et d'une huile apolaire. Les perspectives de ce travail de thèse étaient initialement d'étudier un système stabilisé par des particules hydrophiles et un par des particules hydrophobes. Cependant, lors de la substitution des particules hydrophiles par des hydrophobes, il s'est avéré qu'une incorporation d'air avait lieu lors de l'étape d'émulsification. Plutôt que de désamorcer cette formation de bulles d'air, nous avons préféré la favoriser en ajoutant une étape de fouettage pour incorporer plus de bulles d'air afin de former des **émulsions foisonnées de Pickering**. Le système utilisé dans cette partie est composé de silice hydrophobée par de la n-butylamine, une huile apolaire (squalane), de l'eau désionisée et de l'air. Le procédé de fabrication des émulsions foisonnées de Pickering a lieu en trois étapes : la silice est dans un premier temps hydrophobée. La phase aqueuse (particules hydrophobée et eau désionisée) sont ensuite émulsifiées avec l'huile via un rotor-stator. Pour terminer, une étape de fouettage est ajoutée afin d'incorporer de l'air dans le système.

Plusieurs brevets ont été déposés ces dernières années pour fabriquer des émulsions foisonnées alimentaires contenant des particules stabilisantes [31] [32]. Cependant, il faut noter que même si ces émulsions foisonnées sont stabilisées par des particules solides, la présence d'émulsifiants est notable. A ce jour, aucune littérature n'existe au sujet d'émulsions foisonnées uniquement stabilisées par des particules. Ces derniers temps,

plusieurs brevets ont permis de montrer qu'il était possible de stabiliser des mousses ou des émulsions uniquement par des particules [33] [34]. Il serait donc intéressant de développer des émulsions foisonnées entièrement stabilisées par effet Pickering, sans aucun autre stabilisant que des particules.

Nous appellerons donc des « émulsions foisonnées de Pickering », ces systèmes où les gouttes d'émulsions sont stabilisées par des particules et les bulles d'air stabilisées ou par les gouttes d'émulsions ou par les particules elles-mêmes.

- **Silice hydrophobe**

Les particules stabilisantes de silice hydrophobes ont été obtenues par physisorption in-situ de molécules amphiphiles à courte chaîne carbonée (n-butylamine) sur des nanoparticules de silice complètement hydrophiles, comme l'ont fait plusieurs auteurs dont Gonzenbach et al. [35]. La n-butylamine ne joue pas le rôle de tensioactif. En effet, dans la gamme de concentration étudiée, la molécule ne présente aucune concentration micellaire critique. Ces résultats corroborent les travaux de Gonzenbach et al. [36] qui montrent également que l'utilisation de molécules à courtes chaînes présentent une concentration micellaire critique très élevée et une forte solubilité.

Dans un premier temps, il a été primordial de comprendre la confection de ces particules de silice hydrophobe. Pour cela, une étude concernant l'adsorption de la n-butylamine sur les nanoparticules de silice hydrophile a été menée par des mesures de spectroscopie UV-Visible. La réaction chimique ayant lieu entre l'amine et la ninhydrine forme un composé coloré appelé « pourpre de Ruhemann » détectable à une longueur d'onde de 560 nm.

*Comment s'adsorbent les molécules amphiphiles à la surface des nanoparticules solides ?*

A basse concentration en n-butylamine, l'adsorption entre les deux composés est forte. Cependant, lorsque la concentration en butylamine devient trop élevée, elle ne s'adsorbe plus. Théoriquement, la quantité maximale de n-butylamine adsorbable sur la surface de la silice est d'environ 2%. Les isothermes d'adsorption montrent qu'expérimentalement, à partir d'une concentration résiduelle en silice de  $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire 5wt% n-butylamine introduit initialement (% par rapport à la quantité de silice), la physisorption n'opère plus. Cela peut s'expliquer via le pH de la solution. En effet, pour pouvoir avoir

physisorption entre les deux composés, le pH de la solution doit être situé entre 3 et 10,78 (3 étant le pKa de la silice hydrophile et 10,78 celui de la n-butylamine). Or, lorsque plus de 3wt% de n-butylamine est initialement introduit dans la solution, le pH devient supérieur à 10,75. La physisorption n'est alors plus possible.

Une fois ces particules hydrophobes obtenues, la contribution de chaque paramètre de formulation et de procédé a été étudiée. C'est-à-dire que les concentrations en amphiphile, en particule et en huile, ainsi que le temps et la vitesse d'agitation du procédé ont été optimisés pour fabriquer des émulsions foisonnées hautement aérées et stables.

Différents échantillons ont été préparés. La concentration de **n-butylamine** est étudiée dans une gamme comprise entre 0,5 et 5wt% par rapport aux nanoparticules. La quantité de **nanoparticules de silice** varie quant à elle entre approximativement 1 et 30wt% par rapport à la phase aqueuse. Puis, la concentration d'**huile** est étudiée entre 20 et 60wt% par rapport à la masse d'émulsion totale. Le **temps d'émulsification au rotor-stator** est compris entre 1 et 6 minutes à une vitesse de 24 000 tours/minute. Et pour terminer la **vitesse de rotation du fouet** est étudiée entre 4 000 et 14 000 tours/minute pendant 2 minutes.

*Est-il possible d'obtenir une émulsion foisonnée de Pickering à forte teneur en air et stable (en terme de hauteur de mousse) dans le temps ? Quels sont les paramètres optimaux (formulation et procédé) permettant la formation de telles émulsions ?*

Il a été établi dans ce travail de thèse qu'il n'était pas possible d'obtenir une mousse fortement aérée et stable en même temps. Ces deux critères ne sont pas compatibles. Une émulsion foisonnée qui est haute s'effondre au cours du temps en même temps qu'un phénomène de drainage apparait dans les quinze premières minutes. Une émulsion foisonnée qui est quant à elle stable n'est pas très haute.

- **Emulsion foisonnée de Pickering ayant une haute teneur en air**

L'obtention d'une émulsion foisonnée très aérée (i.e. haute teneur en air ; hauteur de mousse élevée) nécessite de respecter les caractéristiques suivantes : la **quantité d'amine** doit être **forte**, la **concentration en nanoparticule** doit être **faible** et la **concentration en huile** également **faible**.

Il s'avère que dans le cas d'une mousse de Pickering (c'est-à-dire sans présence d'huile), la teneur en air peut également être modifiée par l'ajustement de l'hydrophobicité, la concentration et la taille des particules, ainsi que le pH et la force ionique du milieu [37] [38] [39] [40]. Dans le cas d'une mousse, le pouvoir moussant sera plus important pour une grande concentration en particules et une augmentation de la concentration en amphiphiles. Ainsi, dans le cas d'une mousse (sans huile dans le système), la teneur en air s'intensifie lorsque la concentration en particules augmente, ce qui s'avère être l'inverse lorsqu'on étudie une émulsion foisonnée (présence d'huile). En revanche, la tendance montre que lorsque la quantité d'amphiphile augmente, dans les deux cas (mousse ou émulsion foisonnée), la teneur en air augmente. Cela permet de mettre en avant le fait que la quantité d'amphiphile influe principalement sur l'hydrophobicité de la particule. Les molécules amphiphiles ne se désorbent pas de l'interface de la particule et ne permettent donc pas de stabiliser par elle-même les gouttes d'huile.

- **Emulsion foisonnée de Pickering stable (en terme de hauteur) au cours du temps**

L'obtention d'une mousse stable dans le temps (dont la hauteur est la même entre  $t_0$  et  $t_x$  jours) nécessite de respecter les caractéristiques suivantes : la **quantité d'amine** doit être **forte**, la **concentration en nanoparticule** doit être **élevée** et la **concentration en huile** également **forte**.

De plus, pour **éviter le phénomène de drainage**, il faut que la **concentration d'huile soit élevée** (supérieure à 60wt% de l'échantillon total) et que la **concentration de silice soit supérieure à 20-30wt%** par rapport à la phase aqueuse. De plus, **si la quantité de n-butylamine est trop faible** (inférieure à 1wt% par rapport aux nanoparticules), un **drainage** apparait. En effet, si la concentration de n-butylamine est trop faible, alors la silice ne sera pas suffisamment hydrophobe pour stabiliser l'émulsion huile apolaire/eau. De même, si la quantité de silice est trop faible, les gouttes présenteront des interfaces nues qui pourront permettre un début de coalescence.

- **Gélification du système**

Un effet synergique a été observé entre les paramètres de concentration de silice et de concentration d'huile. En effet, une forte concentration en silice et en huile permet

d'augmenter la **viscosité** du système. Or l'augmentation de la viscosité permet de **gélifier la phase continue** de l'échantillon et de le figer dans l'état dans lequel il se trouve à l'instant  $t$  au moment où commence la gélification [41]. L'émulsion foisonnée de Pickering devient alors stable contre tout type de déstabilisation. Si une coalescence avait démarré avant que la gélification n'arrive, alors la coalescence sera stoppée par cette gélification.

Cette **stabilité** peut être expliquée par deux phénomènes :

- Soit les nanoparticules de silice adsorbée aux interfaces ainsi que celles présentes dans la phase continue permettent de former un **réseau bidimensionnel** rigide dans la phase continue. En effet, comme le montre plusieurs auteurs, la formation d'un réseau de particules mènent à la gélification du système [37] [42] [43] [44].
- Soit de la **coalescence partielle** intervient entre les surfaces nues (non couvertes par les gouttes d'huile) des bulles d'air et amène à la formation de **ponts irréversibles** de gouttes d'huile qui bloquent les bulles d'air dans une configuration de forme dite « cacahouète », à l'instar des particules solides dans le cas de coalescence « arrêtée » qui se bloquent à l'interface et qui adopte un comportement solide. Ce comportement solide empêche la relaxation des bulles vers une forme sphérique. Les particules se connectent entre elles de manière irréversible grâce à la formation probable de ponts de particules [45] (cf chapitre 3, paragraphe 3.2.1.3 sur la coalescence partielle).

La gélification permet donc de figer les bulles d'air. Cela assure une certaine stabilité à l'émulsion foisonnée de Pickering. Cependant, il n'est pas impossible que les bulles d'air présentes dans le système évoluent entre l'instant initial et l'instant correspondant à la gélification du système.

En effet, cela a été confirmé par l'observation d'un **changement d'aspect microstructural** a été observé au cours du temps. L'explication de ce phénomène pourrait potentiellement provenir :

- Soit d'une **déstabilisation orthocinétique** au cours du temps. Un équilibre est installé entre la déstabilisation des gouttes d'huile et la stabilité des bulles d'air. La déstabilisation orthocinétique produit un réseau de gouttes partiellement coalescées

qui contribue à la stabilisation des bulles d'air pendant le procédé d'aération [46] [47]. (Hypothèse, car à long terme, les gouttes d'émulsion ne sont pas bien discernables sur les photos de microscopie).

- Soit du **phénomène de coalescence partielle** évoqué plus haut.

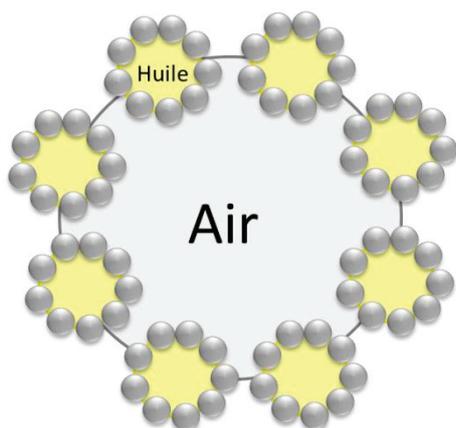
La stabilité peut également être améliorée par le procédé. En effet, plus le **diamètre des gouttes d'huile est petit**, plus l'émulsion foisonnée est stable. Une étude du diamètre des gouttes d'huile en fonction du temps d'émulsification au rotor-stator permet de montrer que le temps nécessaire pour obtenir des gouttes d'huile de taille varie en fonction de la formulation. En moyenne, sur tous les échantillons, **deux minutes** suffisent.

- **Conditions nécessaires de moussage**

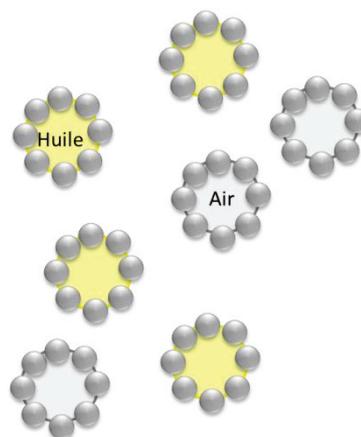
La **combinaison de nanoparticules et de n-butylamine** est nécessaire pour l'**incorporation de bulles d'air** dans le système. Les **gouttes d'huile ont quant à elles plus une fonction stabilisatrice** vis-à-vis des bulles d'air, à l'instar des nanoparticules qui stabilisent les gouttelettes d'huile.

Le pouvoir moussant peut également être amélioré grâce au procédé. La vitesse d'agitation du fouet permettant l'incorporation d'air a été relevée comme pertinente entre 10 000 et 12 000 tours/minutes. Une agitation plus élevée déstructure le système.

**Perspectives :** Les émulsions foisonnées de Pickering sont ici intégralement stabilisées par des particules solides. Cependant, les expériences relatées ci-dessus font état d'une bulle d'air stabilisée par des gouttelettes d'émulsions, elles-mêmes stabilisées par des particules solides (cf Figure 29 et Annexe 3). Il est cependant également possible que quelques particules viennent stabiliser l'interface air/eau en complément des gouttelettes d'huile.

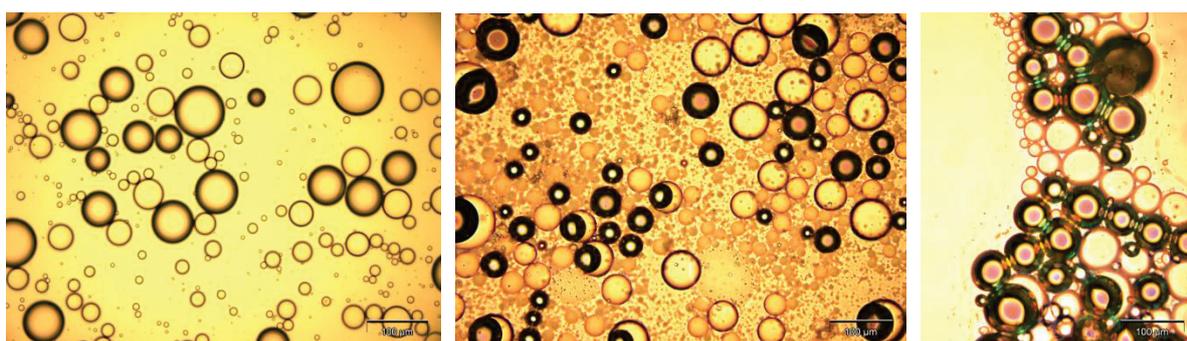


**Figure 29.** Bulle d'air stabilisée par des gouttelettes d'émulsions, elles-mêmes stabilisées par des particules solides



**Figure 30 :** Bulles d'air et gouttelettes d'émulsions, toutes stabilisées par des particules solides.

La perspective la plus attrayante de cette partie réside dans la découverte suivante. Nous avons pu observer au cours de cette étude qu'il était possible de fabriquer des émulsions foisonnées de Pickering d'un aspect différent. Dans ce cas-ci, les gouttelettes d'huile et les bulles d'air sont directement stabilisées par les particules solides comme le schématise la Figure 30 et le montre les clichés microscopiques ci-dessous (Figure 31). Pour ce faire, l'émulsion foisonnée se fabrique **en une seule étape**. Seule l'étape d'émulsification à l'Ultra-Turrax® est conservée. L'étape d'aération par fouettage est supprimée.



**Figure 31.** Clichés de microscopie optique de 3 répétats différents d'une émulsion foisonnée de Pickering composée de **1wt% de butylamine** par rapport aux particules solides ; **4wt% de silice** par rapport à la phase aqueuse et **20% d'huile minérale** dans l'émulsion. Les bulles d'air sont visibles en trait gras, tandis que les gouttes d'émulsions sont en traits fin.

Barre d'échelle : 100 µm

Il serait donc intéressant pour la suite de diriger ces recherches vers cet axe là. En effet, l'obtention d'une émulsion foisonnée en une seule étape rendrait la fabrication industrielle plus aisée. Ce système paraît donc prometteur. Les questions qui en découlent sont les suivantes : Où la silice se dirige-t-elle préférentiellement : vers l'interface air/eau ou l'interface huile/eau ? En quelle proportion se scinde-t-elle entre chaque interface ?

Concernant la stabilité, il serait également intéressant d'arriver à déterminer précisément l'ordre d'apparition des phénomènes de déstabilisation (crémage des gouttes d'huile ou drainage provenant des films entre les bulles d'air) lors de la déstabilisation d'émulsion foisonnée. Quelle est la déstabilisation qui intervient en premier ? Est-ce concomitant ?

Il serait aussi possible de mettre en place des mesures rhéologiques afin de déterminer à partir de quel moment la gélification prend place dans le système. Cela permettrait de regarder si le système est évolutif après la phase de gélification.

## **Bilan global**

Cette étude permet d'avoir une vision plus globale de toutes les possibilités qu'offre le domaine des émulsions de Pickering. Les émulsions de Pickering peuvent être de tout type : émulsions doubles, bigels, capsules, colloïsohomes, nanoémulsions, émulsions foisonnées etc...

Ce travail a permis de mettre l'accent sur les phénomènes physico-chimiques se passant aux interfaces d'émulsions de Pickering, et notamment sur l'adsorption de nanoparticules de silice individuelles non-agrégées à la surface d'une gouttelette d'huile d'émulsion. Au-delà de la compréhension de ces mécanismes, ces nanoparticules individuelles ont permis de développer un nouveau concept permettant l'obtention d'une émulsion spontanée sans émulsifiant. En effet, les NanoPickering correspondent à des nanoémulsions de Pickering fabriquées par nanoprécipitation. La substitution de particules hydrophiles par des hydrophobes a permis de développer des émulsions foisonnées de Pickering, intégralement stabilisées par des particules solides, sans aucune présence de tensioactif comme il en est encore le cas dans les applications alimentaires. Les procédés et systèmes développés ici sont de solides points de départ pour de nouvelles applications. En effet, de nombreuses perspectives d'avenir s'ouvrent à la suite de ce travail comme par exemple la fabrication de Bio-NanoPickering (huile pharmaceutique ou cosmétique ; particules biodégradables et biocompatibles) ou encore des émulsions foisonnées de Pickering alimentaires.

## Références – D. Discussion, conclusions et perspectives

- [1] Tambe D.E. et Sharma M.M., «The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability» *Advances in colloid and interface science*, vol. 52, pp. 1-63, 1994.
- [2] R. Pichot, «Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants» The university of Birmingham, Birmingham, 2010.
- [3] F. Yang, Q. Niu, Q. Lan et D. Sun, «Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabilized by layered double hydroxides particles» *Journal of colloid and interface science*, vol. 306, pp. 285-295, 2007.
- [4] B. Binks et C. Whitby, «Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions : improving emulsion stability» *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 253, pp. 105-115, 2005.
- [5] E. Tsabet et L. Fradette, «Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions» *Chemical Engineering Research and Design*, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.016>
- [6] B. P. Binks et C. P. Whitby, «Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: aspects of emulsification» *Langmuir*, vol. 20, pp. 1130-1137, 2004.
- [7] J. Frelichowska, M. Bolzinger et Y. Chevalier, «Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions» *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 351, n° 2, pp. 348-356, 15 Novembre 2010.
- [8] S. Simovic et C. Prestidge, «Adsorption of hydrophobic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface» *Langmuir*, vol. 19, pp. 8364-8370, 2003.
- [9] S. Simovic et C. Prestidge, «Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface» *Langmuir*, n° 19, pp. 3785-3792, 2003.
- [10] S. Simovic et C. Prestidge, «Nanoparticles of varying hydrophobicity at the emulsion droplet-water interface : adsorption and coalescence stability» *Langmuir*, vol. 20, pp. 8357-8365, 2004.
- [11] B. Midmore, «Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion» *Colloid and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 132, pp. 257-265, 1998.
- [12] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock et C. P. Whitby, «Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions» *Langmuir*, vol. 21, n° 18, pp. 8161-8167, 2005.
- [13] L. Benyahia, B. T. Nguyen, E. Martwong, G. Balakrishnan, T. Nicolai et D. Durand, «Nouvelles émulsions eau.eau stabilisées par effet Pickering» chez *Conférence Club émulsion 2014*, Argenteuil, France, 2014.

- [14] M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine et V. Schmitt, «Soft microgels as Pickering emulsions stabilisers: role of particle deformability» *Soft matter*, vol. 7, p. 7689, 2011.
- [15] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Léal-Calderon et V. Schmitt, «Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 6455-6462, 2007.
- [16] E. Vignati, R. Piazza et T. P. Lockhart, «Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6650-6656, 2003.
- [17] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon et V. Schmitt, «Pickering emulsion with stimuable particles. From highly- to weakly- covered interfaces» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 6455-6462, 2007.
- [18] T. S. Horozov et B. P. Binks, «Particle-stabilized emulsions: a bilayer or a bridging monolayer ?» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, n° 5, p. 773, 2006.
- [19] D. J. French, P. Taylor et P. S. Clegg, «Making and breaking bridges in a Pickering emulsion» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 441, pp. 30-38, 2015.
- [20] R. Gupta et D. Rousseau, «Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions» *Food & Function*, vol. 3, p. 302, 2012.
- [21] K. Persson, I. Blute, I. Mira et J. Gustafsson, «Creation of well-defined particle stabilized oil-in-water nanoemulsions» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 459, pp. 48-57, 2014.
- [22] L. Lobo et A. Svereika, «Coalescence during emulsification. 2. Role of smallmolecule surfactants» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 261, pp. 498-507, 2003.
- [23] J. Aubry, F. Ganachaud, J. P. Cohen et B. Cabane, «Nanoprecipitation of polymethacrylate by solvent shifting: 1. Boundaries» *Langmuir*, vol. 25, pp. 1970-1979, 2009.
- [24] S. Pickering, «Emulsions» *Journal of the Chemical Society*, vol. 91, pp. 2001-2021, 1907.
- [25] W. Ramsden, «Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'. Preliminary account.» *Proceedings of the Royal Society*, vol. 72, n° 479, pp. 156-164, 1903.
- [26] J. Aubry, «Etude fondamentale de l'émulsification spontanée par "effet Ouzo". Application à l'encapsulation de thymol pour le traitement de ruches infestées par le Varroa Destructor.» Montpellier, 2010.
- [27] H. A. Ketelson, R. Pelton et M. A. Brook, «Colloidal stability of Stöber silica dispersed in acetone»

- Langmuir*, vol. 12, pp. 1134-1140, 1996.
- [28] H. A. Ketelson, R. Pelton et M. A. Brook, «Colloidal stability of Stöber silica in acetone-water mixtures» *Journal of colloid and interface science*, vol. 179, pp. 600-607, 1996.
- [29] G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg et J. Israelachvili, «Interactions of silica surfaces» *Journal of colloid and interface science*, vol. 165, pp. 367-385, 1994.
- [30] B. Binks, P. Fletcher, B. Holt, O. Kuc, P. Beaussoubre et K. Wong, «Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions : a comparison» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 2219-2226, 2010.
- [31] M. Piatko et I. Ilyin, «Edible foamable composition comprising clay particles». United States Brevet US 20100178410 A1, 15 Jul. 2010.
- [32] M. P. Piatko, D. Falkov, I. Ilyin, P. Koblents, S. Campell, M. Toerne, B. P. Binks et S. MMashinchi, «Edible foamable compositions comprising calcium carbonate». United States Brevet US 20140170289 A1, 19 Jun. 2014.
- [33] E. P. Schokker, A. T. Poortinga, T. Jongsma, L. B. Spelmans, M. E. Wijnen et H. Koman-Boterblom, «Food foam stabilised by small, solid particles». European patent office Brevet EP 1 668 992 A1, 14 06 2006.
- [34] Y. Cai, J. Cao, M. D. Golding, W. Liu, V. N. Paunov, E. G. Pelan, S. D. Stoyanov et W. Zhou, «Aerated food product with surface-active inorganic fibers». United states patent Brevet US8,309,154 B2, 13 Nov. 2012.
- [35] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Stabilization of foams with inorganic colloidal particles» *Langmuir*, vol. 22, pp. 10983-10988, 2006.
- [36] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Ultrastable particle-stabilized foams» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3526-3530, 2006.
- [37] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et J. GaucklerL., «Ultrastable particle-stabilized foams» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3526-3530, 2006.
- [38] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. Gauckler, «Tailoring the microstructure of particle-stabilized wet foams» *Langmuir*, vol. 23, pp. 1025-1032, 2007.
- [39] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler, «Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 1, pp. 16-22, 2007.
- [40] E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis et B. S. Murray, «Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles» *Langmuir*, Vols. 8517-8525, n° 20, p. 20, 2004.

- [41] E. Rio, W. Drenckman, A. Salonen et D. Langevin, «Unusually stable liquid foams» *Advances in colloid and interface science*, vol. 205, pp. 74-86, 2014.
- [42] E. Dickinson, «Food emulsions and foams: Stabilization by particles» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 15, pp. 40-49, 2010.
- [43] S. Lam, K. Velikov et O. D. Velev, «Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin» *Current opinion in colloid and interface science*, vol. 19, pp. 490-500, 2014.
- [44] B. P. Binks et T. S. Horozov, «Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles» *Angewandte Chemie*, vol. 117, pp. 3788-3791, 2005.
- [45] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt et F. Leal-Calderon, «Particle-stabilized emulsions comprised of solid droplets» *Langmuir*, vol. 21, pp. 4316-4323, 2005.
- [46] E. Davies, E. Dickinson et R. D. Bee, «Othokinetic destabilization of emulsions by saturated and unsaturated monoglycerides» *International Dairy journal*, vol. 11, pp. 827-836, 2011.
- [47] E. Dickinson, «Structuring of colloidal particles at interfaces and the relationship to food emulsion and foam stability» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 449, pp. 38-45, 2015.

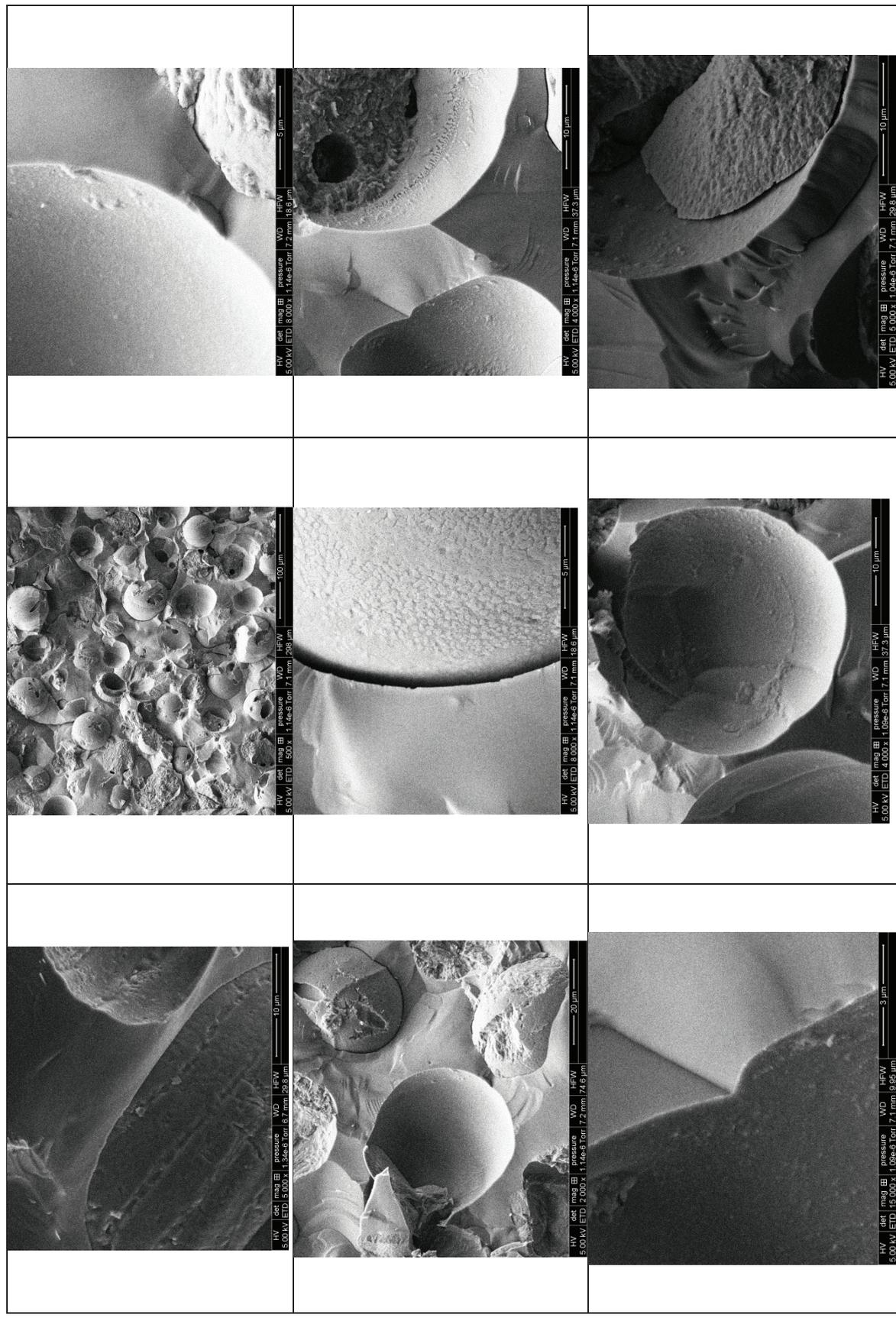


**ANNEXES**

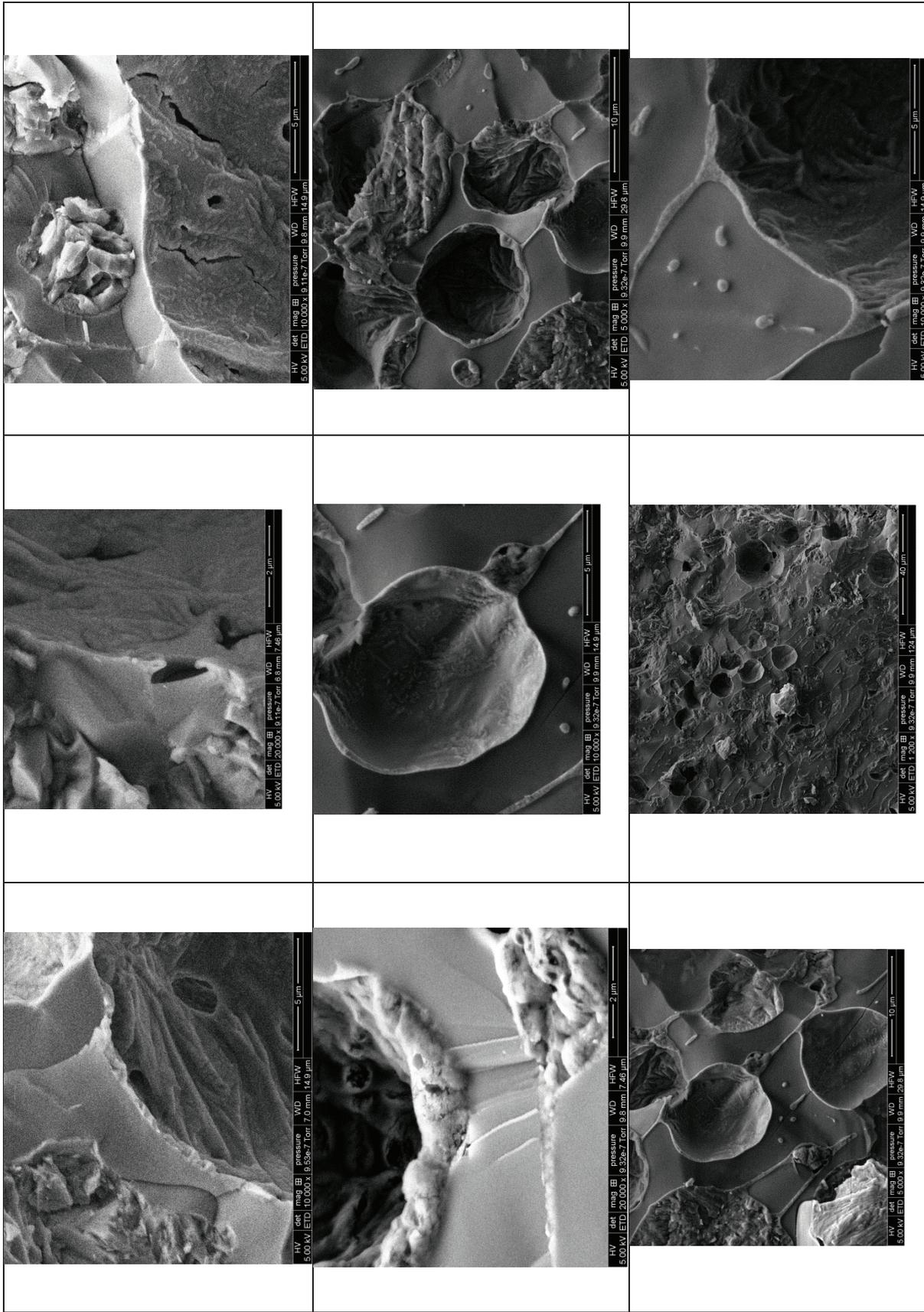
---

# Annexes

**ANNEXE 1 : Monocouche de silice à l'interface - Haut ratio huile/silice (i.e. faible concentration de silice (0,59wt%)), forte concentration d'huile (50vol%)**

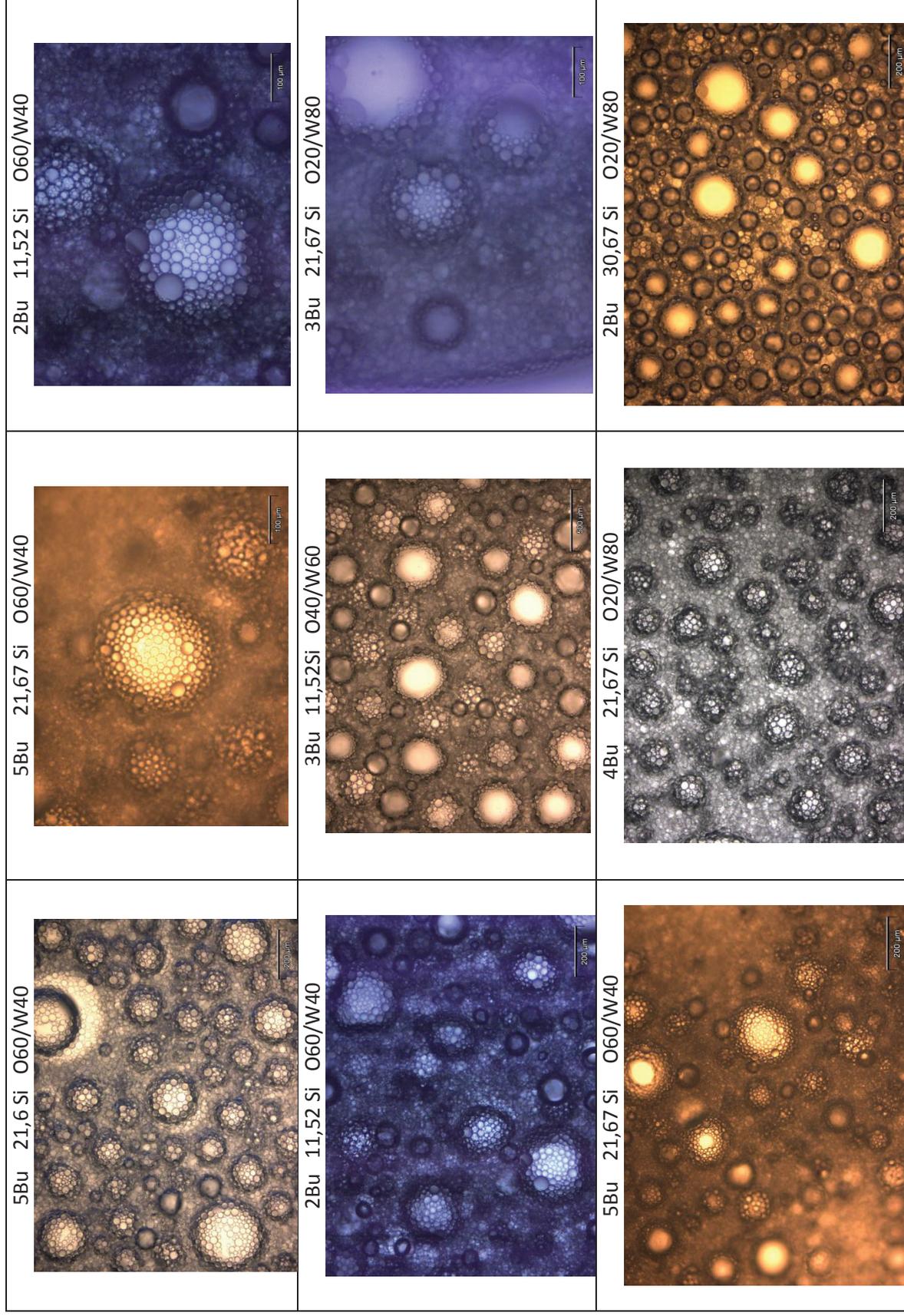


**ANNEXE 2 : Multicouches de silice à l'interface - Bas ratio huile/silice (i.e. forte concentration de silice (14,28wt%), faible concentration d'huile (50vol%))**



### ANNEXE 3 : Clichés de microscopie optique d'émulsions foisonnées de Pickering dans le cas où les bulles d'air sont stabilisées par les gouttes d'émulsion.

Notation Exemple : 5Bu 21,6 Si O60/W40 : 5wt% n-butylamine pr rapport à la silice ; 21,67wt% de silice par rapport à la phase aqueuse ; 60% d'huile et 40% de phase aqueuse dans l'émulsion totale.





## **EMULSIONS DE PICKERING : APPROCHE THEORIQUE ET APPLICATIONS. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHENOMENES INTERFACIAUX. OBTENTION D'EMULSIONS DE PICKERING NANOMETRIQUES DE MANIERE SPONTANEE ET D'EMULSIONS FOISONNEES DE PICKERING.**

La spécificité des émulsions de Pickering repose sur la présence de particules stabilisantes, substituant l'utilisation de tensio-actifs. Les particules s'adsorbent de manière irréversible aux interfaces des gouttes d'émulsions, leur conférant une stabilité à long terme. L'objectif de cette thèse a été de comprendre, développer et optimiser des procédés permettant la fabrication de différents types d'émulsions de Pickering grâce à des nanoparticules de silice. Trois projets ont vu le jour dans ce travail : (i) Tout d'abord une approche théorique concernant l'étude physico-chimique des interfaces d'émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de silice individuelles non-agrégées. L'adsorption de ces nanoparticules sous forme de mono- ou multi- couches aux interfaces des gouttes d'émulsion a pu être mise en évidence en fonction du ratio Huile/Silice intégré au milieu. A haut ratio, le diamètre des gouttes d'émulsion dépend des paramètres de formulation. Des monocouches de nanoparticules peuvent s'adsorber aux interfaces avec un taux de couverture maximal de 54% à la surface des gouttes d'huile. Tandis qu'à bas ratio, le diamètre des gouttes dépend du procédé de fabrication de l'émulsion. Des multicouches de nanoparticules s'adsorbent aux interfaces. (ii) La taille des gouttes d'émulsion a ensuite été réduite par divers procédés afin d'obtenir des nanoémulsions de Pickering, également appelées NanoPickering. La première étape consistait à tester la viabilité de telles émulsions en les fabriquant par un procédé fort en énergie, i.e. la sonication. Dans un second temps un procédé faible en énergie a été utilisé : la nanoprecipitation. Il a ainsi été possible d'obtenir des nanoémulsions de Pickering stables sur plus d'un mois. Cependant, la quantité d'huile maximale incorporable au système final reste faible (environ inférieure à 1wt%). (iii) Une nouvelle application a été développée en parallèle permettant de formuler des émulsions foisonnées de Pickering, intégralement stabilisées par des nanoparticules. Il est possible d'obtenir deux types d'émulsions foisonnées de Pickering : les premières ont une très forte teneur en air ; les secondes sont stables en termes de hauteur grâce à un phénomène de gélification qui a lieu après un changement d'état macroscopique. L'ensemble de ces résultats confirme que les émulsions de Pickering offrent encore à ce jour la possibilité de découvrir de toutes nouvelles applications fabriquées par des procédés innovants. Par exemple, les nanoémulsions sans émulsifiant émulsifiées de manière spontanée, ou encore les émulsions foisonnées intégralement stabilisées sans émulsifiant. De plus, les approches théoriques restent également nombreuses, et les études des phénomènes interfaciaux sont encore des questions scientifiques très actuelles.

**MOT-CLES** : Emulsions de Pickering, Interfaces, Monocouches, Multicouches, Nanoémulsions, NanoPickering, Sonication, Nanoprecipitation, Effet Ouzo, Emulsions Foisonnées de Pickering, Nanoparticules de silice individuelles non-agrégées.

---

## **PICKERING EMULSIONS: THEORETICAL APPROACH AND APPLICATIONS. INTERFACIAL PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS. OBTENTION OF PICKERING NANOEMULSIONS BY SPONTANEOUS EMULSIFICATION AND PICKERING AERATED EMULSIONS.**

Pickering emulsions are emulsions stabilized by solid particles in opposition to emulsifiers-stabilized emulsions. The stabilization of Pickering emulsions comes from a strong adsorption of solid particles at the oil-water interface that builds a rigid barrier against coalescence. The aim of this work was to understand, develop and optimize methods for the fabrication of different types of Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles. Three main axes can be exposed: (i) Firstly, a theoretical approach on the physico-chemical interfacial phenomena of Pickering emulsions stabilized by non-aggregated individual silica nanoparticles. Adsorption as mono- or multi-layers can be reached depending on the Oil/Silica ratio. Two behaviors were observed: At high oil/silica mass ratio, the oil/water interface was covered by a monolayer of non-aggregated silica particles. Stable emulsions were stabilized by a monolayer of silica particles at 54% coverage of the oil droplets surface. Oil droplet diameter depends on formulation parameters. Adsorption as multilayers was reached at lower oil/silica mass ratio and oil droplet diameter depends on fabrication process. (ii) Droplets diameters could be reduced thanks to various processes in order to obtain Pickering nanoemulsions, also called NanoPickering. The first step was to test the viability of such emulsions using a high energy process (sonication). Then, a low energy process (nanoprecipitation) was used. Stable Pickering nanoemulsions can be made on more than one month. However, the oil quantity obtained in the final media is low (less than 1wt%). (iii) In parallel, a new application was developed allowing the formulation of Pickering aerated emulsions, totally stabilized by nanoparticles. Two types of Pickering whipped emulsions can be made. One which has high air content or one which has a stable height, thanks to a gelification phenomenon. This occurs after a macroscopic change of state. All of these results confirm that Pickering emulsions offer the opportunity to discover new applications made by innovative processes. For instance, NanoPickering made by spontaneous emulsification, or Pickering whipped emulsion fully stabilized without emulsifiers. Moreover, theoretical approaches and interfacial phenomena studies are still current scientific questions.

**KEY WORD:** Pickering emulsions, Interfacial, Monolayer, Multilayer, Nanoemulsions, NanoPickering, Sonication, Nanoprecipitation, Ouzo Effect, Pickering aerated emulsions, Non-aggregated individual silica nanoparticles.

---

DISCIPLINE: Physico-Chimie / Formulation

Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), UMR CNRS 5007,  
Université Claude Bernard Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France.