



Capsules hybrides à libération provoquée.

Marion Baillot

► To cite this version:

Marion Baillot. Capsules hybrides à libération provoquée.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0391 . tel-01459707

HAL Id: tel-01459707

<https://theses.hal.science/tel-01459707>

Submitted on 7 Feb 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Par Marion BAILLOT

Capsules hybrides à libération provoquée

Sous la direction de : Véronique SCHMITT et Rénal BACKOV

Soutenue le Vendredi 16 décembre 2016

Membres du jury :

Mme ZAKRI, Cécile, Professeur, Université de Bordeaux
Mme DRENCKHAN-ANDREATTA, Wiebke, Chargée de Recherche, CNRS
M. BLIN, Jean-Luc, Professeur, Université de Lorraine
Mme BEGIN-COLIN, Sylvie, Professeur, Université de Strasbourg
M. SANDRE, Olivier, Directeur de Recherche, CNRS
Mme SCHMITT Véronique, Directrice de Recherche, CNRS
M. BACKOV Rénal, Professeur, Université de Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Invité
co-Directeur de thèse
co-Directeur de thèse

Titre : Capsules hybrides à libération provoquée

L'encapsulation est une technique employée couramment par le milieu industriel, notamment dans le domaine du médical, de la parfumerie ou de la cosmétique. Afin de répondre aux attentes et de proposer des capsules modulables pour tous types d'applications, des capsules de type cœur-écorce ont été élaborées au cours de cette thèse. Elles sont obtenues à partir d'émulsion dont le cœur huileux est enrobé par une coque de silice, via la minéralisation de l'interface eau-huile. Les émulsions de Pickering, stabilisées par des particules colloïdales, sont particulièrement stables et intéressantes pour cette étude. Le but de cette thèse est de comprendre, dans un premier temps, les mécanismes fondamentaux impliqués dans le processus de fabrication. Cela a permis d'élaborer, par la suite, des matériaux hybrides complexes à différentes échelles, du micrométrique au nanométrique, mais également d'établir les mécanismes de libération par un stimulus externe. Enfin, une encapsulation maîtrisée permet d'allier stabilité au stockage et destruction rapide ou contrôlée à l'utilisation. Ainsi, par diverses méthodes définies dès la formulation de l'émulsion initiale, le contenu huileux des capsules peut être libéré de manière provoquée par une action mécanique ou par l'augmentation de la température (macroscopique ou local par hyperthermie magnétique).

Mots clés : Emulsions, Emulsions de Pickering, interfaces, colloïdes, sol-gel, capsules, coalescence limitée, stabilisation/déstabilisation, stimulus, hyperthermie magnétique, encapsulation

Title : Hybrid capsules for an induced release

Encapsulation is a technique used in the industry, in particular in the field of medical, perfumery or cosmetics. In order to meet the expectations and propose adaptable capsules for all types of applications, core-shell capsules type were developed during this thesis. There were based on emulsions science with an oily core coated by a silica shell, synthesized by sol-gel chemistry at the oil-water interface. Pickering emulsions, which are emulsions stabilized by colloidal particles, are particularly stable and interesting for this study. The aim of this thesis is to understand, at first, the fundamental mechanisms involved in the manufacturing process. This made it possible to develop complex hybrid materials at different scales, from micrometric to nanometric, but also to establish the releasing mechanisms by an external stimulus. Thanks to a controlled encapsulation, it is possible to combine stability (storage) and rapid or controlled destruction when used. Thus, by various method, defined from the formulation of the initial emulsion, the releasing of the oily content can be caused by mechanical action or by an temperature increased (macroscopically or locally by magnetic hyperthermia).

Keywords : emulsions, Pickering emulsions, interfaces, colloids, sol-gel, capsules, limited coalescence, stabilization / destabilization, stimulus, magnetic hyperthermia, encapsulation

Centre de Recherche Paul Pascal

[UPR, 8641, 115 avenue du Dr Albert Schweitzer 33600 Pessac]

Remerciements

Après trois années passées au Centre de Recherche Paul Pascal, il est grand temps de remercier tous ceux qui m'ont aidé à achever ce travail de thèse. J'ai croisé tellement de personnes admirables que j'espère ne pas faire d'impasse. Toutes mes excuses si c'est le cas !

Tout d'abord, je souhaite remercier les directeurs du CRPP qui se sont succédés, en commençant par Philippe Richetti, pour m'avoir donné l'opportunité d'intégrer le laboratoire, et puis Cécile Zakri, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Wiebke Drenckhan-Andreatta et Jean-Luc Blin d'avoir accepté de remplir la charge de rapporteur de ce manuscrit, ainsi que Sylvie Bégin-Colin pour son rôle d'examinatrice. Enfin, je voudrais remercier Olivier Sandre qui m'a accueilli au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques. La collaboration mise en place entre le CRPP et le LCPO fut, pour moi, l'occasion d'enrichir mes connaissances.

Je remercie particulièrement mes deux encadrants, Véronique Schmitt et Rénal Backov pour m'avoir permis de travailler sur un sujet aussi intéressant. Œuvrer à vos côtés a été une expérience extrêmement enrichissante aussi bien professionnellement que personnellement. Votre expertise scientifique m'a beaucoup apporté et aujourd'hui j'en sors plus forte et grandie. Merci Véronique de m'avoir aussi fait confiance pour l'organisation de l'ECIS.

Une thèse ce n'est pas le travail d'une seule personne, c'est pourquoi, je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire et toutes les personnes qui ont contribué à ce projet. Je ne manquerai pas de me souvenir des aides très précieuses d'Eric L., d'Ahmed B. et d'Isabelle L. qui ont répondu présents face à mes nombreux problèmes techniques et expérimentaux. Je pense aussi aux petits mains qui m'ont aidé ne serait-ce qu'à redisperser mes échantillons dans les fameux tubes de centrifugation et à Nathalie T. pour son sourire et son soutien dès mes premiers jours au labo.

Ces trois années m'ont également permis de faire de belles rencontres. Pour commencer je voudrais remercier tous les anciens du labo, Martin D. et ses précieux

conseils, Natacha K. et sa force de caractère incroyable, mon compagnon d'infortune en A109 Kevin Z. (oui le matin restera toujours un moment délicat), Aurore M. et la puissance de sa voix lors des matchs des Boxers de Bordeaux (alors que je continue à perdre la mienne...), Kévin E. (ou bien Kevinou) qui m'a démontré que l'ellipsométrie n'était pas si effrayante, Alexis D. pour qui le bâillement n'a aujourd'hui plus de secret et qui est sans doute le plus grand fan de Federer et d'Olaf, el papacito Alan L. pour son côté très coqueto, Rem's le maître des framboises et membre très actif du BFL, enfin ma petite wurst préférée Birte R. et son célèbre rire qui m'a tant manqué.

Je voudrais remercier ceux qui m'ont aidé dans mon quotidien, que ce soit au labo mais aussi à l'extérieur. Je pense à Gigi et son fameux brownie, à M. le directeur et BFF Valentin G., à M. Lamothe, à William G. dit Kiwiboy, aux amis des premiers jours et aujourd'hui docteurs Mélodie A., Pierre F. et Kévin B. (on a survécu !!), une pensée spéciale pour Marie H. qui a une force et une volonté à toutes épreuves. Je voudrais également remercier l'équipe SMS, notamment Florine M. et Deniz P., merci pour tous ces déjeuners et les discussions plus ou moins scientifiques, vous êtes de vraies artistes ! Je n'oublie pas Johann C., Romano F., Vincent S., Margot S., Armand R., Elodie R., Pierre Etienne R., Florian A., Romain D.... I will like acknowledge all the « foreigners » for the good times Yu W., Katerina K., Petra I., Eva K., Theo P., Fernando T., Marie F., Magdalena M., Xuan W. and Alberto A. I hope we will keep in touch ! Je voudrais particulièrement remercier Jo, le maître incontesté du quizz musical et le seul métisse que je connaisse qui a tout le temps beaucoup trop chaud mais à qui je dois énormément (un jour on regardera Alien ensemble !), Laura C. my dear Pickering friend and reina de las arepas, those particles will never kill us (I hope !), enfin bien sûr mon petit panda Aurélie et son soutien indéfectible, tu es vraiment un amour de fille. Merci à tous pour tous ces moments, bons ou mauvais, pour tous les fous rires ou même les rires nerveux, les pauses thés, ces heures au swing ou au central à refaire le monde... vous me manquerez.

Au cours de ma thèse j'ai également eu la chance de participer à l'organisation de divers évènements. Je voudrais profiter de ce moment pour remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer, en commençant par les représentants des doctorants de l'école doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux, toutes promotions confondues (courage Elodie !). Je voudrais également remercier les personnes qui m'ont aidé pour la SoFun School et l'ECIS. Je pense notamment à Mehdi N., Edgar C. et Hélène L., mais également toutes les petites mains du CRPP que j'ai dû « réquisitionner ». Cette conférence a représenté un gros challenge pour moi mais elle s'est ponctuée d'un gros enrichissement. Il paraît que Kim P peut faire l'impossible, mais avec vous, l'impossible

s'est révélé être plutôt facile. Une mention très spéciale pour Remy R. pour toutes les heures passer sur le logo, n'est-ce pas ??

Pour terminer, je voudrais remercier ma famille, particulièrement mes parents, ma sœur, Nico et mes neveux adorés. Votre soutien tout au long de cette thèse a été essentiel, merci infiniment d'avoir compris ce que représentait cette thèse à mes yeux. Enfin, je voudrais remercier tout spécialement Fred P.G. sans ton soutien et ton aide, rien de tout cela n'aurait été possible. Merci de faire parti de ma vie.

Table des matières

Abréviations.....	1
Introduction Générale	3
Chapitre I : Concepts Généraux.....	9
I. Physico-chimie des interfaces	11
I.1. La tension interfaciale γ_{int}.....	11
I.2. Adsorption des molécules amphiphiles tensioactives	14
I.2.1. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif	14
I.2.2. Notion de courbure spontanée.....	16
I.2.3. Elasticité de courbure des monocouches.....	17
I.3. Adsorption des particules solides.....	18
I.3.1. Notion d'angle de contact	18
I.3.2. Energie d'ancrage.....	19
I.3.3. Barrière énergétique à l'adsorption.....	21
I.3.4. Adsorption d'une assemblée de particules à une interface	23
II. Les émulsions : conséquence de l'état métastable	24
II.1. Règles empiriques de formulation des émulsions de Pickering.....	25
II.2. Les forces colloïdales.....	27
II.2.1. Interactions entre particules en solution	27
II.2.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide.....	30
II.3. Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions	33
II.3.1. Le crémage / la sédimentation	33
II.3.2. La floculation	35
II.3.3. Le mûrissement d'Ostwald.....	37
II.3.4. La coalescence	38
III. Les procédés d'encapsulation.....	44
III.1. Introduction.....	44
III.2. Différents procédés de fabrication de capsules	47
III.2.1. Procédés chimiques : Polycondensation interfaciale / Polymérisation	48
III.2.2. Procédé physico-chimique : Coacervation	48
III.2.3. Procédé physico-chimique : Layer-by-layer.....	49
III.2.4. Procédé physico-chimique : Evaporation de solvant	50
III.2.5. Procédé mécanique : Enrobage en lit fluidisé.....	51
III.2.6. Procédé mécanique : Nébulisation/séchage	52
IV. La chimie du sol-gel, cas du silicium.....	53
IV.1. Définitions.....	54
IV.2. Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium	55
IV.2.1. Etape d'initiation : réaction d'hydrolyse	55
IV.2.2. Etape de propagation : réaction de condensation.....	56
IV.3. Influence des ligands	57
IV.4. Réactions catalysées	58
IV.4.1. Catalyse acide (pH < 7)	58
IV.4.2. Catalyse basique (pH > 7)	60
IV.4.3. Catalyse nucléophile par le fluor	60
IV.5. Influence de la croissance des sols sur la morphologie.....	61
IV.6. Influence de l'eau.....	63
V. Matériaux stimulables.....	63

V.1. Les colloïdosomes.....	64
V.2. Gouttes sèches et billes liquides.....	65
V.3. Emulsions stimulables	66
V.4. Capsules thermostimulables.....	67
VI. Les objectifs de ce travail	68
Références du Chapitre I.....	70
Chapitre II : Techniques Expérimentales	77
I. Techniques d'émulsification	79
I.1. Régime turbulent (émulsification avec un Ultra-Turrax).....	80
I.2. Régime laminaire (émulsification avec un Couette).....	81
I.3. Préparation d'une émulsion huile-dans-eau monodisperse sous haute pression	84
II. Observation et caractérisation des émulsions et capsules.....	85
II.1. Microscopie optique	86
II.2. Détermination de la distribution des tailles	87
II.2.1. Diffusion statique de la lumière : granulométrie laser	87
II.2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	89
II.3. Microscopies électroniques	92
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	92
II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	93
II.4. Pycnométrie à hélium	94
II.5. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	96
II.6. Analyse calorimétrique différentielle (ACD / DSC).....	98
III. Techniques de libération provoquée	100
III.1. Compression « osmotique »	100
III.1.1. Pression osmotique dans une émulsion concentrée.....	101
III.1.2. Principe de la mesure de pression osmotique par centrifugation.....	102
III.2. Hyperthermie magnétique	105
III.2.1. Propriétés magnétiques	105
III.2.2. Mécanisme de l'hyperthermie	107
III.2.3. Dispositif expérimental	110
Références du Chapitre II	112
Chapitre III : Capsules micrométriques sensibles à la compression	115
I. Principe de synthèse des capsules	117
II. Préparation des émulsions de Pickering.....	118
II.1. Fonctionnalisation des particules.....	118
II.2. Procédés d'émulsification.....	120
III. Synthèses et caractérisations de capsules dodécane@SiO₂	124
III.1. Méthode de synthèses	124
III.2. Influence d'un produit de réaction : l'éthanol.....	127
III.3. Influence de la concentration en tensioactif	129
III.3.1. Effets du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion	129
III.3.2. Effets du tensioactif sur la morphologie	131
III.4. Influence de la quantité de TEOS sur la morphologie des capsules	134
III.4.1. Détermination des épaisseurs des coques des capsules.....	134
III.4.2. Relation entre l'épaisseur des coques et le diamètre des capsules.....	137
III.4.3. Relation entre l'épaisseur des coques et la quantité de TEOS ajoutée.....	139

III.5. Etude de la libération induite par compression « osmotique »	141
IV. Mise au point d'une minéralisation séquentielle.....	143
IV.1. Synthèse des matériaux.....	144
IV.2. Résistance mécanique : l'apport de la minéralisation séquentielle.....	147
V. Résumés des principaux résultats	148
Références du Chapitre III.....	150
Chapitre IV : Evolution vers des tailles nanométriques	153
I. Etat de l'art : les nanoémulsions	155
I.1. Définition.....	156
I.2. Méthodes de préparation des nanoémulsions.....	157
II. Formulation des émulsions de tailles nanométriques.....	158
II.1. Obtention des émulsions stabilisées par du CTAB	158
II.2. Addition de nanoparticules de silice dans la phase aqueuse.....	160
III. Synthèses et caractérisations des capsules.....	163
III.1. Procédé de synthèses des capsules	164
III.2. Etude de la cinétique de la réaction de polycondensation du TEOS.....	165
III.3. Etude de la morphologie de la coque	167
III.3.1. Influence du tensioactif sur la morphologie de la coque	168
III.3.2. Influence de la quantité en monomère sur la morphologie des matériaux	171
IV. Transposition vers de nouvelles huiles.....	175
IV.1. Cristallisation de la phase huileuse	175
IV.1.1. Cristallisation dans un volume	175
IV.1.2. Cristallisation en émulsion.....	180
IV.2. Comparaison huile liquide – huile cristallisable.....	181
V. Destabilisation provoquée par élévation de température	184
VI. Conclusions du Chapitre IV.....	185
Références du Chapitre IV	186
Chapitre V : Sub-microcapsules hybrides à libération thermo-stimulée par hyperthermie magnétique	189
I. Les colloïdes magnétiques	192
I.1. Synthèse des nanoparticules de maghémite	192
I.2. Tri des nanoparticules	193
I.3. Evaluation de la concentration en ions	194
I.4. L'enrobage.....	195
II. Détermination de la concentration optimale en oxyde de fer.....	197
III. Influence de la maghémite sur le processus de fusion de l'eicosane	200
IV. Synthèses des sub-microcapsules magnétiques.....	209
IV.1. Synthèses des différentes capsules magnétiques	210
IV.1.1. Synthèse de capsules de « référence » : Eicosane@SiO ₂	211
IV.1.2. Formulation des capsules γ -Fe ₂ O ₃ (OA)@eicosane@SiO ₂	214
IV.1.3. Synthèse des capsules γ -Fe ₂ O ₃ (SA)@eicosane@SiO ₂	217
IV.2. Influence de la concentration en CTAB sur les sub-microcapsules magnétiques γ - Fe ₂ O ₃ (SA)@eicosane@SiO ₂	219

V. Influence de l'hyperthermie magnétique sur la libération induite du cœur huileux des capsules.....	222
VI. Evaluation qualitative de la libération de la cire	225
VII. Conclusions du Chapitre V	228
Références du Chapitre V	230
Conclusion Générale.....	233
ANNEXE A : Mesure de la tension interfaciale : méthode de la goutte pendante	i
ANNEXE B : Spectroscopie UV-Visible.....	iv
ANNEXE C : Analyse thermogravimétrique (ATG).....	vi
Références des Annexes.....	vii

Abréviations

g	Accélération gravitationnelle
M	Aimantation des particules
θ_{Diff}	Angle de diffusion
C_p	Capacité calorifique du milieu dispersant
δ	Charge partielle
k_B	Constante de Boltzmann
d_p	Diamètre des particules
$D[3,2]$	Diamètre moyen en surface des gouttes
d_f	Dimension fractale
F_s	Energie libre
$C(\tau)$	Fonction d'autocorrélation
ϕ_d	Fraction volumique de la phase dispersée
P	Indice de polydispersité (Diffusion statique de la lumière)
PDI	Indice de polydispersité (Diffusion dynamique de la lumière)
m_p	Masse de particules
ρ_{ssilice}	Masse volumique de la coque de silice
ρ_c	Masse volumique de la phase continue
ρ_d	Masse volumique de la phase dispersée
ρ_{NP}	Masse volumique des particules
Ca	Nombre capillaire
Re	Nombre de Reynolds
T_K	Point de Krafft
π	Pression de rupture effective
Π	Pression osmotique
p	Rapport des viscosités de la phase dispersée à la phase continue
$\dot{\gamma}$	Vitesse de déformation
C	Taux de couverture
Ω^3	Taux de mûrissement

T	Température
T_f	Température de fusion
T_f^{onset}	Température de fusion à l'onset
γ_{int}	Tension interfaciale
z	Valence de l'espèce ionique
η_c	Viscosité de la phase continue
η_d	Viscosité de la phase dispersée
V_d	Volume de la phase dispersée
HCl	Acide chlorhydrique
OA	Acide oléique
SA	Acide stéarique
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
HLB	Balance Hydrophile-Lipophile
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
TTAB	Bromure de tétradécyltriméthylammonium
CMC	Concentration Micellaire Critique
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
EN	Electronégativité
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MCM-41	Mobil Composite of Matter – 41
NP	Nanoparticules
γ-Fe₂O₃	Nanoparticules de maghémite
Aerosil (A380)	Nanoparticules de silice (7 nm de diamètre)
SN₂	Substitution nucléophile d'ordre 2
SAR	Taux d'absorption spécifique
TEOS	Tetraéthoxysilane
THF	Tétrahydrofuran
UT	Ultra-Turrax
UV	Ultra-Violet

Introduction Générale

L'encapsulation est une technique employée pour la production industrielle de nombreux produits à usage courant comme les cosmétiques, les peintures, les produits phytosanitaires, les produits pharmaceutiques... La diversité des applications et la variété des produits à encapsuler offrent de larges perspectives. Selon l'application visée, la taille des objets doit être contrôlée et leurs propriétés (taille, résistance...) modulables à façon. L'encapsulation représente donc aujourd'hui un domaine de recherche extrêmement dynamique et multidisciplinaire, les capsules devenant de plus en plus sophistiquées et complexes pour répondre à cette demande.

Pour élaborer ces capsules, il est possible de mettre en œuvre une stratégie basée sur l'utilisation d'émulsions. Ces dernières sont des mélanges métastables de deux liquides non miscibles d'aspect macroscopique homogène. Elles résultent de la dispersion, sous forme de gouttes, le diamètre variant de 0,1 à quelques dizaines de micromètres, de l'un des liquides (appelé phase dispersée) dans le second (appelé phase continue). Ces gouttes peuvent alors être assimilées à des réacteurs confinés. Les émulsions ne sont pas des systèmes thermodynamiquement stables et elles évoluent vers la séparation macroscopique des deux fluides. Une stabilité cinétique peut être apportée par des agents stabilisants tels que les tensioactifs, les polymères, les protéines ou encore les particules colloïdales. Ramsden et Pickering^[1,2] ont, en effet, démontré l'aptitude des particules à stabiliser durablement des émulsions. Ces matériaux sont aujourd'hui désignés sous le nom d'émulsion de Pickering. La particularité des émulsions est d'offrir de réels avantages technologiques : elles permettent par exemple de mélanger des espèces insolubles pour réaliser des associations de goûts (dans le domaine alimentaire), de transporter des substances organiques dans des solvants non nocifs (dans le domaine de la construction), de faciliter l'écoulement de substances intrinsèquement très visqueuses (dans les domaines du génie pétrolier et des travaux publics) ou de donner à un produit une texture originale (par exemple dans le domaine cosmétique). Les émulsions peuvent être utilisées en tant que telles ou servir de précurseurs à l'élaboration de matériaux originaux. C'est dans ce dernier cadre que se positionnent mes travaux de thèse portant sur l'élaboration de capsules.

L'encapsulation a pour objectif de protéger ou de rendre un principe actif dispersable dans un solvant d'affinité opposée. Un autre but est la libération de manière contrôlée des substances encapsulées. Par conséquent, la formulation de tels matériaux demande une maîtrise des propriétés antagonistes alliant stabilité sur de grandes échelles de temps (stockage) et destruction rapide ou contrôlée à l'utilisation (libération provoquée). Des stimuli extérieurs, c'est-à-dire des changements de variables accessibles après synthèse, permettent de faire transiter les capsules d'un état cinétiquement stable vers la déstabilisation. Dans le domaine des cosmétiques, les capsules sont le plus souvent détruites par l'application d'un cisaillement local. Le fait que le cisaillement appliqué puisse varier de façon considérable d'un utilisateur à un autre doit être pris en compte lors de l'élaboration des capsules. L'application d'un champ magnétique^[3] ou la variation de la température sont de bons leviers, faciles à actionner et moins dépendants de l'utilisateur. Cette stratégie de déstabilisation provoquée d'émulsions a été recherchée pour différents types de stabilisants. Il est par exemple possible de citer l'utilisation de polymères dont le changement de conformation "cis-trans" est induite par une exposition à un rayonnement UV.^[4] Cependant les exemples, avec des stabilisants "classiques" des émulsions sont rares car ils nécessitent un bon contrôle de la synthèse chimique des stabilisants. Grâce au développement de synthèse de particules variées et de leur fonctionnalisation, les émulsions de Pickering présentent un champ vaste dans ce domaine.^[3,5-8] Lors de sa thèse, M. Destribats^[9,10] a proposé et étudié plusieurs stratégies pour formuler des émulsions sensibles à un stimulus.^[10-12] Il a établi des concepts généraux régissant la déstabilisation provoquée d'émulsions de Pickering. Selon un des axes, il a mis au point des capsules micrométriques hybrides organiques/inorganiques, capables de libérer leur contenu huileux par un traitement thermique appliqué macroscopiquement.^[9,13]

C'est dans la continuité de ce travail que se situe ma thèse dont l'objectif est d'étudier de manière plus fondamentale et systématique les concepts régissant la synthèse des capsules hybrides. La stratégie choisie allie la science des émulsions et la chimie sol-gel pour former des objets monodisperses et stables dans le temps. Une coque de silice est synthétisée à l'interface eau-huile, recouverte de particules, afin d'améliorer les conditions de stockage et rendre possible le contrôle de la libération du cœur huileux au moment voulu grâce au caractère cassant (peu de plasticité) de la coque. Les tailles des gouttes et les propriétés de cette coque ont donc été variées pour diversifier les applications visées. Une cartographie des paramètres clefs, qui contrôlent

les propriétés des capsules, a ainsi pu être établie. De même, différentes méthodes de libération ont été éprouvées afin d'élargir les perspectives d'applications.

Ce mémoire est divisé en cinq parties.

Le **chapitre I** décrit les notions générales de physico-chimie des interfaces qui seront nécessaires à la compréhension de la suite de ce manuscrit. Plus particulièrement, les interactions spécifiques entre les particules colloïdales seront abordées. Les émulsions et leurs propriétés originales ainsi qu'un état de l'art, à la fois des émulsions stimulables et des matériaux dérivés seront décrits. De ce fait, les techniques mises en œuvre pour l'élaboration des capsules seront listées.

Le **chapitre II** est une description détaillée des techniques expérimentales mises en œuvre : les techniques d'émulsification, d'observations des émulsions et des capsules associées, mais également les techniques de caractérisations, particulièrement celles des coques. Les méthodes de libération induite utilisées dans la suite de cet exposé seront également présentées.

Les chapitres 3 à 5 décrivent les résultats expérimentaux des travaux menés tout au long de cette thèse. Ainsi le **chapitre III** est dédié à l'étude fondamentale des capsules micrométriques à partir d'émulsions stabilisées par des nanoparticules de silice. La contrainte mécanique appliquée permet alors une libération contrôlée du contenu des capsules. Les propriétés des coques sont donc déterminantes et les paramètres influençant leurs caractéristiques mécaniques seront déterminés.

Afin d'élargir la gamme des matériaux, les capsules élaborées dans le **chapitre IV** associent les molécules tensioactives aux nanoparticules de silice pour stabiliser les émulsions. Ainsi, la taille des objets atteint l'échelle nanométrique. Pour les rendre thermo-stimulables, la phase dispersée des émulsions de type huile-dans-eau l'huile liquide est remplacée par une huile cristallisable à la température d'étude. La cristallisation, conférant des propriétés particulières aux émulsions, sera également étudiée. La sensibilité à la température provient de la transition de l'état solide de la cire vers son état liquide. Cette transformation s'accompagne d'une expansion volumique de l'ordre de 10% qui engendre la rupture de la coque. Le changement d'état est induit en chauffant tout l'échantillon de manière macroscopique. Dans le **chapitre V** nous combinons l'ensemble des connaissances acquises tout au long de ce manuscrit pour élaborer des capsules nanométriques sensibles à un chauffage local et interne (provenant de l'intérieur des capsules). En dispersant des nanoparticules superparamagnétiques d'oxyde de fer au sein de la phase huileuse, il est possible de

chauffer localement la cire en appliquant un champ magnétique oscillant (phénomène d'hyperthermie magnétique) et provoquer la rupture de la coque. Nous avons ainsi mis au point une nouvelle gamme de capsules hybrides organiques/inorganiques à libération provoquée.

Enfin dans la conclusion nous ferons le point sur les principaux résultats obtenus et les questions non résolues et nous proposerons des perspectives à ce travail.

Références

- [1] W. Ramsden, *Proc. R. Soc.* **1903**, 72, 156.
- [2] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001.
- [3] S. Melle, M. Lask, G. G. Fuller, *Langmuir* **2005**, 21, 2158.
- [4] I. Porcar, P. Perrin, C. Tribet, *Langmuir* **2001**, 17, 6905.
- [5] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J.-F. Dechezelles, J. Giermanska, V. Heroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2007**, 9, 6455.
- [6] B. Brugger, W. Richtering, *Langmuir* **2008**, 24, 7769.
- [7] M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, V. Schmitt, *Soft Matter* **2011**, 7, 7689.
- [8] M. Destribats, V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, V. Ravaine, *Langmuir* **2011**, 27, 14096.
- [9] M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2009**, 26, 1734.
- [10] M. Destribats, Emulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales Stimulables : Propriétés Fondamentales et Matériaux, Thesis, Université Bordeaux 1, **2010**.
- [11] M. Destribats, M. Eyharts, V. Lapeyre, E. Sellier, I. Varga, V. Ravaine, V. Schmitt, *Langmuir* **2014**, 30, 1768.
- [12] M. Destribats, M. Rouvet, C. Gehin-Delval, C. Schmitt, B. P. Binks, *Soft Matter* **2014**, 10, 6941.
- [13] V. Schmitt, M. Destribats, R. Backov, *Materiau Coeur Ecorce, Son Procédé de Préparation et Utilisation Pour La Délivrance Thermostimulée de Substances D'intérêt*, **2011**.

Chapitre I

CONCEPTS GENERAUX

Table des matières Chapitre I

I. Physico-chimie des interfaces.....	11
I.1. La tension interfaciale γ_{int}.....	11
I.2. Adsorption des molécules amphiphiles tensioactives	14
I.2.1. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif	14
I.2.2. Notion de courbure spontanée.....	16
I.2.3. Elasticité de courbure des monocouches	17
I.3. Adsorption des particules solides.....	18
I.3.1. Notion d'angle de contact	18
I.3.2. Energie d'ancrage.....	19
I.3.3. Barrière énergétique à l'adsorption.....	21
I.3.4. Adsorption d'une assemblée de particules à une interface	23
II. Les émulsions : conséquence de l'état métastable.....	24
II.1. Règles empiriques de formulation des émulsions de Pickering.....	25
II.2. Les forces colloïdales.....	27
II.2.1. Interactions entre particules en solution.....	27
II.2.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide	30
II.3. Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions	33
II.3.1. Le crémage / la sédimentation	33
II.3.2. La floculation	35
II.3.3. Le mûrissement d'Ostwald.....	37
II.3.4. La coalescence	38
III. Les procédés d'encapsulation.....	44
III.1. Introduction.....	44
III.2. Différents procédés de fabrication de capsules	47
III.2.1. Procédés chimiques : Polycondensation interfaciale / Polymérisation	48
III.2.2. Procédé physico-chimique : Coacervation	48
III.2.3. Procédé physico-chimique : Layer-by-layer	49
III.2.4. Procédé physico-chimique : Evaporation de solvant.....	50
III.2.5. Procédé mécanique : Enrobage en lit fluidisé	51
III.2.6. Procédé mécanique : Nébulisation/séchage.....	52
IV. La chimie du sol-gel, cas du silicium.....	53
IV.1. Définitions.....	54
IV.2. Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium	55
IV.2.1. Etape d'initiation : réaction d'hydrolyse	55
IV.2.2. Etape de propagation : réaction de condensation	56
IV.3. Influence des ligands	57
IV.4. Réactions catalysées	58
IV.4.1. Catalyse acide (pH < 7).....	58
IV.4.2. Catalyse basique (pH > 7).....	60
IV.4.3. Catalyse nucléophile par le fluor.....	60
IV.5. Influence de la croissance des sols sur la morphologie	61
IV.6. Influence de l'eau	63
V. Matériaux stimulables.....	63
V.1. Les colloïdosomes.....	64
V.2. Gouttes sèches et billes liquides	65
V.3. Emulsions stimulables	66
V.4. Capsules thermostimulables.....	67
VI. Les objectifs de ce travail	68
Références du Chapitre I.....	70

Ce premier chapitre constitue une partie bibliographique où les concepts généraux nécessaires à la compréhension globale de ce manuscrit sont abordés. Après quelques rappels sur la physico-chimie des interfaces, les interactions spécifiques entre particules solides adsorbées et leurs implications dans le domaine des émulsions seront développées. Puisque le projet de cette thèse est l'encapsulation mais également la libération de substances encapsulées, les avancés et techniques utilisées pour l'encapsulation, notamment la chimie sol-gel, seront décrites. Les matériaux stimulables récemment étudiés ainsi que les méthodes de libération seront également rapidement décrits. Enfin, les principales motivations de ce travail seront présentées.

I. Physico-chimie des interfaces

La formation d'émulsions, de capsules ou autres suspensions sont caractérisées par une grande quantité d'interface développée entre deux milieux non miscibles. Ces systèmes n'étant pas stables thermodynamiquement, les propriétés interfaciales vont jouer un rôle majeur dans l'évolution cinétique et les propriétés physiques de ces matériaux. Dans ce paragraphe, ces propriétés seront développées autour de concepts de physico-chimie tels que la tension de surface, l'adsorption d'agents stabilisants... Plus précisément, cette partie sera focalisée sur les interfaces entre deux milieux liquides.

I.1. La tension interfaciale γ_{int}

La coexistence de deux phases à l'équilibre n'est possible que s'il existe une interface de séparation stable. En effet, cette cohésion est assurée par des forces intermoléculaires attractives (force de Van der Waals, liaisons hydrogène, ...). J.W. Gibbs a caractérisé cette interface par son énergie libre, F_s , elle-même associée à la formation d'une surface de contact, A , entre les deux phases.^[1]

$$F_s = \frac{\partial F_s}{\partial A} A = \gamma_{int} A \quad (1.1)$$

Il en découle que la description physico-chimique des deux phases est caractérisée par une tension interfaciale, notée γ_{int} . Cette quantité peut être indifféremment définie comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur. En effet, il s'agit d'une force tangentielle qui tend à minimiser l'interface entre les deux phases comme l'a démontré l'expérience de Dupré.^[2]

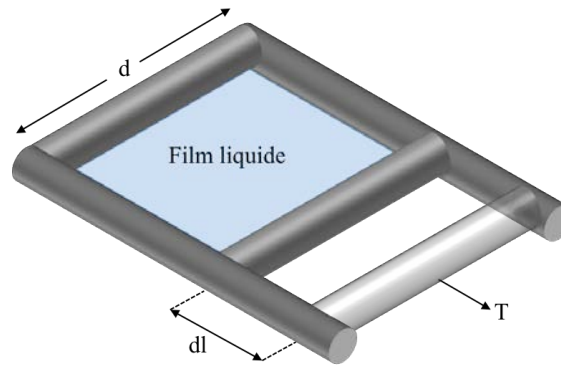


Figure I-1. Expérience de Dupré : film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile.

Concrètement, on considère un film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile (Figure I-1). Si à présent, on déplace le bord mobile d'une distance dl sous l'effet d'une force T , la surface du film est augmentée de $2.d.dl$ (la présence d'un coefficient 2 représente les deux faces du film liquide). L'énergie libre est augmentée de $dF_s = 2\gamma_{int}d.dl$ et la tension interfaciale sera, par définition, perpendiculaire au contour et dirigée vers la surface. Dans le cas d'une surface courbée, cette force est orientée vers l'intérieur et une différence de pression s'installe afin d'équilibrer le système. La force nécessaire pour étirer le film s'exprime donc de la manière suivante :

$$T = \frac{dF_s}{dl} = 2\gamma_{int}d \quad (1.2)$$

Ainsi, la création d'une surface coûte de l'énergie au système. Afin de diminuer ce coût, les liquides non miscibles minimisent leur surface de contact. Plus la tension interfaciale sera faible, moins cela demandera de travail pour augmenter l'aire. Cette diminution de tension est également observable lorsque des molécules amphiphiles, capables de s'adsorber, stabilisent l'interface. Ce point sera détaillé ultérieurement dans ce chapitre.

Gibbs fut également le premier à introduire le traitement hydrodynamique des surfaces et des interfaces. Ainsi, il démontra que l'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes α et β a une épaisseur non nulle : il s'agit en réalité de toute la zone qui est le siège de gradients de concentration. Dans son modèle, Gibbs idéalise cette interface en la remplaçant par une interface théorique ou « mathématique » de séparation, d'épaisseur nulle, entre les deux phases (Figure I-2).

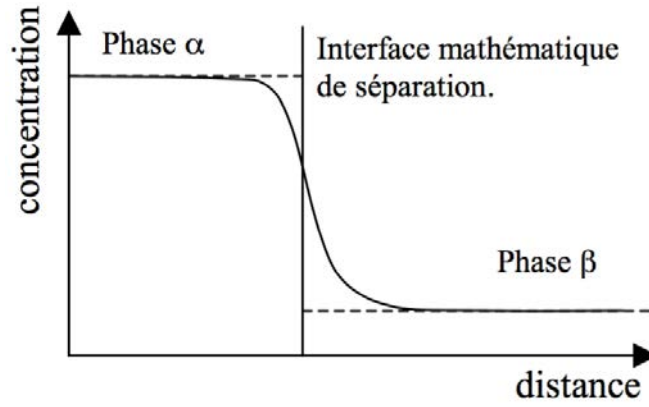


Figure I-2. Modélisation de l'interface par Gibbs. Extrait de [3]

Les propriétés extensives du système, comme l'énergie libre F_s , l'entropie S , le nombre de moles n_i de l'espèce i ou le volume V sont définies pour chacune des phases α et β à cette interface « idéale » σ . Ainsi on obtient les relations suivantes :

- pour l'énergie libre : $F_s = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma$
- pour l'entropie : $S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma$
- pour le nombre de mole de l'espèce i : $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$
- pour le volume : $V = V^\alpha + V^\beta$

En thermodynamique, la relation de Gibbs-Duhem précise que, pour une phase homogène :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.3)$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i .

Dans la limite d'une interface strictement bidimensionnelle du modèle de Gibbs, cette relation s'écrit :

$$Ad\gamma_{int} + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (1.4)$$

A température constante, l'expression (1.4) se réduit à :

$$d\gamma_{int} = - \sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (1.5)$$

connue comme étant l'équation d'adsorption de Gibbs, où $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / A$ représente la concentration surfacique du composé i . Cette équation rend compte de l'influence des espèces adsorbées sur l'évolution de la tension interfaciale.

Il existe différentes méthodes pour la mesure de la tension interfaciale telles que la méthode de l'anneau de Du Noüy^[4-6], de la lame de Wilhelmy^[7] ou encore la goutte pendante (voir Annexe A).

I.2. Adsorption des molécules amphiphiles tensioactives

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles de faible poids moléculaire constituées d'une tête hydrophile polaire (neutre ou chargée) et d'une queue aliphatique hydrophobe juxtaposées (Figure I-3). De par leur structure, elles peuvent être amenées à s'adsorber à une interface eau/huile pour former des monocouches. L'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie thermique, $k_B T$ où k_B correspond à la constante de Boltzmann et T la température absolue. Ainsi, il existe un équilibre d'adsorption/désorption.

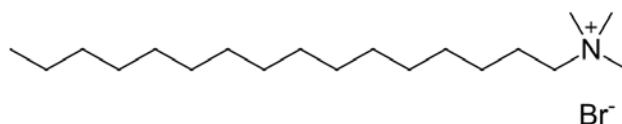


Figure I-3. Exemple d'un tensioactif cationique : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

I.2.1. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif

Grâce au modèle de Gibbs, précédemment explicité, la concentration interfaciale du tensioactif, Γ_{TA} , peut être obtenue. En effet, un formalisme a été développé permettant de décrire thermodynamiquement les systèmes avec une interface et de relier la tension de surface à la quantité de molécules adsorbées. La présence de molécules tensioactives modifie considérablement les propriétés de ces interfaces, ce qui a des conséquences sur la stabilité des films. La concentration interfaciale est donc un paramètre important puisqu'elle détermine la tension interfaciale d'une monocouche. L'évolution de γ_{int} selon Γ_{TA} est décrite par l'équation d'adsorption de Gibbs qui s'écrit dans ce cas :

$$d\gamma_{int} = -\Gamma_{TA} d\mu_{TA} \quad (1.6)$$

où μ_{TA} est le potentiel chimique du tensioactif et vaut $\mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + R_{gp} T \ln a_{TA}$ avec μ_{TA}^0 le potentiel chimique standard des tensioactifs, a_{TA} l'activité du tensioactif et R_{gp} la

constante des gaz parfaits. En régime dilué, a_{TA} est égale à la concentration volumique en tensioactifs c_{TA} , nous permettant d'écrire qu'à température constante :

$$d\mu_{TA} = R_{gp}T d\ln c_{TA} \quad (1.7)$$

La combinaison des équations (1.6) et (1.7) permet d'obtenir l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour des tensioactifs non-ioniques :

$$\Gamma_{TA} = -\frac{1}{R_{gp}T} \frac{d\gamma_{int}}{d\ln c_{TA}} \quad (1.8)$$

Cette dernière équation (1.8) permet de représenter de manière schématique l'évolution de la tension interfaciale entre deux milieux non miscibles en fonction de la concentration volumique en tensioactifs, lors d'une expérience « classique » en solution diluée. Pour des concentrations en tensioactif supérieure à une concentration critique, appelée concentration micellaire critique (CMC), c'est-à-dire pour une concentration en excès de tensioactif, la couverture interfaciale est toujours la même.^[8-10] Par conséquent, la couverture surfacique d'équilibre est obtenue lorsque la tension interfaciale est à l'équilibre pour une série de solutions de différentes concentrations en tensioactifs.^[7] En-dessous de la CMC, la tension interfaciale varie linéairement avec le logarithme népérien de la concentration c_{TA} (Figure I-4.a). Les molécules tensioactives ne sont pas auto-assemblées.

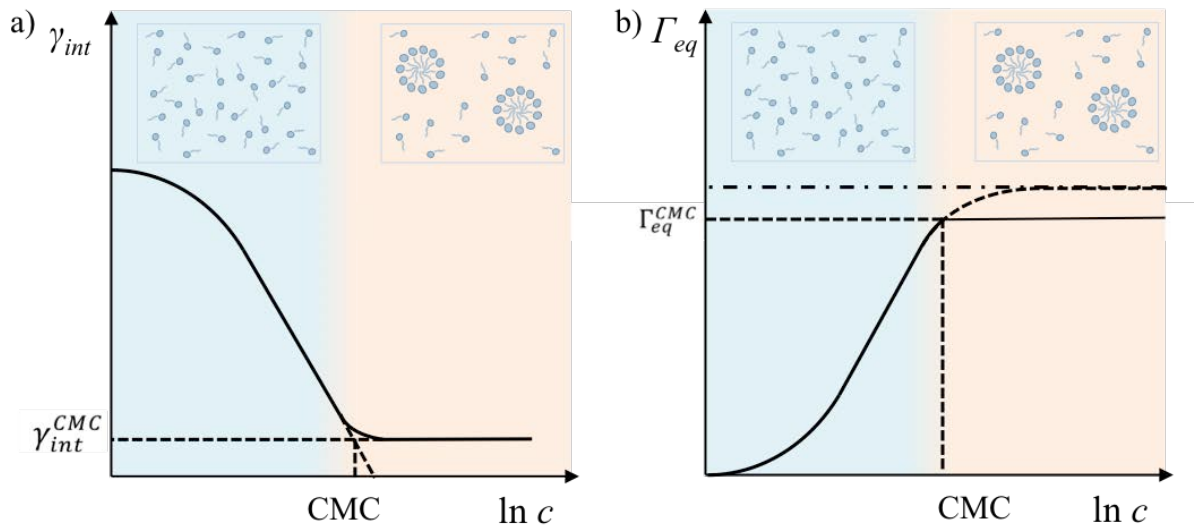


Figure I-4. Représentation schématique de a) tension interfaciale à l'équilibre et b) couverture à l'équilibre en fonction de la concentration en tensioactif pour la détermination de la CMC. A faible concentration, seuls les monomères existent, tandis qu'il y a coexistence entre monomère et micelle au delà de la CMC.^[7]

La couverture maximale interfaciale Γ_{eq}^{CMC} est obtenue à partir du changement de pente lorsque la tension interfaciale est à l'équilibre. Les molécules tensioactives forment alors des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètre : des micelles. Au-delà de la CMC, le potentiel chimique du tensioactif reste quasiment constant car tout ajout de tensioactif tend à former ces micelles, la fraction volumique en molécules isolées reste donc constante.

La variation de la tension interfaciale, avec la concentration de tensioactif, est également influencée par la structure chimique et la taille à la fois de la tête et de la queue de l'agent tensioactif. En effet, les interactions entre les groupements chargés de la tête empêchent la formation d'un empilement dense à l'interface avec une phase d'eau pure, en raison de la répulsion électrostatique.^[8] Cependant, les charges peuvent être écrantées par des contre-ions de charge opposée, ce qui conduit à un empilement plus dense des molécules tensioactives et, par conséquent, à une diminution de la tension interfaciale.^[11]

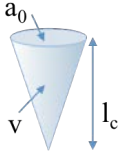
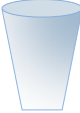
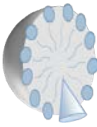
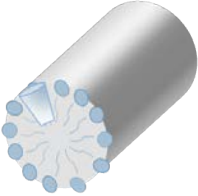
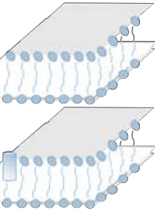
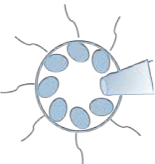
Les interactions avec les phases voisines jouent également un rôle. Ainsi, ces molécules, selon leur nature, peuvent aussi former d'autres structures auto-organisées comme les micelles cylindriques ou des bicouches planes.^[12]

1.2.2. Notion de courbure spontanée

En solution, les auto-assemblages des molécules tensioactives résultent de la compétition entre l'attraction hydrophobe des chaînes aliphatiques et les répulsions stériques et ioniques des têtes polaires. Ces forces tendent à fixer une surface optimale par tête polaire des molécules amphiphile, notée a_o . Ce paramètre géométrique, associé à la longueur de la chaîne aliphatique, l_c , et le volume v de la molécule, a été identifié par Tanford^[13] et Israelachvili^[12] afin d'établir la géométrie ou l'association des molécules en solution.

Israelachvili a proposé de définir un paramètre de « forme » égal à $v/(a_o l_c)$, dont la valeur est liée à la forme du volume occupé par la molécule de tensioactif conditionnant ainsi le type de phase formée (Tableau I-1).

Tableau I-1. Relation entre le paramètre de forme, la courbure spontanée C_0 , la forme de la molécule tensioactive et les structures formées en solution.

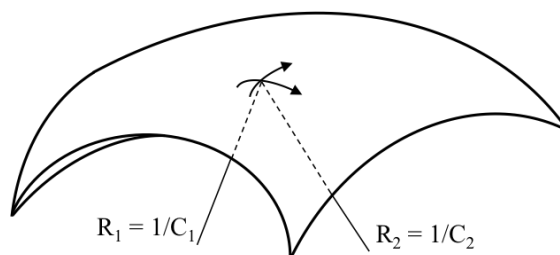
$v / (a_0 l_c)$	$< 1/3$	$1/3 - 1/2$	~ 1	> 1
C_0	$\gg 0$	> 0	~ 0	< 0
Forme de la molécule tensioactive				
Structures formées	 Micelles sphériques	 Micelles cylindriques	 Bicouches planes	 Micelles inverses

I.2.3. Elasticité de courbure des monocouches

Une monocouche de tensioactifs peut être considérée comme une surface mince élastique dont les propriétés sont dominées par des constantes élastiques.^[14] Le développement harmonique de l'énergie élastique de déformation de cette surface autour d'une position d'équilibre s'écrit :

$$F_{elast} = \gamma_{int} A_0 + \int_{A_0} dA \left[\frac{1}{2} \kappa_e (C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \bar{\kappa}_e C_1 C_2 \right] \quad (1.9)$$

où A_0 est la surface à l'équilibre, C_0 la courbure spontanée de la monocouche, C_1 et C_2 les courbures principales de la surface respectivement égales à l'inverse des rayons principaux de courbure notés R_1 et R_2 , κ_e et $\bar{\kappa}_e$ sont les constantes élastique d'étirement de courbure moyenne et de courbure gaussienne, et ont la dimension d'une énergie (généralement exprimées en unités $k_B T$) (Figure I-5).

**Figure I-5.** Définition des rayons principaux de courbures R_1 et R_2 d'une surface, et respectivement des courbures principales C_1 et C_2 , d'une surface en un point.

Le paramètre de « forme » de la molécule amphiphile, précédemment défini, va fixer la valeur de la courbure spontanée de la monocouche C_0 . En effet, les trois paramètres microscopiques, v , a_0 et l_c dépendent de l'environnement chimique à l'interface comme par exemple, la salinité, la nature de l'huile, la température... Quant à la topologie de la surface, elle est définie par le terme de courbure gaussienne de l'équation 1.9. En effet, le théorème de Gauss-Bonnet définit l'intégrale de la courbure gaussienne sur une surface A_0 comme un invariant topologique qui dépend uniquement de la différence entre le nombre de poignées g et le nombre de parties disjointes n dans la surface :

$$\int_{A_0} dA C_1 C_2 = 4\pi(n - g) \quad (1.10)$$

Le terme d'énergie de courbure gaussienne peut donc être défini, pour une surface donnée, comme une constante égale à $F_{Gauss} = 4\pi\bar{\kappa}(n - g)$ ne jouant donc aucun rôle dans les déformations de la surface autour de sa position d'équilibre.

I.3. Adsorption des particules solides

A présent que l'adsorption de molécules tensioactives à l'interface a été développée, la partie suivante aborde les systèmes qui feront essentiellement l'objet de notre étude : les interfaces stabilisées par des particules solides.

I.3.1. Notion d'angle de contact

Les particules sphériques, adsorbées à l'interface entre phases aqueuse et huileuse, sont caractérisées par l'angle de contact θ . Sa valeur peut être calculée à partir de la loi d'Young en fonction des énergies interfaciales du solide et des deux liquides.^[15]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ps/h} - \gamma_{ps/e}}{\gamma_{h/e}} \quad (1.11)$$

où $\gamma_{ps/h}$ est l'énergie de surface entre la particule solide et l'huile, $\gamma_{ps/e}$ celle entre la particule solide et l'eau et $\gamma_{h/e}$ celle entre l'huile et l'eau. Ceci peut être appliqué au cas d'une émulsion, pour lequel les règles suivantes^[16] ont été définies pour les particules sphériques (Figure I-6) :

- pour des particules hydrophiles, comme des oxydes métalliques, l'angle de contact est inférieur à 90°. Les particules sont alors majoritairement mouillées par la phase aqueuse ;

- pour θ proche de 90° , le système est dans un état de transition c'est-à-dire que les particules adoptent un comportement bistable. Destribats a démontré que deux états mouillants sont accessibles, ce qui correspondrait à deux minima de l'énergie d'adsorption probablement séparés par une barrière d'énergie ;
- pour des particules hydrophobes, $\theta > 90^\circ$. Elles seront donc majoritairement mouillées par la phase huileuse.

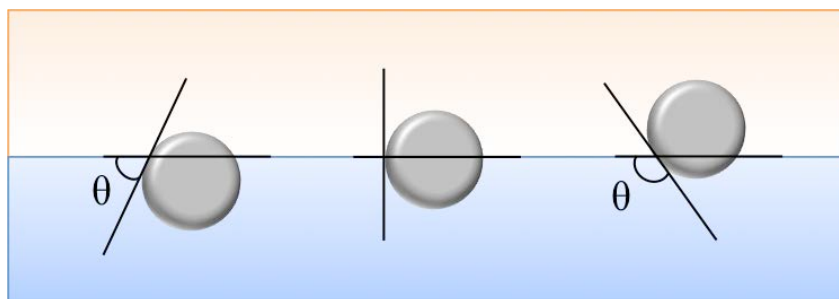


Figure I-6. Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile pour un angle de contact θ inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite). Figure adaptée de [17]

I.3.2. Energie d'ancrage

Afin d'adsorber les particules à une interface, il est nécessaire d'avoir un mouillage partiel des particules par les deux liquides. Comme la mouillabilité dépend de l'angle de contact, la quantité d'énergie nécessaire à la désorption des particules à l'interface liquide-liquide en est influencée.[17,18]

Concrètement, la différence d'énergie, entre la particule adsorbée à l'interface et la particule en suspension dans la phase qui la mouille préférentiellement, peut être estimée. On considère une particule suffisamment petite pour que l'effet de la gravité puisse être négligé (typiquement avec un diamètre inférieur au micron) tout comme la tension de ligne qui s'applique au niveau du contact entre les trois milieux.

Si une particule est en suspension dans la phase aqueuse, alors l'énergie totale s'écrit :

$$E_d = \gamma_{h/e}S + \gamma_{ps/e}(S_h + S_e) \quad (1.12)$$

où S est l'aire totale de l'interface huile/eau lorsque aucune particule n'est adsorbée et S_h et S_e correspondent aux surfaces immergées dans les phases huile et eau.

A présent si la particule est adsorbée, l'énergie totale du système devient :

$$E_{ad} = \gamma_{h/e}(S - S_{h/e}) + \gamma_{ps/e}S_e + \gamma_{ps/h}S_h \quad (1.13)$$

La variation d'énergie ΔE pour passer de l'état dispersé à l'état adsorbé est appelée énergie d'ancrage et est donnée par la relation suivante :

$$\Delta E = E_d - E_{ad} = \gamma_{h/e}S_{h/e} - (\gamma_{ps/h} - \gamma_{ps/e})S_h \quad (1.14)$$

En combinant la relation (1.14) avec la loi d'Young qui traduit l'équilibre des forces s'exerçant au niveau de la ligne de contact particule-interface (1.11), on obtient :

$$\Delta E = \gamma_{h/e}S_{h/e} - \gamma_{h/e}S_h \cos \theta \quad (1.15)$$

En prenant en compte la géométrie sphérique de la particule solide, on peut écrire que :

$$S_{h/e} = \pi(R \sin \theta)^2 \quad \text{et} \quad S_h = 2\pi R^2(1 - \cos \theta) \quad (1.16)$$

d'où, par substitution dans l'équation (1.15) :

$$\Delta E = \gamma_{h/e}\pi R^2(1 - \cos \theta)^2 \quad (1.17)$$

Par symétrie, l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface vers la phase huile h s'exprime selon :

$$\Delta E = \gamma_{h/e}\pi R^2(1 + \cos \theta)^2 \quad (1.18)$$

L'énergie d'ancrage est donc toujours positive et dépend du carré du rayon de la particule. Il sera donc plus aisé de désorber les petites particules.^[17] A partir de l'expression précédente, Binks a estimé que pour un rayon égal à 10 nm, (avec $\theta = 90^\circ$ et $\gamma_{h/e} = 50 \text{ mN.m}^{-1}$ à 25°C), $1000k_B T$ étaient requis pour détacher une particule. L'ancrage est donc quasi irréversible.^[19] En comparaison, pour un tensioactif, l'ordre de grandeur se situe entre 0 et $20k_B T$. Il est donc aisé pour une molécule tensioactive de s'adsorber et de se désorber de manière réversible.

Binks a également prouvé que pour des particules de taille comparable à la plupart des tensioactifs, soit de rayon inférieur à 0,5 nm, seulement 10 kT étaient nécessaires.^[19] Ce type de particule aura, par conséquent, le même comportement qu'un tensioactif à l'interface eau-huile.

I.3.3. Barrière énergétique à l'adsorption

L'adsorption des particules aux interfaces s'opère à la suite d'un processus activé tel que l'agitation mécanique ou bien par voie chimique. Cette dernière est le résultat de l'évaporation d'un solvant volatile (non miscible à l'eau) contenant les particules. Lorsque les particules ont pénétré la phase aqueuse et que ces dernières sont ancrées selon l'angle de contact d'équilibre, une phase huileuse peut être déposée. Puisque l'interface du film liquide qui sépare les particules, doit être métastable, l'énergie nécessaire pour atteindre cet équilibre requiert le franchissement d'une barrière d'adsorption. Cette question est très disputée dans la littérature, mais une grande majorité des auteurs s'accorde sur la nécessité, pour les particules, de surmonter une barrière d'énergie d'adsorption.^[20-22]

Divers facteurs influencent la hauteur de cette barrière, comme les forces dipolaires globalement répulsives entre deux milieux de nature chimique différente.^[12] La présence de sel, par exemple, permet l'abaissement de la barrière, conduisant à la coagulation des particules à la surface de la goutte. Des particules faiblement voire pas chargées ont tendance à former des agrégats ou à flocculer ce qui n'est pas toujours considéré comme étant bénéfique pour l'adsorption interfaciale.

La tension de ligne τ_l est également considérée comme étant responsable de la présence de cette barrière énergétique à l'adsorption.^[17,23-25] Considérée comme analogue à la tension interfaciale, bien qu'elle ne soit pas toujours positive, la tension de ligne est le résultat des forces qui existent entre l'interface huile/eau et la surface solide de la particule, au niveau de la ligne de triple contact.^[26,27] Pour connaître la force appliquée au niveau de cette ligne, il est donc nécessaire d'associer au bilan des forces d'Young (1.11) une force due à la courbure de la ligne. Cette dernière est l'équivalent de la pression de Laplace appliquée à une surface courbe dont la direction est normale à la ligne et d'intensité τ_l / r .

Selon le modèle de Marmur, la tension de ligne vaut environ 10^{-11} N.^[28] Néanmoins, plusieurs publications font état de valeurs, négatives ou positives, allant jusqu'à 10^{-6} N, soit 5 ordres de grandeurs au dessus du modèle. Comme la mesure de τ_l est très délicate,^[29,30] les valeurs acceptables sont comprises entre 10^{-11} et 10^{-10} N.

Concrètement, on considère une particule sphérique de rayon R initialement immergée dans une phase et soumise à une « poussée » verticale à travers une interface liquide-liquide plane. La pénétration de la particule dans la seconde phase est caractérisée par

une variation d'énergie ΔE sachant que la hauteur d'immersion de la particule $h = R(1+\cos\theta)$ fixe la valeur de l'angle de contact θ . En tenant compte de la tension de ligne et le fait que l'interface au proche voisinage de la particule n'est pas déformée et reste plane, on obtient l'expression suivante :

$$\Delta E = -\gamma_{h/e}\pi R^2[2 \cos \theta_0 (1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta] + 2\pi R\tau \sin \theta \quad (1.19)$$

où θ_0 est la valeur de l'angle de contact à l'équilibre, en l'absence de tension de ligne .

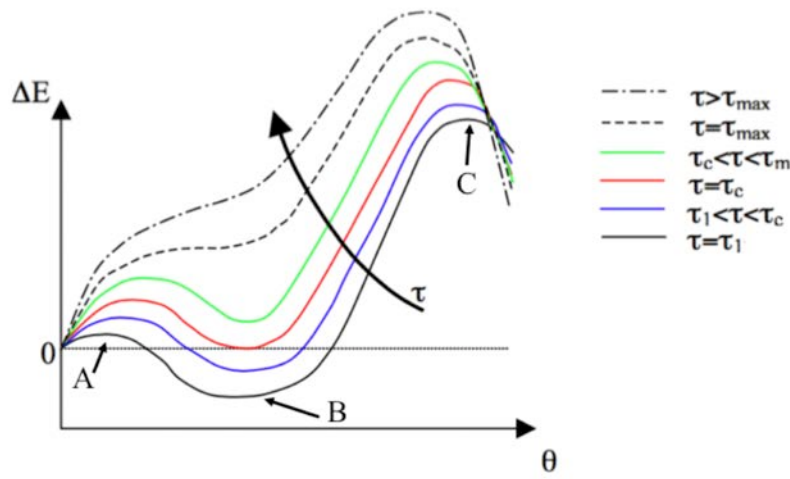


Figure I-7. Evolution de ΔE avec l'angle de contact θ selon différentes valeurs de la tension de ligne τ_l , pour une particule poussée à travers une interface liquide/liquide plane et pour laquelle τ_l est positive. Figure adaptée de [17]

De manière générale, la courbe représentant ΔE en fonction de θ montre deux maxima, que sont les points A et C, et un minimum au point B (Figure I-7). Le point A représente la barrière énergétique à franchir afin d'atteindre la position d'équilibre de la particule à l'interface (point B). La valeur de la tension de ligne et donc de ΔE va dépendre de la relation entre θ et les valeurs de l'angle de contact au maximum et au minimum (θ_m) défini par :

$$\cos \theta = \cos \theta_m \left(1 - \frac{\tau_l}{\gamma_{h/e} R \sin \theta_m} \right) \quad (1.20)$$

On distingue différents cas de figures selon la variation de la valeur de la ligne de base :

- 1^{er} cas : $\tau_l = \tau_c$ où τ_c représente la valeur critique de la tension de ligne pour laquelle l'énergie de pénétration de la particule est au minimum ($\Delta E = 0$), pour toutes les valeurs de $\tau_l < \tau_c$ la courbe présente une barrière énergétique pouvant retarder l'adsorption des particules,

- 2^{ème} cas : $\tau_l = \tau_{max}$ où τ_{max} représente la valeur maximale de la tension de ligne, alors ΔE passe par un maximum,
- 3^{ème} cas : $\tau_c < \tau_l < \tau_{max}$ alors la valeur de ΔE est positive et la particule à l'interface se trouve dans un état métastable,
- 4^{ème} cas : $\tau_l > \tau_{max}$ la particule ne peut plus s'adsorber à l'interface et ΔE ne présente plus de minimum. Aucun état métastable ou stable n'est possible et l'émulsion ne peut pas être produite.

Cependant, pour des émulsions de Pickering, la méthode d'ancrage privilégiée est l'agitation mécanique. Puisque l'état d'agrégation des particules colloïdales en suspension est très variable et dépend des propriétés de la phase continue, les arrangements à l'interface en seront également influencés.

I.3.4. Adsorption d'une assemblée de particules à une interface

L'état d'adsorption de particules à une interface va dépendre des arrangements variables qu'elles peuvent adopter selon leur concentration, le mode d'adsorption ainsi que des interactions latérales déployées une fois les particules adsorbées. Il existe trois cas de figure pour des interfaces modèles selon le type d'interactions :

- globalement répulsives mais la densité surfacique est faible : le système est analogue à un gaz bidimensionnel avec des particules disjointes et aléatoirement réparties sur la surface,
- répulsives avec une forte densité surfacique : les particules adoptent un arrangement peu compact,
- globalement attractives : les sphères au contact peuvent former des amas ramifiés à deux dimensions, comparables aux clusters fractals observés à trois dimensions. [31,32]

Binks a caractérisé l'état d'adsorption des particules de silice, partiellement fonctionnalisées, à l'interface toluène-eau.[33] Son étude est basée sur la caractérisation ellipsométrique de l'état des couches après que des quantités variables de particules, dispersées dans le méthanol, ont été épandues directement à l'interface par une microseringue. Les auteurs ont ainsi démontré que la monocouche formée était d'autant plus compacte que la quantité de particules déposée était grande. Ils ont également déterminé, qu'au-delà d'une concentration excessive, les particules tendent à former des bicouches voire des monocouches dites « froissée », ce qui signifie que les aspérités

formées sont d'amplitude inférieur ou supérieure au rayon des particules. L'ellipsométrie ne permet pas de distinguer ces deux cas (bicouche ou monocouche froissée)

Les conclusions sur les états d'adsorption ont été portées sur des interfaces modèles où, en général, les particules sont déposées à l'aide d'un solvant puis l'aire est diminuée progressivement. Les émulsions de Pickering sont pourtant, dans la majorité des cas, formées par agitation mécanique. De ce fait, l'état d'agrégation des particules dans le volume avant adsorption, tout comme l'intensité et le type d'agitation influencent l'état final de la couche formée. On peut donc supposer que si les particules sont initialement floculées, alors il est très probable que l'adsorption s'effectue à l'échelle de l'agrégat et non à l'échelle de la particule individuelle. Arditty a varié le type d'apport en énergie sur un système PDMS-eau dont la quantité de particules est connue.^[34] Les émulsions ont été fabriquées à partir de deux techniques et pour différentes quantités de particules. Une émulsion a été obtenue sous agitation manuelle douce, l'autre sous écoulement turbulent (homogénéiseurs de type Ultra-Turrax ou microfluidiseur à haute pression – voir Chapitre 2). Les diamètres moyens en surface ont ensuite été analysés. L'auteur a alors pu estimer la couverture de l'interface par les particules. Dans le cas d'un fort apport d'énergie la quantité d'interface, à composition identique, est dix fois supérieure à celle stabilisée par une agitation manuelle. Lors de l'homogénéisation, les agrégats initiaux de particules sont détruits et les particules s'adsorbent individuellement formant une monocouche dense. Dans le cas de l'agitation manuelle, ce sont les agrégats de particules qui s'adsorbent à l'interface. En variant à la fois la quantité de particule et l'énergie apportée, il montre qu'une large gamme de taille de gouttes peut être atteinte.^[34]

II. Les émulsions : conséquence de l'état métastable

Une émulsion est un mélange de deux liquides non miscibles, une phase liquide étant dispersée dans la seconde phase, elle-même confinée par des interfaces. Ce système n'est pas à l'équilibre thermodynamique mais est dans un état métastable. Une émulsion est obtenue par cisaillement, pulvérisation ou par l'agitation de deux liquides non miscibles. Il en existe deux types. Les émulsions directes sont constituées de gouttelettes d'huile dans une phase aqueuse (huile-dans-eau – H/E), tandis que pour des émulsions inverses, les deux phases sont interverties (eau-dans-huile – E/H) (Figure I-

8). Il existe également des cas particuliers d'émulsions composées uniquement de phases huileuses (huile-dans-huile – H/H)^[35,36] ou exclusivement de phases aqueuses (eau-dans-eau – E/E).^[37,38] En outre, il est également possible d'obtenir des émulsions doubles ou multiples, constituées de petites gouttelettes de la phase continue (ou d'une troisième phase) dispersée dans les gouttes d'émulsion. Les interfaces de ces gouttelettes sont stabilisées par des agents de surfaces qui sont soit des petites molécules (tensioactifs) soit des macromolécules (protéines ou polymère ou encore des particules colloïdales). Dans le cas d'une stabilisation des émulsions par des particules solides, le terme d'émulsion de Pickering est également utilisé.

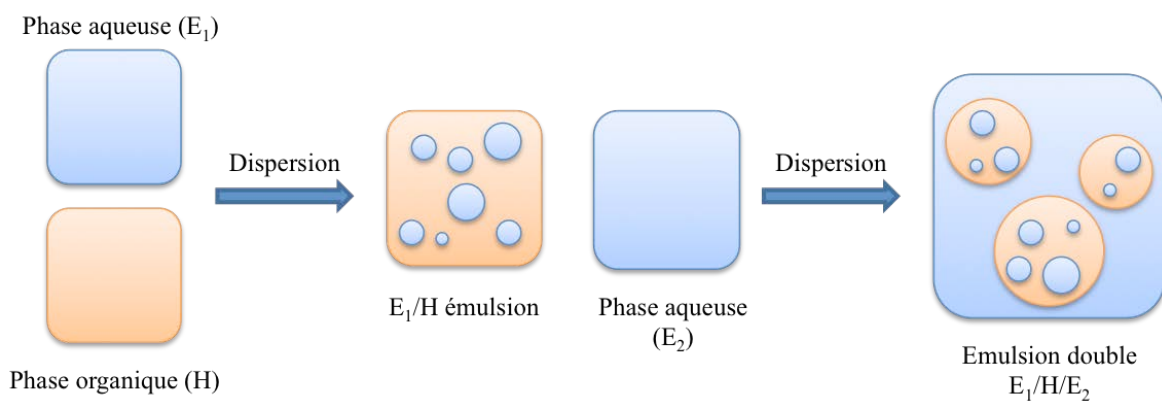


Figure I-8. Représentation schématique de différentes émulsions (simples et doubles) polydisperses, obtenues après dispersion. Les différentes couleurs représentent les différentes phases.

II.1. Règles empiriques de formulation des émulsions de Pickering

Ramsden, puis Pickering, furent les premiers à démontrer que les émulsions pouvaient être stabilisées uniquement par des particules colloïdales.^[39,40] Cependant, ce fut Finkle^[41] qui, en 1923, établit la relation entre la nature des particules colloïdales et le type d'émulsion obtenu de manière préférentielle. La phase mouillant le plus les particules constituerait la phase dispersée. C'est pour cette raison que l'absence de mouillage ou un mouillage total sont défavorables.

Grâce à la notion d'angle de contact, nécessaire à la quantification du mouillage des particules, Schulman et Leja^[42] ont démontré que pour $\theta < 90^\circ$, les particules stabilisent des émulsions directes (H/E) et, par conséquent, pour $\theta > 90^\circ$, l'émulsion obtenue est inverse (E/H). Pour cela, ils ont utilisé un même type de particules auquel ont été

ajoutés de faibles quantités de tensioactifs pour faire varier l'angle de contact θ durant leurs expériences.

Binks et al.^[15,43-48] ont utilisé des particules de silice, de diamètre compris entre 10 et 30 nm et traitées en phase gazeuse par du dichlorométhylsilane^[44] pour approfondir et généraliser ces résultats. Le but était d'obtenir un équivalent de la loi empirique de Bancroft qui prévoit le type d'émulsion en fonction de la balance hydrophile-lipophile (HLB) du tensioactif utilisé. Le pourcentage silanol (SiOH) en surface des particules a été mesuré afin de quantifier l'hydrophilicité des particules. Ce taux varie de 100 % pour la silice non traitée à 14 % pour la silice la plus hydrophobe. En présence de volumes d'eau et d'huile égaux, si les particules sont plutôt hydrophiles, l'émulsion sera de type H/E ou E/H si les particules sont plutôt hydrophobes. Un état intermédiaire d'hydrophobicité a également été déterminé pour lequel les deux types d'émulsions formées sont stables sur plusieurs années. Ainsi, avec un même type de particule et en variant sa chimie de surface, il est possible de stabiliser à la fois des émulsions directes et inverses.^[16]

Il est également important de noter que le sens de l'émulsion peut être influencé par le milieu de dispersion des particules. En effet, les particules étant plus volumineuses que les molécules de tensioactifs, le milieu environnant aura un impact sur leur mobilité et sur le processus d'adsorption à l'interface. Binks et Lumsdon^[43] ont démontré que la phase continue de l'émulsion est celle dans laquelle les particules sont initialement dispersées et cela uniquement si les particules sont dispersibles dans les deux milieux.

Récemment, Destribats a utilisé des particules de type cœur-écorce avec un cœur de polystyrène et une écorce variable d'acide polyacrylique sensible au pH.^[16] Il y a donc deux moyens de varier la mouillabilité des particules, soit par la synthèse selon la proportion d'écorce soit *in situ* par le pH. Il a montré la bonne corrélation entre les angles de contact qu'il a mesuré et le type d'émulsion formé. Dans son système, l'angle ne dépend pas de la phase dans laquelle les particules ont été dispersées. Il montre un phénomène intéressant : à proximité d'un angle de contact de 90° qui correspond au maximum d'énergie d'ancrage, les particules se ségrègent et il observe une coexistence entre des particules, ayant des angles de contact inférieur à 90°, et d'autres, pour lesquels les particules ont un angle de contact supérieur à 90°. Dans ce domaine, les émulsions ne sont pas stables et un déphasage macroscopique est rapidement observé alors que les particules ont une affinité particulière pour l'interface. En effet, après déstabilisation des émulsions, les particules restent ancrées à l'interface et ne se dispersent ni dans l'eau, ni dans l'huile.

II.2. Les forces colloïdales

L'équilibre thermodynamique d'un système, composé de deux phases non miscibles, correspond à la séparation macroscopique de phases. La métastabilité des émulsions met donc en jeu des forces colloïdales importantes. Cependant, les émulsions vont évoluer irrémédiablement vers la séparation de phase macroscopique, afin de réduire le coût énergétique. Bien que leur comportement soit différent en solution ou à une interface liquide/liquide, les particules colloïdales peuvent retarder ce déphasage sans pour autant l'éliminer.^[12,49] Cette partie va donc être dédiée à la compréhension des interactions entre les particules en suspension puis aux interactions entre particules à une interface liquide/liquide.

II.2.1. Interactions entre particules en solution

Forces attractives de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont dues aux propriétés volumiques de la particule. Par conséquent, on englobe généralement sous le nom d'interaction de Van der Waals l'ensemble des interactions moléculaires d'origine dipolaire :

- les interactions de *Keesom* : entre dipôles permanents (molécules polaires), elles dépendent de leur orientation,
- les interactions de *Debye* : entre dipôle induit d'une molécule non-polaire et d'un dipôle permanent,
- les interactions de *London* : entre dipôles électrostatiques induits (molécules non polaires) et toujours présentes quelle que soit la nature chimique des espèces.

De manière générale, le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon R et de densité ρ , distantes de r (centre à centre), peut être calculé de la manière suivante :

$$U_{vdw}(r) = -A \frac{R}{12(r - 2R)} \quad (1.21)$$

où A est la constante de Hamaker et vaut $\pi^2 C \rho^2$ sachant que C est une constante représentative des propriétés moléculaires du matériau et s'exprime en fonction des constantes diélectriques et des indices de réfraction.^[50] La valeur de A est comprise entre 10^{-21} et 10^{-19} J. La portée effective de l'interaction de Van der Waals entre deux

particules colloïdales est de quelques dizaines de nanomètres. Cependant, lorsque les deux dipôles sont au contact ($r = 2R$) cette interaction évolue de manière divergente.

Les interactions de déplétion

Pour décrire l'interaction attractive de déplétion, il faut considérer un système où un très grand nombre de particules de rayon a sont dispersées dans une phase contenant des gouttes d'émulsion de rayon R où $R \gg a$. Ces particules, qui peuvent être de natures variées (particules solides, micelles, polymères...), constituent un gaz qui exerce une pression osmotique sur les gouttes. Dans le cas où les gouttes sont suffisamment éloignées les unes des autres, la pression sera isotrope. Cependant, lorsque la distance entre deux gouttes est inférieure à $2a$, alors il se crée une zone dite de « volume exclu » impénétrable par les particules. La pression osmotique devient alors anisotrope conduisant à l'agrégation des gouttes (Figure I-9).

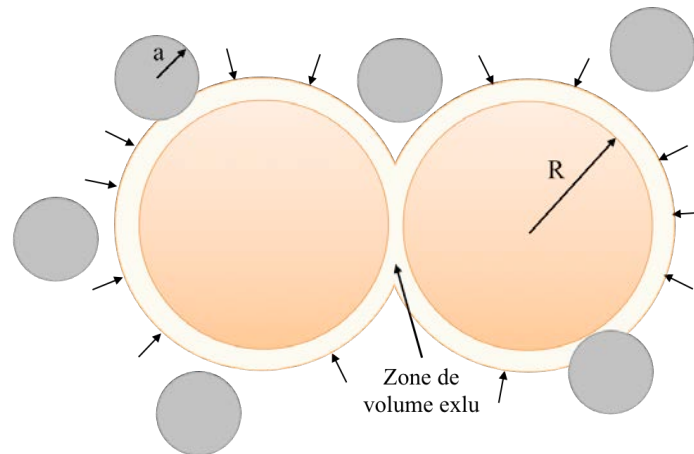


Figure I-9. Représentation schématique de l'interaction de déplétion.

Le potentiel attractif entre les gouttes, lorsqu'elles sont au contact, dépend essentiellement du rapport de tailles entre particules et les gouttes et s'écrit comme :

$$U_{\text{déplétion}} = -\frac{3}{2} kT \phi_p \frac{R}{a} \quad (1.22)$$

où Φ_p représente la fraction volumique en particules.

Stabilisation stérique

Afin de prévenir l'aggrégation des colloïdes, il est possible d'adsorber ou de greffer des polymères à la surface des particules. Cependant, la présence des polymères est à l'origine d'interactions répulsives dues à l'encombrement stérique caractéristique des espèces adsorbées. Il s'agit donc d'une impossibilité pour les orbitales moléculaires de s'interpénétrer. Ces forces, d'origine entropique, dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant. En effet, le mécanisme de répulsion est intimement lié à la nature chimique de l'interface.

Lorsque la densité des chaînes polymères sur les surfaces est assez faible, la conformation adoptée par ces mêmes chaînes est de type « champignon ». Cela signifie qu'elles sont suffisamment éloignées les unes des autres (Figure I-10.a). Cependant, si cette densité est augmentée, les interactions latérales ont une influence sur l'extension des chaînes. En effet, elles s'interpénètrent et prennent une conformation de type « brosse ». Cela aura des conséquences sur les interactions entre les surfaces, selon l'amplitude et la portée des répulsions stériques (Figure I-10.b), tout comme la densité de greffage qui dépend de la distance entre les chaînes polymériques.

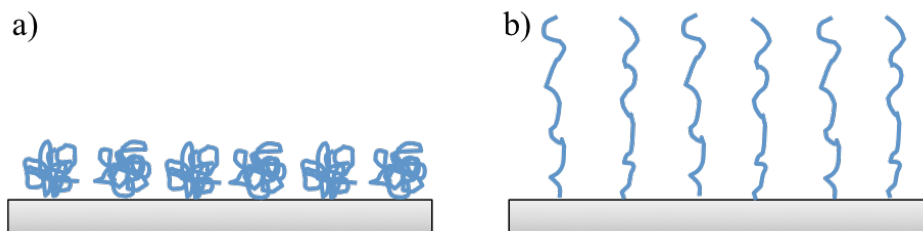


Figure I-10. Représentation schématique des chaînes polymériques adsorbées aux surfaces en conformation a) type « champignon » et b) type « brosse ».

Les phénomènes de solvation des interfaces^[12] affectent également les interactions répulsives. Lorsque la phase continue est un « bon solvant » des polymères, les contacts polymère-solvant sont favorables. Ainsi, lorsque deux particules se rapprochent, les chaînes de polymères, en conformation « brosse », perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique. En revanche, si la phase continue est un « mauvais solvant », les chaînes sont en conformation « champignon » et s'interpénètrent : la floculation des particules est favorisée. Par conséquent, les surfaces doivent être très proches pour que la répulsion stérique domine de nouveau. Ceci n'est donc possible que dans une certaine gamme de compression. En résumé, le potentiel résultant est attractif aux longues distances et répulsifs aux courtes distances.

Stabilisation électrostatique

Des particules chargées peuvent être utilisées en solution pour éviter la floculation des colloïdes. Dans un milieu polaire, tel que l'eau, la présence de cette charge de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface. Les paires d'ions se dissocient et les ions de même charge que la surface s'en éloignent tandis que les ions de signe contraire (contre-ions) sont attirés. Ils forment ainsi, avec la couche chargée, une double couche électronique. Il en résulte une répulsion d'origine entropique dont la portée est donnée par la longueur de Debye, κ^{-1} :

$$\kappa = \left(\sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i présentes dans la phase aqueuse, $\rho_{\infty i}$ est la concentration en ions à une distance infinie de la surface, e est la charge de l'électron et z_i est la valence de l'espèce ionique. La longueur de Debye varie typiquement du micromètre à quelques nanomètres selon la concentration en électrolytes dans la phase continue. En variant la force ionique, par modification de la concentration en ions, il est possible de contrôler la portée de la répulsion électrostatique et donc de modifier l'état d'agrégation d'une dispersion colloïdale.

L'équation de Poisson-Boltzmann^[51] permet d'obtenir le potentiel de répulsion électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques chargées de rayon R , et distantes de r , (le potentiel de surface est indépendant de la distance d'approche r) :

$$U_{\text{électrostatique}}(r) = \left(\frac{64\pi k T R \rho_{\infty} \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2R)} \quad (1.24)$$

sachant que $\xi = \tanh(ze\psi_0/4kT)$, ρ_{∞} est la somme de toutes les concentrations en ions loin de la surface et ψ_0 le potentiel de surface des particules.

II.2.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide

Les ions ont une faible solubilité dans un milieu non-polaire. La symétrie du nuage de contre-ions, pour des particules à l'interface d'un liquide polaire et d'un liquide non polaire, est modifiée. Il en résulte une modification des interactions électrostatiques et de van der Waals. L'interface elle-même peut être déformée, engendrant des

interactions capillaires entre particules. Le sujet de ce paragraphe est donc d'étudier à présent les interactions entre particules à une interface.

Interaction dipôle-dipôle

Deux particules à l'interface entre l'eau et le liquide non-polaire adoptent un comportement particulier, la dissociation ionique n'ayant généralement pas lieu. Les charges électriques portées par des surfaces ionisables (latex ou silice) sont distribuées de manière asymétrique, par rapport à l'interface, ce qui engendre un dipôle perpendiculaire à l'interface. Les particules voisines tendent à se repousser à travers la phase aqueuse et la phase non polaire (Figure I-11).

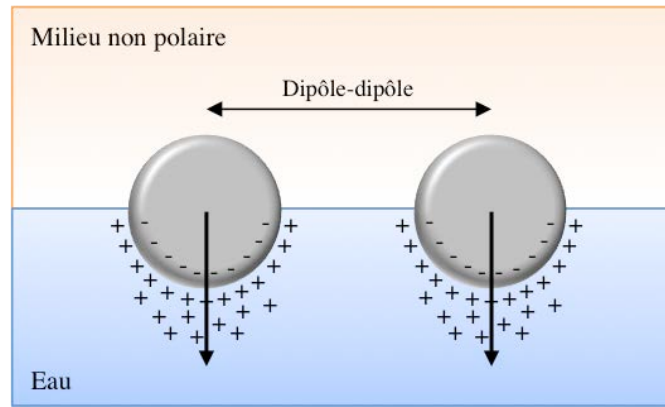


Figure I-11. Représentation schématique de particules à une interface eau/milieu non polaire. La dissymétrie du nuage de contre-ions autour de la particule crée un moment dipolaire.

Ce phénomène fut décrit par un modèle simple de Pieranski^[52] dans lequel l'amplitude du dipôle est donnée par $Q\kappa^{-1}$ où $Q = ze$ est la charge globale dissociée dans la phase aqueuse et κ^{-1} est la longueur de Debye dans cette même phase. Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$U_{dipole-dipole}(r) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\kappa^2} \cdot \frac{1}{r^3} \quad (1.25)$$

où ϵ est la constante diélectrique effective à l'interface donnée par la moyenne des constantes diélectriques des deux milieux. En tenant compte des interactions électrostatiques, générées par la double couche ionique entourant les particules, et donc de l'équation de Poisson-Boltzmann,^[51] le potentiel d'interaction devient :

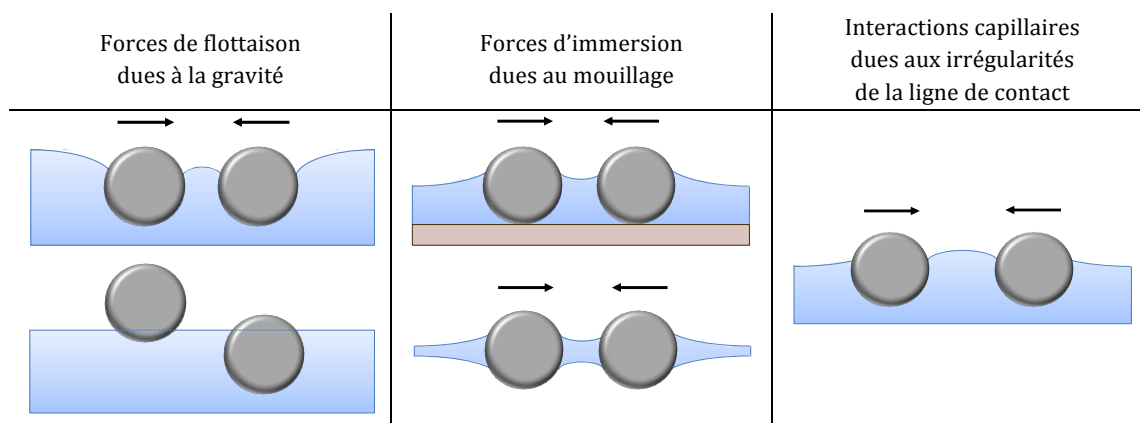
$$U_{dipole-dipole}(r) = \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\kappa^2} \left(\frac{\epsilon^2}{\epsilon^2 - 1} e^{-\kappa(r-2R)} + \frac{1}{\epsilon\kappa^2 r^2} \right) \quad (1.26)$$

Dans le cas où $r > \kappa^{-1}$, alors le premier terme de la parenthèse s'annule et les interactions électrostatiques sont négligeables. A un facteur ε près, on retrouve l'équation précédente. Cela signifie que l'interaction résultante est une répulsion de l'ordre de $1/r^3$ ce qui correspond à l'origine de l'ordre solide parfois adopté par des particules colloïdales aux interfaces.

Interactions capillaires

Kralchevsky *et al.*^[53–55] ont démontré qu'il existait un autre type d'interactions, suffisamment fortes pour entraîner l'agrégation des particules à l'interface : les interactions capillaires. Etant liées à divers phénomènes comme le mouillage, la gravité, ou encore les interactions dues aux irrégularités de la ligne de contact, ces interactions capillaires peuvent être de natures différentes (Tableau I-2).

Tableau I-2. Représentation schématique des interactions capillaires entre particules sur une surface.



De manière générale, ces interactions capillaires sont la conséquence de déformation de l'interface et sont donc parallèles à la ligne de contact. Plus la déformation engendrée par ces particules sera importante, plus l'interaction capillaire sera forte entre ces particules. Lorsque les particules sont de grande taille avec un rayon R supérieur à $5\ \mu\text{m}$, ou bien très denses, l'interface se déforme sous l'effet de la gravité. Ces interactions attractives sont appelées forces de flottaison et varient en R^6 . Cependant, pour des valeurs de rayon inférieures au micron, ces forces seront négligées puisque le poids des particules n'est pas suffisant pour déformer l'interface. Si à présent, on considère que les particules sont situées sur un film liquide mince ou sur un substrat solide, l'interface est déformée par mouillage. Les interactions attractives associées sont les forces d'immersion. Elles apparaissent lorsque les particules, dont le rayon peut être inférieur

au micromètre, sont partiellement immergées ou confinées dans la couche de liquide. Ce type d'interaction varie selon R^2 .

Il existe également des interactions capillaires dues aux irrégularités de la ligne de contact sur la surface des particules. Ces interactions attractives ont été décrites par Stamou *et al.* puis par Kralchevsky *et al.*^[53,56] de manière théorique. Comme la taille caractéristique des irrégularités de la ligne de contact est difficile à estimer, l'énergie associée aux interactions capillaires ne pourra être considérée qu'en terme d'ordre de grandeur. Dans le cas d'émulsions concentrées, ces interactions capillaires attractives ont été estimées par Arditty et sont probablement à l'origine, au moins partiellement, d'une contrainte seuil de l'interface.^[34] La destruction des émulsions, qui conduit à une séparation macroscopique, est en partie contrôlée par ces interactions mais il existe d'autres facteurs qui contribuent à accélérer ou ralentir ce phénomène.

II.3. Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions

Les émulsions sont sujettes à deux types de phénomènes de destruction classés selon leur nature réversible ou irréversible. Lorsque la répartition des gouttes est inhomogène, sans pour autant altérer la quantité d'interface entre les deux phases, on parle alors de mécanismes réversibles. En effet, malgré l'influence de la floculation ou de la pesanteur sur les gouttes, une simple agitation permet généralement de les redisperser. Cependant, la destruction est irréversible quand deux mécanismes distincts se produisent : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence.

Cette partie montrera que la coalescence peut être totale lorsque les émulsions sont stabilisées par des molécules tensioactives ou limitée lorsque des particules colloïdales sont utilisées. D'autre part, la coalescence sera dite partielle dans le cas où la phase dispersée de l'émulsion est composée d'huile cristallisable.

II.3.1. Le crémage / la sédimentation

Le crémage (ou sédimentation) est un phénomène, lié à la gravité, qui s'opère dans les émulsions et qui est dû à la différence de densité entre les phases dispersée et continue. En effet, dans le cas d'une émulsion directe, la phase dispersée, généralement moins dense que la phase continue, va migrer vers le haut du récipient formant ainsi une crème. A l'inverse, si la phase dispersée est plus dense, elle migrera vers le bas pour

former un sédiment. Par conséquent, ce phénomène tend à rendre inhomogène une émulsion originellement homogène lors de sa préparation.

Si l'on considère une émulsion diluée contenant des gouttelettes de rayon R , chacune subit alors la force de pesanteur (F_g) égale à :

$$\vec{F}_g = mg = \frac{4}{3} g \pi R^3 \rho_d \cdot \vec{u} \quad (1.27)$$

où m est la masse de la gouttelette, g l'accélération gravitationnelle ($g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}$), ρ la masse volumique, l'indice d représente la phase dispersée et $\vec{u}$ est un vecteur unitaire dirigé du haut vers le bas.

A cela s'ajoute la poussée d'Archimède (F_A) égale à :

$$\vec{F}_A = -\frac{4}{3} g \pi R^3 \rho_c \cdot \vec{u} \quad (1.28)$$

où l'indice c représente la phase continue.

Selon Stokes, durant le déplacement d'une goutte isolée à la vitesse relative v , celle-ci va subir une force de friction F_v qui se traduit par :

$$\vec{F}_v = -6\pi\eta_c R v \cdot \vec{u} \quad (1.29)$$

où η_c est la viscosité dynamique du fluide en (Pa.s).

En régime stationnaire, la somme de ces trois forces est nulle, on obtient donc la vitesse de migration des gouttes :

$$v = \frac{g (\rho_c - \rho_d) R^2}{18\eta_c} \quad (1.30)$$

Si la phase continue est plus dense que la phase dispersée, la migration a lieu vers le haut et le phénomène est appelé crémage, c'est celui qui s'opère naturellement dans le lait entier. Si la phase dispersée est la moins dense, alors les gouttes tombent au fond du récipient et le phénomène prend le nom de sédimentation. Cette inhomogénéité résulte en l'apparition d'une interface entre un système plus riche en phase dispersée (sédiment ou crème) et une phase plus diluée contenant les gouttes de plus petites tailles (surnageant ou sous-nageant).

Ce déphasage se produit obligatoirement sauf si l'agitation thermique domine (gouttes Browniennes), mais il peut être limité en réduisant la taille des gouttes pour que le

mouvement Brownien domine, en diminuant la différence de masse volumique entre les phases, ou encore en augmentant la viscosité de la phase continue (équation 1.30). Le déphasage n'indique pas une perte de qualité de produit puisque la distribution de taille est inchangée, il est cependant inesthétique et à éviter dans de nombreuses applications des émulsions. Ce phénomène est réversible car les gouttes peuvent être facilement re-dispersées en agitant l'émulsion qui peut donc retrouver son homogénéité macroscopique à tout moment.

II.3.2. La floculation

La floculation^[11] est un phénomène qui traduit la tendance des gouttes à s'agréger sous forme de floes, sous l'effet d'interactions attractives entre gouttes, faisant transiter le système d'un état dispersé à un état non dispersé. Les floes doivent donc être distingués des coagulats qui sont liés fortement par des liaisons chimiques. De manière générale, ces attractions sont liées aux interactions de Van der Waals et donc essentiellement aux interactions de London. Par conséquent, pour que l'émulsion soit stable, les interactions répulsives à longue distance qui s'exercent doivent être au moins aussi intenses que les interactions attractives mises en jeu (Figure I-12).

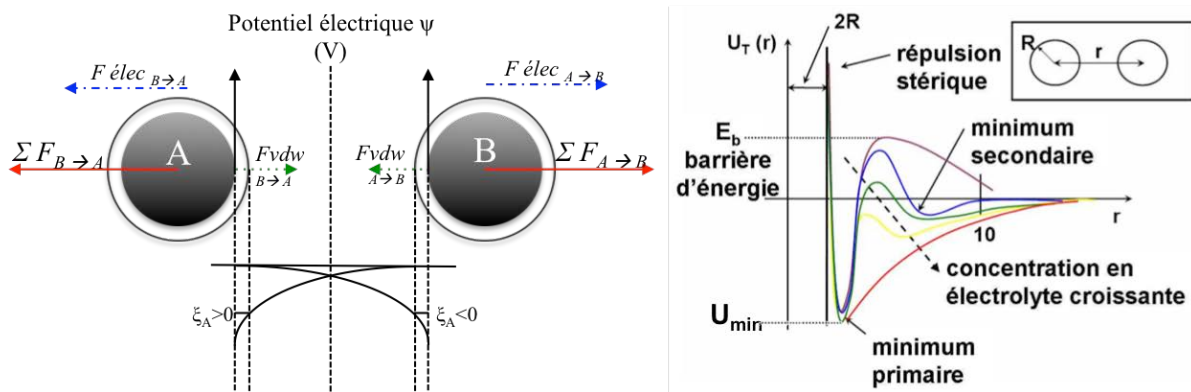


Figure I-12. Représentation du potentiel d'interactions attractives entre deux particules, sous l'influence du phénomène de floculation, et contrôle de la barrière de potentiel pour différentes concentrations ioniques.

L'approche cinétique du phénomène de floculation doit être prise en considération. En effet, par la présence d'une barrière de potentiel, le rapprochement entre gouttes peut être ralenti. Dans le cas de colloïdes chargés, la cinétique d'agrégation peut s'expliquer en s'appuyant sur le modèle DLVO. Les travaux de Derjaguin et Landau,^[57] puis de Verwey et Overbeek,^[58] ont donné lieu à un modèle, nommé DLVO, qui permet de

calculer le potentiel d'interaction, en tenant compte des interactions attractives et répulsives, entre deux particules colloïdales chargées.

L'ensemble des forces (van der Waals, électrostatiques et stériques dans le cas où les sphères sont dures, en sont exclues les interactions de déplétion et celles qui dépendent de la qualité du solvant) conduit à l'existence d'un potentiel $U(r)$ entraînant la tendance à l'agrégation sous forme de floccs, lorsque les interactions entre gouttes deviennent significativement attractives, donc dans le cas où il y a présence d'un puits de potentiel U_{min} . Trois cas de figure (Figure I-13) sont alors envisageables :

- si $U_{min} \ll k_B T$, par agitation thermique, les gouttes sortent spontanément du puits de potentiel. Il n'y a pas de floculation.
- si $U_{min} \approx k_B T$, une coexistence durable s'établit entre les gouttes libres et les gouttes sous forme de floccs. L'état d'équilibre est atteint grâce à l'énergie thermique qui permet un échange permanent entre gouttes libres et floccs.
- si $U_{min} \gg k_B T$, les gouttes flocculent dans tout le volume et ne peuvent être re-dispersées par la seule énergie thermique. Il y a formation d'un gel colloïdal.

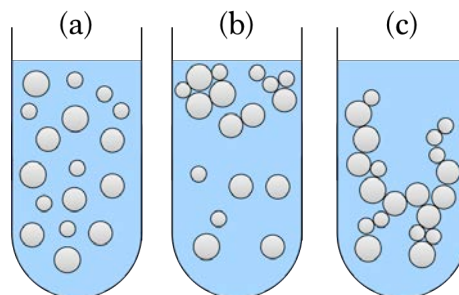


Figure I-13. Aspects de l'émulsion influencés par le puits de potentiel U_{min} et l'énergie thermique $k_B T$, où pour a) les gouttes sont dispersées ($U_{min} \ll k_B T$), puis b) il y a coexistence de gouttes libres et de floccs ($U_{min} \approx k_B T$) et en c) formation d'un gel colloïdal ($U_{min} \gg k_B T$).

Le puits de potentiel primaire est toujours profond ($U_{min} \gg k_B T$). Cependant, la présence d'une répulsion électrostatique va engendrer la formation d'une barrière d'énergie. Cette dernière est susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher suffisamment pour être dans une zone où les interactions de van der Waals dominent. Le modèle DLVO prend également en considération des interactions stériques de type sphères dures qui s'exercent à très courte portée lorsque les nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact.

L'amplitude E_b de la barrière de potentiel définit trois cas :

- $E_b \gg k_B T$, la floculation est impossible.

- $E_b \approx k_B T$, la cinétique de floculation sera lente.
- $E_b \ll k_B T$, la cinétique de floculation est rapide. La diffusion limite la transition.

En modifiant la longueur de Debye κ^{-1} , la barrière de potentiel peut être modulée. De manière générale, les colloïdes chargés sont dispersés à faible salinité ($E_b > k_B T$). Il existe une concentration seuil en électrolyte au delà de laquelle la floculation se produit rapidement et de manière irréversible. Cette concentration critique de coagulation (CCC), correspond au cas où l'amplitude de la barrière E_b devient faible devant $k_B T$. Toutes ces interactions colloïdales mises en œuvre servent à l'homogénéité ou à l'hétérogénéité du système sans modifier la distribution de taille des gouttes de l'émulsion.

II.3.3. Le mûrissement d'Ostwald

La pression de Laplace, notée P_L , définit la différence de pression entre l'intérieur P_2 et l'extérieur P_1 (où $P_2 > P_1$) d'une goutte sphérique de rayon R telle que :

$$P_L = P_2 - P_1 = \frac{2 \gamma_{int}}{R} \quad (1.31)$$

Le mûrissement d'Ostwald^[59] est la conséquence de la différence de pression de Laplace existant entre des gouttes de tailles différentes. En effet, cette pression étant supérieure dans les gouttes de faible rayon, la matière de la phase dispersée va spontanément diffuser des plus petites gouttes vers les plus grandes à travers la phase continue jusqu'à disparition des gouttes les plus petites (Figure I-14). Cette diffusion se produit dès qu'il existe une légère solubilité, à l'échelle moléculaire, de la phase dispersée dans la phase continue.

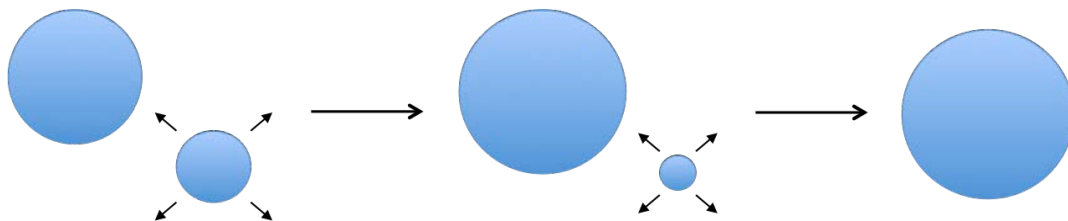


Figure I-14. Représentation schématique du phénomène de mûrissement d'Ostwald.

Le mûrissement d'Ostwald est donc caractérisé par un accroissement du rayon moyen des gouttes dans le temps, ainsi que par une diminution du nombre de gouttes, permettant ainsi au système de réduire son énergie de surface. Le mûrissement

d'Ostwald est d'autant plus marqué que les gouttes sont petites (inférieures au micron) ou que la phase dispersée est soluble dans la phase continue (cas des mousses par exemple). Cependant, ce type de mécanisme est très peu fréquent dans les émulsions de Pickering à cause de la taille des gouttes et du comportement mécanique de l'interface. En effet, l'adsorption des particules colloïdales étant quasi irréversible, elle s'oppose à la diminution de la quantité d'interface. Au cours du mûrissement, la quantité totale d'interface diminue (sans désorption des particules) et la densité surfacique des particules, pour les petites gouttes qui se vident, va donc augmenter jusqu'à atteindre un seuil où la rigidité interfaciale va bloquer le phénomène. D'autre part, la taille des gouttes est relativement grande pour ce type d'émulsion (plusieurs dizaines de microns) et la phase dispersée est peu soluble dans la phase continue. .

II.3.4. La coalescence

La coalescence totale

La coalescence consiste en une fusion irréversible de deux gouttes adjacentes de phase dispersée, impliquant la rupture d'un film liquide. Selon la Figure I-15 ce mécanisme, qui met en jeu un nombre considérable d'événements, peut être décrit en trois étapes :

- 1) Le *drainage* : mise en contact des deux interfaces formant un film plat par drainage du liquide séparant les deux phases. Cependant, pour les émulsions en régime très concentré (fraction de gouttes supérieure à 64%) les gouttes sont intrinsèquement au contact et séparées par des films localement plats.
- 2) La *nucléation* : formation spontanée d'un trou ou canal entre les gouttes.
- 3) La *croissance/fusion* : accroissement du diamètre du trou jusqu'à la fusion complète des gouttes. Cette étape est le résultat de la relaxation de forme vers la forme sphérique qui permet de minimiser l'énergie de surface.

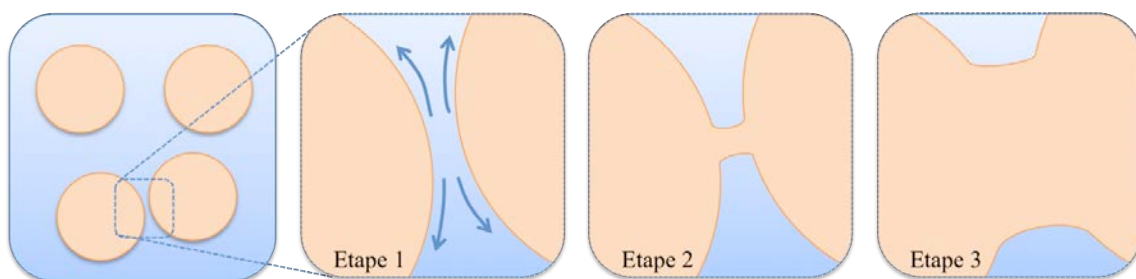


Figure I-15. Etapes du processus de coalescence où le drainage est représenté dans l'étape 1, la nucléation à l'étape 2 et la croissance/fusion à l'étape 3.

La durée de vie du film va dépendre essentiellement des propriétés des interfaces mises en jeu. Des études ont proposé plusieurs modèles pouvant expliquer ces instabilités lors de l'utilisation de tensioactifs. Vrij et Schedulko^[60] ont ainsi développé l'idée que le film devenait instable suite à des fluctuations d'épaisseur, elles-mêmes induites par l'agitation thermique. Ce modèle est donc plutôt adapté pour des systèmes déjà appauvris en tensio-actifs. Plus récemment, des études ont considéré la coalescence comme un phénomène thermiquement activé. En effet, la dernière étape du procédé, qui est la croissance du trou au delà d'une taille critique r^* , demande une énergie $E(r)$ pour former un canal de rayon r (Figure I-16). Décrite comme une fonction, cette énergie passe par un maximum $E(r^*) = E_a$ associée à r^* et qui est appelée *énergie d'activation de coalescence*.

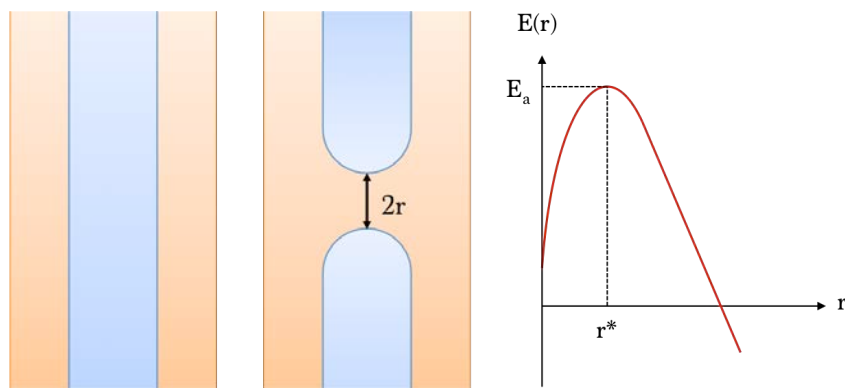


Figure I-16. Processus de nucléation d'un canal. Evolution de l'énergie du canal en fonction de son rayon. Adapté de ^[61]

De Vries,^[62] puis Kabalnov et Wennerström,^[63] ont émis plusieurs hypothèses quant à l'origine de cette énergie en la reliant à l'énergie de création de la surface des bords du trou et à l'énergie de courbure de la monocouche de tensio-actifs. Leur modèle consiste à déterminer l'énergie d'activation par l'énergie élastique de courbure de la monocouche de tensioactifs au voisinage de la courbure nulle. Les auteurs ont étudié la courbure au voisinage de la température d'inversion de phase pour les tensioactifs non ioniques, les têtes polaires sont alors déshydratées. Par conséquent, la courbure spontanée du tensioactif change de signe pour devenir négative.

Concrètement, dans un film séparant deux gouttes d'huile, si le tensio-actif est essentiellement soluble dans l'eau, il possède une tête polaire volumineuse et une petite chaîne aliphatique. La courbure spontanée de la monocouche, qui correspond à l'empilement le plus compact possible des molécules, se fait alors vers l'huile. Pour qu'un pore s'ouvre dans le film, la monocouche de tensioactif doit alors se courber dans

le sens opposé à sa courbure spontanée. Pour rompre le film, il est nécessaire de passer la barrière d'énergie imposée par la courbure de la monocouche. Le coût énergétique est donc élevé, il y aura peu de phénomène de coalescence et l'émulsion sera stable. Si, au contraire, le tensioactif est essentiellement liposoluble, sa courbure est proche de celle du pore. Sa formation se fera sans passage de barrière d'énergie, le coût énergétique est quasi nul, car elle permettra à la monocouche de retrouver sa courbure spontanée vers l'huile. Il y aura alors de nombreux phénomènes de coalescence et l'émulsion sera instable (Figure I-17). Cette approche a ensuite été généralisée à des courbures spontanées, éloignée de la courbure nulle.^[64]

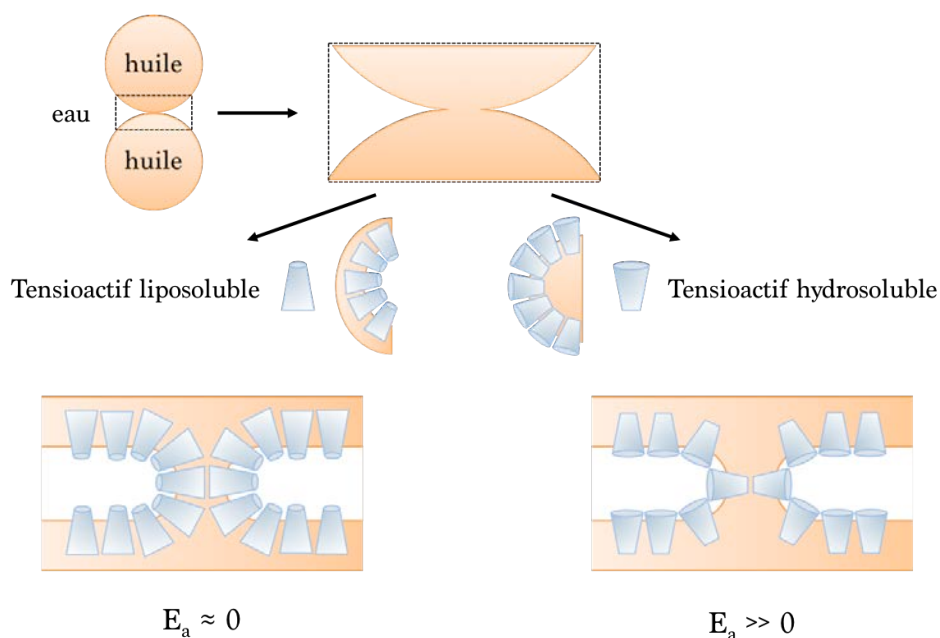


Figure I-17. Influence de la courbure spontanée de la monocouche de tensioactif sur l'énergie d'activation lors de la formation d'un pore dans un film huile-eau-huile.

Ce phénomène de coalescence conduit à une modification sévère des distributions de taille des gouttes (fort élargissement de la distribution en faisant apparaître des gouttes de taille très grande) et se poursuit jusqu'à l'apparition d'une couche macroscopique de phase dispersée sur ou sous la phase continue pour finalement aboutir à la séparation macroscopique des deux phases.

Dans le cas d'une émulsion de Pickering, à cause de l'ancrage irréversible des particules, la coalescence est très fortement inhibée. Elle peut cependant être mise à profit afin d'obtenir des distributions de taille étroites.

La coalescence limitée

Il existe un phénomène caractéristique des émulsions de Pickering qui peut s'avérer être avantageux : la coalescence limitée.^[65] La quantité de particules utilisée lors de l'émulsification va être sciemment faible. Ainsi, l'agitation appliquée peut fragmenter les gouttes à des tailles largement inférieures au diamètre moyen en surface $D[3, 2]$ recherché (Eq. 1.31).

$$D[3,2] = \frac{\sum_i D_i^3}{\sum_i D_i^2} \quad (1.32)$$

Cela a permis de créer plus d'interface que les particules solides ne peuvent en stabiliser (le taux de couverture C est alors inférieure à 0,9). La stabilité cinétique des émulsions de Pickering est due à un taux de couverture, C , défini comme le ratio entre l'aire interfaciale occupée par les particules adsorbées et la quantité totale de l'interface $S_{interf.}$, elle-même définie par :

$$S_{interf} = \frac{6 V_d}{D[3, 2]} \quad (1.33)$$

où V_d correspond au volume de la phase dispersée. On en déduit la valeur du taux de couverture :

$$C = \frac{m_p \cdot D[3, 2]}{4 \cdot d_p \cdot \rho_p V_d} \quad (1.34)$$

où m_p correspond à la masse de particules de diamètre d_p et de densité ρ_p .

Puisqu'une fraction de surface n'est pas recouverte, les gouttes sont insuffisamment protégées. Lorsque l'agitation est interrompue, les gouttes coalescent et la quantité totale d'interface diminue (Figure I-18). Ce phénomène s'arrête lorsque la quantité d'interface dans l'émulsion est égale à celle que les particules peuvent stabiliser c'est-à-dire lorsque le diamètre des gouttes a atteint $D[3, 2]$. Les distributions de tailles de gouttes qui en résultent sont donc très resserrées.

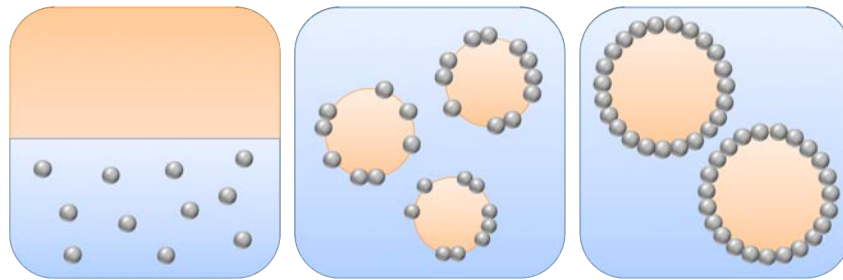


Figure I-18. Schéma du mécanisme de coalescence limitée pour la fabrication d'émulsion ayant une distribution de taille étroite. Adaptée de ^[34]

Si les particules sont en excès lors de l'émulsification, la distribution de tailles des gouttes, obtenue durant l'agitation, sera figée. L'ancrage des particules étant quasi irréversible (voir section I.3.2), le phénomène de coalescence limitée ne peut donc avoir lieu. Par conséquent, la distribution de taille résultera directement de l'agitation appliquée et sera très large.

Whitesides et Ross, Arditty *et al.* puis Destribats *et al.*^[34,66-70] ont généralisé ce phénomène. Leurs travaux ont démontré qu'en variant la quantité de particules (silice fonctionnalisée, latex, nanotubes de carbone, aiguilles d'hématite, cubes de neighborite..) , il était possible d'obtenir des émulsions monodisperses avec une gamme de diamètre qui s'étend du micromètre au centimètre. En effet, leurs travaux ont permis de produire des émulsions directes, inverses et multiples de tailles variables. De par la coalescence limitée, une large gamme de matériaux à la nature très variée avec une granulométrie contrôlée peut donc être produite. Arditty *et al.*^[34,71] ont également démontré que des particules colloïdales permettaient la stabilisation des émulsions d'huile cristallisable. Ces dernières, à cause de l'état cristallisé des huiles, sont en général instables en présence de tensioactifs.^[72]

Théoriquement, pour une stabilisation optimale, la surface d'une goutte doit être recouverte par une monocouche de particules sphériques organisées de manière hexagonale, ce qui correspond à une valeur de C égale à 0,9. Cela signifie que si la couverture est inférieure à 0,9 la coalescence des gouttes peut avoir lieu. Cependant, si la couverture est supérieure, la cinétique de coalescence peut être extrêmement lente, la taille des gouttes étant alors stable durant des mois, voire des années. En supposant que toutes les particules soient adsorbées, il est alors possible d'en déduire la valeur moyenne du nombre de couche de particules, définie par $n = C/0,9$. Il est également possible de déterminer la masse requise de particules de diamètre d_p nécessaire pour stabiliser une émulsion de diamètre moyen D ^[3, 2]. En pratique, les multicouches ont une meilleure tendance à la stabilisation.

Gautier *et al.*^[73] puis Destribats *et al.*^[16] ont montré que, pour des particules chargées, des émulsions de Pickering avec des taux de couvertures bien inférieurs à 0.9 pouvaient être obtenues par coalescence limités et pouvaient également être stables. Il se forme alors des couronnes ou des amas de particules dans les zones de contacts. Ces émulsions sont stables au stockage mais sont fragiles puisqu'elles coalescent sous compression.

La coalescence partielle

Par ailleurs, dans le cas des émulsions dont l'huile est cristallisable totalement ou en partie, un autre mécanisme de destruction a été observé : la **coalescence partielle**.^[74] En effet, lorsque la phase dispersée est une huile à l'état solide, la surface des gouttes n'est plus gouvernée par la tension interfaciale mais par la présence de cristaux de morphologies variées induisant des irrégularités. Ces cristaux saillants qui peuvent apparaître à la surface des gouttes sont responsables d'une instabilité appelée « edge piercing » ou coalescence partielle. Lorsque les gouttes contiennent des cristaux, l'énergie déployée pour la formation du réseau cristallin peut dépasser la tension de surface, les gouttes résultantes sont alors non sphériques. Lorsqu'une goutte, présentant des irrégularités, s'approche de la surface d'une autre goutte, elle y exerce une pression suffisante pour percer l'interface. Il s'agit donc de coalescence. Cependant, les cristaux ayant une résistance mécanique suffisante empêchent la relaxation de forme des gouttes, la coalescence ne sera donc que partielle (Etape 3 de la Figure I-19). Dans le cas où l'huile n'est pas totalement solide, l'huile encore liquide, va préférentiellement mouiller le cristal d'une autre goutte plutôt que l'eau. Cela permettra d'élargir le lien entre les gouttes (Figure I-19).

Deux cas de figures sont alors envisageables. Le premier est un déphasage total de l'émulsion, lorsque la température du milieu est supérieure à la température de fusion de la cire, entraînant alors la formation d'une couche d'huile sur le dessus du flacon, à froid. Le second cas est la connexion des gouttes pour former un gel.^[72,75,76] La démonstration des connexions s'effectue *a posteriori* en chauffant la solution pour permettre la relaxation, si le gel formé percole, alors il y aura déphasage total. Le type d'agitation employé peut favoriser ou non ce phénomène.

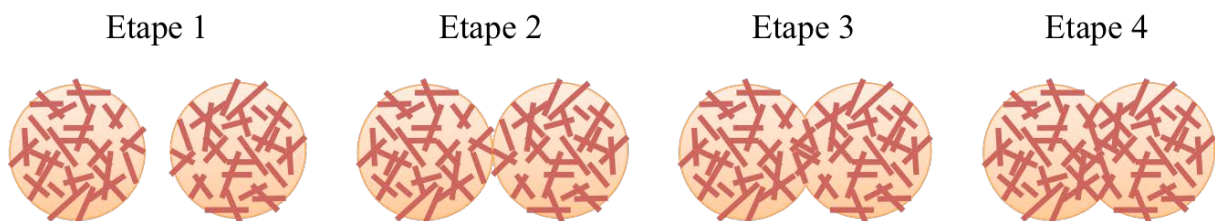


Figure I-19. Schéma du processus de coalescence partielle. Etape 1 correspond à la dispersion de gouttes partiellement cristallisées, Etape 2 au rapprochement des gouttes, Etape 3 au perçage du film, Etape 4 à l'élargissement du lien. Adaptée de ^[77]

Tout comme le processus de coalescence, ce mécanisme va être sensible aux agents de surfaces utilisés. Pour des émulsions stabilisées par des protéines, deux facteurs sont à

prendre en compte. Le premier concerne la concentration surfacique. De manière générale, plus la surface est couverte par les protéines, moins la coalescence sera rapide. Le deuxième facteur concerne l'épaisseur de la couche protéique, plus les couches seront épaisses, plus elles seront efficaces pour prévenir la coalescence. Dans le cas de l'utilisation de tensioactifs, c'est le poids moléculaire qui sera déterminant. S'il est faible, le phénomène de coalescence partielle sera accentué.^[78-80] Les paramètres pouvant également influencer ce phénomène sont la fraction volumique en phase dispersée, la taille des gouttes ainsi que celle des cristaux.

Cependant, il est important de noter que la plupart de ces mécanismes, conduisant à la séparation de phase du système, peut être amenée volontairement selon l'application souhaitée bien qu'ils soient difficiles à maîtriser. Il est intéressant de souligner que ce phénomène est à l'origine de la structure de la crème Chantilly : un réseau de gouttes de matière grasse, connectées par la coalescence partielle et obtenues par une agitation, constitue le squelette de la mousse. Si la crème initiale est trop allégée en matière grasse, il est impossible d'obtenir ce réseau et donc, la mousse.

Dans le cas des émulsions de Pickering, la présence des particules peut complètement supprimer cette instabilité et permettre de formuler des émulsions qui vont pouvoir être chauffées et refroidies cycliquement sans altération de la distribution de la taille.^[67,81] Ces émulsions constituent un exemple de matériaux à changement de phase.

III. Les procédés d'encapsulation

L'encapsulation est un domaine extrêmement dynamique de la recherche, démontrant une importante concurrence multidisciplinaire. Aujourd'hui, les capsules doivent être toujours plus sophistiquées et spécifiques. Dans cette partie, l'encapsulation sera abordée de manière générale, puis les techniques utilisées classiquement pour produire des capsules cœur-écorce seront détaillées. Volontairement, l'utilisation d'émulsions multiples pour des applications d'encapsulation ne sera pas abordée dans cette partie.

III.1. Introduction

La microencapsulation représente l'ensemble des technologies capables de former des microparticules dont la taille est comprise entre 1 μm et 1 mm et pouvant contenir

entre 5 et 90 % en masse de principes actifs très variés. On discerne deux types de morphologies : les microsphères et les microcapsules (Figure I-20). Ces dernières sont des particules réservoirs, constituées d'une membrane formée par un film continu d'un matériau qui isole la substance encapsulée (liquide plus ou moins visqueux, ou solide) au cœur de cette entité.

Dans le cas de microsphère, la distinction entre la membrane et le cœur n'est pas aussi claire, la membrane solide formant une matrice dans laquelle sont dispersées les substances actives. Ce type de structure se retrouve également pour des capsules de taille inférieure au micromètre. Dans ce cas on parlera de nanoencapsulation. Les capsules de type cœur-écorce, de tailles variables (de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique), ont été le point d'intérêt de cette étude (Figure I-20.a).

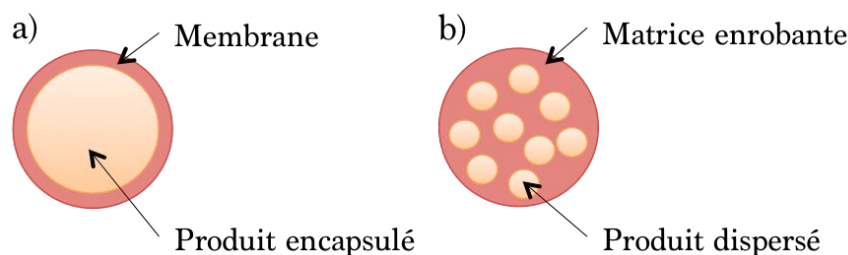


Figure I-20. Représentation schématique des deux morphologies de microcapsules. a) Microcapsule réservoir. b) Microsphère matricielle.

D'un point de vue industriel, les capsules ont plusieurs objectifs possibles^[82] :

- *isoler* un principe actif du milieu extérieur ou bien d'un autre principe actif pour limiter le contact et ne permettre une réaction entre les principes actifs, qu'une fois libérés après rupture de la capsule et cela, dans les conditions souhaitées. Le transport ou le stockage en est ainsi facilité ;
- *protéger*, par exemple, l'environnement en facilitant la manipulation de produits originellement toxiques ou nocifs. Les utilisateurs sont également protégés contre les effets secondaires de certains produits. Cela concerne également des composés fragiles qu'il faut protéger de l'environnement comme des vitamines ou acides gras insaturés qui se dénaturent par une réaction avec l'oxygène ou bien un principe actif instable contre les sucs gastriques de l'estomac ;
- *réduire la volatilité* dans le cas d'un arôme et ainsi prolonger son effet ou bien le retarder. On peut ainsi masquer une odeur désagréable ou limiter la présence de fines particules allergisantes ;

- *structurer* un principe actif pour une meilleure homogénéisation. En modifiant l'état physique d'un produit combiné à un effet de dilution, ses propriétés physiques peuvent être modifiées. Par exemple, un café ou une soupe peut être présenté sous forme de poudre au lieu de liquide, afin de modifier ses conditions d'utilisation comme dans le cas de boissons instantanées.
- Contrôler la libération de substances encapsulées au moment souhaité. La cinétique de libération est conditionnée par la formulation de la capsule elle-même.

La méthode de libération est à déterminer car elle peut s'effectuer soit de manière lente et progressive, appelée la libération prolongée, soit de manière contrôlée par l'effet d'un stimulus extérieur, appelée la libération déclenchée. Ainsi, on peut cibler une certaine diffusion pour un médicament ou encore utiliser le frottement pour un parfum.

Les applications de la microencapsulation sont très variées. L'une des premières a été le papier autocopiant sans carbone ou papier NCR (No Carbon Required), développé par le National Cash Registered Compagny dans les années 1950. Le principe repose sur la facilité à répliquer, de manière précise, un document original et en une seule fois par simple pression, telle que celle appliquée par un stylo. Par son usage, les utilisateurs n'avaient ainsi pas à se salir les mains ainsi que les autres documents. Ce succès commercial fut accompagné de débats et d'études sur la possible toxicité des produits lors d'expositions prolongées de l'utilisateur.^[83] L'industrie textile a également développé de nombreuses fibres aux propriétés diverses grâce à des molécules encapsulées qui y sont liées. On dénombre par exemple des colorants, des substances répulsives contre les insectes, des antimicrobiens, des retardateurs de flammes...

Aujourd'hui l'encapsulation est utilisée dans des secteurs d'activité très variés comme les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires, celle des cosmétiques (crèmes amincissantes), des textiles (bas nylons à effet stimulant), du pétrole ou encore du traitement des déchets... Etant donné la multidisciplinarité de ces applications, les techniques associées ont dû également évoluer. Etant très détaillée dans la bibliographie, l'encapsulation s'articule de manière générale autour de trois étapes :

- 1) Disperser le principe actif au sein de la phase à encapsuler que ce soit la future matrice ou le cœur de la capsule. Cette partie ne concerne que le chapitre V de cette étude. Dans les autres cas, l'huile servira à la fois de phase à encapsuler et de principe actif.

- 2) Emulsionner la phase dispersée au sein de la phase aqueuse. Cela consiste à réaliser une dispersion liquide/liquide, liquide/air ou solide/air soit par émulsification, outil microfluidique, nébulisation/atomisation...
- 3) Construire la membrane afin de recouvrir les gouttes d'émulsion précédemment formulées pour obtenir des capsules stables.

Ayant auparavant détaillé l'étape 2 en présentant les émulsions (voir Partite II.), l'étape 3 va être à présent détaillée en exposant les techniques d'encapsulation utilisées pour obtenir des capsules de type cœur-écorce, qui, de par la richesse des applications potentielles, sont très variées.^[84]

III.2. Différents procédés de fabrication de capsules

Afin de construire une membrane, de nombreux processus chimiques, physico-chimiques ou physiques peuvent être utilisés Tableau I-3. Chacun possède des avantages et des inconvénients en fonction de l'application souhaitée.

Tableau I-3. Les trois grandes classes de procédés d'encapsulation.

Procédés chimiques	Procédés physico-chimiques	Procédés mécaniques
Polycondensation interfaciale Polymérisation interfaciale, en milieu dispersé (émulsion, miniémulsion, microsuspension...) Sol-gel	Coacervation Layer-by-layer Microencapsulation assistée par CO ₂ microfluidique Evaporation de solvant	Nébulisation/séchage (spray-drying) Multiple nozzle-spraying Enrobage en lit fluidisé (spray-coating) Centrifugation Extrusion

Un procédé chimique est basé sur la formation *in situ* de la membrane, il n'y a pas de préformation de matériau enrobant. Ce type de procédé va donc uniquement faire appel à des unités monomères. Cependant, les deux autres classes de procédés vont utiliser des agents enrobants préformés. Par conséquent, les caractéristiques des capsules obtenues (taille, distribution, taux d'encapsulation, condition et cinétique de libération...) vont dépendre de la méthode employée.

III.2.1. Procédés chimiques : Polycondensation interfaciale / Polymérisation

Développé par Arshady,^[85] l'encapsulation par polycondensation interfaciale^[86,87] est un procédé en deux étapes, mettant en jeu deux monomères au moins qui sont bifonctionnels (un est hydrosoluble, l'autre liposoluble). Elle est utilisée pour des couples dichlorure d'acide/diamine et diamine/diisocyanate.^[88] Les parois de l'émulsion (directe ou inverse) sont consolidées par la formation d'une membrane séparant ces gouttes de la phase continue (Figure I-21). En effet, le polymère obtenu n'est pas soluble dans la phase organique, il se forme à l'interface des deux phases et précipite. Cependant, ce procédé peut être adapté pour permettre la production de capsules à partir d'émulsion directes ou inverses, rendant possible l'encapsulation de produits hydrophiles ou lipophiles. La polymérisation interfaciale est basée sur la polymérisation de monomères au sein des gouttelettes d'une émulsion, sous forme de polymérisation en dispersion ou en émulsion.^[89,90] Lorsque la polymérisation a lieu dans la phase continue, avec piégeage soit du principe actif, soit d'une phase dispersée, elle est appelée polymérisation *in situ*. Dans ce cas, la structure sera donc celle d'une microsphère (Figure I-20.b) et non plus celle d'une microcapsule cœur-écorce.

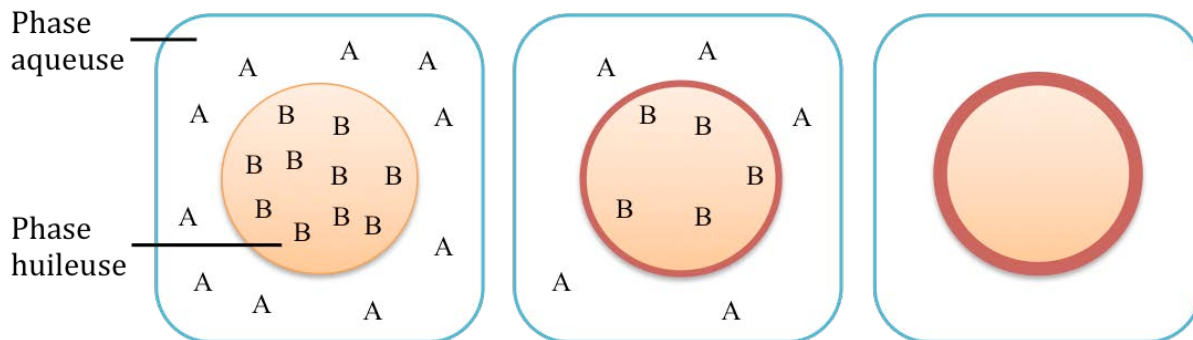


Figure I-21. Principe de la polycondensation interfaciale. Les monomères (A et B) sont préalablement dissous dans les phases aqueuse et organique, puis se condensent à l'interface pour former une membrane primaire qui croît tant que les monomères peuvent diffuser.

III.2.2. Procédé physico-chimique : Coacervation

Ce processus physico-chimique consiste à provoquer la précipitation d'un ou plusieurs polymères (correspondant respectivement à une coacervation simple ou complexe), sur la surface de gouttes, par séparation de phases. L'une est riche en polymère et pauvre en solvant, c'est le coacervat, l'autre est pauvre en polymère et riche en solvant, le surnageant.^[91] Pour cela, les conditions physico-chimiques, telles que le pH

ou la salinité, sont ajustées de façon à équilibrer les charges de deux polymères présentant des interactions attractives, le plus souvent électrostatiques. D'autres facteurs, comme la température, l'addition d'un non-solvant ou d'un polymère incompatible, peuvent également être utilisés. Cette méthode consiste donc en l'adsorption de gouttelettes de coacervat, à la surface eau-huile de la matière active dispersée, formant ainsi un enrobage continu, si les conditions de mouillage sont adéquates. Le plus souvent, il s'ensuit une réticulation pour consolider l'enrobage des macromolécules constitutives du coacervat et ainsi empêcher toute autre modification pouvant être provoquée par des changements de conditions physico-chimiques.^[92] Les microcapsules (5 à 200 μm) ainsi obtenues ont un cœur liquide ou solide de type lipophile.

Historiquement, l'encapsulation par coacervation fut à l'origine du papier autocopiant sans carbone, la capsule se casse au moment de l'écriture pour libérer un colorant rendu visible par contact avec le papier contenant de l'argile acide. De nombreuses études portent également sur l'encapsulation résultant d'une coacervation complexe entre la gélatine et la gomme arabique. Aujourd'hui, cette technique est particulièrement bien indiquée, à l'échelle industrielle, pour l'encapsulation d'arômes, d'huiles de paraffines, de médicaments...

III.2.3. Procédé physico-chimique : Layer-by-layer

La technique du layer-by-layer (LBL) est fondée sur l'adsorption successive de polymères possédant des groupes fonctionnels complémentaires (donc des polyélectrolytes de charges alternées) autour d'une particule colloïdale (Figure I-22).^[93,94]

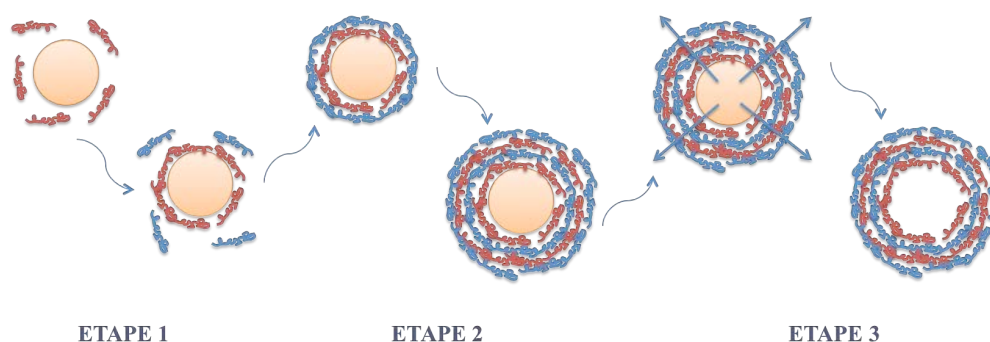


Figure I-22. Principe de la technique LBL. Etape 1 : dépôt d'une première couche sur sphère colloïdale. Etape 2 : obtention d'un multicouche après dépôts de plusieurs polymères. Etape 3 : Dissolution du cœur sacrificiel.

Usuellement, ces assemblages se font par des interactions électrostatiques, mais de plus en plus d'études se tournent vers des liaisons hydrogènes.^[95] Cependant, pour obtenir cette membrane multicouche, il faut avoir recours à un support, de différentes natures (nanoparticules organiques ou inorganiques, gouttes liquides, bulles d'air...) et de géométries variées (plan, sphère, tube...). Cette technique fut notamment employée sur des surfaces planes pour pouvoir créer des films avant d'utiliser des sphères dures.^[96] Toutefois, des empilements LBL directement sur des émulsions, appelées émulsions multicouches, peuvent également produire des capsules. Cependant, si la particule servant de support n'est pas la substance à encapsuler une fois la capsule obtenue, l'élimination de ce support par dissolution du cœur sacrificiel est nécessaire afin de pouvoir la charger en molécules actives.^[97] Il faudra donc trouver ensuite, les moyens physico-chimiques pour perméabiliser la membrane afin d'y introduire l'espèce active puis l'imperméabiliser pour maintenir l'espèce encapsulée.

III.2.4. Procédé physico-chimique : Evaporation de solvant

Ce procédé repose sur l'élimination de solvant, soit par évaporation, soit par extraction de la phase interne d'une émulsion sous agitation, afin de former des microsphères.^[98,99] Initialement, le principe actif est dispersé dans une solution de polymère, lui-même dissous dans un solvant organique hydrophobe et volatil, tel que le dichlorométhane ou le chloroforme. Cette phase est ensuite émulsionnée dans un large volume de phase aqueuse contenant un agent tensioactif, comme l'alcool polyvinylique. Au final, une émulsion directe est obtenue et maintenue sous agitation. Le solvant va progressivement diffuser dans la phase continue afin de s'évaporer. Le polymère, se trouvant en mauvais solvant, précipite à l'interface eau-huile formant une membrane et donc des microsphères (Figure I-23).

Bien que simple et facile à mettre en œuvre, cette technique fait appel à des phénomènes physico-chimiques complexes étant donnée la présence de plusieurs interfaces.^[86,100] De plus, les transferts de matière vont avoir une influence sur la structure finale des microsphères. De manière générale, les conditions opératoires (la méthode d'agitation, la concentration en tensioactif, la viscosité de la phase dispersante) vont également avoir une influence sur cette structure. Une dernière étape consiste à éliminer les résidus par des lavages successifs. Il est également possible d'encapsuler des composés hydrosolubles, en formant initialement une émulsion double de type eau-dans-huile-

dans-eau. La phase huileuse servant de barrière, le principe actif ne pourra alors diffuser vers la phase aqueuse externe.^[101]

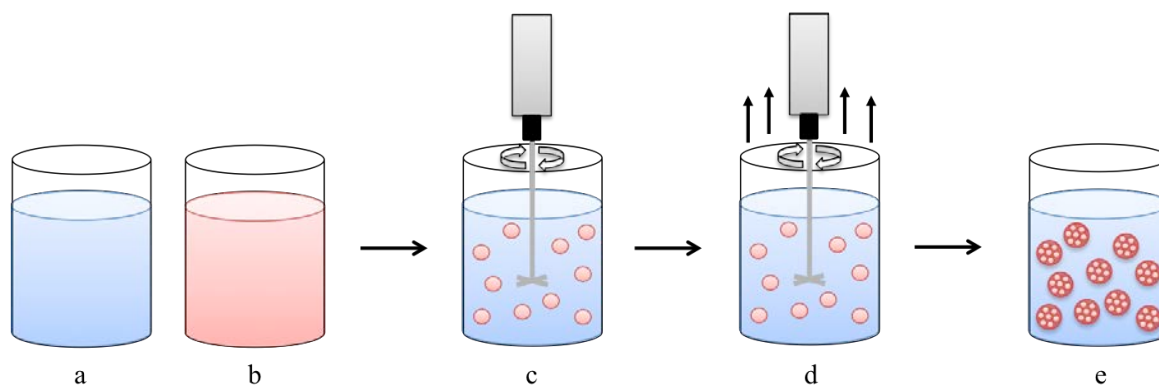


Figure I-23. Représentation schématique du principe du procédé d'encapsulation par évaporation de solvant. La solution a) représente le milieu dispersant, la b) est une solution organique de polymère contenant le principe actif dissout ou dispersé. L'émulsion est formée par agitation mécanique durant l'étape c). Le solvant est évaporé en d). Les microsphères solides sont ensuite obtenues en e).

D'autres méthodes sont également utilisées pour l'encapsulation de ce type de composés, comme des émulsions non aqueuses (en utilisant un solvant non volatil dans une huile minérale) ou en accélérant la précipitation du polymère par une forte dilution, limitant ainsi la diffusion du principe actif vers la phase continue. L'encapsulation par évaporation est très employée par l'industrie pharmaceutique car elle permet une libération prolongée et régulière.

III.2.5. Procédé mécanique : Enrobage en lit fluidisé

L'enrobage en lit fluidisé, aussi appelé spray-coating, permet d'enrober des matières actives constituées de particules solides afin d'obtenir des microcapsules et ce, de manière continue. Ce procédé nécessite trois étapes. Les particules à enrober sont introduites dans une chambre cylindrique verticale, à l'aide d'un courant d'air, afin d'être fluidisées. Le matériau enrobant est ensuite pulvérisé sur la suspension, à travers la buse de pulvérisation, pour former une membrane. Ce processus est répété plusieurs fois pour recouvrir entièrement la surface de particule. La dernière étape consiste à sécher ou bien à refroidir l'enrobage selon la nature du matériau enrobant. Ce procédé produit un mouvement cyclique des particules de la zone de pulvérisation à la zone de séchage, l'enrobage obtenu est donc homogène. En effet, le mouillage des particules, le contact gouttelette-particule, la coalescence et l'évaporation des gouttelettes se

produisent presque simultanément. Contrairement à la technique d'enrobage par nébulisation, la technologie des lits fluidisés va permettre d'obtenir des capsules de type réservoir. Cependant, son prix coûteux lui permet d'être employée uniquement dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques afin d'être compensée par le prix élevé des produits finaux.

III.2.6. Procédé mécanique : Nébulisation/séchage

Le principe d'encapsulation par nébulisation/séchage, également appelé spray-drying est basé sur l'atomisation, en flux continu, d'une solution liquide contenant un principe actif et d'un matériau enrobant. A l'aide d'air ou d'azote comprimé à travers une chambre de dessiccation tout en utilisant un courant d'air chaud, la formulation liquide initiale prend la forme de microparticules sèches. Le passage de la formulation, à travers la buse de nébulisation, permet d'obtenir un aérosol qui est ensuite mis au contact avec le flux d'air chaud. L'aérosol est alors séché rapidement pour former les capsules solides qui seront séparées de l'air chargé en solvant (Figure I-24).

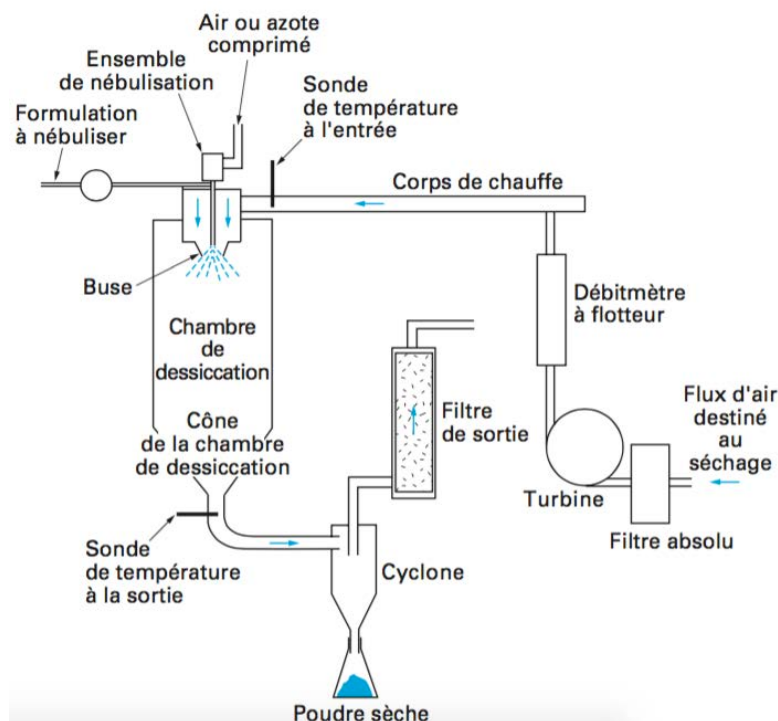


Figure I-24. Représentation schématique d'un appareillage complet de nébulisation-séchage (système à cocourant). Extrait de ^[102]

Contrairement aux méthodes de coacervation et d'émulsification, le spray-drying est un processus rapide en une seule étape, puisqu'elle est continue, facilement transposable

du laboratoire à l'échelle industrielle et peu coûteuse. De plus, elle peut être utilisée sans solvants organiques et convient aussi bien aux matières actives thermostables qu'aux matières thermolabiles. Ce procédé est donc utilisé dans de nombreux secteurs industriels tels que les secteurs alimentaire et pharmaceutique, les industries chimiques et biochimiques.

IV. La chimie du sol-gel, cas du silicium

Cette partie a pour but de présenter de manière plus approfondie un procédé d'encapsulation : la polymérisation inorganique par procédé sol-gel. Cette technique est largement utilisée pour l'élaboration de matériaux basés sur des synthèses de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux (Figure I-25). Utilisé dans le domaine de l'encapsulation, ce procédé est de plus en plus employé en tant que technique de mise en forme de structures hiérarchisées hybrides. La principale application est la réalisation de dépôts en couches minces. Il est également employé pour l'élaboration de matériaux hyper-poreux, et ce à différentes échelles, grâce aux différents mécanismes réactionnels. Ce paragraphe a donc pour but de présenter ces différents mécanismes intervenant dans la polymérisation d'un alcoxyde de silicium. Puisque la morphologie des matériaux obtenue dépend des conditions de synthèse, ce point sera également abordé dans cette partie. Les informations données sont extraites en grande parties de « Sol-gel Science » par C.J. Brinker *et al.*^[103] mais également par des ouvrages proposées par Iler *et al.*,^[104] Livage *et al.*,^[105] Hench *et al.*^[106] et Jolivet *et al.*^[107]

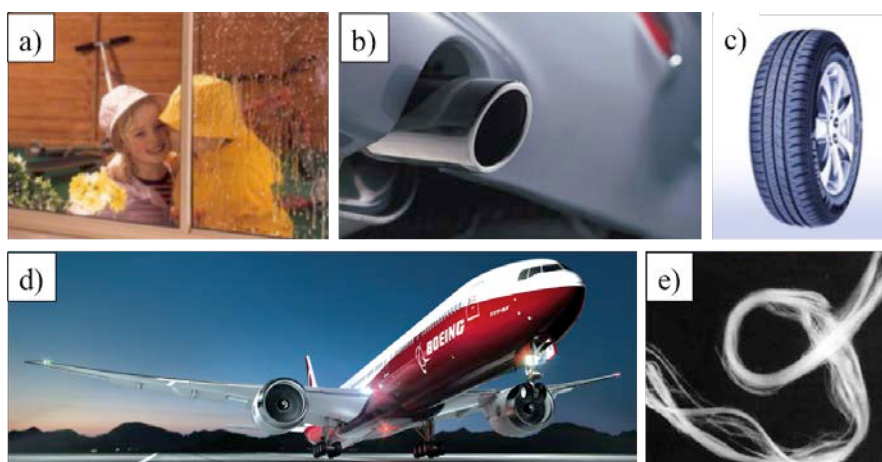


Figure I-25. Exemples d'application obtenue d'après le procédé sol-gel. a) Vitres autonettoyantes - Photocatalyse (TiO_2 anatase). b) Pot catalytique (CeO_2). c) Pneu vert à renfort mécanique (SiO_2). d) Revêtement anti-corrosion pour avion – Boegel® from Boeing (Hybride – organosilane et ZrO_2). e) Fibre de SiO_2 .

IV.1. Définitions

Le procédé sol-gel implique de nombreux éléments et désigne la polymérisation inorganique d'une solution d'espèces organiques. Découvert en 1845 par J.J. Ebelmen, ce procédé n'a pourtant été exploité qu'au cours du XX^{ème} siècle.^[108] C'est près d'un siècle suivant sa découverte, qu'en 1939, la firme allemande Schott dépose un brevet sur l'élaboration d'un rétroviseur en utilisant ce procédé pour la première fois.^[109] Il faut savoir que l'appellation sol-gel est en fait une contraction du terme « solution-gélification ».

Le *sol* est une dispersion colloïdale constituée de précurseurs moléculaires jouant le rôle de monomères, de particules ou, plus rarement, d'un mélange des deux espèces. L'étude réalisée durant cette thèse correspondant essentiellement au premier cas, il sera donc davantage détaillé. La taille de ces colloïdes doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravité, c'est pourquoi leur diamètre est compris entre 1 nm et 1 μ m. Le *gel* est constitué d'un réseau d'oxyde ou d'hydroxyde, gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Toutefois, un gel peut présenter un caractère élastique sans pour autant présenter de viscosité macroscopique. Le gel conduit donc à la formation d'un réseau tridimensionnel. L'intérêt de cette approche est de concevoir un matériau de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique, il s'agit donc d'une approche de type « bottom-up » et cela en conditions de « chimie douce ».^[110] Le sol-gel s'effectue à des températures ambiantes, soit nettement inférieures à celles des voies classiques de synthèse. Grâce aux travaux de J. Livage et J. Rouxel, qui introduisirent la notion de chimie douce, les oxydes d'éléments de transition furent développés.

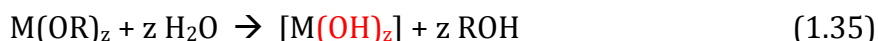
Deux voies de synthèses sont envisageables, l'une est aqueuse, l'autre organique. Dans le premier cas, un sel métallique (NiCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 ...), soluble dans l'eau, est utilisé comme précurseur. Le complexe utilisé est alors de type aquo $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{Z+}$ où M représente un métal de degré d'oxydation z, variant en fonction du sel métallique utilisé, N le nombre de molécules d'eau. Il s'agit de la voie privilégiée pour former des céramiques. Dans notre étude, la deuxième voie de synthèse est favorisée avec l'utilisation des alcoxydes métalliques (ou de silicium), $\text{M}(\text{OR})_z$, (R est le groupement alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), qui sont par conséquent solubles dans l'alcool parent ROH. Dans notre étude, elle permet la formation d'une coque à une interface eau-huile.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par une hydrolyse permettant de générer une fonction M-OH réactive dans la sphère de coordination du précurseur. Elle est suivie par une réaction de condensation formant les ponts entre les précurseurs hydroxylés, précédemment obtenus, par la polymérisation inorganique. Ces deux étapes de réaction sont équivalentes à une substitution nucléophile, d'ordre 2, des ligands alcoxys par des espèces hydroxylées XOH. En revanche, il est nécessaire de prendre en considérations certaines limites dans l'utilisation du procédé sol-gel. En effet, les précurseurs d'alcoxydes représentent un coût relativement élevé (entre 37 et 650 € pour 25 mL chez le fournisseur Sigma-Aldrich, dépendant de la qualité). Le procédé est délicat et long, donc ne peut être compétitif pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, il est très intéressant pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée.

IV.2. Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium

IV.2.1. Etape d'initiation : réaction d'hydrolyse

Comme indiqué précédemment le but de cette étape est d'initier la formation de fonctions hydroxyles autour du cation métallique M. A présent hydroxylé, le précurseur est réactif vis-à-vis de la condensation. Typiquement cette réaction s'écrit :



Par la suite, seul le cas de l'alcoxyde de silicium sera considéré. En présence d'eau, l'alcoxyde est solvaté par les molécules dipolaires. Suivant une réaction de substitution nucléophile de type 2 (S_N2), les molécules d'eau sont ensuite déprotonées pour permettre la formation de groupements aquo (Si-(OH)₂), hydroxo (Si-OH) ou oxo (Si=O) dans la sphère de coordination du cation électrophile. Enfin, après transfert du proton, les groupements alkyls sont progressivement éliminés sous forme de groupes alcools nucléofuges R-OH (Figure I-26). La solution ainsi obtenue est appelée *sol*.

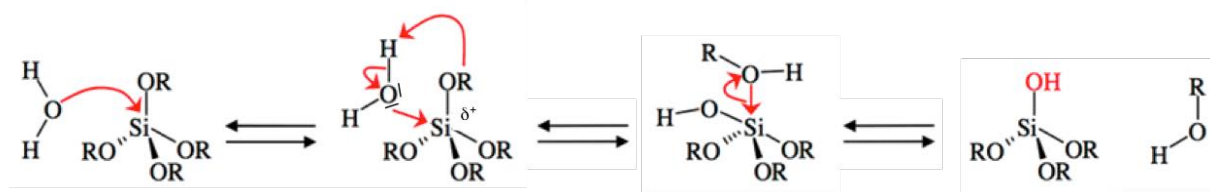


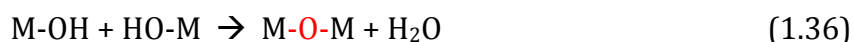
Figure I-26. Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium selon le procédé "sol-gel".

Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, la réaction se déroule dans un solvant commun qui est l'alcool généré au cours de l'hydrolyse. L'étape de protonation, essentielle au déroulement du procédé, est sensible à un grand nombre de paramètres comme le pH du milieu, la nature des ligands (et leurs effets inductifs), la taille, la charge et le pouvoir polarisant du cation. Une fois que les alcoxydes ont été partiellement ou totalement hydrolysés, la construction du réseau d'oxyde de silicium peut débuter grâce à la seconde étape du procédé sol-gel, la condensation.

IV.2.2. Etape de propagation : réaction de condensation

Lorsque deux alcoxydes ont été hydroxylés partiellement ou bien totalement, ils peuvent réagir entre eux par polycondensation pour permettre la croissance des chaînes et donc la croissance du réseau inorganique *via* la formation d'un pont siloxane (Si-O-Si). De nouveau, cette étape est le résultat de réactions de substitutions nucléophiles étant donné que les groupements -OH sont de bons groupes nucléophiles. A la fin de la réaction, il y aura élimination d'eau ou d'alcool. En effet, dans le cas des alcoxydes de silicium hydrolysés, deux mécanismes différents, générant la formation de pont Si-O-Si, peuvent intervenir selon la nature du ligand. Cependant, les réactions de coordination (alcoolation et olation) sont exclues.

La première réaction possible est l'oxolation avec formation de pont oxo qui fait intervenir deux alcoxydes préalablement hydrolysés :



La seconde réaction est l'alcoxolation (Figure I-27), toujours avec formation du pont oxo, qui fait intervenir deux alcoxydes dont seulement l'un d'entre eux a été hydrolysé :



Le mécanisme induit dans les deux cas est sensiblement équivalent à une hydrolyse bien que pour l'oxolation, le groupe partant soit une molécule d'eau et non un alcool. Le mécanisme d'oxolation est donc fortement favorisé dans un milieu où le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ est supérieur à deux. La succession des réactions d'hydrolyse-condensation génère ainsi une ramification croissante des précurseurs, formant progressivement des oligomères (< 1nm de diamètre) puis des nanoparticules. Lorsque le sol forme un réseau

tridimensionnel qui s'étend jusqu'à occuper l'ensemble du volume disponible, alors le système est appelé *gel*.

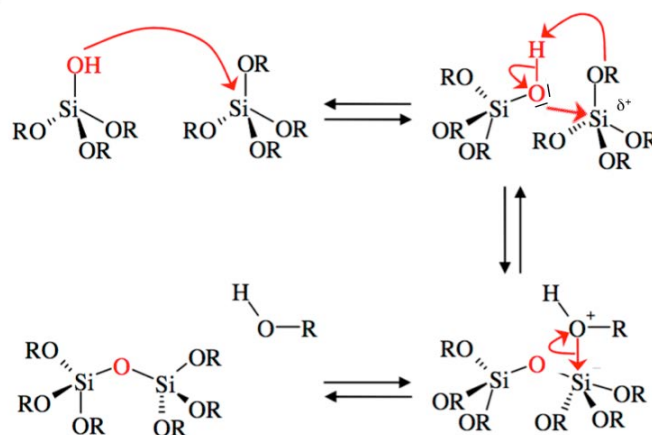


Figure I-27. Représentation schématique du mécanisme de condensation par alcoxylation entre un alcoxyde de silicium partiellement hydrolysé, $\text{Si(OR)}_3\text{OH}$, et un alcoxyde non-hydrolysé, Si(OR)_4 . Le mécanisme de réaction de condensation par oxolation est sensiblement identique.

Cependant il existe un problème majeur pour qu'aient lieu les réactions d'hydrolyse-condensation. Les alcoxydes de silicium ont une très faible réactivité dans l'eau. Cela est dû en partie à la faible différence d'électronégativité (EN) entre les éléments ($EN_{\text{O}} = 3,5$ / $EN_{\text{Si}} = 1,8$) ce qui induit une faible polarité de la liaison Si-O et donc un mécanisme de substitution nucléophile ($\text{S}_{\text{N}}2$) peu favorisé. De plus, l'élément silicium, de faible taille, subit l'encombrement stérique des groupements alkyles R. Puisque son nombre d'oxydation ($z=+IV$) est égal à sa coordinence qui est le plus souvent de 4, la formation de l'élément de transition de coordinence 5 est peu favorisée. Enfin, les effets électroniques inductifs (accepteurs ou donneurs) des groupements R influent également en favorisant plus ou moins le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$. Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de catalyser les réactions d'hydrolyse-condensation.

IV.3. Influence des ligands

La nature du ligand entourant l'atome de silicium influence fortement le comportement chimique du précurseur ainsi que les propriétés et fonctions du gel final. Le premier facteur est l'encombrement stérique des groupes alkyles. En effet, plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, tout comme le nombre de ramifications, plus la cinétique d'hydrolyse décroît.^[111] Cela est dû à l'augmentation de l'effet inductif donneur, entraînant une diminution de la charge partielle δ positive portée par le silicium ce qui a

pour conséquence de le rendre moins sensible aux attaques nucléophiles. Par conséquent, un groupe méthoxy aura une meilleure réactivité qu'un groupe éthoxy. En modifiant la fonctionnalité du précurseur, il est possible d'orienter la croissance du réseau inorganique. Pour y parvenir, un groupement alcoxyde -OR peut être substitué par un groupement alkyl, -R. De cette manière, le tétraéthoxysilane (TEOS), (un des précurseurs commerciaux à base de silicium le plus répandu avec le tétraméthoxysilane TMOS) peut avoir une fonctionnalité de trois au lieu de quatre. La densité électronique du silicium en est augmentée. Afin de bloquer les réactions de condensation ou de ralentir les réactions d'hydrolyse, un ligand chélatant tel que l'acétylacétone (2,4-pentadione) peut être utilisé comme agent de terminaison. Ainsi, il est possible de contrôler la réactivité de certains alcoxydes de métaux de transition. Par exemple, en contrôlant les taux de complexation et d'hydrolyse, Chatry *et al.*^[112] sont parvenus à maîtriser les dimensions caractéristiques de nanoparticules d'oxyde de titane ou de zirconium. En introduisant un alcoxyde de métal de transition au sein d'un sol contenant un alcoxyde de sodium préhydrolysé, Yoldas *et al.*^[113] ont obtenu des matériaux homogènes conjugant les propriétés des deux oxydes. Grâce aux conditions de chimie douce, il est possible d'associer à l'échelle moléculaire, par des interactions faibles de type van der Waals et électrostatiques, ou fortes par des liens covalents, des fonctions organiques à la partie minérale pour obtenir un matériau hybride.^[110]

IV.4. Réactions catalysées

La catalyse, pour le procédé sol-gel, ne consiste pas uniquement à accélérer les cinétiques réactionnelles, étant donné que la dimension fractale du gel, formé au cours de la réaction de condensation, est intrinsèquement reliée au mode de croissance du réseau inorganique. Outre une influence cinétique, la catalyse induit indubitablement une modification de cette dimension fractale. Le but de ce paragraphe sera donc de présenter ces deux aspects sachant qu'il existe trois voies catalytiques du procédé sol-gel : les catalyses acide et basique et la catalyse nucléophile à partir de fluor.

IV.4.1. Catalyse acide (pH < 7)

Dans ces conditions, les groupes alcoxydes du précurseur moléculaire sont rapidement protonés (Figure I-28). De ce fait, le caractère nucléofuge du groupe partant

est augmenté, ce qui a pour conséquence de diminuer fortement la densité électronique associée au silicium. Le mécanisme de substitution nucléophile S_N2 est donc favorisé par le caractère électrophile du silicium. De plus, la charge positive partielle acquise par la molécule d'eau abaisse proportionnellement celle du groupe alcoxyde protoné. Le transfert de protons du groupe entrant vers le groupe partant au sein de l'état de transition pentacoordiné n'est plus nécessaire.

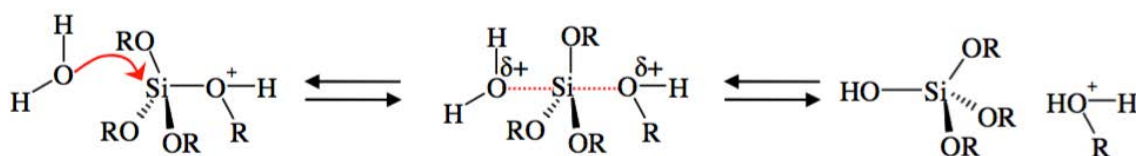


Figure I-28. Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium en condition de catalyse acide.

De même, durant l'étape de condensation, la protonation des groupements hydroxylés est favorisée. La cinétique de condensation est donc proportionnelle à la concentration en protons. Les groupements hydroxydes les plus favorablement protonés sont ceux présentant le caractère basique le plus marqué (Figure I-29).

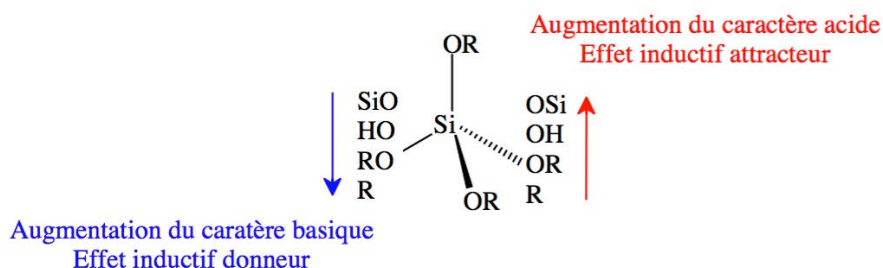


Figure I-29. Effets inductifs générés par les ligands entourant l'atome de silicium central. R représente la fonction alkyle.

En conditions acides, l'hydrolyse représente la substitution d'un groupe $-OR$ par un $-OH$ et la condensation celle d'un groupe $-OH$ par un $-OSi$, la vitesse d'hydrolyse sera donc supérieure à la vitesse de condensation. Les deux réactions sont donc bien séparées dans le temps. Cela est d'autant plus marqué que les réactions ont lieu dans des milieux réactionnels fortement acides ($pH < 2$). Ces effets ont été confirmés *via* un précurseur méthyléthoxysilane,^[111] pour lequel la catalyse acide s'est avérée plus efficace que la catalyse basique.

IV.4.2. Catalyse basique (pH > 7)

En conditions basiques, les molécules d'eau se dissocient rapidement en ions hydroxydes nucléophiles accélérant ainsi l'étape de substitution nucléophile bimoléculaire en raison de sa plus grande réactivité. Un intermédiaire réactionnel pentacoordiné est alors formé où l'atome central de silicium est porteur d'une charge négative. Les liaisons Si-OR sont alors étirées et affaiblies, et, pour des raisons stériques, le groupement alcoxydes va partir avec une charge négative (Figure I-30).

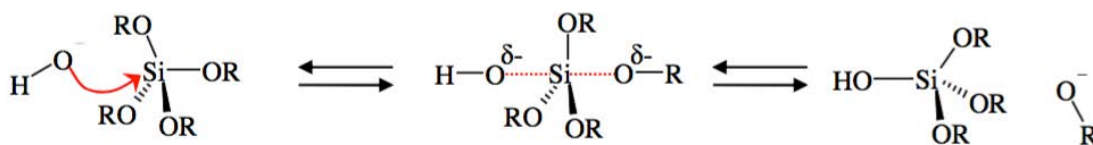


Figure I-30. Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium en condition de catalyse basique

L'état de transition étant stabilisé par des groupements électro-attracteurs, la vitesse de l'hydrolyse va être plus faible comparativement aux conditions acides, et ceux pour des concentrations identiques en catalyseur. En effet, la présence des groupements alcoxydes va bloquer les attaques nucléophiles des ions hydroxydes autour du silicium. Cependant, cet effet va s'estomper au fur et à mesure que sont hydrolysés les groupes alcoxydes. L'étape de condensation est *a priori* plus rapide que l'hydrolyse. Les deux mécanismes réactionnels vont donc avoir lieu en même temps.

IV.4.3. Catalyse nucléophile par le fluor

Le contre-ion mis en jeu par les catalyseurs peut jouer un rôle important sur les cinétiques réactionnelles, particulièrement dans le cas de catalyseur acide composé de fluor *via* l'acide fluorhydrique ou des fluorures alcalins (KF, NaF...). En effet, il permet de diviser les cinétiques de gélification d'un facteur 10 en moyenne. D'un point de vue dimensionnel, l'ion fluorure est comparable à l'ion hydroxyde, de ce fait, les gels catalysés par voie fluorure sont similaires à ceux obtenus par voie basique.

L'ion fluorure a la capacité d'augmenter la coordination du silicium au-delà de quatre, en passant rapidement par un état de transition pentacoordiné. Suite à la formation de la liaison Si-F, *via* un mécanisme de substitution nucléophile, la liaison Si-OR est étirée et fragilisée. L'attaque nucléophile de l'eau sur l'ion silicium est alors cinétiquement

déterminante. Cela conduit à une perte d'un groupe alcool concomitante au départ de l'ion fluorure *via* une substitution nucléophile.

IV.5. Influence de la croissance des sols sur la morphologie

Le processus de croissance d'un réseau siloxane se distingue du comportement adopté pour les condensations des espèces organiques. En effet, Iler^[104] a en identifié les trois étapes correspondantes:

- la formation des particules d'environ 1 nm de diamètre, selon la polymérisation des monomères ;
- la croissance des particules ;
- l'agrégation des particules en chaînes puis en réseau tridimensionnel dans l'ensemble du volume disponible.

La dimension fractale du gel final varie considérablement en fonction du mode de croissance du réseau. Les effets inductifs et/ou stériques sont en partie responsables de cette croissance, tout comme la force ionique, la solubilité des espèces réactives dans le milieu réactionnel et les cinétiques relatives aux mécanismes réactionnels. En réalité, le comportement de la silice va être grandement influencé par deux modes de catalyse. Plus particulièrement, il va varier en fonction de deux zones de pH définies par le point isoélectrique de la silice ($\text{pH} \approx 2,1$) pour lequel la charge globale des particules de silice est nulle. Par conséquent, lorsque le pH est inférieur à 2, la silice se trouve dans des conditions « acides », et à pH supérieur à 2, dans des conditions dites « basiques » qu'on appellera « moins » acides par la suite.

pH < 2 : conditions « acides »

Il a été déterminé qu'en conditions acides, l'hydrolyse était plus rapide que la condensation et que la solubilité des différentes espèces était relativement faible. La condensation ne devrait donc débuter que lorsque l'ensemble des précurseurs moléculaires a été hydrolysé et est réactif pour la formation de petites particules (diamètre < 1 nm). Par conséquent, les réactions aux extrémités des chaînes de polymères sont favorisées. Les réseaux tridimensionnels dits « linéaires », signifiant étendus, ouverts et ramifiés aléatoirement, seront favorisés. Ce réseau représente des amas polymériques composés de très petites particules qui s'agrègent à leur tour après leur formation selon une « marche » aléatoire, gouvernée par le mouvement Brownien.

La croissance des agrégats n'est limitée que par sa capacité à diffuser dans le milieu. Le modèle DLMCA, pour « Diffusion Limited Monomer-Cluster Aggregation »^[114,115], peut être utilisé pour modéliser cette agrégation irréversible limitée par la diffusion. Finalement, le gel présentera une structure polymérique avec une dimension fractale assez basse ($df \approx 1.8$), formée à différentes échelles (micrométrique à macroscopique). Par conséquent, la densité diminue conjointement à l'augmentation de la taille du gel. En diminuant le pH, c'est-à-dire en s'éloignant du point isoélectrique de la silice, la dimension fractale est augmentée ce qui induit une densification du squelette inorganique.

pH > 2 : conditions moins « acides »

Au-delà du point isoélectrique de la silice ($pH \approx 2$), c'est-à-dire en conditions plus « basiques », la cinétique de condensation est proportionnelle à la concentration en ions hydroxydes. Cela signifie que l'attaque nucléophile d'un groupe silanol déprotoné se fera, préférentiellement, sur une espèce neutre. Cependant, ces groupes silanols présentent le caractère acide le plus marqué (Figure I-29) et sont donc les espèces les plus condensées. Par conséquent, la dimérisation, qui implique deux monomères, aura une cinétique relativement faible. Toutefois, les réactions entre dimères et monomères, puis entre trimères et monomères seront plus rapides. Dans ces conditions, la croissance se développe essentiellement par l'addition d'un monomère sur un amas néoformé hautement condensé. Plus le pH augmente, et donc s'éloigne du point isoélectrique, plus l'agrégation favorisée est de type « monomère-amas » et induit une ionisation exacerbée des oligomères ou nanoparticules néoformés. Puisque le modèle d'agrégation irréversible est induit par la cinétique réactionnelle, le modèle R.L.M.C.A pour « Reaction Limited Monomer-Cluster Aggregation » est utilisé.^[116] De plus, la stabilité des ponts siloxanes (Si-O-Si) est diminuée puisque la concentration en ions hydroxydes augmente tout comme la coordination des atomes de silicium. Les cinétiques de dissolution des petites particules étant accrues, leur reprécipitation sur de plus grands amas, *via* un mûrissement d'Ostwald, est favorisée. Cela permet de réduire l'énergie interfaciale. Contrairement aux conditions « acides », ce type d'agrégation va favoriser la formation de structures colloïdales denses et homogènes dont la dimension fractale est assez grande ($df \approx 3$), la structure ayant un caractère euclidien plutôt que fractal. D'ailleurs, la méthode dite de « Stöber », qui utilise ces conditions, permet la formation de nanoparticules monodisperses en solvant éthanolique.^[117]

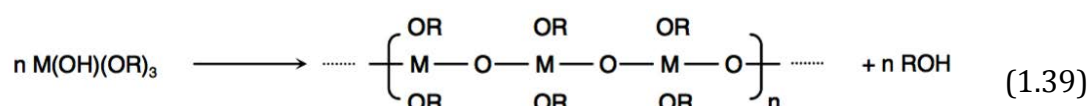
IV.6. Influence de l'eau

De nombreux paramètres, tels que le choix du solvant ou encore sa quantité dans le milieu réactionnel permettent également de modifier les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensation, et par conséquent la structure du gel final. Dans le cas de l'eau, il s'agit à la fois d'un solvant et d'un réactif nécessaire à l'activation des alkoxydes de silicium. Il est donc nécessaire de prendre en compte le rapport molaire (R_w) eau/précurseur.

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[Si(OR)_z]} \quad (1.38)$$

Trois régimes se distinguent selon la valeur de R_w :

- $R_w < 1$: l'alcoxolation est la principale réaction de condensation. Les précurseurs ont une faible fonctionnalité et ne permettent pas la formation d'un réseau polymérique infini.
- $1 \leq R_w < z$: la condensation s'effectue par alcoxolation ou oxolation indifféremment. L'eau est générée progressivement par la condensation des deux complexes. Un réseau polymérique faiblement réticulé ainsi formé est constitué de chaînes polymères linéaires selon le modèle suivant :



- $R_w = z$ et $z=4$ alors l'hydrolyse est complète.
- $R_w > z$: l'excès d'eau entraîne la formation d'un réseau réticulé, d'un gel ou d'un précipité. La réactivité est moindre cependant car la réaction de condensation dépend de la concentration en réactifs.

V. Matériaux stimulables

L'association d'huile et d'eau, rendue possible par des agents émulsifiants, permet l'obtention d'une grande variété de matériaux où les émulsions peuvent être à la fois le produit final ou bien l'intermédiaire dans l'élaboration de systèmes complexes. Les matériaux ainsi obtenus sont très stables et très résistants aux modifications des conditions thermodynamiques. Cependant, par différentes méthodes, il est également

possible de rendre les émulsions très sensibles à des stimuli résultant de la variation d'un ou plusieurs paramètres tels que le pH, la salinité, la température... Dans ces conditions, la séparation macroscopique soudaine d'une émulsion peut être contrôlée et induite «à la demande ». Cet aspect des émulsions est de plus en plus recherché et requis pour des applications industrielles.

Au-delà des techniques d'encapsulation, il est donc nécessaire de penser à l'approche souhaitée pour libérer de la substance encapsulée. Le but est de déclencher cette libération de manière avantageuse. La partie qui va suivre n'est donc pas une liste exhaustive de l'ensemble des matériaux fonctionnels mais elle nous permettra de présenter les divers stimuli.

V.1. Les colloïdosomes

Il existe différents types de matériaux fonctionnels parmi lesquels se trouvent les *colloïdosomes*,^[118] capsules élastiques poreuses mises au point par Dinsmore *et al.*^[119] et Hsu *et al.*^[120]. De par leur structure robuste et leur perméabilité contrôlable, les colloïdosomes permettent une libération progressive de substances hydrosolubles ou liposolubles. Leur membrane est constituée d'un assemblage compact de particules dont les interstices forment un réseau poreux uniforme. Cette porosité varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Puisque la perméabilité n'est contrôlée que par les interstices, c'est à travers ce réseau que sera libéré l'actif (Figure I-31). De plus, leurs coques sont élastiques, la libération peut être donc déclenchée sous contrainte mécanique de cisaillement.

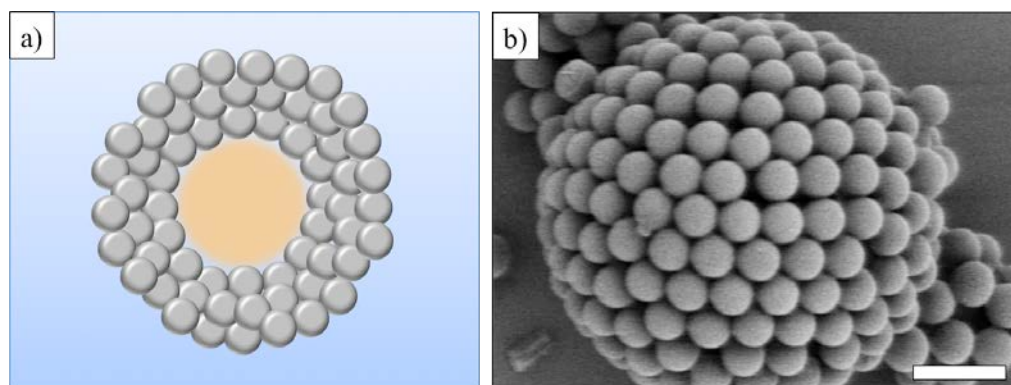


Figure I-31. a) Représentation schématique d'un colloïdosome contenant un agent lipophile dans un milieu aqueux. b) Cliché MEB d'un colloïdosome obtenu par Hsu *et al.*^[120] La barre d'échelle représente 2 μm .

D'autres méthodes existent comme l'utilisation de particules sensibles au pH comme par exemples les microgels qui, dans un milieu alcalin, sont capables de gonfler. Des particules pouvant facilement être dissoutes ou pouvant gonfler *in situ*, soit par voie chimique soit par voie thermique, provoqueront la libération lorsqu'elles sont utilisées dans la structure du matériau.^[121]

V.2. Gouttes sèches et billes liquides

Binks *et al.* démontrèrent la faisabilité du concept de « l'émulsion inverse en poudre » ou « eau sèche ».^[122,123] Selon le degré de fonctionnalisation de particules dont la surface est intrinsèquement hydrophile (particules de silice) ou hydrophobe (certains latex), des systèmes à l'interface air-eau peuvent être stabilisés. Les deux situations limites eau-dans-air et même air-dans-eau sont donc envisageables. Le premier système correspond à la formation d'un aérosol, c'est-à-dire qu'une poudre, constituée d'eau protégée par une couche de particules solides, est rapidement formée.^[124–127] Il fut également démontré qu'il était possible de complexifier ce système, en utilisant deux types de particules pour former un système huile-dans-eau-dans-air (Figure I-32.a-b). Dans le cas où des particules très hydrophobes sont utilisées, des billes liquides vont spontanément se former. En effet, les particules vont migrer à l'interface eau-air protégeant ainsi l'eau. La bille ainsi formée va se comporter comme si elle était non mouillante lorsqu'elle est transférée sur une plaque de verre. (Figure I-32.c). Le second système, correspondant à la situation limite d'air-dans-eau, conduit à la formation d'une mousse.^[127]

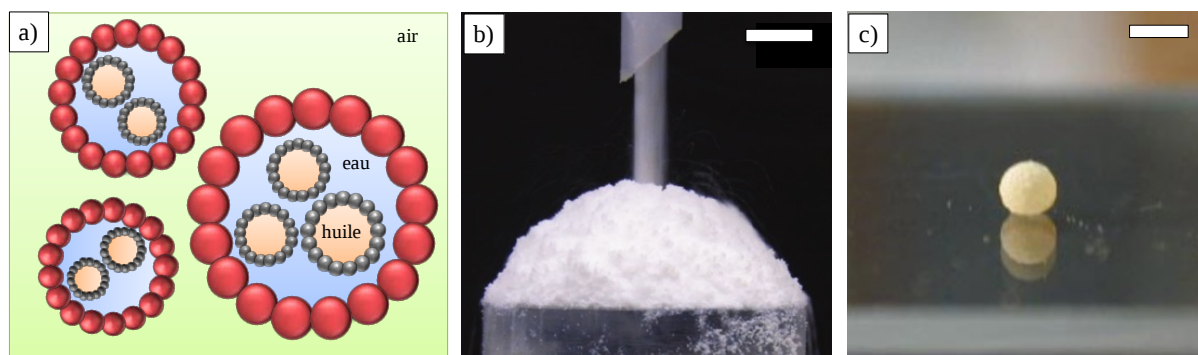


Figure I-32. a) Schéma de gouttes sèches : une émulsion H/E stabilisée par des particules partiellement hydrophobes (gris) est ensuite séchée en présence de particules extrêmement hydrophobes (rouge). Un système huile-dans-eau-dans-air est obtenu. b) Photo d'une bille liquide obtenue à partir d'un mélange d'eau et de silane fonctionnalisées par lycopodium. La barre d'échelle représente 1 mm. Extrait de ^[125].

V.3. Emulsions stimulables

Les émulsions stimulables ont connu un essor depuis les années 2000, notamment avec les travaux de Fujii *et al.* en 2004.^[128] Ils ont prouvé que des particules de latex de type cœur-écorce étaient sensibles à la diminution du pH de la phase continue aqueuse. Depuis, divers travaux ont amélioré ce procédé, pour une meilleure efficacité, et ont abouti à une déstabilisation des émulsions « à la demande », ouvrant ainsi la voie à de nombreuses perspectives d'applications industrielles.

Parmi les stratégies développées, on trouve les particules de latex hydrophobes fonctionnalisées par des segments hydrophiles, dont la charge ou encore la sphère d'hydratation sont sensibles aux variations de pH ou même à la salinité. La mouillabilité des particules peut ainsi en être influencée, ce qui permet de les désorber plus ou moins facilement de l'interface.^[16,129-131]

De nombreuses études ont également porté sur des microgels, qui sont des particules colloïdales formées d'un réseau polymère tridimensionnel capable de se gonfler lorsqu'il se trouve dispersé en bon solvant ou lorsqu'une répulsion électrostatique entre groupements chargés est induite par les conditions de pH de la solution (on parlera alors de microgels ioniques). Outre les microgels formés à partir de silice,^[132,133] la recherche a présenté beaucoup d'intérêts pour les microgels basés sur des acrylamides et notamment l'utilisation du poly(N-isopropylacrylamide) noté poly(NIPAM).^[69,134-137]

Le poly(NIPAM) est un polymère thermo-réactif soluble dans l'eau qui présente une transition de phase inhabituelle autour de 33°C. En effet, l'une des caractéristiques intéressantes de ces microgels est leur sensibilité à la température et à la nature de la phase dispersante : les microgels gonflent ou se contractent en fonction des interactions polymère-polymère ou polymère-solvant selon les conditions thermiques et la qualité du solvant. Les microgels ont donc été utilisés dans de nombreuses applications médicales, notamment dans la délivrance de médicaments, l'élaboration de biomatériaux, la médecine régénérative ou encore en tant que détecteurs moléculaires, microréacteurs, matériaux optiques actifs...

Un autre type d'émulsion stimuable a vu le jour en utilisant des particules d'oxyde de fer dotées de propriétés magnétiques. Les émulsions ainsi formulées sont stables au repos mais lorsque les particules à l'interface vont être soumises à l'application d'un champ magnétique externe suffisamment intense (selon la concentration en particules de fer), elles vont entraîner la séparation rapide de phase macroscopique par

désorption.^[138,139] Ce champ magnétique peut également être utilisé pour induire un échauffement local magnétique, connu en tant que phénomène d'hyperthermie.^[140,141] Associées à des polymères thermosensibles ou seules dans différentes structure, ces particules magnétiques de fer offrent de nouvelles perspectives au monde médical.^[142-144] Cette partie sera davantage développée dans les Chapitres II et V.

V.4. Capsules thermostimulables

Des capsules de type cœur-écorce thermostimulables ont été développées par Mathieu Destribats.^[70] Des capsules monodisperses, constituées d'un noyau de cire entouré d'une enveloppe de silice, ont été synthétisées par une méthode alliant la science des émulsions et la chimie du sol-gel.^[145-147] Sous l'action d'un chauffage extérieur, la cire se dilate et la coque casse, conduisant à la libération d'une huile liquide. Ces capsules, qui permettent la libération provoquée par un stimulus externe, appartiennent à la classe des matériaux intelligents.

Ce procédé est fondé sur l'élaboration à chaud d'émulsions de Pickering monodisperses, en exploitant le phénomène de coalescence limitée décrit précédemment. Le cœur de la capsule est donc composé d'huile cristallisable dont la température de fusion, T_f , se situe autour de 37°C, ouvrant la voie à de larges perspectives d'application notamment dans le domaine pharmaceutique. Une enveloppe rigide est ensuite formée à l'interface des gouttes par le procédé sol-gel. Cette coque, composée de silice, est obtenue par hydrolyse puis condensation d'un précurseur moléculaire. Elle est préférentiellement formée à l'interface des gouttes. Cette étape est effectuée lorsque l'émulsion est refroidie en dessous de la T_f de l'huile. L'intérêt de former une coque de silice à l'interface est de pouvoir associer les gouttes d'huile à des réacteurs chimiques dans l'espace géométrique.^[148] La coque permet de stocker les capsules soit de manière dispersée dans l'eau soit sous forme de poudre et d'améliorer la durée de stabilité des matériaux finaux.

En chauffant les capsules obtenues à une température supérieure à la température de fusion de l'huile, le cœur d'huile cristallisable change d'état, se dilate et l'écorce de silice enrobant les gouttes se rompt sous l'effet de l'expansion volumique de l'huile. En effet, à cause de son caractère rigide, la coque de silice (dioxyde de silicium noté SiO_2) est trop peu déformable pour encaisser la contrainte mécanique interne lors de la fusion (Figure I-33). L'huile devenue liquide est libérée dans le milieu extérieur.^[70]

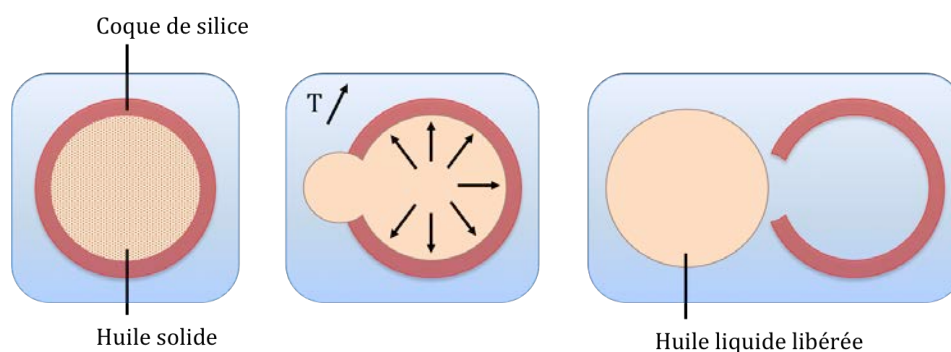


Figure I-33. Représentation schématique du principe de libération du contenu des capsules par expansion volumique de l'huile suite à une élévation de température au-delà de la température de fusion de la cire. Adapté de [70]

En exploitant le phénomène de coalescence limitée, il est possible d'obtenir une large gamme de taille de capsules et par un choix approprié de cire, la température de libération être facilement modifiée puisque elle est fixée par T_f .^[19,39] Par la suite Depardieu et Nollet ont développé ce procédé pour réaliser des capsules multiples, c'est à dire des capsules obtenues à partir d'émulsion multiple de Pickering de type huile-dans-eau-dans-huile^[149] ou eau-dans-huile-dans-eau.^[150] Les capsules comportent alors de multiples compartiments, répondant ainsi à un potentiel plus élevé pour la libération multitâche, tandis que la séparation des substances hydrophiles et lipophiles empêche leur interaction avant leur libération.

VI. Les objectifs de ce travail

La microencapsulation est une technologie touchant de nombreux secteurs comme les domaines alimentaire, le textile, les produits phytosanitaires, la pharmacie, les cosmétiques. Pour chacun d'entre eux, le confinement mais également la libération sont requis.^[86] Les espèces encapsulées sont très variées et dépendent de l'application : médicaments, parfums, arômes, colorants, pesticides... La forme et la morphologie des capsules sont de plus en plus variées, donnant des objets toujours plus complexes. En effet, aujourd'hui, on trouve des objets de tous types, du mononucléaire (cœur-écorce) aux polynucléaires (plusieurs cœurs sont entourés par une seule enveloppe), sans oublier les matrices (les espèces sont intégrés dans une phase continue), générant un grand nombre de nouvelles capsules.^[119,138,151-158] Dans tous les cas, la libération associée est soit lente et progressive, gouvernée par la diffusion de Fick, soit induite par l'application d'un stimulus extérieur. Par ailleurs, de nombreuses études ont été menées

pour *i)* synthétiser des particules dont les propriétés physico-chimiques peuvent être modulées et pour *ii)* utiliser ces particules pour stabiliser les émulsions et les rendre sensibles à un stimulus externe. Pour une valeur seuil de la variable intensive utilisée comme stimulus (tel que la température, la contrainte mécanique ou le champ magnétique), les propriétés des particules changent et en conséquence leur aptitude à stabiliser les émulsions également.

Les émulsions sont couramment impliquées dans la synthèse de matériaux. Il a été constaté, lors de ce chapitre, que les gouttes dispersées peuvent être utilisées à la fois comme microréacteurs confinés mais également comme base pour l'obtention de matériaux originaux. L'utilisation des émulsions de Pickering, qui en exploitant le phénomène de coalescence limitée donne des objets stables et monodisperses, représente un avantage certain. C'est dans ce contexte que s'inscrit la suite de ce mémoire. Lors de précédents travaux, menés par Mathieu Destribats, une méthode de synthèse de capsules de cire, entourées par une enveloppe de silice, a été proposée. Les capsules ainsi obtenues ont la possibilité de s'ouvrir et de libérer leur contenu par un traitement thermique macroscopique. Le processus a, par la suite, évolué pour former des capsules doubles. Cependant, les mécanismes mis en jeu ne sont compris que de façon qualitative.

L'objectif de cette thèse est donc de mener une étude plus systématique et fondamentale sur la synthèse de capsules cœur-écorce de silice à partir d'émulsions. En utilisant la chimie intégrative, c'est-à-dire en combinant à la fois la science des émulsions et la chimie douce, des capsules à morphologie contrôlée sont conçues. Une fois tous les paramètres de synthèse identifiés et compris, les limites du système seront évaluées, afin d'élaborer toute une gamme de nouveaux matériaux stimulables multi-échelles. Ainsi les épaisseurs des coques peuvent être modifiées et les conséquences sur la résistance mécanique des capsules seront déterminées. De même en utilisant le phénomène de coalescence limitée, les tailles des capsules peuvent être contrôlées. Au cours de cette étude, l'huile d'abord liquide sera remplacée par une huile solide et la méthode de libération évoluera. L'ensemble constituera donc une nouvelle famille de capsules à libération induite. A cause de la généralité des concepts, les capsules ainsi conçues seront transposables à plusieurs domaines d'application.

Références du Chapitre I

- [1] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J.W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, **1931**.
- [2] E. D. Shchukin, A. V. Pertsov, E. A. Amelina, A. S. Zelenev, *Colloid and Surface Chemistry*, **2001**.
- [3] S. Andrieu, P. Muller, *Les Surfaces Solides: Concepts et Méthodes*, **2005**.
- [4] M. Zulauf, U. Fürstenberger, M. Grabo, P. Jäggi, M. Regenass, J. P. Rosenbusch, in *Methods Enzymol.*, Academic Press, **1989**, pp. 528–538.
- [5] P. L. Du Noüy, *Science (80-)*. **1925**, 61, 117.
- [6] P. L. du Noüy, *J. Gen. Physiol.* **1919**, 1, 521.
- [7] G. T. Barnes, I. R. Gentle, *Interfacial Science: An Introduction*, Oxford University Press, New York, **2011**.
- [8] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**.
- [9] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2010**.
- [10] A. C. Mitropoulos, *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* **2008**, 1, 1.
- [11] J. Bibette, F. Leal Calderon, P. Poulin, *Reports Prog. Phys.* **1999**, 62, 969.
- [12] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, **1985**.
- [13] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley, N.Y., **1976**.
- [14] W. Helfrich, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. C J. Biosci.* **1973**, 28, 693.
- [15] B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, 18, 1270.
- [16] M. Destribats, S. Gineste, E. Laurichesse, H. Tanner, F. Leal-Calderon, V. Héroguez, V. Schmitt, *Langmuir* **2014**, 30, 9313.
- [17] R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 100–102, 503.
- [18] S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge, *Colloids and Surfaces* **1989**, 38, 325.
- [19] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.
- [20] K. Larson-Smith, A. Jackson, D. C. Pozzo, *Langmuir* **2012**, 28, 2493.
- [21] K. Du, E. Glogowski, T. Emrick, T. P. Russell, A. D. Dinsmore, *Langmuir* **2010**, 26, 12518.
- [22] K. Golemanov, S. Tcholakova, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Langmuir* **2006**, 22, 4968.
- [23] S. Levine, B. D. Bowen, *Colloids and Surfaces* **1991**, 59, 377.
- [24] S. Levine, B. D. Bowen, *Colloids and Surfaces* **1992**, 65, 273.
- [25] S. Levine, B. D. Bowen, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1993**, 70, 33.
- [26] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, V. Paunov, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, 146, 95.
- [27] J. S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford Science Publications, Oxford, **1984**.
- [28] A. Marmur, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, 136, 81.
- [29] J. Mingins, A. Scheludko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*

- 1979**, 75, 1.
- [30] R. Aveyard, B. D. Beake, J. H. Clint, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1996**, 92, 4271.
 - [31] A. E. González, F. Martínez-López, A. Moncho-Jordá, R. Hidalgo-Álvarez, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 246, 227.
 - [32] A. Moncho-Jordá, F. Martínez-López, R. Hidalgo-Álvarez, *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **2000**, 282, 50.
 - [33] B. P. Binks, J. H. Clint, A. K. F. Dyab, P. D. I. Fletcher, M. Kirkland, C. P. Whitby, *Langmuir* **2003**, 19, 8888.
 - [34] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E* **2003**, 11, 273.
 - [35] J. Thomas R. Forbus, *Oil-in-Oil Emulsion Lubricants for Enhanced Lubrication*, **2005**.
 - [36] M. Klapper, S. Nenov, R. Haschick, K. Müller, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1190.
 - [37] G. Balakrishnan, T. Nicolai, L. Benyahia, D. Durand, *Langmuir* **2012**, 28, 5921.
 - [38] B. T. Nguyen, T. Nicolai, L. Benyahia, *Langmuir* **2013**, 29, 10658.
 - [39] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001.
 - [40] W. Ramsden, *Proc. R. Soc.* **1903**, 72, 156.
 - [41] P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 2780.
 - [42] J. H. Schulman, J. Leja, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 598.
 - [43] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2959.
 - [44] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, 16, 2539.
 - [45] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, 16, 8622.
 - [46] B. P. Binks, L. S.O., *Langmuir* **2000**, 16, 3748.
 - [47] N. P. Ashby, B. P. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5640.
 - [48] B. P. Binks, D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, 17, 4708.
 - [49] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, New York, **1989**.
 - [50] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, 4, 1058.
 - [51] A. J. Hurd, *J. Phys. A. Math. Gen.* **1985**, 18, L1055.
 - [52] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 569.
 - [53] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383.
 - [54] K. D. Danov, B. Pouligny, P. A. Kralchevsky, *Langmuir* **2001**, 17, 6599.
 - [55] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 85, 145.
 - [56] D. Stamou, C. Duschl, D. Johannsmann, *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2000**, 62, 5263.
 - [57] B. V Derjaguin, L. Landau, *Acta Phys. Chim. URSS* **1941**, 14, 633.
 - [58] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Publishing Company, INC, Amsterdam, **1948**.
 - [59] P. Taylor, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 75, 107.
 - [60] A. Vrij, *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, 42, 23.

- [61] V. Schmitt, S. Arditty, F. Leal Calderon, in *Interface Sci. Technol.* (Ed.: D.N. Petsev), **2004**, pp. 607–640.
- [62] A. J. de Vries, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belgique* **1958**, 77, 383.
- [63] A. Kabalnov, H. Wennerström, *Langmuir* **1996**, 12, 276.
- [64] V. Schmitt, C. Cattelet, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2004**, 20, 46.
- [65] R. M. Wiley, *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 427.
- [66] T. H. Whitesides, D. S. Ross, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 169, 48.
- [67] S. Arditty, Fabrication, Stabilité et Propriétés Rhéologiques Des Émulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales, Thesis, University Bordeaux I, **2004**.
- [68] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 659.
- [69] M. Destribats, V. Lapeyre, M. Wolfs, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Ravaine, V. Schmitt, *Soft Matter* **2011**, 7, 7689.
- [70] M. Destribats, Emulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales Stimulables : Propriétés Fondamentales et Matériaux, Thesis, Université Bordeaux 1, **2010**.
- [71] S. Arditty, J. Y. Chane-Ching, D. Monin, S. Ravaine, S. Reculosa, V. Schmitt, *Emulsion Comprenant Des Particules de Silice Amphiphile et Son Procédé de Préparation*, **2005**, WO2004094310A2.
- [72] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2005**, 21, 4316.
- [73] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J.-F. Dechezelles, J. Giermanska, V. Heroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2007**, 9, 6455.
- [74] M. A. J. S. van Boekel, P. Walstra, *Colloids and Surfaces* **1981**, 3, 109.
- [75] J. Giermanska, F. Thivilliers, R. Backov, V. Schmitt, N. Drelon, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2007**, 23, 4792.
- [76] F. Thivilliers, N. Drelon, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Europhys. Lett.* **2006**, 76, 332.
- [77] F. Thivilliers, Gels D'émulsions À Base D'huiles Cristallisables: Mécanismes de Formation et Propriétés Rhéologiques, **2007**.
- [78] E. Davies, E. Dickinson, R. Bee, *Food Hydrocoll.* **2000**, 14, 145.
- [79] K. I. Segall, H. D. Goff, *Int. Dairy J.* **1999**, 9, 683.
- [80] F. Springinsfeld, Mécanismes de Gélification et Comportement Rhéologique D'émulsions D'alcanes Partiellement Cristallisables, Université Pierre et Marie Curie, **2009**.
- [81] V. Schmitt, J. Kahn, S. Reculosa, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, S. Arditty, *Crystallisable Oil Compositions Stabilised by Solid Colloidal Particles*, **2005**, WO2005082507 A1.
- [82] C. A. Finch, R. Bodmeier, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 413–454.
- [83] C. J. Schmidt, I. R. Tebbett, M. W. Couch, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2000**, 61, 214.
- [84] S. Benita, *Microencapsulation, Methods and Industrial Applications*, Taylor And Francis, **2006**.

-
- [85] R. Arshady, *J. Microencapsul.* **1989**, 6, 1.
 - [86] H. N. Yow, A. F. Routh, *Soft Matter* **2006**, 2, 940.
 - [87] Y. Frère, L. Danicher, in *Microencapsul. Des Sci. Aux Technol.*, Tec & Doc, **2007**, pp. 9–22.
 - [88] Y. Frère, L. Danicher, P. Gramain, *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 193.
 - [89] J. Berg, D. Sundberg, B. Kronberg, *J. Microencapsul.* **1989**, 6, 327.
 - [90] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, 17, 908.
 - [91] R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 905.
 - [92] S. Leclercq, C. Milo, G. A. Reineccius, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, 57, 1426.
 - [93] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, 210–211, 831.
 - [94] G. Decher, *Science (80-.)*. **1997**, 277, 1232.
 - [95] E. Kharlampieva, V. Koziovskaia, S. A. Sukhishvili, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3053.
 - [96] Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules* **1993**, 26, 5396.
 - [97] C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, 43, 3762.
 - [98] S. Freitas, H. P. Merkle, B. Gander, *J. Control. Release* **2005**, 102, 313.
 - [99] R. Arshady, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 915.
 - [100] A. Loxley, B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208, 49.
 - [101] M. Andersson Trojer, Y. Li, C. Abrahamsson, A. Mohamed, J. Eastoe, K. Holmberg, M. Nydén, *Soft Matter* **2013**, 9, 1468.
 - [102] J.-P. Benoît, J. Richard, M.-C. Venier-Julienne, *Tech. l'ingénieur Principes Formul.* **2013**, base docum.
 - [103] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **1990**.
 - [104] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, New York, **1979**.
 - [105] J. Livage, *Actual. Chim.* **1997**, 4.
 - [106] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
 - [107] J.-P. Jolivet, *De La Solution À L'oxyde*, Paris, **1994**.
 - [108] J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, 16, 129.
 - [109] P. W. Geffcken, **1942**.
 - [110] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.
 - [111] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non. Cryst. Solids* **1984**, 63, 1.
 - [112] M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez, J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 1, 233.
 - [113] B. E. Yoldas, *J. Non. Cryst. Solids* **1980**, 38–39, 81.
 - [114] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 1119.
 - [115] M. Kolb, R. Botet, R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 1123.
 - [116] M. Kolb, R. Jullien, *J. Phys. Lettres* **1984**, 45, 977.
 - [117] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
 - [118] P. F. Noble, O. J. Cayre, R. G. Alargova, O. D. Velev, V. N. Paunov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8092.
-

- [119] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaidis, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science (80-.)*. **2002**, 298, 1006.
- [120] M. F. Hsu, M. G. Nikolaidis, A. D. Dinsmore, A. R. Bausch, V. D. Gordon, X. Chen, J. W. Hutchinson, D. A. Weitz, M. Marquez, *Langmuir* **2005**, 21, 2963.
- [121] L. Leoni, T. A. Desai, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **2001**, 48, 1335.
- [122] B. P. Binks, R. Murakami, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 865.
- [123] R. Murakami, H. Moriyama, M. Yamamoto, B. P. Binks, A. Rocher, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 767.
- [124] D. Dupin, S. P. Armes, S. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5386.
- [125] P. Aussillous, D. Quéré, *Nature* **2001**, 411, 924.
- [126] E. Bormashenko, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, 16, 266.
- [127] G. McHale, M. I. Newton, *Soft Matter* **2011**, 7, 5473.
- [128] S. Fujii, D. P. Randall, S. P. Armes, *Langmuir* **2004**, 20, 11329.
- [129] B. P. Binks, J. A. Rodrigues, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44, 441.
- [130] D. Dupin, J. R. Howse, S. P. Armes, D. P. Randall, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 545.
- [131] E. S. Read, S. Fujii, J. I. Amalvy, D. P. Randall, S. P. Armes, *Langmuir* **2005**, 21, 1662.
- [132] S. Fujii, S. P. Armes, B. P. Binks, R. Murakami, *Langmuir* **2006**, 22, 6818.
- [133] S. Fujii, E. S. Read, B. P. Binks, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1014.
- [134] B. Brugger, B. A. Rosen, W. Richtering, *Langmuir* **2008**, 24, 12202.
- [135] B. Brugger, W. Richtering, *Langmuir* **2008**, 24, 7769.
- [136] T. Ngai, S. H. Behrens, H. Auweter, *Chem. Commun.* **2005**, 331.
- [137] S. Tsuji, H. Kawaguchi, *Langmuir* **2008**, 24, 3300.
- [138] S. Melle, M. Lask, G. G. Fuller, *Langmuir* **2005**, 21, 2158.
- [139] B. Brugger, W. Richtering, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2973.
- [140] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2161.
- [141] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.* **2015**, 2, DOI 10.1063/1.4935688.
- [142] C. S. Brazel, *Pharm. Res.* **2009**, 26, 644.
- [143] M. Bonini, D. Berti, P. Baglioni, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2013**, 18, 459.
- [144] T. Fontecave, M. Bourbousson, C. Chaneac, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. A. Fortin, C. Sanchez, C. Boissiere, *New J. Chem.* **2016**, 40, 4436.
- [145] R. Backov, *Soft Matter* **2006**, 2, 452.
- [146] E. Prouzet, Z. Khani, M. Bertrand, M. Tokumoto, V. Guyot-Ferreol, J. F. Tranchant, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96, 369.
- [147] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 682.
- [148] M. Depardieu, M. Nollet, V. Schmitt, R. Backov, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, 19, 216.
- [149] M. Depardieu, M. Nollet, M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 185.

- [150] M. Nollet, M. Depardieu, M. Destribats, R. Backov, V. Schmitt, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 62.
- [151] A. Angelova, B. Angelov, S. Lesieur, R. Mutaftchieva, M. Ollivon, C. Bourgaux, R. Willumeit, P. Couvreur, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2008**, 18, 41.
- [152] S. Daoud-Mahammed, C. Ringard-Lefebvre, N. Razzouq, V. Rosilio, B. Gillet, P. Couvreur, C. Amiel, R. Gref, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 307, 83.
- [153] W.-H. Chen, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6538.
- [154] O. Diat, D. Roux, F. Nallet, *Phys. Rev. E* **1995**, 51, 3296.
- [155] N. Garti, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, 123–124, 233.
- [156] G. Fornasieri, S. Badaire, R. Backov, O. Mondain-Monval, C. Zakri, P. Paulin, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1094.
- [157] H. Gao, W. Yang, K. Min, L. Zha, C. Wang, S. Fu, *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46, 1087.
- [158] K. Kawaguchi, in *Microspheres, Microcapsules and Liposomes* (Ed.: R. Arshady), Citus Books, Londres, **1999**, pp. 125–163.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Table des matières du Chapitre II

I. Techniques d'émulsification	79
I.1. Régime turbulent (émulsification avec un Ultra-Turrax).....	80
I.2. Régime laminaire (émulsification avec un Couette).....	81
I.3. Préparation d'une émulsion huile-dans-eau monodisperse sous haute pression	84
II. Observation et caractérisation des émulsions et capsules	85
II.1. Microscopie optique	86
II.2. Détermination de la distribution des tailles	87
II.2.1. Diffusion statique de la lumière : granulométrie laser	87
II.2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	89
II.3. Microscopies électroniques	92
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	92
II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	93
II.4. Pycnométrie à hélium	94
II.5. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	96
II.6. Analyse calorimétrique différentielle (ACD).....	98
III. Techniques de libération provoquée	100
III.1. Compression « osmotique »	100
III.1.1. Pression osmotique dans une émulsion concentrée	101
III.1.2. Principe de la mesure de pression osmotique par centrifugation	102
III.2. Hyperthermie magnétique	105
III.2.1. Propriétés magnétiques.....	105
III.2.2. Mécanisme de l'hyperthermie.....	107
III.2.3. Dispositif expérimental	110
Références du Chapitre II	112

Ce deuxième chapitre porte sur la description des techniques expérimentales, utilisées au cours de ce travail de thèse, de l'élaboration des émulsions à la caractérisation des matériaux finaux. Tout d'abord, les techniques pour fabriquer et caractériser les émulsions, ou encore les capsules et leurs coques, seront abordées. Puis, de manière plus spécifique, les techniques utilisées pour induire la libération de l'huile contenue par les capsules seront développées.

I. Techniques d'émulsification

Le procédé d'émulsification est une technique utilisée pour obtenir des émulsions. Ce mélange macroscopique est le résultat de la dispersion d'une phase dans une autre sous forme de gouttelettes, *via* la création d'interfaces. Une fois les gouttes obtenues, elles sont fragmentées en plusieurs autres gouttes plus petites. Pour cela, il existe de nombreuses techniques d'émulsification, regroupées en fonction du régime d'écoulement imposé lors de la fragmentation.^[1] Leurs différences permettent d'adapter les protocoles aux différents systèmes utilisés, afin de varier la taille des gouttes, pour un système donné et de contrôler la monodispersité en taille des émulsions ainsi obtenues. Ces régimes se différencient par le nombre de Reynolds Re qui caractérise l'importance relative du transport de quantité de mouvement par convection et par diffusion visqueuse. Ce nombre de Reynolds est défini comme un rapport sans dimension selon :

$$Re = \frac{\text{flux convectif de quantité de mouvement}}{\text{flux diffusif de quantité de mouvement}} = \frac{\rho U^2}{\eta U/L} = \frac{UL}{\nu} \quad (2.1)$$

où ρ est la masse volumique du fluide d'une viscosité dynamique η non nulle, U la vitesse locale de l'écoulement, L une dimension caractéristique de l'écoulement et ν est égale à η/ρ . Ainsi, les écoulements, caractérisés par de faible nombre de Reynolds ($Re < 1$), sont dominés par les forces visqueuses et le transport par diffusion. Il en résulte un équilibre entre les forces de frottement visqueux et les gradients de pression imposés extérieurement ; ces écoulements stables et bien définis sont qualifiés de laminaires. Inversement, pour des nombres de Reynolds élevés ($Re > 1000$), les écoulements associés sont dominés par des mouvements de convection qui les rendent instables et très complexes ; ce sont les écoulements turbulents. Les techniques utilisées couramment durant cette thèse sont l'Ultra-Turrax, une cellule de Couette et enfin un homogénéiseur à haute pression. Toutes ont permis d'obtenir des émulsions directes huile-dans-eau.

I.1. Régime turbulent (émulsification avec un Ultra-Turrax)

La fragmentation des gouttes d'une émulsion est produite à l'aide d'un Ultra-Turrax® T25 (JANKE & KUNKEL, IKA Labortechnik). Cet appareil est composé d'un axe de diamètre 7,5 mm, lui même constitué d'un rotor et d'un stator, entraîné par un moteur. Ce dernier permet le mouvement du rotor à différentes vitesses, de 8000 à 24000 rotations par minute, ce qui correspond à des taux de cisaillement de l'ordre de 18.10^3 à 54.10^3 s^{-1} . En effet, pour cette géométrie, le cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ est défini par :

$$\dot{\gamma} \cong \frac{2\pi\omega R_r}{60e} = \frac{2\pi\omega R_r}{60(R_r - R_s)} \quad (2.2)$$

où ω est la vitesse de rotation en tour par minute, $R_r = 7,5 \text{ mm}$ et $R_s = 10 \text{ mm}$ respectivement les rayons du rotor et du stator (deux cylindres concentriques) séparés par un entrefer e de 0,35 mm. Ces dimensions sont caractéristiques du modèle S25 N-10G utilisé durant ces travaux de thèse (Figure II-1.a). L'extrémité de l'axe est dentelée par des formes carrées, permettant la circulation du fluide.

De par la haute vitesse du rotor, l'émulsion est aspirée automatiquement dans la tête de dispersion, dans le sens axial, puis comprimée, dans le sens radial, à travers les fentes du système rotor/stator. Le gradient de vitesse régnant dans l'entrefer étant élevé, un écoulement turbulent est créé et fragmente les gouttes (Figure II-1.b). Lors de ces écoulements turbulents, des gouttes sont projetées les unes contre les autres. Puisque les collisions sont très énergétiques, elles provoquent des phénomènes de recombinaison par coalescence. Cependant, au bout de quelques minutes, un régime stationnaire s'établit. La distribution de taille est alors le résultat d'un couplage complexe entre la fragmentation et la recombinaison.

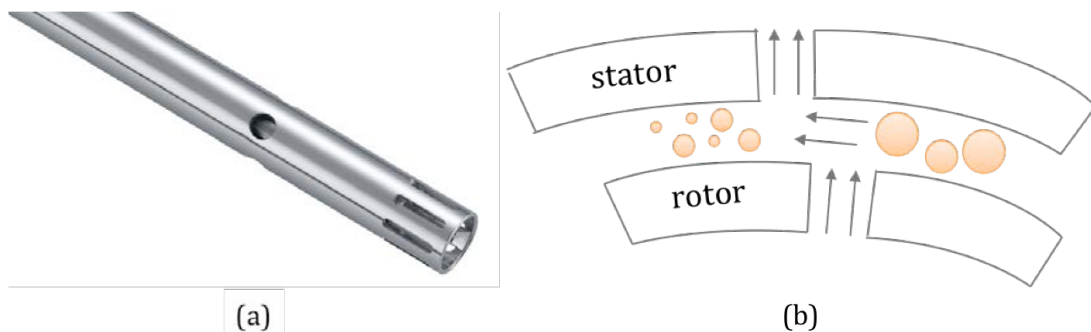


Figure II-1. a) Axe de l'Ultra-Turrax T25 modèle S25 N-10G b) Représentation schématique du principe de dispersion des gouttes.

I.2. Régime laminaire (émulsification avec un Couette)

Une émulsion peut également être formulée en régime laminaire, le déplacement se fait par couches qui ne se mélangent pas, à condition que la phase continue soit suffisamment visqueuse. Taylor a étudié la déformation et la rupture d'une goutte isolée dans une matrice soumise à un écoulement de cisaillement simple en régime quasi-statique.^[2] Plusieurs auteurs comme Cox, Grace, Rumscheidt et Mason ont ensuite généralisés et approfondis ces travaux.^[3-5] Le principe de ce régime repose sur la déformabilité d'une goutte, de rayon R et de viscosité η_d , gouvernée par la pression de Laplace P_L :

$$P_L = \frac{2\gamma_{int}}{R} \quad (2.3)$$

où γ_{int} est la tension interfaciale entre les deux liquides. P_L la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte. Plus la pression de Laplace est élevée, moins la goutte sera déformable. De plus, sous l'effet d'une déformation quasi-statique, la goutte est également soumise à une contrainte visqueuse τ définie par :

$$\tau = \eta_c \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

où η_c est la viscosité du fluide qui constitue la phase continue et $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse appliqué. Il y a donc compétition entre le cisaillement, qui tend à déformer la goutte, et la pression de Laplace, qui tend à préserver sa forme sphérique. Le nombre capillaire, C_a , permet de quantifier les contributions relatives de ces deux termes :

$$C_a = \frac{2\tau}{P_L} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\gamma_{int}} \quad (2.5)$$

En utilisant différents systèmes dans un écoulement de type cisaillement pur en régime quasi-statique, Taylor a montré que la fragmentation d'une goutte isolée a lieu lorsque $C_a \geq C_a^{critique}$. Suite à ces travaux pionniers, il a été démontré, théoriquement et expérimentalement,^[2,4,6] qu'en régime d'écoulement laminaire quasi-statique, la valeur de $C_a^{critique}$ dépend à la fois du ratio η_d/η_c , où η_d est la viscosité du fluide dispersé et η_c la viscosité du fluide continue, et du type d'écoulement mis en œuvre (élongationnel, cisaillement pur ou combinaison des deux). En s'appuyant sur la relation (2.5) le plus faible rayon accessible peut être évalué :

$$R \geq C_a^{critique} \frac{\gamma_{int}}{\eta_c \dot{\gamma}} \quad (2.6)$$

En revanche, dans les conditions où $C_a < C_a^{critique}$, la goutte se déforme progressivement jusqu'à atteindre une forme ellipsoïdale d'équilibre. Le grand axe de la goutte atteint alors un angle θ avec la direction de l'écoulement. Cette déformation est décrite par le paramètre D , défini par :

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (2.7)$$

où L et B désignent respectivement les grand et petit axes de l'ellipsoïde (Figure II-2).

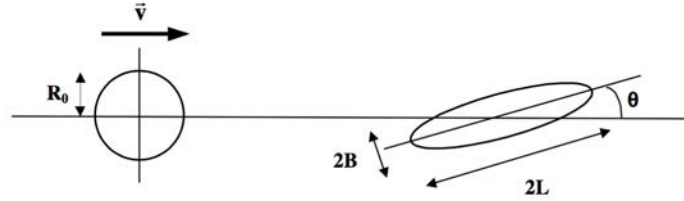


Figure II-2. Paramètres géométriques caractérisant la forme et l'orientation d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple.

Dans un écoulement de cisaillement quasi-statique, la rupture d'une goutte est donc fortement conditionnée par le rapport des viscosités $p = \eta_d/\eta_c$. En effet Grace a généralisé les résultats de Taylor pour différents systèmes et différents types d'écoulements. Dans le cas d'un cisaillement pur, pour $p > 1$, $C_a^{critique}$ tend vers l'infini ; la goutte ne casse pas mais atteint une forme d'équilibre sous écoulement quelle que soit la valeur de C_a (Figure II-3). En régime d'élongation cette barrière à la fragmentation n'existe plus et la fragmentation a lieu pour des valeurs de $C_a^{critique}$ plus faible montrant la meilleure efficacité de l'élongation que du cisaillement vis-à-vis de la rupture.

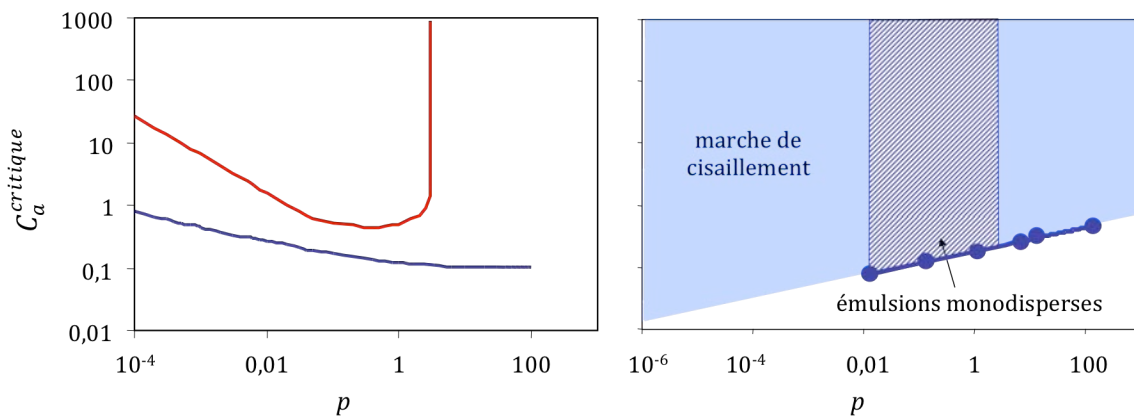


Figure II-3. $C_a^{critique}$ en fonction de p lorsque qu'un écoulement de type cisaillement pur (en rouge) ou élongation pure (en bleu) est appliqué de façon quasi statique. b) Diagramme de comportement à la rupture dans le cas où le cisaillement pur est appliqué brutalement. La zone colorée en bleu correspond à la rupture des gouttes tandis que la zone hachurée correspond à l'obtention d'émulsions considérées comme monodisperses c'est-à-dire pour lesquelles la largeur de distribution de la taille des gouttes est étroite ($P \leq 20\%$). Adaptée de [4,7]

Lors de sa thèse, Mabille^[8] a recherché les conditions de fragmentation d'émulsions diluées, donc de gouttes quasiment isolées, soumises à des cisaillements appliqués, non plus de façon quasi-statique mais brutalement. Elle a donc appliqué des marches de cisaillement et a montré que, comme précédemment, la rupture des gouttes a également lieu lorsque $C_a \geq C_a^{critique}$ avec une faible dépendance de $C_a^{critique}$ selon le ratio η_d/η_c .^[9] En revanche ce rapport joue un rôle crucial sur la taille des gouttes obtenues et sur les mécanismes de fragmentation. Il s'est avéré qu'il était possible d'obtenir des gouttes monodisperses si $0,01 \leq p \leq 2$. Dans ce domaine, il existe une instabilité de Rayleigh sous écoulement avec une longueur d'onde fixée et indépendante de la taille des gouttes initiales (Figure II-4). Les gouttes s'allongent progressivement en longs cylindres jusqu'à la fragmentation en gouttes et ce, avec une cinétique rapide (de l'ordre de la seconde). Cette instabilité tend à minimiser l'énergie de surface d'une goutte déformée et allongée en un long cylindre. De plus, elle résulte du fait que la surface totale des gouttes issues de la fragmentation est inférieure à celle du cylindre étiré.^[10] Par conséquent, dans ce régime, une émulsion initialement polydisperse se fragmente et se transforme en une émulsion monodisperse puisque les gouttes initialement de tailles très différentes subissent toutes la même instabilité.^[9]

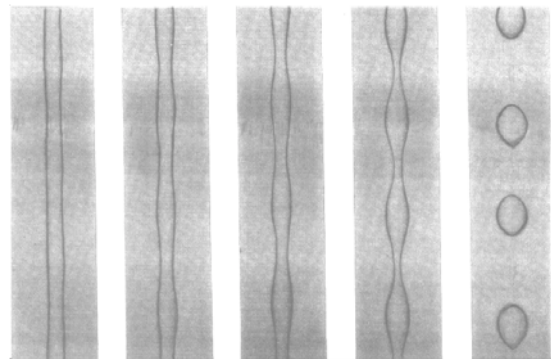


Figure II-4. Instabilité de Rayleigh à l'origine de la fragmentation d'une goutte isolée.

Mabille et al^[9] ont également montré que ce mécanisme de rupture était opérationnel dans les émulsions concentrées et qu'il est extrêmement efficace puisque des gouttes d'environ 100 μm d'une émulsion composée à 75 %m de phase dispersée se cassent en moyenne en 6000 gouttelettes de 5,5 μm en moins d'une seconde. Ceci permet de comprendre les travaux antérieurs de Bibette qui avaient démontré qu'une émulsion monodisperse pouvait être obtenue par un cisaillement appliqué brutalement à une émulsion polydisperse.^[11,12] Mabille *et al.* ont ensuite établi les conditions pour fragmenter et obtenir ce type d'émulsions, lorsqu'une contrainte est appliquée puis retirée soudainement en condition non quasi statique.^[8,9] Au laboratoire,

l'émulsificateur de type Couette (actuellement commercialisé par la société Ademtech) applique un cisaillement pur, en régime non quasi-statique, permettant ainsi de préparer des émulsions quasi monodisperses (Figure II-5). Ces émulsions peuvent être directes^[9], inverses^[13] ou multiples^[14]. Au préalable, une préparation grossière d'une émulsion polydisperse est effectuée par agitation manuelle afin d'obtenir un mélange macroscopiquement homogène. Ensuite, ce mélange est introduit dans la chambre d'injection et poussé jusqu'à l'entrefer de 100 μm formé par les deux cylindres coaxiaux. Le cylindre externe est fixe, il s'agit du stator, alors que le cylindre interne, le rotor, est entraîné par un moteur à vitesse angulaire ω contrôlée. Ce système permet d'appliquer un cisaillement spatialement homogène allant de 0 à 14000 s^{-1} . L'émulsion est ensuite récupérée dans la partie supérieure de l'émulsificateur grâce à un collecteur.

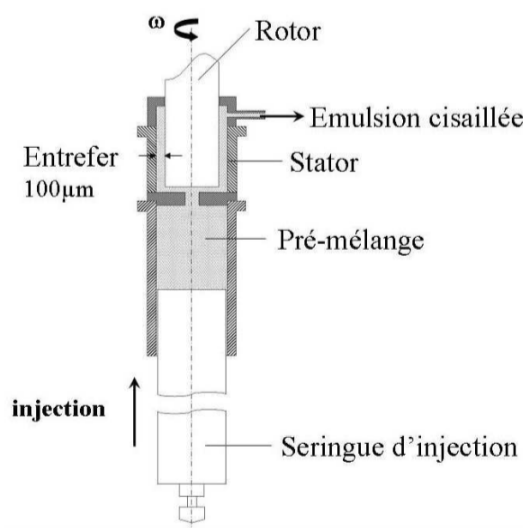


Figure II-5. Représentation schématique d'un émulsificateur de type Couette (Adapté de la thèse de C. Mabille^[8]).

I.3. Préparation d'une émulsion huile-dans-eau monodisperse sous haute pression

Au cours de cette étude, un autre type d'émulsificateur a également été utilisé, un microfluidiseur M-110S (commercialisé par la société Microfluidics). Sa particularité est de présenter les deux types de régimes (turbulent et laminaire). Cet émulsificateur est doté d'une pompe qui génère une haute pression. À l'intérieur d'un moteur à air comprimé, la pression d'air pousse un grand piston qui, à son tour, pousse un second plus petit piston dans la pompe amplificatrice. C'est par ce transfert, vers une zone réduite, que la pression sur la surface du grand piston est fortement intensifiée.

Le moteur à air et la pompe sont séparés par un isolateur. Par conséquent, le produit ne peut pas être contaminé par l'alimentation en air, et inversement. Ensuite, la pression est appliquée sur le flux de l'émulsion. Pour chaque psi de pression d'air appliqué, 230 psi de pression sont appliqués sur le liquide soit 6895 Pa. L'émulsion pénètre alors dans une cellule d'interaction (Figure II-6), composée de microcanaux qui accélèrent la vitesse du fluide. La fragmentation a lieu lors de trois étapes permettant de diminuer la taille des gouttes :

- *cisaillement* : les gouttes des émulsions sont déformées suite au choc contre les parois du canal à grande vitesse, cette étape est donc conduite par un régime laminaire ;
- *impact* : la vitesse élevée du fluide entraîne des collisions en son centre, soumettant à présent le fluide à un régime turbulent ;
- *cavitation* : des cavités de vapeur se forment et s'effondrent grâce au courant de l'émulsion permettant ainsi de diminuer la pression appliquée sur les gouttes.

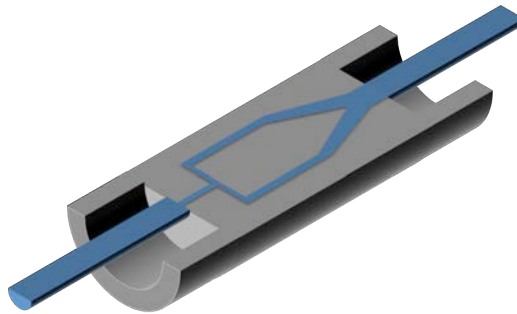


Figure II-6. Représentation schématique de la cellule jet contre jet d'un microfluidiseur haute pression, où les cisaillements (laminaire et turbulent) se produisent ainsi que la cavitation, dans le but de diminuer considérablement la taille des gouttes d'émulsion.

Le circuit peut être fermé pour multiplier le nombre de passages. Les gouttes formées sont monodisperses et de l'ordre de la dizaine à plusieurs centaines de nanomètres. Cette technique permet une très grande reproductibilité des émulsions et de leur distribution de taille. L'émulsion formée est récupérée en ouvrant le circuit.

II. Observation et caractérisation des émulsions et capsules

Afin de connaître et de comprendre le système étudié, il est essentiel de caractériser les matériaux obtenus. Par diverses techniques employées, les particules mises en jeu, les émulsions formulées et les matériaux finaux ont pu être observés. Dans cette partie, les techniques utilisées couramment seront développées.

II.1. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation directe, très performante pour caractériser les systèmes colloïdaux. Les informations obtenues, qualitatives et quantitatives, sont essentielles à la compréhension générale des systèmes. Dans le cas des émulsions, ce type de microscopie permet d'évaluer le diamètre des gouttes, d'observer leurs formes, de déterminer l'état d'agrégation et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence (elle peut être partielle lorsqu'une huile cristallisable constitue la phase dispersée – voir Chap.I. Sect.II.3.4.). La plupart des observations ont été faites à l'aide d'un microscope optique inversé Axiovert 100 (Zeiss) relié à une caméra numérique permettant la capture d'image en utilisant le logiciel Scion Image. La résolution d'un microscope optique désigne sa capacité à séparer des détails voisins. Un microscope est donc limité par la diffraction de la lumière et non par le capteur utilisé ou encore par les imperfections des lentilles. La limite de résolution d d'un microscope est donc la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués. La théorie d'Abbe^[15] définit cette limite par la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (2.8)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, n l'indice de réfraction et α le demi-angle du cône de lumière maximum accessible. La résolution du microscope utilisé est de 200 nm.

La microscopie optique est également utilisée pour déterminer la distribution de tailles de certaines capsules et émulsions pour une comparaison avec les résultats obtenus par granulométrie laser. Le crémage des émulsions peut fausser les expériences sur ce dernier. Le diamètre D_i d'une centaine d'objets est mesuré afin d'établir le diamètre moyen en surface, $D[3,2]$, défini par :

$$D[3,2] = \frac{\sum_i D_i^3}{\sum_i D_i^2} \quad (2.9)$$

Dans la suite de ce manuscrit, les diamètres de gouttes indiquées correspondront à ce diamètre moyen en surface.

L'indice de polydispersité obtenu par granulométrie est défini selon :

$$P = \frac{1}{D_{50}} \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2} |D_{50} - D_i| \quad (2.10)$$

où N_i est le nombre de gouttes de diamètre D_i et D_{50} est le diamètre médian de la distribution c'est-à-dire le diamètre pour lequel le volume cumulé correspond à la moitié du volume total de phase dispersée, et permet de quantifier la largeur de distribution. Dans la suite du manuscrit l'émulsion sera considérée comme étant monodisperse si $P \leq 20\%$. Ce critère est arbitraire mais ce choix a été fait car des domaines cristallins, caractéristiques de la monodispersité des gouttes, peuvent être observés pour des telles valeurs de P .

II.2. Détermination de la distribution des tailles

En complément des observations en microscopie optique qui permet d'estimer les diamètres de gouttes, différentes techniques peuvent être utilisées pour déterminer les distributions des tailles en fonction du système étudié. Le granulomètre laser, fondé sur la diffusion statique de la lumière, sera utilisé essentiellement pour les objets de taille supérieure au micron tandis que la diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour les objets de diamètre inférieur au micron.

II.2.1. Diffusion statique de la lumière : granulométrie laser

Lorsque l'état d'agrégation des gouttes d'émulsions le permet, la caractérisation des distributions des tailles des émulsions de Pickering est effectuée à l'aide d'un Mastersizer 2000 équipé d'une cuve Hydro SM (Malvern) et doté d'un système de mesure des diamètres par diffusion statique de la lumière. Ce granulomètre laser est composé par :

- une source lumineuse qui alterne pour deux types de lampes, un laser rouge He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) et une diode électro-luminescente bleue ($\lambda = 466 \text{ nm}$). Cette dernière permet d'obtenir une meilleure précision dans le domaine des petites tailles $D_i < 1 \mu\text{m}$;
- la cellule de mesure où la dispersion à étudier est introduite sous agitation ;
- une série de détecteurs disposés en arc de cercle afin de collecter, durant un temps t , les valeurs de l'intensité I à différentes valeurs d'angles de diffusion θ_{Diff} .

Cette technique est sensible au volume des particules. Deux théories mathématiques permettent de modéliser les échantillons en interprétant la lumière diffusée. La première est la théorie de Mie, issue des équations de Maxwell et qui permet d'obtenir le

diamètre équivalent aux sphères qui diffusent la lumière de la même façon que le système considéré. La seconde est la théorie de Fraunhofer, utilisée avant celle de Mie et qui correspond à une simplification de la théorie de Mie. Les particules sont assimilées à des disques plats et complètement opaques à la lumière. Cette simplification donne des résultats fiables pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 10 μm , en revanche elle n'est pas applicable pour des émulsions dont les gouttes ont des diamètres inférieurs à 5 μm . La granulométrie laser repose sur le fait qu'il existe des interactions entre le moment dipolaire d'un élément de matière, soumis à un rayonnement lumineux, et certains rayons incidents (Figure II-7). En effet, les molécules excitées répondent au champ électro-magnétique par une oscillation de leur densité électronique. Cette oscillation est caractéristique du comportement d'un petit dipôle oscillant et rayonnant dans tout l'espace. C'est le phénomène de diffusion du rayonnement.

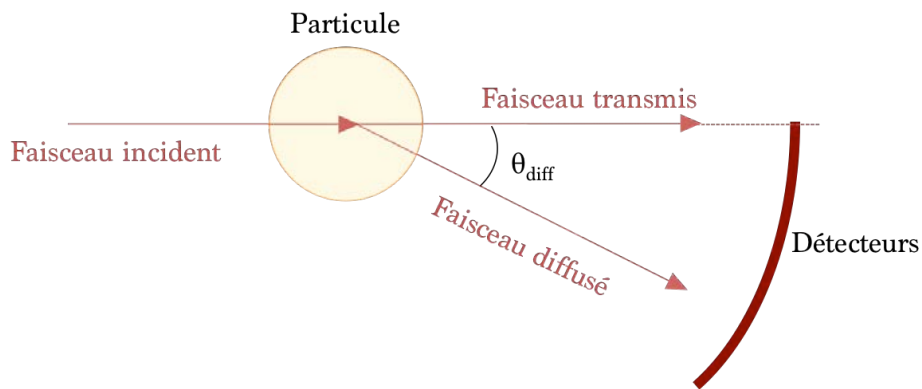


Figure II-7. Représentation schématique du principe d'une expérience de diffusion statique à la lumière.

Dans un système modèle, où les gouttes sont de tailles identiques, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée, $I(\theta_{diff})$, est mesurée en fonction de l'angle de diffusion, θ_{diff} et se décompose en un produit de trois termes :

$$I(\theta_{diff}) = K \cdot P(\theta_{diff}) \cdot S(\theta_{diff}) \quad (2.11)$$

où $P(\theta_{diff})$ est le facteur de forme, qui dépend de la taille et de la forme des objets diffusants et $S(\theta_{diff})$, le facteur de structure qui rend compte des interactions entre les gouttes. K est une constante de proportionnalité indépendant de θ_{diff} et vaut :

$$K \propto \frac{v_p \phi_p}{\lambda^4} \quad (2.12)$$

où v_p est le volume d'une particule et ϕ_p , la fraction volumique des particules dispersées.

Dans le cas d'un échantillon très dilué, il n'y a plus de corrélation spatiale entre les gouttes qui se comportent alors comme des émetteurs incohérents. Dans ces conditions, le facteur de structure devient égal à 1 ($S(\theta_{diff}) \rightarrow 1$). L'équation (2.11) permet alors d'obtenir directement la valeur du facteur de forme des gouttes $P(\theta_{diff})$, à une constante près. A partir du facteur théorique, issu de la théorie exacte de Mie, et de la valeur expérimentale du facteur de forme, le diamètre des gouttes peut alors être déterminé.

La polydispersité des émulsions (les échantillons n'étant pas parfaitement monodisperses) se traduit par un diagramme de diffusion $P_i(\theta_{diff})$. En effet, chaque goutte de diamètres différents (d_i) du mélange diffuse la lumière. L'intensité mesurée du faisceau diffusé correspond à la somme des facteurs de forme pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre d_i . Une déconvolution mathématique de ce signal complexe est réalisée par l'appareil pour obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon.

Cependant, afin que les mesures soient précises, il est nécessaire de connaître certaines propriétés optiques des phases dispersées et continues, plus précisément :

- l'indice de réfraction n_r , mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe et qui caractérise la vitesse de propagation v_p de la lumière dans le milieu ($c = n_r.v_p$ où c est la vitesse de la lumière dans le milieu),
- l'indice d'absorption n_a , déterminé par spectroscopie d'absorption dans le visible à la longueur d'onde d'émission du laser et qui caractérise l'aptitude du milieu à absorber la lumière.

De manière générale, une mesure en granulométrie laser s'effectue après une forte dilution de l'échantillon à analyser, afin de s'assurer qu'il se trouve sous forme dispersée et non agrégée, et sous agitation vigoureuse dans la cellule de mesure. De plus, pour s'assurer que ces deux paramètres (agitation et dilution) ne modifient pas la distribution de taille, les mesures sont répétées trois fois sur un même échantillon et sur plusieurs prélèvements et sont comparées aux observations en microscopie optique (sans agitation et une dilution possible pour une meilleure observation au microscope).

II.2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La technique de la diffusion dynamique de la lumière (ou DLS en anglais pour « Dynamic Light Scattering ») permet de mesurer le diamètre hydrodynamique des particules en suspension dans un solvant dont la viscosité est connue. La mesure est

fondée sur les fluctuations temporelles de l'intensité lumineuse diffusée, ces fluctuations sont dues au mouvement Brownien des particules. Constaté par Brown en 1827, ce mouvement aléatoire des particules en suspension est causé par l'agitation thermique et concerne tout objet de taille submicronique non soumis à la gravité.^[16]

La relation de Stokes-Einstein définit le coefficient de diffusion des objets, D_{iff} comme :

$$D_{iff} = \frac{k_B T}{3\pi\eta_c D_H} \quad (2.13)$$

où $k_B T$ est l'énergie thermique, η_c la viscosité de la phase continue et D_H le diamètre hydrodynamique des objets en suspension. Ce coefficient permet de quantifier le déplacement quadratique moyen des particules $\langle R^2 \rangle$ tel que :

$$\langle R^2 \rangle = D_{iff} t \quad (2.14)$$

Cette technique permet de mesurer la fonction d'autocorrélation $C(\tau)$ de la suspension. Elle permet d'évaluer les corrélations entre l'intensité diffusée par ces particules à un instant pris pour origine t et celle diffusée à un instant voisin $t+\tau$. Cette fonction décroît de manière exponentielle, selon un temps caractéristique τ_c , pour une suspension monodisperse :

$$\tau_c = \frac{1}{D_{iff} q^2} = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.15)$$

où q est le vecteur de diffusion défini par l'expression suivante :

$$q = \frac{4\pi n_r}{\lambda} \sin \frac{\theta_{diff}}{2} \quad (2.16)$$

où n_r est l'indice de réfraction du milieu, λ la longueur d'onde dans le vide du rayonnement incident et θ_{diff} l'angle de diffusion. En déterminant l'argument de l'exponentielle, le coefficient de diffusion D_{iff} est extrait et le diamètre hydrodynamique peut être déduit en s'appuyant sur la relation (2.13).

Concernant les suspensions polydisperses, la mesure reste inchangée mais il est nécessaire de considérer la fonction d'autocorrélation comme une somme d'exponentielles. La méthode des cumulants, correspondant à un développement polynomial du logarithme népérien de $C(\tau)$ en fonction de τ , est utilisée pour calculer la distribution.

Elle est donc additionnée d'un facteur $\mu_2\tau^2$ qui tient compte de la polydispersité. Cette fonction $C(\tau)$ est donc définie par :

$$C(\tau) = A(1 + Be^{-2\Gamma\tau + \mu_2\tau^2}) \quad (2.17)$$

où A est un facteur correspondant à la ligne de base, B le facteur de cohérence et Γ est le taux de décroissance et vaut $1/\tau_c$.

Cette expression peut être linéarisée pour obtenir une fonction puissance $y(\tau)$ avec :

$$y(\tau) = \frac{1}{2} \ln(C(\tau) - A) = \frac{1}{2} \ln(ABe^{-2\Gamma\tau + \mu_2\tau^2}) \cong \frac{1}{2} \ln(AB) - \langle \Gamma \rangle \tau + \frac{\mu_2}{2} \tau^2 \quad (2.18)$$

que l'on peut également écrire sous la forme simplifiée, en associant terme à terme :

$$y(\tau) = a_0 - a_1\tau + a_2\tau^2 \quad (2.19)$$

où le premier cumulant a_1 est utilisé pour calculer le diamètre hydrodynamique moyen Z_D à l'aide de la formule suivante :

$$Z_D = \frac{1}{a_1} \frac{kT}{3\pi\eta} q^2 \quad (2.20)$$

Le terme a_2 est quant à lui relié à l'indice de polydispersité (PDI) par :

$$PDI = \frac{2a_2}{a_1^2} \quad (2.21)$$

En pratique, il est également possible de calculer le PDI à partir de la courbe de distribution. En effet si la courbe obtenue est une gaussienne, le PDI s'écrit :

$$PDI = \left(\frac{\text{ecart type}}{\text{diamètre moyen}} \right)^2 = \left(\frac{\text{largeur du pic à mihauteur}}{2\sqrt{2 \ln(2)} \text{ diamètre moyen}} \right)^2 \quad (2.22)$$

Dans le cadre de cette étude, les résultats obtenus sont issus de cette méthode et correspondent à une moyenne en intensité. Pour effectuer les mesures, il est nécessaire de diluer les suspensions afin d'éviter les interactions entre les particules qui peuvent modifier leur comportement en solution. En effet, en régime plus concentré, les interactions modifient la dynamique des particules et le diamètre mesuré est un diamètre effectif.

Afin de mesurer les tailles de particules colloïdales et de suspensions obtenues à partir d'émulsion, l'appareil CGS-5000 F (ALV GmbH) a été utilisé pour un angle de mesure de 90° à une température constante de 20°C . Le laser est du type hélium-néon (He-Ne), de

longueur d'onde 632,8 nm. Un appareil Vasco Flex (Cordouan), de type photodiode à 658 nm, a été utilisé pour un angle de mesure de 165°.

II.3. Microscopies électroniques

Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Dans cette partie, les méthodes utilisées pour caractériser les capsules obtenues, après synthèse de la coque à l'interface eau-huile seront abordées. L'intérêt se portera notamment sur la coque elle-même.

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (ou MEB)^[17] est une technique très performante qui consiste à utiliser des électrons à la place des photons. Elle permet essentiellement de déterminer les morphologies de matériaux tout comme celles des particules colloïdales. Au cours de cette étude, les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi TM-1000 à une tension d'accélération de 15 kV (Figure II-8.a).

La microscopie électronique à balayage est basée sur les différentes interactions entre un volume donné du matériau à analyser et les électrons qui sont produits au niveau de la cathode (faisceau incident d'électrons primaire). Pour former l'image, il est nécessaire de distinguer les trois types de radiations formées :

- les radiations réfléchies : ne pénètrent pas dans l'échantillon et se décomposent en électrons primaires rétro diffusés, en électrons secondaires, en électrons Auger ;
- les radiations absorbées ;
- les radiations transmises telles que les électrons n'ayant pas interagi et les électrons diffusés de manière élastique ou inélastique.

L'image finale bidimensionnelle de la surface du matériau est formée par récupération des électrons secondaires et/ou rétro-diffusés et leur synchronisation avec le balayage du faisceau incident. Le contraste de l'image permet de rendre partiellement compte de la nature du matériau.

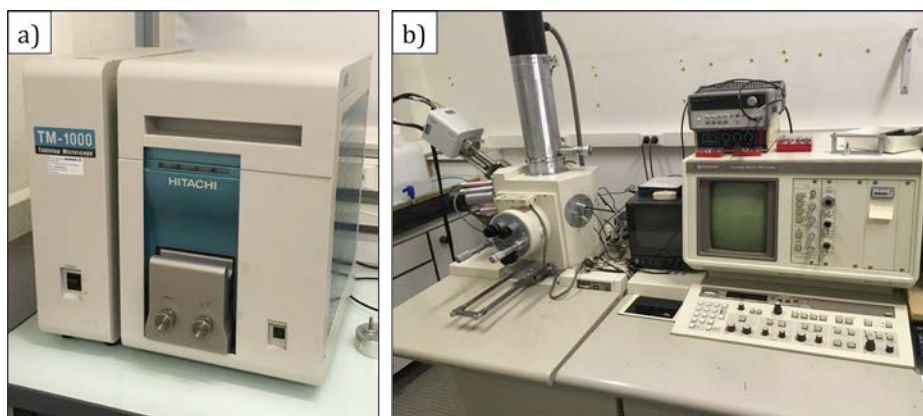


Figure II-8. Microscopie électronique à balayage. a) Modèle Hitachi TM-1000 dit "de paillasse" et b) Modèle Hitachi S2500 pour une meilleure précision.

Afin de pouvoir observer la présence de la coque à l'interface eau-huile et de caractériser son épaisseur, les échantillons ont été métallisés sous vide avec un alliage or-palladium avant observation. En effet, les échantillons à analyser doivent être conducteurs pour éviter les surcharges lorsque l'échantillon est balayé par le faisceau d'électrons. Pour cela, ils ont été au préalable séchés à l'air ou sublimés par lyophilisation (Alpha 2-4 LSC de CHRIST). Afin d'obtenir des images de meilleure résolution, donc une meilleure précision des épaisseurs de coque, des capsules ont été observées avec un microscope Hitachi S2500 à une tension d'accélération de 10 kV (Figure II-8.b).

II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique qui utilise un faisceau d'électrons, généré par un canon à électrons comprenant une source et un champ électrique, transmis à travers un échantillon très mince (10 à 100 nm). Ce faisceau interagit avec l'échantillon selon un contraste spatial résultant des différences de densité ou de composition chimique.

Par un système de lentilles magnétiques, l'image électronique de l'échantillon est projetée sur un écran phosphorescent qui la transforme ensuite en image optique. La formation de cette image est analogue à la physique d'une optique photonique, soit d'un microscope optique. L'amélioration portée par la microscopie électronique, en comparaison avec la microscopie optique classique, tient à la très faible longueur d'onde associée à l'électron accéléré (cf. équation 2.8) : de l'ordre de 1 picomètre contre 500 à 800 nanomètres pour l'optique.

Les interactions entre les électrons et l'échantillon permettent alors une résolution pouvant atteindre 0,08 nm, limitée seulement par les aberrations dues aux lentilles. Pour cette étude, les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope Hitachi H-600 à une tension d'accélération de 100 keV équipé d'un filament de tungstène (Figure II-9).



Figure II-9. Microscopie électronique à balayage modèle Hitachi H-600.

Majoritairement, cette technique a été utilisée pour observer les coques des capsules formées. Afin d'y parvenir, plusieurs lavages au tétrahydrofurane (THF) ont été effectués par des cycles de centrifugation, remplacement du surnageant par du THF et redispersion. L'élimination de la phase organique permet de conserver la forme originale des capsules tout en améliorant la qualité de l'observation. Une goutte d'échantillon de capsules dispersées est ensuite déposée sur une grille conductrice de cuivre couverte d'une membrane Formvar/carbone et laissée à sécher.

II.4. Pycnométrie à hélium

Un pycnomètre désigne un instrument capable de mesurer, à une température déterminée, la masse volumique d'un produit liquide, pâteux ou solide. Dans le cas particulier du pycnomètre à hélium, l'appareil permet de déterminer la densité réelle d'une poudre ou d'un matériau massif d'après la mesure de son volume. Le principe appliqué est l'injection d'un gaz, en l'occurrence de l'hélium, en raison de son faible

diamètre atomique qui lui permet de pénétrer de très petites cavités, à une pression donnée, dans une enceinte de référence. Le gaz est ensuite détendu dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon et le pycnomètre mesure la nouvelle pression du gaz. Cet appareil utilise donc la loi de Mariotte :

$$P_1 V_1 = P_2 (V_1 + V_2 - V_E) \quad (2.23)$$

où P_1 et P_2 représentent respectivement les pressions du gaz dans l'enceinte de référence et après détente dans l'enceinte de mesure. V_1 , V_2 et V_E représentent respectivement le volume de l'enceinte de référence, celui de l'enceinte de mesure et le volume de l'échantillon.

Puisque la masse de l'échantillon est préalablement mesurée, en connaissant le volume, la masse volumique peut être calculée. Durant cette étude, l'Accupyc 1330 (Micromeritics) est utilisé pour déterminer la valeur de la densité de la coque de silice formée à l'interface eau-huile. La cellule d'analyse est caractérisée par un volume de 10 cm³ dont le diamètre vaut 18 mm et la hauteur maximale 30 mm. La valeur estimée aura une précision de 1 mm³ (Figure II-10). Néanmoins, cela demande une étape de calibration réalisée à l'aide d'une bille de volume connu afin de vérifier le volume de l'enceinte de référence. Cette étape est nécessaire avant chaque mesure.



Figure II-10. Pycnomètre à hélium du laboratoire ; modèle Accupyc 1330 de Micromeritics.

L'intérêt d'utiliser cette technique est d'établir une possible influence de la concentration en précurseur de la réaction de polycondensation, selon le procédé sol-gel, ou de tout autre réactif, sur la morphologie des capsules.

II.5. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction ou la diffusion des rayons X aux grands angles (en anglais Wide-Angle X-ray Scattering – WAXS) est une technique expérimentale permettant de caractériser, de façon quantitative, l'organisation structurale à l'échelle mésoscopique. Son principe repose sur l'interaction élastique des électrons avec les nuages électroniques des atomes. Un rayonnement monochromatique, d'une longueur d'onde connue (1,54 Å), traverse l'échantillon et rencontre un cristal, provoquant la dispersion du rayon lumineux dans des directions spécifiques.^[18] Par la mesure de la valeur de ces angles de déviation, $2\theta_{Diff}$, et de l'intensité des rayons diffractés, une image bidimensionnelle de la densité électronique du cristal est obtenue. Suite au traitement de ce cliché, les données collectées forment un diagramme de diffraction, aussi appelé diffractogramme à partir duquel les distances réticulaires peuvent être déterminées. Dans le cas de cette étude, bien que l'on soit en présence de matière molle, cette technique servira à faire de la diffraction et non de la diffusion.

Ces analyses, réalisées par Ahmed Bentaleb au laboratoire ont été menées sur un diffractomètre composé par :

- une source de rayons X à anode tournante en cuivre de type Rigaku HF-007 opérant à 40 keV et 30 mA soit 1,5 kW ;
- un monochromateur en Germanium (111) permettant d'obtenir un faisceau de longueur d'onde : $\lambda = 1,54184 \text{ Å}$.

Dans un instrument de type WAXS, les rayons diffractés sont collectés par un détecteur bidimensionnel de type « *Imaging Plate system* ». Ce système, situé derrière l'échantillon, est constitué d'une plaque de détection circulaire recouverte d'un mélange photosensible fluorescent qui va être « imprimé » par l'exposition aux rayons X. La partie centrale de la plaque est protégée du faisceau direct par un piège en plomb. La fluorescence des régions exposées est ensuite révélée par un laser parcourant la plaque (Figure II-11). L'image obtenue est analysée et, par regroupement circulaire de pixels, un profil de diffusion représentant l'intensité I en fonction du vecteur d'onde q peut être tracé. Sachant que l'intensité d'une solution de particules est donnée par :

$$I = \Delta\rho^2 \Phi_v V_p P(q) S(q) \quad (2.24)$$

où $\Delta\rho^2$ est le contraste, ϕ_v la fraction volumique des particules, V_p le volume d'une particule, $P(q)$ le facteur de forme de la particule (dépend que de sa morphologie) et

$S(q)$ est le facteur de structure qui décrit les corrélations entre les particules. L'intensité peut être mesurée pour des valeurs d'angles très petites, permettant ainsi d'étudier des particules de tailles caractéristiques allant des distances cristallographiques (quelques angströms) aux distances colloïdales (0,1 microns).

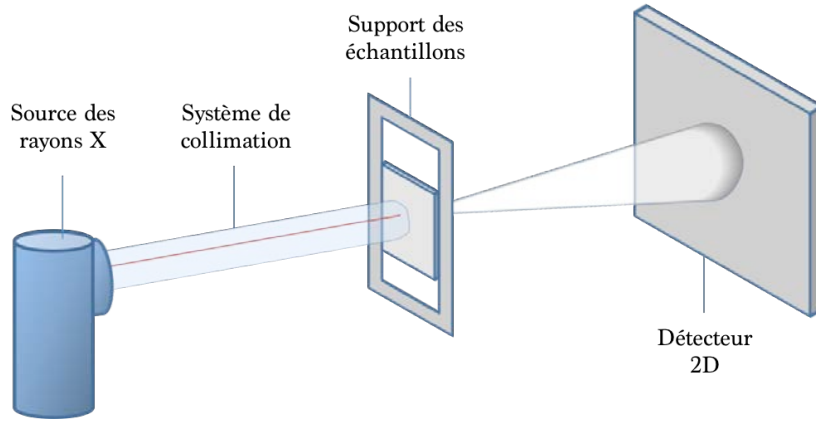


Figure II-11. Représentation schématique d'un montage de diffusion des rayons X aux petits angles.

Le vecteur de diffusion d'onde q est défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{Diff}}{2} \quad (2.25)$$

où θ_{Diff} est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du rayon incident.

Le problème majeur de cette technique est la séparation entre la faible intensité diffusée et la forte intensité du faisceau principal. Plus l'angle désiré est petit, plus il sera difficile de le mesurer. De plus, la plupart des sources de rayons-X produisent des faisceaux divergents, aggravant ainsi ce problème. Pour améliorer les performances, les diffractomètres sont collimatés, c'est à dire qu'il existe tout un système composé de divers éléments optiques permettant d'aligner le faisceau, c'est-à-dire de réduire sa divergence.

De manière générale, durant nos expériences, le détecteur est situé à 309 mm de l'échantillon préalablement placé dans un capillaire. Ainsi, l'accès est permis pour toute une gamme de vecteurs d'onde allant de $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ à $3,95 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond, à des distances réticulaires d_{ret} comprises entre $1,59 \text{ \AA}$ et $89,76 \text{ \AA}$. Ces valeurs ont été calculées à partir de la relation de Bragg définie par :

$$d_{ret} = \frac{2\pi}{q} \quad (2.26)$$

Pour certaines expériences en présence d'huile cristallisable, un four a été ajouté au montage pour varier la température de l'échantillon. Ce four à haute température est contrôlé par une dérivée intégrative proportionnelle afin de réguler précisément la température. Des montées en température ont été effectuées pour des vitesses de chauffe de 0,2 °C/min.

II.6. Analyse calorimétrique différentielle (ACD / DSC)

L'analyse thermique est l'une des plus anciennes méthodes analytiques. Dès l'antiquité, les matériaux étaient soumis à un test de chaleur pour déterminer leur identité et leur authenticité. Pour citer un exemple, en Egypte ancienne, un test de chaleur était utilisé pour s'assurer de la pureté de l'étain. Grâce au développement de la thermodynamique par Carnot, Gibbs et Helmholtz, Le Chatelier réalisa la première expérience thermométrique qui fut reconnue comme étant le début de l'analyse thermique moderne. Cette technique pourrait être alors définie comme « la mesure de certaines caractéristiques d'une substance en fonction de la température ou du temps ». Cette vaste définition inclut un certain nombre de méthodes en relation avec la température. Cette partie est donc consacrée à la plus courante des techniques d'analyse thermique, l'analyse calorimétrique différentielle (ACD) (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou *DSC*). Plus précisément, cette étude portera sur l'ACD/DSC à flux de chaleur dont le mode de fonctionnement est très proche d'une analyse thermique différentielle (ATD). La différence notable entre les deux techniques est que l'ATD ne permet pas les mesures qualitatives des flux de chaleur, donc des enthalpies de changement de phases, contrairement à la DSC.

Le principe de la DSC à flux de chaleur est de mesurer les variations de flux thermiques, émis ou reçus par un échantillon, lorsqu'il est soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. En effet, lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, si des transformations interviennent dans un matériau, elles seront accompagnées d'un échange de chaleur enregistré par l'appareil. En décelant toute variation énergétique d'un matériau, cette technique permet de déterminer la température de transformation ainsi que de quantifier l'enthalpie.

Le fonctionnement de l'appareil repose sur le principe de compensation de puissance. Dans un bloc sont introduits deux types de porte-échantillons, l'un vide, qui servira de référence, et l'autre, contenant l'échantillon. L'appareil enregistre donc la différence

d'énergie fournie aux deux porte-échantillons, chauffés ou refroidis à la même Un thermocouple détecte les différences de température entre les deux capsules et permet d'ajuster le flux de chaleur afin d'annuler tout écart de température. Ainsi, lors d'un événement thermique affectant l'échantillon, l'appareil fournit une quantité de chaleur pour maintenir une température égale à celle de la référence (Figure II-12).

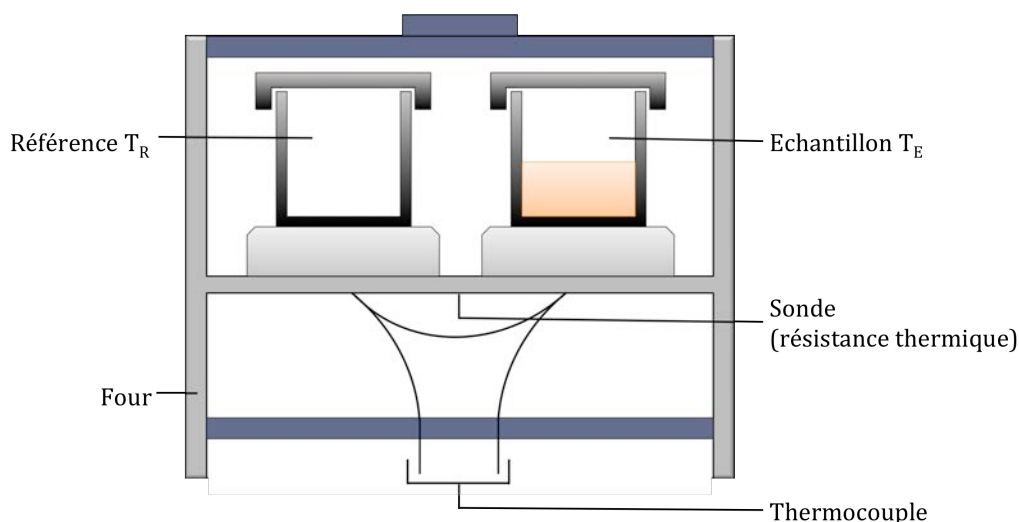


Figure II-12. Représentation schématique du principe de la calorimétrie différentielle avec utilisation de creuset en aluminium.

Le signal enregistré est proportionnel à la différence de chaleur ; par conséquent, la puissance de compensation sera donc égale à la puissance calorifique dégagée ou absorbée lors de la transformation de l'échantillon. En l'absence d'événement thermique, les températures de l'échantillon et de la référence augmentent linéairement en fonction du temps, l'écart de température T restant quasiment nulle et constante.

Afin d'interpréter les pics, il est nécessaire de rappeler le principe thermodynamique d'une transition de phase. Pour une transition solide-liquide d'un corps pur, la variation d'entropie du système ΔS est :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.27)$$

où ΔH est la variation d'enthalpie et T la température. Lors d'une montée en température, $T > 0$, la variation de l'entropie est toujours positive. En effet, thermodynamiquement, le système passe d'un état plus ordonné (solide), à un état moins ordonné (liquide). Selon l'expression (2.27), il existe deux cas de figures :

- $\Delta H > 0$, la transition est dite thermodynamique : le pic, apparaissant sur le spectre de DSC à la température de transition T_t , sera positif. La réaction est alors *endothermique*.
- $\Delta H < 0$, la transition est métastable : le pic est donc négatif, cela signifie que la réaction est *exothermique*. Lors de la descente en température, $\Delta H < 0$ pour une transition thermodynamique.

Des essais de DSC ont été effectués à plusieurs vitesses de chauffage : 2 °C/min et 0.2 °C/min. Une isotherme à 20°C, qui est la température initiale, est subie par l'échantillon durant une minute avant de monter à 60°C et de subir de nouveau une isotherme pendant une minute. Ces essais ont été effectués sur divers échantillons obtenus à partir d'une huile cristallisable avec une DSC Texas Instruments Q2000 avec la technologie Tzero Avancée. Ce travail a permis d'en apprendre davantage sur la phase dispersée de nos émulsions qui donneront lieu ensuite à des capsules.

III. Techniques de libération provoquée

L'un des enjeux de ce travail de thèse est de provoquer la libération du contenu de la capsule. Après une compréhension approfondie des systèmes et une caractérisation adéquate, deux méthodes ont été utilisées pour stimuler cette libération. La première est mécanique, il s'agit d'une compression,. Pour cela les gouttes d'émulsion ont été soumises à une centrifugation pour comprimer la crème ou le sédiment et, ainsi, atteindre le point d'équilibre jusqu'à la rupture de la coque. La seconde méthode employée, est thermique soit par une chauffe classique ou une méthode également décrite dans cette partie, par hyperthermie magnétique. Sous l'application d'un champ magnétique, des particules d'oxyde de fer intégrées dans la phase dispersée des capsules (constituées de cire) vont s'échauffer pour provoquer la fusion de la cire puis son expansion volumique entraînant la cassure de l'enveloppe qui ne peut résister.

III.1. Compression « osmotique »

Cette méthode indirecte consiste à soumettre des émulsions monodisperses, tout comme les capsules, à un champ centrifuge susceptible de concentrer les objets jusqu'au point où les surfaces se mettent au contact et se déforment ou pas selon leur

déformabilité. La relation entre la pression appliquée et la fraction volumique des gouttes est considérée comme étant l'équation d'état du matériau concentré. Puisqu'elle traduit l'aptitude des surfaces à résister à la contrainte de compression, il sera possible de quantifier la résistance mécanique des objets jusqu'au point de rupture. Cette méthode permet donc une libération induite d'un produit encapsulé. Dans cette partie, après avoir défini la pression osmotique dans une émulsion concentrée, le principe de la méthode indirecte de compression sera détaillé.

III.1.1. Pression osmotique dans une émulsion concentrée

De manière générale, la pression osmotique Π est définie comme étant la pression minimum nécessaire pour empêcher le passage des molécules d'une solution vers une autre. Concrètement, on considère une émulsion mise au contact avec un réservoir d'eau par une membrane semi-perméable, cela signifie que cette membrane est perméable à l'eau et non aux gouttes, et l'ensemble est placé entre deux pistons (Figure II-13).

La pression osmotique est définie comme la différence de pression à exercer entre les deux pistons pour maintenir la fraction volumique de gouttes à une valeur donnée ϕ_d . Elle s'exprime selon la relation suivante^[19] :

$$\Pi = P_1 - P_2 = - \left. \frac{\partial F_s}{\partial V} \right|_{V_0} \quad (2.28)$$

où P_1 et P_2 représentent les pressions exercées sur les deux pistons, F_s est l'énergie libre totale des gouttes, et V le volume total, à volume de phase dispersée fixée V_0 .

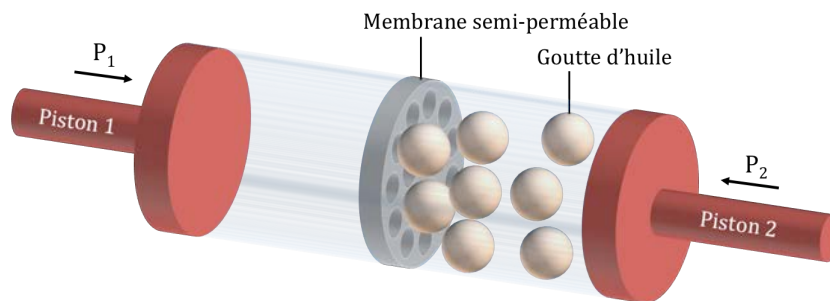


Figure II-13. Schéma d'une émulsion séparée d'un réservoir d'eau par une membrane semi-perméable rigide, l'ensemble est placé entre deux pistons rigides appliquant une pression P_1 et P_2 de chaque côté du réservoir. La membrane permet l'échange d'eau entre l'émulsion et le réservoir sans pour autant laisser passer les gouttes de phase dispersée.

Puisque la fraction volumique de phase dispersée ϕ_d est définie comme étant le rapport entre V et V_0 alors :

$$\frac{dV}{V_0} = -\frac{d\phi_d}{\phi_d^2} \quad (2.29)$$

La relation (2.28) devient :

$$\Pi = \frac{\phi_d^2}{V_0} \frac{\partial F_s}{\partial \phi_d} \Big|_{V_0} \quad (2.30)$$

Cependant, lorsqu'une émulsion, composée de N gouttes identiques de surface S , est concentrée au delà d'une fraction d'empilement aléatoire compact $\phi_{conc} = 0,635$, c'est-à-dire $\phi_d > \phi_{conc}$, alors les gouttes se déforment. Le travail fourni pour atteindre cette concentration est donc intégralement transformé en énergie élastique.

Pour une émulsion composée de gouttes de surface « fluide », l'énergie stockée à l'interface est égale à $\gamma_{int}NdS$ où γ_{int} est la tension interfaciale entre les deux milieux et dS est la variation de surface des gouttes qui se déforment. Dans le chapitre 1 de ce manuscrit, l'énergie libre F_s d'une interface a été définie par $F_s = \gamma_{int}A$ où A est la surface de contact, ce qui, appliqué à l'échelle d'une émulsion devient : $F_s = \gamma_{int}NS$. En s'appuyant également sur les travaux de Princen^[20] l'équation (2.30) s'écrit alors :

$$\Pi = \gamma \phi_d^2 \frac{d\left(\frac{NS}{V_0}\right)}{d\phi_d} = 3 \frac{\gamma}{R} \phi_d^2 \frac{d\left(\frac{S}{S_0}\right)}{d\phi_d} \quad (2.31)$$

où R est le rayon des gouttes non déformées. Par conséquent, la pression osmotique représente l'énergie nécessaire pour étirer les surfaces par compression des gouttes pour être en conditions où $\phi_d > \phi_c$.

III.1.2. Principe de la mesure de pression osmotique par centrifugation

Une émulsion est constituée de phases continue et dispersée de densité généralement différentes (masses volumiques respectivement égales à ρ_c et ρ_d). Avec la pesanteur, les gouttes de l'émulsion tendent à se concentrer sous forme de crème ($\Delta\rho = \rho_c - \rho_d > 0$) ou de sédiment ($\Delta\rho < 0$). Le crémage et la sédimentation sont donc responsables de la formation de zones concentrées d'émulsion où règne un équilibre mécanique entre la pesanteur et la pression osmotique.

En considérant un élément de section S_{piston} et d'épaisseur dx , cet équilibre s'exprime par la relation suivante :

$$[\Pi(x + dx) - \Pi(x)]S_{piston} = \Delta\rho g\phi_d(s)S_{piston}dx \quad (2.32)$$

Autrement dit :

$$\frac{\partial\Pi(x)}{\partial x} = \Delta\rho g\phi_d(x) \quad (2.33)$$

où $\phi_d(x)$ est la fraction volumique de la phase dispersée à la hauteur x et g l'accélération de la pesanteur. Par conséquent, l'équation d'état de l'émulsion concentrée résultante permet d'obtenir la valeur de la pression osmotique par la mesure de $\phi_d(x)$:

$$\Pi(x) = \int_{x_0}^x \Delta\rho g\phi_d(x)dx \quad (2.34)$$

Il existe deux méthodes pratiques pour obtenir les valeurs de pression osmotique $\Pi(x)$. La première est de laisser agir la pesanteur pendant plusieurs jours ou plusieurs semaines afin d'obtenir la crème ou le sédiment régi par l'équilibre mécanique. Pour cela la fraction volumique $\phi_d(x)$ est mesurée régulièrement à différentes hauteurs x de la crème ou du sédiment, l'expression donnée par l'équation (2.33) est ensuite appliquée. La seconde méthode est de soumettre l'émulsion à la centrifugation, permettant ainsi de réduire le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et d'accéder à des valeurs de pression osmotique plus élevée (Figure II-14).

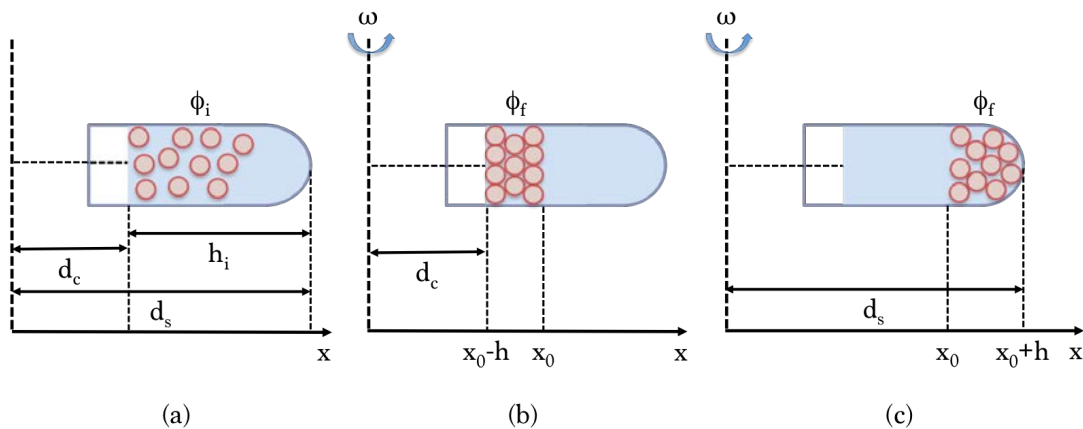


Figure II-14. Représentation schématique du dispositif expérimental de pression osmotique avec a) avant centrifugation, b-c) après centrifugation où b) représente le cas du crémage et c) le cas de la sédimentation.

L'accélération de la pesanteur est alors remplacée par l'accélération centrifuge $a(x) = \omega^2 x$ où ω est la fréquence de rotation. L'équation 2.34 devient :

$$\Pi(x) = \int_{x_0}^x \Delta\rho \omega^2 x \phi_d(x) dx \quad (2.35)$$

Si la hauteur de la phase crémée h est négligeable devant le bras de levier d_c de la centrifugeuse ($h / d_c \ll 1$) alors l'équation de conservation est applicable, c'est-à-dire que la fraction volumique de la crème est quasi constante et égale à la fraction volumique à l'état final ϕ_f . Soit $\phi_i h_i = \phi_f h$ où i représente l'état initial.

La pression osmotique est maximale à l'interface crème/phase continue et peut être calculée d'après :

$$\Pi_{\text{max crémage}} = |\Delta\rho| \phi_f \omega^2 \left(d_c h + \frac{h^2}{2} \right) \quad (2.36)$$

Appliquée à la sédimentation, lorsque les gouttes de la phase dispersée sont plus denses que la phase continue, la pression osmotique sera maximale au fond du sédiment, l'équation 2.36 devient :

$$\Pi_{\text{max sédimentation}} = |\Delta\rho| \phi_f \omega^2 \left(d_c h - \frac{h^2}{2} \right) \quad (2.37)$$

Après centrifugation, la hauteur h de la crème (ou du sédiment) a été mesurée et la fraction volumique ϕ_f a été calculée, en utilisant la relation de conservation du volume de phase dispersée. Le temps de centrifugation doit être suffisamment long pour atteindre l'état stationnaire. Durant cette étude, il faudra attendre 3h. La valeur de pression osmotique maximale peut alors être calculée pour chaque valeur de fréquence de rotation jusqu'à la rupture des gouttes. La précision du calcul de Π_{max} dépend de la différence des masses volumiques $|\Delta\rho| = |\rho_d - \rho_c|$ généralement faible, il est donc nécessaire de connaître avec précision les valeurs de ρ_d et ρ_c . Etant donné que cette méthode a été appliquée sur des émulsions de Pickering, les valeurs de ρ_d ont été déterminées en tenant compte de la masse de particules adsorbées à la surface. Pour l'étude menée essentiellement sur des capsules de type cœur-écorce, les densités des coques ont été déterminées en utilisant la pycnométrie à hélium (voir section II.4 du Chapitre II).

III.2. Hyperthermie magnétique

Des particules magnétiques soumises à une excitation magnétique oscillante à haute fréquence (de l'ordre de la radiofréquence, de 9 kHz à 300 GHz) vont convertir, à l'échelle nanométrique, une énergie électromagnétique en énergie thermique, c'est ce qu'on appelle l'hyperthermie magnétique ou magnéto-induite. Cette dénomination d'*hyperthermie* n'est pourtant pas appropriée car elle correspond à l'application médicale qui résulte du phénomène. Pour autant, ce terme est communément employé car l'étude de l'échauffement des nanoparticules est principalement motivée pour le développement de nouveaux traitements thérapeutiques.^[21-24] Dans l'absolu, tout composé magnétique pouvant être synthétisé sous la forme de nanoparticules par un procédé chimique ou physique, peut être utilisé pour cette application. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte des facteurs tels que la biocompatibilité. C'est pour cette raison que les oxydes de fer sont les plus utilisés et qu'ils seront employés durant cette thèse, plus particulièrement les nanoparticules de maghémite.

III.2.1. Propriétés magnétiques

La maghémite ou sesquioxyde de fer ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un oxyde de couleur marron-rouge, dont les propriétés sont superparamagnétiques. Dans la gamme de taille considérée (< 30 nm), on peut associer à chacun de ces monocristaux un moment magnétique ou spin pouvant être représenté par un dipôle. L'orientation du spin dépend de l'axe de facile aimantation de la particule (lié à sa structure cristalline) et de norme μ correspondant à l'énergie du dipôle et proportionnelle au volume V_{NP} des particules *via* un coefficient dit d'aimantation volumique à saturation du matériau, m_s , tel que :

$$\mu = m_s V_{NP} \quad (2.38)$$

Frenkel et Dorfman ont été les premiers à prévoir, en 1930, que des particules ferromagnétiques, d'une taille inférieure à 30 nm, possédaient un moment magnétique.^[25] Cela signifie qu'à température ambiante et en l'absence d'un champ magnétique appliqué, les moments des différentes particules sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. L'aimantation d'une dispersion de nanoparticules dans une phase liquide est nulle à conditions que cette dispersion reste dans un état monophasique. Dans ce cas, la solution est un ferrofluide. L'énergie des interactions dipolaires magnétiques est alors négligeable par rapport à l'agitation

thermique $k_B T$. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, les moments des particules tendent à s'aligner selon la direction du champ appliqué, l'énergie magnétique en est minimisée puisque la particule est monodomaine à cette dimension.^[26] Pour la maghémite, Néel découvrit en 1949 que l'échantillon acquiert une aimantation, M , nettement supérieure à un matériau dit paramagnétique, justifiant ainsi son appellation de superparamagnétique.^[27,28] Cette propriété est caractérisée par une courbe d'aimantation, en fonction du champ magnétique appliqué, et dépend de la taille, de la polydispersité et de la concentration des nanoparticules. Lorsque tous les moments magnétiques sont parallèles et orientés dans la direction du champ magnétique, cette courbe atteint une asymptote horizontale. On dit alors que l'aimantation de l'échantillon est à saturation et vaut :

$$M_S = m_s \phi \mathcal{L}(\xi) \quad (2.39)$$

où ϕ est la fraction volumique des particules, $\mathcal{L}$ la fonction de Langevin et ξ le paramètre de Langevin tel que :

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \quad (2.40)$$

où μ_0 est l'énergie d'un dipôle magnétique à l'état initial, μ l'énergie du dipôle soumis à une excitation magnétique H . Ceci permet une comparaison avec l'énergie thermique $k_B T$. La fonction de Langevin est quant à elle définie par :

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.41)$$

L'aimantation du matériau, pour un échantillon de distribution polydisperse de rayon r suivant la probabilité $P(r)$ peut être calculé selon :

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_r &= m_s \phi \int_r M(r) P(r) dr \\ &= m_s \int_r \phi_{NP}(r) \mathcal{L}(\xi) P(r) dr \\ &= m_s \phi \int_r \frac{r^3}{\int_{r'} r'^3 P(r') dr'} \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 m_s \frac{4}{3} \pi r^3 H}{k_B T}\right) P(r) dr \end{aligned} \quad (2.42)$$

où $\phi(r) = (r^3 \phi) / (\int_{r'} r'^3 P(r') dr')$ est la fraction volumique d'une nanoparticule de rayon r . Sans champ magnétique appliqué, la probabilité $P(r)$ est nulle.

III.2.2. Mécanisme de l'hyperthermie

A haute fréquence, les particules ne peuvent changer d'aimantation instantanément et le mouvement du moment magnétique est soumis à des forces de friction. Ces forces dissipatives sont la cause de la conversion d'énergie électromagnétique en chaleur. Hergt *et al.* puis Rosensweig ont étudié l'évolution de l'aimantation M des nanoparticules en fonction de l'excitation magnétique $\mu_0 H$ à laquelle elles sont soumises.^[29-31] Concrètement, pour une période d'excitation τ_t supérieure au temps caractéristique de réorientation du moment dipolaire τ_{dip} , la courbe d'aimantation présente une asymptote horizontale et aucune chaleur n'est produite. En revanche, si τ_t et τ_{dip} sont du même ordre de grandeur alors, un cycle d'hystérésis dynamique apparaît (Figure II-15).

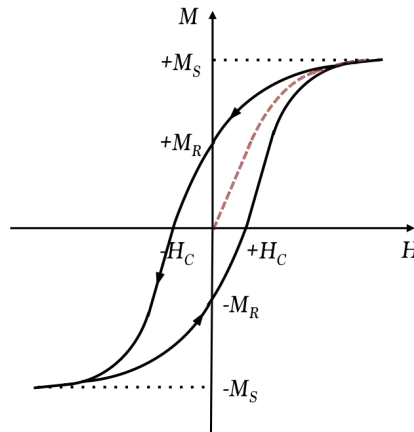


Figure II-15. Représentation d'une courbe d'hystérésis lorsqu'une nanoparticule d'oxyde de fer est soumise à un champ magnétique. Sur ce graphique est également représenté le cas de l'asymptote horizontale en pointillés rouges sans formation d'hystérésis, évoqué en III.2.1).

Le modèle de Rosensweig décrit deux modes de relaxation des nanoparticules, lorsqu'elles sont plongées dans un champ magnétique oscillant, qui dépendent de l'anisotropie magnétique K_v de la taille des nanoparticules et de la viscosité du milieu dispersant. Ces deux modes font alors intervenir deux types de mouvement du moment dipolaire.^[32]:

- la relaxation de Néel (Figure II-16.a) correspond au mouvement de rotation du moment magnétique interne à la particule dont le temps caractéristique τ_N vaut :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_v V_{NP}}{k_B T}\right) \quad (2.43)$$

où K_v est l'anisotropie magnétique volumique du matériau, V_{NP} le volume des nanoparticules et τ_0 une constante de temps dont la valeur s'échelonne de 10^{-13} à 10^{-8} s.^[33,34]

- la relaxation de Brown (Figure II-16.b) correspond au mouvement de rotation de la particule elle-même dont le temps caractéristique τ_B vaut quant à lui :

$$\tau_B = \left(\frac{3\eta_c V_h}{k_B T} \right) \quad (2.44)$$

où η_c est la viscosité de la phase continue et V_h le volume hydrodynamique des particules.

L'anisotropie magnétique K_v correspond à l'énergie volumique à fournir pour retourner le moment magnétique d'une particule sur son axe de facile aimantation. Lorsque K_v est élevée, alors les matériaux, comme le ferrite de cobalt ($K_v \approx 100 \text{ kJ.m}^{-3}$), sont considérés comme « durs » ; la relaxation néelienne sera lente car il est nécessaire de fournir une grande énergie pour retourner leur aimantation, et, par conséquent, la relaxation de ce type de matériaux sera purement Brownienne. En revanche, pour des matériaux « doux », l'aimantation peut être retournée facilement et la valeur de K_v est faible ; c'est le cas de la maghémite ($K_v \approx 10 \text{ kJ.m}^{-3}$) qui suivra donc une relaxation néelienne.

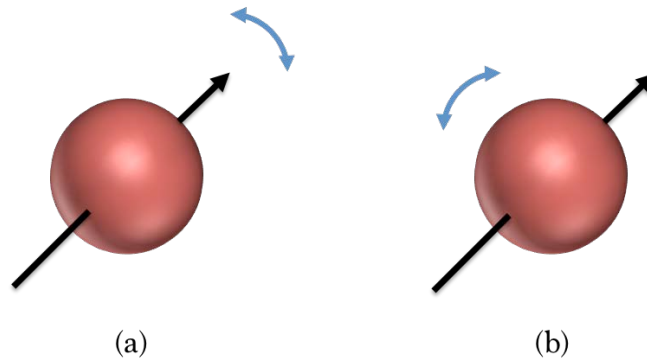


Figure II-16. Représentation schématisée des deux modes de relaxations de nanoparticules d'oxyde de fer soumises à un champ magnétique : a) relaxation de Néel et b) relaxation de Brown.

Le temps caractéristique global de la réorientation du moment dipolaire τ_{global} peut alors être défini comme étant la moyenne harmonique des deux temps caractéristiques τ_N et τ_B :

$$\frac{1}{\tau_{global}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.45)$$

Ces deux modes permettent d'expliquer l'origine de la dissipation de l'énergie électromagnétique sous forme de chaleur par des nanoparticules magnétiques monodomaines. Pour établir le lien entre ces propriétés et l'élévation de température

macroscopique, il faut s'intéresser au pouvoir chauffant des particules c'est-à-dire la puissance volumique dissipée par l'échantillon sous forme de chaleur, $\langle p \rangle_T$. Lorsqu'elle est normalisée par la masse des particules, elle est appelée puissance spécifique, SLP (en anglais « Specific Loss Power »), ou vitesse spécifique d'absorption, SAR (« Specific Absorption Rate »)[21,35] dépendant de la susceptibilité magnétique χ définie par :

$$\chi = \chi_0 \left[\frac{C}{1 + i\omega t} + (1 - C) \right] \quad (2.46)$$

où C est le coefficient de pondération. En considérant une distribution de taille de nanoparticules (NP) de type log-normal, l'équation (2.46) devient :

$$\bar{\chi} = \bar{\chi}_0 \left[1 - \frac{i\omega}{d^6} \int \frac{tBd^6}{1 + i\omega t} P(d) dd \right] \quad (2.47)$$

où $\bar{\chi}_0 = \frac{\pi\phi M^2}{18k_B T} \frac{\overline{d^6}}{d^3}$ est la susceptibilité constante, d le diamètre réparti selon une fonction de probabilité $P(d)$, ω la fréquence angulaire du champ magnétique alternatif et ϕ_{NP} la fraction volumique des particules dispersées.

L'expression du SAR peut donc être déduite :

$$SAR = \left(\frac{\omega H_0^2}{2\rho_d} \right) \bar{\chi} \quad (2.48)$$

où H_0 est l'amplitude du champ magnétique et ρ_d la masse volumique des particules dispersées.[36] En d'autres termes, la puissance dissipée sous forme de chaleur, par les nanoparticules, dépend de l'amplitude et de la fréquence du champ magnétique appliqué en supposant que l'expérience s'effectue sur une population monodisperse de nanoparticules.

Les mesures du SAR sont essentielles à cette étude. En effet, les particules d'oxyde de fer sont dispersées au cœur des capsules, dans la cire. L'échauffement de la maghémite, lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique, va favoriser la fusion de cette huile cristallisable. La mesure de l'énergie dissipée permet de déterminer la concentration adéquate permettant le passage de l'état solide à l'état fondu de la cire.

III.2.3. Dispositif expérimental

Les expériences, menées par la suite de cette étude, ont été effectuées en collaboration avec Olivier Sandre au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) par la méthode de calorimétrie. Le dispositif utilisé est un générateur d'induction commercial, le Tireless (3 kW, 755 kHz de fréquence nominale) de Seit Elettronica. La bobine excitatrice est constituée d'un tube creux en cuivre, d'un diamètre extérieur de 5,5 cm et d'une hauteur de 3,2 cm contenant quatre tours, au milieu duquel circule un flux d'eau.^[37] Initialement, ce flux d'eau a été conçu comme circuit de refroidissement ; dans cette étude, sa fonction est celle d'un thermostat, l'eau étant prélevée d'un bain dont la température est contrôlée (Huber Polystat™ CC). Le générateur de puissance radiofréquence fonctionnant à $f = 755$ kHz crée une induction maximale $B = 16,3$ mT.^[38] La puissance du dispositif a été estimée comme étant égale à $10,2 \text{ kA.m}^{-1}$ à pleine puissance par un système de calibration. Le dispositif est également équipé d'une DLS, VASCO-Flex™, développée par Cordouan Technologies (Figure II-17).

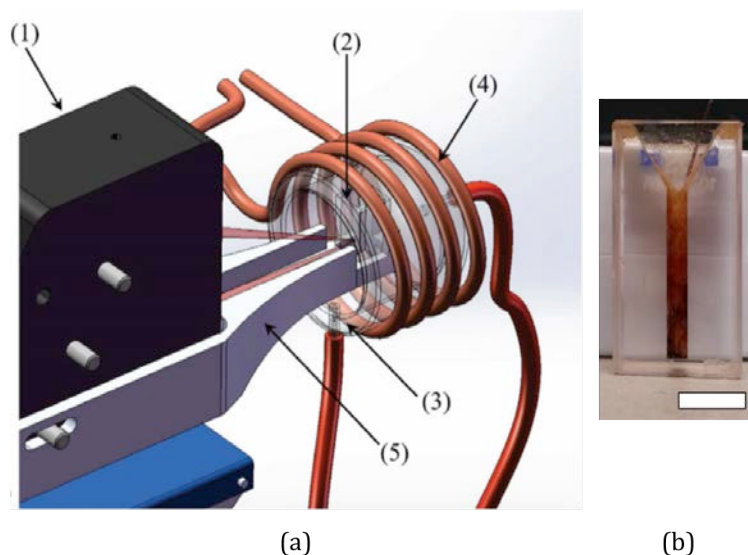


Figure II-17. a) Représentation schématique du dispositif d'hyperthermie magnétique/DLS. (1) Le Vasco Flex™ est situé à ~ 8 cm de (2) la cuvette de quartz placée dans (3) un verre d'eau-jacket à l'intérieur de (4) la bobine 4 tours de 5,5 cm de diamètre extérieur. (5) Le support maintient le trajet optique constant et ainsi que la cuvette à l'intérieur de la bobine. Il a été fait par l'impression 3D à partir d'une matière plastique (insensible aux courants de Foucault). Extrait de ^[38]. b) Photographie de la cuvette d'échantillon de 400 µL. Barre d'échelle = 0,5 cm.

La procédure, pour obtenir la valeur du SAR, est donc la suivante :

- 1) l'échantillon de 400 µL est placé sur le support (Figure II-17-partie 5) au cœur de la bobine à champ nul,

- 2) la température de l'échantillon est stabilisée autour de la température du thermostat
- 3) un champ magnétique radiofréquence est appliqué à l'échantillon, jusqu'à obtention d'un seuil de température prolongé selon un temps indéterminé ou pour une durée déterminée si ce seuil est absent.

Ce protocole sera également appliqué aux échantillons de capsules concentrées dont la fraction volumique représente 65 %.

La température macroscopique est enregistrée tout au long de l'expérience par le conditionneur Opsens, à l'aide du logiciel NanoQ™ 2.5. Le capteur à fibre optique, utilisé pour détecter les variations de température dans l'échantillon, est protégé des perturbations électromagnétiques, avec un câble blindé, lorsque le champ magnétique est activé. Ainsi, les courants de Foucault, pouvant être produits, n'influencent pas l'excitation magnétique et donc ne perturbent pas la mesure. Les mesures de DLS ont été effectuées après avoir choisi le temps de décroissance minimum et le nombre de canaux du corrélateur, l'acquisition a été lancée pour une durée illimitée avec des sous-séries indépendantes de 30 s. Les corrélogrammes associés à chaque sous-série de l'expérience ont été analysées à la fois par la méthode des cumulants au second ordre et par la méthode de Padé-Laplace, proche de la méthode des CONTIN mais plus adaptée aux systèmes polydisperses. Cependant, ces mesures ont été effectuées sur les échantillons composés uniquement de la cire contenant les oxydes de fer et non sur les capsules. Le phénomène de diffusion, dû à la présence de la coque de silice enveloppant la cire, est alors trop important.

En s'appuyant sur la mesure cinétique de l'échauffement provoqué, donc sur la régression linéaire effectuée sur les premiers points de mesure, le SAR peut être calculé à partir de l'équation 2.48 :

$$SAR = \frac{C_v}{\rho\phi} \left\langle \frac{\partial T}{\partial t} \right\rangle_{t=i} \quad (2.49)$$

où C_v est la capacité calorifique volumique isochore du milieu, ρ la masse volumique des nanoparticules dispersées et ϕ_{NP} leur fraction volumique, T la température, t le temps et l'indice i représente le temps initial à l'origine de l'élévation de température. Etant donné que la concentration en nanoparticules est très faible, C_v est considérée comme étant égale à la capacité calorifique du milieu dispersant pur C_p et la fraction volumique est négligée.

Références du Chapitre II

- [1] J. Bibette, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, in *Emuls. Sci. Basic Princ.*, Springer, New York, **2007**, pp. 5–51.
- [2] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, 146, 501.
- [3] B. R. G. Cox, **1969**, 37, 601.
- [4] H. P. Grace, *Chem. Eng. Commun.* **1982**, 14, 225.
- [5] F. . Rumscheidt, S. . Mason, *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 238.
- [6] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **1962**, 17, 260.
- [7] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette, *Emulsion Science. Basic Principles*, Springer, **2010**.
- [8] C. Mabilie, Fragmentation Des Émulsions Dans Un Écoulement de Cisaillement Simple, Université Bordeaux 1, **2000**.
- [9] C. Mabilie, F. Leal-Calderon, J. Bibette, V. Schmitt, *Europhys. Lett.* **2003**, 61, 708.
- [10] Lord Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.* **1878**, s1-10, 4.
- [11] T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2051.
- [12] T. G. Mason, J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3481.
- [13] G. Ceglia, L. Mahéo, P. Viot, D. Bernard, A. Chirazi, I. Ly, O. Mondain-Monval, V. Schmitt, *Eur. Phys. J. E* **2012**, 35.
- [14] M. Nollet, M. Mercé, E. Laurichesse, A. Pezon, O. Soubabère, S. Besse, V. Schmitt, *Soft Matter* **2016**, 12, 3412.
- [15] H. Köhler, *Opt. Acta Int. J. Opt.* **1981**, 28, 1691.
- [16] R. Brown, in *Misc. Bot. Work. Robert Brown, Vol.*, **1828**, pp. 465–486.
- [17] D. McMullan, *Scanning* **1995**, 17, 175.
- [18] A. W. Hull, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 1168.
- [19] M. L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, John Wright And Sons LTD., Bristol, **1973**.
- [20] H. M. Princen, *Langmuir* **1986**, 2, 519.
- [21] A. Jordan, P. Wust, H. Föhling, W. John, A. Hinz, R. Felix, *Int. J. Hyperth.* **2009**, 25, 499.
- [22] S. Dutz, R. Hergt, *Nanotechnology* **2014**, 25.
- [23] C. S. S. R. Kumar, F. Mohammad, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, 63, 789.
- [24] B. Kozissnik, A. C. Bohorquez, J. Dobson, C. Rinaldi, *Int. J. Hyperth.* **2013**, 29, 706.
- [25] J. Frenkel, J. Dorfman, *Nature* **1930**, 126, 274.
- [26] C. Kittel, *Phys. Rev.* **1946**, 70, 965.
- [27] L. Néel, *Ann. Geophys.* **1949**, 5, 99.
- [28] C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **1955**, 26, 1381.
- [29] R. Hergt, W. Andrä, C. G. D'Ambly, I. Hilger, W. A. Kaiser, U. Richter, H. G. Schmidt, *IEEE Trans. Magn.* **1998**, 34, 37453754.
- [30] R. E. Rosensweig, *Magn. Hidrodin.* **2000**, 36, 303.

- [31] R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 252, 370.
- [32] M. I. Shliomis, *Sov. Phys. - Uspekhi* **1974**, 17, 153.
- [33] J. L. Dormann, *Rev. Phys. Appl.* **1981**, 16, 275.
- [34] E. P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 39, 39.
- [35] C.-K. Chou, *Int. J. Hyperth.* **1990**, 6, 367.
- [36] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.* **2015**, 2, DOI 10.1063/1.4935688.
- [37] D. Habault, A. Dery, J. Leng, S. Lecommandoux, J. Le Meins, O. Sandre, *Magn. IEEE Trans.* **2013**, 49, 182.
- [38] G. Hemery, E. Garanger, S. Lecommandoux, A. D. Wong, E. R. Gillies, B. Pedrono, T. Bayle, D. Jacob, O. Sandre, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2015**, 48, DOI 10.1088/0022-3727/48/49/494001.

Chapitre III

CAPSULES MICROMETRIQUE SENSIBLES A LA COMPRESSION

Table des matières du Chapitre III

I. Principe de synthèse des capsules.....	117
II. Préparation des émulsions de Pickering.....	118
II.1. Fonctionnalisation des particules.....	118
II.2. Procédés d'émulsification.....	120
III. Synthèses et caractérisations de capsules dodécane@SiO₂	124
III.1. Méthode de synthèses	124
III.2. Influence d'un produit de réaction : l'éthanol.....	127
III.3. Influence de la concentration en tensioactif	129
III.3.1. Effets du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion.....	129
III.3.2. Effets du tensioactif sur la morphologie	131
III.4. Influence de la quantité de TEOS sur la morphologie des capsules	134
III.4.1. Détermination des épaisseurs des coques des capsules.....	134
III.4.2. Relation entre l'épaisseur des coques et le diamètre des capsules	137
III.4.3. Relation entre l'épaisseur des coques et la quantité de TEOS ajoutée	139
III.5. Etude de la libération induite par compression « osmotique »	141
IV. Mise au point d'une minéralisation séquentielle.....	143
IV.1. Synthèse des matériaux.....	144
IV.2. Résistance mécanique : l'apport de la minéralisation séquentielle	147
V. Résumés des principaux résultats	148
Références du Chapitre III.....	150

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude systématique et fondamentale des travaux menés précédemment par M. Destribats portant sur l'élaboration de capsules à libération thermo-stimulée appelée « Wax@SiO₂ ».^[1,2] La particularité de ce procédé est d'être simple et modulable car il peut être appliqué à diverses huiles, avec l'avantage d'un transfert direct vers la production en masse. En transposant ce procédé aux émulsions doubles, des capsules multi-compartmentées ont été synthétisées, répondant ainsi à un éventail d'applications plus important pour une libération multitâche.^[3,4]

Afin de simplifier le système et de mieux comprendre les réactions impliquées lors de ce procédé, l'huile cristallisable a été remplacée ici par une huile liquide, le dodécane. Le principe reste cependant le même. Dans un premier temps, l'émulsion est formulée à température ambiante, ensuite, la coque est synthétisée par chimie du sol-gel, toujours à température ambiante. La synthèse de cette enveloppe est une étape importante. En effet, celle-ci apporte de la solidité au matériau qui doit être suffisamment cassant pour permettre la libération du contenu sous l'influence d'un stimulus extérieur, déterminé au préalable. Dans le cas des capsules Wax@SiO₂ la libération doit se faire par voie thermique. Cependant le caractère thermique sert en réalité à faire transiter l'huile solide vers son état liquide s'accompagnant d'une expansion volumique du contenu qui exerce donc, en réalité, une contrainte sur la coque. C'est pour cette raison que nous nous intéressons ici à la résistance mécanique des coques en les soumettant à des contraintes de compression et en déterminant leur seuil de rupture.

Cette étude permettra de déterminer les paramètres influençant les caractéristiques mécaniques de cette coque et ses limites. En se basant sur de précédentes études, le procédé de synthèse permet de modifier l'homogénéité des coques et leurs épaisseurs tout en utilisant des émulsions directes de Pickering pour contrôler le diamètre des capsules.^[5,6] De plus, la minéralisation en plusieurs étapes sera développée pour en étudier l'influence sur la morphologie et la résistance des coques.

I. Principe de synthèse des capsules

Cette partie est consacrée au principe de synthèse des capsules à partir d'émulsions de Pickering. Les grandes étapes de synthèse jusqu'à l'obtention des matériaux finaux vont donc être détaillées. Comme cela est décrit dans la Figure III-1, la première étape consiste à conférer aux particules de silice, un caractère amphiphile leur permettant de stabiliser une interface eau-huile. La seconde étape, l'émulsification de

l'huile, est effectuée à température ambiante pour formuler des émulsions de Pickering. Une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques permet un contrôle de la taille des capsules ainsi qu'une distribution de taille étroite grâce à l'exploitation du phénomène de coalescence limitée.^[5,6] Enfin, la dernière étape consiste à synthétiser une écorce à la surface des gouttes, *via* un procédé sol-gel, par hydrolyse puis condensation d'un précurseur de silice dans le but d'obtenir des capsules cœur-écorces.

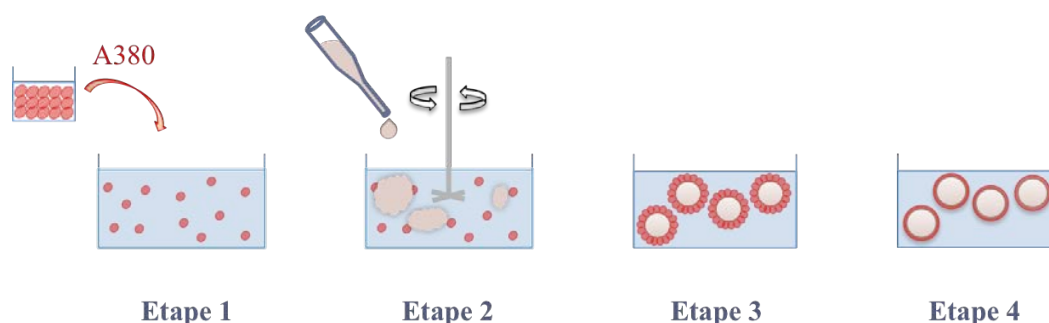


Figure III-1. Principe du procédé de fabrication des capsules. Etape 1 : dispersion de nanoparticules de silice dans une solution aqueuse de tensioactif cationique et fonctionnalisation de leur surface. Etape 2 : incorporation de l'huile liquide et émulsification à température ambiante. Etape 3 : arrêt de l'agitation et étape de coalescence limitée à température ambiante pour l'obtention d'émulsions monodisperses, puis refroidissement de l'émulsion à température ambiante. Etape 4 : synthèse de l'enveloppe de silice autour des gouttes d'huile par le procédé sol-gel.

II. Préparation des émulsions de Pickering

II.1. Fonctionnalisation des particules

Des particules de silice, nommées Aerosil A380 (Evonik), d'un diamètre de 7 nm, ont été utilisées pour stabiliser l'interface eau-huile. Initialement, elles ne présentent pas de caractère suffisamment amphiphile. Par conséquent, il est nécessaire de renforcer le caractère lipophile des particules afin qu'elles soient mouillées par les deux fluides. Pour cela, il est possible d'ajouter une très faible quantité de tensioactif (Figure III-2). Néanmoins, cette quantité doit être maîtrisée afin de s'assurer que le tensioactif ne puisse pas stabiliser l'émulsion à lui seul. S'appuyant sur un protocole de fonctionnalisation déjà établi,^[7-9] du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), un tensioactif cationique, est ajouté en faible quantité aux particules négativement chargées et préalablement dispersées dans de l'eau distillée. En effet, comme tous les réseaux de silice, les particules Aerosil A380 présentent une charge négative lorsqu'elles sont

dispersées dans l'eau. Le CTAB est donc adsorbé par voie électrostatique à la surface de la silice grâce à sa tête polaire cationique. Ainsi, les chaînes alkyles hydrophobes confèrent le caractère adéquat de mouillage partiel par les deux fluides aux particules pour leur permettre de s'ancrer aux interfaces huile-eau.

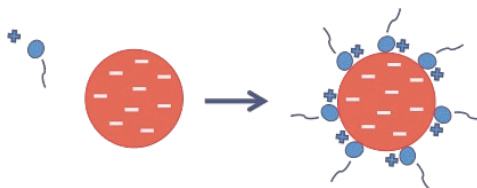


Figure III-2. Fonctionnalisation de nanoparticules de silice Aerosil A380 par adsorption d'un tensioactif de charge opposée.

Dans le but de maintenir un taux de couverture constant, fixé à 1 molécule de CTAB pour 25 nm^2 de surface de la silice, la quantité de tensioactif est adaptée à la quantité de particules dispersées. Pour des particules de 7 nm de diamètre, le rapport massique CTAB/silice est égal à $19 \cdot 10^{-3}$. Pour 0,68 g de particules dispersées dans 100 mL d'eau, la concentration massique en CTAB vaut 1/3 de sa concentration micellaire critique ($\text{CMC}_{[\text{CTAB}]} \approx 0.92 \text{ mM}$) soit 0,13 g/L. Afin de justifier que la stabilisation des gouttes est uniquement due aux particules et non au CTAB, plusieurs hypothèses sont émises. D'une part, la totalité du tensioactif ajoutée est consommée lors de la fonctionnalisation et, d'autre part, la quantité utilisée est inefficace à la stabilisation d'une émulsion. Pour vérifier ces hypothèses, des expériences complémentaires ont été effectuées.

Une première expérience permet de déterminer si la totalité du tensioactif a été adsorbée à la surface des particules Aerosil A380. Après l'étape de fonctionnalisation, la dispersion de nanoparticules est centrifugée et le surnageant, pouvant contenir le CTAB sous forme de trace, est retiré. En utilisant la méthode de la goutte pendante, la valeur de la tension superficielle (phase aqueuse-air) de ce liquide a été mesurée à 68 mN/m. Cette valeur est proche de la tension superficielle de l'eau pure ($\approx 72 \text{ mN/m}$). On en déduit ainsi que la concentration en tensioactif cationique dans l'eau, après la fonctionnalisation des particules, est inférieure ou égale à $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Cette concentration est trop faible pour une stabilisation efficace de l'émulsion. En effet, après émulsification du dodécane à 20 %m dans cette même solution de CTAB à $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, le système a démixé en quelques secondes. Une seconde expérience a été effectuée où la phase continue de l'émulsion est remplacée par une solution de CTAB à 0.13 g/L. La phase aqueuse est donc dépourvue de nanoparticules de silice. Le but de cette expérience est de prouver que la concentration initiale en tensioactif n'est pas suffisante pour stabiliser

une émulsion. Une émulsion directe dodécane-dans-eau (en l'absence de particules de silice) est obtenue mais démixe en quelques minutes. Ces deux expériences démontrent que la quantité de tensioactif utilisée est trop faible pour stabiliser à elle seule une émulsion, quel que soit le degré d'adsorption du tensioactif à la surface des particules. D'autre part, les nanoparticules seules (en l'absence du tensioactif) ne permettent pas non plus de stabiliser une émulsion de dodécane. La stabilité des émulsions produites ne peut donc être attribuée qu'à la présence des particules de silice modifiées par le tensioactif.

II.2. Procédés d'émulsification

Les particules de silice fonctionnalisées étant dispersées dans de l'eau distillée à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$), le dodécane, qui constitue la phase huileuse, est ajouté progressivement en maintenant une agitation vigoureuse à l'aide d'un émulsificateur de type Ultra-Turrax T25 équipé d'une tête rotor/stator S25 N-25F et tournant à 16 000 rpm durant 1 min. Cet équipement, qui induit à la fois la déformation des gouttelettes et la recirculation de l'échantillon, est couramment utilisé pour produire des émulsions. Pour obtenir des distributions de taille de gouttes plus étroites, le pré-mélange, précédemment obtenu, est passé dans un homogénéiseur à haute pression de type microfluidiseur (MS110) pendant 30 sec et à une pression donnée, variant de 31 à 95 MPa. Après homogénéisation à haute pression, les émulsions ont été maintenues au repos pour que le phénomène de coalescence limitée puisse avoir lieu.

Le phénomène de coalescence limitée consiste à produire un grand excès d'interface huile-eau par rapport à la surface interfaciale qui peut être couverte par des particules solides.^[10] Ce phénomène présente un grand avantage pour les émulsions car il arrête la coalescence à l'interface dodécane-eau lorsque la surface est suffisamment recouverte de particules. Le stade auquel la coalescence est stoppée dépend de la quantité de particules. Ainsi la taille finale peut être simplement ajustée par la quantité de particules aussi longtemps qu'elles sont initialement en quantité déficitaire par rapport à la quantité d'interface produite. Par conséquent, le système doit être formulé avec une très petite quantité de particules de silice ancrées de manière quasi irréversible à cette interface. L'énergie de désorption des particules est importante en comparaison de l'énergie thermique $k_B T$; pour les particules Aerosil A380 de 7 nm de diamètre, cette énergie vaut $2350k_B T$ à 25°C . Lorsque l'agitation est arrêtée, les gouttes, partiellement

découvertes, fusionnent afin de réduire la quantité totale de l'interface huile-eau. Le processus de coalescence s'arrête dès que l'interface est suffisamment couverte. Les émulsions obtenues sont caractérisées par des distributions de taille de gouttes étroites et sont stables sur plusieurs mois. En outre, la taille moyenne des gouttes peut être modifiée par la quantité de particules ; plus il y a de particules, plus la taille des gouttes sera petite, le phénomène de coalescence s'arrêtant à un stade plus précoce. Dans cette étude, la quantité de particules a été variée de 0,34 à 1,36 %m en maintenant la quantité de dodécane constante à 20 g. Les émulsions obtenues ont été observées par microscopie optique (Figure III-3.a-c) et leur distribution de taille a été mesurée par granulométrie laser couplée à une analyse statistique (Figure III-3.d)

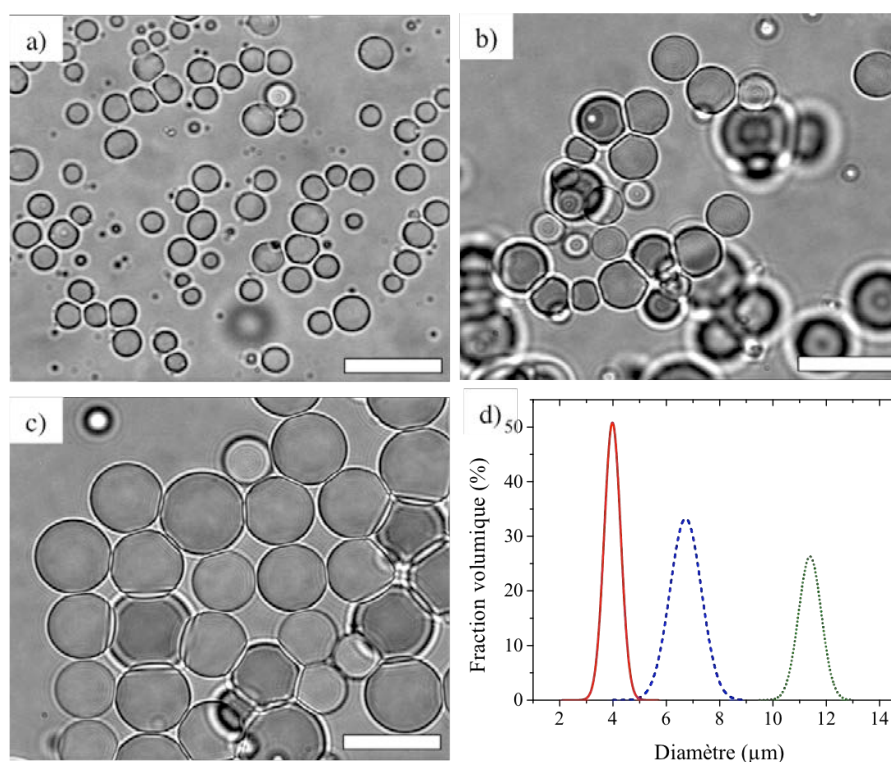


Figure III-3. Clichés de microscopie optique d'émulsions de Pickering dispersées dans de l'eau et stabilisées par différentes concentrations en particules, selon un pourcentage massique par rapport à la quantité d'huile dispersée : a) 6,8, b) 3,4 et c) 1,7 %. Barre d'échelle = 20 μm. d) Distributions de tailles correspondant aux trois émulsions ; les diamètres moyens sont 4,0 μm pour 4,0-SiO₂ (ligne rouge), 7,0 μm pour 7,0-SiO₂ (tirets bleus) et 11,5 μm pour 11,5-SiO₂ (pointillés verts). La polydispersité P est respectivement égale à 3,6, 4,29 et 0,79 %.

Le phénomène de coalescence limitée permet de mettre en évidence une autre caractéristique des émulsions obtenues ; dans ce régime pauvre en particules, la taille des gouttes est indépendante de la pression appliquée au cours du processus d'émulsification. Le microfluidiseur fractionne les gouttes à haute pression pour

accroître la diminution de la taille des gouttes obtenues après une première émulsification par Ultra-Turrax (UT). Les différentes pressions appliquées (31, 62 et 93 MPa) donnent des gouttes de tailles identiques pour une même fraction silice/huile (Figure III-4). Ces émulsions sont donc définies uniquement par la quantité de particules utilisées pour les stabiliser. Ceci montre que, quelle que soit la pression appliquée, la quantité initiale d'interface produite est plus grande que celle qui peut être stabilisée par les particules. Le microfluidiseur permet d'étendre la monodispersité. Les émulsions obtenues uniquement par UT sont polydisperses. Dans ce cas la quantité d'interface produite peut être stabilisée par les particules présentes qui figent la distribution de taille issue de l'agitation. Cette distribution polydisperse résulte d'un équilibre stationnaire entre rupture et recombinaison des gouttes.

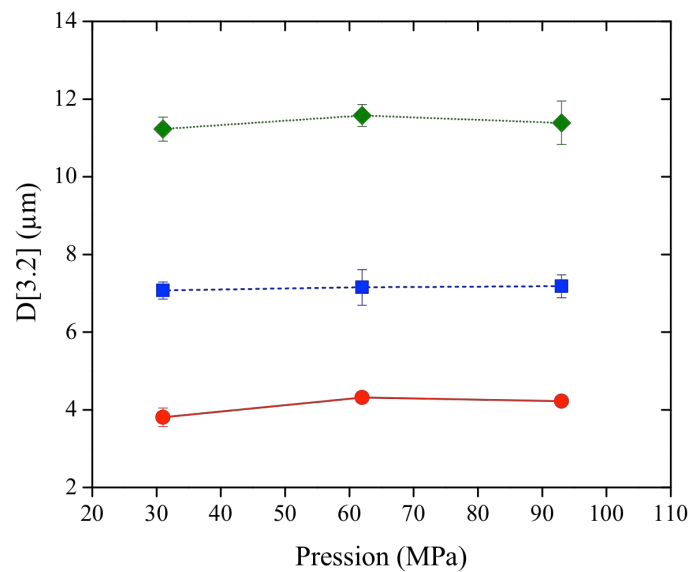


Figure III-4. Evaluation des diamètres de surface moyens $D[3,2]$ en fonction de la pression appliquée par un homogénéisateur de type microfluidiseur à haute pression au cours du procédé d'émulsification (31, 62 ou 93 MPa) : émulsions 4,0-SiO₂ en rouge, 7,0-SiO₂ en bleu et 11,5-SiO₂ en vert. Les traits servent de guide.

Une des caractéristiques majeures des émulsions de Pickering est la relation qui existe entre la taille moyenne des gouttes et la quantité de particules.^[10] En effet, la taille des gouttes est inversement proportionnelle à la masse de particules, pour une quantité de phase dispersée constante. En mesurant le diamètre moyen des gouttes D_i , soit par évaluation statistique par microscopie optique, soit par granulométrie laser, il est possible de calculer le diamètre moyen en surface $D[3,2]$ par la relation :

$$D[3,2] = \frac{\sum_i D_i^3}{\sum_i D_i^2} \quad (3.1)$$

En accord avec cette hypothèse, l'inverse des diamètres moyens des gouttes d'huile en fonction du rapport quantité de particules à quantité d'huile devrait être une fonction linéaire. Cette proportionnalité est bien retrouvée expérimentalement (Figure III-5). Par conséquent, les diamètres moyens des gouttes d'huile sont inversement proportionnels à la quantité de particules utilisées pour stabiliser l'interface huile-eau. C'est la signature de la coalescence limitée. En effet, il a été démontré que, pour une quantité d'huile constante, une plus grande quantité de particules colloïdales est capable de stabiliser des aires interfaciales huile-eau plus importantes. Par cette méthode, des émulsions monodisperses peuvent être obtenues de manière précise et contrôlée sur une large gamme de taille (du micron, présenté dans ce cas, à plusieurs centaines de microns).

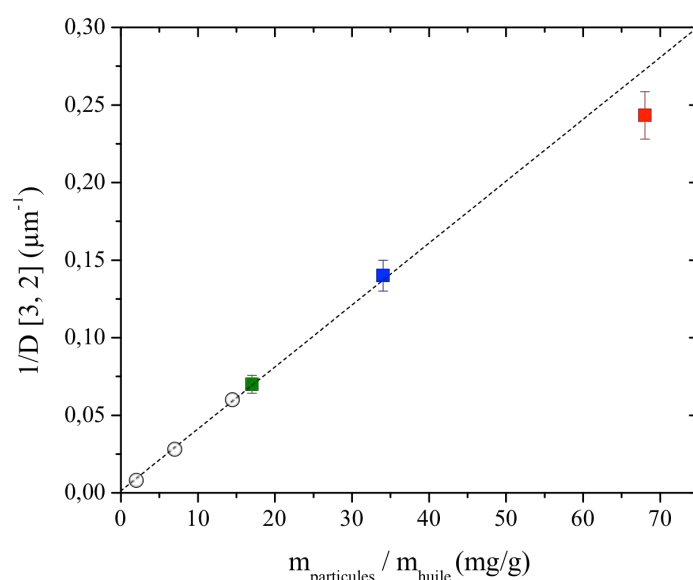


Figure III-5. Evolution de l'inverse du diamètre de surface moyen ($1/D[3,2]$) d'une émulsion directe en fonction de la masse de particules normalisées par rapport à la masse d'huile. Les points blancs représentent les points de M. Destribats, les carrés sont les points expérimentaux déterminés pour les émulsions de cette étude : 11,5-SiO₂ (en vert), 7,0-SiO₂ (en bleu) et 4,0-SiO₂ (en rouge).

En supposant que toutes les particules sont adsorbées, le taux de couverture C peut être défini comme le rapport entre l'aire interfaciale, recouverte par les nanoparticules, et la surface interfaciale totale S_{interf} ; cette dernière est directement liée au diamètre de surface moyen $D[3,2]$ par :

$$S_{\text{interf}} = \frac{6V_d}{D[3,2]} \quad (3.2)$$

où V_d est le volume de phase dispersée.

Une relation géométrique relie donc la quantité de particules et la taille des gouttes selon :

$$C = \frac{m_{NP} D[3,2]}{4 d_{NP} \rho_{NP} V_d} \quad (3.3)$$

où m_{NP} est la masse de nanoparticules (NP) Aerosil A380, d_{NP} leur diamètre et ρ_{NP} leur densité. Le nombre de couches moyen, n , peut être calculé par $n = C/0,9$, où 0,9 correspond à la couverture pour une monocouche dense. A partir de la pente de la Figure III-5 et en utilisant la relation 3.3, le taux de couverture est extrait (proportion d'interface des gouttes couverte par les particules) : $C = 3,31$ et donc le nombre moyen de couche de particules $n \approx 4$. Notons qu'il ne s'agit pas d'une monocouche de particules. En effet les nanoparticules sont initialement très agrégées et le microfluidiseur ne permet pas de casser complètement les agrégats. Ce nombre moyen de couches illustre donc surtout la taille des agrégats.

III. Synthèses et caractérisations de capsules dodécane@SiO₂

III.1. Méthode de synthèses

Lorsque les émulsions monodisperses directes ont été obtenues, elles sont minéralisées selon le protocole précédemment détaillé (Etape 4 de la Figure III-1). La quantité d'huile, qui était à 20 %m, est diluée à 2 %m dans une solution aqueuse contenant différentes concentrations massiques de CTAB (0,5, 0,7 et 1,0 %m). Il a été vérifié que cet ajout de tensioactif, après émulsification, n'altérerait pas la stabilité de l'émulsion. Une solution à 15 % massique d'acide chlorhydrique (HCl) a également été ajoutée. En effet le pH de la solution est ajusté pour être proche de 0, soit un pH inférieur au point isoélectrique de la silice (≈ 2.1) ce qui permet d'équilibrer le double caractère fractal-Euclidien du squelette inorganique. Dans ces conditions, le caractère fractal est suffisamment important pour permettre une croissance uniforme du monomère précurseur de silice, plutôt que ponctuelle, à la surface des gouttes. De même, dans ces conditions, les caractéristiques euclidiennes apportent les propriétés mécaniques souhaitées de la coque de silice en croissance.^[13] Cela signifie que la coque est à la fois uniforme et résistante. Le stockage des capsules en est facilité mais la coque reste suffisamment fragile pour permettre sa rupture sous l'effet d'une contrainte seuil à la compression. On se place alors dans les conditions adéquates pour catalyser l'hydrolyse

puis la condensation du monomère précurseur de silice, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) de formule Si(OCH₂CH₃)₄. Ainsi, une nucléation de type hétérogène à l'interface dodécane-eau est favorisée. Il existe deux types de nucléations, homogène ou hétérogène, pouvant opérer lors du procédé :

- *nucléation homogène* : intervient dans le volume de la solution par la formation de nouveaux nuclei. La structure du cristal repose alors sur une nucléation spontanée et aléatoire de germes de taille critique. Ce mode de croissance nécessite la création d'une nouvelle interface entre le nucleus formé et la solution. Pour activer la cristallisation, il faudra donc franchir une barrière énergétique.
- *nucléation hétérogène* : intervient sur une interface déjà créée dans le milieu réactionnel. Cependant, ce type de nucléation implique la présence « d'impuretés » favorisant la formation de nuclei. L'énergie nécessaire à la formation d'une interface solide-liquide est alors diminuée d'autant plus si l'affinité, entre les impuretés et le dépôt cristallin en croissance, est importante. Il s'agit du mode de nucléation prépondérant dans cette étude, les particules de silice utilisées pour stabiliser l'interface dodécane-eau des gouttes étant associées aux « défauts » minimisant l'enthalpie de nucléation.

L'utilisation des émulsions de Pickering, en tant que précurseur dans l'élaboration des capsules, se justifie à ce stade car il s'agit d'une méthode simple pour obtenir une émulsion initialement monodisperse. De plus le diamètre moyen des gouttes est aisément contrôlable. Le fait que ces gouttes soient stabilisées par des nanoparticules de silice, dont l'ancrage à l'interface dodécane-eau est quasi irréversible, offre un avantage certain lors de l'étape de minéralisation ; ces particules servent de sites préférentiels de nucléation hétérogène. Le CTAB permet également d'accélérer la condensation par effet de sel. La minéralisation a lieu préférentiellement à l'interface car elle représente un défaut macroscopique où l'enthalpie de nucléation est minimale.^[11] A ce stade, le volume total de l'émulsion est de 95 mL.

La minéralisation est alors initiée par un ajout de TEOS, utilisé en tant que monomère alcoxyde, dans le milieu réactionnel. Ainsi, la première étape de minéralisation consiste à hydrolyser le précurseur pour former des entités de Si(OH)₄ et à en permettre la diffusion à l'interface huile-eau. Durant la deuxième étape, ces entités polycondensent à cette même interface, formant des objets discrets. Le TEOS est ajouté goutte à goutte à l'émulsion précédemment obtenue, en différentes quantités (2,5, 5,0 et 7,5 mL). Tout au long de cet ajout, la solution est placée sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté

tournant à 550 rpm, sachant qu'à cette vitesse la distribution de taille ne peut être modifiée et l'émulsion n'est pas détériorée. La vitesse est ensuite diminuée à 450 rpm et les émulsions sont alors minéralisées sous agitation continue, pendant une nuit, à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$).

Finalement, les capsules sont lavées par des cycles de centrifugation et renouvellement de la phase aqueuse avec de l'eau distillée. Cette étape a pour but d'arrêter la minéralisation et de retirer tout résidu de synthèse. Lors du processus de minéralisation, des grains de silice peuvent être formés par nucléation homogène dans le volume. Il subsiste également des traces de tensioactifs. Les cycles de centrifugation sont effectués à 7000 g durant 15 min à 20°C et sont répétés jusqu'à disparition de la mousse dans le tube de centrifugation. Les capsules peuvent alors être séchées à température ambiante ou sublimées par un lyophilisateur sans altérer leur intégrité. La coque de silice reste uniforme. Les capsules peuvent ensuite être stockées pendant plusieurs mois, soit à l'état dispersé dans une phase aqueuse, soit sous forme sèche à l'état de poudre. Ce procédé de minéralisation a été reproduit, au moins trois fois pour une même émulsion, afin d'attester de sa reproductibilité.

De nombreux paramètres de cette voie de synthèse peuvent être variés pour avoir un contrôle précis des caractéristiques des objets obtenus :

- la taille des objets finaux dépend de la quantité de particules de silice initialement utilisée pour fixer la taille des gouttes d'émulsions. Ce type de stabilisation a également une influence sur la résistance mécanique des capsules ;
- les quantités en tensioactif et en TEOS influencent la morphologie des objets synthétisés (formation d'objets discrets et non monolithes) ;
- un procédé réalisé en une seule étape ou de façon séquentielle permet d'influer sur la morphologie des coques et donc, influencer la résistance mécanique des capsules.

Tous ces points seront abordés dans les parties suivantes de ce chapitre et selon le protocole explicité précédemment. Les objets de type cœur-écorce seront nommés à présent de la façon suivante : $x\text{-SiO}_2\text{-}y(w)\text{-}z$ où x représente le diamètre des gouttes de l'émulsion initiale, y la quantité totale de TEOS utilisée au cours du procédé, w le nombre de minéralisations effectuées et z l'épaisseur des coques. Pour des raisons de clarté, cette nomenclature pourra être simplifiée, par exemple, lorsque la discussion ne porte que sur les émulsions, les facteurs y , w et z seront manquants.

Les distributions des tailles des capsules ont été évaluées par une analyse statistique à l'aide d'un microscope optique couplé à une analyse par granulométrie laser (Figure III-6). On observe un décalage vers des valeurs plus faibles de ces distributions de tailles par rapport aux émulsions, avant minéralisation. Celui-ci est d'autant plus important que la taille initiale des gouttes est grande. Néanmoins, il est à noter que les capsules formées restent monodisperses (Figure III-6). Cette diminution du diamètre, se produisant au cours du procédé sol-gel, ne peut pas être expliquée par la compression des gouttes d'huile, les liquides étant incompressibles. La raison de ce changement de taille, qui n'avait pas été observé pour des capsules plus grandes de cire, fait l'objet du paragraphe suivant.

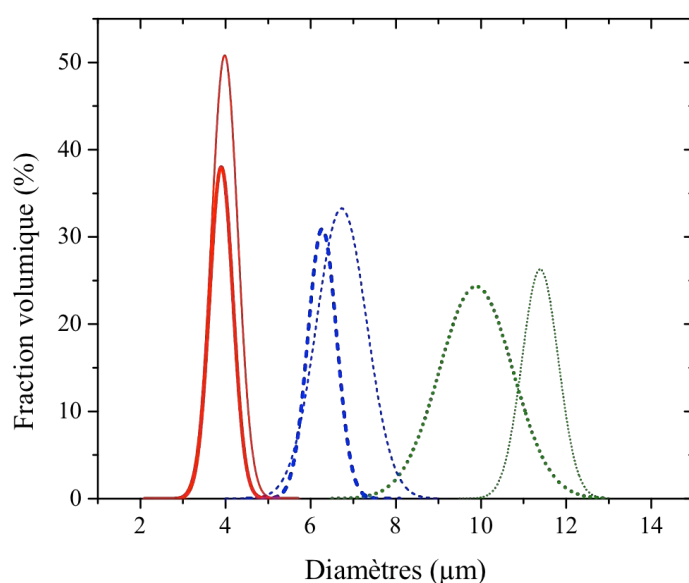


Figure III-6. Comparaison des distributions de tailles des émulsions avant minéralisation (traits fins) [4,0-SiO₂ (ligne rouge), 7,0-SiO₂ (tiret bleu) et 11,5-SiO₂ (pointillé vert)] et des capsules obtenues après minéralisation [4,0-SiO₂-5.0 (ligne rouge), 7,0-SiO₂-5.0 (tiret bleu) et 11,5-SiO₂-5.0 (pointillé vert)]. Voir le texte pour la définition de la nomenclature. Les valeurs de l'uniformité sont respectivement égales à 2,8, 1,8 et 4,41 %.

III.2. Influence d'un produit de réaction : l'éthanol

Au cours de l'étape d'hydrolyse du précurseur moléculaire, chaque molécule de TEOS génère une molécule d'acide silicique Si(OH)₄ et quatre molécules d'éthanol. Cet éthanol libéré dans la phase aqueuse a tendance à augmenter la solubilité du dodécane au sein de cette dernière, à présent composée d'éthanol, d'eau et du tensioactif cationique CTAB. Par conséquent, une partie du dodécane migre dans la phase aqueuse,

réduisant le volume de la goutte d'huile. Ce phénomène explique le décalage de la distribution de tailles entre les gouttes et les capsules correspondantes (Figure III-6). Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, une expérience a été menée où différentes fractions en dodécane (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 et 2,0 % massique) sont mises au contact d'une phase aqueuse contenant du CTAB (0,5 % massique) en présence ou non d'éthanol. La concentration en éthanol, solubilisée dans la phase aqueuse, a été fixée pour être équivalente à la quantité d'éthanol produite au cours de l'hydrolyse de 5,0 mL de TEOS. Elle vaut donc 4,42 %vol. Les échantillons sont ensuite agités doucement pour accélérer l'accès à l'état d'équilibre entre les deux phases (Figure III-7). Pour de meilleures conditions d'observations, la phase huileuse a été préalablement colorée avec du Sudan I (1-Phenylazo-2-naphthol - $C_{16}H_{12}N_2O$).

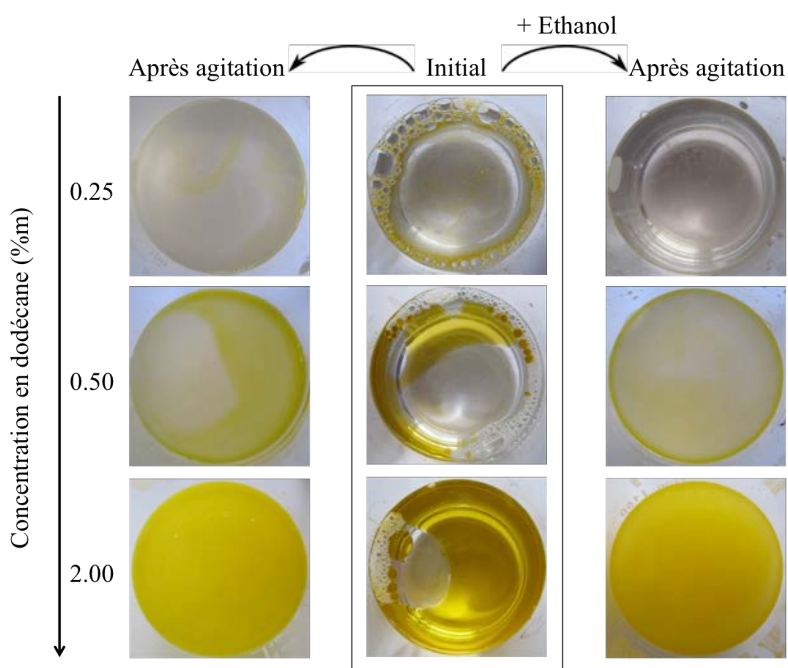


Figure III-7. Photos de l'influence de l'éthanol sur la solubilité du dodécane dans la phase aqueuse (CTAB de 0,5 % massique à 20 % massique dans l'eau et/ou l'éthanol) pour plusieurs concentrations massiques en dodécane (0,25, 0,50 et 2,00 %) dans les conditions du procédé de minéralisation.

Pour les échantillons à 0,25 %m en dodécane, différents scénarios sont observables. En l'absence d'éthanol, la solution est turbide du fait de l'émulsion formée. Cependant, cette dernière démixe rapidement (en moins de 5 minutes) pour laisser place à une phase supérieure colorée. La phase aqueuse coexiste alors avec l'huile en excès. Ceci démontre que l'eau et l'huile ne sont pas miscibles à ces proportions. A cette même concentration en dodécane et en présence d'éthanol, l'échantillon ne présente aucun trouble. La solution limpide est homogène et aucun surnageant coloré n'est visible (Figure III-7).

Cette expérience démontre donc que 0,25 %m de dodécane est soluble dans la phase aqueuse étudiée, c'est-à-dire celle contenant de l'alcool. Par conséquent, le dodécane est plus soluble dans la phase aqueuse contenant de l'éthanol que dans celle exempte de l'alcool. Le diamètre des gouttes d'huile correspond à un facteur géométrique près à la racine cubique de leur volume. Ainsi, une perte de 0,25 %m, soit 0,19 %vol, aura un effet plus important sur les diamètres des grandes gouttes que sur celui des plus petites. De plus, cet effet de solubilité des liquides hydrophobes et faiblement carbonés dans la phase aqueuse ou LNAPL, en anglais « lighter-than-water non aqueous phase liquids » (tels que le dodécane, le toluène et l'octane) est bien connu. Ce phénomène est ainsi employé en tant que stratégie de récupération des LNAPL par un mélange éthanol-eau (50/50 %vol).^[14]

III.3. Influence de la concentration en tensioactif

Le rôle du CTAB est d'augmenter la cinétique de condensation des entités Si(OH)₄ qui induit le type de nucléation (hétérogène ou homogène) lors de l'étape de minéralisation. En effet, les prochains paragraphes portent sur les effets du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion et donc sur le bon déroulement de la réaction de polycondensation. L'influence du CTAB sur la morphologie du matériau final sera également étudiée, ce qui permettra d'optimiser les conditions de synthèse des capsules.

III.3.1. Effets du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion

Lors de l'étape de minéralisation, la concentration et les conditions d'ajout du CTAB sont des paramètres à considérer pour former des objets discrets stables ou bien des monolithes. Afin d'étudier la stabilité du système en fonction de la concentration en tensioactif et de déterminer les limites du procédé, le protocole de synthèse a été répété en conservant tous les paramètres constants. Seule la concentration en CTAB lors de la dilution de l'émulsion (gouttes de 7 µm de diamètre) a été variée. En effet, il s'est avéré que l'émulsion (2 %m en phase huileuse) démixait lorsqu'elle était diluée par une solution en CTAB de concentration massique inférieure à 0,27 %m (précédemment la concentration en CTAB était supérieure ou égale à 0,50 %m). Par microscopie optique, un phénomène de coalescence est observable. Pour des concentrations en CTAB supérieures ou égales à 0,27 %m correspondant à $8 \times \text{CMC}_{[\text{CTAB}]}$, l'émulsion reste stable.

L'ancrage des particules à l'interface est donc réversible dans ce cas. Une coque est ensuite formée par minéralisation à l'interface huile-eau par ajout de 5 mL de TEOS. Il existe donc un domaine de concentration en CTAB pour lequel les capsules ne peuvent être synthétisées.

Pour palier cette limite, et donc minéraliser l'interface pour de faibles concentrations en CTAB ($< 0,27 \text{ ‰}$), le procédé de minéralisation est effectué en deux étapes. L'émulsion est minéralisée une première fois, en présence de 2,5 mL de TEOS et de HCl ($\text{pH} \approx 0$), c'est-à-dire sans ajout de CTAB. Il a été vérifié au préalable que le HCl ne déstabilisait pas l'émulsion. La méthode d'agitation privilégiée est une agitation rotative sur roue à 25 rpm, moins perturbante pour l'émulsion. Après une nuit d'agitation dans un tube de 15 mL, la réaction de polycondensation du TEOS a été amorcée ; l'interface eau-huile favorisant une nucléation hétérogène. Les gouttes sont minéralisées une seconde fois, en présence de 2,5 mL de TEOS (pour un ajout total de 5 mL) et de CTAB à $0,2 \text{ ‰}$, durant une journée toujours sous agitation sur roue à 25 rpm. La coque, préalablement formée, est rendue plus homogène par la présence du tensioactif. La quantité de TEOS étant divisée par deux, le temps de réaction a été globalement doublé. Afin de simplifier le procédé de synthèse, il est nécessaire que la minéralisation se fasse en une étape ; c'est pour cette raison que par la suite, la concentration massique en CTAB restera supérieure à $0,27 \text{ ‰}$. De plus, les capsules formées avec $\text{CTAB} < 0,27 \text{ ‰}$ sont relativement fragiles. La libération du cœur huileux peut être provoqué par simple cisaillement entre lame et lamelle (Figure III-8). Les capsules pourraient donc être endommagées aisément, libérant leur contenu de manière aléatoire et incontrôlée.

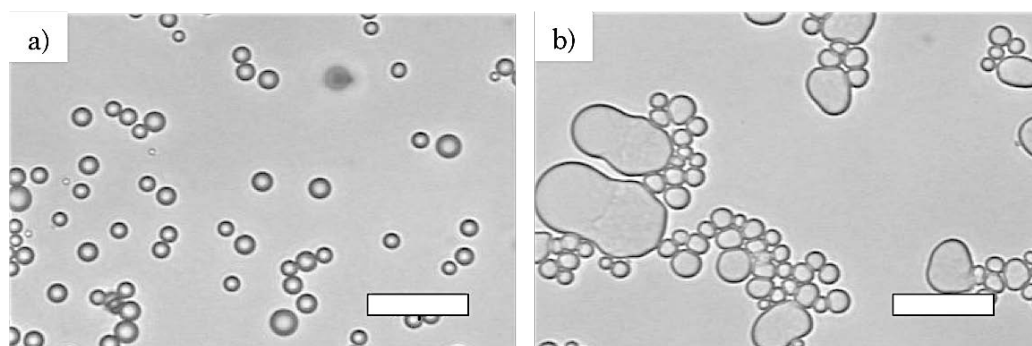


Figure III-8. Clichés de microscopie optique de capsules minéralisées en deux étapes en présence d'une concentration en CTAB de $0,2 \text{ ‰}$ (a) avant et (b) après cisaillement entre lame et lamelle de microscopie. Barre d'échelle = $10 \text{ }\mu\text{m}$.

III.3.2. Effets du tensioactif sur la morphologie

Le tensioactif cationique employé au cours de l'étape de minéralisation ne sert pas uniquement à améliorer la cinétique de condensation, mais d'abord à fonctionnaliser les particules de silice Aerosil A380 pour stabiliser l'interface dodécane-eau ; conserver le même tensioactif permet de favoriser la nucléation hétérogène à l'interface. Au cours de la minéralisation, l'influence du CTAB sur la morphologie des capsules a été observée. Des gouttes de 7 μm de diamètre ont été minéralisées en présence de différentes concentrations en CTAB (0,5, 0,7 et 1,0 %m). Tous les autres paramètres sont inchangés. Par microscopie électronique à balayage (MEB), les capsules synthétisées à partir de ces concentrations croissantes en CTAB sont observées. Des agrégats apparaissent à la surface externe des coques et leur nombre augmente lorsque la concentration en tensioactif augmente (Figure III-9.a à Figure III-9.c).

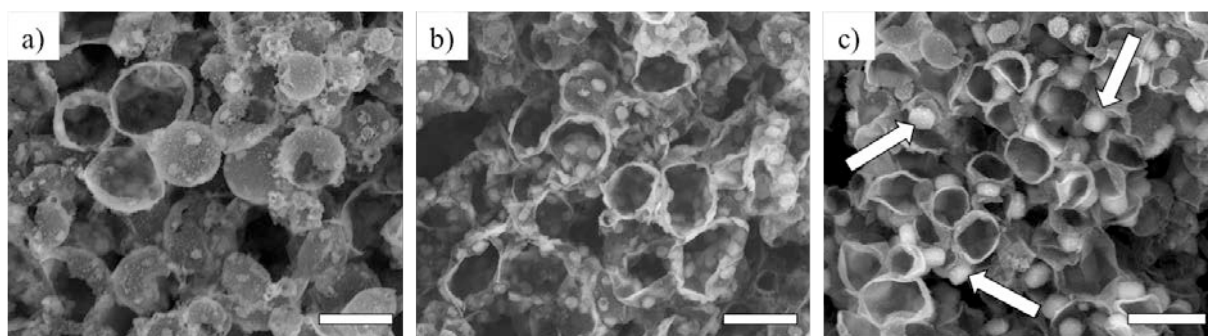


Figure III-9. Clichés MEB de capsules de 7,0-SiO₂-5,0 obtenues à partir de l'émulsion 7,0-SiO₂ et selon différentes concentrations massiques en CTAB durant le procédé sol-gel : a) 0,5 %, b) 0,7% et c) 1%. Barre d'échelles = 10 μm .

Les influences de la quantité du précurseur moléculaire et de la méthode d'ajout utilisée ont été étudiées, pour une concentration en CTAB fixée. Aucun effet n'a été observé sur la formation de ces agrégats. De même, la température de synthèse a été contrôlée ($T = 20, 25$ et 30°C) puisque le CTAB y est sensible avec un point de Krafft ($T_K \approx 16^\circ\text{C}$ dans l'eau pure). Là encore, cela n'a pas d'impact sur la formation des protubérances.

Une étude par diffraction des rayons X a donc été menée sur ces échantillons afin de déterminer la structure de ces protubérances et d'en déterminer l'origine. Il en résulte que les cristaux, présents à la surface externe des coques, possèdent une structure hexagonale (Figure III-10). En effet, les diffractogrammes (sur la figure) intermédiaire et supérieur, correspondant respectivement aux capsules synthétisées par 0,7 et 1,0 %m de CTAB, présentent un premier pic intense à un vecteur d'onde $q_0 = 0,12 \text{ \AA}^{-1}$. De plus, deux harmoniques peuvent être observées à des vecteurs d'onde égaux à $q_1 = 0,20 \text{ \AA}^{-1}$ et

$q_2 = 0,24 \text{ \AA}^{-1}$, selon les rapports q_1/q_0 et q_2/q_0 qui sont respectivement égaux à $\sqrt{3}$ et 2. Ces valeurs sont caractéristiques d'une structure hexagonale.

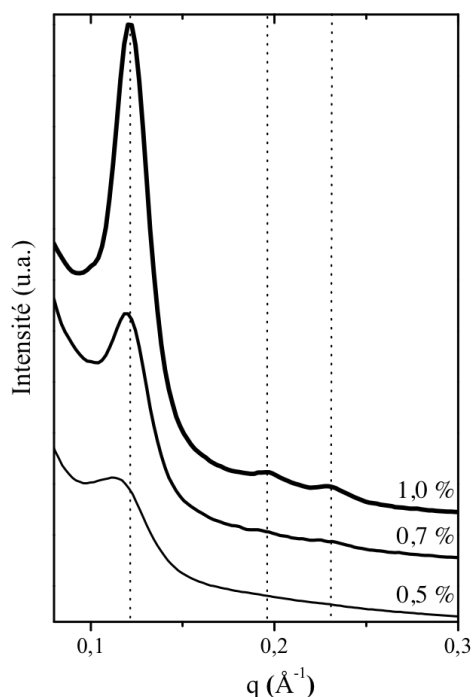


Figure III-10. Diffractogrammes obtenus par diffusion des rayons X à petits angles (SAXS) pour les capsules synthétisés par variation de la concentration massique en CTAB (0,5, 0,7 et 1,0 %).

Par conséquent, le vecteur d'onde q_0 peut être associé à la distance réticulaire d_{100} ($\approx 52 \text{ \AA}$) correspondant à l'arrangement hexagonal de la silice poreuse à l'échelle mésoscopique. Dans ce cas, les deux harmoniques q_1 et q_2 correspondent aux lignes de réflexions 110 et 200 et sont observées aux valeurs de $\sqrt{3}q(100)$ et $2q(100)$. Cela traduit, sans ambiguïté, la nature hexagonale de la silice mésostructurée. Le paramètre de maille, a , qui vaut dans le cas présent environ $60 \text{ \AA}$, a été calculé selon la relation suivante^[15]:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.4)$$

Ces résultats sont en accord avec ceux d'un grain de silice mésostructuré appelé MCM-41 (sigle signifiant « Mobil composite of matter »). Ce cristal est obtenu lorsqu'un composé lyotrope cationique à l'état mésomorphe est utilisé comme matrice lors du procédé sol-gel.^[16]

Des chercheurs de la Mobil Oil Corporation se sont inspirés de l'adéquation entre la porosité ordonnée des zéolithes et la conformation des molécules adsorbées pour

synthétiser des matériaux inorganiques ordonnés. Leur particularité est de présenter des plus grands pores que les zéolithes et un meilleur contrôle structural que les aérogels pouvant être obtenus à partir du procédé sol-gel. Dans ces matériaux, les diamètres de pores varient entre 1,5 et 10 nm. De plus, leurs murs sont amorphes.^[16] Ces matériaux sont regroupés sous le nom d'une famille, appelée M41S, dont font partie les MCM-41 de structure hexagonale.^[17] Cette mésostructuration est obtenue par l'hydrolyse puis la condensation du précurseur moléculaire inorganique, le TEOS, autour d'une empreinte. Cette dernière est, le plus souvent, une mésophase de molécules tensioactives. Il existe alors deux stratégies, transcriptive ou coopérative.^[18] Dans le premier cas, il s'agit d'un processus d'auto-assemblage consistant à répliquer ou transcrire une empreinte lors de la polymérisation inorganique. Dans le second cas, la mésostructuration est obtenue par effet coopératif entre les molécules tensioactives et les précurseurs inorganiques. Ces conditions de synthèse correspondent à celles des MCM-41 car la concentration en tensioactifs est trop faible pour générer la formation d'une mésophase cristal liquide hexagonal, en l'absence d'autres espèces chargées (Figure III-11).

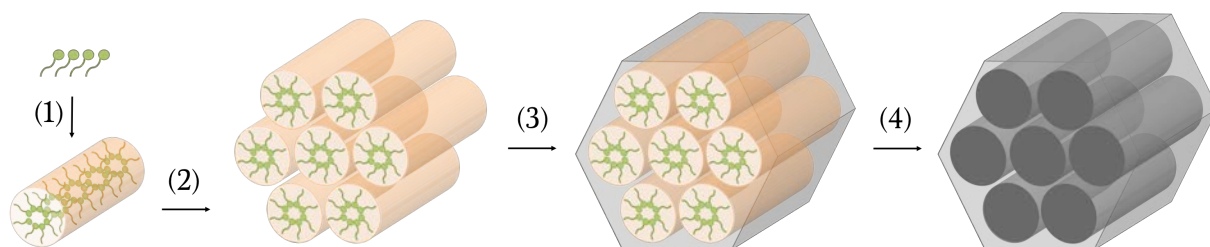


Figure III-11. Représentation schématique de la mésostructuration par effet coopératif d'un matériau de type MCM-41. Les (1) micelles se forment et s'alignent de manière hexagonale (2). Après réaction avec le précurseur moléculaire (3) les micelles sont réarrangées pour donner un matériau mésoporeux après (4) calcination. Adapté de ^[16]

Le CTAB favorise donc une seconde nucléation hétérogène au-dessus de la coque de silice, générant des protubérances de type MCM-41 sur cette enveloppe. Néanmoins, l'intensité des pics diminue lorsque la concentration en CTAB et donc le nombre de protubérances diminue. Ainsi, pour la concentration la plus faible, (diffractogramme inférieur de la Figure III-10), seul le pic principal, légèrement décalé vers des valeurs de vecteurs d'ondes inférieures ($0,11 \text{ \AA}^{-1}$) est observé. L'absence d'harmonique à des valeurs supérieures et la présence de ce simple pic démontrent la présence d'une structure vermiculaire. Cette dernière, intrinsèque à la présence de la coque de silice est moins organisée qu'une structure hexagonale. En effet, ces structures vermiculaires ont

déjà pu être observées pour des capsules de type cœur-écorce, basées sur des émulsions inverses, où une enveloppe de silice était formée sur des gouttes d'eau.^[19] Bien que de petites protubérances soient observables sur la Figure III-9.a, leur densité est insuffisante pour pouvoir être détectée au RX. L'intensité du faisceau diffusé pour l'échantillon ne peut pas être décorrélée du faisceau principal rendant la mesure impossible.

III.4. Influence de la quantité de TEOS sur la morphologie des capsules

Cette partie est consacrée à l'influence du précurseur moléculaire, le TEOS, sur la morphologie des capsules. Plus précisément, cette étude porte sur les épaisseurs des coques. L'effet souhaité, en modifiant la quantité de monomère introduite dans le milieu réactionnel, est d'observer des variations significatives de l'épaisseur des coques. Par la suite, une relation entre l'épaisseur des coques et le diamètre des gouttes pourra être établie en fonction de la quantité de monomère utilisée.

III.4.1. Détermination des épaisseurs des coques des capsules

Une coque a été synthétisée suite à l'ajout d'une quantité de TEOS fixée à 5 mL sur différentes tailles de gouttes (4,0, 7,0 et 11,5 μm correspondant aux émulsions 4,0-SiO₂, 7,0-SiO₂ et 11,5-SiO₂). Les épaisseurs des coques ont été évaluées par une analyse statistique suite à l'observation de capsules en microscopies électroniques à balayage et à transmission (respectivement MEB et MET). Pour cela, les capsules ont été lavées plusieurs fois par des cycles de centrifugation/remplacement du surnageant à l'aide d'une solution de tetrahydrofuran (THF). Les capsules, ainsi vidées de leur cœur huileux, sont plus aisément observables. En tout, les coques de plus de 100 objets ont été caractérisées.

L'observation en microscopie électronique démontre la rugosité de la coque. Cela a pour conséquence de faire fluctuer localement l'épaisseur et de rendre son estimation difficile (Figure III-12). C'est pour cette raison que les résultats obtenus ont été moyennés sur un grand nombre d'objets et par couplage de plusieurs techniques. Ainsi, les valeurs des épaisseurs sont déterminées de la manière la plus précise. La valeur moyenne de l'épaisseur des coques augmente progressivement avec le diamètre moyen des capsules (Tableau III-1). De plus, malgré la rugosité provenant de la structure de type MCM-41,

les coques présentent un aspect homogène (voir Section III.3.2 de ce chapitre). Cependant, les capsules obtenues à partir de l'émulsion 11,5-SiO₂ font exception. La concentration en CTAB (0,5 %m) est trop élevée dans ce cas et favorise la formation des cristaux sur la surface externe des coques (Figure III-12.c). On peut également noter que la résistance des capsules, au vide du MEB, diffère selon le diamètre des capsules bien que ces dernières aient été observées dans les mêmes conditions (Figure III-12). Plus le diamètre des capsules augmente, plus le nombre d'objets cassés diminue. Ce point sera abordé dans la suite de ce manuscrit.

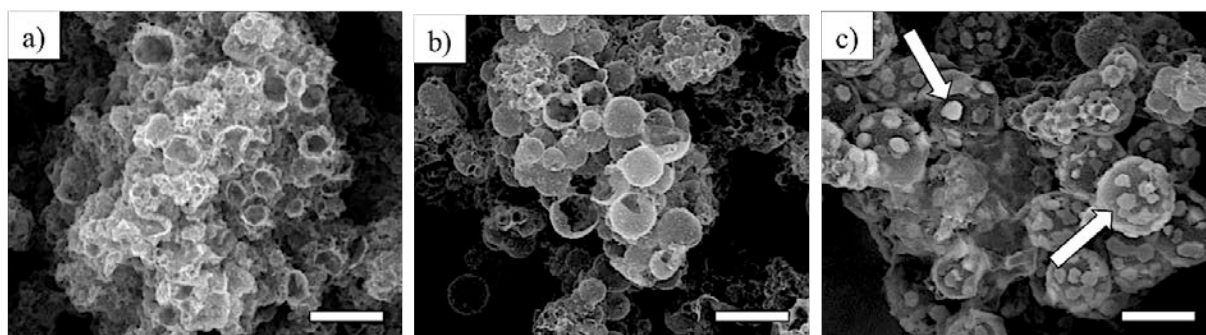


Figure III-12. Clichés de microscopie optique à balayage de capsules sèches et vides obtenus à partir des émulsions 4,0-SiO₂, 7,0-SiO₂, 11,5-SiO₂ représentées en **Figure III-3.a-c)** en utilisant 5,0 mL de TEOS de 5,0 mL. a) 4,0-SiO₂-5,0, b) 7,0-SiO₂-5,0 et c) 11,5-SiO₂-5,0. Barres d'échelle = 10 μ m.

Tableau III-1. Résumé de l'épaisseur des coques pour différentes quantités de TEOS (2,5, 5,0 et 7,5 mL) et pour différents diamètres d'émulsion (4,0, 7,0 et 11,5 μ m) après une minéralisation. Les détails de la nomenclature ont été définis précédemment.

Nom des capsules	Diamètre des gouttes (μ m)	Quantité totale de TEOS (mL)	Epaisseur des coques (nm)
4,0-SiO ₂ -2,5(1)-45	4,0	2,5	45 $\pm$ 24
4,0-SiO ₂ -5,0(1)-56	4,0	5,0	56 $\pm$ 25
4,0-SiO ₂ -7,5(1)-66	4,0	7,5	66 $\pm$ 23
7,0-SiO ₂ -2,5(1)-63	7,0	2,5	63 $\pm$ 24
7,0-SiO ₂ -5,0(1)-73	7,0	5,0	73 $\pm$ 22
7,0-SiO ₂ -7,5(1)-89	7,0	7,5	89 $\pm$ 22
11,5-SiO ₂ -2,5(1)-85	11,5	2,5	85 $\pm$ 35
11,5-SiO ₂ -5,0(1)-102	11,5	5,0	102 $\pm$ 40
11,5-SiO ₂ -7,5(1)-115	11,5	7,5	115 $\pm$ 41

Pour une comparaison optimale et une bonne compréhension des systèmes, la quantité de surface (c'est-à-dire la taille des gouttes) de l'émulsion est ensuite fixée (gouttes de 7,0 μm de diamètre) et la quantité de TEOS ajoutée est variée (de 1 à 11 mL) (Figure III-13). Le but de cette étude est de distinguer les domaines de faisabilité du système tout en ayant une coque homogène. Il en résulte que pour des quantités de TEOS inférieures à 2 mL, la coque ne peut être formée. Pour des quantités supérieures à 9 mL, les gouttes d'huile sont emprisonnées dans une matrice de silice continue. C'est le résultat d'un processus de condensation du monomère dans le milieu réactionnel par nucléation homogène. En effet, une quantité de TEOS élevée (> 9 mL pour des gouttes de 7 μm) induit une forte concentration en acide silicique dans le volume de la phase aqueuse. Cela favorise la formation d'un monolithe au lieu d'objets discrets.^[20,21]

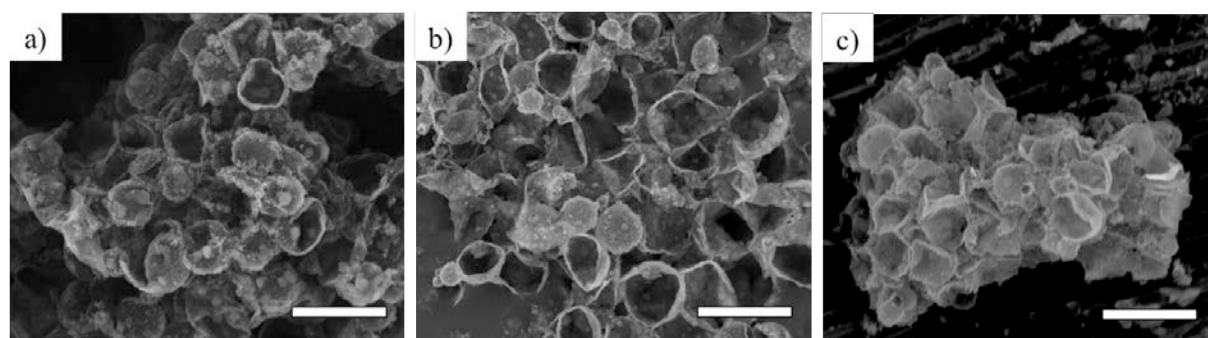


Figure III-13. Clichés de microscopie électronique à balayage de capsules sèches et vides obtenus à partir de l'émulsion 7,0-SiO₂ en utilisant différentes quantités de TEOS : a) 2,5 mL - 7,0-SiO₂-2,5 ; b) 5,0 mL - 7,0-SiO₂-5,0 ; c) 7,5 mL - 7,0-SiO₂-7,5. Barres d'échelle = 10 μm .

Les épaisseurs ont donc été évaluées pour les coques synthétisées en présence de 2,5, 5,0 et 7,5 mL de TEOS (Tableau III-1). On constate que la valeur moyenne des épaisseurs augmente lorsque le volume de TEOS augmente. Néanmoins, il n'y a pas de relation de proportionnalité entre la quantité de TEOS ajoutée et l'épaisseur de la coque. Lorsque cette quantité est triplée (passage de 2,5 à 7,5 mL), l'épaisseur augmente au mieux d'un facteur 1,4. La totalité du volume de TEOS n'est donc pas impliquée dans la synthèse de la coque, donc dans la réaction de polycondensation à l'interface dodécane-eau. L'écart observé dans cette relation de proportionnalité peut être expliqué de deux manières. La première hypothèse est que, lors de l'ajout du précurseur moléculaire, qui est une huile hydrophobe, une partie du TEOS va migrer préférentiellement dans la phase huileuse avant hydrolyse. Suite à la polymérisation interfaciale de la partie de TEOS non solubilisée dans l'huile, une fine coque de SiO₂ est générée. Le TEOS solubilisé dans la phase huileuse est piégé au cœur de la capsule et ne sera pas hydrolysé en Si(OH)₄. La seconde hypothèse, est que la partie du TEOS qui n'a pas réagi pour former la coque, a

été consommée pour former les protubérances de type MCM-41 à la surface de la coque. Pour contourner cet effet, la quantité de TEOS pourrait être augmentée, ce qui augmenterait la quantité d'éthanol libérée au cours du procédé. La polycondensation n'aurait pas spécifiquement lieu à l'interface dodécane-eau pour obtenir des objets discrets.^[20,21] Cela induit également la gélification complète de la phase continue. Un monolithe serait généré.

En outre, en considérant les résultats résumés dans le Tableau III-1, les diamètres des capsules varient de 4,0 à 11,5 μm alors que les épaisseurs de coques de silice varient de 45 à 115 nm. Lors de ses travaux, M. Destribats avait obtenu des épaisseurs de coques de 480 nm pour des capsules de cire de 30 μm .^[1] Des études sur les épaisseurs ayant été menées sur des capsules de type eau-dans-huile,^[19] il est intéressant de comparer à présent l'évolution de ces épaisseurs en fonction des diamètres des capsules.

III.4.2. Relation entre l'épaisseur des coques et le diamètre des capsules

Ce paragraphe est une étude dont l'objectif est d'identifier une relation entre l'épaisseur des coques et le diamètre des capsules. Si une telle relation existe, peut-elle être généralisée à l'ensemble des capsules de type cœur-écore obtenues par chimie intégrative ? Par conséquent, des émulsions stabilisées par des tensioactifs et des particules colloïdales vont être comparées. Pour cela, cette étude s'appuie aussi sur des résultats précédemment obtenus par M. Destribats et G. Fornasieri qui ont formulé des émulsions directes à partir d'huile cristallisable pour l'un, et des émulsions inverses dans de l'huile liquide pour l'autre.^[12,19] Ces émulsions seront nommées par la suite respectivement Cire@SiO₂ et Eau@SiO₂, pour plus de clarté. Comme point de comparaison, les données expérimentales considérées dans le cas présent sont celles qui correspondent aux capsules 4,0-SiO₂-5,0(1)-56, 7,0-SiO₂-5,0(1)-73 et 11,5-SiO₂-5,0(1)-102. Ces capsules ont été obtenues à partir des émulsions de diamètres de gouttes 4,0, 7,0 et 11,5 μm après un ajout de 5mL de TEOS durant le procédé sol-gel.

Dans tous les cas, que les émulsions soient directes ou inverses, la Figure III-14 démontre qu'il existe une relation d'homothétie entre le diamètre de la capsule et l'épaisseur de la coque. On considère à présent des capsules de diamètres comparables (7 et 30 μm) représentant les deux types d'émulsion. Les épaisseurs des coques, synthétisées à l'interface d'émulsion de Pickering (7,0-SiO₂-5,0(1)-73 et Cire@SiO₂), sont toujours plus petites que celles atteintes par les coques des capsules Eau@SiO₂.

Bien que, de manière générale, les capsules diffèrent sur de nombreux paramètres, les rapports entre la surface des gouttes d'huile et la quantité de TEOS ajoutée sont égaux. De plus, les conditions de pH sont identiques (pH proche de 0), les cinétiques d'hydrolyse sont donc plus rapides que les cinétiques de l'étape de polycondensation. Les écarts observés ne proviennent donc, ni de la différence de surface, ni de la quantité de TEOS ajoutée.

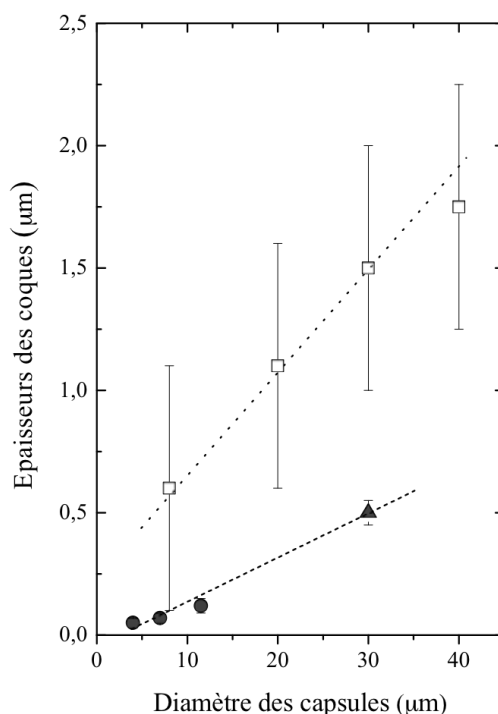


Figure III-14. Evolution de l'épaisseur des coques des capsules en fonction de leurs diamètres obtenues à partir (□) d'émulsions inverses à base de tensioactifs, (données de la ref. [19]), (●) d'émulsions de Pickering de cette étude et (▲) d'émulsions de Pickering à base de cire (données de la ref [1])

Dans le cas particulier des émulsions inverses, les gouttes sont constituées d'eau. Par conséquent, lorsque le TEOS diffuse à l'interface huile-eau, l'étape d'hydrolyse est amorcée rapidement ; les entités Si(OH)_4 formées vont diffuser dans les gouttes et agir en tant que réservoir. La réaction de polycondensation à l'interface huile-eau n'est donc pas limitée. Or, dans le cas des émulsions directes, il a été prouvé précédemment qu'une partie du TEOS n'est pas consommée intrinsèquement pour minéraliser l'écorce à la surface des gouttes d'huile. On comprend ainsi que les coques des capsules inverses sont donc plus épaisses que les coques des capsules directes.

L'étendue des barres d'erreurs peut également être relevée. En effet, il apparaît que sur la Figure III-14 les barres d'erreurs sont beaucoup plus importantes pour les capsules de

type Eau@SiO₂ (stabilisation par des tensioactifs), par rapport aux émulsions de Pickering. En effet, cette caractéristique est induite par la coalescence limitée, intervenant dans les émulsions de Pickering, qui tend à augmenter la monodispersité du diamètre des gouttes. En raison de la relation homothétique, cette monodispersité aura un effet direct sur la répartition du TEOS et donc, sur l'épaisseur de la coque. Puisque les coques sont plus homogènes, les barres d'erreurs sont plus petites. Cette étude a donc démontré que l'épaisseur n'était pas seulement liée aux diamètres des gouttes, mais également à la quantité de TEOS effectivement impliquée dans le procédé de synthèse. Afin de mieux comprendre son implication, le prochain paragraphe portera sur l'évaluation de la quantité de TEOS et son influence sur les épaisseurs des coques.

III.4.3. Relation entre l'épaisseur des coques et la quantité de TEOS ajoutée

Cette partie consiste à établir une relation entre l'épaisseur des coques et la quantité de TEOS ajoutée. Le but est donc de déterminer la quantité en précurseur moléculaire effectivement impliquée dans la synthèse de la coque. En connaissant la taille des gouttes de l'émulsion, l'épaisseur de la coque de silice et le diamètre des capsules, le volume réel des coques $V_{réel}$ peut être évalué. Le volume de TEOS V_{TEOS} ajouté lors de l'étape de minéralisation est également connu. Par des mesures de densités réalisées par pycnométrie à hélium, le volume réel de la coque peut être normalisé par un volume optimal $V_{optimal}$ ($V_{réel} / V_{optimal}$). Ce dernier correspond au volume de la coque qui devrait être atteint si tout le TEOS ajouté contribuait à sa formation. Dans le cas idéal, la totalité du TEOS ajoutée devrait être hydrolysée en Si(OH)₄, et donc être impliquée dans la formation de la coque lors de la polycondensation et $V_{réel} / V_{optimal} = 1$.

On considère que n molécules de TEOS (Si(OEt)₄) vont s'hydrolyser en n molécules d'acide silicique Si(OH)₄ qui vont se polycondenser en n tétraèdres (SiO₄)⁴⁻ dispersés aléatoirement dans l'espace géométrique. Le volume de ce tétraèdre peut être approximé à celui d'une sphère (V_{SiO_4}) ayant comme rayon la distance inter-sphère moyenne (1,85 Å). Le nombre de moles de TEOS n_{TEOS} étant connu, la valeur $V_{optimal}$ peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$V_{optimal} = V_{SiO_4} n_{TEOS} N_A \quad (3.5)$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

Le volume réel est donné par :

$$V_{réel} = Surface \cdot épaisseur \text{ des coques} \quad (3.6)$$

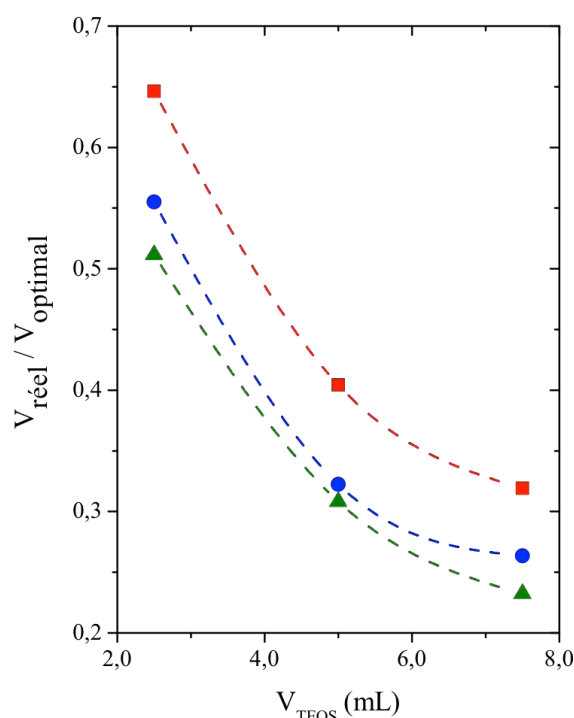


Figure III-15. Comparaison de l'évolution du ratio $V_{réel}/V_{optimal}$ en fonction du volume de TEOS ajouté pour les capsules obtenues à partir des émulsions 4,0-SiO₂ (carré rouge), 7,0-SiO₂ (rond bleu) et 11,5-SiO₂ (triangle vert). Les lignes ne sont utilisées qu'en tant que guide visuel.

Loin du cas idéal, la Figure III-15 montre que le rapport $V_{réel} / V_{optimal}$ est toujours inférieur à 1. La valeur de ce rapport diminue lorsque le volume de TEOS et le diamètre des gouttes augmentent. Cela prouve que seulement une partie du TEOS est utilisée pour la formation de la coque. Or, plus la quantité de TEOS dans le milieu réactionnel est importante, plus elle contribue à former des structures de type MCM-41. Ce qui explique la relation de non proportionnalité entre le volume de TEOS et l'épaisseur des coques. Par ailleurs, au delà des 5 mL de TEOS ajoutés, le rapport $V_{réel}/V_{optimal}$ a tendance à diminuer de façon moins prononcée. Cependant, comme cela a été remarqué précédemment, on entre progressivement dans la zone où des matériaux de type monolithe sont formés préférentiellement aux objets discrets.

Durant toute cette étude, l'influence du TEOS sur la morphologie des capsules a été étudiée. Or, lors des observations au MEB des capsules (4,0-SiO₂-5,0(1)-56, 7,0-SiO₂-5,0(1)-73 et 11,5-SiO₂-5,0(1)-102), des différences notables de résistances ont été constatées (Figure III-12). Le but de ce projet est d'étudier le comportement des capsules, mais aussi de stimuler leur libération par un facteur externe. Pour cela, une

méthode de libération induite par compression a été mise en place afin d'évaluer leur réponse mécanique.

III.5. Etude de la libération induite par compression « osmotique »

Les propriétés mécaniques des capsules ont été évaluées par une méthode indirecte décrite dans le Chapitre II de ce manuscrit.^[22] Elle consiste à soumettre les capsules monodisperses cœur-écorce à un champ centrifuge stationnaire capable de concentrer et de compresser les capsules juste avant le point de rupture. Par conséquent, la contrainte seuil de rupture, qui est capable d'induire l'effondrement de la coque environnante, est évaluée. A une rotation de 1000 g, un état stable est atteint au bout de 3h. Au delà de cette durée, aucune évolution de la hauteur de la crème des capsules n'est observable. Ce point sert donc de référence et fixe les conditions pour la suite de l'expérience. Plusieurs accélérations de 1000 à 18000 g sont appliquées pour déterminer la pression de rupture effective, π . Contrairement aux observations par microscopie électronique à balayage, qui n'avaient produit que des résultats qualitatifs, la centrifugation va permettre de quantifier la résistance mécanique des écorces (Figure III-16). Pour faciliter l'observation d'une faible quantité de dodécane libérée, un colorant, le Sudan I est ajouté dans la phase huileuse, lors de l'étape d'émulsification.

Dans tous les cas, quelle que soit la taille des gouttes ou leur épaisseur, la libération mécanique est efficace. En outre, il est mis en évidence une tendance générale : plus le diamètre des capsules est grand, plus la pression appliquée nécessaire pour la rupture est grande. De plus, l'augmentation de l'épaisseur induit une pression appliquée effective plus importante avant la libération du cœur huileux.

La présence de la coque permet d'améliorer le stockage des capsules et leur résistance mécanique par rapport à une émulsion de Pickering non minéralisée. Pour le prouver, une expérience complémentaire a été effectuée. Ainsi, une émulsion de Pickering (goutte de 7 μm de diamètre) soit l'échantillon 7,0-SiO₂, dont l'interface dodécane-eau n'a pas été minéralisée, a été soumis à une augmentation progressive de la force centrifuge. La valeur de la pression effective de rupture pour ce type d'émulsion est de 4 kPa. Ce résultat est en accord avec ceux de Arditty *et al.*^[22] Il s'avère donc que la minéralisation a bien contribué à améliorer la résistance mécanique puisque les capsules correspondantes (7,0-SiO₂-5,0(1)-73 par exemple), $\pi \approx 4$ MPa, soit une résistance

multipliée par 1000 fois par rapport à l'émulsion de Pickering. Cela démontre l'importance de la présence des coques sur la résistance mécanique.

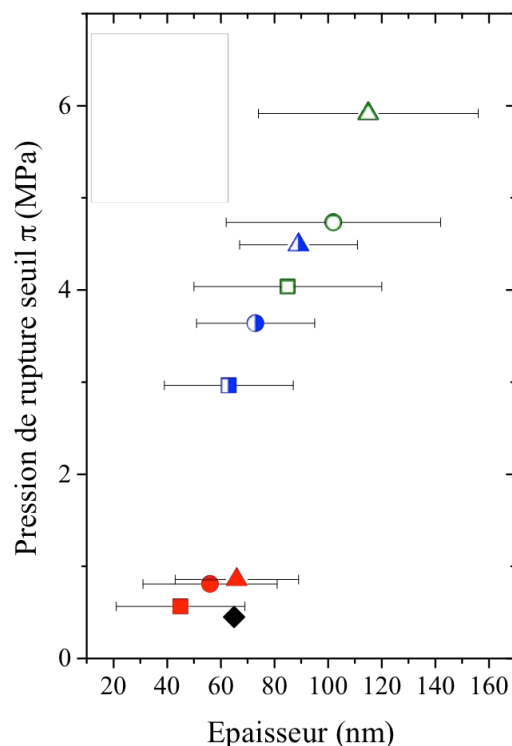


Figure III-16. Evolution de la pression appliquée en fonction de l'épaisseur des coques et donc leur homogénéité. Une seule étape de minéralisation a été effectuée sur différents diamètres de gouttes stabilisées par des particules colloïdales (4,0, 7,0 et 11,5 μm correspondant respectivement aux points rouge plein, bleu à moitié rempli et vert vide) et pour des quantités de TEOS variables (2,5, 5,0 et 7,5 %m correspondant respectivement aux carrés, ronds et triangles). Le résultat de la minéralisation pour une goutte stabilisée par un tensioactif cationique, CTAB, a également été représenté (losange noir).

Les nanoparticules de silice sont utilisées en premier lieu pour une meilleure stabilisation des émulsions, puis pour permettre un meilleur ancrage du procédé sol-gel à l'interface huile-eau. Par ailleurs, elles ont un effet sur la morphologie des coques. Afin de démontrer l'importance d'une stabilisation par des particules colloïdales et de comparer les résistances mécaniques, des capsules ont été obtenues à partir d'une émulsion stabilisée par des tensioactif Un pré-mélange, c'est-à-dire une émulsion homogène macroscopiquement mais dont la distribution de taille est très large car obtenue par agitation manuelle à la spatule, a été formulée. La phase aqueuse est constituée de CTAB concentrée à 30 %m et la phase huileuse est une huile silicone à 350 mPa.s (Sigma). Le procédé d'émulsification employé pour ce premix, constitué à 90 %m en phase huileuse, est la cellule de Couette avec un entrefer de 100 μm et avec un taux de cisaillement de 7000 s^{-1} .^[23] Le diamètre moyen des gouttes d'huile obtenues est de 7

μm permettant une comparaison pertinente. Afin d'atteindre l'épaisseur de coque maximale, et donc la meilleure résistance possible, l'interface eau-huile est ensuite minéralisée en utilisant un volume de TEOS de 7,5 mL. Les capsules ainsi formées ont une épaisseur de coque de 65 ± 22 nm et sont nommées 7,0-CTAB-7,5(1)-65. Soumises à une centrifugation identique, la pression effective de rupture de ces capsules sans particules est ensuite mesurée, elle est égale à 0,45 MPa. Ce résultat peut alors être comparé aux capsules 7,0-SiO₂-2,5(1)-63 obtenues précédemment (Figure III-17). Bien que la quantité de TEOS utilisée diffère, les tailles des gouttes et les épaisseurs des coques sont équivalentes. De plus, les masses volumiques des coques, évaluées par pycnométrie à hélium, sont également analogues ($\approx 1,4$ g.cm⁻³). Or, pour les capsules dont les gouttes sont stabilisées par des nanoparticules de silice, $\pi = 3$ MPa, soit une pression de rupture plus de 6 fois plus importante que celle de leurs homologues stabilisés par des molécules tensioactives. Cette expérience démontre que ces nanoparticules, ancrées à l'interface dodécane-eau, influence également les propriétés mécaniques des coques.

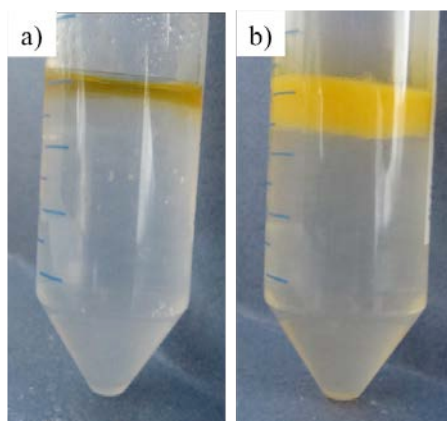


Figure III-17. Clichés de capsules de diamètre moyen de 7 μm et minéralisées dans les mêmes conditions (phase huileuse diluée à 2%_m) et d'épaisseur de coques comparables, après une pression appliquée de 0,5 MPa, a) Capsules de l'échantillon 7,0-CTAB-7,5(1)-65 dont les coques ont rompu. b) Capsules de l'échantillon 7,0-SiO₂-2,5(1)-63 résistant à la même pression.

IV. Mise au point d'une minéralisation séquentielle

Comme mentionné précédemment, la première minéralisation permet de former une coque de silice fine à l'interface dodécane-eau. L'augmentation de la quantité de TEOS avait pour but d'augmenter considérablement les épaisseurs des coques ; néanmoins, comme démontré précédemment, cela n'a pas eu l'effet escompté. Dans cette partie, l'approche choisie est de contrôler la morphologie des coques par des

étapes séquentielles de minéralisation. Après une description de la méthode utilisée et des matériaux obtenus, les propriétés mécaniques de cette nouvelle gamme de matériaux seront caractérisées par la compression comme précédemment.

IV.1. Synthèse des matériaux

Pour obtenir les matériaux finaux, l'étape de synthèse est reproduite sur un même échantillon. Après la préparation, le lavage et la récupération des capsules 7,0-SiO₂-5,0(1)-73 dans 10 mL d'eau distillée, une seconde synthèse est effectuée. Les capsules sont dispersées dans une solution aqueuse de CTAB de concentrations massiques variables (0,05, 0,10, 0,17, 0,25, 0,33 et 0,5 %m) et le pH est ajusté, par ajout de HCl (à 37%*m*), pour être proche de 0. Avant ajout du précurseur moléculaire, le volume total de la solution est 95 mL, la quantité d'huile est donc toujours égale à 2 %*m*. L'addition de TEOS est définie par la quantité utilisée durant la première minéralisation. Lors des premières expériences, cette quantité est fixée à 5 mL (soit un total de 10 mL après la seconde minéralisation) avant d'être ensuite étendue à 2,5 et 7,5 mL (respectivement 5 et 15 mL). Ainsi, toute une gamme de matériaux est obtenue. De plus, l'ajout de TEOS est toujours effectué sous une vive agitation au barreau aimanté et dans les mêmes conditions que pour la première minéralisation. Une troisième minéralisation, dans les mêmes conditions que la deuxième, peut ensuite être effectuée.

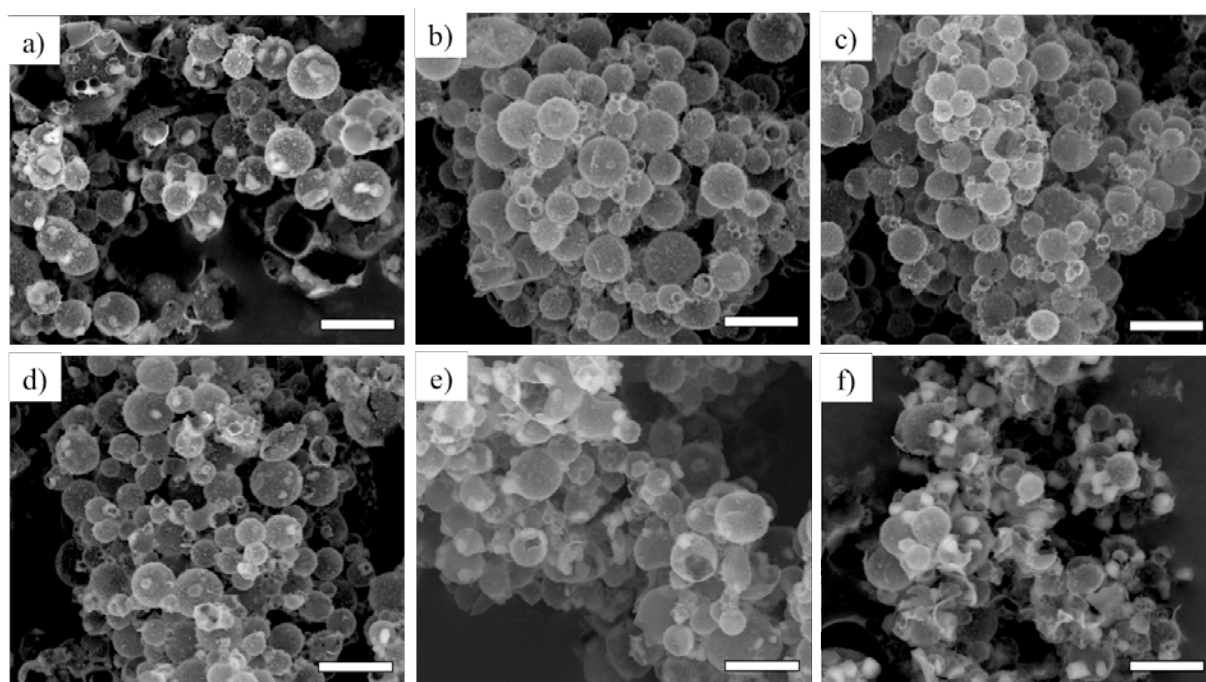


Figure III-18. Clichés de microscopie électronique à balayage, de l'évolution de la morphologie des écorces des capsules 7,0-SiO₂-5,0(2) en fonction de la concentration massique en CTAB : a) 0,05 % ; b) 0,10 % ; c) 0,17 % ; d) 0,25 % ; e) 0,33 ; f) 0,50 %. Barre d'échelles = 10 µm.

Afin d'optimiser les conditions de synthèse, la concentration en CTAB a été modifiée. En effet, étant donné l'influence du tensioactif sur la morphologie des capsules, la concentration en CTAB a été diminuée (Figure III-18). En fixant cette concentration à 0,17 %m, la formation des structures de type MCM-41 en surface externe de la coque est évitée. La coque formée lors de la première minéralisation protège les émulsions d'une déstabilisation en présence d'une solution de CTAB inférieure à 0,27 %m. Ainsi, les coques obtenues sont homogènes. Puisque le tensioactif influence la cinétique du procédé sol-gel, chaque nouvelle étape de minéralisation séquentielle nécessite maintenant trois jours d'agitation.

Il s'est avéré que répéter une seconde fois le procédé de minéralisation ne permet pas d'augmenter les épaisseurs des coques de manière significative. Après une deuxième synthèse, l'épaisseur a été évaluée à 75 ± 17 nm contre 73 ± 22 nm après une seule minéralisation. Néanmoins, la deuxième synthèse a permis d'améliorer l'homogénéité de la coque. En effet, on peut observer au MEB que les coques sont moins rugueuses (Figure III-19.a-b). De plus, le nombre de coques rompues, par le vide imposé par le MEB, après la seconde synthèse a nettement diminué laissant présager une plus grande résistance mécanique des coques.

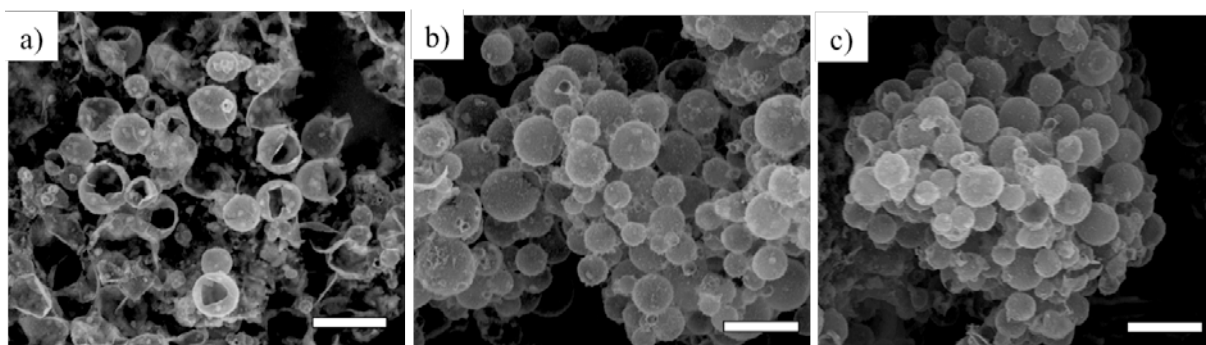


Figure III-19. Clichés de microscopie électronique à balayage de capsules séchées basés sur des émulsions de Pickering de type 7,0-SiO₂ pour des étapes de minéralisations consécutives et résumé des épaisseur des coques : a) capsules 7,0-SiO₂-5,0(1) où $e_{coque} = 73 \pm 22$ nm ; b) capsules 7,0-SiO₂-5,0(2) où $e_{coque} = 75 \pm 17$ nm ; et c) capsules 7,0-SiO₂-5,0(3) où $e_{coque} = 95 \pm 15$ nm. Barre d'échelles = 10 μm.

Les épaisseurs étant quasiment identiques, la seconde minéralisation semble donc avoir modifié la densité des coques, les rendant plus résistantes mécaniquement. Ce point sera quantifié ultérieurement. Pour augmenter les épaisseurs des coques, une troisième minéralisation est requise. L'ajout total de 15 mL de TEOS (3x5,0 mL) permet effectivement de former une coque d'épaisseur de 95 ± 15 nm. Trois étapes

séquentielles de minéralisation sont donc nécessaires pour obtenir une enveloppe plus dure et plus épaisse (Figure III-19).

Cette méthode de synthèse a également été appliquée à l'ensemble des émulsions (gouttes de 4,0 et 11,5 μm de diamètre) et pour différentes quantités de TEOS. Les volumes initiaux de 2,5 et 7,5 mL deviennent alors respectivement 7,5 et 22,5 mL. Les épaisseurs, évaluées de manière statistique sur une centaine d'objets *via* des observations au MEB et au MET, suivent la même tendance que pour les capsules de taille de goutte à 7,0 μm de diamètre minéralisées par 3x5,0 mL (Tableau III-2).

Tableau III-2. Résumé de l'épaisseur des coques pour différentes quantités de TEOS (7,5, 15,0 et 22,5 mL) et pour différents diamètres d'émulsion (4,0, 7,0 et 11,5 μm) après trois minéralisations séquentielles. Les détails de la nomenclature ont été définis précédemment.

Nom des capsules	Diamètre des gouttes (μm)	Quantité totale de TEOS (mL)	Epaisseur des coques (nm)
4,0-SiO ₂ -7,5(3)-86	4,0	7,5	86 $\pm$ 18
4,0-SiO ₂ -15,0(3)-98	4,0	15,0	98 $\pm$ 13
4,0-SiO ₂ -22,5(3)-117	4,0	22,5	117 $\pm$ 16
7,0-SiO ₂ -7,5(3)-84	7,0	7,5	84 $\pm$ 19
7,0-SiO ₂ -15,0(3)-92	7,0	15,0	92 $\pm$ 17
7,0-SiO ₂ -22,5(3)-105	7,0	22,5	105 $\pm$ 15
11,5-SiO ₂ -7,5(3)-103	11,5	7,5	103 $\pm$ 14
11,5-SiO ₂ -15,0(3)-120	11,5	15,0	120 $\pm$ 14
11,5-SiO ₂ -22,5(3)-134	11,5	22,5	134 $\pm$ 12

Afin de déterminer l'influence de la seconde minéralisation séquentielle, les masses volumiques des coques sont évaluées par pycnométrie à hélium après chaque étape de la minéralisation ; les coques paraissant plus résistantes après la seconde synthèse. Les capsules ont donc été lavées au préalable avec une solution de THF pour retirer le cœur huileux des capsules. Ainsi, les mesures de pycnométrie ont été effectuées sur des capsules vides et sous forme de poudre. Entre la première et la deuxième minéralisation, la masse volumique des coques a augmenté passant de 1,5 g.cm⁻³ à 2,2 g.cm⁻³ en moyenne; sans évolution entre la deuxième et la troisième synthèse. Comme aucune augmentation des épaisseurs des coques n'a été notée après la deuxième minéralisation, cela signifie qu'elle a conduit à une densification du réseau de la coque par diffusion sans contribuer à son épaissement. Les coques résultantes sont donc moins poreuses.

Cependant, l'augmentation de la densité n'explique pas entièrement la différence d'épaisseur obtenue. Au cours du procédé, la quantité de TEOS a été doublée et même triplée. Ces résultats confirment une nouvelle fois, que le TEOS ne contribue pas seulement à la formation de la coque. Cela est d'autant plus vrai qu'il est nécessaire d'effectuer trois synthèses pour observer une augmentation de l'épaisseur des coques.

IV.2. Résistance mécanique : l'apport de la minéralisation séquentielle

La libération induite mécaniquement par compression sur les capsules précédemment obtenues permet de quantifier l'influence du nombre de minéralisation sur la force mécanique des coques ; la pression de rupture de l'écorce est tracée en fonction de son épaisseur. De même que pour les émulsions minéralisées en une seule étape, la vitesse de centrifugation est augmentée progressivement de 1000 à 24000 g et maintenue durant 3h (cette durée est choisie car il a été montré que l'état stationnaire de la hauteur de crème de l'émulsion était atteint à 1000 g après 3h de centrifugation) (Figure III-20).

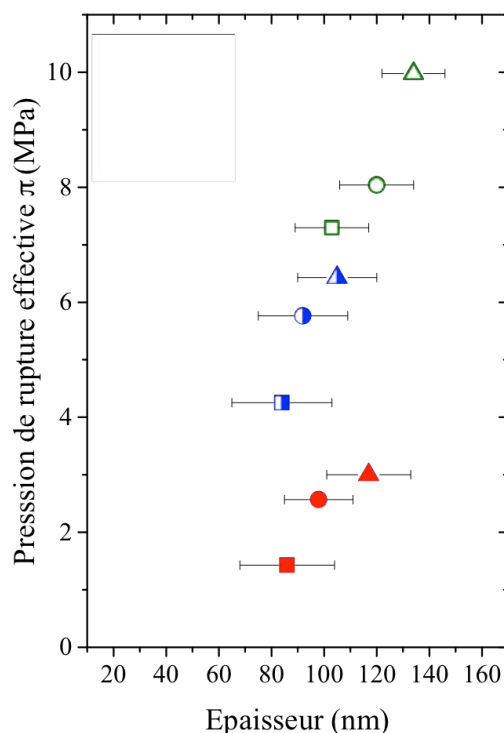


Figure III-20. Evolution de la pression appliquée en fonction de l'épaisseur des coques et donc leur homogénéité. Trois étapes de minéralisation séquentielles ont été effectuées sur des gouttes stabilisées par des particules colloïdales de différents diamètres (4,0, 7,0 et 11,5 μm correspondant respectivement aux points rouges pleins, bleus à moitié remplis et verts vides) et pour des quantités de TEOS variables (7,5, 15,0 et 22,5 mL au total correspondant respectivement aux carrés, ronds et triangles).

Ainsi, les résultats obtenus et représentés sur la Figure III-20 peuvent être directement comparés à ceux de la Figure III-16 correspondant aux pressions effectives appliquées sur des émulsions minéralisées une fois. Les coques ont été densifiées et épaissies au cours du procédé. Malgré cela, pour chaque type de capsules obtenues, la libération du cœur huileux a pu être provoquée par action mécanique. De plus, un comportement comparable aux émulsions minéralisées une seule fois est constaté. Plus la taille et l'épaisseur des capsules augmentent, plus la pression à appliquer jusqu'à la rupture est importante. Cependant, les valeurs des pressions appliquées, pour atteindre le point avant rupture, sont décalées vers des valeurs plus élevées montrant l'effet de l'épaisseur et de la densité de la coque.

A partir de la Figure III-20.b), on peut observer que la quantité de TEOS ajoutée modifie l'épaisseur de la coque sur une gamme de valeur restreinte (85 à 115 nm). Néanmoins, le champ d'application de la pression de libération effective est beaucoup plus large en comparaison avec la Figure III-16. Par conséquent, l'homogénéité/densité de la coque est un paramètre important concernant le renforcement de la résistance mécanique seuil de l'écorce. De plus, elle agit, de manière coopérative, avec l'épaisseur sur la pression de rupture des capsules de type cœur-écorce.

V. Résumés des principaux résultats

Le procédé développé dans ce chapitre intègre les émulsions de Pickering et la chimie du sol-gel pour produire des capsules de type cœur-écorce capables de libérer leur contenu par compression. Ces capsules minéralisées sont composées d'un cœur huileux liquide et d'une coque de silice. Grâce au phénomène de coalescence limitée propre aux émulsions de Pickering, ces capsules sont caractérisées par une bonne monodispersité et leurs diamètres peuvent être aisément modulés.

L'un des objectifs de ce travail était de mieux comprendre l'influence de chacun des réactifs impliqués dans la synthèse de la coque à l'interface dodécane-eau. L'épaisseur de l'enveloppe a ainsi pu être contrôlée afin de moduler la pression nécessaire pour laquelle les capsules libèrent leur contenu huileux. Par la voie de synthèse de polycondensation en une seule étape, une épaisseur d'enveloppe maximale de 115 nm a été atteinte. En effet, il s'avère qu'une partie du précurseur moléculaire, le TEOS est, soit dissous avant hydrolyse dans la phase huileuse, composée de dodécane, soit consommé pour promouvoir la formation de structure exogène de type MCM-41. Le CTAB utilisé

pour favoriser la nucléation hétérogène à l'interface dodécane-eau a, par ailleurs, une forte influence dans ce processus de morphogénèse. Les capsules synthétisées, ont libéré leur contenu suite à l'application d'une pression de 0,5 à 6 MPa. De plus, le fait de synthétiser des coques en surfaces de gouttes stabilisées par des particules colloïdales est une réelle valeur ajoutée pour la formation de matériaux plus résistants. Ces résultats ont été comparés avec des émulsions obtenues *via* un procédé classique (tensioactifs) puis minéralisées.

Par l'utilisation et l'optimisation d'une minéralisation séquentielle, une meilleure homogénéité des coques et des valeurs plus élevées de leurs épaisseurs ont pu être atteintes et ce, jusqu'à 134 nm. La pression de rupture de l'écorce associée varie de 1,2 à 10 MPa. Dans cette dernière configuration, l'homogénéité et l'épaisseur de la coque ont agi de concert pour améliorer la résistance mécanique et ainsi augmenter la pression de rupture des capsules cœur-écorce de type dodécane@SiO₂.

De ce fait, la technologie développée est potentiellement applicable dans des secteurs variés, tels que, la cosmétique pour la protection et la libération contrôlée d'un parfum, ou encore, dans le milieu pharmaceutique pour l'encapsulation et la libération contrôlée d'un principe actif.

Ce travail a d'ores et déjà été publié.^[24]

Références du Chapitre III

- [1] M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2009**, 26, 1734.
- [2] M. Destribats, Emulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales Stimulables : Propriétés Fondamentales et Matériaux, Thesis, Université Bordeaux 1, **2010**.
- [3] M. Nollet, M. Depardieu, M. Destribats, R. Backov, V. Schmitt, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 62.
- [4] M. Depardieu, M. Nollet, M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 185.
- [5] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001.
- [6] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.
- [7] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2005**, 21, 4316.
- [8] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, S. Ravaine, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, 332, 57.
- [9] V. Schmitt, J. Kahn, S. Reculosa, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, S. Arditty, *Crystallisable Oil Compositions Stabilised by Solid Colloidal Particles*, **2005**, WO2005082507 A1.
- [10] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E* **2003**, 11, 273.
- [11] R. Backov, *Actual. Chim.* **2009**, iii.
- [12] M. Destribats, B. Faure, M. Birot, O. Babot, V. Schmitt, R. Backov, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2642.
- [13] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **1990**.
- [14] A. M. Palomino, D. G. Grubb, *J. Hazard. Mater.* **2004**, 110, 39.
- [15] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1995**, 4, 1.
- [16] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [17] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [18] G. J. D. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- [19] G. Fornasieri, S. Badaire, R. Backov, O. Mondain-Monval, C. Zakri, P. Paulin, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1094.
- [20] V. Schmitt, M. Destribats, R. Backov, *Comptes Rendus Phys.* **2014**, 15, 761.
- [21] M. Depardieu, M. Nollet, V. Schmitt, R. Backov, *Comptes Rendus Chim.* **2016**, 19, 216.
- [22] S. Arditty, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.* **2005**, 44, 381.

- [23] C. Mabile, F. Leal-Calderon, J. Bibette, V. Schmitt, *Europhys. Lett.* **2003**, 61, 708.
- [24] M. Baillot, A. Bentaleb, E. Laurichesse, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2016**, 32, 3880.

Chapitre IV

EVOLUTION VERS DES TAILLES NANOMETRIQUES

Table des matières du Chapitre IV

I. Etat de l'art : les nanoémulsions	155
I.1. Définition.....	156
I.2. Méthodes de préparation des nanoémulsions.....	157
II. Formulation des émulsions de tailles nanométriques.....	158
II.1. Obtention des émulsions stabilisées par du CTAB	158
II.2. Addition de nanoparticules de silice dans la phase aqueuse.....	160
III. Synthèses et caractérisations des capsules.....	163
III.1. Procédé de synthèses des capsules	164
III.2. Etude de la cinétique de la réaction de polycondensation du TEOS.....	165
III.3. Etude de la morphologie de la coque	167
III.3.1. Influence du tensioactif sur la morphologie de la coque	168
III.3.2. Influence de la quantité en monomère sur la morphologie des matériaux	171
IV. Transposition vers de nouvelles huiles.....	175
IV.1. Cristallisation de la phase huileuse	175
IV.1.1. Cristallisation dans un volume	175
IV.1.2. Cristallisation en émulsion.....	180
IV.2. Comparaison huile liquide – huile cristallisable.....	181
V. Déstabilisation provoquée par élévation de température	184
VI. Conclusions du Chapitre IV.....	185
Références du Chapitre IV	186

Lors de l'étude menée dans le chapitre précédent, les paramètres de formulation et de synthèse ont été étudiés de manière fondamentale pour des capsules à l'échelle du micron. En effet, les protocoles mis au point permettent d'obtenir toute une gamme de capsules de tailles micrométriques proposant des propriétés modulables en fonction des besoins (taille des capsules variables, homogénéité et épaisseurs des coques ajustables selon la résistance à la compression désirée, etc.).^[1] Cependant, la transposition de ces protocoles à l'échelle nanométrique n'est pas évidente. La quantité de nanoparticules, bien qu'augmentée, n'avait pas d'impact sur le diamètre des gouttes mais permettait seulement de diminuer le temps d'émulsification. Pour formuler des nanoémulsions, les particules colloïdales qui stabilisaient l'interface dodécane-eau ont été substituées par une solution aqueuse majoritairement composée de tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) dont la concentration micellaire critique (CMC) vaut 0,92 mM.

Il a été déterminé précédemment que les émulsions stabilisées par des tensioactifs étaient nettement moins résistantes sous un effet de compression. Ce quatrième chapitre consiste donc à étudier la synthèse de nanocapsules associées à une autre méthodologie de libération. Le cœur huileux des nanocapsules formées à partir d'émulsions classiques de dodécane, car stabilisées par des tensioactifs, va être progressivement remplacé par une huile cristallisable : l'eicosane ($C_{20}H_{42}$). La température de fusion T_f de cette cire vaut 35,9°C. Des capsules eicosane(CTAB)@SiO₂ vont donc être formées. La libération de ce cœur de cire sera induite par une élévation de température. L'idée développée dans ce quatrième chapitre est donc de combiner les connaissances acquises durant le Chapitre III^[1] et celles développées pour des capsules micrométriques thermostimulables^[2,3] afin de former des nanocapsules à libération thermo-stimulée. Après un état de l'art sur les nanoémulsions, les protocoles de synthèses adaptés aux nanoémulsions et par extension aux nanocapsules seront détaillés. Une libération provoquée par élévation de température pourra alors être testée.

I. Etat de l'art : les nanoémulsions

Pour certaines applications, il est indispensable que les dispersions colloïdales utilisées contiennent de très petites gouttes (rayon des gouttes < 100 nm). En effet elles possèdent un grand nombre d'avantages potentiels par rapport à des systèmes

contenant des gouttes de grande taille.^[4] Par exemple, elles présentent habituellement une meilleure stabilité vis-à-vis de l'agrégation ou de phénomènes de déstabilisation de types gravitationnels (comme le crémage ou la sédimentation), dominés par le mouvement Brownien.^[5] De plus, l'apparence de ces émulsions tend à être translucide ou transparente. C'est le cas des gouttes de rayons inférieurs à 30 nm pouvant alors être aisément incorporées dans des produits qui nécessitent d'être optiquement clairs ou légèrement troubles.^[6-8] Enfin, ces systèmes peuvent être en mesure d'augmenter la biodisponibilité de certains types de substances lipophiles bioactives encapsulées telles que des vitamines, des antioxydants...^[9,10] Du fait de leurs similitudes structurales, il existe une grande confusion entre deux types de systèmes, les microémulsions et les nanoémulsions. Il est donc nécessaire de spécifier dans un premier temps le type de système utilisé dans cette étude. Ensuite, les méthodes existantes pour l'élaboration des émulsions seront développées.

I.1. Définition

Historiquement, le terme de *microémulsion* est apparu en 1961,^[11] alors que celui de *nanoémulsion* n'est utilisé pour la première fois qu'en 1996.^[12] Bien avant l'apparition de ce dernier, la dénomination « microémulsion » était déjà bien établie dans la communauté scientifique. Elle se réfère à tous liquides isotropes thermodynamiquement stables formés par un mélange d'huile, d'eau et de molécules tensioactives. Le terme *nanoémulsion* désigne, quant à lui, les dispersions colloïdales thermodynamiquement instables, constituées de deux liquides non miscibles, l'un des liquides étant dispersé sous forme de fines gouttes sphériques ($r < 500$ nm) dans l'autre. Cependant, elles peuvent être extrêmement stables cinétiquement si, le mûrissement d'Ostwald a été bloqué. En effet, bien que les interactions attractives de van der Waals soient limitées à cette échelle, les nanoémulsions sont soumises à différents phénomènes de déstabilisation comme la floculation ou la coalescence, mais avant tout au mûrissement d'Ostwald. La production en masse de ce type d'émulsion peut donc être difficile. La différence fondamentale, entre les deux types de systèmes, est donc leur stabilité thermodynamique. Par conséquent, il est fortement probable que des dispersions colloïdales, appelés désormais nanoémulsions, aient été préparées bien avant les années 90 et désignées sous un autre nom, comme les émulsions ultrafines, submicroniques ou mini-émulsions.^[13]

Ces émulsions sont couramment utilisées dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires... En effet, la finesse de la taille des gouttes améliore la pénétration de principes actifs à travers la peau et donc augmente le taux d'adsorption du médicament, ce qui est ressenti par le patient comme une amélioration de son efficacité. De plus, elles peuvent être administrées selon différentes voies (intraveineuse, orale). Les bonnes propriétés sensorielles des nanoémulsions sont également très appréciées dans le domaine des soins du corps. Leur texture les rend agréable et plaisante au toucher.^[14] Malgré leur aspect très fluide, il est possible de modifier leur texture en augmentant la fraction volumique de phase dispersée, ou en ajoutant un agent épaississant tout en conservant une biocompatibilité. Pour obtenir ces émulsions, plusieurs méthodes peuvent être employées et elles seront décrites dans la partie suivante.

I.2. Méthodes de préparation des nanoémulsions

La formation des nanoémulsions repose sur deux types de méthodes, à basse ou à haute énergie (Figure IV-1).

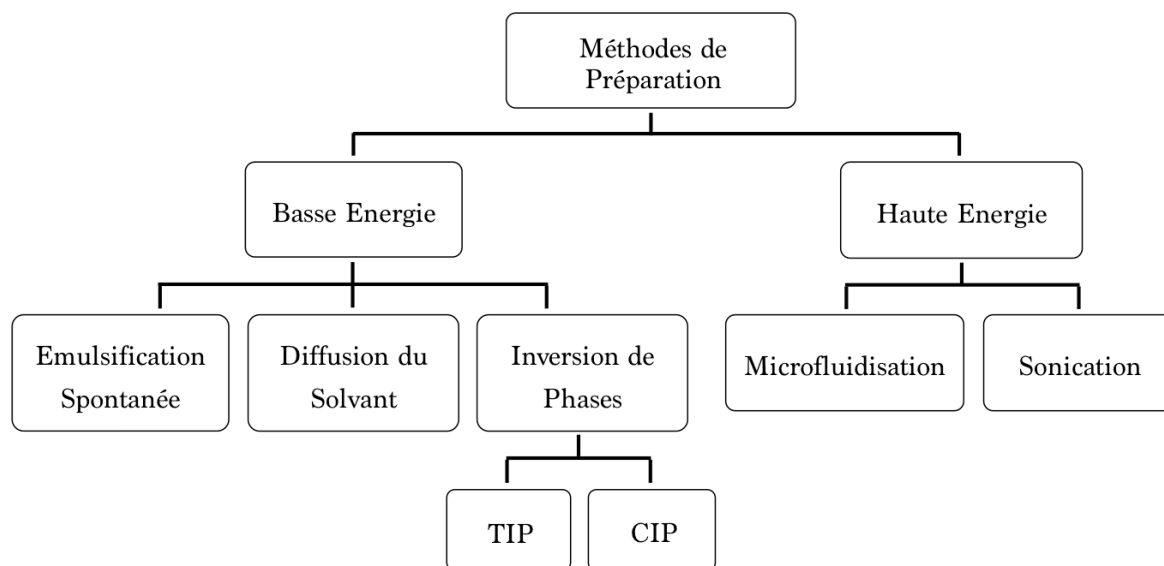


Figure IV-1. Récapitulatif des procédés de préparation des nanoémulsions.

Les méthodes à basse énergie s'appuient sur le contrôle des phénomènes interfaciaux à la frontière entre les phases aqueuse et huileuse. Cela implique une forte dépendance par rapport à la nature de la molécule tensioactive. Elles regroupent les procédures d'émulsification spontanée, la technique d'émulsion-diffusion de solvant et les techniques d'inversion de phases. Ces dernières sont séparées en deux catégories : les

inversions par variation de température appelée PIT c'est-à-dire « phase inversion température »^[15,16] qui concernent les émulsions stabilisées par des tensioactifs thermosensibles tels que les polyoxyéthylènes, les inversions par variation de composition appelées PIC c'est-à-dire « phase inversion composition ».^[17,18] Les distributions de taille de gouttes obtenues par ces procédés sont très étroites. Cependant ces méthodes, basées sur les propriétés physico-chimiques intrinsèques des systèmes, sont contraignantes pour une production industrielle et doivent être adaptées à chaque système. Les méthodes à haute énergie utilisent des procédés à grands nombres de Reynolds qui servent également à la fabrication des macroémulsions. Ainsi, des outils tels que la microfluidisation à haute pression ou encore la sonication sont régulièrement employés pour produire des nanoémulsions avec des distributions de tailles de gouttes étroites. Dans le premier cas, les émulsions sont obtenues par combinaison des régimes turbulents et laminaires associés aux phénomènes de cavitation suite au déplacement de la pompe à haute pression. Il s'agit de la méthode employée dans cette étude. Dans le second cas, c'est-à-dire l'utilisation de la sonication, les émulsions sont générées par cavitation. Cependant, ces procédés entraînent une augmentation de la température du système pouvant être néfaste pour les substances volatiles et sensibles à la température, mais ils sont couramment utilisés pour la synthèse de latex.

II. Formulation des émulsions de tailles nanométriques

Comme cela a été précisé, les particules colloïdales de silice (Aerosil A380) précédemment utilisées pour l'élaboration d'émulsions de Pickering ont été remplacées par une solution aqueuse de tensioactif. Ce paragraphe est donc consacré à la méthode de formulation adaptée aux tensioactifs, et à la description des émulsions obtenues et de leurs caractéristiques. Par la suite, l'influence d'un faible ajout de nanoparticules de silice dans la formulation sera également évaluée.

II.1. Obtention des émulsions stabilisées par du CTAB

Le principe de formulation de ces émulsions repose sur le protocole présenté dans le chapitre III. Le tensioactif est solubilisé, à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$), dans de l'eau distillée. La phase aqueuse est alors composée à 0,44 % massique en CTAB.

L'émulsification du dodécane, concentré à 20 %m, est effectuée à l'aide d'un émulsificateur de type Ultra-Turrax T25 équipé d'une tête rotor/stator S25 N-25F tournant à 24 000 rpm durant 1 min. Pour ne pas dépendre du point de Krafft T_K du CTAB, pour lequel $T_K \approx 16^\circ\text{C}$, cette étape s'effectue dans un bain-marie dont la température est fixée à 25°C . Le pré-mélange, ainsi obtenu, présente une distribution de taille large mais reste macroscopiquement homogène. Il est ensuite passé dans un homogénéiseur à haute pression de type microfluidiseur (MS110) pendant 30 sec et à une pression donnée, variant de 31 à 95 MPa. Les diamètres des émulsions ont ensuite été déterminées par DLS (ALV) afin de déterminer l'influence de la pression sur la taille et l'homogénéité du système. Contrairement aux émulsions de Pickering, le phénomène de coalescence limitée n'a pas lieu pour ce type d'émulsions. Par conséquent, à une concentration en tensioactif constante, la variation de la pression appliquée durant l'émulsification par l'homogénéiseur à haute pression influence la taille des gouttes. Plus elle augmente, plus le diamètre moyen des gouttes est petit. En prenant l'exemple d'une formulation où une pression appliquée au microfluidiseur est de 62 MPa, on constate que le diamètre moyen des gouttes mesuré par DLS est de 300 nm. De plus la distribution de taille est très étroite grâce au microfluidiseur. Cependant, ces émulsions sont instables. Leur diamètre moyen a augmenté d'un facteur 1,5 au bout d'une semaine, avant de se stabiliser à 600 nm au bout de 35 jours, soit le double de la taille initiale (Figure IV-2.c).

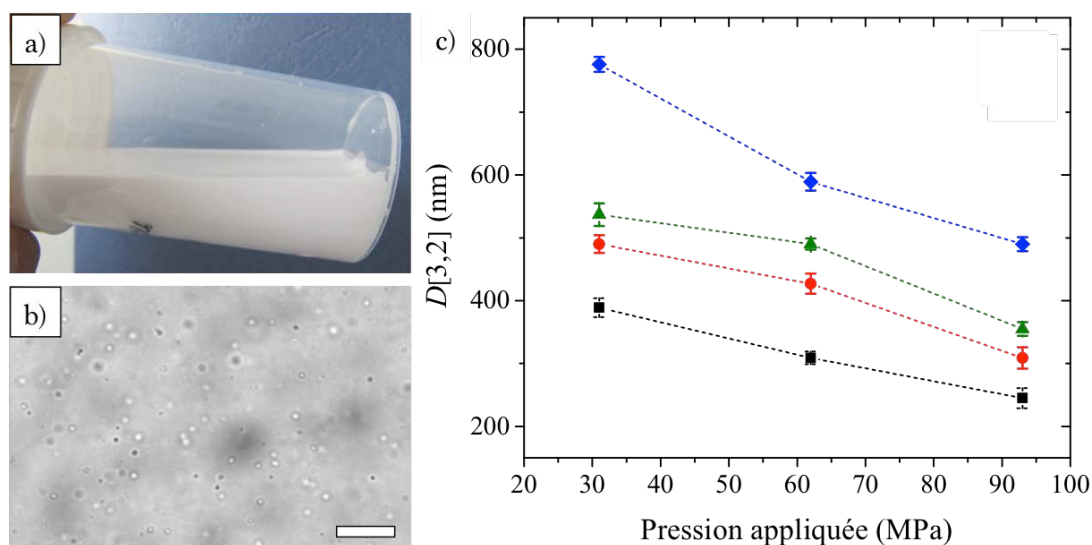


Figure IV-2. a) Photographie de l'émulsion directe à sa sortie de l'émulsificateur de type microfluidiseur. b) Cliché de microscopie optique de l'émulsion directe, démontrant de la bonne dispersion des gouttes de dodécane dans la phase continue. Barre d'échelle = 10 µm. c) Valeurs des diamètres moyens en surface $D[3,2]$ en fonction de la pression appliquée (31, 62 ou 93 MPa) au cours du temps $J=0$ (carré noir), $J+3$ (rond rouge), $J+6$ (triangle vert) et $J+35$ (losange bleu). Les lignes servent de guides visuels.

Il a été déterminé que le mûrissement d'Ostwald était un phénomène de déstabilisation courant dans les nanoémulsions. L'évolution des tailles lors des premiers jours pourrait donc être attribuée à ce phénomène. Pour vérifier cette hypothèse, le taux de mûrissement d'Ostwald Ω_3 a été déterminé pour chacun des échantillons en traçant le cube du diamètre des gouttes en fonction du temps (Figure IV-3) et en prenant compte la variation linéaire sur les instants courts. Les valeurs de ces taux ont été estimées à une moyenne de $6,7 \cdot 10^5 \text{ nm}^3/\text{h}$. Cette estimation reste grossière car elle est effectuée sur une faible quantité de points. Cependant, cette valeur est en accord avec la littérature.^[19] Ces émulsions sont donc bien soumises, au moins partiellement, à un phénomène de mûrissement d'Ostwald.

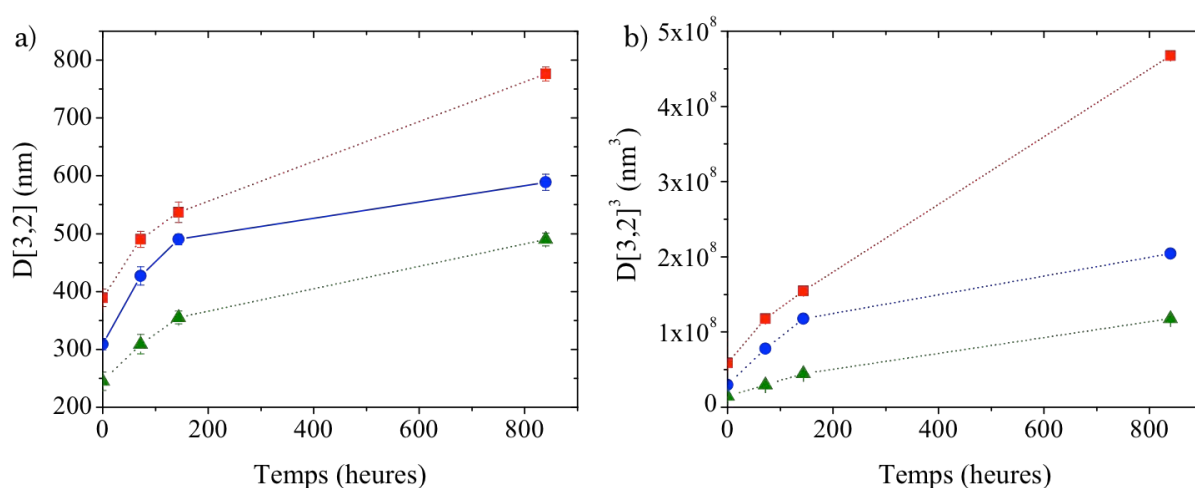


Figure IV-3. a) Valeurs des diamètres moyens en surface en fonction du temps pour l'émulsion Dodécane@CTAB. b) Valeurs des diamètres moyens en surface au cube en fonction du temps afin d'obtenir le taux de mûrissement. Ces valeurs sont représentées pour les différentes pressions appliquées 31 MPa (carrés rouges), 62 MPa (ronds bleus) et 93 MPa (triangles verts). Les lignes servent de guides visuels.

L'évolution dans le temps des nanoémulsions est donc un critère important qu'il faudra prendre en compte lors de l'étape de minéralisation. Il est alors envisagé d'ajouter une faible quantité de silice pour limiter l'influence de ce phénomène de destruction, tout en conservant une taille de goutte à l'échelle du nanomètre.

II.2. Addition de nanoparticules de silice dans la phase aqueuse

Afin d'étudier l'influence de la quantité de nanoparticules de silice Aerosil A380 (diamètre = 7 nm) sur la formulation des émulsions, le protocole d'émulsification est répété en conservant tous les paramètres constants et en ne faisant varier que la

quantité de nanoparticules de silice. Cependant une étape supplémentaire est nécessaire, avant de procéder à l'émulsification, qui consiste à fonctionnaliser les particules (voir Chap. III Section I.1). Différentes formulations ont été testées selon des rapports massique CTAB/Aerosil variés: 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 et 2,0 %m. Pour des rapports CTAB/Aerosil supérieurs ou égaux à 1,2 %m les diamètres moyens en surface des gouttes $D[3,2]$ sont de l'ordre du nanomètre. Dans le cas d'un rapport de 1,6 %m, les émulsions obtenues sont monodisperses et $D[3,2] = 300$ nm (Figure IV-4.a et c). Il y aurait donc une compétition entre le CTAB et les nanoparticules de silice en tant qu'agents stabilisants.

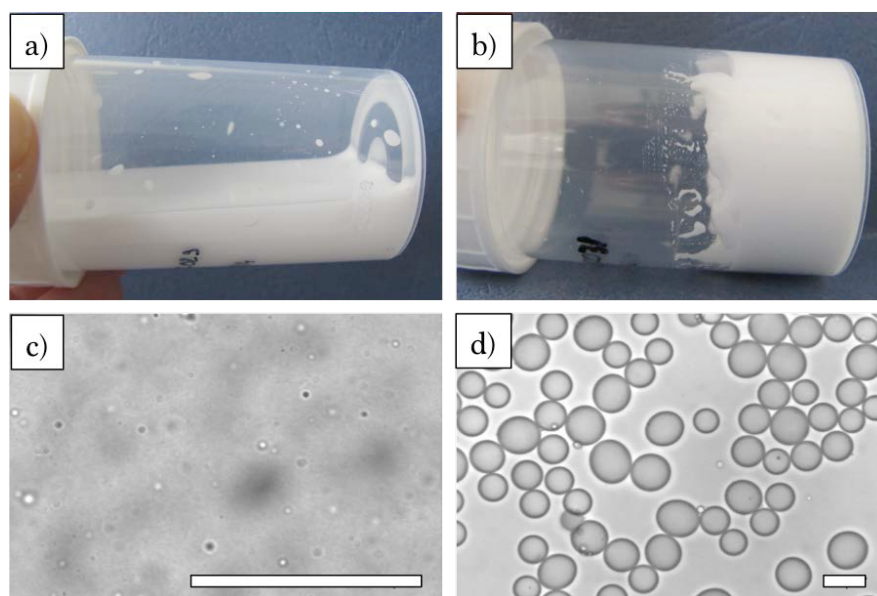


Figure IV-4. a-b) Photographies d'émulsions directes à la sortie de l'émulsificateur de type microfluidiseur à haute pression pour différents rapports massiques de CTAB/silice. a) 1,6 %m ; b) 0,4 %m. c-d) Clichés de microscopies optiques correspondantes aux émulsions directes obtenues. c) $D[3,2] = 300$ nm, PDI = 0,04 pour CTAB/silice = 1,6 %m; d) $D[3,2] = 40$ μ m pour CTAB/silice vaut 0,4 %m. Barre d'échelles = 40 μ m.

Lorsque les rapports CTAB/Aerosil sont inférieurs à 1,2 %m, l'émulsion est monodisperse mais présente des tailles de gouttes à l'échelle micrométrique. De plus, macroscopiquement, l'émulsion perd son aspect liquide pour former une crème dense (Figure IV-4.b et d). A une si faible fraction de phase dispersée, cela signifie que les gouttes sont adhésives. Le tensioactif ne semble donc plus être l'agent stabilisant des gouttes. Le CTAB aurait seulement permis de renforcer le caractère amphiphile des particules Aerosil A380 afin qu'elles soient mouillées par les deux fluides.

Pour comparer les émulsions présentant une faible quantité de nanoparticules de silice (CTAB/Aerosil = 1,6 %m), notée Dodécane(CTAB/Aerosil) et les émulsions dont

les gouttes sont uniquement stabilisées par du CTAB (Dodécane(CTAB)), le diamètre moyen en surface des émulsions Dodécane(CTAB/Aerosil) a été mesuré sur des prélèvements réguliers sur une période d'un mois (Figure IV-5). Comme pour les émulsions Dodécane(CTAB), la taille des gouttes évolue dans le temps mais dans une moindre mesure. Initialement le $D[3,2]$ des émulsions Dodécane(CTAB/Aerosil) vaut 400 nm, au lieu des 300 nm des émulsions Dodécane(CTAB) (pour une pression appliquée de 62 MPa) pour atteindre également 600 nm au bout d'un mois. Cela démontre une stabilisation de l'interface dodécane-eau essentiellement par des molécules tensioactives puisque de nouveau, une évolution des tailles des gouttes est observable.

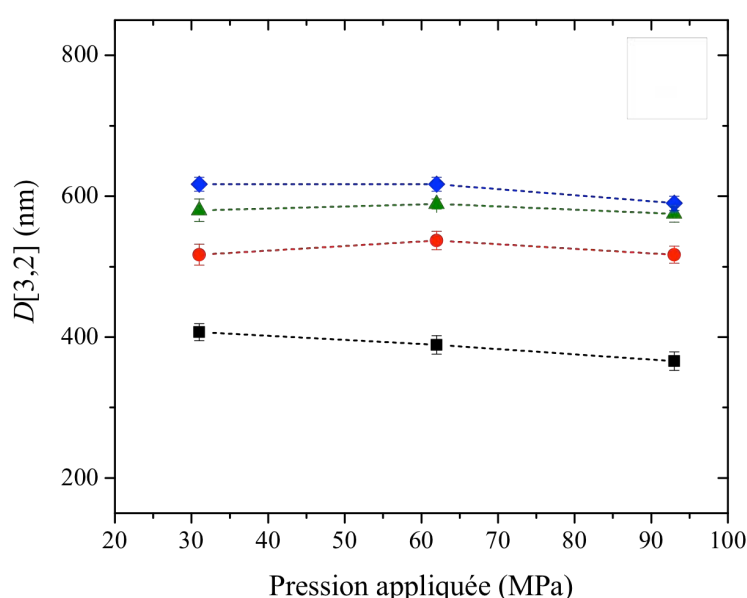


Figure IV-5. Evaluation des diamètres de surface moyens $D[3,2]$, pour des émulsions dont le rapport massique CTAB/Silice vaut 1,6 %, en fonction de la pression appliquée (31, 62 ou 93 MPa) et au cours du temps J=0 (carré noir), J+3 (rond rouge), J+6 (triangle vert) et J+35 (losange bleu). Les lignes servent de guides visuels.

L'hypothèse émise est que, malgré la présence des nanoparticules de silice, le phénomène de mûrissement déstabilise de nouveau l'émulsion. Les taux de mûrissement ont également été estimés pour les émulsions Dodécane(CTAB/Aerosil), à partir de la Figure IV-6 afin de déterminer si le même phénomène s'applique dans le cas présent. Le taux de mûrissement Ω_3 a été estimé à $3,5 \cdot 10^5 \text{ nm}^3/\text{h}$. Ce taux est plus faible que celui déterminé dans le cas des émulsions Dodécane(CTAB) ($6,7 \cdot 10^5 \text{ nm}^3/\text{h}$). Dans le cas présent, le mécanisme lié au phénomène de mûrissement d'Ostwald se produit également mais de manière limitée. Cela est vraisemblablement dû à la présence des nanoparticules de silice.

De plus, les tailles des émulsions Dodécane(CTAB) (absence de nanoparticules de silice) sont influencées par la pression appliquée par le microfluidiseur. Or, dans le cas présent, en présence de ces particules, cette pression ne semble plus affecter la taille finale des gouttes, ceci est caractéristique d'un régime dit pauvre en stabilisant. Dans ce système mixte, on retrouve donc également des propriétés provenant des particules de silice. Il semblerait donc que l'interface dodécane-eau des émulsions Dodécane(CTAB/Aerosil) soit stabilisée à la fois par du tensioactifs et par des particules de silice.

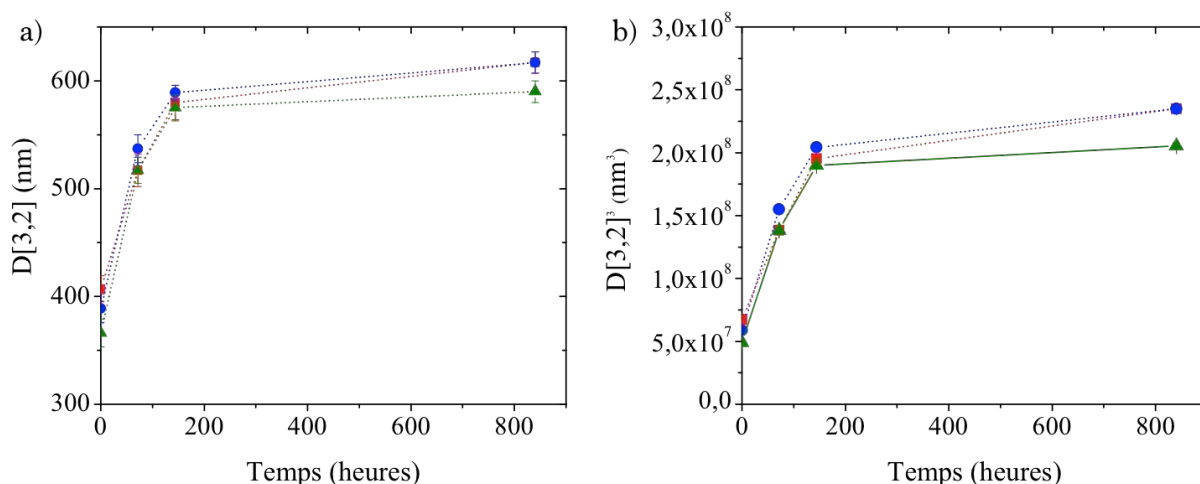


Figure IV-6. a) Valeurs des diamètres moyens en surface en fonction du temps pour l'émulsion Dodécane(CTAB/Aerosil). b) Valeurs des diamètres moyens en surface au cube en fonction du temps afin d'obtenir le taux de mûrissement. Ces valeurs sont représentées pour les différentes pressions appliquées 31 MPa (carrés rouges), 62 MPa (ronds bleus) et 93 MPa (triangles verts). Les lignes servent de guides visuels.

En combinant le CTAB et les particules de silice Aerosil, les émulsions obtenues sont donc monodisperses, un peu plus stables dans le temps et plus indépendantes en matière de processus d'émulsification. Ces émulsions seront donc utilisées par la suite pour l'obtention des capsules nanométriques. Leurs tailles évoluant cependant dans le temps, les minéralisations seront effectuées directement après la fabrication des émulsions.

III. Synthèses et caractérisations des capsules

Les émulsions directes précédemment obtenues sont minéralisées selon le protocole précédemment détaillé, c'est-à-dire par hydrolyse-condensation d'un précurseur moléculaire, le tétraéthoxysilane (TEOS). Les conditions acides utilisées au

cours du procédé favorisent une nucléation hétérogène à l'interface dodécane-eau. Le passage de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique a nécessité l'utilisation de tensioactif associé à des nanoparticules de silice comme stabilisant des gouttes. Le protocole de synthèse devra donc être adapté à cette nouvelle échelle. Les capsules nouvellement synthétisées seront ensuite caractérisées.

III.1. Procédé de synthèses des capsules

La quantité d'huile des émulsions Dodécane(CTAB/Aerosil), initialement à 20 % massique, est diluée à 2 % massique dans une solution aqueuse de CTAB à différentes concentrations (0,5, 0,7, 1,0, 2,0 et 5,0 %m) et de HCl à 15 %m. Ainsi les conditions adéquates pour la formation de la coque de silice sont regroupées. A un pH proche de 0, loin du point isoélectrique de la silice (pH = 2,1), le caractère fractal-euclidien est équilibré et favorise la formation d'une coque homogène résistante mais cassante. Précédemment, il a été montré que les nanoparticules de silice à l'interface dodécane-eau servaient de sites préférentiels de nucléation hétérogène. La polycondensation du monomère est ainsi favorisée à la surface des gouttes. De plus, le CTAB initialement présent à l'interface eau-huile favorise également la nucléation hétérogène à cette même interface. Puisque le même tensioactif est utilisé pour stabiliser l'interface et pour le procédé de minéralisation, la formation de la coque devrait être favorisée. Le précurseur moléculaire est ensuite être ajouté pour amorcer la réaction de polycondensation qui formera la coque de silice à l'interface huile-eau. La méthode d'agitation à l'aide d'un barreau aimanté, utilisée auparavant, a été substituée par une roue. Le barreau aimanté cisaille les émulsions qui démixent avant l'ajout du TEOS et la consolidation de l'interface par la formation des coques. Les capsules sont donc synthétisées dans des tubes de 50 mL remplis à ras-bord sur lesquels un film plastique est déposé avant de visser le bouchon (Figure IV-7). En effet, une précaution supplémentaire est nécessaire pour ce type d'agitation. L'air contenu entre le flacon et le bouchon peut être considéré comme un volume libre, ce qui entraînerait l'écoulement et donc le cisaillement de l'émulsion, au cours des rotations du tube. Ce cisaillement détériorerait l'émulsion en favorisant la coalescence. En plaçant un film, la solution est emprisonnée et l'air compris entre le film et le bouchon ne pénètre pas dans le tube. De ce fait, la totalité du précurseur moléculaire est ajouté en une seule fois, selon différentes quantités (1,5, 2,0, 3,0, 3,5, 4,0 4,5, 5,0, 6,0 et 7,0 mL) avant de lancer rapidement l'agitation sur la roue. La réaction de minéralisation se déroule pendant une nuit à 15 rpm et à 20°C.

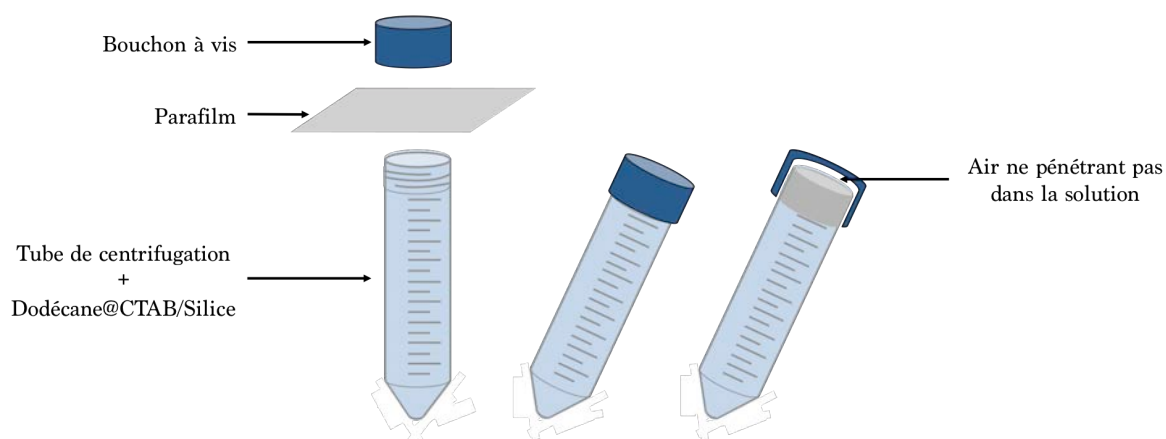


Figure IV-7. Représentation schématique du conditionnement sans air du procédé de minéralisation sur roue. Adaptée de [20]

Lorsque l'interface a été entièrement minéralisée, les nanocapsules sont lavées pour arrêter la réaction de polycondensation et éliminer les résidus de synthèse tels que la silice ayant condensée dans le volume ou les traces de tensioactifs en excès. Dans le chapitre précédent, une méthode de centrifugation, puis redispersion des capsules dans de l'eau distillée était assez efficace. Cependant, dans le cas présent, les cycles de centrifugation à 15000 g, durant 1h à 20°C ne suffisent pas à séparer les coques de la phase continue avant leur détérioration. Cette méthode a donc été remplacée par un lavage par filtration de type Büchner. Une unité de filtration Stericup GV (dont la taille des pores est de 0,22 μm) de 150 mL a été utilisée. En effet, les pores sont suffisamment fins pour une séparation adéquate des cristaux de silice formés dans le volume et des capsules de taille nanométrique. Cette méthode facilite la récupération des capsules après lavage.

III.2. Etude de la cinétique de la réaction de polycondensation du TEOS

La réaction conduisant à la formation de la coque des émulsions de Pickering micrométriques durait environ 10 heures sous vive agitation, pour une concentration en CTAB de 0,5 %m et différents volumes de TEOS (2,5, 5,0 et 7,5 mL). La quantité de surface des émulsions nanométriques étant plus importante, ce temps de réaction évolue. Cette partie permet donc de déterminer le temps de réaction adéquate pour ces capsules. Ainsi la durée d'agitation des nanoémulsions au cours de l'étape de minéralisation a été variée (2, 10 et 24h). La phase continue est alors composée de CTAB à 5%_m, de HCl pour fixer le pH proche de 0 et de 5 mL de monomère. Elle constitue

98 %vol du milieu réactionnel. Les dispersions obtenues ont été ensuite observées au MEB, après avoir été séchées, afin d'évaluer la résistance au vide du MEB des capsules ou l'individualité des objets (Figure IV-8).

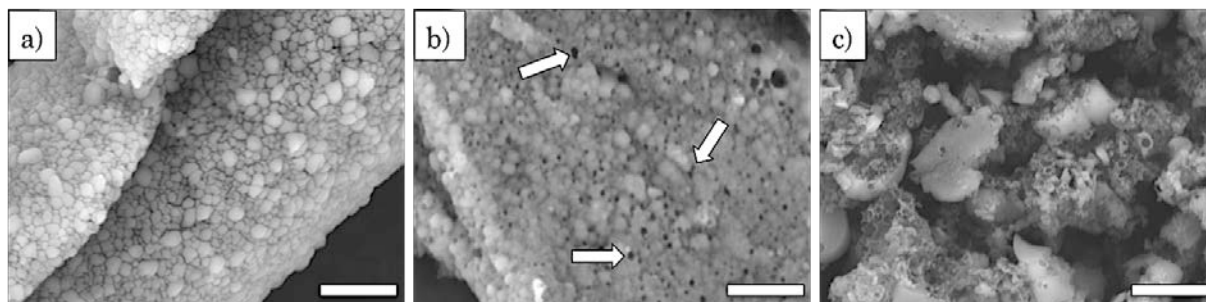


Figure IV-8. Clichés de microscopie électronique à balayage de capsules synthétisées, en présence de CTAB à 5 %m et de 5 mL de TEOS à partir d'émulsion Dodécane@CTAB/Aerosil de 400 nm selon différents temps d'agitation avant lavage. a) 2h ; b) 10h ; c) 24h. Barres d'échelle = 5 µm.

Après seulement 2h sous agitation, les capsules, bien qu'agréées, car observées suite à un séchage à l'air, résistent au vide et les parois des capsules sont distinguables. Pour des temps d'agitation longs (≥ 10 h) les structures semblent moins résistantes. En effet on peut voir que sous le faisceau d'électron, les capsules s'ouvrent et libèrent leur cœur huileux (Figure IV-8.b-c). De plus, après 24h d'agitation, les capsules perdent en partie leur individualité et sont prisonnières d'un gel de silice les maintenant sous la forme d'agrégats (Figure IV-8.c). Il semblerait donc que les temps de minéralisation courts (≈ 2 h) soient favorables à la formation de capsules individuelles et seront privilégiées pour limiter la polycondensation à proximité de l'interface huile-eau et éviter sa propagation au sein du milieu continu.

Afin de justifier ce temps de réaction, relativement court en comparaison des capsules micrométriques, des prélèvements ont été effectués dans le milieu réactionnel, au cours de la réaction de polycondensation du TEOS à l'interface eau-huile. Les diamètres de surface moyens ont ainsi été mesurés par DLS au cours du procédé jusqu'à la stabilisation de la taille des capsules. Après 1h30 de réaction sous agitation, la taille des capsules, obtenues à partir de gouttes d'émulsions de 400 nm, s'est stabilisée à 600 nm (Figure IV-9). Cette expérience démontre que 1h30 serait donc une durée suffisante pour minéraliser la surface des gouttes, ce qui est en accord avec les capsules stables obtenues après 2h de minéralisation (Figure IV-8.a). Il s'est également avéré que la pré-hydrolyse du TEOS n'est pas nécessaire. En effet, le tensioactif cationique, ajouté lors de la dilution de l'émulsion, augmente la solubilité du TEOS hydrophobe dans la phase

continue. Or, il a été démontré précédemment que de l'éthanol était formé au cours de l'hydrolyse du TEOS dans le milieu réactionnel et augmentait la solubilité du dodécane. Pour s'assurer que la présence du solvant n'influence pas la cinétique de réaction donc la morphologie des capsules, une seconde expérience complémentaire a été effectuée. L'émulsion (gouttes de 400 nm de diamètre) est minéralisée par une solution de TEOS pré-hydrolysée en présence de CTAB à 5 %m et de HCl. Les capsules résultantes ont un diamètre moyen en surface de 600 nm, identique à celui des capsules sans pré-hydrolyse du TEOS (Figure IV-9.a). Cependant, le temps de réaction nécessaire est de 24h. La cinétique de réaction est donc bien plus faible pour un résultat équivalent. Cette méthode ne permet pas d'augmenter la productivité et ne présente donc pas davantage. Les mesures de DLS indiquent cependant que le procédé présenté, sans l'étape de pré-hydrolyse du précurseur moléculaire, permet d'obtenir des émulsions mais également des capsules d'une grande monodispersité à l'échelle nanométriques (Figure IV-9.b).

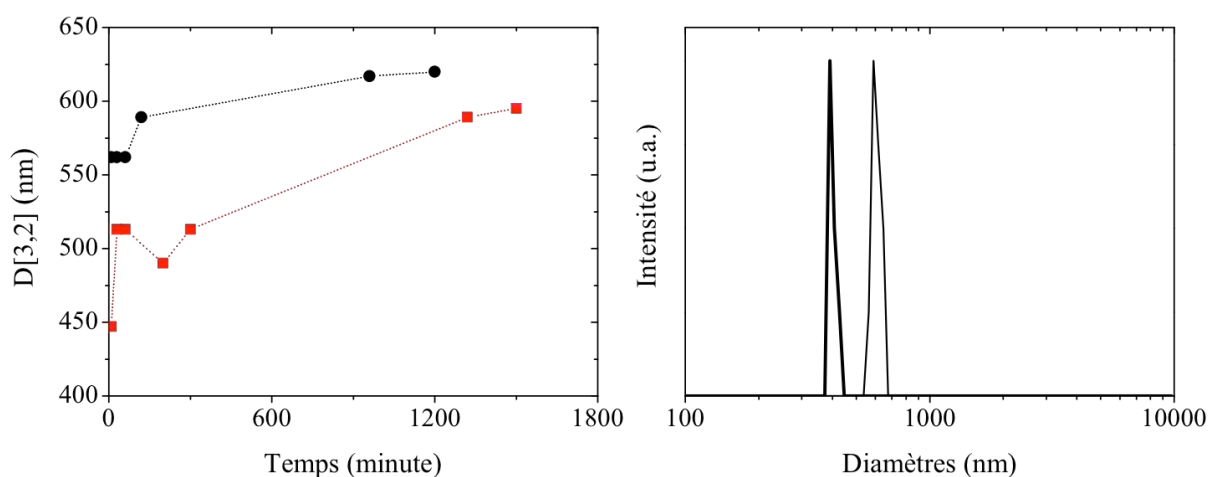


Figure IV-9. a) Evolution des diamètres moyens en surface $D[3,2]$ de capsules au cours de l'étape de minéralisation où le TEOS est ajouté avec (carrés rouges) et sans (ronds noirs) étape de pré-hydrolyse. b) Mesure du diamètre moyen des gouttes Dodécane@CTAB/Aerosil avant (ligne noire épaisse) et après (ligne noire fine) minéralisation à $t = 960$ min. Les PDI respectifs sont 0,04 et 0,03. Les mesures ont été réalisées à un temps t_0 qui correspond à un écart de 10 min, temps nécessaire à la mesure. Pour la mesure, un échantillon de 400 μ L est prélevé à différents temps à partir de la solution qui reste toujours placée sous agitation.

III.3. Etude de la morphologie de la coque

Comme démontré précédemment, pour minéraliser la coque des microémulsions, les principaux facteurs influençant la morphologie de la coque sont les quantités en tensioactif et en TEOS ajoutés. La surface spécifique des nanoémulsions est bien

supérieure à celle d'une émulsion de taille micrométrique. Cette partie permet donc d'établir si ces paramètres ont conservé leur influence pour un changement de la taille des capsules et dans quelle mesure cela affecte leur morphologie.

III.3.1. Influence du tensioactif sur la morphologie de la coque

La minéralisation de l'interface des nanoémulsions requiert l'augmentation de la concentration en tensioactif. En effet, cette concentration avait été fixée à 0,5 %m pour les objets micrométriques afin d'obtenir une coque homogène suffisamment dense. Cela permettait de procurer aux capsules les propriétés mécaniques adéquates pour permettre la libération de leur contenu sous l'action d'un stimulus externe. Il s'agit alors de déterminer dans cette partie, la concentration adéquate pour conserver ces propriétés. Le pH de la solution est toujours proche de 0 pour être suffisamment loin du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2,1$) et apporter la résistance mais également la fragilité nécessaire aux coques. Pour un volume de TEOS ajouté constant de 5 mL, et pour une taille de goutte de 400 nm, la concentration en CTAB est variée de 0,5 à 5 %m (par rapport à la phase aqueuse). Il s'avère que pour des concentrations inférieures à 2,5 %m, les coques ne sont pas formées et les émulsions sont détruites (Figure IV-10.a). Pour des concentrations supérieures ou égales à 2,5 %m, des objets discrets minéralisés sont obtenus (Figure IV-10.b). Bien qu'agregés, les capsules sont dissociables aisément par simple frottement entre lame et lamelle. Cet état agrégé est donc réversible.

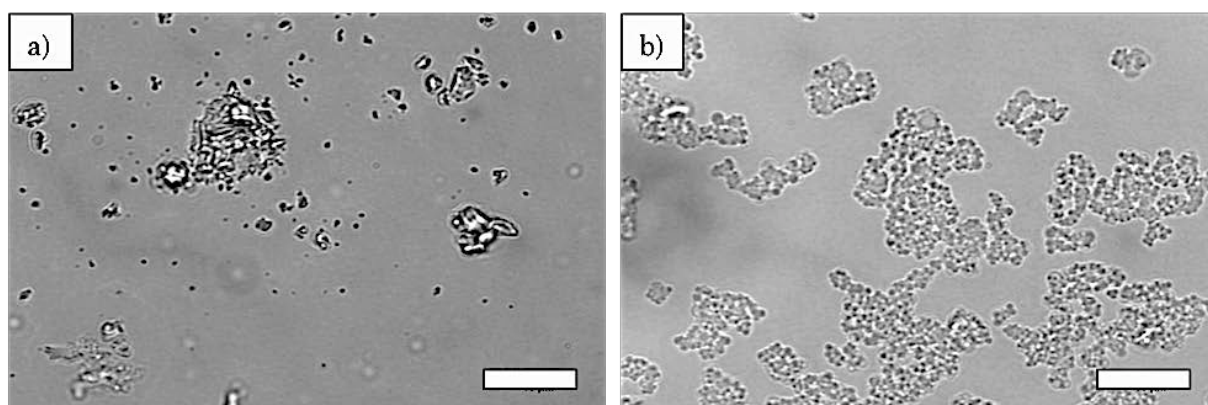


Figure IV-10. a-b) Clichés de microscopie optique à J+1 de la formation de capsules synthétisées à partir d'émulsion où $D[3,2] = 400$ nm pour une quantité de TEOS fixée à 5 mL et différentes concentrations en tensioactif : a) 2,0 %m et b) 5,0 %m. Barre d'échelles = 10 µm.

Cependant, après 5 jours, les capsules synthétisées, à partir d'une concentration en CTAB supérieure à 2,5 %m, flocculent. Les gouttes ne peuvent être redispersées par la

seule énergie thermique ($U_{min} \gg k_B T$ voir Chap I, Section II.3.2). La minéralisation et le stockage des capsules ont lieu à 20°C afin d'être indépendants du point de Krafft du tensioactif. Une solution de CTAB de concentration égale à sa CMC (i.e. 0,92 mM) a été ajoutée dans la dispersion, après le lavage des capsules dans de l'eau distillée, pour éviter la formation de ces floccs. De même deux tensioactifs de type anionique et non-ionique, respectivement le dodécylsulfate de sodium (SDS) et l'Ifralan D205 (mélange d'alcools gras polyéthoxylés $C_{12}E_5$ et $C_{10}E_5$), n'ont pu redisperser les capsules. Les tensioactifs SDS et Ifralan D205 ont été ajoutés à des concentrations égales à celle de leur CMC qui sont respectivement égales à 0,82 mM et 0,07 mM, dans l'eau pure et à température ambiante (valeurs estimées à partir de données de la littérature pour des $C_{12}E_5$ et $C_{10}E_5$).^[21-23] Le CTAB a alors été remplacé par un autre tensioactif cationique, le bromure de tetradecyltriméthylammonium (TTAB) couramment utilisé dans des produits cosmétiques.^[24] Les deux tensioactifs ont la particularité d'être des bromures d'ammonium linéaires. Cependant le TTAB a une chaîne aliphatique un peu plus courte, car elle possède 14 carbones en comparaison aux 16 du CTAB (Figure IV-11). On notera que les CMC respectives du CTAB et du TTAB sont égales à 0,92 mM (0,0335 %m) et 4 mM à 20°C (0,134 %m).

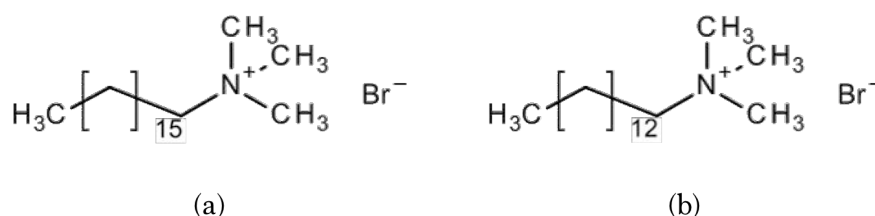


Figure IV-11. Structure chimique des tensioactifs cationiques de type bromure d'ammonium, a) le CTAB et b) le TTAB.

Il a été constaté que pour synthétiser une coque, la concentration massique en CTAB doit être supérieure ou égale à 2,5 %m soit $75 \times CMC_{CTAB}$. Dans le cas du TTAB, une concentration de 5 %m a été utilisée pour synthétiser les capsules, ce qui correspond à $37 \times CMC_{TTAB}$ (concentration inférieure au domaine de faisabilité du CTAB). Ces capsules n'ont pas floculé dans le temps. En effet, les objets discrets obtenus après la minéralisation de la surface des gouttes, forment toujours une dispersion après au moins 3 mois.

Pour comprendre l'origine de la différence de comportement entre les capsules préparées avec du CTAB ou du TTAB plusieurs expériences complémentaires ont été menées. Même si la concentration en micelles est différentes dans les deux cas, la

floculation ne peut être imputée à de la déplétion par des micelles puisque les capsules ont été « lavées » avec une solution d'eau pure.

Lors de la minéralisation de l'éthanol est formé et ne peut être partiellement évaporé comme c'était le cas pour les capsules micrométriques synthétisée en présence de CTAB, puisque la solution est emprisonnée dès l'ajout de TEOS. Or, il influence la stabilité du système. Par conséquent, il est possible que l'éthanol interagisse différemment en présence du TTAB. Une expérience a alors été effectuée pour déterminer si, macroscopiquement, l'éthanol influe sur la solubilité du TTAB dans le milieu. De l'éthanol (3,49 %m) a donc été ajouté, d'une part, à une solution aqueuse de CTAB à 5 %m acidifiée par un ajout de HCl (le pH est fixé pour être proche de 0), et d'autre part, à une solution aqueuse de TTAB à 5 %m également acidifiée par du HCl. La quantité d'éthanol ajoutée correspond au volume généré par la réaction des 5 mL de TEOS utilisé lors de l'étape de minéralisation (Figure IV-12). Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la différence de stabilité des capsules en présence du CTAB et du TTAB. En effet les deux solutions légèrement troubles sont devenues complètement limpides après l'ajout d'éthanol dans le milieu.

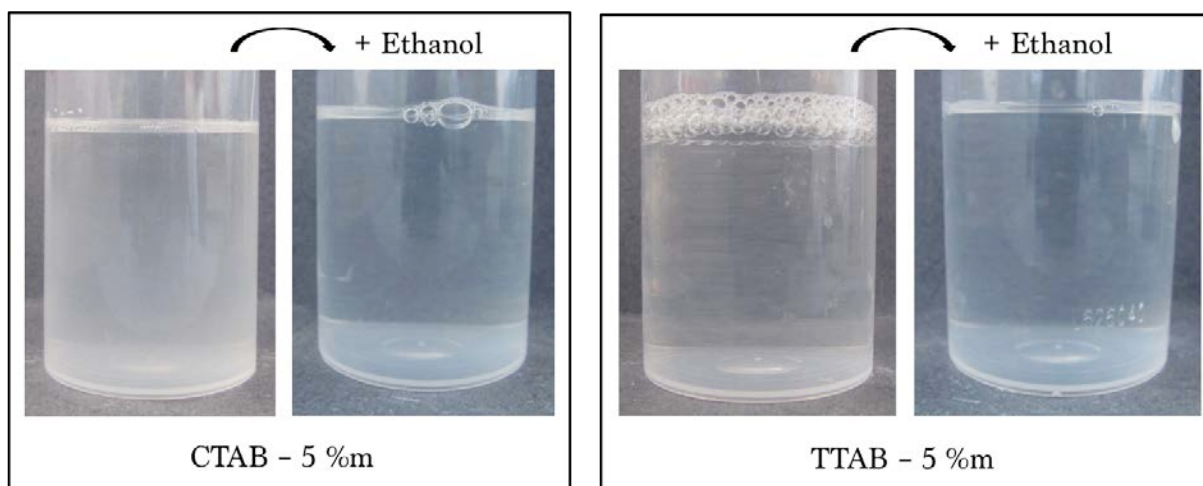


Figure IV-12. Photos de l'évolution de l'aspect macroscopique des phases continues constituées de tensioactif (CTAB et TTAB à 5 %m) et de HCl. De l'éthanol à 3,49 %m a été ajouté sous agitation des phases aqueuses. Les solutions obtenues sont limpides et identiques macroscopiquement.

Pour expliquer cette différence de stabilité des capsules dans le temps, une autre hypothèse est alors émise. Puisque les longueurs des chaînes entre le CTAB et le TTAB sont différentes, leur hydrophobicité peut être différente. En se basant sur le concept de balance hydrophile-lipophile introduit par Bancroft et généralisé par Griffin,^[25] un nombre caractérise la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou

dans l'huile. Il peut être calculé à partir d'une formule empirique, proposées par Davies,^[26] selon la nature chimique des groupements constitutifs d'une molécule :

$$HLB = 7 + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophiles} + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophobes}$$

Le tensioactif CTAB a une valeur de HLB égale à 10.^[27] Deux groupements CH₂, dont la valeur HLB associées à ce type de groupe chimique vaut -0,475, différencient le CTAB du TTAB. On peut donc en déduire que la valeur HLB du tensioactif TTAB est égale à 10,95. Le TTAB est donc légèrement plus soluble dans l'eau que le CTAB. Cependant, ces valeurs restent très proches et il semble difficile d'expliquer une telle différence de comportement par une si petite différence.

Une autre hypothèse est alors émise, serait-il possible que, malgré les lavages, du tensioactif puisse rester adsorbé électrostatiquement à la surface des capsules de silice par la tête polaire ? La chaîne aliphatique du tensioactif se trouve alors en mauvais solvant dans l'eau et pourrait induire une interaction hydrophobe. Cependant, à nouveau, la petite différence entre les deux tensioactifs ne peut conduire à des interactions hydrophobes responsables d'interactions attractives si différentes.

La différence de comportement des capsules obtenues avec ces deux tensioactifs de structures si proches est difficilement compréhensible et cette étude n'a pas permis de trouver une explication plausible. Pour la suite de l'étude, le CTAB est donc remplacé par du TTAB dans l'étape de minéralisation.

III.3.2. Influence de la quantité en monomère sur la morphologie des matériaux

Cette partie consiste à étudier l'influence de la quantité de TEOS sur l'épaisseur de la coque pour une concentration en TTAB fixée à 5 %m et pour des tailles de gouttes de 400 nm. Cette quantité en monomère a donc été variée de 1,5 à 7,0 mL. Pour les capsules micrométriques, l'augmentation de la quantité de TEOS n'entraîne pas un épaississement significatif de la coque que ce soit après une unique minéralisation (45 à 115 nm) ou bien trois séquentielles (85 à 145 nm). Dans le cas présent, il s'avère qu'en augmentant progressivement la quantité en TEOS, le comportement des capsules évolue du crémage vers la sédimentation, après lavage (Figure IV-13). Cela démontre d'une augmentation de la masse volumique des capsules due soit, à l'augmentation de la masse volumique de la coque par une densification du réseau polymérique à l'interface huile-eau, soit, à une augmentation de l'épaisseur de la coque suffisamment importante.

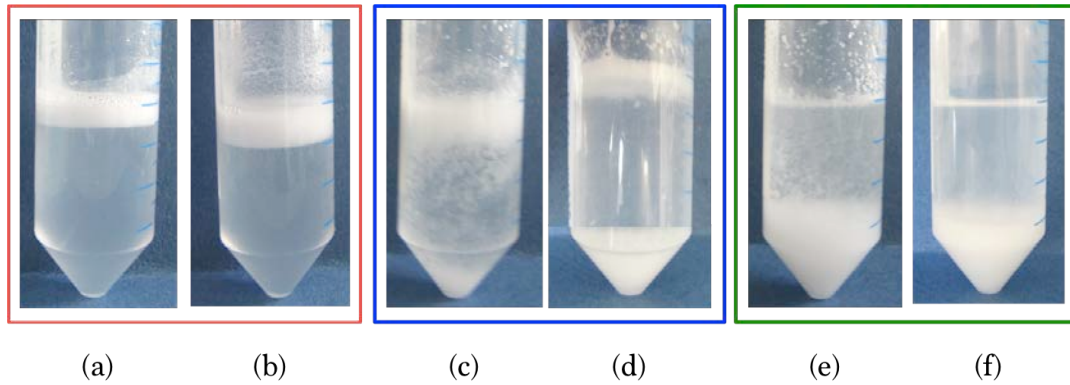


Figure IV-13. Photographies des capsules après lavage synthétisées à partir d'émulsions Dodécane@CTAB/Aerosil pour une concentration en TTAB fixée à 5 %m et différentes quantités de TEOS : a) 2,0 mL ; b) 3,0 mL ; c) 3,5 mL ; d) 4,5 mL ; e) 5,0 mL ; f) 6,0 mL. Les encadrés permettent de délimiter les différents domaines tels que les capsules ayant totalement crémé (rouge), les capsules présentant un état intermédiaire où sédiment et crème sont séparés par la phase continue (bleu) et les capsules ayant totalement sédimenté (vert).

Selon la quantité de TEOS ajouté, trois zones sont mises en évidence. Pour des quantités de TEOS inférieures ou égales à 3,0 mL, la totalité des capsules crèment. Inversement, pour des quantités de TEOS supérieures ou égales à 5 mL, les capsules sédimentent. La troisième zone correspond à un état intermédiaire où, pour des concentrations en TEOS comprises entre 3,5 et 4,5 mL, il y a coexistence entre des capsules qui crèment et d'autres qui sédimentent. Or, lors de la formulation des capsules micrométriques dans le chapitre III, la quantité de TEOS avait été variée de façon considérable (2,5 à 22,5 mL) et cela n'avait pas eu d'impact sur la migration des capsules malgré une variation de l'épaisseur des coques. Pour tous les échantillons de capsules micrométriques, une crème est obtenue sans évolution vers un sédiment. De même, toujours pour les capsules micrométriques, pour une quantité de TEOS fixée à 5,0 mL, la variation de la concentration en CTAB n'avait pas entraînée de sédimentation. Une analyse par pycnométrie à hélium des coques des nanocapsules a alors été effectuée afin de déterminer si la migration des capsules, de la crème au sédiment, était due à la densification du réseau polymérique. Ainsi, quelle que soit la quantité de TEOS ajoutée dans le milieu (2,0, 3,0, 5,0 et 6,0 mL), pour une concentration en TTAB fixée (5 %m), la masse volumique de la silice est égale à $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$. L'augmentation de la masse des capsules proviendrait donc d'une variation de l'épaisseur de l'écorce. Lors du premier chapitre de ce manuscrit, la vitesse de migration v de gouttes de rayon R à l'état stationnaire a été définie par :

$$v = \frac{g (\rho_c - \rho_d) R^2}{18\eta_c} \quad (4.1)$$

où g est l'accélération gravitationnelle ($g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}$), ρ la masse volumique et η la viscosité dynamique, les indices c et d correspondent à la phase continue et à la phase dispersée. Cette relation tient compte des trois forces qui s'appliquent sur une goutte en suspension : la force de pesanteur, la poussée d'Archimède et la force de friction. Si cette vitesse est positive cela signifie que la phase continue est plus dense que la phase dispersée, et la migration entraîne le phénomène de crémage. Inversement si la phase dispersée est plus dense que la phase continue, la vitesse de migration est négative et c'est le phénomène de sédimentation qui intervient. Dans le cas des capsules, il est nécessaire de prendre en compte l'existence de la coque de silice à l'interface entre la phase continue (ici l'eau) et la phase dispersée (le dodécane). Autrement dit, la relation (4.1) devient alors :

$$v = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta_c} R^2 \left[(\rho_d - \rho_{\text{silice}}) \left(1 + \frac{e}{R} \right) + \left(1 + \frac{e}{R} \right)^4 (\rho_{\text{silice}} - \rho_c) \right] \quad (4.2)$$

où e est l'épaisseur de la coque de silice et ρ_{silice} sa masse volumique. L'évolution de la vitesse de migration des gouttes, en fonction de l'épaisseur d'une coque peut donc être assimilée à une relation linéaire en première approximation si l'épaisseur est petite devant le rayon. Comme la masse volumique de la silice a été mesurée et qu'elle est constante, on peut distinguer trois cas de figure selon l'épaisseur (Figure IV-14). Pour $e = 29,4 \text{ nm}$, la vitesse s'annule et la suspension reste dispersée dans la phase continue. Pour $e < 29,4 \text{ nm}$, la vitesse est négative et la suspension crème. Pour $e > 29,4 \text{ nm}$, la vitesse est positive et la suspension sédimente. Ces épaisseurs ont donc été évaluées pour des capsules minéralisées en présence des volumes de TEOS suivants : 2,0, 3,0, 5,0 et 6,0 mL. Pour cela, les objets ont été lavés par des cycles de centrifugation, remplacement du surnageant par du THF et redispersion, afin de retirer le cœur huileux, et ont été observés au MEB et au MET. Les valeurs des épaisseurs déterminées pour ces capsules sont regroupées dans le Tableau IV-1 et sont proportionnelles à la quantité de TEOS ajoutée dans le milieu réactionnel. De plus la relation entre le volume de TEOS réel et le volume optimal, explicitée dans le chapitre 3, indique que le rapport $V_{\text{réel}}/V_{\text{optimal}}$ est toujours inférieur à 1 mais aussi constamment égale à 0,3.

A partir de la Figure IV-14 et du Tableau IV-1, les valeurs des épaisseurs des coques e peuvent être associées à une vitesse stationnaire de migration des capsules, soit une crème, soit un sédiment. Les vitesses de migration calculées pour chaque épaisseur des coques sont regroupées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Evaluation des épaisseurs des coques de capsules synthétisées à partir d'émulsion Dodécane(CTAB/Aerosil) d'un diamètre moyen en surface de 400 nm, pour une concentration en TTAB de 5 %m et différentes quantités de TEOS (2,0, 3,0, 5,0 et 6,0 mL).

Nom de l'échantillon	Quantité de TEOS ajoutée (mL)	Epaisseur des coques (nm)	Vitesse de migration (cm/s)
Dodécane(CTAB/Aerosil) @SiO ₂ -2,0	2,0	14,4 ± 0,2	-1,13.10 ⁻³
Dodécane(CTAB/Aerosil) @SiO ₂ -3,0	3,0	22,3 ± 0,2	-0,52.10 ⁻³
Dodécane(CTAB/Aerosil) @SiO ₂ -5,0	5,0	36,7 ± 0,3	+0,56.10 ⁻³
Dodécane(CTAB/Aerosil) @SiO ₂ -6,0	6,0	44,2 ± 0,2	+1,12.10 ⁻³

A partir de la Figure IV-14 et du Tableau IV-1, les valeurs des épaisseurs des coques e peuvent être associées à une vitesse stationnaire de migration des capsules, soit une crème, soit un sédiment. Les vitesses de migration calculées pour chaque épaisseur des coques sont regroupées dans le Tableau IV-1. Ainsi, on remarque que dans le cas des capsules synthétisées à partir de 2,0 et 3,0 mL de TEOS pour lesquels $e < 29,4$ nm, la vitesse de migration est négative. Les capsules doivent donc crêmer. Dans le cas des capsules synthétisées par 5,0 et 6,0 mL de TEOS ($e > 29,4$ nm), la vitesse de migration est positive. Ces capsules doivent donc sédimenter. Ces résultats sont donc en accord avec les observations macroscopiques de la Figure IV-13 (a, b, e et f).

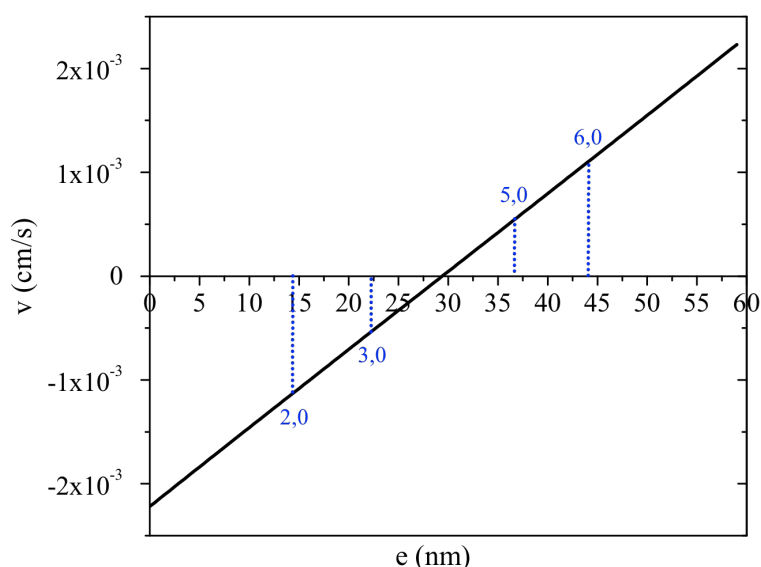


Figure IV-14. Evolution de la vitesse de migration des capsules en fonction de l'épaisseur des coques calculées selon l'équation (4.2). Les valeurs des épaisseurs de capsules synthétisées par différentes concentrations en TEOS (2, 3, 5 et 6 mL) sont représentées.

IV. Transposition vers de nouvelles huiles

Le protocole de synthèse utilisé pour obtenir des nanocapsules renfermant un cœur liquide à température ambiante pourrait être transposé, après quelques adaptations, vers la production de nanocapsules dont le cœur est constitué d'une huile cristallisable (également appelée cire). La libération de ces capsules pourrait être ainsi déclenchée thermiquement. Etant donné la complexité des mécanismes engendrés par la cristallisation de la phase huileuse, celle-ci sera développée dans une première partie puis les capsules obtenues seront caractérisées.

IV.1. Cristallisation de la phase huileuse

Dans les émulsions puis les capsules qui seront synthétisées, l'huile dispersée a la particularité d'être dans un état cristallisé à la température d'étude (20°C). Cette cristallisation a donc des conséquences sur la stabilité des matériaux, ce qui est une problématique forte dans les secteurs industriels qui y sont confrontés. Ce phénomène complexe sera donc explicité d'une part lorsqu'il a lieu en phase volumique puis à l'intérieur des gouttes pour rendre compte des mécanismes engendrés.

IV.1.1. Cristallisation dans un volume

En phase volumique, la cristallisation d'un liquide se déroule en deux étapes. La première consiste à former un nucleus tridimensionnel, également appelé germe ; il s'agit d'un ensemble de molécules présentant une structure ordonnée dans la phase liquide. La seconde étape correspond à la croissance des faces du cristal, à partir de ce germe. Puisque les nuclei agissent comme des centres de cristallisation, leur nombre doit être suffisant pour que le système commence à cristalliser.

Ce phénomène de nucléation peut se produire de manière spontanée ou être induit artificiellement. Il est cependant difficile de déterminer si le système a nucléé de son fait ou bien si c'est la conséquence de stimuli extérieurs. La nucléation peut se décomposer selon deux grands mécanismes, l'un, *primaire*, qui a lieu sans aucun cristal présent dans la solution mère, l'autre, *secondaire*, qui est induit par la présence de cristaux déjà présents dans la solution. De plus, la nucléation primaire peut avoir lieu *via* deux voies distinctes : homogène ou hétérogène. Lorsque les fluctuations locales de densité dans le

système engendrent l'accrétion spontanée et aléatoire de molécules pour former la structuration d'un germe cristallin, on parle de nucléation homogène. Si au contraire, la formation de nuclei est promu par la présence d'impuretés, alors il s'agit de nucléation hétérogène (Figure IV-15).^[28,29]

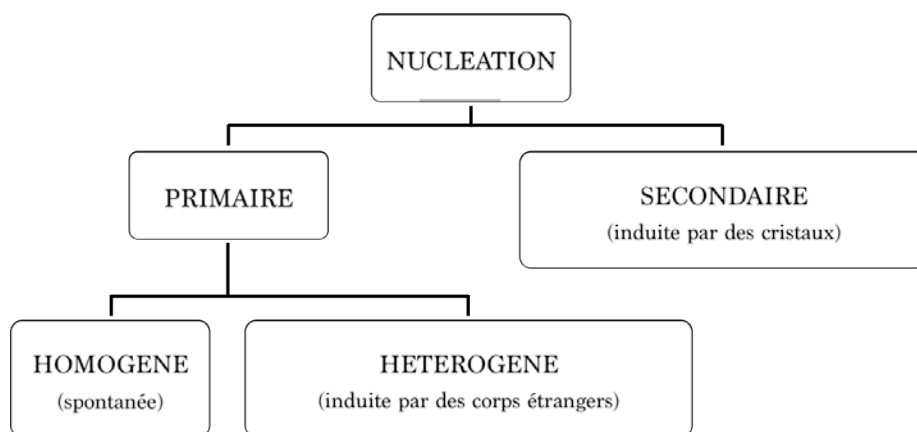


Figure IV-15. Présentation des mécanismes de nucléation. Adaptée de ^[28]

Nucléation homogène

La nucléation d'un germe de cristallisation peut être considérée comme la réaction de n molécules passant de l'état liquide à l'état solide dans un milieu continu. Nécessairement, sa composition, c'est-à-dire sa densité, est différente de celle de la phase continue. Dans ce cas, la variation d'enthalpie libre, ΔG , associée à la nucléation peut être considérée comme la somme de deux contributions de signe opposé :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (4.3)$$

où ΔG_v est la variation de l'enthalpie libre liée au changement d'état et ΔG_s l'énergie de surface du germe. Or, durant le phénomène de cristallisation, la température diminue et on a $\Delta G_v < 0$, l'enthalpie libre d'une phase solide étant égale à celle d'une phase liquide. De même, la formation d'un nucléus implique la formation d'une interface entre les deux phases liquide et cristalline, ce qui a un coût énergétique donc $\Delta G_s > 0$. Puisque les n molécules d'un soluté vont donner lieu à la formation d'un germe assimilé à une sphère de rayon r , la relation 4.3 devient :

$$\Delta G = n\Delta\mu_{sl}^0 + \gamma_{int}4\pi r^2 \quad (4.4)$$

où $\Delta\mu_{sl}^0$ est la variation de potentiel chimique lors du passage de l'état liquide à l'état solide et γ_{int} la tension interfaciale.

Cependant, le volume du germe V est défini comme étant égal à nV_m où V_m est le volume moléculaire et vaut $4\pi r^3/3$. Autrement dit :

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu_{sl}^0 + \gamma_{int} 4\pi r^2 \quad (4.5)$$

Le premier terme de cette équation est négatif mais également prédominant pour les valeurs en rayon élevées. Pour les faibles valeurs de rayon, le terme prédominant de l'équation est le second qui est, quant à lui, positif. Par conséquent, il existe un rayon critique r^* . Pour des valeurs $r < r^*$ le volume du germe n'est pas suffisant pour compenser l'excès d'énergie imposé par la tension de surface ; les germes, instables, disparaissent rapidement et spontanément. Dans le cas où $r > r^*$ alors le volume du germe est assez important pour compenser la tension interfaciale ; la croissance du germe est rendue possible. La représentation de l'enthalpie libre de nucléation en fonction du rayon r fait donc apparaître une énergie d'activation (Figure IV-16). Cette barrière doit être franchie pour que la cristallisation du système ait lieu. Sa présence permet d'expliquer le phénomène de surfusion qui correspond à un retard à la cristallisation ; à une température inférieure à la température de cristallisation, le système reste à l'état liquide. A la température de cristallisation du système, l'observation de la formation des premiers cristaux nécessite un certain temps d'attente. Pour accélérer le processus, il est possible d'abaisser la température du système à une valeur bien inférieure à celle de la température de cristallisation. La barrière d'énergie est ainsi franchie plus aisément.

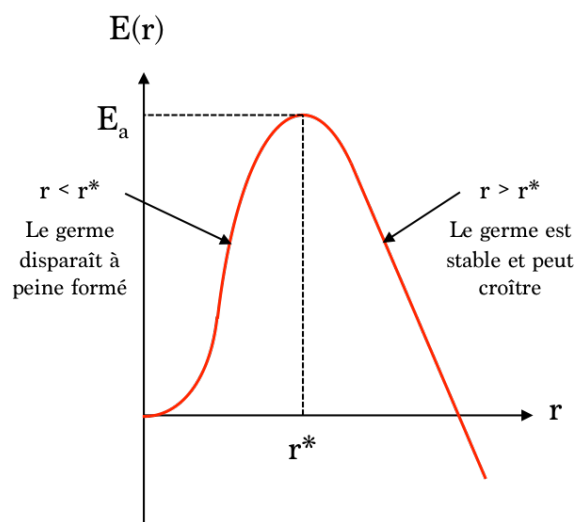


Figure IV-16. Représentation du diagramme d'enthalpie libre de nucléation faisant apparaître l'existence d'une énergie d'activation E_a et d'un rayon critique r^* .

Cependant ce phénomène demeure assez rare puisque les produits utilisés sont difficilement purs. La présence d'impuretés, comme la poussière et les particules, servent alors de précurseurs à un autre type de nucléation.

Nucléation hétérogène

De manière générale, il est fréquemment observé qu'un grand volume, d'une même substance, cristallisera plus rapidement qu'un plus faible volume. Ceci s'explique par le fait qu'un grand volume présente une plus grande probabilité d'être contaminé par des particules actives, ou hétéronucléi. Or, ils sont la source de la nucléation hétérogène. La taille de ces corps étrangers est d'ailleurs un paramètre important ; leur réactivité en dépend. Il a été déterminé que les hétéronucléi de rayon compris entre 0,1 et 1 μm seront ainsi plus actifs.^[28]

Puisque la présence des hétéronucléi favorise la nucléation, la valeur de la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un nucleus dans les conditions hétérogènes, $\Delta G'$, sera inférieure à celle affiliée à la nucléation homogène, ΔG :

$$\Delta G' = D. \Delta G \quad (4.6)$$

où D est un facteur sans unité inférieur à 1 dont la valeur dépend uniquement de θ , l'angle de contact entre le dépôt cristallin et la surface solide étrangère, ce qui correspond à l'angle de mouillage dans les systèmes liquide-solide (Figure IV-17).

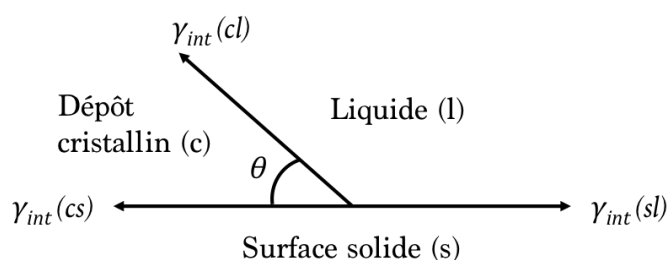


Figure IV-17. Représentation schématisée des tensions interfaciales aux limites de trois phases (dépôt cristallin, c , surface solide, s , liquide, l).

De cette même figure représentant un diagramme d'énergie interfaciale pour trois phases au contact, si l'on projette les forces de tension dans la direction horizontale alors on obtient la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{int}^{s/l} = \gamma_{int}^{c/s} + \gamma_{int}^{c/l} \cos \theta \quad (4.7)$$

où $\gamma_{int}^{s/l}$, $\gamma_{int}^{c/s}$ et $\gamma_{int}^{c/l}$ sont les tensions interfaciales avec les exposants s , l et c respectivement le corps solide étranger, le liquide et le solide cristallin. Autrement dit la valeur du facteur D peut être obtenue par :

$$D = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (4.8)$$

Différents cas de figures peuvent alors être définis en fonction de la valeur de θ :

- $\theta = 180^\circ$ et $D = 1$: il existe une incompatibilité entre le dépôt cristallin et la surface solide étrangère. La variation de l'enthalpie libre est donc égale à celle de la nucléation homogène.
- $0 < \theta < 180^\circ$ et $D < 1$: l'affinité est partielle et la nucléation hétérogène est favorisée par rapport à la nucléation homogène.
- $\theta = 0$: la variation de l'enthalpie libre de la nucléation hétérogène est nulle, par conséquent, la formation de nuclei est quasi spontanée et la cristallisation s'effectue aisément.

Nucléation secondaire

La nucléation secondaire implique que le système cristallisera plus rapidement. Du moins à des températures plus proches de la température de cristallisation théorique. Cela signifie que le phénomène de cristallisation opèrera à des niveaux de surfusion plus faibles, si et seulement si, des cristaux sont déjà présents dans la solution mère. Il s'agit d'un cas particulier de la nucléation pouvant se mettre en place suivant plusieurs mécanismes selon qu'elle soit vraie, apparente ou de contact :

- nucléation secondaire vraie : la formation de nuclei est induit par un effet d'interactions entre les cristaux et la phase liquide ;
- nucléation secondaire apparente : les nuclei sont issus de cristaux d'ensemencement soit de débris cristallins formés au cours de la préparation des germes ;
- nucléation secondaire de contact : les chocs entre cristaux ou des cristaux avec soit les parois solides du récipient soit les éléments d'agitation tel qu'une hélice vont provoquer la formation de nuclei.

IV.1.2. Cristallisation en émulsion

La dispersion d'une huile cristallisable en gouttes dans une émulsion directe, altère ses propriétés de cristallisation.^[30,31] Dans un volume, le nombre d'impuretés est suffisamment important pour activer la nucléation des germes et ainsi favoriser la cristallisation. Cependant, lorsque le système est divisé sous forme de gouttes, le nombre d'impuretés est, en générale, inférieur au nombre de gouttes. Par conséquent, seule une partie de ces gouttes contient des impuretés qui cristallisent selon le procédé de nucléation hétérogène semblable à celui de la phase volumique.^[32] Pour la majorité des gouttes, en l'absence d'impuretés, la cristallisation sera régie par un mécanisme de nucléation primaire homogène ; cela explique les hauts niveaux de surfusion observés dans les émulsions.^[33,34] Il est généralement observé que plus la taille des gouttes est petite, plus la cristallisation sera lente.^[32] En effet, Clausse *et al.* ont démontré cette corrélation pour une émulsion d'eau dans du pétrole. Pour cela ils ont utilisé une technique de caractérisation par calorimétrie, la thermogranulométrie, qui permettait de mesurer également la taille des gouttes.^[35,36]

Toutefois, le mécanisme de cristallisation est plus complexe que cela. En effet, d'autres phénomènes vont intervenir et d'autant plus si la matière cristallisable est finement divisée. Ainsi, une nucléation à l'interface des gouttes est souvent favorisée par la présence de molécules tensioactives adsorbées à l'interface de la matière cristallisable et de la phase continue qui vont pouvoir servir de point de nucléation.^[33,37,38] En utilisant un tensioactif dont la partie hydrophobe a une structure similaire à celle de l'huile, alors le taux de nucléation à l'interface est augmenté. Davies *et al.* l'ont démontré avec des tensioactifs tels que les monoglycérides ou les diglycérides, qui peuvent cristalliser à l'interface avec de l'eau et constituer ainsi, des germes de cristallisation.^[39]

Les émulsions, dont le diamètre est inférieur à 1 μm , sont soumis au mouvement Brownien provoquant ainsi des collisions entre les gouttes ce qui a pour conséquence, d'accélérer la cristallisation en émulsion. En effet, des chocs peuvent se produire entre des gouttes cristallisées et des gouttes à l'état liquide. De plus, si les gouttes présentent des cristaux protubérants, alors la cristallisation dans une autre goutte peut être provoquée, lors du choc, par un mécanisme de nucléation secondaire.^[40,41]

Le fait de disperser l'huile cristallisable sous forme de goutte a également un impact sur le réseau cristallin, le confinement pouvant modifier son arrangement.^[42] L'analyse par diffraction des rayons X révèle que, bien que la structure cristalline soit la même dans la phase volumique et en émulsion, lors d'un refroidissement rapide, la structure est plus

désordonnée en émulsion. La courbure de l'interface dans les gouttes de faible diamètre ($< 1 \mu\text{m}$) ajoute une contrainte physique, ce qui explique ce comportement. En échangeant l'huile liquide par une huile cristallisable dans des émulsions co-stabilisées par du CTAB et des nanoparticules de silice, l'apparition d'un phénomène de surfusion est attendue. Dans le prochain paragraphe, les deux systèmes vont pouvoir être comparés.

IV.2. Comparaison huile liquide – huile cristallisable

La stabilisation des émulsions s'effectue par l'association de tensioactif cationique CTAB et de nanoparticules de silice de 7 nm de diamètre selon un rapport CTAB/Aerosil égale à 1,6 %m correspondant au ratio utilisée pour les émulsions Dodécane(CTAB/Aerosil). La phase huileuse est remplacée par une huile cristallisable, l'eicosane, dont la température de fusion $T_f = 35,9^\circ\text{C}$, et les proportions sont conservées. La phase huileuse représente donc 20 %m de la solution.

L'étape de fonctionnalisation des particules de silice, par adsorption de tensioactif cationique, est effectuée à 20°C . Puisque la cire est à l'état solide à température ambiante, l'émulsification de l'huile à encapsuler se fait à chaud, c'est-à-dire à une température supérieure à la température de fusion de la cire. L'émulsion est laissée ensuite 5 min à 50°C pour laisser le phénomène de coalescence limitée opérer et ainsi obtenir une distribution de taille de gouttes étroites. Ce temps écoulé, le diamètre moyen en surface est mesuré par DLS de type ALV et vaut 76 nm dont le PDI = 0,01 (Figure IV-18). On a donc formé des nanoémulsions de taille inférieure à la centaine de nanomètres. Comme pour les émulsions au cœur liquide, la distribution des tailles des gouttes d'eicosane reste très étroite. On peut donc supposer que la couverture en nanoparticules a augmenté. Cependant ce taux est difficilement calculable étant donné l'implication des tensioactifs dans la stabilisation des gouttes d'émulsion. En effet, puisque le tensioactif est en excès par rapport à la quantité de particules, la stabilisation ne peut être seulement due à la présence des nanoparticules de silice.

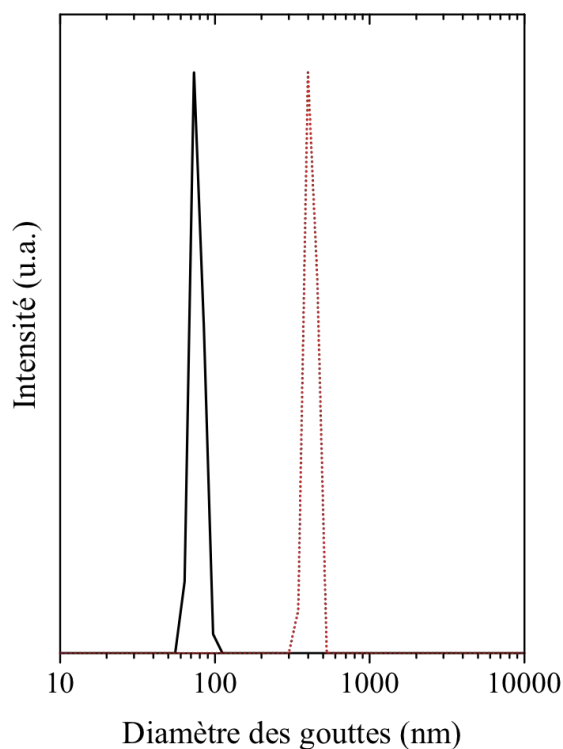


Figure IV-18. Distribution de taille par DLS de différentes émulsions stabilisées par des particules de silice fonctionnalisées et par du CTAB. a) Dodécane(CTAB/Aerosil)@SiO₂ en pointillés rouges ; b) Eicosane(CTAB/Aerosil)@SiO₂ en ligne pleine noire.

Afin de déterminer la présence d'un phénomène de surfusion, une analyse thermique a été effectuée sur l'eicosane en phase volumique puis en émulsion. Il a été constaté précédemment que les phénomènes de cristallisation de la phase huileuse diffèrent dans ces conditions. Un retard de cristallisation est donc hautement probable lorsque la cire est émulsionnée. Des mesures de DSC ont été effectuées selon deux programmes. Le premier est appelé « méthode rapide » correspondant à une rampe de température avec une vitesse de 2,0 °C/min et le second est appelé « méthode lente » où la vitesse a été réduite à 0,2 °C/min. De plus, la température de fusion a été définie comme étant égale à « l'onset » ce qui correspond à l'intersection de la tangente entre le point d'inflexion de la courbe et la ligne de base. Ainsi, la température de transition est plus précise que celle du pic. On remarque alors que quelle que soit la vitesse appliquée, la température de fusion de l'eicosane en phase volumique correspond à $T_f^{onset} = 35,9^{\circ}\text{C}$. L'eicosane émulsionné indique également une température de fusion à 35,9°C lorsque l'émulsion est soumise à un flux de chaleur à 0,2 °C/min et à 2,0 °C/min (Figure IV-19). Aucun phénomène de surfusion n'a donc été observé.

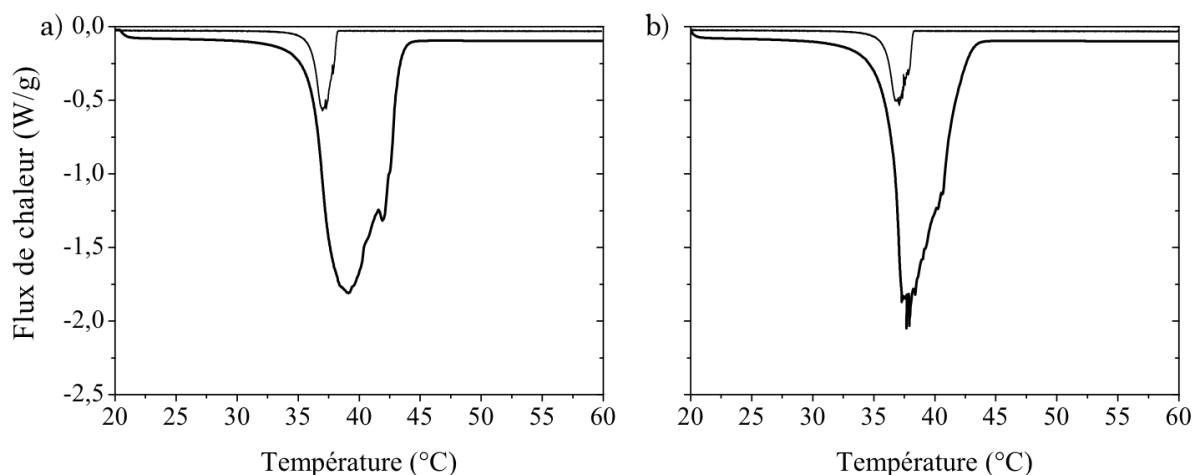


Figure IV-19. Thermogrammes de DSC pour a) l'eicosane pur sous forme de phase volumique et b) en émulsion. Les lignes noires fines et épaisses correspondent respectivement à une vitesse de chauffe de 0,2 °C/min et 2,0 °C/min. Pour tous les échantillons, la transition a lieu à $T_f^{onset} = 35,9^\circ\text{C}$.

L'émulsion est ensuite refroidie à la température ambiante ; une suspension d'eicosane est finalement obtenue appelée Eicosane@CTAB/Aerosil@SiO₂. Comme précédemment, par procédé sol-gel, c'est-à-dire polycondensation du TEOS (5 mL), une coque à l'interface eicosane-eau est formée. Les conditions de synthèse sont identiques à celles présentées précédemment soit une phase huileuse à 2 %m diluée par une solution aqueuse de TTAB à 5 %m en présence de HCl (pH fixé proche de 0). Cependant, l'observation au MEB n'est pas aisée, en effet, sous l'effet du faisceau d'électron, la cire a tendance à fondre et sous l'expansion volumique ainsi générée, certaines coques se rompent démontrant la thermo-sensibilité recherchée mais répandant également progressivement l'huile à la surface des coques (Figure IV-20).

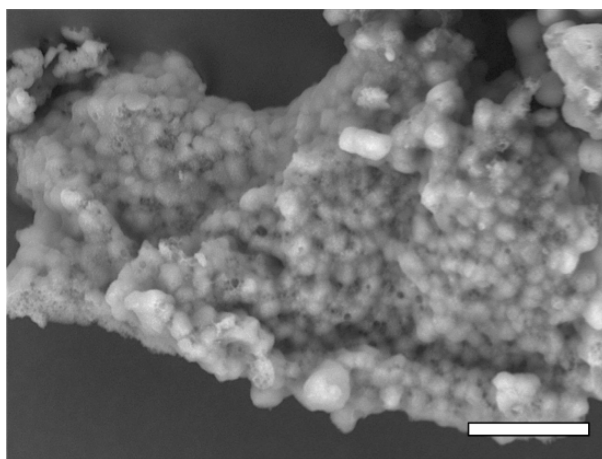


Figure IV-20. Cliché de microscopie électronique à balayage de capsules Eicosane(CTAB/Aerosil)SiO₂ synthétisées à partir d'une émulsion d'eicosane stabilisées par un mélange de nanoparticules de silice fonctionnalisées et de tensioactif. Barre d'échelle = 2 µm.

V. Déstabilisation provoquée par élévation de température

On a observé, dans le paragraphe précédent, que les capsules séchées par évaporation de l'air sous séchage naturel étaient sensibles à une élévation de la température. Cela provoque la rupture de la coque et entraîne la libération de la phase huileuse. C'est le cas lorsque les capsules sont soumises à un échauffement local par le faisceau d'électron du microscope électronique à balayage. Suite à un traitement thermique dans un four à 50°C, on remarque que les capsules refroidies à température ambiante se sont vidées (Figure IV-21).

L'huile s'est répandue, mais il existe une mouillabilité préférentielle de l'huile et de l'écorce solide. Ainsi l'huile, qui n'a pas d'affinité avec la phase continue, va préférentiellement se répandre autour de la silice. Les coques sont emprisonnées dans la cire lorsqu'elle est refroidie. On remarque également que l'épaisseur est suffisamment faible et la coque fragile pour permettre cette rupture. De plus, ce résultat est également observé pour des capsules synthétisées par différentes quantités de TEOS et donc différentes épaisseurs, dans la gamme restreinte explorée. Une épaisseur trop importante pourrait empêcher la cassure de la coque. Par conséquent, il est donc possible de provoquer la libération du cœur huileux de nanocapsules par un chauffage macroscopique de l'échantillon.

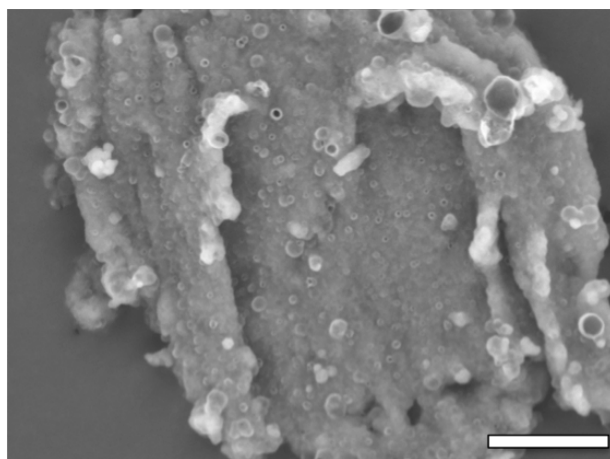


Figure IV-21. Cliché de microscopie électronique à balayage des capsules séchées par sublimation et soumises à un traitement thermique (chauffage au four à 60°C) d'Eicosane(CTAB/Aerosil)@SiO₂. Barre d'échelle = 2 μ m.

VI. Conclusions du Chapitre IV

Il a été mis en évidence que le système micrométrique, développé dans le chapitre précédent, pouvait être étendu à une autre gamme de taille : l'échelle nanométrique. En effet des émulsions, avec un cœur liquide, de 400 nm de diamètre moyen en surface ont pu être formées. Pour cela les nanoparticules de silice ont été associées à une forte concentration en molécules tensioactives pour stabiliser l'interface eau-huile. Lorsqu'elles sont minéralisées, ces émulsions permettent d'obtenir des capsules de taille également nanométrique. De plus, en remplaçant l'huile liquide par une huile cristallisable, des nanocapsules thermosensibles ont pu être élaborées. En effet, leur contenu a été libéré par élévation de température. Cependant ce type de libération nécessite de chauffer macroscopiquement l'ensemble de l'échantillon. Il serait intéressant à présent d'étudier l'effet d'une chauffe local sur des nanocapsules.

Au cours de ce chapitre, de nombreuses questions sont restées sans réponses, ouvrant ainsi des perspectives de recherche. En effet, le mécanisme de stabilisation de ces émulsions qui contiennent à la fois des nanoparticules et du tensioactif pourrait être étudié dans une prochaine étude. La différence de comportement entre le CTAB et le TTAB n'a pas été compris, il serait donc intéressant d'examiner plus précisément l'influence d'une famille de tensioactifs de même nature sur la stabilité du système.

Références du Chapitre IV

- [1] M. Baillot, A. Bentaleb, E. Laurichesse, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2016**, 32, 3880.
- [2] M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2009**, 26, 1734.
- [3] M. Destribats, Emulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales Stimulables : Propriétés Fondamentales et Matériaux, Thesis, Université Bordeaux 1, **2010**.
- [4] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 108–109, 303.
- [5] D. J. McClements, J. Rao, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, 51, 285.
- [6] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18, R635.
- [7] K. P. Velikov, E. Pelan, *Soft Matter* **2008**, 4, 1964.
- [8] T. J. Wooster, M. Golding, P. Sanguansri, *Langmuir* **2008**, 24, 12758.
- [9] E. Acosta, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, 14, 3.
- [10] H. Chen, C. Khemtong, X. Yang, X. Chang, J. Gao, *Drug Discov. Today* **2011**, 16, 354.
- [11] J. H. Schulman, J. B. Montagne, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1961**, 92, 366.
- [12] P. Calvo, J. L. Vila-Jato, M. J. Alonso, *J. Pharm. Sci.* **1996**, 85, 530.
- [13] C. Solans, J. Esquena, A. M. Forgiarini, N. Uson, D. Morales, P. Izquierdo, N. Azemar, M. J. Garcia-Celma, in *Adsorpt. Aggreg. Surfactants Solut. Surfactant Sci. Ser. Vol. 109* (Eds.: K.L. Mittal, D.O. Shah), Marcel Dekker, New York, **2003**, pp. 525–554.
- [14] O. Sonnevile-Aubrun, J. T. Simonnet, F. L'Alloret, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 108–109, 145.
- [15] K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 70.
- [16] K. Roger, B. Cabane, U. Olsson, *Langmuir* **2010**, 26, 3860.
- [17] P. Izquierdo, J. Esquena, T. F. Tadros, C. Dederen, M. J. Garcia, N. Azemar, C. Solans, *Langmuir* **2002**, 18, 26.
- [18] K. Roger, B. Cabane, U. Olsson, *Langmuir* **2011**, 27, 604.
- [19] D. Georgieva, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, D. Langevin, *Langmuir* **2009**, 25, 5565.
- [20] F. Thivilliers, Gels D'émulsions À Base D'huiles Cristallisables: Mécanismes de Formation et Propriétés Rhéologiques, **2007**.
- [21] H. Gao, R. Zhu, X. Yang, S. Mao, S. Zhao, J. Yu, Y. Du, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 273, 626.
- [22] V. Schmitt, C. Cattelet, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2004**, 20, 46.
- [23] J. Weiss, N. Herrmann, D. J. McClements, *Langmuir* **1999**, 15, 6652.
- [24] L. Bui-Bertrand, E. Picard, *Cosmetic And/or Dermatological Biphasic Composition for Eyes Make-up Removal*, **2000**, EP0976384 A1.
- [25] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311.
- [26] J. T. Davies, in *Univ. Lect. Chem. Eng. Cambridge*, **1957**, pp. 426–438.
- [27] K. D. Barut, F. F. Coşkun Ari, F. Öner, *Turkish J. Chem.* **2005**, 29, 27.
- [28] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2001**.

- [29] R. W. Hartel, *Crystallization in Foods*, Springer, **2001**.
- [30] P. Walstra, *Neth. Milk Dairy J.* **1967**, 21, 166.
- [31] S. Campbell, H. Go, D. Rousseau, AOCS Press, Champaign, **2001**, pp. 38–40.
- [32] P. Walstra, E. C. van Beresteyn, *Neth. Milk Dairy J.* **1975**, 29, 238.
- [33] W. Skoda, M. Van den Tempel, *J. Colloid Sci.* **1963**, 18, 568.
- [34] P. Laval, C. Giroux, J. Leng, J.-B. Salmon, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 3121.
- [35] D. Clausse, F. Gomez, C. Dalmazzone, C. Noik, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 287, 694.
- [36] D. Clausse, F. Gomez, I. Pezron, L. Komunjer, C. Dalmazzone, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 117, 59.
- [37] S. Arima, T. Ueji, S. Ueno, A. Ogawa, K. Sato, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2007**, 55, 98.
- [38] T. Sonoda, Y. Takata, S. Ueno, K. Sato, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 306.
- [39] E. Davies, E. Dickinson, R. Bee, *Food Hydrocoll.* **2000**, 14, 145.
- [40] S. Hindle, M. J. W. Povey, K. Smith, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 232, 370.
- [41] J. N. Coupland, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 445.
- [42] C. Lopez, C. Bourgaux, P. Lesieur, S. Bernadou, G. Keller, M. Ollivon, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 254, 64.

Chapitre V

SUB-MICROCAPSULES HYBRIDES A LIBERATION THERMO-STIMULEE
PAR HYPERTHERMIE MAGNETIQUE

Table des matières du Chapitre V

I. Les colloïdes magnétiques	192
I.1. Synthèse des nanoparticules de maghémite	192
I.2. Tri des nanoparticules	193
I.3. Evaluation de la concentration en ions	194
I.4. L'enrobage.....	195
II. Détermination de la concentration optimale en oxyde de fer.....	197
III. Influence de la maghémite sur le processus de fusion de l'eicosane	200
IV. Synthèses des sub-microcapsules magnétiques.....	209
IV.1. Synthèses des différentes capsules magnétiques	210
IV.1.1. Synthèse de capsules de « référence » : Eicosane@SiO ₂	211
IV.1.2. Formulation des capsules γ -Fe ₂ O ₃ (OA)@eicosane@SiO ₂	214
IV.1.3. Synthèse des capsules γ -Fe ₂ O ₃ (SA)@eicosane@SiO ₂	217
IV.2. Influence de la concentration en CTAB sur les sub-microcapsules magnétiques γ-Fe₂O₃(SA)@eicosane@SiO₂.....	219
V. Influence de l'hyperthermie magnétique sur la libération induite du cœur huileux des capsules.....	222
VI. Evaluation qualitative de la libération de la cire	225
VII. Conclusions du Chapitre V	228
Références du Chapitre V	230

Les technologies basées sur les capsules proposant à la fois le confinement de composés fonctionnels internes et leur libération provoquée par un stimulus externe sont le sujet de recherches très compétitives. Jusqu'à présent, il a été démontré qu'en combinant la science des émulsions notamment de Pickering^[1,2] et la chimie sol-gel,^[3] il était possible d'obtenir différents types de capsules répondant à ces critères. Des capsules micrométriques dont la libération est contrôlée par une compression ont ainsi été élaborées dans le Chapitre III.^[4] De précédentes études menées par Destribats ont démontré l'élaboration de capsules micrométriques, capables de s'ouvrir et de libérer leur contenu suite à l'application d'un traitement thermique macroscopique.^[5] La taille de ces capsules a alors été diminuée dans le chapitre IV pour atteindre l'échelle nanométrique tout en conservant cette capacité de libération de la matière confinée par thermo-stimulation. Cependant, jusqu'à présent, les méthodes de libération étaient appliquées à l'échelle macroscopique. L'enjeu de ce cinquième chapitre est donc de concevoir des capsules sub-micrométriques ayant la capacité d'induire une libération par un traitement thermique localisé.

Pour contrôler la stabilité des capsules au cours du temps durant le stockage et atteindre l'échelle sub-micrométrique souhaitée, ces nouveaux matériaux sont basés sur la formulation d'émulsions de Pickering de type cire-dans-eau et non à partir de tensioactifs. Des nanoparticules superparamagnétiques $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été ajoutées au cœur de la cire pour promouvoir un chauffage induit par l'application d'un champ magnétique radiofréquence.^[6,7] Ce phénomène, interne et local, est connu en tant qu'hyperthermie magnétique et employé dans diverses configurations. En effet, dans la littérature, il est utilisé par exemple pour l'ablation de tumeur ou pour l'administration de médicaments induite magnétiquement.^[8,9] En ce qui concerne les capsules hybrides (organique/inorganique), des études récentes rapportent la présence de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques dans la couronne extérieure des capsules. On peut citer par exemple, la silice mésoporeuse enveloppée de polymère thermo-réactif,^[10] ou encore des microcapsules dont l'éclatement est provoqué magnétiquement.^[11] L'hyperthermie magnétique est également employée dans des nanoémulsions de Pickering de type Médicament@ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ SiO_2 pour catalyser l'hydrolyse et la libération d'un modèle pro-médicament formant initialement la phase huileuse.^[12] Dans ce cas, les nanoparticules superparamagnétiques (NPM) ont été localisées précisément à la surface de l'huile, en dessous de l'écorce de silice mésoporeuse.

Durant cette étude les particules de maghémite, enrobées d'acides gras, sont utilisées pour leurs propriétés superparamagnétiques. En effet la capacité d'échauffement de ces

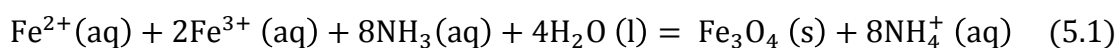
nanoparticules lorsqu'elles sont soumises à une excitation magnétique à haute fréquence, va permettre d'élaborer des matériaux sensibles à un chauffage interne et local. Dans le cas présent, le noyau de cire, au sein duquel sont dispersés les NPM, est enveloppé par une coque de silice générée par procédé sol-gel. Des capsules thermo- et magnéto-sensibles, de taille sub-micrométrique, sont obtenues et seront notées par la suite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Wax}@\text{SiO}_2$.

I. Les colloïdes magnétiques

Cette partie est consacrée à la présentation de dispersions de particules magnétiques utilisées dans la suite de cette étude. Ainsi les différents aspects de la préparation de ces dispersions aqueuses seront détaillés dans les prochains paragraphes, c'est-à-dire la synthèse et le tri des particules selon leur taille. La fonctionnalisation des nanoparticules (NP) d'oxyde de fer sera également décrite. Etant hydrophiles, il est nécessaire d'enrober les NP afin de les rendre dispersables dans la phase huileuse choisie, soit l'eicosane.

I.1. Synthèse des nanoparticules de maghémite

Les nanoparticules superparamagnétiques $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été synthétisées selon le procédé Massart au Laboratoire LCPO par Louis Beauté.^[13] Tout d'abord, des nanocristaux polydisperses de magnétite Fe_3O_4 (ou $\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$), sont préparés en phase aqueuse par coprécipitation alcaline provoquée par ajout d'ammoniaque à un mélange d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} introduits selon les proportions molaires quasi stœchiométriques 0,9:1,5. L'équation-bilan définissant la transformation est décrite par :



Les particules de magnétite Fe_3O_4 obtenues sont ensuite oxydées en maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par ajout de nitrate ferrique dans un milieu porté à ébullition. La dispersion est ensuite lavée par de l'acétone puis à l'éther afin de retirer tous les ions en excès. Les solvants organiques sont ensuite évaporés et les particules sont redispersées dans de l'eau acidifiée à un $\text{pH} \approx 2$ par ajout d'acide nitrique. On obtient alors une suspension stable de nanoparticules superparamagnétiques appelée ferrofluide. L'application d'un champ magnétique d'intensité arbitraire ne peut provoquer la séparation de la suspension. La

surface des nanoparticules est alors chargée positivement (*via* la protonation de groupements de surface oxonium $-\text{OH}^{2+}$) où des anions nitrate jouent le rôle de contre-ions. Cette stabilité est apportée par un équilibre entre les interactions attractives dipolaires (van der Waals et magnétiques) et les répulsions électrostatiques résultant des charges cationiques à la surface des NP. Cependant, les nanoparticules de maghémite synthétisées selon ce procédé sont polydisperses. Afin de réduire cette polydispersité, la dispersion de nanoparticules doit être « triée ».

I.2. Tri des nanoparticules

Il a été démontré que la charge surfacique des NP de maghémite à pH acide est suffisante pour garantir la stabilité colloïdale dans l'eau.^[14] En effet, les charges surfaciques positives des NP de maghémite et les interactions électrostatiques répulsives interparticulaires qui en découlent sont à l'origine de cette stabilité. Cela peut également être le cas à pH basique. Pour ces conditions, il est cependant nécessaire d'utiliser des contre-ions qui ne restent pas condensés à la surface des nanoparticules. C'est le cas par exemple des contre-ions tétraméthylammonium provenant de l'hydroxyde correspondant. La stabilité colloïdale des particules d'oxyde de fer est donc également sensible à la force ionique. Afin de les déstabiliser, il est nécessaire de se placer dans les conditions critiques de pH et de force ionique qui dépendent de la taille des NP. En effet, les interactions attractives d'origine magnétique vont dépendre du volume des NP alors que les interactions répulsives vont dépendre de leur surface. C'est sur ces concepts que s'appuie la méthode de tri en taille (Figure V-1).^[15]

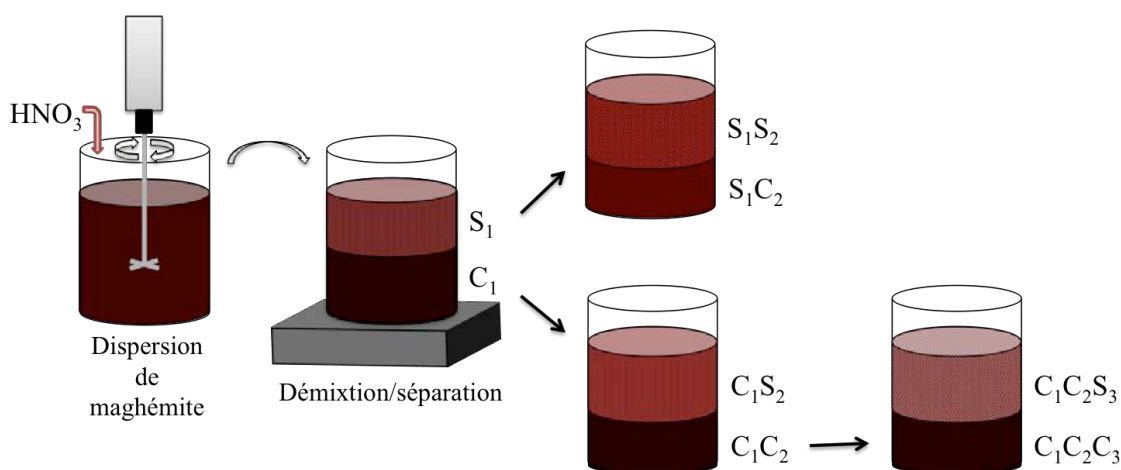


Figure V-1. Représentation schématique du diagramme résumant le procédé de tri employé pour obtenir les fractions C_1C_2 et $C_1C_2C_3$. Au cours du tri, chaque fraction est séparée en un surnageant S (phase supérieure) et un floculat C (phase inférieure).

La procédure de tri granulométrique, basée sur la séparation de phase par fractionnement, est appliquée sur les nanoparticules de maghémite afin d'obtenir des fractions de NP monodisperses (Figure V-1). A une solution mère de nanoparticules polydisperses est ajoutée une solution d'acide nitrique en excès (HNO_3 à 2 M), le pH, initialement à 2, est diminué jusqu'à 0,8 et la force ionique augmente. En effet, les ions écrantent les répulsions électrostatiques entre les nanoparticules chargées positivement. On peut alors observer une transition menant à la formation de deux phases. La phase supérieure, le surnageant, est plus diluée en fraction solide et contient les nanoparticules de petites tailles. Elle sera par la suite notée comme la fraction S_1 . La phase inférieure est plus concentrée, voire floculée, et contient les particules les plus grandes. Elle sera désignée ensuite en tant que fraction C_1 . Les deux phases sont ensuite séparées après décantation sur une plaque magnétique, un aimant permanent de ferrite de dimensions $151 \times 101 \times 25,4 \text{ mm}^3$ (Calamit Magneti™), qui permet d'accélérer le processus. En répétant ces étapes sur chacune des fractions, en ajustant les conditions critiques, on obtient un meilleur tri en taille. Par exemple, à partir de la fraction C_1 , deux nouvelles fractions sont obtenues : C_1C_2 et C_1S_2 . La fraction présentant un intérêt pour cette étude est la $C_1C_2S_3$ (obtenues à partir de la C_1C_2) dont la taille a été évaluée à 12-15 nm, correspondant à une surface spécifique de l'ordre de $7,6 - 9,5 \cdot 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$.

I.3. Evaluation de la concentration en ions

Pour une étude précise de l'efficacité du chauffage magnétique, la concentration en nanoparticules d'oxyde de fer est considérée comme étant équivalente à la concentration en ions fer C_{Fe} . Deux méthodes existent pour évaluer cette concentration :

- par comparaison avec une courbe maîtresse en spectroscopie UV-Visible entre 200 et 800 nm, correspondant aux longueurs d'onde typique de la largeur de bande interdite d'un semi-conducteur comme la maghémite. Il s'agit de la méthode utilisée dans cette étude (voir Annexe B).
- par spectroscopie d'absorption atomique des ions fer obtenus après dissolution des particules par attaque acide, suite à l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée.

Des cuves de quartz de 1 mm et 1 cm ont été utilisées, en fonction du facteur de dilution. En effet l'inconvénient majeur de ces méthodes est de devoir travailler avec de faibles concentrations, imposant ainsi des dilutions importantes ; cela entraîne une grande

sensibilité aux impuretés. L'évaluation de C_{Fe} rapide et non destructive par UV-Visible peut également être complétée par une mesure plus précise toujours par spectroscopie UV-Visible comme décrit ci-après. Cela implique la dissolution des nanoparticules par une solution de HCl, comme dans le cas de la spectroscopie d'absorption atomique. Chaque échantillon a été mis au four pendant 1 heure à 60°C dans une solution de HCl à 5 M et dans un flacon hermétiquement fermé. Les ions sont alors transformés en ions Fe^{3+} dissous en tant que complexe ferrique. Suite à une dilution appropriée, afin d'être dans la gamme linéaire du spectromètre, la concentration en complexe d'hexachlorure de fer, $C_{Fe} = [FeCl_6^{3-}]$ a été évaluée en utilisant la loi de Beer-Lambert à la longueur d'onde du maximum du pic d'absorption de $FeCl_6^{3-}$ soit à 350 nm. Selon la courbe maîtresse, ce coefficient d'extinction des ferreux vaut $\epsilon = 2800 \text{ mol/L/cm}$ (Annexe B.).

I.4. L'enrobage

Pour mener à bien cette étude, les NP de maghémite doivent être dispersables dans l'eicosane, afin d'être au cœur des capsules. L'échauffement de la cire sera alors interne et non externe comme c'est le cas pour les nanocapsules Eicosane(CTAB/Aerosil)@SiO₂ décrites dans le Chapitre IV. Par conséquent, la surface des NP de maghémite doit être fonctionnalisée.

Il existe différentes stratégies de stabilisation pouvant être classées en trois catégories, dépendant du milieu dans lequel seront dispersées les NP :

- formation d'une coquille selon le procédé de Stöber qui consiste à hydrolyser et condenser un précurseur moléculaire à la surface des particules.^[16-18]
- adsorption de ligands polymériques permettant une répulsion stérique entre les particules et ne dépendant pas *a priori* du pH dans l'eau mais pouvant être affectée par la force ionique. En effet, ce paramètre influence la solubilité de certains polymères comme le polyéthylène glycol (PEG).^[19] Des polyélectrolytes peuvent également être utilisés par stabilisation électrostatique.^[20]
- adsorption de ligands moléculaires, tels que les phosphonates ou les carboxylates, privilégiés pour leur grande affinité avec les atomes de fer présents à la surface des NP favorisant une stabilisation par répulsions interparticulaires électrostatiques. L'acide oléique porteur de groupements carboxylates permet l'adsorption des molécules par complexation à la surface des NP.^[21] La

stabilisation se fait alors par répulsion stérique. Par la suite ce type de fonctionnalisation sera privilégié.

La fraction d'intérêt $C_1C_2S_3$ a donc été enrobée par deux acides gras. L'un est l'acide oléique (OA) et l'autre est sa forme saturée, l'acide stéarique (SA) (Figure V-2). Le choix de ce type d'enrobage se justifie par le fait que le but de cette étude est de disperser les NP dans l'eicosane qui est un alcane linéaire. Le choix d'un ligand moléculaire dont la chaîne aliphatique est de même nature que l'huile cristallisable favorise la dispersion de ligand dans la cire et donc une meilleure homogénéité de l'échantillon final.

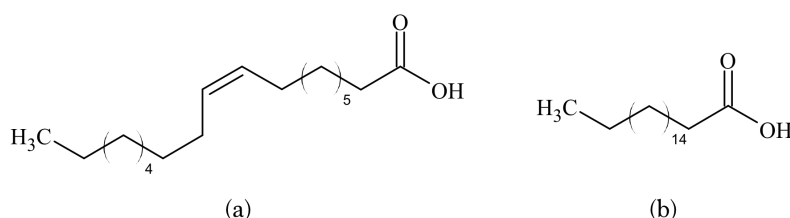


Figure V-2. Formules semi-développées de (a) l'acide oléique (OA) et (b) l'acide stéarique (SA).

Pour ce processus, un mélange équimolaire d'acide gras et d'ammoniaque a été introduit selon les proportions 5:1:1 correspondant à fer/acide gras/ammoniaque. Dans le cas de l'acide oléique, le mélange a ensuite été chauffé à 60°C pendant 30 min sous agitation. Le mélange brun/noir obtenu a ensuite été refroidi à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$) puis lavé à trois reprises par du méthanol. Enfin, le solide cireux rouge foncé résultant a été séché durant 30 min sous vide afin de retirer toutes traces de solvant. Pour une fonctionnalisation par l'acide stéarique, le même mode opératoire a été utilisé. Cependant, la température imposée lors de ce processus a été augmentée à 70°C, soit juste au-dessus de la température de fusion T_f de l'acide stéarique ($T_f^{SA} = 68,8^\circ\text{C}$ et $T_f^{OA} = 13,4^\circ\text{C}$). Suite à cette fonctionnalisation, les NP de maghémite sont complètement lipophiles, elles peuvent donc, à présent, former une suspension stable dans l'eicosane fondu.

Une analyse thermogravimétrique (TGA) a alors été effectuée pour déterminer les taux de couverture des fractions $C_1C_2S_3$ par les acides gras et donc déterminer la quantité de matière organique (voir Annexe C). Les valeurs obtenues sont de 130 mg d'acide oléique par gramme de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure V-3.a), et de 220 mg d'acide stéarique par gramme de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure V-3.b). Pour une meilleure clarté, les fractions fonctionnalisées seront désignées par $C_1C_2S_3@OA$ et $C_1C_2S_3@SA$ selon la nature du ligand moléculaire (OA : acide oléique et SA : acide stéarique) utilisé pour la fonctionnalisation. Le thermogramme de l'OA (Figure V-3.a) présente une perte de quantité de masse avant

120°C, elle peut être attribuée à la présence d'eau de surface d'hydratation. On remarque qu'avec un enrobage à l'OA, il y a 15 %m d'eau de surface et 13 %m d'organique. En considérant l'insaturation du ligand moléculaire, il est donc normal que le taux de recouvrement soit moins prononcé dans ce cas. L'insaturation augmente l'encombrement stérique de la chaîne alkyle. Les écarts entre 180°C et 800°C concernent la dégradation de la matière organique.

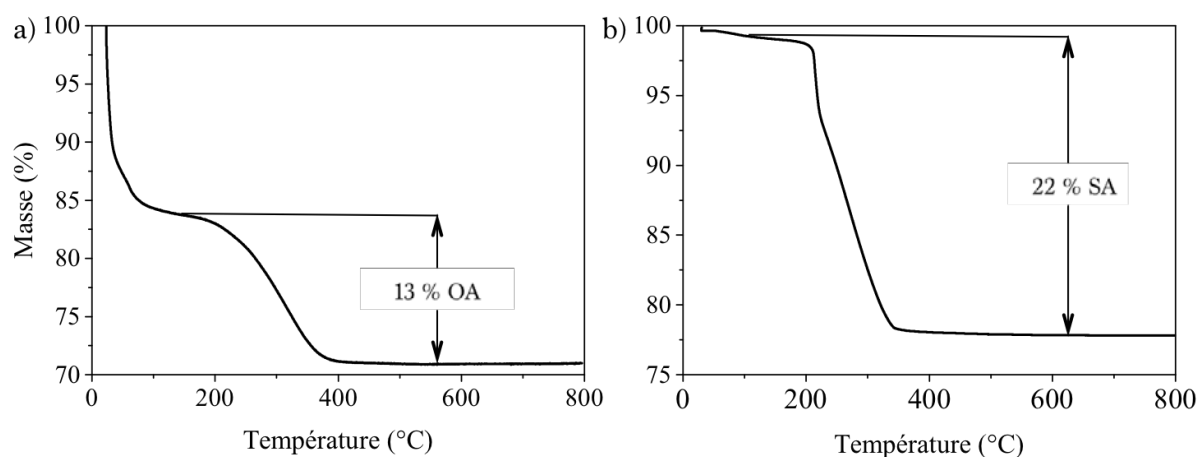


Figure V-3. Thermogrammes de TGA, sous air, effectués entre 20 et 800°C pour les fractions de NP de maghémite $C_1C_2S_3$ fonctionnalisées par (a) l'acide oléique et (b) l'acide stéarique pour déterminer la quantité d'organique enrobant les NP.

A présent que les NP de fer sont lipophiles, elles vont pouvoir être dispersées dans la phase huile. Cependant, pour favoriser le transfert de chaleur par hyperthermie magnétique, il est nécessaire d'adapter la concentration en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la cire pour obtenir la transition de phase souhaitée, soit le passage de l'état solide à l'état fondu.

II. Détermination de la concentration optimale en oxyde de fer

Pour atteindre l'objectif d'une libération de la cire induite magnétiquement, la taille des nanoparticules de maghémite est un paramètre important. En effet, plus cette taille est grande, plus la puissance de chauffe dans un champ magnétique alternatif sera importante. Cette valeur est définie selon les taux d'absorption spécifique (SAR pour « specific absorption rate ») (voir Chap II, Section II.2.2). Cependant, il est nécessaire de prendre en compte le blocage physique des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lorsqu'elles sont dispersées dans la cire. Ceci est lié à la perte de la contribution appelée « relaxation de Brown » ce qui conduit à des pertes thermiques induites par l'application du champ magnétique. De surcroît, les plus grands diamètres de la fraction (≈ 15 nm) approchent du seuil de taille

superparamagnétique/ferromagnétique. Cela signifie que certaines de ces NP magnétiques peuvent présenter une forte coercivité. Il est donc nécessaire d'utiliser un champ magnétique H_0 dont l'intensité est supérieure au champ anisotrope H_K pour induire un chauffage soit $H_0 = 10,2 \text{ kA.m}^{-1}$ à pleine puissance.^[22] Cette valeur a été évaluée par une calibration et correspond à 747 V et 234 A.

La concentration adéquate en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ doit être déterminée afin d'obtenir l'état fondu de la cire lorsque les NP sont soumises au champ magnétique alternatif. Les SAR de la fraction $\text{C}_1\text{C}_2\text{S}_3$ sont évalués lorsque les NP sont nues (non fonctionnalisées) dans une solution aqueuse de HNO (pH ≈ 2) et enrobées dans l'eicosane en phase volumique. Les concentrations en maghémite dans la cire ont été variées (2, 4, 6 et 12 g.L^{-1}) en tenant compte des taux de couverture, soit 13 %m pour l'OA et 22 %m pour le SA. Ainsi, lors de l'ajout de la quantité de NP d'oxyde de fer, la concentration indiquée correspond uniquement à la concentration en fer ; la fraction volumique des particules étant plus grande de par un enrobage conséquent. On utilise ensuite le montage décrit dans le Chapitre II qui expose les NP à un champ magnétique radiofréquence créé avec un appareil à induction. Un capteur à fibre optique est placé dans une cuve de quartz contenant $400 \mu\text{L}$ d'échantillon. Il permet de mesurer l'évolution de la température au sein de l'échantillon. Par ailleurs, le bain régulant la température environnante est réglé à 37°C . De par un effet de pertes thermiques, la température de l'échantillon est initialement stabilisée à $32 \pm 1,5^\circ\text{C}$ ($T < T_f^{\text{eicosane}} = 35,9^\circ\text{C}$). La méthode employée pour effectuer cette stabilisation est décrite dans le Chapitre II, Section III.2.3.

L'échantillon, composé de la fraction nue de $\text{C}_1\text{C}_2\text{S}_3$ (4 g.L^{-1}) dans l'eau, permet de déterminer la puissance de chauffe initiale des NP. Lorsqu'elles sont ensuite enrobées et dispersables dans la cire à différentes concentrations (2, 4, 6 et 12 g.L^{-1}), les phénomènes de blocage peuvent influencer cette puissance de chauffe. Dans le cas où ces phénomènes seraient trop importants, la chauffe locale et interne ne permettrait pas la transition de phase de la cire. Les valeurs de SAR, résumées dans le Tableau V-1, ont été calculées en tenant compte des capacités calorifiques des milieux dispersants égales à $4,18 \text{ J.g}^{-1}$, $1,88 \text{ J.g}^{-1}$ et $2,27 \text{ J.g}^{-1}$ respectivement pour l'eau, l'eicosane à 25°C (état solide) et l'eicosane à 40°C (état liquide).^[23] Une autre fraction (C_1C_2), de NP de taille inférieure et donc moins susceptibles d'être soumises au phénomène de blocage a également été testée. Elle ne présente cependant pas les propriétés adéquates pour permettre la transition de phase de la cire.

Tableau V-1. Résumés des valeurs spécifiques du taux d'adsorption sous l'application du champ magnétique (755 kHz, intensité à 10,2 kA.m⁻¹) en fonction de la concentration en γ -Fe₂O₃ de la fraction C₁C₂S₃ dispersée dans l'eau et dans l'eicosane lorsqu'elle est enrobée par l'acide oléique (OA) ou l'acide stéarique (SA). L'état physique du milieu dispersant est également défini. La transition de phase solide-liquide est symbolisée par une flèche dans le cas échéant.

Nom échantillon	Concentration γ -Fe ₂ O ₃ (g.L ⁻¹)	Milieu dispersant	Etat physique du milieu	SAR (W.g ⁻¹)
C ₁ C ₂ S ₃	4	HNO ₃ pH $\approx$ 2	Liquide	280
C ₁ C ₂ S ₃ @OA	2	Eicosane	Solide	8
C ₁ C ₂ S ₃ @OA	4	Eicosane	Solide	13
C ₁ C ₂ S ₃ @OA	6	Eicosane	Solide	7
C ₁ C ₂ S ₃ @OA	12	Eicosane	Solide $\rightarrow$ Liquide	4 $\rightarrow$ 12
C ₁ C ₂ S ₃ @SA	12	Eicosane	Solide $\rightarrow$ Liquide	6 $\rightarrow$ 13

De manière générale, les SAR calculés pour l'ensemble des échantillons dispersés dans la cire, sont de l'ordre de la dizaine de watts par gramme, par rapport à la concentration en oxyde de fer. Ces valeurs sont bien inférieures au SAR calculé pour les NP nues (sans enrobage par un acide gras) dispersées dans l'eau, et qui vaut 280 W.g⁻¹. Cela démontre la présence d'une agrégation partielle, induisant une interaction magnétique dipolaire entre les NP magnétiques. La fonctionnalisation employée (OA ou SA) n'a pas d'influence sur cette diminution ; les valeurs de SAR sont comparables (respectivement 4 et 6 W.g⁻¹). Plus important encore, pour des concentrations en γ -Fe₂O₃ faibles (< 12 g.L⁻¹), aucune transition de phase solide-liquide n'a été observée macroscopiquement ou *via* le profil de température obtenu par le capteur à fibre optique. En effet, la température de fusion n'a jamais été dépassée ou atteinte (Figure V-4.a). Pour une concentration en γ -Fe₂O₃ égale à 12 g.L⁻¹, l'excitation magnétique, à laquelle les particules sont soumises, a entraîné une chauffe locale suffisamment importante pour entraîner la fusion de la cire (Figure V-4.b). Ce résultat a été observé pour les deux enrobages. De même, les valeurs SAR ont été déterminées lorsque l'eicosane transite à l'état liquide, on constate qu'elles augmentent (de 4 à 12 W.g⁻¹ pour C₁C₂S₃@OA et de 6 à 13 pour C₁C₂S₃@SA). Les particules sont donc bloquées par la cire. On remarque également que la Figure V-4.b) présente un changement de pente autour de 36°C, qui reflète l'existence d'une chaleur latente qui accompagne la transition de phase solide-liquide. Ce même comportement est retrouvé pour les particules enrobées d'acide stéarique. Un plateau est également observé à 38°C et suggère une interaction entre la cire et les NP γ -Fe₂O₃.

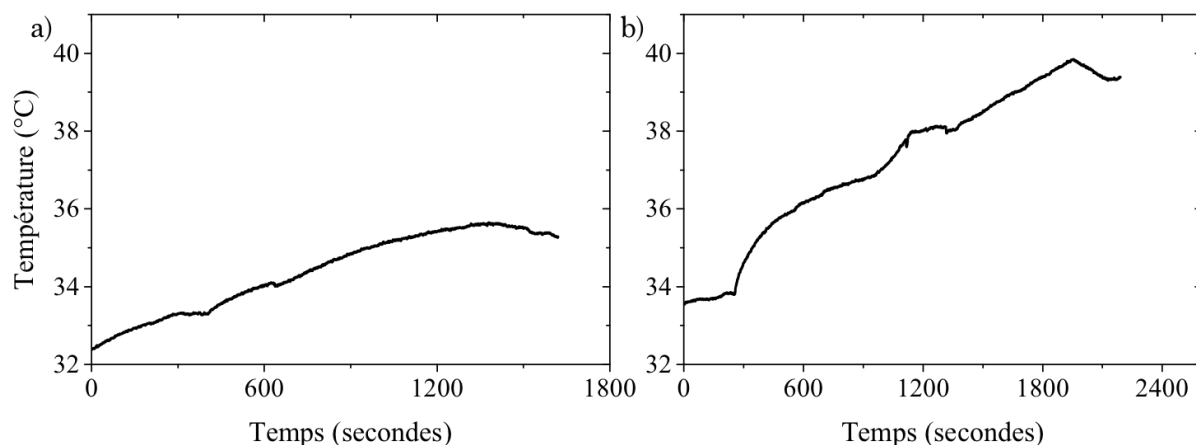


Figure V-4. SAR de $C_1C_2S_3@OA$ sous hyperthermie magnétique, dispersées dans l'eicosane, à différentes concentrations ; a) 6 g. L⁻¹ et b) 12 g.L⁻¹. Dans le premier cas, la température de fusion de l'eicosane (35,9°C) n'est pas atteinte. Dans le second cas, l'eicosane est à l'état fondu au delà de 10 min.

III. Influence de la maghémite sur le processus de fusion de l'eicosane

Afin d'étudier l'influence des particules d'oxyde de fer sur la cire, l'évolution de la température dans le temps est complétée par une mesure de taille par DLS pour observer les variations d'états physiques. Cette mesure nécessite la connaissance de l'évolution de la viscosité de la cire avec la température. Une expérience de rhéologie permet d'extraire une loi d'échelle expérimentale, pour décrire la viscosité, en fonction de la température T (pour $38^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$) : $\eta_{\text{eicosane}} = 47,70.T^{0,5533}$ (Figure V-5).

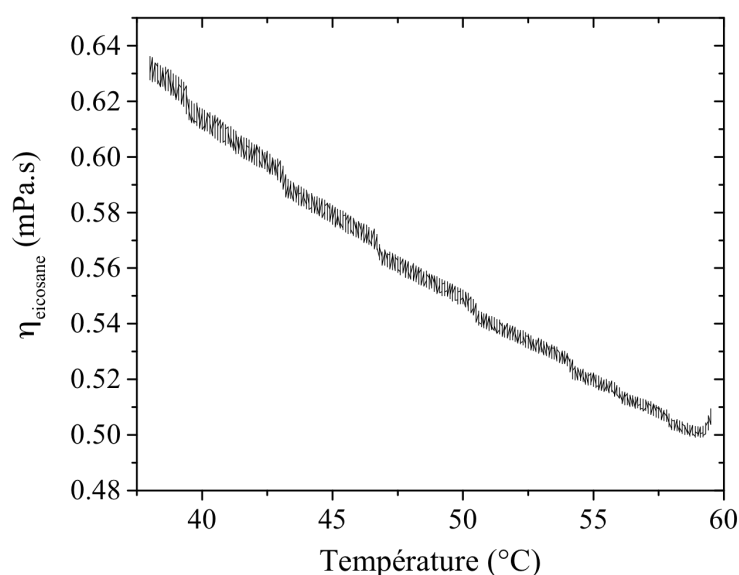


Figure V-5. Mesures de la viscosité η_{eicosane} de l'eicosane en phase liquide en fonction de la température, de 38 à 60°C selon une rampe de température de 1,0 °C/min.

De la Figure V-6.a) on remarque que l'intensité rétrodiffusée du rayon laser varie selon l'état, solide ou liquide, de la cire. En effet, les cristaux de cire, ayant un indice de réfraction très différent de la cire à l'état liquide (qui vaut 1,4355), dispersent le faisceau laser ce qui conduit à un signal instable aussi longtemps que le système contient des cristaux.

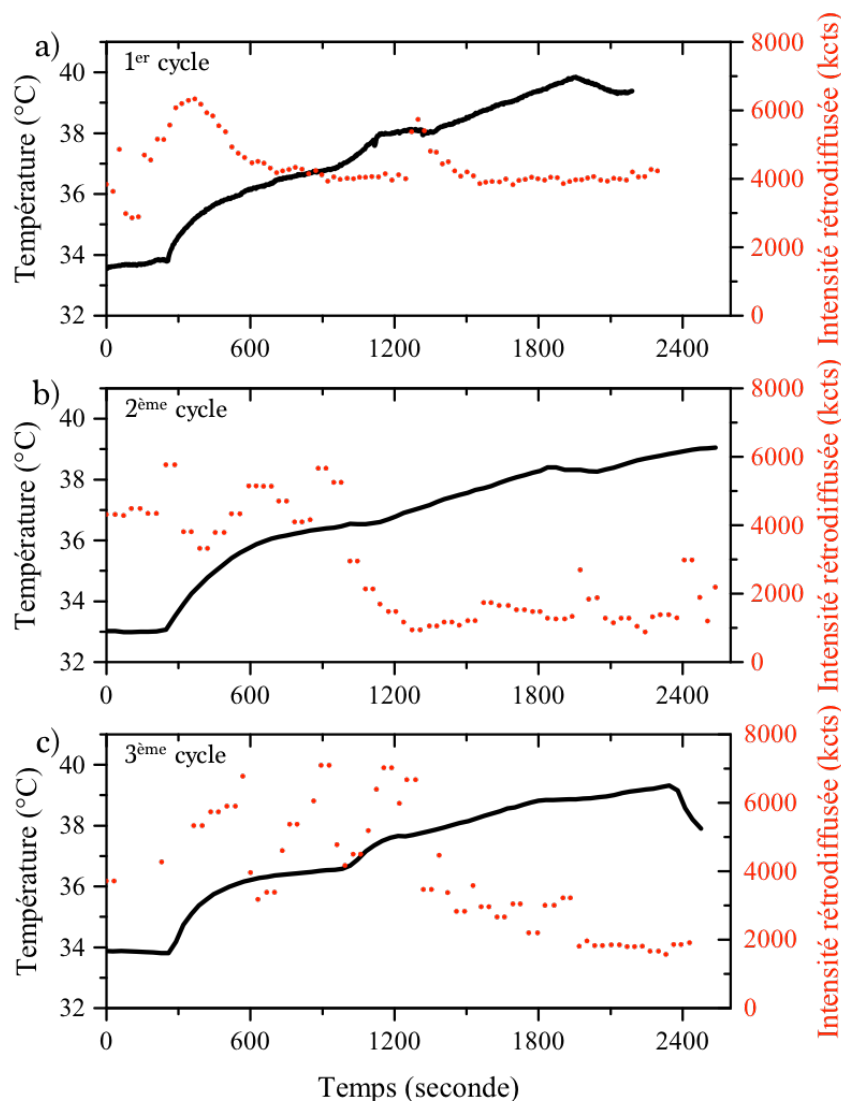


Figure V-6. Trois cycles de champ magnétique appliqués sur un échantillon d'eicosane contenant des NP $C_1C_2S_3@OA$ à 12 g.L^{-1} . La température a été initialement stabilisée à $33,5^\circ\text{C}$ par circulation d'eau à 37°C . a) 1^{er} cycle, b) 2^{ème} cycle et c) 3^{ème} cycle. Les lignes noires correspondent à la température mesurée par un capteur à fibre optique placée dans l'échantillon. Les points rouges correspondent à l'intensité lumineuse rétrodiffusée moyenne du faisceau laser de DLS à 165° .

A partir de la Figure V-6.a), on peut noter que le signal de la DLS présente deux pics. Le premier pic d'intensité moyenne à 35°C indique un changement de structure, les premiers cristaux commencent à fondre, il y a alors coexistence d'une fraction solide et d'une fraction liquide. Il est suivi d'un signal stable qui indique une homogénéité

récupérée du système donc, la transition complète à l'état liquide. Le second pic est présent à 38°C, ce qui est en parfaite corrélation avec les résultats obtenus en mesurant l'évolution de la température à partir du capteur (présence du plateau - Figure V-6). De plus, à 33,5°C, ce qui correspond à la température de stabilisation de l'échantillon, le signal de DLS fluctue. Cela démontre la présence d'un nombre important de cristaux dans le volume. La diffusion du signal à travers l'échantillon de cire est donc limitée. Cette expérience, répétée trois fois de suite, permet de montrer que l'évolution de la température a suivi la même tendance qu'au cours de la première mesure. Lors des deux cycles suivants la première mesure (Figure V-6.b-c), l'intensité du laser fluctue à des températures plus basses. On suppose que ces fluctuations sont dues à des réarrangements de la structure de la cire, conduisant à des hétérogénéités lors de son refroidissement et dépendant de la vitesse de cristallisation.

Afin de déterminer l'influence des nanoparticules de fer sur les réarrangements structuraux de la cire, le composite $C_{12}S_3@OA$ -Eicosane a été chauffé puis refroidi en utilisant l'eau thermostatée du bain comme source externe de chaleur (Figure V-7). Cela permet également d'établir si la méthode de chauffage utilisée, c'est-à-dire par hyperthermie magnétique donc la présence de ces particules excitée, est à l'origine du pic observé à 38°C pour chacun des cycles de la Figure V-6. Suite à la stabilisation de la température de l'échantillon (proche de 31°C), la température de l'eau dans le bain thermostaté, initialement fixée à 37°C est directement augmentée à 50°C (Figure V-7.a) ; ceci correspond à une rampe de température de 2,9 °C/min. Après un retour et une stabilisation de la température de l'échantillon à 34°C (bain thermostaté à 37°C), la température de la consigne est augmentée de manière progressive lors d'un second cycle (Figure V-7.b). Que ce soit après une chauffe rapide ou progressive, l'évolution de la température de l'échantillon dans le temps indique un palier à 36°C suivi par un léger changement de pente à 38°C. Le passage à l'état liquide de la cire s'effectue donc toujours à 36°C. La DLS indique également la même tendance que celle observée lorsque le champ magnétique radiofréquence est appliquée, c'est-à-dire la présence de deux pics à 35°C et à 38°C. Le signal se stabilise également au-delà des 36°C, indiquant le passage à l'état liquide de la cire. Les fluctuations du signal sont également plus importantes lors du second cycle, à basse température. Par conséquent, cette expérience démontre un changement de structure microscopique de la cire qui est indépendant de la vitesse et de la source de chaleur, quelle soit externe ou bien provoquée par un effet d'hyperthermie magnétique. L'excitation des NP de fer, soumises à un champ magnétique, n'est donc pas à l'origine du plateau observé à 38°C.

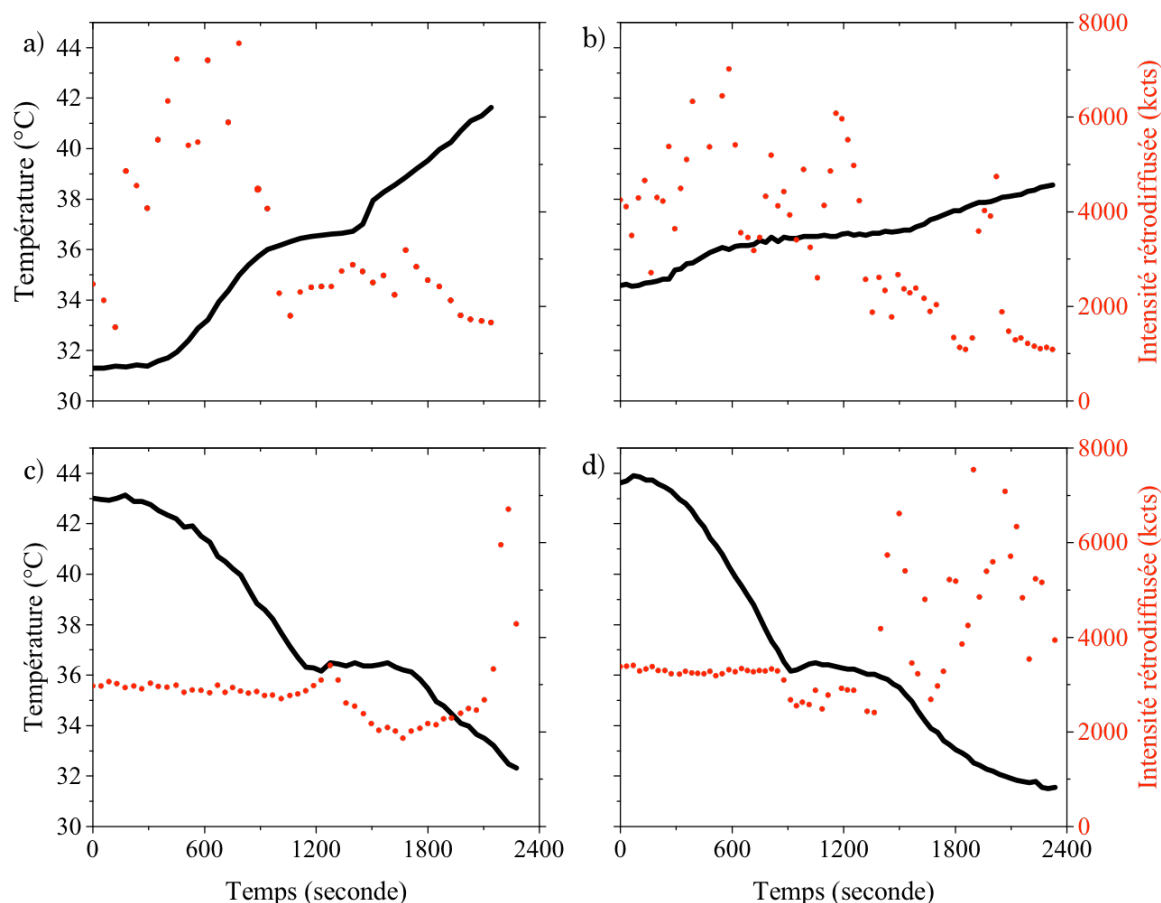


Figure V-7. Deux cycles de (a-b) chauffage direct par une élévation de la température et de (c-d) refroidissement de l'eicosane en phase volumique contenant des NP $C_{12}S_3@OA$ (12 g.L^{-1}). La température a été initialement stabilisée à $33,5^\circ\text{C}$ par circulation d'eau à 37°C . Les lignes noires correspondent à la température de l'échantillon. Les points rouges correspondent à l'intensité lumineuse rétrodiffusée moyenne du faisceau laser de DLS à 165° .

Les expériences inverses ont été effectuées, ceci signifie que l'échantillon a été refroidi à l'aide de la circulation d'eau, dont la température à 50°C a été diminuée à 35°C (Figure V-7.c-d). Cependant, durant ces expériences, le signal de DLS n'indique pas de pic et aucun changement de pente de la courbe de température à 38°C . Dans cette configuration, les nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont librement dispersées dans le volume de cire et sont piégées au cours du refroidissement. Les réarrangements structuraux pourraient donc être liés aux capacités calorifiques de la cire et des oxydes de fer qui sont respectivement égales à $1,88 \text{ J.g}^{-1}$ et $0,65 \text{ J.g}^{-1}$ à 25°C ^[24] ; la capacité calorifique de la maghémite est donc trois fois supérieures à celle de la cire. Ces nanoparticules peuvent alors être comparées à des points chauds dans une matrice formée par la cire, qui retarderait la température de cristallisation de la cire adjacente. Ce phénomène de surfusion aurait pour conséquence d'annuler le pic de DLS observé à 38°C . De plus, lorsque la température de l'échantillon diminue en dessous de la température de fusion

présumée de la cire, un comportement analogue à celui observé lors du chauffage de l'eicosane, quelle que soit la source, est retrouvé. Le signal de la DLS devient instable après le pic, l'échantillon est donc cristallisé. Par conséquent, il est possible que le pic de DLS à 38°C soit la conséquence d'un second phénomène de fusion ; le premier étant relié au pic de DLS à 35°C.

Pour expliquer l'origine de ce changement structural à 38°C, une analyse par DSC a été effectuée pour vérifier que la présence des oxydes de fer enrobées n'affectait pas la température de fusion de la cire. Pour cela le composite $C_1C_2S_3@OA$ -Eicosane a été comparé à un échantillon d'eicosane pur. Deux vitesses de chauffe ont été utilisées 0,2 °C/min et 2,0 °C/min. Cela permet de s'affranchir de la méthode de chauffage utilisée qui ne fait pas subir à la cire une rampe de température identique. La vitesse de chauffe associée à l'hyperthermie magnétique, qui entraîne une montée en température lente, est la vitesse 0,2 °C/min. La vitesse 2,0 °C/min est associée à un chauffage macroscopique par l'eau du bain thermostaté. A travers la Figure V-8, on remarque que, quelle que soit la vitesse de chauffe appliquée, la température de fusion de l'eicosane correspond à $T_f^{onset} = 35,9^\circ\text{C}$. Il n'existe donc pas de phénomène de surfusion. De plus, pour les thermogrammes obtenus à faible vitesse (0,2 °C/min), le phénomène de fusion s'arrête à environs 38°C mais il faut atteindre les 45°C pour une vitesse rapide. Cela signifie que, d'une part, toute la cire n'a pas fondue lorsque l'on a appliqué un chauffage macroscopique *via* le bain thermostaté et d'autre part, le changement de pente de l'évolution de la température observé à 38°C sur la Figure V-4.b) indiquerait une transition à l'état fondu.

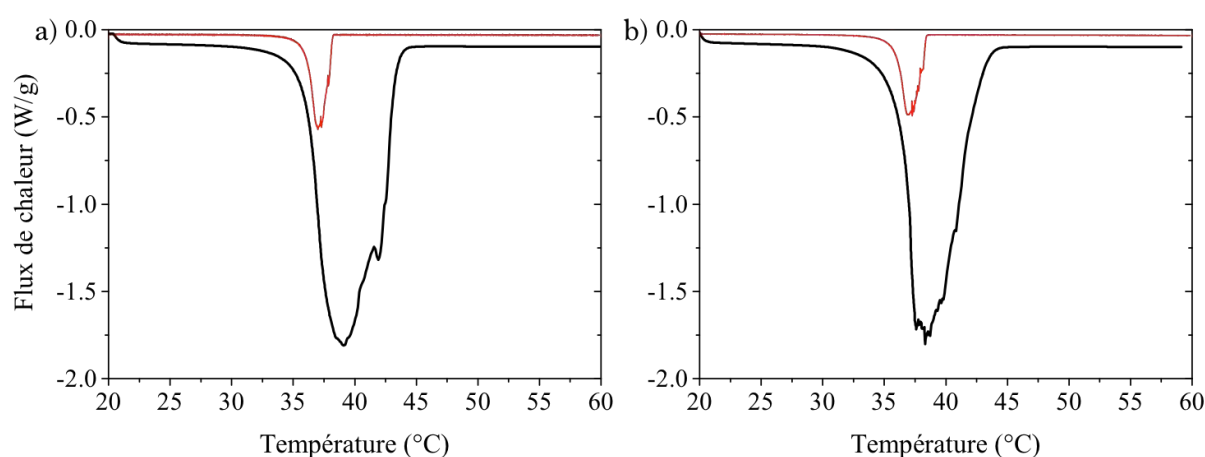


Figure V-8. Thermogrammes de DSC de a) l'eicosane et de b) $C_1C_2S_3@SA$ (12 g.L⁻¹) dispersées dans l'eicosane. Les lignes noires épaisses et rouges fines correspondent à des vitesses de chauffe respectives de 2,0 °C/min et 0,2 °C/min. Pour tous les échantillons, la transition a lieu à $T_f^{onset} = 35,9^\circ\text{C}$.

Cependant, toutes les observations faites sur l'évolution de la microstructure de la cire selon la température, par des expériences de DSC, ne sont pas directes. Pour obtenir une preuve structurale directe, de l'influence des nanoparticules d'oxyde de fer sur l'eicosane, une étude a été menée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Ainsi, les diffractogrammes de l'eicosane ont été obtenus entre 32 et 40°C selon une rampe de température de 0,2°C et pour trois cycles de chauffage après refroidissement à 20°C (Figure V-9). Pour cela un four à haute température est associé à un régulateur PID (proportionnel – intégrale – dérivée) pour contrôler la température de l'échantillon qui est placé à une distance de 309 mm (gamme d'angles accessibles : 0,5 à 29°). Les résultats démontrent une structuration lamellaire de la cire aux petits angles notée L_1 , les pics sont régulièrement espacés par une distance réticulaire $d_{002}^{L1} \approx 50,5 \text{ \AA}$. De plus, cette structure est retrouvée de manière parfaitement identique sur chaque cycle (Figure V-9.a-c). On remarque également qu'à 39°C cette structure lamellaire disparaît au profit d'une structure amorphe. Aucun phénomène de réorganisation structurale n'est relevé à 36°C. Cela signifie que la cire a fondu entre 38 et 39°C. En DSC cette température correspond à la fin du phénomène de fusion, lorsque toute la cire a transité vers l'état fondu ; la température de fusion est toujours égale à 35,9°C (.a). Par conséquent, il existe un écart de la température de fusion de l'eicosane détectée par le WAXS et par les expériences de DSC. Or les rampes de chauffage appliquées au cours des expériences de DSC et de WAXS ont été réglées à 0,2 °C/min. la différence de température de fusion ne peut s'expliquer ainsi.

Le deuxième cycle (Figure V-9.b) présente une seconde structure, également lamellaire et notée L_2 dont l'espacement $d_{002}^{L2} \approx 53,5 \text{ \AA}$ est supérieur à celui de la structure L_1 ($d_{002}^{L1} \approx 50,5 \text{ \AA}$). Néanmoins, à $T > 34^\circ\text{C}$ cette structure L_2 disparaît au profit de la structure L_1 , alors que la transition vers une phase amorphe se produit de nouveau à une température comprise entre 38 et 39°C. Cependant, au cours du troisième cycle (Figure V-9.c), la structure L_1 initiale a été détectée pour chaque température comprise entre 32 et 39°C. Cela signifie que la phase L_2 est vraisemblablement une phase métastable, c'est-à-dire une phase cinétiquement mais non thermodynamiquement stable. [25] En effet, lorsque $T > 39^\circ\text{C}$, la transition vers la phase amorphe est observée. Malgré le fait que la même structure lamellaire L_1 initiale soit observée entre le premier et le troisième cycle, le passage de l'état solide à l'état liquide a lieu entre 39 et 40°C et non plus entre 38 et 39°C.

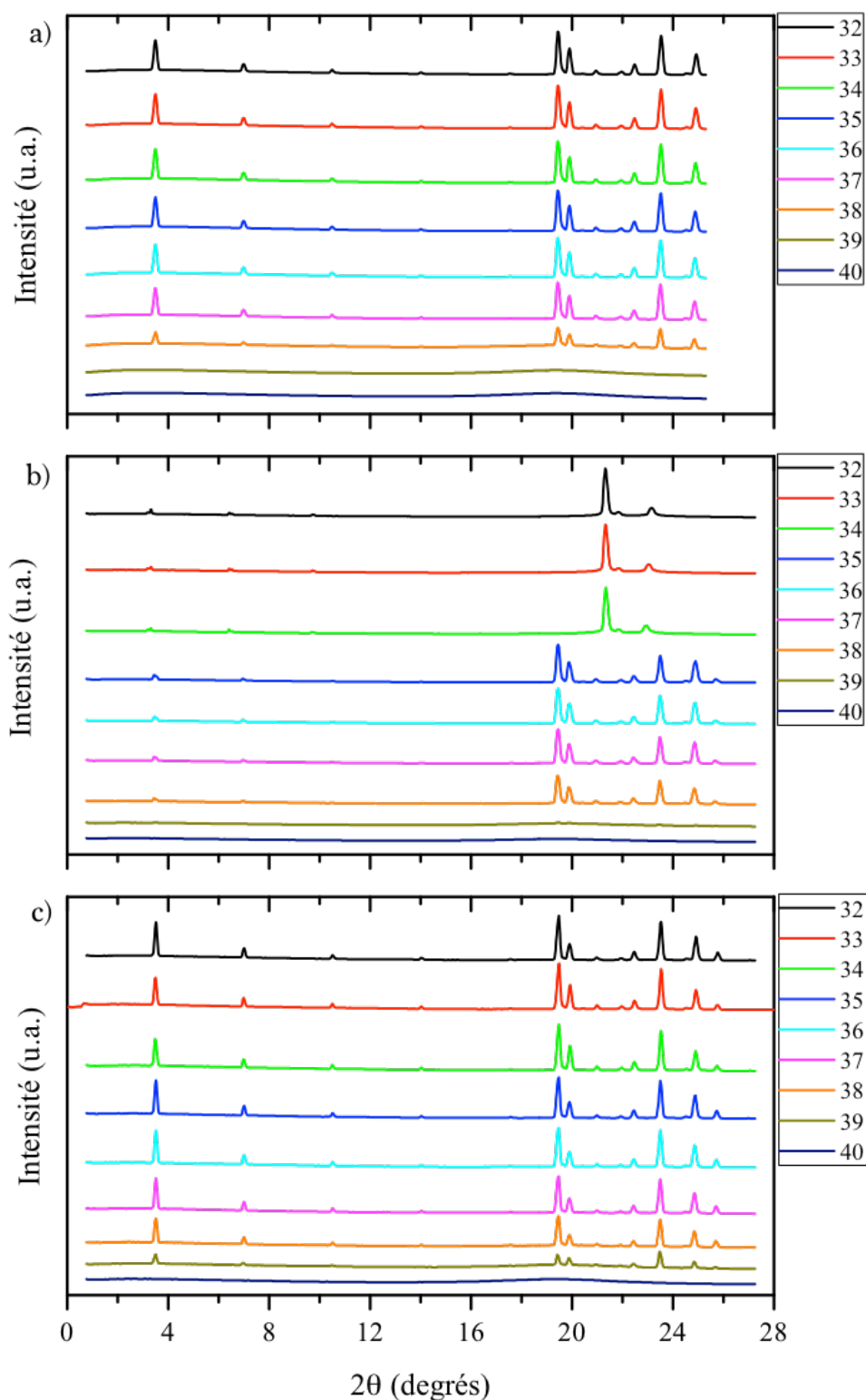


Figure V-9. Diffractogrammes WAXS de l'eicosane pour chaque degré de température entre 32 et 40 °C après trois cycles de chauffage : a) premier cycle, b) deuxième cycle et c) troisième cycle. Le tube capillaire contenant l'échantillon est placé dans un four qui équipe le dispositif de WAXS. La vitesse de chauffage a été réglée à 0,2 °C/min.

Il a été démontré que l'eicosane évolue par des phases métastables rotatoires en atteignant la température de fusion, et ce phénomène de «pré-transition» augmente les capacités calorifiques apparentes en raison d'un effet de chaleur latente.^[26] Di Giambattista *et al.* ont démontré que les diffractions caractéristiques du groupe d'espace des phases pivotantes sont situées entre 18 et 25°. Les auteurs ont associé à ce groupe d'espace les directions cristallographiques (111) et (020) correspond à une structure à faces centrées orthorhombiques. De plus, ils ont démontré qu'en fonction de la température, la structure de l'eicosane présente une distorsion hexagonale selon un paramètre D_{hex} (en fonction des paramètres réseaux a , b et c). Cela influence la température de transition des phases solide-liquide et, par conséquent, explique l'évolution de cette transition vers des températures supérieures.

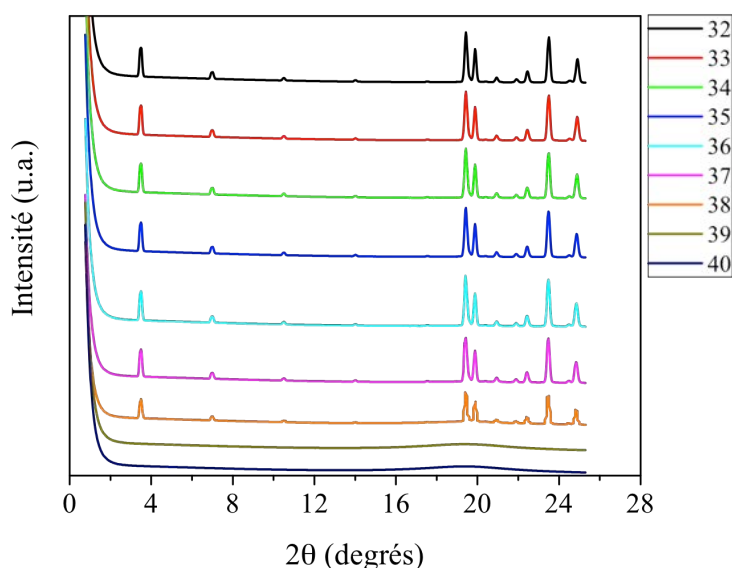


Figure V-10. Diffractogrammes WAXS de l'eicosane contenant des particules $C_1C_2S_3@OA$ pour chaque degré de température entre 32 et 40°C. La vitesse de chauffage a été réglée à 0,2 °C/min.

Les diffractogrammes de l'eicosane contenant des particules d'oxyde de fer fonctionnalisées par l'acide oléique ont également été obtenus pour chaque degré entre 32 et 40°C (Figure V-10). Il semble que l'ajout des nanoparticules de maghémite ne modifie pas la structure de la cire. En effet, les diffractogrammes sont identiques à ceux obtenus pour la cire sans NPs $C_1C_2S_3@OA$. Il est intéressant de noter que les pics de diffraction de Bragg de la phase maghémite d'oxyde de fer ne sont pas visibles car ils sont situés à des valeurs supérieures à 30° en 2θ .^[27] Le four utilisé pour ces expériences restreint la gamme d'angle pouvant être atteinte par l'appareil WAXS.

En combinant l'ensemble des informations acquises par les expériences menées par DLS, DSC et RX, le signal de DLS observé lors de la première mesure (Figure V-6.a)

peut être décrit de la manière suivante : la présence des nanoparticules $C_1C_2S_3@OA$ dans le milieu entraîne une différence de comportement entre la cire dans le volume et celle autour des particules de maghémite. Ainsi, la cire proche des particules superparamagnétiques passe rapidement à l'état fondu lorsque le champ magnétique est transformé en énergie thermique. Les nanoparticules servent alors de points chauds au cœur de la cire. Ce phénomène a lieu à la température de fusion de la cire, soit à 35,9°C selon les résultats obtenus par DSC (Figure V-8.b). Quelle que soit la source de chaleur, (macroscopique ou hyperthermie magnétique), la présence d'un pic sur le signal de DLS à 35°C corrobore ce résultat ; la stabilisation du signal suivant le pic, à 36°C, indiquant une homogénéité du système retrouvée. Cependant cette étape de transition perdure, toute la cire dans le volume n'ayant pas fondue. Or, le procédé endothermique de la cire opère entre 36 et 38°C. Ce n'est qu'au-delà des 38°C que la cire est totalement fondue, ce qui a également été démontré par WAXS (Figure V-9.a). La puissance de chauffe des particules étant faible (4 W.g^{-1} par rapport à la concentration en oxyde de fer), la diffusion de la chaleur émise par les particules aura une cinétique lente, ce qui explique une augmentation progressive et continue de la température après 36°C. Lorsque les cristaux de cire dans le volume fondent alors une seconde population de cristaux a transité vers un état liquide. Cela correspond au second pic de DLS observé à 38°C, ce qui est en accord avec les observations de DLS et de RX.

Selon un raisonnement analogue, lors de la chauffe de l'échantillon par l'eau du bain thermostaté qui correspond à une chauffe macroscopique, les particules de maghémite servent de points froids. La cire dans le volume fond rapidement lorsque les 36°C sont atteints. La première population de cristaux a donc fondu ce qui entraîne la stabilisation du faisceau de DLS. Par contre, la cire présente autour des NP est toujours dans un état cristallisé. Puisque le milieu continue à chauffer, les cristaux proches des NP transitent également à l'état fondu à l'approche des 38°C.

La concentration optimale en nanoparticules superparamagnétiques $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour permettre la fusion de la cire en phase volumique a été déterminée à 12 g.L^{-1} . De même il a été montré que la présence de ces NP, à cette même concentration, n'influence ni la structure de l'eicosane ni son point de fusion. La suite de cette étude consiste donc à émulsifier cette phase huileuse pour obtenir des capsules thermostimulables dont la libération sera provoquée par hyperthermie magnétique.

IV. Synthèses des sub-microcapsules magnétiques

Pour obtenir les sub-microcapsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@cire@SiO}_2$, la voie de synthèse choisie se déroule en cinq étapes résumées dans la Figure V-11.

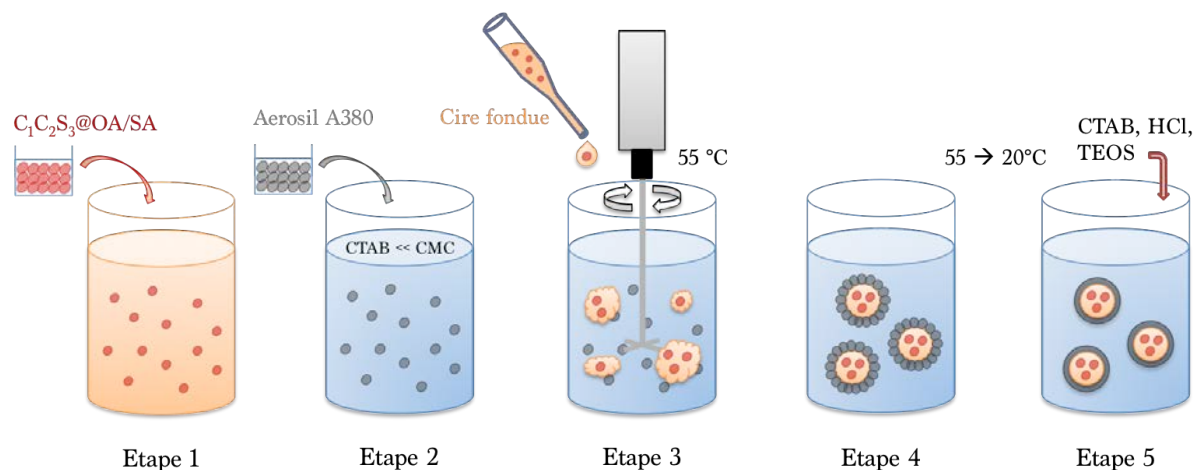


Figure V-11. Représentation schématique de l'ensemble du processus utilisé pour obtenir des capsules magnétiquement sensibles. Etape 1 : Les NP d'oxyde de fer superparamagnétiques fonctionnalisées par un acide gras sont dispersées dans la cire fondue. Etape 2 : Fonctionnalisation de la surface NP de silice, Aerosil A380 par adsorption électrostatique de CTAB ([CTAB] en dessous de la CMC). Etape 3 : Incorporation progressive de cire fondue contenant la fraction d'oxyde de fer enrobées d'acide gras dans une suspension aqueuse de NP de silice fonctionnalisées, à 55°C. Etape 4 : Le processus de coalescence limitée opère pour obtenir une émulsion de Pickering monodisperse puis la température est diminuée à 20°C. Etape 5 : synthèse de la coque de silice autour des gouttes par procédé sol-gel.

La première étape correspond à la formulation de la phase huileuse hybride (organique et inorganique) contenant de la cire fondue et des nanoparticules d'oxyde de fer de la fraction $\text{C}_1\text{C}_2\text{S}_3$ fonctionnalisées et à la concentration optimale 12 g.L^{-1} . Cette concentration permet d'induire la transition de phase de la cire lorsque les particules superparamagnétiques sont soumises à un champ magnétique radiofréquence. Diluées dans l'eicosane à 45°C, les nanoparticules $\text{C}_1\text{C}_2\text{S}_3\text{@OA}$ présentent un diamètre hydrodynamique de 20 nm avec un indice de polydispersité (PDI) de 0,36. Ce diamètre permet d'affirmer que les NP d'oxyde de fer sont dispersées de manière homogène, sans former d'agrégats et sont recouvertes d'une monocouche de molécules d'acide gras auto-assemblées. Les trois étapes suivantes correspondent à la formulation d'une émulsion directe de Pickering magnétique de type eicosane-dans-eau avec une distribution de taille étroite. Contrairement au chapitre IV, la stabilisation des gouttes d'émulsion est uniquement due à la présence des nanoparticules de silice Aerosil A380 (7 nm de diamètre) fonctionnalisées par du CTAB. Le protocole de la fonctionnalisation

de ces NP de silice a été détaillé dans le chapitre III et consiste à conférer un caractère suffisamment hydrophobe aux particules afin qu'elles puissent être mouillées par les deux phases. La quantité en tensioactif cationique, CTAB, est suffisamment faible pour ne pas être en mesure de stabiliser l'émulsion par elle-même ($[CTAB] \ll CMC_{CTAB}$) et correspond à un ratio massique CTAB/Aerosil égal à 19.10^{-3} . Le choix de cette stabilisation uniquement par les nanoparticules de silice se justifie car les mécanismes de stabilisation des émulsions du chapitre IV ne sont pas encore suffisamment compris à l'heure actuelle et la taille des gouttes évolue dans le temps. Comme cela a été expliqué dans le chapitre III, les émulsions de Pickering sont, quant à elles, stables dans le temps et génèrent des gouttes d'une grande monodispersité, grâce au phénomène de coalescence limitée.^[28-30] Ainsi, la taille finale des gouttes est déterminée par la quantité de NP de silice fonctionnalisées adsorbées à l'interface cire-eau. De plus, ces NP de silice serviront de sites de nucléation au procédé sol-gel qui se produit dans la phase continue hydrophile dans une dernière étape afin de former une coque solide et cassante à l'interface cire-eau.^[5,31-34] L'ensemble des étapes de la voie de synthèse conduisant à la formation des sub-microcapsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{cire}@\text{SiO}_2$ est représenté par la Figure V-11.

Lors de l'étude des nanoparticules d'oxyde de fer, deux types de ligands moléculaires ont été utilisées pour leur fonctionnalisation : un premier enrobage par l'acide oléique et un second par l'acide stéarique. Ces fonctionnalisations ont donné lieu à des nanoparticules d'oxydes de fer nommées précédemment $C_1C_2S_3@OA$ et $C_1C_2S_3@SA$. Les capsules résultantes vont donc être présentées dans cette partie et seront nommées pour plus de clarté : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(OA)@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(SA)@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$.

IV.1. Synthèses des différentes capsules magnétiques

Avant de procéder à la formulation des émulsions magnétiques, une émulsion dite de référence (ne contenant pas des nanoparticules d'oxyde de fer) a été élaborée afin de définir les protocoles de formulations adéquates. Elle sera également minéralisée et caractérisée. Puis les particules magnétiques fonctionnalisées par l'acide oléique et par l'acide stéarique seront progressivement ajoutées dans la phase huileuse des émulsions, qui seront ensuite minéralisées pour former des sub-microcapsules magnétiques. Ce paragraphe permet donc d'étudier l'influence des particules sur la stabilité des émulsions puis des capsules avant de procéder à la libération contrôlée de leur contenu.

IV.1.1. Synthèse de capsules de « référence » : Eicosane@SiO₂

Les émulsions directes de Pickering de type eicosane-dans-eau ont été formulées selon un rapport massique Aerosil/cire égal à 35×10^{-3} en fixant la proportion de la phase huileuse à 18 %vol. Dans le chapitre III, ce ratio avait permis d'obtenir un diamètre moyen en surface de gouttes d'huile liquide égale à 7 μm . Les particules étaient alors réparties sur quatre couches. Dans le cas présent, le dodécane a été remplacée par l'eicosane et la taille des gouttes est alors centrée à 900 nm, le PDI vaut 0,05 (Figure V-12).

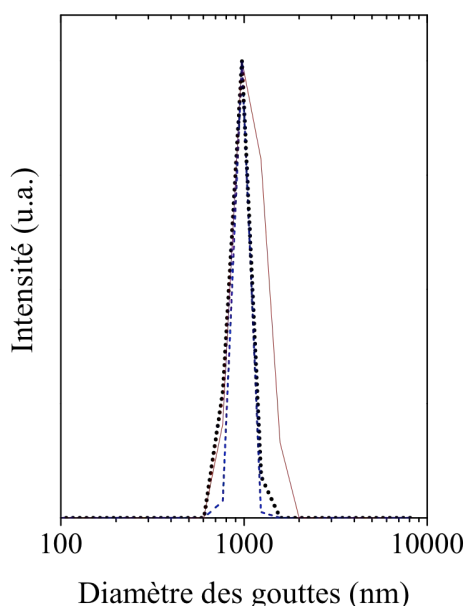


Figure V-12. Spectres DLS d'une émulsion de type eicosane-dans-eau stabilisées par des nanoparticules de silice fonctionnalisées par du CTAB au 1^{er}, 3^{ème} et 7^{ème} jour représentés respectivement par : 1^{er} jour = ligne rouge mince, 3^{ème} = tirets bleus moyens et 7^{ème} = points noirs épais épaisse.

La méthode d'émulsification est cependant restée identique à celle utilisée dans le chapitre III, soit l'utilisation d'un UT à 16000 rpm durant 1 minute puis d'un microfluidiseur à 62 MPa durant 30 secondes. La nature de l'huile nécessite de prendre une précaution supplémentaire en travaillant à chaud, soit à une température supérieure à la température de fusion de la cire (35, 9°C). En supposant que l'ensemble des particules a été adsorbé à l'interface eau-cire, la relation géométrique entre la quantité de particules et la taille des gouttes permet d'obtenir la valeur du taux moyen de couverture $C = 0,607$, ce qui correspond à un nombre moyen de couches de particules $n = C/0,9 \approx 0,7$. Si une monocouche dense était formée pour stabiliser la goutte alors n serait égale à 1, ce n'est donc pas le cas ici. Cependant, même si la couverture n'est pas

optimale, la dispersion est restée stable durant au moins une semaine lorsqu'elle a été stockée dans une chambre tempérée à 20°C (Figure V-12).

L'objectif de ce projet est de provoquer la libération du cœur huileux. Un premier essai a été de tester la résistance à l'expansion volumique de la cire des émulsions de Pickering (sans avoir synthétisé la coque de silice, c'est-à-dire sans l'étape 5). L'expansion volumique est provoquée par l'augmentation de la température de la cire au-dessus de sa T_f . L'évolution de la taille des gouttes lorsqu'elles sont chauffées à 45°C puis refroidies, est représentée sur Figure V-13.a).

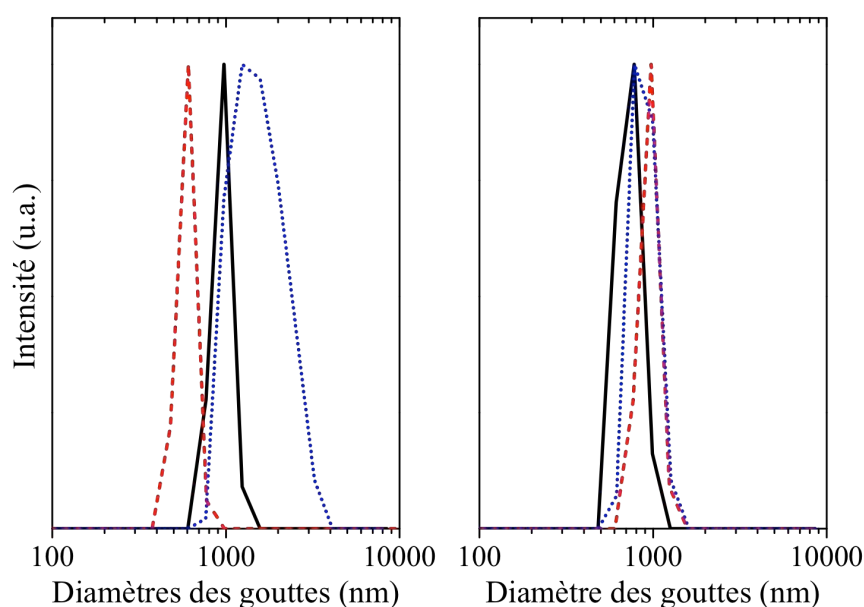


Figure V-13. Spectres DLS d'une émulsion de type eicosane-dans-eau stabilisées par des nanoparticules de silice Aerosil A380 fonctionnalisées. a-b) Des cycles de chauffage-refroidissement sont effectués pour tester la résistance des émulsions selon différents taux de couverture. a) $n = 0,7$ et b) $n = 1$. La dispersion d'eicosane initialement à 20°C (ligne noire) a été chauffée à 45°C (traits rouges) avant d'être refroidies à 20°C (pointillés bleus).

Bien que l'émulsion soit stable au stockage durant plusieurs jours, la couverture de surface de 0,7 couche est insuffisante pour résister à un chauffage macroscopique. En effet, la taille des gouttes a diminué lorsqu'elles sont chauffées avant d'augmenter lorsque la dispersion est refroidie à 20°C. Une phase huileuse est également visible lors de sa cristallisation à 20°C. Une partie de l'huile est donc perdue dans le volume de mesure. Cela s'accompagne également d'une perte de la monodispersité. Le rapport massique Aerosil/eicosane a alors été modifié pour augmenter la quantité de particules et vaut à présent $59 \cdot 10^{-3}$. Il avait été constaté dans le chapitre IV, que l'augmentation de la quantité de particules de silice ne parvenait pas à diminuer la taille des gouttes de dodécane en-dessous du micromètre ; une co-stabilisation des tensioactifs et des NPS de

silice est nécessaire pour cela. En augmentant le rapport massique Aerosil/eicosane (59.10^{-3} au lieu de 35.10^{-3}), on suppose que le diamètre moyen en surface des gouttes d'eicosane ne sera pas modifié mais que le taux de couverture sera augmenté pour atteindre la valeur de couverture optimale, soit 0,9 ($n = 1$). Cette hypothèse est vérifiée car la taille des gouttes est toujours centrée autour de 800 nm avec un PDI de 0,015. De plus, cette émulsion résiste à l'augmentation de la température lorsqu'elle est placée au four à 50°C (Figure V-13.b). On constate que la taille des gouttes est à peine modifiée au cours du chauffage-refroidissement. Par conséquent, cette émulsion formulée avec plus de NP de silice Aerosil A380 peut supporter les changements de température, même au-delà de la température de fusion de la cire. Le rapport massique Aerosil/eicosane égale à 59.10^{-3} est donc désormais utilisé pour toutes les formulations qui suivront.

Cette résistance thermique des émulsions peut être intéressante pour des applications, par exemple de peintures à changement de phase. En revanche, elle est rédhibitoire pour une libération provoquée thermiquement. C'est la raison pour laquelle, il faut ajouter une coque rigide et cassante qui ne puisse pas résister à l'expansion volumique de la cire lorsqu'elle fond. En effet, il a été déterminé dans des études précédentes que la coque ne peut résister à l'expansion volumique de l'eicosane au delà d'un certain volume évalué à $\approx 10\%$.^[35] La synthèse de cette coque est basée, comme précédemment, sur le procédé sol-gel par hydrolyse puis condensation d'un précurseur moléculaire, le TEOS. Afin de se situer dans les conditions optimales pour obtenir une coque solide et cassante, la phase huileuse des dispersions de cire est diluée à 2 %vol. (18 %vol. initialement) par addition d'une solution aqueuse de CTAB à 0,5 %m (par rapport à la solution aqueuse ajoutée). Un ajout d'une solution de HCl permet ensuite de fixer le pH proche de 0, en dessous du point isoélectrique de la silice (pH 2,1)^[31] Pour amorcer la minéralisation, le TEOS est ajouté au goutte à goutte en différentes quantités (2,5, 5,0 et 7,5 mL) dans la dispersion à 2 %m et en 5 minutes. Durant cet ajout, l'émulsion est placée sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Cette méthode d'agitation ne provoque pas une fragmentation des gouttes. Au bout de 2h, les dispersions Eicosane@SiO₂ sont placées dans des tubes de centrifugation et homogénéisées sur une roue à 25 rpm à 20°C durant une nuit. Enfin, les dispersions sont lavées en utilisant le même procédé que les nanocapsules du chapitre IV, soit une unité de filtration Stericup GV (dont la taille des pores est de 0,22 μm) de 150 mL. Ces pores sont suffisamment fins pour permettre une séparation adéquate des capsules et des « cristaux » de silice formés dans le volume. Cette méthode facilite la récupération des capsules après lavage. Les capsules ainsi obtenues sont ensuite observées au MEB

(Figure V-14) afin d'évaluer leur individualité (c'est-à-dire s'il y a présence ou non d'un monolithe).

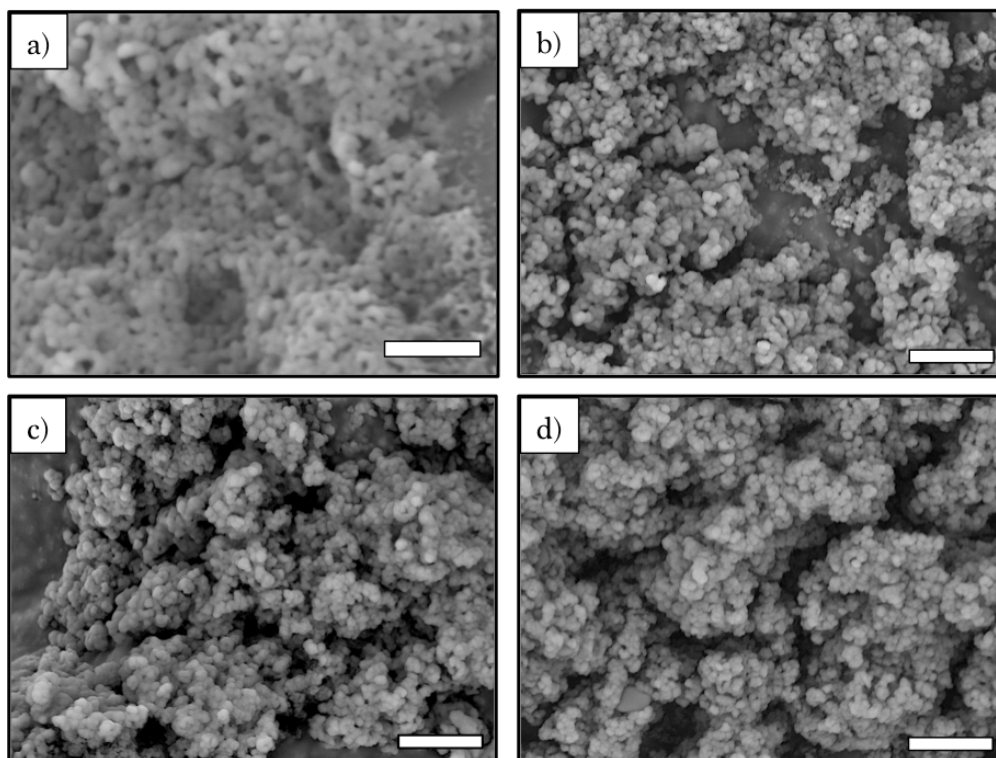


Figure V-14. Clichés de microscopie électronique à balayage de (a) l'émulsion eicosane-dans-eau et des (b-d) capsules eicosane@SiO₂ minéralisées selon différentes quantités de TEOS : b) 2,5 mL ; c) 5,0 mL ; d) 7,5 mL. Barres d'échelle = 5 μm.

La Figure V-14 montre que la formation de la coque apporte une résistance aux matériaux soumis au faisceau d'électrons du MEB. En effet, sans la coque, l'émulsion répand son cœur huileux lors de son observation alors que les capsules continuent d'emprisonner l'eicosane, et ce, quelle que soit la quantité de TEOS utilisée. De plus les capsules bien qu'agrégées, à cause de leur taille sub-micrométrique, sont bien des objets individuels.

IV.1.2. Formulation des capsules γ -Fe₂O₃(OA)@eicosane@SiO₂

Afin de formuler des sub-microcapsules magnétiques, les nanoparticules d'oxyde de fer à 12 g.L⁻¹, enrobées d'acide oléique, sont dispersées dans la phase organique à une température supérieure à la température de fusion de la cire. L'influence de ces particules sur la stabilisation de l'émulsion peut alors être étudiée. Ainsi, juste après l'émulsification, la taille hydrodynamique des gouttes est mesurée à 740 nm avec un PDI

de 0,019. L'échantillon est ensuite stocké à 20°C (Figure V-15). Cependant, cette dispersion s'est agrégée dès le lendemain. Les gouttes solidifiées de cire ont subi un phénomène de déstabilisation propre aux huiles cristallisées appelé coalescence partielle. Comme la phase dispersée contient des cristaux d'eicosane, les surfaces des gouttes peuvent présenter des irrégularités telles que des facettes ou des pointes.^[36] Ces pointes, issues des microcristaux saillants, peuvent percer le film entre deux gouttes et créer ainsi des connexions entre les gouttes.

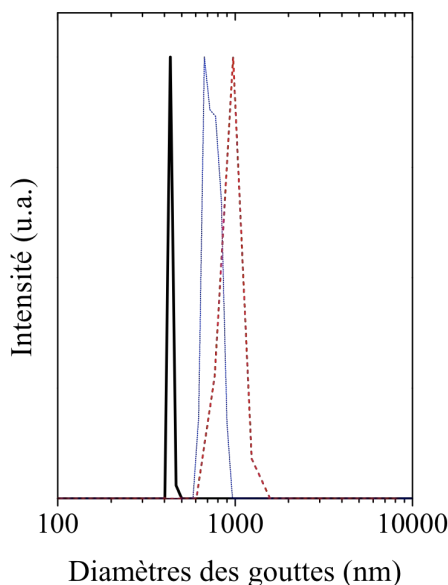


Figure V-15. Spectres de DLS d'émulsions directes de Pickering dont la phase huileuse est constituée d'eicosane. La ligne discontinue rouge correspond à l'émulsion de Pickering de référence eicosane-dans-eau, la ligne pointillée bleue à l'émulsion de Pickering magnétique ($n=0,7$) contenant des NP $C_{12}S_3@OA$, la ligne noire épaisse à l'émulsion de Pickering magnétique de couverture optimale ($n=1$) contenant des NP $C_{12}S_3@OA$.

Pour remédier à ce phénomène, une faible quantité de nanoparticules de silice est ajoutée à la fin du procédé d'émulsification, dans l'émulsion toujours à chaud. L'objectif est d'augmenter de nouveau le taux de couverture et donc la résistance des gouttes. Le diamètre moyen en surface est de nouveau mesuré par DLS et vaut 450 nm avec un PDI de 0,0013 (Figure V-15). En supposant que toutes les particules étaient adsorbées à la surface, le nombre de couche n est évalué 0,4. Malgré un nombre de couche très faible, les dispersions sont stables dans le temps. On suppose qu'il existe une interaction entre les nanoparticules de silice à la surface des gouttes et les NP d'oxyde de fer dans la phase huileuse. De plus, la taille des cristaux diminue avec la taille des gouttes, ce qui rend la dispersion d'autant plus stable. En rajoutant des particules dans l'émulsion, la fraction en huile a été diminuée à 17 %vol. La dispersion résultante est ensuite stockée dans une

chambre à température contrôlée à 20°C. Les émulsions ainsi obtenues et nommées γ -Fe₂O₃(OA)@eicosane sont stables pendant au moins 8 semaines. Ce sont ces émulsions stabilisées par un ajout de nanoparticules d'Aerosil A380 qui forment la base des nanocapsules magnétiques présentées par la suite. Les capsules synthétisées à partir de l'émulsion γ -Fe₂O₃(OA)@eicosane ont été préparées à partir du même protocole que les capsules eicosane@SiO₂. Une solution de CTAB à différentes concentrations (0,17, 0,5 et 1,0 %m) a donc été utilisée pour diluer la phase huileuse contenant les nanoparticules magnétiques de 18 %vol à 2 %vol et le pH est toujours ajusté pour être proche de 0. Les capsules résultantes s'échauffent cependant rapidement sous l'exposition du faisceau d'électron, comme on peut le constater sur la Figure V-16. Il est possible que les NP magnétiques contenues dans les capsules interagissent avec les électrons du microscope. Leur présence au sein de la phase huileuse rend délicate l'observation des capsules.

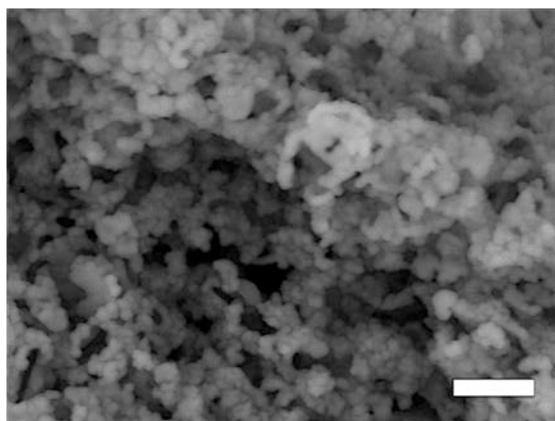


Figure V-16. Cliché de microscopie électronique à balayage de capsules séchées de γ -Fe₂O₃(OA)@eicosane@SiO₂ minéralisées par 5 mL de TEOS en présence de CTAB à 0,5 %m en milieu acide. Barre d'échelle = 5 μ m.

La température de fusion de l'eicosane contenue dans les capsules, en présence de la forte concentration en nanoparticules d'oxyde de fer, est également évaluée par DSC. Cette expérience permet de déterminer si l'eicosane émulsionné ne présente pas de phénomène de surfusion. Ainsi, l'on peut constater (Figure V-17), que la présence de la coque de silice et l'émulsification de l'eicosane contenant les particules magnétiques n'influencent pas la température de fusion de la cire (35,9°C). Le pic du flux de chaleur se propage sur une gamme de température inférieure à celle de l'eicosane en phase volumique (Figure V-8). Cela peut être simplement attribué à une plus faible quantité de cire subissant la transition de phase, puisque les capsules sont dispersées dans l'eau qui occupe le volume.

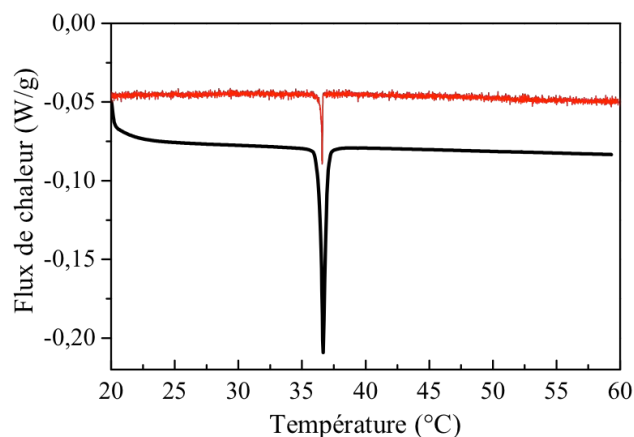


Figure V-17. Thermogrammes de DSC entre 20 et 60°C des capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{OA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ dispersés dans l'eau. La ligne noire épaisse correspond à la rampe de température de 2,0 °C/min, la ligne fine rouge correspond à une rampe de 0,2 °C/min. La transition de phase a lieu à 35,9°C.

Ce pic endothermique affiné est aussi lié à la présence de la coque de silice amorphe externe, avec une capacité calorifique intrinsèque $C_p^{\text{silice}} = 12,07 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (à 295 K)^[37] bien plus importante que celle du cœur huileux $C_p^{\text{eicosane}} = 1,88 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (à 298,4 K)^[24]. Cette différence peut contribuer à la compression de la plage de température lors du procédé de fusion de la cire. Néanmoins, il est important de prendre en considération que lors des expériences de DSC, le flux de chaleur vient de l'environnement extérieur des capsules. Durant les expériences d'hyperthermie magnétique, le flux de chaleur est généré à l'intérieur par la conversion de l'énergie magnétique dans des pertes thermiques. Ainsi la détermination de l'augmentation de la température sous l'application d'un champ magnétique radiofréquence, de capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{OA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$, peut ne pas être en corrélation avec une chauffe externe par DSC.

Notons que les NP d'oxyde de fer $\text{C}_1\text{C}_2\text{S}_3@\text{OA}$ ont été de plus en plus difficiles à disperser dans la cire au cours du temps. La poudre volatile marron forme au bout d'un mois des blocs noirs. Par conséquent, pour apporter une meilleure stabilité, l'enrobage à l'acide stéarique a été préféré à celui à l'acide oléique.

IV.1.3. Synthèse des capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$

Les dispersions magnétiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}$ contiennent des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enrobées d'acide stéarique, dont la fraction massique organique a été mesurée par TGA à 22 %m (Figure V-3.b). Comme précédemment, la phase huileuse à

18 %vol, contenant les NPs $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})$, est émulsionnée dans l'eau, en présence de nanoparticules de silice Aerosil A380 fonctionnalisées par du CTAB. Le rapport Aerosil/eicosane vaut 59.10^{-3} ce qui correspond au rapport pour les émulsions de Pickering d'eicosane de référence, ainsi que pour les émulsions de Pickering contenant des NP $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{OA})$, sans excès de NP de silice Aerosil fonctionnalisées à la fin du procédé d'émulsification. Ainsi le diamètre moyen en surface est évalué à 990 nm avec un PDI de 0,015 (Figure V-18) soit une taille quasi identique à l'émulsion de référence. La présence des NP d'oxyde de fer enrobées n'a pas d'influence sur la distribution de tailles des dispersions.

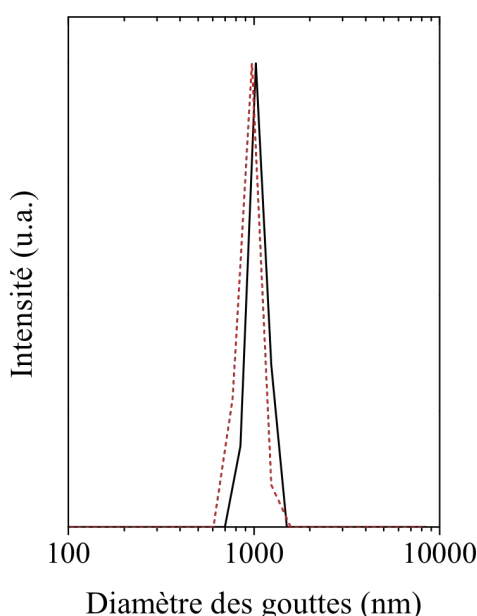


Figure V-18. Histogrammes de DLS d'une émulsion directe de Pickering, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})$ @eicosane stabilisées par des nanoparticules de silice Aerosil A380 fonctionnalisées par du CTAB (ligne noire). L'émulsion de référence eicosane-dans-eau est représentée à titre de comparaison en pointillés rouges.

Le nouvel enrobage des particules d'oxyde de fer ne permet pas les mouvements de rotation des liaisons carbone-carbone de sa chaîne alcane. Ainsi les interactions entre les NP de maghémite sont limitées pendant leur stockage. En outre, les chaînes aliphatiques saturées ne sont pas sensibles à l'oxydation. Les particules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})$ sont donc moins sensibles au vieillissement et, contrairement à celles enrobées d'acide oléique, sont toujours aisément dispersables dans la cire fondue après plusieurs mois. Les émulsions de Pickering obtenues sont stables sans ajout supplémentaire de NP d'Aerosil fonctionnalisées. De même, elles résistent à un cycle de chauffage-refroidissement, où la température est augmentée à 45°C, soit une température supérieure à la température de fusion de la cire, avant d'être refroidie à 20°C. Afin

d'induire la libération du cœur huileux au moment voulu, l'enveloppe de silice est ensuite formée par le procédé sol-gel explicité auparavant. De même que pour les capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{OA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$, celles contenant des NP $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})$ ont été synthétisées avec différentes concentrations en CTAB (0,17 et 1,0 %m) et pour différentes quantités de TEOS (2,5, 5,0 et 7,5 mL). L'influence de la concentration en CTAB sera présentée dans la partie suivante.

IV.2. Influence de la concentration en CTAB sur les sub-microcapsules magnétiques $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$

Au cours du procédé sol-gel correspondant à l'étape 5 de la voie de synthèse, le CTAB est utilisé pour favoriser la cinétique de condensation des entités $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce tensioactif cationique est connu pour son influence sur la morphologie de la coque des matériaux en formant des structures de type MCM-41 méso-structurée sur la surface externe des coques. Cela est dû à une double nucléation hétérogène dans le milieu réactionnel à l'interface dodécane-eau pour des gouttes de tailles microscopiques (voir Chapitre III).^[4,38] Afin de déterminer l'effet du CTAB dans le cas présent, deux concentrations de CTAB (0,17 et 1,0 %m) ont été testées au cours du procédé sol-gel et ce, dans des conditions catalytiques acides (Figure V-19). La quantité de TEOS est alors fixée à 5,0 mL.

En considérant la Figure V-19, on peut noter que les capsules hybrides forment bien des objets individuels et qu'aucune libération de leur contenu huileux n'est provoquée par la focalisation du faisceau d'électrons du MEB, ce qui n'était pas le cas pour les capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{OA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$, (Figure V-16). Cela prouve une nouvelle fois l'amélioration apportée par le changement de ligands moléculaires pour la fonctionnalisation des NP de maghémite. De plus, les capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ présentent une distribution de tailles très monodisperses, quelle que soit la concentration en CTAB utilisés lors de l'étape de minéralisation. En effet les diamètres moyens en surface sont identiques à 825 nm. Ces valeurs ont été estimées par une analyse statistique menée à partir des clichés microscopie électronique à balayage sur plus de 200 objets. Après les étapes de synthèses puis de lavages des coques, on peut observer que la concentration en CTAB n'influence pas l'individualité des objets.

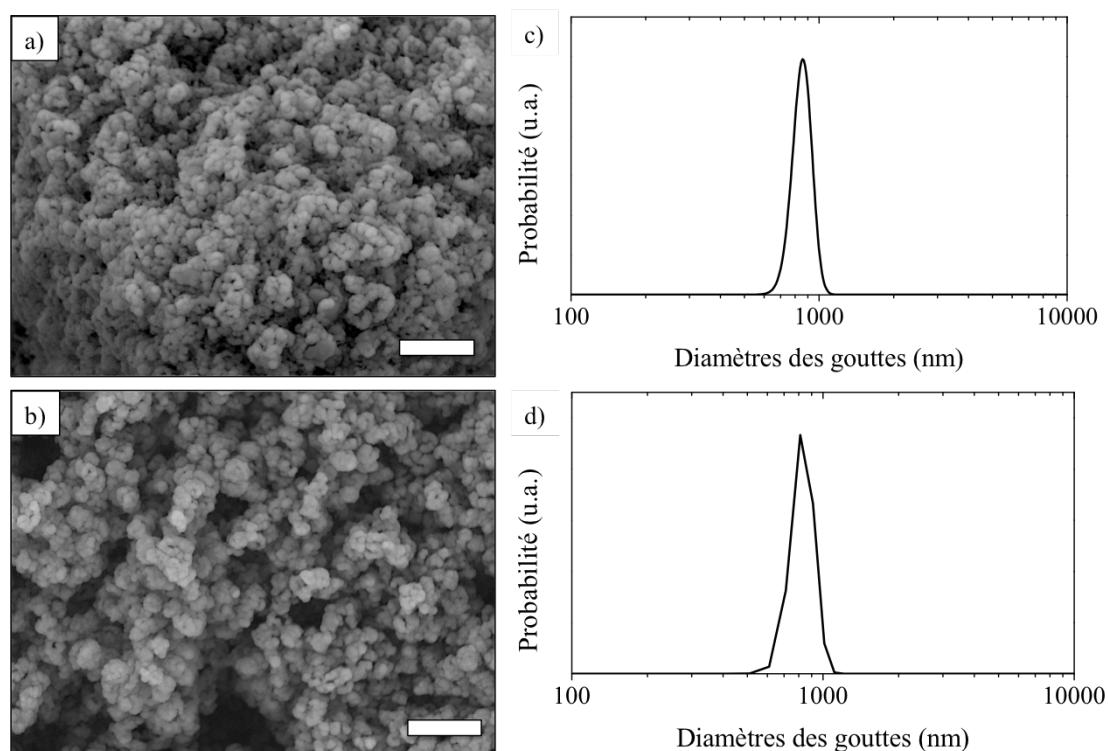


Figure V-19. (a-b) Clichés de microscopie électronique à balayages de capsulées séchées obtenues à partir de l'émulsion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}$ pour différentes concentrations massiques de CTAB : a) 0,17%_m et b) 1,0 %_m. Barre d'échelle = 10 μm . c-d) Distributions de tailles de capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ mesurées par analyse d'images et de comptage des particules. Le diamètre moyen en surface est de 825 nm dans les deux cas et $P = 0,06$.

Puisque la distribution de taille est identique pour les deux concentrations en CTAB (0,17 et 1,0 %_m) on peut supposer que les épaisseurs des coques sont identiques. Cette hypothèse a été vérifiée par une analyse au TEM des capsules, après avoir retiré le cœur huileux par du THF. L'épaisseur des coques, pour les deux concentrations, a été estimée à 41 ± 5 nm. Cependant, les capsules synthétisées en présence de CTAB concentré à 0,17 %_m tendent à crêmer tandis que celles à 1,0 %_m sédimentent. Un échantillon supplémentaire a été effectué en utilisant une solution de CTAB à 0,5 %_m, afin d'être dans les mêmes conditions que les capsules de l'émulsion de référence, $\text{eicosane}@\text{CTAB}$. Néanmoins, cette concentration en tensioactif correspond à la densité moyenne d'équilibre parfaite avec le milieu, ce qui rend l'étape de lavage difficile. Puisque la migration des capsules n'est pas due à l'augmentation de l'épaisseur, comme c'était le cas des capsules nanométriques du chapitre IV, on suppose que la densité des coques a évolué.

Suite aux lavages des capsules au THF, l'évaluation de la masse volumique des coques, par pycnométrie à hélium, donne les valeurs suivantes : 1,3 et 2,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour

des capsules ayant été synthétisées pour des concentrations en CTAB respectives de 0,17 et 1,0 %m. Ces résultats sont en adéquations avec la vitesse de migration (Figure V-20).

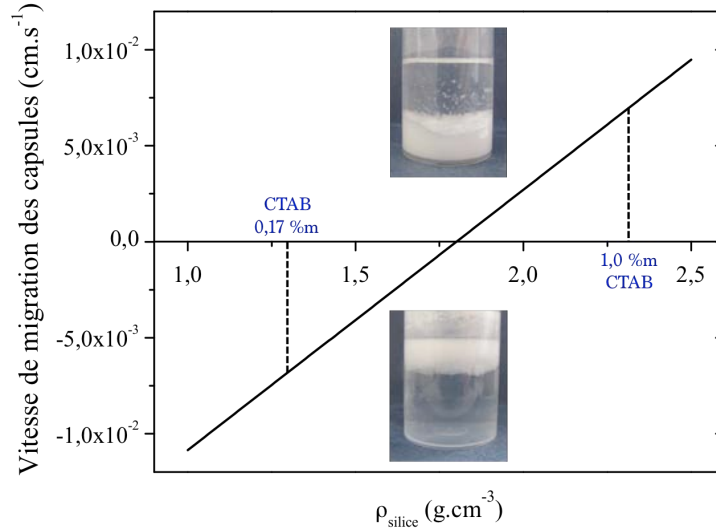


Figure V-20. Représentation de l'évolution de la vitesse de migration des capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ calculée selon l'équation (5.2) et en fonction la masse volumique théorique de la coque de silice. Les valeurs mesurées des masses volumiques pour les capsules synthétisées par 0,17 %m et 1,0 %m en CTAB sont représentées.

En tenant compte de la valeur de la masse volumique de la coque de silice, cette vitesse de migration est définie par :

$$v = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta_c} R^2 \left[(\rho_d - \rho_{\text{silice}}) \left(1 + \frac{e}{R} \right) + \left(1 + \frac{e}{R} \right)^4 (\rho_{\text{silice}} - \rho_c) \right] \quad (5.2)$$

où g est l'accélération gravitationnelle, η_c la viscosité dynamique du fluide de la phase continue, R le rayon des gouttes, e l'épaisseur de la coque de silice et ρ_{silice} sa masse volumique, ρ_d et ρ_c sont respectivement les masses volumiques des phases dispersées et continues. De ce fait, si $e < R$, la vitesse est négative et les capsules crèment. Au contraire, si $e > R$ alors $v > 0$ et les capsules sédimentent. Crémage et sédimentation se compensent lorsque $v = 0$, l'équation (5.2) devient alors :

$$\frac{e}{R} = \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{silice}}^* - \rho_d}{\rho_{\text{silice}}^* - \rho_c}} \quad (5.3)$$

Si l'on observe la Figure V-20, pour une densité de $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (soit 0,17 %m de CTAB utilisée) la vitesse est positive et pour une densité de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (1,0 %m de CTAB utilisée), elle devient négative. Concernant, l'échantillon obtenu à partir d'une concentration en CTAB de 0,5 %m qui ne présente ni crémage ni sédimentation, on peut

supposer que la vitesse v est égale à 0. Lorsque cette concentration de 0,5 %m en CTAB est utilisée, la masse volumique de la coque devrait atteindre la valeur de parfait équilibre, soit $\rho_{\text{silice}}^* = 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ en supposant que l'épaisseur est restée constante à 41 nm. De plus, ces résultats sont en adéquation avec l'étude menée durant le chapitre III. Lorsque la concentration en CTAB augmente, la densité de la coque de silice augmente également, tout en consommant une plus grande quantité de précurseur moléculaire, le TEOS.

A présent que les matériaux hybrides ont été obtenus et caractérisés et que l'investigation, concernant l'emploi du processus d'hyperthermie magnétique, a été menée étape par étape, il est possible de passer aux essais sur les capsules. Ainsi, la prochaine partie traite de l'hyperthermie magnétique utilisée pour induire la libération contrôlée du contenu des capsules.

V. Influence de l'hyperthermie magnétique sur la libération induite du cœur huileux des capsules

Précédemment, il a été déterminé que les émulsions directes de Pickering formées étaient suffisamment résistantes à l'expansion volumique de la cire pour conserver leur cœur huileux emprisonné. Dans le cas présent, l'objectif est d'ouvrir la coque de silice, formée à l'interface eau-cire, sous l'expansion volumique de la cire lorsqu'elle passe à l'état liquide lors de l'application du chauffage par hyperthermie magnétique. Il a été vérifié auparavant que ces capsules ne libéraient pas leur contenu sous l'exposition du faisceau d'électrons du MEB (Figure V-19.a-b). Ainsi, si des traces d'huile sont observées après que les NP de maghémite enrobées d'acide stéarique ont été soumises à un champ magnétique radiofréquence, cela sera uniquement dû au phénomène d'hyperthermie magnétique. Un échantillon de capsules concentrées à 65 %vol dans l'eau est alors placé dans une cuve de quartz elle-même positionnée au niveau de la bobine du dispositif. Puisque l'on travaille à des volumes faibles (400 μL d'échantillon) les résultats permettent une comparaison pour un grand nombre d'objet. Tout comme pour les échantillons d'eicosane en phase volumique, la température de l'échantillon est initialement stabilisées à $32 \pm 2^\circ\text{C}$, en utilisant le système de régulation du bain thermostaté (dont la consigne est de 37°C). Puis, le champ magnétique est appliqué et l'évolution de la température est mesurée par le capteur à fibre optique. Comme les capsules induisent une forte diffusion du faisceau laser de la DLS, son intensité et donc

les changements de la structure de la cire à l'échelle microscopiques ne sont pas enregistrés au cours du temps.

La phase continue des capsules, préparées à partir d'une solution en CTAB à 0,17 %m présente une augmentation progressive mais non continue de la température (Figure V-21.a-b). Avant d'arrêter l'application du champ magnétique, on peut constater que la température de l'échantillon contenant la fraction $C_1C_2S_3@SA$ a commencé à diminuer (Figure V-21.b). Le processus de chauffage a été moins prononcé pour les capsules contenant la fraction $C_1C_2S_3@OA$, ce qui entraîne l'obtention d'une température constante à la fin de l'expérience due à un effet de chaleur latente (Figure V-21.a). Cela pourrait, en effet, être lié au processus endothermique de fusion de la cire qui consomme une partie de la chaleur localement induite par le champ magnétique. Les différences de comportements des capsules, sous champ magnétique, contenant les deux ligands moléculaires (OA et SA) peuvent être associés à la différence de pouvoir de rotation. L'acide stéarique étant la forme saturée de l'acide oléique, modifie l'interface entre l'interface entre la cire et les chaînes alkyles.

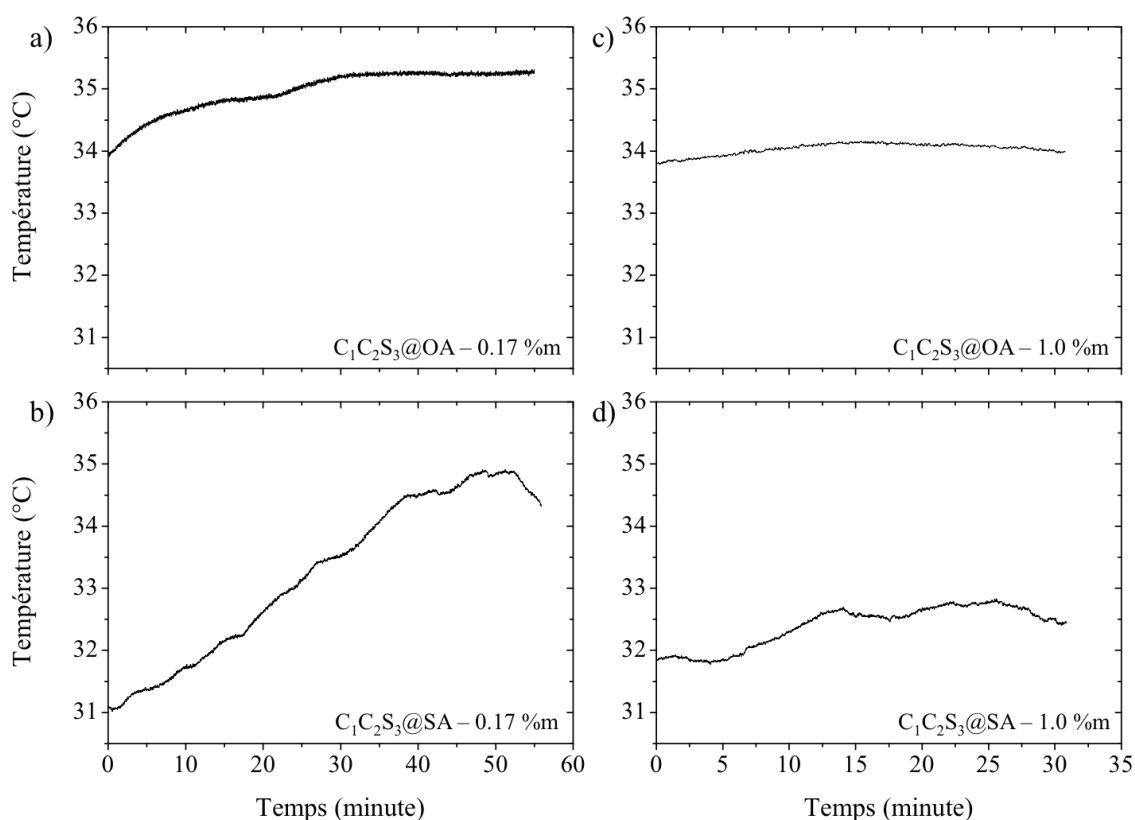


Figure V-21. Suivis de température de capsules dispersées dans l'eau et sous hyperthermie magnétique. a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(OA)@eicosane@SiO_2$ dont la coque est synthétisée en présence de 0,17 %m de CTAB ; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(SA)@eicosane@SiO_2$ dont la coque est synthétisée en présence de 0,17 %m de CTAB ; c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(OA)@eicosane@SiO_2$ dont la coque est synthétisée en présence de 1,0 %m de CTAB ; d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(SA)@eicosane@SiO_2$ dont la coque est synthétisée en présence de 1,0 %m de CTAB.

A 1,0 %m en CTAB, quel que soit l'enrobage utilisé, la température reste stable sur une trentaine de minutes. Cela peut donc signifier qu'il n'y a pas d'effet du champ magnétique sur la température des échantillons (Figure V-21.c-d). Cependant, comme cela a été discuté auparavant, le capteur dans l'échantillon ne permet pas de rendre compte de la température au cœur des capsules. Ainsi, bien que la température macroscopique soit apparemment constante localement, il est possible que la cire soit fondue. De plus, à 1,0 %m en CTAB, il a été constaté que la masse volumique de la coque était augmentée à $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (au lieu de $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ pour 0,17 %m en CTAB). La densification de la coque de silice est une caractéristique qui peut limiter le transfert de chaleur depuis l'intérieur des capsules vers l'extérieur ; la silice est connue comme un bon isolant thermique. Pour le vérifier, un échantillon de capsules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$, synthétisées en présence d'une solution de CTAB à 1,0 %m, est soumis à un chauffage macroscopique intense, *via* le système de circulation d'eau afin d'atteindre une température dans le milieu supérieure à 40°C . Placé dans les mêmes conditions, l'échantillon chauffé macroscopiquement a donc atteint une température supérieure à la température de fusion de la cire ($35,9^\circ\text{C}$).

Puisque la température exacte de l'échantillon n'est pas connue, les échantillons des capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ soumis au champ magnétique radiofréquence ainsi que ceux chauffés macroscopiquement, sont conservés pour une observation au MEB (Figure V-22). Ainsi, ils pourront être comparés aux observations faites avant le chauffage, qu'il soit externe ou interne.

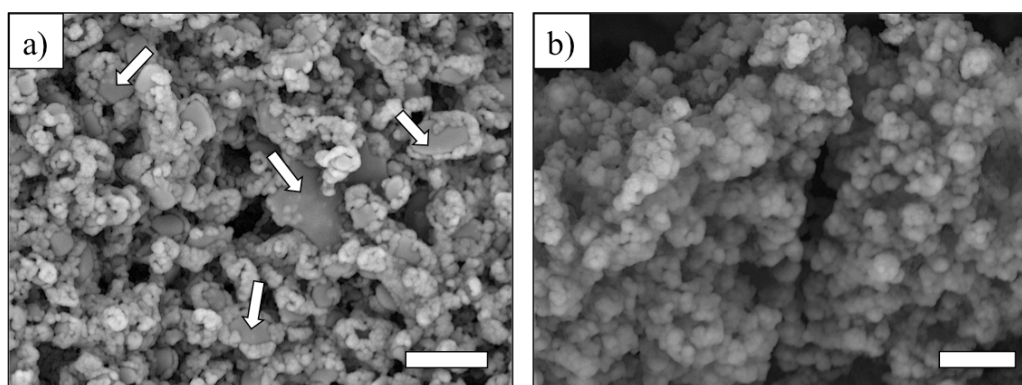


Figure V-22. Clichés de microscopie électronique à balayage de capsules séchées de type $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ soumises à un champ magnétique radiofréquence et synthétisées en présence de CTAB à deux concentrations massiques en CTAB : a) 0,17 %m ; b) 1,0 %m. Les flèches indiquent les fuites de cire depuis les enveloppes ouvertes. Barres d'échelles = $10 \mu\text{m}$.

Les échantillons des capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{OA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ ne sont pas observés. Les capsules de ce type, n'ayant pas été soumises au phénomène d'hyperthermie

magnétique, libèrent leur contenu huileux par focalisation du faisceau d'électrons du MEB. Une comparaison adéquate ne peut donc être établie par ce moyen.

A la plus faible concentration en CTAB (0,17 %m), le champ magnétique offre l'effet désiré, soit la rupture de la coque provoquée par hyperthermie magnétique et la libération de la cire. On peut observer des fuites de cire par observations au microscope (Figure V-22.) qui n'apparaissent pas auparavant (Figure V-19.a). Pour une concentration plus élevée en CTAB (1,0 %m), le champ magnétique appliqué n'a eu aucun effet apparent sur la morphologie de l'échantillon. Lors de l'application d'une chaleur externe qui a atteint une température macroscopique supérieure au point de fusion de l'eicosane, aucune libération de la cire n'est observée non plus. Cela implique que la coque la plus dense offre une résistance mécanique suffisamment élevée pour supporter la contrainte mécanique générée par l'expansion volumique du cœur induite par la fusion de la cire.

Néanmoins, les observations au MEB ne permettent d'obtenir que des résultats qualitatifs. L'objet de la partie suivante sera d'évaluer qualitativement la quantité de cire libérée par hyperthermie magnétique.

VI. Evaluation qualitative de la libération de la cire

On a démontré que la libération du contenu des capsules pouvait être provoqué par le phénomène d'hyperthermie magnétique. On peut donc évaluer la quantité de cire libérée au cours du temps pour les capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ (CTAB à 0,17 %m). Afin de déterminer si cette quantité dépend de la durée d'application du champ magnétique, l'expérience menée consiste à varier le temps d'exposition : 10, 23, 35, 50 et 120 min en se plaçant dans les mêmes conditions que lors des expériences précédentes. Les échantillons sont ensuite récupérés et stockés à 20°C. La cire libérée refroidit et emprisonne les capsules dans une matrice, qu'elles soient vides ou encore remplies partiellement d'eicosane. Or, l'eicosane est soluble dans le chloroforme (CHCl_3) qui ne peut diffuser à travers la coque de silice et atteindre la cire contenue dans les capsules. Un test a été mené au préalable pour le vérifier sur un faible volume de capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ non soumises au champ magnétique, la totalité de l'huile doit donc être inaccessible au solvant car emprisonnée dans la coque de silice. Après quelques heures, le chloroforme est récupéré et après son évaporation, aucune trace de cire n'est observée. Ainsi, ce solvant est utilisé pour extraire la cire libérée des

capsules dispersées dans l'eau, après une durée d'application du champ magnétique donnée sans modifier la quantité de cire encore encapsulée. La fraction organique composée de l'eicosane libéré et de chloroforme est séparée de la suspension aqueuse. Des extraits secs sont ensuite effectués dans un four à 75°C durant 6h afin d'évaporer le solvant (chloroforme) et toutes les traces d'eau afin de mesurer la quantité d'huile libérée des capsules et extraites par le solvant. Enfin, la quantité totale de cire libérée est calculée, en tenant compte de la quantité de capsule pour chaque échantillon. Cette expérience a été effectuée trois fois pour un même temps d'exposition. De plus, une expérience a été menée au préalable sur des mélanges de chloroforme et de cire avec des quantités d'eicosane connues, afin de s'assurer de la fiabilité de la méthode. On peut alors constater sur la Figure V-23 que la quantité de cire libérée représente 20 % de la quantité de cire encapsulée, après un temps d'exposition de 50 minutes, pour atteindre un plateau à 40 % pour des durées plus longues (2 heures).

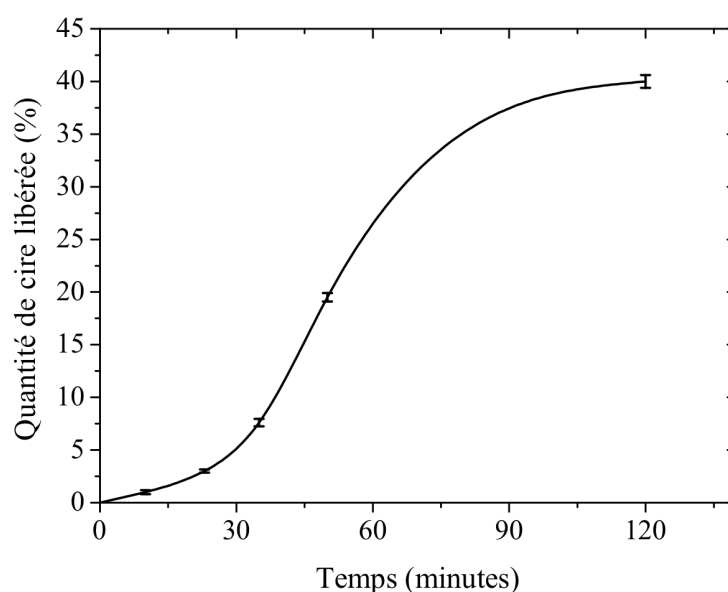


Figure V-23. Evaluation de la quantité de cire libérée en fonction de la durée d'application du champ magnétique sur des capsules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$ synthétisées en présence d'une solution de CTAB à 0,17 %m. La ligne noire est utilisée comme guide visuel.

On peut également noter que la libération ne varie pas linéairement avec le temps d'exposition. Cela signifie que la rupture des coques des capsules n'est pas homogène au cours du temps. Ceci peut être expliqué premièrement par l'installation expérimentale : la quantité d'échantillon totale est de 400 μL dont 65 % volumique est occupé par les capsules hybrides. On travaille donc avec une contrainte de petits volumes. Il se pourrait donc que la cinétique de libération non linéaire soit due à un artefact expérimental.

Lorsque la cire fondue a été libérée et qu'elle se trouve au contact de l'eau environnante, dont la température est inférieure à celle de la cire, un phénomène de cristallisation rapide est provoqué. La transition de phase du liquide vers le solide, étant une réaction exothermique, peut amplifier le phénomène et conduire à un effet non linéaire du phénomène d'hyperthermie magnétique au cours du temps. En effet, cela empêche toute proportionnalité entre la quantité de cire libérée et le temps d'exposition

Si l'on prend l'exemple à 60 min : 27,5 %m de cire a été libérée sous champ magnétique appliqué et 72,5 % de cire est toujours enveloppée dans la silice. Or, on sait que la variation de l'enthalpie $\Delta H_{\text{cristallisation}}$ du système au moment où la cire entre en contact avec le milieu extérieur vaut :

$$\Delta H_{\text{cristallisation}} = m_{\text{cire libérée}} \cdot \mathcal{L}_{\text{cristallisation}} \quad (5.4)$$

où $m_{\text{cire libérée}}$ correspond à la masse de cire libérée et $\mathcal{L}_{\text{cristallisation}}$ à la chaleur latente de cristallisation de l'eicosane (248,3 J/g)^[39]. Cependant, le système dépend des capacités calorifiques des différents composants tels que l'eau $C_p^{\text{H}_2\text{O},l}$, la silice de la coque C_p^{silice} et l'eicosane non libérée C_p^{cire} . L'équation (5.4) s'écrit alors:

$$m_{\text{cire fondue}} \cdot \mathcal{L}_{\text{cristallisation}} = \Delta T \cdot (C_p^{\text{H}_2\text{O},l} m_{\text{H}_2\text{O},l} + C_p^{\text{cire}} m_{\text{cire}} + C_p^{\text{silice}} m_{\text{silice}}) \quad (5.5)$$

où ΔT est la variation de température dans le système lorsque la cire libérée cristallise et $m_{\text{H}_2\text{O},l}$, m_{cire} et m_{silice} sont respectivement les masses de l'eau dans le volume, de la cire non libérée et des coques de silice des capsules. Par ce calcul, on peut alors en déduire la valeur de ΔT qui serait égale à 9°C, en tenant compte des proportions massiques cire libérée-cire enveloppée au bout de 60 min d'exposition au champ magnétique. Par conséquent, le phénomène de re-cristallisation de la cire, au contact de l'eau, amplifie la chaleur de la cuve et donc, l'effet magnéto-thermo inductif. Cependant une partie de cette chaleur libérée est consommée par l'enceinte de l'échantillon (la cuve de quartz) et aussi diffusée dans l'air environnant. La valeur de la capacité calorifique de la cuve n'est pas connue et a donc été négligée pour le calcul de ΔT , de ce fait, la valeur réelle de ΔT est très certainement inférieure à 9°C. Le caractère exothermique de la réaction de re-cristallisation permet de fournir une explication pour les 50 premières minutes de l'expérience. Au-delà, la cinétique de libération devient plus lente.

Entre 50 minutes et 2 heures, seulement 20 % supplémentaire de cire est libérée et une sorte de plateau est atteint. Ce phénomène de saturation peut être expliqué par le fait que la cire cristallisée, au contact de l'eau, enrobe les capsules dont le cœur huileux ne

peut être libéré. Le volume des capsules occupant 65 % de l'échantillon, les capsules sont rapidement bloquées par la libération de l'huile. libération de l'huile est cinétiquement limitée. Cette expérience a été menée pour un volume défini, cependant, si l'on appliquait ce principe à un volume infini, comme par exemple un flux sanguin, ces effets pourraient devenir négligeables.

VII. Conclusions du Chapitre V

L'étude menée étape par étape dans ce chapitre a conduit à la formation de sub-microcapsules magnétiques nommées $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{SA})@\text{eicosane}@\text{SiO}_2$. La formulation des émulsions de Pickering a ainsi été associée à la chimie inorganique pour synthétiser des sub-microémulsions magnétique et à la chimie du sol-gel pour favoriser la minéralisation des interfaces cire-eau. Les objets obtenus ont un diamètre moyen en surface d'environ 800 nm. Ils représentent le premier exemple de capsules sub-micrométriques générées en utilisant des émulsions de Pickering dans lesquelles des particules magnétiques ont été dispersées et le procédé sol-gel pour former une coque. Les synthèses effectuées en variant la concentration en tensioactif cationique (0,17 %m et 1,0 %m) démontrent de nouveau que cette concentration n'a pas d'influence sur l'épaisseur des coques de silice mais qu'elle affecte leur densité. Ce paramètre est très important puisque la concentration la plus élevée (1,0 %m) conduit à la perte de la libération provoquée thermiquement quelle que soit la méthode de chauffage appliquée, macroscopique externe ou microscopique et induite par hyperthermie magnétique. Cela implique que, pour cette concentration de 1,0 %m en CTAB, la coque de silice présente une résistance mécanique suffisamment élevée pour supporter la contrainte mécanique induite par l'expansion volumique de la cire lorsqu'elle fond. Au contraire, pour la concentration plus faible en CTAB (0,17 %m), la coque de silice est moins dense et ne peut résister à l'expansion volumique de la cire échauffée. Il a été démontré que cette expansion, qui conduit à la rupture de la coque, pouvait être provoquée par hyperthermie magnétique. En conditions statique (pas de flux de phase continue) et en régime concentré, il est possible de libérer ainsi 20 % de la quantité totale de cire, après 50 minutes de traitement par hyperthermie et 40 % au bout de 2 heures.

Afin d'optimiser ce procédé pour augmenter la cinétique de libération de la cire, deux moyens peuvent être employés. Le premier consiste à augmenter la concentration en nanoparticules d'oxyde de fer dans la phase huileuse. Cela mériterait une étude

approfondie de la biocompatibilité d'une sur-concentration en oxyde de fer dans le foie, les reins et les poumons, sachant qu'une précédente étude démontre que les particules de maghémite n'affectent ni le cœur ni le cerveau.^[40] Le deuxième moyen pour augmenter la cinétique de libération est de concevoir ou de choisir des nanoparticules magnétiques avec des taux d'absorption de qualité supérieure. Cela permettrait de conserver une concentration en oxyde de fer similaire tout en augmentant la quantité de cire libérée. Une perspective naturelle de ce travail serait de co-encapsuler des substances hydrophobes d'intérêt dans les capsules, par exemple de puissants médicaments bioactifs tels que des anti-inflammatoires (Ibuprofen, Budésonide, ...) ou anticancéreux (Tamoxifène, Paclitaxel, ...).

Cette étude fait l'objet d'une demande d'invention acceptée par la SATT Aquitaine. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, le brevet est en cours de rédaction et sera déposé avant la soutenance.

Une publication sera également soumise dès que le brevet sera déposé.

Références du Chapitre V

- [1] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001.
- [2] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.
- [3] R. Backov, *Soft Matter* **2006**, 2, 452.
- [4] M. Baillot, A. Bentaleb, E. Laurichesse, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2016**, 32, 3880.
- [5] M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Langmuir* **2009**, 26, 1734.
- [6] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2161.
- [7] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.* **2015**, 2, DOI 10.1063/1.4935688.
- [8] M. Bonini, D. Berti, P. Baglioni, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2013**, 18, 459.
- [9] C. S. Brazel, *Pharm. Res.* **2009**, 26, 644.
- [10] E. Guisasola, A. Baeza, M. Talelli, D. Arcos, M. Vallet-Regí, *RSC Adv.* **2016**, 6, 42510.
- [11] E. Loiseau, A. Q. de Boiry, F. Niedermair, G. Albrecht, P. A. Rühs, A. R. Studart, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 4007.
- [12] T. Fontecave, M. Bourbousson, C. Chaneac, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. A. Fortin, C. Sanchez, C. Boissiere, *New J. Chem.* **2016**, 40, 4436.
- [13] R. Massart, *Magn. IEEE Trans.* **1981**, 17, 1247.
- [14] I. T. Lucas, S. Durand-Vidal, E. Dubois, J. Chevalet, P. Turq, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 18568.
- [15] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 149, 1.
- [16] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- [17] S. H. Im, T. Herricks, Y. T. Lee, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401, 19.
- [18] A. P. Philipse, M. P. B. Van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* **1994**, 10, 92.
- [19] F. E. Bailey Jr., R. W. Callard, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 1, 56.
- [20] A. Hajdú, M. Szekeres, I. Y. Tóth, R. A. Bauer, J. Mihály, I. Zupkó, E. Tombácz, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2012**, 94, 242.
- [21] L. Zhang, R. He, H.-C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2611.
- [22] G. Hemery, E. Garanger, S. Lecommandoux, A. D. Wong, E. R. Gillies, B. Pedrono, T. Bayle, D. Jacob, O. Sandre, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2015**, 48, DOI 10.1088/0022-3727/48/49/494001.
- [23] E. F. Westrum Jr., F. Grønvold, *J. Chem. Thermodyn.* **1969**, 1, 543.
- [24] J. C. Van Miltenburg, H. A. J. Oonk, V. Metivaud, *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 715.
- [25] F. Springinsfeld, Mécanismes de Gélification et Comportement Rhéologique D'émulsions D'alcanes Partiellement Cristallisables, Université Pierre et Marie Curie, **2009**.
- [26] C. Di Giambattista, R. Sanctuary, E. Perigo, J. Baller, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, DOI

- 10.1063/1.4928059.
- [27] R. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1996**.
 - [28] R. M. Wiley, *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 427.
 - [29] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E* **2003**, 11, 273.
 - [30] M. Destribats, B. Faure, M. Birot, O. Babot, V. Schmitt, R. Backov, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2642.
 - [31] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **1990**.
 - [32] O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, 12, 2374.
 - [33] M. Nollet, M. Depardieu, M. Destribats, R. Backov, V. Schmitt, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 62.
 - [34] M. Depardieu, M. Nollet, M. Destribats, V. Schmitt, R. Backov, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, 30, 185.
 - [35] M. Destribats, Emulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales Stimulables : Propriétés Fondamentales et Matériaux, Thesis, Université Bordeaux 1, **2010**.
 - [36] N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, D. Cholakova, S. K. Smoukov, *Nature* **2015**, 528, 392.
 - [37] S. Andersson, L. Dzhavadov, *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, 4, 6209.
 - [38] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1995**, 4, 1.
 - [39] C. Vélez, M. Khayet, J. M. Ortiz de Zárate, *Appl. Energy* **2015**, 143, 383.
 - [40] A. Hanini, A. Schmitt, K. Kacem, F. Chau, S. Ammar, J. Gavard, *Int. J. Nanomedicine* **2011**, 6, 787.

Conclusion Générale

En combinant la science des émulsions et la chimie sol-gel il a été possible d'élaborer des capsules, de type cœur-écorce, de tailles et morphologies modulables et de déclencher la libération de leur contenu « à la demande ». Nous avons étudié de manière fondamentale et systématique l'impact des divers paramètres de formulation et de procédé.

Les mêmes particules peuvent conduire à des gouttes et donc ultérieurement à des capsules de tailles micrométrique ou nanométrique selon la quantité de tensioactif et/ou de particules colloïdales de SiO_2 et selon, la longueur de la chaîne alcane de l'huile (dodécane $n_{\text{carbone}} = 12$, eicosane $n_{\text{carbone}} = 20$) à nature chimique identique. Cette variation importante de la taille ne semble pas simplement résulter de la nature du stabilisant qui s'adsorbe à l'interface eau-huile mais d'un effet de co-stabilisation entre particules et tensioactifs qui implique des taux de couverture variables. Les mêmes compositions en particules et tensioactif et les mêmes conditions d'agitation mécaniques conduisent à des gouttes de taille = 400 nm pour le dodécane et à des gouttes de 76 nm pour l'eicosane. Dans ce travail, nous avons bénéficié de cet effet sans le contrôler. La compréhension du phénomène sortait du cadre de cette étude et pourrait constituer à elle seule, l'objet d'une thèse.

Nous avons montré que, de façon contre-intuitive, l'augmentation de la quantité de précurseur de silice ne résultait pas en une augmentation de l'épaisseur des coques dans les mêmes proportions (l'épaisseur de la coque varie de 45 à 115 soit un facteur 2,5 pour une concentration multipliée par un facteur 3), montrant qu'une grande partie de ce précurseur ne contribue pas à la synthèse de la coque. Pour mieux tirer partie du précurseur, une synthèse séquentielle a été proposée. Elle permet d'augmenter de façon plus significative l'épaisseur de la coque (84 à 134), mais également de la densifier.

La quantité de tensioactif cationique ajouté lors de la minéralisation de l'interface a un fort impact sur la densité de la coque de silice, une plus grande concentration en tensioactif conduit à des coques de silice plus denses. Cependant un fort excès de

tensioactif a pour conséquence la formation de "protubérances" à la surface des capsules qui ont une structure de type MCM-41. Il est donc important d'optimiser ce paramètre.

De façon attendue, la résistance mécanique des capsules augmente avec l'épaisseur des coques et avec leur densité. Selon la synthèse, les capsules cassent pour des pressions appliquées variant de 0,5 à 10 MPa, montrant ainsi la versatilité de la stratégie adoptée.

Lorsque les gouttes ont des tailles submicroniques et nanométriques, aucun phénomène de surfusion n'a pu être décelé contrairement à des émulsions stabilisées par des tensioactifs^[1,2]. La disparition de la surfusion est peut être due à la présence des nanoparticules en surface qui jouent le rôles de défauts et favorisent la formation de germes de cristallisation.

Lorsque l'huile cristallise, certaines émulsions de Pickering considérées dans ce travail perdent également une partie de leur stabilité au stockage, (ce qui n'est pas toujours le cas^[3]), probablement à cause d'une couverture insuffisante de la surface par les particules. Ce phénomène peut être contrecarré par un ajout postérieur de nanoparticules, démontrant ainsi une adsorption supplémentaire de particules qui viendraient combler les vides à la surface. Un effet semblable a déjà été observé dans le cas de la stabilisation d'émulsions de bitume, une huile très visqueuse.^[4]

Les capsules submicroniques ainsi obtenues sont sensibles à la température et la rupture de la coque peut être induite, non seulement, par une élévation de température appliquée classiquement de façon macroscopique avec une étuve ou un bain mais également par l'application d'un champ magnétique radiofréquence. Même s'il nécessite un niveau plus élevé de maîtrise des systèmes, ce dernier aspect est innovant et très prometteur. Nous avons montré que l'hyperthermie appliquée sur une émulsion concentrée conduisait à une libération de 40% de la cire. Il serait intéressant de comprendre l'origine de cette saturation.

Ainsi, ce travail de thèse a permis de faire progresser la compréhension de l'élaboration de capsules et a repoussé les champs des possibles. Il a également permis d'identifier de nouvelles questions scientifiques comme par exemple la compréhension des mécanismes de stabilisation des gouttes lorsque deux agents stabilisants sont présents à savoir des nanoparticules et du tensioactif. D'autre part le rôle de l'huile devrait être élucidé. Une étude plus approfondie pourrait également être menée quant à la cinétique de libération. D'un point de vue plus technologique, la réponse en hyperthermie pourrait sans doute être améliorée et la concentration en nanoparticules magnétiques dans la phase dispersée pourrait probablement être réduite en utilisant

des nanoparticules magnétiques avec un meilleur pouvoir chauffant. Il pourrait également être intéressant de simuler le comportement des capsules soumis au champ magnétique de référence dans un volume infini, ce qui correspond davantage à un flux sanguin. Pour cela, des outils milli/microfluidique pourraient être utilisés. La formulation d'émulsions doubles eau-dans-huile-dans-eau pourrait également être une voie de recherche envisageable pour permettre l'encapsulation de principes actifs hydrophiles.

Références

- [1] D. Clausse, F. Gomez, C. Dalmazzone, C. Noik, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 287, 694.
- [2] D. Clausse, F. Gomez, I. Pezron, L. Komunjer, C. Dalmazzone, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 117, 59.
- [3] V. Schmitt, J. Kahn, S. Reculosa, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, S. Arditty, *Crystallisable Oil Compositions Stabilised by Solid Colloidal Particles*, **2005**, WO2005082507 A1.
- [4] P. Anaclet, V. Julien, S. Mariotti, R. Backov, V. Schmitt, *J. Clean. Prod.* **2017**, 141, 940.

ANNEXE A : Mesure de la tension interfaciale : méthode de la goutte pendante

La tension interfaciale, d'une interface entre deux liquides recouverts d'un agent tensioactif, peut être mesurée par différentes méthodes. Du Noüy^[1,2] fut le premier à avoir introduit une méthode précise qui a ensuite conduit à un *tensiomètre à anneau*.^[3] Cette technique est basée sur la mesure de la force nécessaire pour détacher un anneau de l'interface liquide-air (Figure A-1.a). Cette force est due à la tension interfaciale du liquide et au poids de l'anneau lui-même. En négligeant le poids, la tension interfaciale γ_{int} est donnée par :

$$\gamma_{int} = \frac{F_{int}}{2l} \quad (A.1)$$

où F_{int} est la force résultant uniquement de la tension interfaciale agissant sur la totalité de la circonférence de l'anneau l . L'équation prend en compte l'extérieur et l'intérieur de la circonférence de l'anneau en multipliant ce facteur par deux. Cette méthode présente certains défauts, car un facteur de correction est nécessaire pour tenir compte de l'épaisseur de l'anneau. De plus, expérimentalement, des imprécisions sont possibles si l'anneau n'est pas parfaitement horizontal dans la solution, ou encore, si la surface interfaciale est trop petite.

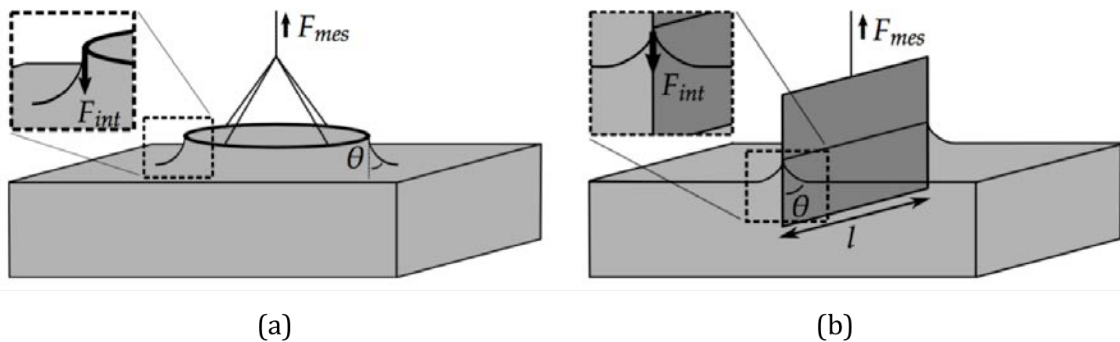


Figure A-1. Représentation schématique de deux méthodes de mesure de la tension interfaciale : a) tensiomètre à anneau de De Noüy (Adapté de ^[3]) et b) la lame de Wilhelmy avec un angle de contact, une force mesurée F_{mes} qui contrebalance la force F_{int} présentée par la tension interfaciale (adapté de ^[4]).

Une seconde méthode très commune pour obtenir la tension interfaciale est d'utiliser la méthode de la *lame de Wilhelmy*. Dans ce cas, la plaque est positionnée perpendiculairement à l'interface, qui y exerce donc une force (Figure A-1.b). Cela induit

que l'une des deux phases mouille complètement la plaque, l'angle de contact vaut alors 0° .^[4,5] Cependant, lorsque le liquide s'écoule, la nature de la zone interfaciale change et un phénomène de convection a lieu à l'interface, ce qui permet de tirer des films de Langmuir-Blodgett. Ces deux effets sont désavantageux pour une mesure de la tension interfaciale dynamique. Pour y remédier, la méthode de la *goutte pendante* a été développée pour mesurer la tension interfaciale d'une interface liquide-liquide statique à partir d'un équilibre des forces gravitationnelles et interfaciales. Le principe repose sur la détection des contours de la goutte suspendue à l'extrémité d'une aiguille et leur modélisation par l'équation de Young-Laplace :

$$\Delta P = \gamma(c_1 + c_2) \quad (\text{A. 2})$$

où ΔP est la différence de pression entre les deux liquides ($\Delta P = P_1 - P_0$), c_1 et c_2 les deux rayons de courbure principaux, respectivement égaux à $1/r_1$ et $1/r_2$.

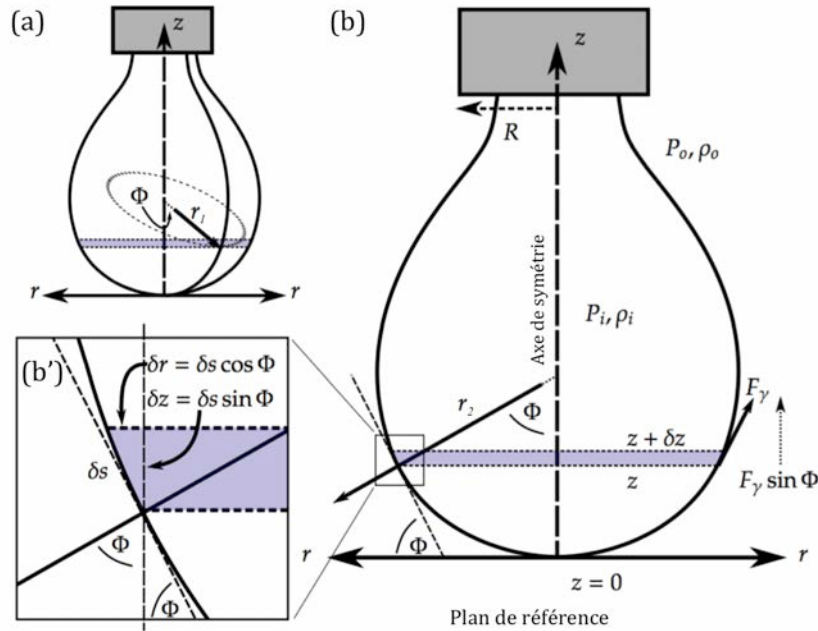


Figure A-2. Représentation schématique de la méthode de la goutte pendante avec tous les paramètres pour obtenir la tension interfaciale en utilisant l'équation de Young-Laplace.

En l'absence de pesanteur ou si les densités des deux liquides du milieu sont identiques, la différence de pression ΔP ne dépend pas de la position de l'interface. En effet, pour que la tension interfaciale soit la même à tous les points de l'interface, la surface de la goutte pendante doit être de courbure moyenne constante. Miller *et al.*^[6] ont considéré la dérivée de l'équation de Young-Laplace pour définir la tension interfaciale, étant donné toutes les composantes de la force agissant sur une fine tranche de la goutte, elle-

même coupée par deux plans parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe de symétrie et de coordonnées z et $z + \delta z$ sur le plan de référence (Figure A-2.b).

En raison de la symétrie sphérique de la goutte pendante par rapport à la direction de la pesanteur unidirectionnelle, seules les composantes z des forces doivent être prises en considération (les forces projetées sur l'axe z). Ainsi, cette méthode est applicable uniquement pour les gouttelettes présentant un caractère sphérique marqué.

ANNEXE B : Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-Visible) est une méthode très commune basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.^[7-10] Elle met donc en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultra-violet (UV) lointain (200 – 10 nm), le proche UV (200 – 400 nm) et du visible (400 – 800 nm). Les molécules subissant ce type de rayonnement sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques, c'est-à-dire qu'un électron passe d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur. Le rayonnement UV-Visible est alors considéré comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E , liée à sa fréquence ν par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{B. 1})$$

où h est la constante de Planck et vaut $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s, c est la vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Cette technique permet d'effectuer des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert, qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration selon l'équation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon_\lambda lc) \quad (\text{B. 2})$$

où I est l'intensité lumineuse du faisceau de photon, I_0 est l'intensité initiale qui traverse une cuve de longueur l contenant une solution de concentration c et ε_λ est le coefficient spécifique d'absorbance molaire.

A partir de l'équation B.2, on peut en déduire que le nombre de photons absorbés entraîne une diminution de l'intensité du rayonnement UV-Visible transmis par le milieu. Cette diminution dépend du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Cependant, le nombre de photons n'est pas directement obtenu. Il est nécessaire de procéder à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues des molécules à doser. La quantité de rayonnement absorbée, dans les zones d'absorption spécifiques des molécules à doser, est déterminée par le spectrophotomètre.

Pour une longueur d'onde où la molécule absorbe, l'équation B.2 peut s'écrire également sous la forme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} l c \quad (\text{B.3})$$

où A est l'absorbance du milieu à la longueur d'onde λ . Ainsi, l'absorbance est proportionnelle à la concentration c des molécules de l'espèce qui absorbe à cette longueur d'onde λ précise. Cela permet d'établir une droite d'étalonnage en utilisant plusieurs concentrations de la molécule à doser et en mesurant les absorbances correspondantes à la longueur d'onde λ . La valeur de ε_{λ} est obtenue. Ainsi il est possible, pour un échantillon de concentration inconnue $c_{éch}$, d'en déterminer sa valeur par mesure de l'absorbance de l'échantillon $A_{éch}$.

Cette technique a servi à évaluer les concentrations en oxyde de fer (C_{Fe}), dans la suspension de nanoparticules, lors du tri en taille, à partir de spectre d'absorption entre 200 et 800 nm de longueur d'onde. Ainsi, les concentrations en complexe d'hexachlorure de fer, $C_{Fe} = [\text{FeCl}_6^{3-}]$ ont été calculées en utilisant la loi de Beer-Lambert, à une longueur d'onde du maximum du pic d'absorption de FeCl_6^{3-} soit 350 nm en s'appuyant sur une courbe maîtresse (Figure B-1).

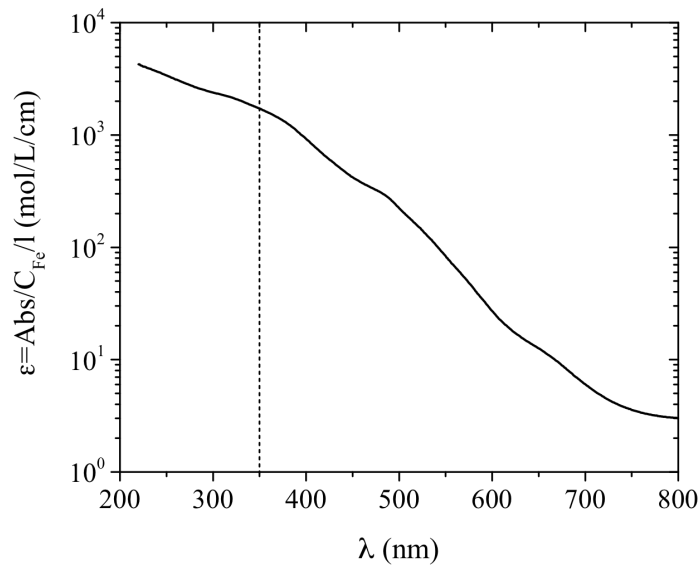


Figure B-1. Courbe maîtresse représentant le coefficient d'extinction des nanoparticules ε , où Abs correspond à la valeur d'absorbance déterminée par spectroscopie UV-Visible et l l'épaisseur de la cuve.

ANNEXE C : Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode de quantification destructive d'analyse thermique. Elle a pour objectif la caractérisation de matériaux, par mesure directe de la variation de masse d'un échantillon, en fonction du temps et/ou de la quantité de composés organiques et inorganiques d'un matériau et celle des résidus de solvants. Une telle analyse demande une bonne précision et, puisqu'elles sont souvent similaires, c'est par la dérivée des courbes de variations de masse que sont démontrées les variations les plus importantes.

De manière générale ces appareils sont composés d'une enceinte étanche, permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée appelé microbalance, d'un thermocouple pour mesurer la température dans l'enceinte et d'un ordinateur pour piloter l'ensemble du dispositif et enregistrer les données.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air entre 30 et 800°C et selon une rampe de 10 °C/min grâce à un appareil Setaram TAG-16 après stabilisation du système à 30°C pendant une heure.

Références des Annexes

- [1] M. Zulauf, U. Fürstenberger, M. Grabo, P. Jäggi, M. Regenass, J. P. Rosenbusch, in *Methods Enzymol.*, Academic Press, **1989**, pp. 528–538.
- [2] P. L. du Noüy, *J. Gen. Physiol.* **1919**, 1, 521.
- [3] P. L. Du Noüy, *Science (80-.)*. **1925**, 61, 117.
- [4] H. . Butt, K. Graf, M. Krappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2003**.
- [5] G. T. Barnes, I. R. Gentle, *Interfacial Science: An Introduction*, Oxford University Press, New York, **2011**.
- [6] R. Miller, L. Liggieri, Eds. , *Progress in Colloid and Interface Scienc, Vol. 2, Bubble and Drop Interfaces*, Koninklijke Brill NV, Leiden, **2011**.
- [7] M. Blanco, H. Iturriaga, S. Maspoch, P. Tarin, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 178.
- [8] B. Tan, D. N. Soderstrom, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 258.
- [9] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, **1992**.
- [10] D. Skoog, D. West, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College, Philadelphia, **1980**.