



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale et numérique du comportement en suspension de particules de silice amphotères

Khaoula Lebdioua

► **To cite this version:**

Khaoula Lebdioua. Etude expérimentale et numérique du comportement en suspension de particules de silice amphotères. Génie des procédés. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0124 . tel-02614063

**HAL Id: tel-02614063**

**<https://theses.hal.science/tel-02614063>**

Submitted on 20 May 2020

**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.

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale n°609 : Sciences et Ingénierie  
des Matériaux, Mécanique, Energétique - SIMME

Centre Européen de la Céramique  
Institut de Recherche sur les Céramiques - IRCER

## Thèse

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

**Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

présentée et soutenue par

**Khaoula LEBDIOUA**

le 18 décembre 2019

## Etude expérimentale et numérique du comportement en suspension de particules de silice amphotères

Thèse dirigée par Arnaud Videcoq, Anne Aimable et Manuella Cerbelaud

### JURY :

<b>Véronique SCHMITT</b>	Directrice de Recherche CNRS, Bordeaux	Rapporteur
<b>Riccardo FERRANDO</b>	Professeur, Université de Gênes, Italie	Rapporteur
<b>Sylvain DEVILLE</b>	Directeur de Recherche CNRS, Cavillon	Examineur
<b>Anne AIMABLE</b>	Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur
<b>Manuella CERBELAUD</b>	Chargée de Recherche CNRS, Limoges	Examineur
<b>Arnaud VIDECOQ</b>	Professeur, Université de Limoges	Examineur



*« Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas ! »*

Léonard De Vinci



# Remerciements

*Ce n'est pas parce que la tradition l'exige ou par l'habitude que cette page existe dans les manuscrits de thèse, mais parce que les personnes auxquelles s'adressent mes remerciements les méritent vraiment.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à l'équipe qui m'a encadrée tout au long de ces trois années de doctorat : Monsieur Arnaud VIDECOQ et Mesdames Anne AIMABLE et Manuella CERBELAUD. Je vous témoigne toute ma reconnaissance pour d'une part m' avoir donné l'opportunité de réaliser un rêve d'enfance et d'autre part pour la qualité de votre encadrement reposant sur la rigueur, la confiance et le respect mutuel.*

*Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont sus témoigner envers ce travail et ainsi que pour leurs commentaires et critiques qui auront conféré davantage de relief à cette thèse : Madame Véronique SCHMITT et Messieurs Riccardo FERRANDO et Sylvain DEVILLE.*

*Je sais infiniment gré à Monsieur Fabrice ROSSIGNOL pour sa sympathie, son expertise et pour les discussions ayant permis d'envisager de nouvelles pistes de recherche pour cette thèse. Qu'il trouve dans ces mots l'expression indéniable de mon estime et de mon respect.*

*J'aimerais remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'obtention des différents résultats scientifiques ayant permis la rédaction de ce manuscrit :*

- Patrice DUPORT, Raphael SERRA, Eloïse HYVERNAUD, Yann LAUNAY et Pierre CARLES pour les observations MEB.*
- Claire CARRION pour les observations au microscope confocal.*
- Marina SOUSTRE, Solange DEGOT et Sandra BLANCHET pour les analyses granulométriques.*

- Valérie COUDERT pour les tests de l'AFM.
- Xavier MONTAGUTELLI (le responsable du cluster de calcul numérique) et Nicolas CALVE pour leur efficacité lors des dysfonctionnements informatiques.
- Le personnel de l'atelier céramique et l'atelier mécanique : Sylvestre, Bertrand, Nicolas, Sébastien.... et nos bibliothécaires Nicole MAINTOUX et Laurent ALIOTTI.

Je tiens à remercier aussi Paméla BATHIAS, Virginie REYTIER, Hélène MEMY, Béatrice DERORY et Virginie LAVAUZELLE pour leur sympathie et leur efficacité dans les démarches administratives.

J'adresse un remerciement particulier au personnel d'entretien des locaux pour nous avoir assuré un environnement propre nous aidant à travailler d'une manière efficiente.

Je remercie également les personnes qui m'ont offert l'opportunité d'enseigner durant ma thèse, les membres de l'équipe enseignante qui m'ont permis d'intervenir dans leurs disciplines et avec qui j'ai eu l'occasion de travailler à l'ENSIL-ENSCI et à l'IUT de Limoges : Romain LUCAS, qui était également mon tuteur pédagogique dans le cadre de cette mission d'enseignement, Elsa THUNE, Paule DENOIRJEAN et David BERNARD. J'en profite pour remercier Chérifa TLEMSANI et à nouveau Patrice DUPORT qui m'ont aidé à mener dans les meilleures conditions cette mission.

Je ne saurais effectuer une liste exhaustive de l'ensemble des personnes à qui je souhaite témoigner mon amitié. Je vais toutefois prendre le risque d'en nommer quelques-uns. Je remercie : Aiyin, Benjamin, Morgane, Delphine, Florian La Lumia, Tiago, Sofien, Hatim, Imane & Imane, Jérôme, Kawthar, Siham, Léna, Réda, Maxence, Mohammed, Nadia, Ayoub, Najet, Halima, Vincent, Norberto, Christina, Naïma, Maxime, Ameni, Rolando, Anas, Sébastien, Virginie et Simon. Merci pour tous les bons moments partagés ensemble ! Je vous souhaite une bonne continuation.

Tout le long de ma vie j'ai fait des rencontres merveilleuses. Celles-ci qui m'ont permis d'évoluer pour devenir ce que je suis aujourd'hui. Je n'ai pas souvent eu l'occasion de leur exprimer à quel point ils comptent tous à mes yeux et à quel point leur amitié et leur soutien sont importants pour moi. Je voudrais donc saisir l'occasion à travers ce manuscrit pour leur témoigner tout mon amour.

*Loin de moi l'idée de vouloir vous classer, mais malheureusement l'écriture se fait de façon linéaire. Sachez cependant que l'ordre n'a aucune importance et vous faites tous partie de ma famille sentimentale. J'ai voulu vous consacrer un paragraphe à chacun mais je me suis vite aperçue que bon nombre de qualificatifs élogieux se répétaient sans cesse. Merci donc à vous : Adrien (merci pour ton soutien permanent, et oui chef j'accepte d'être ta secrétaire ! D'ici, j'adresse un gros bisou à Adam Heux et Clém), Fabien (mon co-bureau, merci pour ta constante bonne humeur et pour ton soutien), Grégory (merci pour ta bonne humeur et surtout merci pour tous les mots français que j'ai appris grâce à toi lol « postillonner ?!!! »), Fadoua (notre aimable Tunisienne, merci pour ta sympathie et pour tes remarques constructives sur mon PPT), Nathalie ( la fierté de la Guadeloupe, merci pour tes sentiments envers moi (ça peut se comprendre mal, mais bon..) et merci pour toutes ces discussions qui prouvent à quel point tu es une femme sage (je ne vais pas rentrer dans les détails lol)), la fashionista Ahlam Jemali (lffffen dyal Asfi, chokran 3la kolchi, ila bghit ndétailler khassni ktab. Un bel avenir t'attend, j'en suis convaincue), Gabriel & Eva (vous êtes des personnes magnifiques, merci d'avoir été là, merci pour tout : le soutien, le covoiturage, les soirées, etc...), Alexandre (alors toi, tu es une personne unique et magnifique. Merci pour ces informations en mathématique que tu aimes partager avec nous), Lucie (Franchement, je ne sais pas exactement quoi te dire. J'ai juste envie de te dire à quel point j'ai apprécié ta rencontre. Tu es magnifique sur tous les plans. Une telle personne ne mérite que le meilleur, je te le souhaite alors du fond du cœur), Christian (merci pour ta sympathie et pour tes précieux conseils, tu es vraiment un conseiller très compétent. Je te dis à très bientôt pour t'apprendre à réaliser les crêpes marocaines. En plus, j'aimerais bien découvrir la cuisine savoyarde comme tu m'as promis sur la carte lors de mon pot de thèse), Nilesh (tu es une personne pure et sincère, et je dois avouer que j'aime bien ta personnalité), Innocent (tu sais, j'ai encore des doutes là-dessus mais bon jusqu'à présent je n'ai pas vu quelque chose qui prouve le contraire ! merci pour les moments de rigolade), François (tu as été une rencontre formidable, une chose est sûre on ne s'ennuie jamais avec toi. Grâce à toi j'ai découvert les "Escape Games". Merci pour les bons moments. J'espère pouvoir te rendre visite un jour, avec toute l'équipe, à Clermont-Ferrand), Fabrice (merci pour ton soutien aux moments de la rédaction et de la préparation de mon PPT, beaucoup de personnes ont apprécié la numérotation. Merci aussi pour toutes les autres choses), Sabrina (merci pour ta gentillesse, ton sourire, ton humanité... Tu es une personne tellement attachante, ta sensibilité et ta franchise font que si l'on ne t'apprécie pas, c'est qu'on a quelque chose à se reprocher. Merci d'être venue à la soutenance et merci pour le choix de la tenue ☺), Elise & Mélanie (c'est un plaisir de vous côtoyer. Pouvoir vous rejoindre le soir, que ce soit dans la salle de danse ou dehors, était pour moi un bol d'air frais. Merci à vous pour tous ces moments !), Bernadette & Alain (les*



premiers correcteurs de ce manuscrit, merci d'abord pour la soirée que nous avons passé ensemble et puis pour votre aide), Mouhamadou (Momo), Brahim (M. CHETIMA), Modou, Coly et Demba (merci pour ces discussions sympathiques, pour tous les rires et les bons moments que nous avons eus mais également pour ces délicieux moments), Aldryne (le meilleur des voisins, merci pour tout y inclut le disque dur ☺), Wareen & Roy (Sans vous je ne pouvais pas finir la rédaction de ce manuscrit. Je vous en suis très reconnaissante et j'espère qu'un jour je pourrais vous récompenser comme il se doit), Francis (Merci pour ce que tu fais pour nous (ma sœur, mes parents et moi-même). Tu as le plus grand cœur qui soit. Reste comme tu es!), Abdel (Merci pour ton thé tellement irrésistible), Maria, Fati, Meriem et Fouzia (merci pour vos douaas, pour les très bons souvenirs et pour votre soutien sans faille). Mille mercis! Même si nos chemins prennent des directions différentes, on ne sera jamais bien loin les uns des autres.

A présent, je dédie un spécial remerciement à une personne spéciale : Moustapha COULIBALY (DS ☺). Je te remercie sincèrement d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir motivée, réconfortée, d'avoir été l'épaule sur laquelle je pouvais m'appuyer sur tous les plans. Je sais que tu n'aimes pas trop qu'on te remercie donc je m'arrête là. Qu'Allah t'aide et te guide vers le bon chemin.

Mes derniers mots iront vers les personnes les plus importantes à mes yeux, ma famille. Beaucoup s'accordent à dire qu'on ne la choisit pas mais moi je vous aurais choisi parmi des milliards. Du plus loin que je me souviens, mes souvenirs à vos côtés ont toujours été heureux, plein de rires. Mais pas seulement, plein de tendresse et d'émotions également. Bien sûr la famille est large mais certains sont plus proches, je souhaite donc citer : mon père Mohammed LEBDIOUA, ma mère Hayat HAROUAK (vous avez su me transmettre toutes les valeurs qui constituent ma personnalité que je brande fièrement à chaque instant de ma vie : dignité, combativité, humilité, respect et j'en passe. Vous avez constamment fait en sorte que je sois dans les meilleures conditions possible pour réussir. Alors je voulais vous dire merci du plus profond de mon cœur, pour tout, pour vous. Merci pour la confiance que vous avez su garder en ma capacité d'aller loin dans mes études et un grand merci pour vos douaas sans cesse. Vous rendre fiers a été l'une de mes principales motivations ; j'espère que c'est chose faite, et je vous promets que ce n'est pas fini. Je prie Allah pour qu'il me donne la force et les moyens de faire de vous les parents les plus heureux. Et malgré tous ces remerciements, je sais que je ne vous remercierai jamais assez pour ce que vous m'avez apportée. J'ai également une petite pensée pour les élèves de ma mère au moment d'écrire ces remerciements. Si j'en suis là c'est sûrement aussi grâce à vos douaas), ma grand-mère Mbarka (lah ytaawel f 3omrek w ykhallik lina, lah yraz9ek sa7a), mes sœurs Amal, Salma et Jomana (la journaliste de la famille) et mes

*frères El Mehdi, Nizar et Walim (c'est grâce à vous que je me dis que rien n'est impossible car je sais que je ne serai jamais seule. Je ne vous le montre pas souvent, mais vous êtes l'une des plus belles choses que j'ai. Je vous remercie infiniment pour tout, vous êtes les meilleurs), ma Tante Souad HAROUAK (la psychologue de la famille, tu as toujours été là, tu l'es encore et je sais que tu le seras jusqu'à la fin) et son mari Driss ZOULOULO, ma belle sœur Rabab (merci d'aimer mon frère et merci de nous avoir donné les deux princes Adam et Kossay LEBDIOUA). Quant à vous, Adam et Kossay, j'aimerais vous dire que vous avez illuminé nos vies et que vous êtes l'amour de toute la famille. Je vous souhaite longue et heureuse existence, puisse Allah vous aider à réussir dans la vie.*

*Je tiens à remercier également mes tantes : Hasna, Hafida, Bahija, Fouzia, Aïcha, Saïda, Latifa, Karima; mes oncles : Abdrahim, Hassan, Abdeljalil, 3zizi Abdslam, Abdelilah & Abdelilah et Anas ainsi que l'ensemble de mes cousins et cousines : Maroua, Nouamane, Walid sharkistani, Douaa, Khadija, Nadia, Abdelghani, Youssef, Soukaina, Chahrazad... Vous, aussi, avez contribué, chacun à sa manière, à la réalisation de ce travail.*

*Et pour finir, j'ai une grosse pensée pour ma Sœur Wafaa ma grand-mère Amina, mes deux grands-pères Abbes et Abderazak et ma tante Naïma. Vous me manquez et vous resterez à jamais dans mon esprit. Que vos âmes reposent en paix. Je vous aime.*

# Table des matières

---

<b>Table des figures</b>	<b>4</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>8</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre 1 : Voies de synthèse et auto-assemblage des particules à patch : état de l'art</b>	<b>14</b>
1.1 Les différentes voies de synthèse des particules à patch	15
1.1.1 Immobilisation sur un substrat	15
1.1.2 Immobilisation à une interface	15
1.1.2.1 Utilisation de masques	16
1.1.2.2 Les émulsions de Pickering	17
1.2 Les techniques de simulation	19
1.2.1 La méthode Monte-Carlo	19
1.2.2 La dynamique Brownienne	20
1.3 Descriptions des interactions entre particules anisotropes	22
1.3.1 Interactions entre particules anisotropes dans la littérature	22
1.3.2 Le modèle DLVO	24
1.3.2.1 Le potentiel de van der Waals	25
1.3.2.2 Le potentiel électrostatique	25
1.3.2.3 Les interactions à courtes portées entre particules	26
1.4 Etude de l'agrégation	27
1.4.1 Etude expérimentale de l'agrégation des particules à patch	27
1.4.2 Etude numérique de l'agrégation des particules à patch	27
1.4.2.1 La fonction de distribution radiale	28
1.4.2.2 La cinétique de l'agrégation	28
1.4.2.3 La coordinence	29
1.4.2.4 La forme des agrégats	29
1.4.2.5 L'orientation des particules	30
1.5 Conclusion	30
<b>Chapitre 2 : Synthèse de particules de silice amphotères par la voie des émulsions de Pickering</b>	<b>31</b>
2.1 Introduction	32
2.2 Synthèse de silice colloïdale et de silice fluorescente par voie sol-gel	33
2.2.1 Etude bibliographique	33
2.2.1.1 Généralités	33
2.2.1.2 Le procédé sol-gel	33
2.2.1.3 Synthèse de silice par le procédé sol-gel	34
2.2.2 Protocole expérimental pour la synthèse de silice	37
2.2.3 Protocole expérimental pour la synthèse de silice fluorescente	38
2.2.4 Caractérisations des particules de silice et des particules de silice fluorescentes synthétisées	40
2.3 Etude des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de silice	43
2.3.1 Etude des interactions des tensioactifs avec la silice	44

---

2.3.1.1	Influence des tensioactifs sur l'évolution du potentiel zêta de la silice . . . . .	44
2.3.1.2	Influence des tensioactifs sur la stabilité des suspensions de silice . . . . .	46
2.3.2	Etude de la stabilité des émulsions de Pickering préparées à partir de particules de silice modifiées par les différents tensioactifs . . . . .	47
2.3.3	Etude des gouttelettes de silice/cire . . . . .	49
2.3.4	Conclusions . . . . .	55
2.4	Etude de la fonctionnalisation partielle par l'APTES des particules de silice	56
2.4.1	Etat de l'art sur le greffage de l'APTES sur la silice . . . . .	56
2.4.2	Greffage de l'APTES sur la silice dans l'éthanol . . . . .	57
2.4.3	Greffage de l'APTES sur la silice en milieu aqueux . . . . .	60
2.5	Etude de la dissolution de la cire et récupération des particules à patch . .	62
2.6	Conclusion . . . . .	66
<b>Chapitre 3 : Caractérisations expérimentales et numériques des particules de silice amphotères synthétisées . . . . .</b>		<b>68</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Etude de l'agrégation des particules de silice amphotères : caractérisations expérimentales . . . . .	69
3.2.1	Evolution du potentiel zêta de la silice amphotère . . . . .	69
3.2.2	Identification et choix des conditions d'étude d'agrégation . . . . .	71
3.2.3	Etude du comportement en suspension des particules de silice amphotères . . . . .	71
3.3	Etude de l'agrégation des particules de silice amphotères : simulation numérique . . . . .	78
3.3.1	Méthode de simulation et potentiel d'interaction . . . . .	78
3.3.2	Simulation de l'hétéroagrégation des particules homogènes en utilisant le modèle des particules discrétisées . . . . .	79
3.3.3	Simulation de l'agrégation des particules de silice amphotères pour différentes tailles de patch . . . . .	82
3.3.3.1	Analyse des résultats de dynamique Brownienne pour les particules de silice amphotères . . . . .	83
3.3.3.1.1	Visualisation des résultats . . . . .	83
3.3.3.1.2	Analyse quantitative de l'agrégation des particules de silice amphotères . . . . .	86
3.4	Conclusion . . . . .	91
<b>Conclusion générale . . . . .</b>		<b>92</b>

## Table des figures

1	Janus : Dieu des portes (Figure extraite de la référence [1]) . . . . .	11
2	Différentes géométries de particules Janus (Figure extraite de la référence [1])	12
1.1	Synthèse de particules à patch par la voie des émulsions de Pickering (Figure extraite de la référence [2]). . . . .	17
1.2	Schéma de la variation de l'angle de contact en fonction de la concentration de tensioactif. . . . .	18
1.3	Représentation de deux particules anisotropes dans les simulations numériques. L'hémisphère rouge représente le patch et l'hémisphère blanc représente le côté vierge de la particule. $u_i$ et $u_j$ sont les vecteurs d'orientation des patches des particules i et j respectivement et $r_{ij}$ le vecteur joignant leurs centres. . . . .	23
1.4	Illustration de la modification du potentiel DLVO aux faibles distances de séparation, utilisée dans les simulations (Figure extraite de la référence [3]).	26
2.1	Etapes de synthèse des particules à patch par la voie des émulsions de Pickering. . . . .	32
2.2	Processus de synthèse de silice fluorescente. . . . .	38
2.3	Réaction greffage de la fluorescéine sur l'APTES. . . . .	39
2.4	Poudres de silice (a) et de silice fluorescente (b) synthétisées. . . . .	41
2.5	Distribution en taille de la silice synthétisée par voie sol-gel. . . . .	41
2.6	Image MEB des particules de silice synthétisées : la silice (a) et la silice fluorescente (b). . . . .	42
2.7	Variation du potentiel zêta de la silice et de la silice fluorescente synthétisées en fonction du pH. . . . .	42
2.8	Formules chimiques des tensioactifs utilisés : (a) CTAB, (b) DDAB et (c) Brij 58. . . . .	44
2.9	Evolution du potentiel de la silice en fonction du ratio $R = m_t/m_{SiO_2}$ pour les différents tensioactifs choisis : CTAB, DDAB, Brij 58 et Zephyrym PD7000 (Figure extraite de la référence [4]). . . . .	45
2.10	Tests de sédimentation des suspensions de silice à différentes valeurs du potentiel zêta (-60 mV, -43 mV, -23 mV et -12 mV) avec, respectivement de gauche à droite, CTAB, DDAB, Brij 58 et Zephyrym PD7000 pour -60 mV et -43 mV, et uniquement pour CTAB (à gauche) et DDAB (à droite) pour -23 mV et -12 mV (Figure extraite de la référence [4]). . . . .	46
2.11	Etalement d'une gouttelette de (a) CTAB, (b) DDAB, (c) Brij 58 et (d) Zephyrym PD 7000 sur une pastille de cire (Figure extraite de la référence [4]).	48
2.12	Images MEB des billes de cire rincées à l'eau, pour différentes concentrations de DDAB et de CTAB, correspondant à différents potentiels zêta des particules de silice (Figure extraite de la référence [4]). . . . .	51
2.13	Schéma du calcul des angles de contact $\theta$ sur les images MEB entre les particules de silice et les billes de cire. D représente le diamètre des particules de silice, d représente le diamètre de l'empreinte laissée dans la cire. . . . .	52
2.14	Images MEB des billes de cire rincées à l'éthanol (sauf pour CTAB à -12mV), pour différentes concentrations de DDAB et de CTAB, correspondant à différents potentiels zêta des particules de silice (Figure extraite de la référence [4]). . . . .	53

2.15	Evolution du potentiel de la silice et de la silice fluorescente en fonction du ratio $R = m_t/m_{SiO_2}$ pour le DDAB. . . . .	54
2.16	Images MEB des billes de cire rincées à l'éthanol pour différentes concentrations de DDAB pour la silice et la silice-FITC. Le pourcentage de la surface disponible pour la fonctionnalisation, c'est à dire la taille du patch, est indiqué également. . . . .	55
2.17	Variation du potentiel zêta de la silice, de la silice complètement modifiée par l'APTES dans l'éthanol absolu, et de la silice complètement modifiée par l'APTES en présence du DDAB dans l'éthanol absolu, en fonction du pH. . . . .	58
2.18	Observation d'émulsions stabilisées par des particules de silice fluorescentes, laissées dans l'eau (haut), et après une heure dans l'éthanol absolu (bas). . . . .	59
2.19	Variation du potentiel zêta de la silice en fonction du pH, pour un greffage d'APTES en milieu aqueux. . . . .	61
2.20	Images MEB des billes de cire après fonctionnalisation pas l'APTES dans l'eau, pour 3h (a) et 20 min (b). . . . .	61
2.21	Image MEB de la poudre récupérée après dissolution de la cire par le cyclohexane. . . . .	63
2.22	Schéma du protocole adopté pour la dissolution de la cire et la récupération des particules de silice amphotères. . . . .	64
2.23	Images MEB d'une émulsion stabilisée par des particules de silice amphotères récupérées après l'étape de décantation. . . . .	65
2.24	Images MEB du film obtenu lors de la préparation d'une émulsion de Pickering par des particules de silice naturelles et des particules de silice préalablement modifiées par le DDAB ou le DDAB et l'APTES, puis lavées selon le protocole développé. . . . .	66
2.25	Récapitulatif du processus utilisé dans cette étude pour synthétiser des particules de silice amphotères par la voie des émulsions de Pickering. . . . .	67
3.1	Evolution du potentiel zêta des particules de silice amphotères ( $S = 95\%$ , $S = 88\%$ et $S = 72\%$ ), des particules de silice brute ( $S = 0\%$ ) et des particules de silice complètement modifiées par l'APTES ( $S = 100\%$ ). . . . .	70
3.2	Photo des tubes de sédimentation des suspensions préparées à partir de la silice amphotère avec $S = 72\%$ à différents pH. . . . .	72
3.3	Evolution du potentiel de surface calculé de la partie modifiée des particules de silice amphotères ( $S = 95\%$ , $S = 88\%$ et $S = 72\%$ ), des particules de silice non modifiées ( $S = 0\%$ ) et des particules de silice complètement modifiées par l'APTES ( $S = 100\%$ ). . . . .	74
3.4	Photos des tests de sédimentation et des observations au microscope confocal correspondantes pour les différents pH en fonction du taux de modification ( $S$ ). La barre d'échelle correspond à $20 \mu\text{m}$ . . . . .	76
3.5	Illustration des particules framboises utilisées pour décrire les particules anisotropes. . . . .	78
3.6	Captures d'écran des simulations à $t = 10\text{s}$ avec $\phi = 3\%$ pour les simulations de dynamique Brownienne "classiques" (Référence) et pour les simulations de dynamique Brownienne des "particules framboises" (Figure extraite de la référence [5]). . . . .	80



3.7	Evolution du nombre d'agrégats constitués d'au moins deux particules en fonction du temps, pour les simulations de dynamique Brownienne classiques (Ref) et pour les simulations de dynamique Brownienne des "particules framboises" (Fr) à différentes fractions volumiques des particules $\phi = 3, 5, 10$ ou $15\%$ (Figure extraite de la référence [5]). . . . .	81
3.8	Images des modèles utilisés dans la dynamique Brownienne. . . . .	82
3.9	Captures d'écran des simulations de dynamique Brownienne à $t = 10s$ pour les différents pH en fonction du taux de modification (S). . . . .	83
3.10	Captures d'écran d'agrégats isolés pour $pH_a$ et $pH_n$ et de particules dispersées pour $pH_b$ , extraites des simulations de la figure 3.9. . . . .	84
3.11	Fonctions de distribution radiale à $t = 10s$ pour les trois taux de modification à $pH_a$ (a) et à $pH_n$ (b). . . . .	86
3.12	Caractérisation de l'agrégation pour les simulations de dynamique Brownienne réalisées pour différents taux de modification de surface ( $S = 95\%$ , $S = 88\%$ et $S = 70\%$ ) et pour les particules interagissant uniquement par des interactions de van der Waals ( $S = 100\%$ à $pH_n$ ) : nombre d'agrégats pour $pH_a$ (a) et $pH_n$ (b) ; évolution de la coordinence pour $pH_a$ (c) et $pH_n$ (d) ; évolution de l'asphéricité ( $A_s$ ) pour $pH_a$ (e) et $pH_n$ (f) et évolution de $P_2$ pour $pH_a$ (g) et $pH_n$ (h). . . . .	87
3.13	Captures d'écran des simulations à $t = 20s$ : (a) $S = 70\%$ à $pH_a$ , (b) $S = 70\%$ à $pH_n$ et (c) $S = 100\%$ à $pH_n$ (les particules interagissent uniquement par des interactions de van der Waals). (d) Evolution de l'asphéricité en fonction du temps pour ces simulations : $pH_a$ ( $S = 70\%$ à $pH_a$ ), $pH_n$ ( $S = 70\%$ à $pH_n$ ) et vdW( $S = 100\%$ à $pH_n$ ). . . . .	89
3.14	Captures d'écran des simulations d'un agrégat isolé : (a) $S = 70\%$ à $pH_a$ , (b) $S = 70\%$ à $pH_n$ et (c) $S = 100\%$ à $pH_n$ (les particules interagissent uniquement par des interactions de van der Waals). . . . .	90
3.15	Evolution de l'asphéricité en fonction du temps pour les simulations d'un agrégat isolé : $pH_a$ ( $S = 70\%$ à $pH_a$ ), $pH_n$ ( $S = 70\%$ à $pH_n$ ) et vdW( $S = 100\%$ à $pH_n$ ). . . . .	91

# Liste des tableaux

2.1	Paramètres caractéristiques de la cinétique de polymérisation dans le cas des alcoxydes [6]. . . . .	36
2.2	Conditions expérimentales de synthèse des particules de silice par la voie Stöber. . . . .	37
2.3	Caractéristiques des réactifs utilisés dans la synthèse des curs de silice. . .	39
2.4	Comparaison de la stabilité des émulsions obtenues pour les tensioactifs sélectionnés. “Stable” indique que l’émulsion est stable et “Non” indique que l’émulsion n’est pas stable. Ø signifie qu’aucun test n’a été réalisé. . .	48
2.5	Angle de contact mesuré entre une gouttelette de CTAB, DDAB, Brij 58 et Zephrym PD 7000 et une pastille de cire. LA : angle de contact gauche, RA : angle de contact droit. . . . .	49
2.6	Caractéristiques et quantités des réactifs utilisés dans la fonctionnalisation de la silice dans l’éthanol absolu. . . . .	58
3.1	Tableau récapitulatif des différents pH et potentiels zêta ( $\zeta$ ) utilisés dans cette étude en fonction de la taille de la partie modifiée des particules de silice. . . . .	71
3.2	Tableau récapitulatif des différents pH et potentiels zêta ( $\zeta$ ) utilisés dans la suite de l’étude en fonction de la taille de la partie modifiée des particules de silice. . . . .	75

# Introduction générale

Les céramiques sont des matériaux caractérisés par une faible ductilité, une grande dureté et une température de fusion élevée. Leur fabrication ne peut donc faire appel aux procédés conventionnels utilisés pour les métaux ou les polymères. La consolidation des céramiques est obtenue par un traitement thermique qui suit l'étape de mise en forme. Ainsi, dans l'industrie céramique un schéma de fabrication particulier est adopté selon l'ordre suivant :

Poudre céramique  $\rightarrow$  mise en forme  $\rightarrow$  traitement thermique  $\rightarrow$  produit fini

Les matières premières sous forme de poudre sont préparées afin d'adapter leurs propriétés au procédé de mise en forme choisi. Dans les procédés en voie liquide, les poudres céramiques sont dispersées dans un solvant pour former une suspension colloïdale. Au sein de la suspension, les particules interagissent entre elles via différentes forces attractives et répulsives, qui influent sur la dispersion ou au contraire l'agrégation de celles-ci. Via le contrôle des interactions colloïdales, l'auto-assemblage des particules céramiques mène à différentes structurations, dont la forme influe à la fois sur les performances et les propriétés du matériau final (taux de densification, caractéristiques mécaniques, thermiques, électriques, ou optiques). L'assemblage de particules simples et isotropes conduit à un nombre limité de structures. Ainsi, le recours à des particules plus complexes est davantage susceptible de conduire à des architectures inédites et donc de conférer aux produits finis des propriétés inhabituelles.

En 1991, à l'occasion de la réception de son prix Nobel, Pierre-Gilles de Gennes a évoqué pour la première fois, l'existence de "grains Janus" sur la base de résultats obtenus par ses collègues Casagrande et Veyssié [7]. Dans son discours, il décrit des particules sphériques dont la surface des deux hémisphères porte des fonctions chimiques différentes, l'un des hémisphères étant hydrophile et l'autre hydrophobe. Le terme original "Janus" fut proposé en référence au dieu Romain, qui était le Dieu des portes. Il est généralement représenté avec une tête ayant deux visages regardant dans des directions opposées, comme illustré sur la figure 1, symbolisant ainsi deux notions, telles que le passé et le futur, la vie et la mort, ou la paix et la guerre.



FIGURE 1 – Janus : Dieu des portes (Figure extraite de la référence [1])

A l'échelle particulière, le terme Janus peut s'étendre à toute une catégorie d'objets ayant un caractère dissymétrique issu de l'association de deux matériaux différents, comme présenté dans la figure 2.

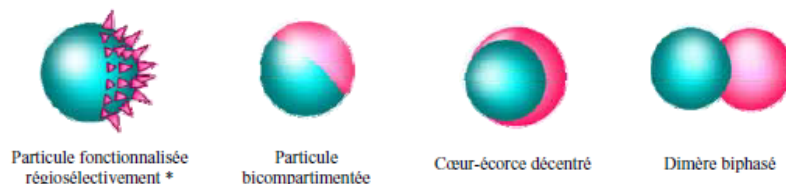


FIGURE 2 – Différentes géométries de particules Janus (Figure extraite de la référence [1])

La réalisation de telles particules suscite actuellement un très grand intérêt auprès de la communauté scientifique, motivé par des applications potentielles à la fois technologiques ou fondamentales, dans des domaines aussi variés que la chimie, la physique ou la biologie. Par exemple, dans la technologie des peintures, ces particules pourraient remplacer les tensioactifs en jouant le rôle de stabilisants. Une autre application est visée dans le domaine des vitrages intelligents ou des dispositifs d'affichage, en jouant sur l'orientation de particules dipolaires soumises à un champ électrique [8]. Par ailleurs, elles trouveraient un grand intérêt dans des applications où des particules ayant plusieurs fonctionnalités de surface sont attendues, telles que la catalyse hétérogène, les composants électroniques miniaturisés [9], et dans le domaine biologique avec le transport ciblé de médicaments [10], ou encore pour la compréhension de la nucléation et de la croissance des protéines amyloïdogènes [11] et la formation des enveloppes virales. Dans le domaine des matériaux céramiques, le développement de particules anisotropes permettrait d'envisager la mise en oeuvre de nouvelles briques élémentaires, capables de s'assembler de manière intelligente, dans l'objectif de développer des procédés de mise en forme innovants. Dans cette optique, les particules Janus ouvrent un large champ de perspectives et d'innovations.

L'objectif de cette étude est de développer de nouvelles particules céramiques complexes et d'étudier leurs interactions en suspension, en couplant les approches expérimentale et numérique. L'intérêt est à la fois de développer des méthodes de synthèse reproductibles, de mieux appréhender les interactions existant entre ces nouvelles particules en suspension et les arrangements formés suivant les conditions expérimentales, tout en développant des outils de modélisation adaptés, qui vont différer de ceux développés au cours des précédents travaux menés sur des particules isotropes. Le choix s'est porté sur des particules de silice sphériques, pouvant être facilement modélisées, et modifiées régiosélectivement pour former des particules amphotères, c'est à

dire portant des charges de surface opposées (+/-). On parlera dans la suite de “particules à patch” où le patch désigne la partie modifiée de la surface. La taille du patch est une propriété caractéristique de ces particules et peut atteindre 50% de la surface de la particule ; dans ce cas seulement, on parlera de particules Janus.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la synthèse et la caractérisation expérimentale et numérique de l’agrégation des particules à patch. Il présente également les fondements théoriques de la description des potentiels d’interaction qui sont couramment utilisés dans le domaine des colloïdes, étendus aux particules anisotropes.

Le chapitre 2 présente le protocole expérimental adopté pour la synthèse des particules de silice amphotères. C’est la voie des émulsions de Pickering qui a été retenue, suivie d’une modification par voie chimique à l’aide d’un organosilane.

Le chapitre 3 est consacré à la caractérisation des assemblages des particules de silice amphotères. Il donne dans un premier temps les paramètres utilisés dans les simulations, suivi des résultats de la caractérisation numérique et expérimentale des particules de silice amphotères.

# Chapitre 1 :

## Voies de synthèse et auto-assemblage des particules à patch : état de l'art



## 1.1 Les différentes voies de synthèse des particules à patch

L'objectif de cette première partie du manuscrit est de présenter les principales techniques de fabrication des particules à patch ayant une forme sphérique. La plupart d'entre elles se basent sur la modification sélective de surface de particules initialement isotropes et sphériques. Le protocole de synthèse peut se décomposer en deux étapes : dans un premier temps, un côté des particules est protégé, puis l'ensemble est mis à réagir avec un réactif approprié selon les propriétés qu'on souhaite apporter à la particule. Ainsi, le côté protégé reste intact et garde ses propriétés d'origine et seul le côté exposé subit la modification.

Les paragraphes suivants portent sur des exemples de synthèse de particules à patch issus de la littérature. Ils sont divisés en deux parties selon la technique utilisée pour protéger partiellement les particules.

### 1.1.1 Immobilisation sur un substrat

L'immobilisation des particules sur un substrat a été utilisée à de nombreuses reprises afin de fonctionnaliser sélectivement des particules sphériques. En effet, la surface des particules qui est au contact avec le substrat est protégée des modifications ultérieures. Cette technique présente l'avantage d'autoriser des voies très variées pour la modification de la surface exposée. Par exemple, l'impression par microcontact [12, 13, 14, 15, 16], la photopolymérisation UV [17], la gravure par ions réactifs [18], la croissance par électrochimie de nanofils d'oxydes métalliques [19], ou simplement le dépôt d'une vapeur métallique [8]. Selon la méthode de modification adoptée, l'immobilisation des particules sur le substrat doit être réalisée de différentes manières : via des forces relativement faibles, de type van der Waals ou électrostatiques, qui peuvent être suffisantes dans le cas des dépôts en phase vapeur, ou via des liaisons plus fortes de type liaisons covalentes [20], ou en emprisonnant les particules dans des films minces [12, 17].

D'autres avantages de ces techniques peuvent être notés : elles sont simples à mettre en œuvre, reproductibles et permettent de contrôler avec précision l'étape de modification. Cependant, leur principale limite est qu'elles ne permettent pas de moduler la taille du patch.

### 1.1.2 Immobilisation à une interface

Dans l'objectif de fabriquer des particules avec une taille de patch ajustable, d'autres techniques peuvent être envisagées. Au lieu d'utiliser un substrat pour immobiliser les

particules initialement isotropes, on peut les placer à l'interface entre deux milieux : liquide/gaz, comme dans la technique de Langmuir-Blodgett [21, 22] ou solide/gaz et solide/liquide, comme dans le cas d'utilisation des masques ou des émulsions de Pickering [23]. Dans ces différents cas, il est possible de modifier la taille du patch en jouant sur l'immersion des particules dans l'un des deux milieux. Néanmoins, les interfaces liquide/gaz ne sont pas très exploitées, car il est difficile d'éviter la rotation des particules lors de l'étape de la modification. Par conséquent, nous nous contentons d'exposer plus en détail le cas des interfaces solide/gaz, communément appelées "masques".

### 1.1.2.1 Utilisation de masques

Cette méthode consiste à protéger, temporairement, une partie de la particule par un solide résorbable, désigné par le terme "masque". Ce dernier est dissous une fois l'étape de modification réalisée. Les techniques de modification pouvant être utilisées ici sont limitées car il faut éviter toutes celles pouvant altérer le masque.

Le premier travail utilisant cette technique est réalisé par Casagrande et Veyssié [7] en 1988. Il décrit la synthèse de particules de silice amphiphiles d'un diamètre compris entre 40  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  à partir de particules initialement hydrophiles. Celles-ci ont été partiellement masquées par un vernis cellulosique, permettant la fonctionnalisation sélective de la surface libre avec de l'octadécyltrichlorosilane. Après résorption du masque, la partie protégée ayant conservé sa nature hydrophile, des particules amphiphiles ont été récupérées. La caractérisation du caractère amphiphile des billes de silice a été réalisée par observation de la condensation de la vapeur d'eau sur les particules par microscopie optique. En effet, sur le côté rendu hydrophobe, la vapeur d'eau forme des gouttelettes alors que sur le côté hydrophile, elle forme un film continu, preuve de propriétés de mouillage très différentes des deux faces.

Bien que la méthode développée par Casagrande et Veyssié soit très efficace et permette d'ajuster la taille du patch, elle s'avère inappropriée pour le cas des nanoparticules, du fait qu'il est difficile de réaliser des couches de vernis, de gels [24, 25] ou de films photosensibles [26] d'une épaisseur inférieure au micromètre. De plus, de très faibles quantités de particules sont généralement produites, car une seule interface est utilisée. Ainsi, le recours à des systèmes offrant la possibilité de modifier des particules de tailles plus petites, mais aussi de pouvoir les immobiliser en multipliant les interfaces est important. Ceci est possible grâce à ce qu'on appelle " les émulsions de Pickering ".

### 1.1.2.2 Les émulsions de Pickering

Une émulsion de Pickering est une émulsion stabilisée par des particules colloïdales. Elle est obtenue par l'agitation mécanique d'un mélange constitué d'une phase huileuse, d'une phase aqueuse et de particules solides. Au cours de l'émulsification, les particules solides se disposent, d'une manière irréversible, à l'interface entre la phase huileuse (sous forme de gouttelettes) et la phase aqueuse, dans le cas d'une émulsion directe. L'adsorption des particules à l'interface huile-eau conduit à la formation d'une barrière autour des gouttelettes empêchant leur coalescence. Les fondements théoriques pour la formation des émulsions de Pickering ont été décrits par Pieranski [27], qui a pu montrer que la formation des émulsions de Pickering dépend fortement de la taille des particules : plus la taille des particules est grande, plus la stabilité de l'émulsion est favorisée. Malgré tout, Perro *et al.* [28] ont réussi expérimentalement à stabiliser des émulsions de Pickering avec des particules de 100 nm de diamètre.

Les émulsions de Pickering ont été utilisées pour la première fois pour synthétiser des particules anisotropes par Granick *et al.* [2] qui ont eu l'idée d'exploiter la disposition des particules à l'interface huile-eau pour les fonctionnaliser partiellement. Le protocole expérimental de Granick *et al.* est schématisé dans la figure 1.1.

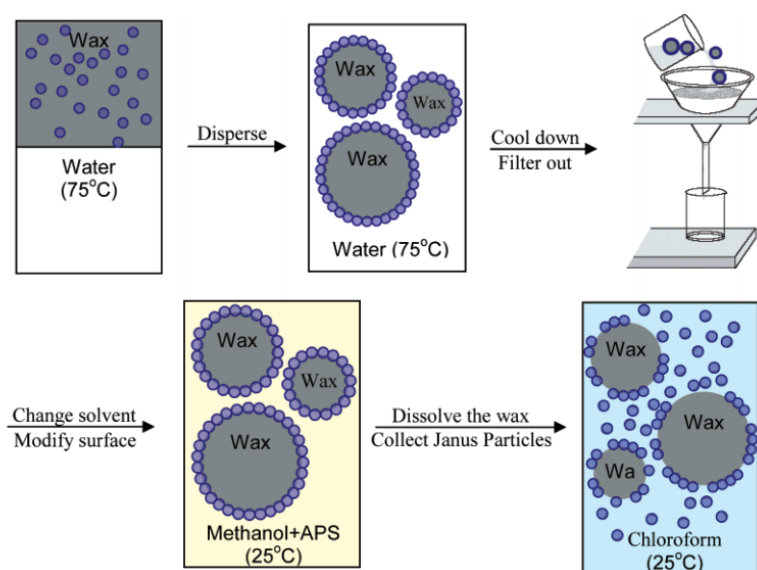


FIGURE 1.1 – Synthèse de particules à patch par la voie des émulsions de Pickering (Figure extraite de la référence [2]).

Afin d'immobiliser les particules à l'interface, les auteurs ont choisi d'utiliser la paraffine, solide à température ambiante, comme phase huileuse. Dans leur étude, l'émulsification du mélange composé de cire, d'eau et des particules de silice microniques en tant que particules stabilisantes, est réalisée à 75°C pour assurer la fusion de la cire

et donc la formation de gouttelettes. Ensuite, le mélange est refroidi, les gouttelettes de cire se solidifient et les particules de silice restent piégées à l'interface. Les particules de silice non adsorbées, le cas échéant, peuvent être facilement éliminées par filtration de l'émulsion. La surface exposée est ensuite fonctionnalisée à l'aide d'un aminosilane. Enfin, les particules de silice sont libérées par dissolution de la cire dans le chloroforme.

Dans une seconde étude, le même groupe a montré qu'il était possible de modifier la profondeur d'immersion des particules de silice dans la cire, et par conséquent d'ajuster la taille du patch [29]. Pour cela, il a fallu modifier le caractère hydrophile de la silice en ajoutant différentes quantités de tensioactif de charge opposée. Le bromure de didodécyltriméthylammonium (DDAB) a été utilisé, permettant de modifier l'angle de contact formé entre les particules de silice et la surface des gouttelettes de cire de  $37^\circ$  à  $75^\circ$ . L'évolution de l'angle de contact en fonction de la concentration de tensioactif est illustrée sur la figure 1.2.

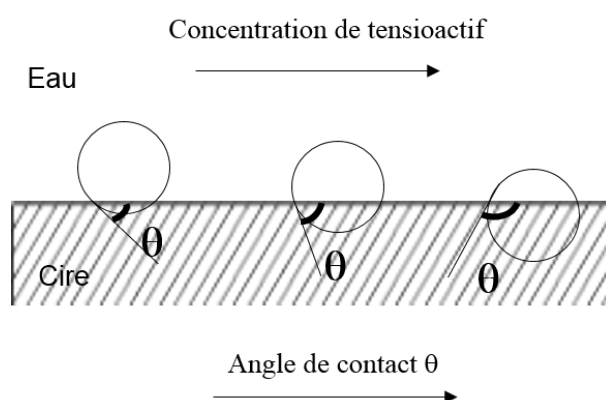


FIGURE 1.2 – Schéma de la variation de l'angle de contact en fonction de la concentration de tensioactif.

Lorsque la concentration du tensioactif utilisé augmente, la pénétration des particules dans la cire augmente aussi. En effet, le tensioactif s'adsorbe sur les particules les rendant hydrophobes et, par conséquent, elles pénètrent plus profondément dans la cire.

Des précédents travaux ont été menés à l'IRCER pour fabriquer des particules de silice de 300 nm de diamètre amphiphiles, c'est à dire présentant une surface hydrophile et une surface hydrophobe [30] par la méthode des émulsions de Pickering. La modification de surface s'est déroulée en plusieurs étapes, à l'aide d'un silane fluoré. La stabilisation des gouttelettes de cire par la silice a nécessité l'ajout d'un tensioactif cationique, le CTAB. Il a été montré que le diamètre des gouttelettes formées diminuait avec la concentration de CTAB. Il a aussi pu être montré que la taille des gouttelettes de cire suivait un

processus de coalescence limitée, et donc que l'augmentation du ratio silice/cire entraînait la diminution de la taille des gouttelettes dans l'émulsion. Cependant, dans cette étude, il n'a pas été possible de moduler la taille du patch en jouant sur la pénétration des particules de silice dans la cire.

Le principal inconvénient de l'utilisation des émulsions de Pickering est dû aux nombreuses étapes de modification et de lavage pouvant entraîner le détachement des particules de la surface des gouttelettes de cire. Pour résoudre ce problème, Granick et *al.* [31] ont proposé de réaliser la modification par un dépôt chimique en phase vapeur, plutôt que par des réactions en solution. Effectivement, la modification en phase vapeur a permis d'obtenir un rendement supérieur à celui obtenu par fonctionnalisation en phase liquide mais elle est très lourde à appliquer et nécessite l'utilisation d'équipements sophistiqués. L'étude menée dans cette thèse va s'appuyer sur les études de Granick et *al.* [29] et Zenerino et *al.* [30] pour développer et améliorer le protocole de synthèse de particules à patch via les émulsions de Pickering.

## 1.2 Les techniques de simulation

Cette thèse propose d'étudier le comportement au sein d'une suspension aqueuse de particules à patch, pour comprendre au mieux les interactions existant entre elles, en couplant les approches expérimentale et numérique. Deux principales méthodes de simulation numériques peuvent être utilisées : la méthode de Monte-Carlo et la méthode de dynamique Brownienne. La première étape de ces deux techniques est commune : au début de la simulation, les particules sont disposées aléatoirement dans une boîte appelée "boîte de simulation", dupliquée à l'infini dans toutes les directions de l'espace autour d'elle, pour s'affranchir des effets de bord. Mais, le suivi de l'évolution du système s'effectue d'une manière différente. Cette partie du manuscrit est dédiée à la présentation du principe de chacune de ces deux méthodes numériques. Pour finir, une comparaison entre elles sera faite à l'issue de laquelle il sera possible de justifier le choix de l'une des deux pour la présente étude.

### 1.2.1 La méthode Monte-Carlo

La méthode Monte Carlo consiste à générer différentes configurations de l'ensemble des particules, c'est-à-dire différentes dispositions de ces dernières au sein de la boîte de simulation et à chercher la configuration la plus stable, donc ayant la plus basse énergie. Chaque changement de configuration correspond à un mouvement de translation et/ou

rotation des particules. Un système composé d'un ensemble de particules peut occuper une infinité de configurations. Il est utile d'avoir recours à des méthodes spécifiques pour optimiser le choix des configurations. L'algorithme de Metropolis [32] est souvent utilisé à cet effet. Pratiquement, l'énergie de chaque configuration générée est calculée. L'acceptation d'une nouvelle configuration est déterminée par comparaison de son énergie avec celle de la configuration précédente. La nouvelle configuration  $j$  est toujours acceptée si son énergie est plus faible que celle de l'état précédent  $i$ . Sinon, c'est-à-dire lorsque l'énergie de cette nouvelle configuration est plus grande, il faut évaluer le facteur de Boltzmann relatif à la transition ( $i\beta j$ ) :  $\exp(\Delta E_{i\rightarrow j}/k_B T)$  avec  $\Delta E_{i\rightarrow j} = E_j - E_i$ ,  $E_i$  et  $E_j$  étant les énergies des configurations  $i$  et  $j$  respectivement,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Ce facteur est comparé à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 : si le facteur de Boltzmann est supérieur au nombre aléatoire, la nouvelle configuration est acceptée, sinon, l'évolution est refusée et les particules sont remises dans leur état initial. Ceci revient à dire que toute évolution est acceptée avec la probabilité  $P = \min(1, \exp(\Delta E_{i\rightarrow j}/k_B T))$ . Cette procédure est répétée jusqu'à ce que les conditions d'arrêt soient satisfaites.

Cette méthode de simulation a été largement utilisée dans le cas des particules à patch. Dans ce cas particulier, elle nécessite la connaissance des potentiels d'interaction entre les particules en fonction de la distance qui les sépare et de leur orientation les unes par rapport aux autres (Cf. paragraphe 1.3.1).

## 1.2.2 La dynamique Brownienne

Lorsque les particules colloïdales sont mises en suspension, elles sont sujettes à des mouvements aléatoires, dus aux innombrables collisions entre les particules et les molécules du fluide environnant. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois en 1827 par le botaniste Robert Brown en observant, au microscope, des mouvements de particules contenues dans les grains de pollen, d'où l'appellation " dynamique Brownienne " [33]. La simulation par dynamique Brownienne permet de rendre compte des mouvements des particules pour suivre leurs trajectoires au sein d'une suspension. Elle est basée sur l'équation du mouvement (loi de Newton) s'exerçant sur chaque particule de masse  $m_i$  (équation (1.1)) (les particules sont supposées isotropes).

$$m_i \frac{dv_i(t)}{dt} = \Xi_i(t) + \Gamma_i(t) + \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} \quad (1.1)$$

La présence du fluide est traduite par deux forces. La première est une force de friction, dite aussi force de frottement  $\Xi_i(t)$  définie par :  $\Xi_i(t) = -\zeta_i v_i(t)$ , avec  $v_i(t)$  la vitesse de la particule  $i$  à l'instant  $t$  et  $\zeta_i = 6\pi\eta a_i$ , le coefficient de friction, qui dépend de la viscosité

du solvant  $\eta$  et du rayon des particules  $a_i$ . La deuxième est une force aléatoire  $\Gamma_i(t)$  correspondant aux chocs des molécules de fluide sur les particules ( agitation thermique ).

Le troisième terme de l'équation (1.1) désigne la somme des forces appliquées sur la particule  $i$  par toutes les autres particules. Cette interaction dépend des distances entre les centres des particules ( $r_{ij}$ ) et est dérivée de l'énergie potentielle d'interaction  $V_{ij}$  entre elles :

$$F_{ij} \{r_{ij}\} = -\nabla_i V_{ij} \quad (1.2)$$

L'intégration de l'équation 1.1 montre que l'expression de la vitesse contient un terme en  $\exp(\frac{t}{\tau_v})$  où  $\tau_v = \frac{m_i}{\zeta_i}$  représente le temps de relaxation de la vitesse des particules Browniennes [34]. Lorsque  $\tau_v$  est petit comparativement au pas de temps de simulation, le terme d'accélération de l'équation du mouvement peut être négligé. Ainsi, l'équation de simulation est obtenue en intégrant l'équation du mouvement simplifiée donnée par l'équation :

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = \frac{1}{\zeta_i} \Gamma_i(t) + \frac{1}{\zeta_i} \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} \quad (1.3)$$

L'intégration de l'équation du mouvement simplifiée par la méthode dite du "schéma d'intégration du bruit blanc" développée par Manella et *al.* [35] permet d'obtenir l'évolution des positions des particules au cours du temps suivant l'équation :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta_i}} (\delta t)^{1/2} Y_i + \frac{1}{\zeta_i} \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} \delta t \quad (1.4)$$

où  $\delta t$  est le pas de temps et  $Y_i$  des nombres aléatoires non corrélés, distribués selon une gaussienne de moyenne nulle et de variance égale à 1.

Ainsi, les simulations de dynamique Brownienne permettent de décrire la trajectoire des particules dans la suspension vu qu'elles donnent accès aux positions en fonction du temps.

Lorsque l'on s'intéresse à la simulation des particules anisotropes, il faut prendre en compte leur mouvement de rotation puisqu'elles ne sont pas invariantes par rotation. La position angulaire des particules évolue également à chaque pas de la simulation.

La variation angulaire d'une particule  $i$  est donnée par l'équation suivante [36] :

$$\Delta\theta_i = \sqrt{\frac{2k_B T}{8\pi\eta a^3}} \delta t Y_i + \frac{T_i}{8\pi\eta a^3} \delta t \quad (1.5)$$

où  $T_i$  est le couple induit par les interactions entre les particules.

Si nous comparons la méthode de Monte Carlo et la dynamique Brownienne, cette dernière peut fournir des données sur la dynamique réelle du système alors que la méthode de Monte Carlo permet d'identifier les configurations qui minimisent l'énergie. Le choix de l'une ou l'autre des deux méthodes dépend alors du système étudié, de la nature des informations que l'on souhaite obtenir et de la nature des expériences avec lesquelles les résultats des simulations sont comparés. A noter que certaines études combinent la dynamique Brownienne avec la méthode de Monte Carlo [3]. En effet, les configurations obtenues par la dynamique Brownienne ne sont pas forcément celles ayant la plus basse énergie. Dans ce cas, l'évolution du système peut être réalisée à l'aide de la dynamique Brownienne pour avoir des informations sur la cinétique et le processus d'agrégation et à la fin de la simulation la stabilité du système peut être évaluée et améliorée, si besoin, par la méthode de Monte Carlo.

Pour cette étude, le choix s'est porté sur la dynamique Brownienne dans l'objectif d'avoir le maximum d'informations sur la cinétique et le processus d'agrégation des particules à patch étudiées. Dans la partie suivante, nous allons présenter certains modèles décrivant les interactions entre les particules anisotropes et qui peuvent être utilisés pour alimenter les méthodes de simulation décrites ci-dessus.

## 1.3 Descriptions des interactions entre particules anisotropes

### 1.3.1 Interactions entre particules anisotropes dans la littérature

La plupart des études menées dans la littérature concernent les particules amphiphiles, pour lesquelles un hémisphère est hydrophobe et l'autre est hydrophile. De nombreuses études numériques ont été réalisées pour comprendre l'effet du pH, de la taille du patch et de la présence de sel [37, 38, 39, 40, 12, 41, 31, 42, 43, 44] sur la structure des agrégats formés par ces colloïdes. Récemment, l'intérêt s'est porté également sur une autre classe de particules à patch : les particules dipolaires ou amphotères, c'est à dire portant des charges de surface opposées (+/-).



La position angulaire des particules anisotropes est récupérée grâce à un vecteur qui indique l'orientation de leur patch comme schématisé sur la figure 1.3. Ainsi, l'interaction entre chaque paire de particules dépend non seulement de la distance entre elles mais aussi de leur orientation mutuelle.

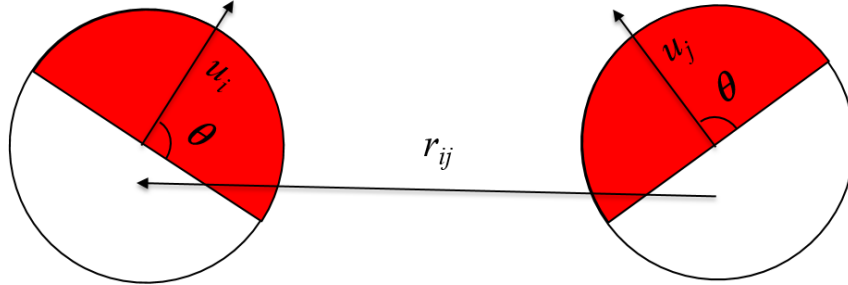


FIGURE 1.3 – Représentation de deux particules anisotropes dans les simulations numériques. L'hémisphère rouge représente le patch et l'hémisphère blanc représente le côté vierge de la particule.  $u_i$  et  $u_j$  sont les vecteurs d'orientation des patches des particules  $i$  et  $j$  respectivement et  $r_{ij}$  le vecteur joignant leurs centres.

Pour calculer les interactions entre ces particules, que ce soit celles amphotères ou amphiphiles, deux approches sont utilisées dans la littérature. La première consiste à utiliser un potentiel dont la formule contient un terme sensible à l'orientation des particules. Par exemple, le potentiel de Kern et Frenkel [45, 39]. Lorsque l'on considère l'interaction entre deux particules amphiphiles (un hémisphère est hydrophile et chargé et l'autre est hydrophobe), notées  $i$  et  $j$ , ce potentiel peut s'écrire de la manière suivante [40] :

$$V^{KF}(r_{ij}, u_i, u_j) = V^{SW}(r_{ij})\Omega(r_{ij}, u_i, u_j) + V^{HS}(r_{ij}) \quad (1.6)$$

avec  $V^{SW}(r_{ij})$  un potentiel carré,  $\Omega(r_{ij}, u_i, u_j)$  une fonction qui dépend des orientations des particules  $u_i$  et  $u_j$  et de la distance entre elles  $r_{ij}$  et  $V^{HS}(r_{ij})$  un potentiel répulsif appliqué pour éviter l'interpénétration des particules. Dans ce cas,  $\Omega(r_{ij}, u_i, u_j)$  est égale à 1 si  $r_{ij} \cdot u_i > \cos\theta$  et  $r_{ij} \cdot u_j > \cos\theta$ , avec  $\theta$  l'angle désignant la taille du patch comme montré sur la figure 1.3, sinon il est nul.

D'autres formes de potentiel dérivées de celui de Kern et Frenkel sont également utilisés [46, 47, 48, 38, 49]. A titre d'exemple, Dempster et al. [49] utilisent une forme où le potentiel carré est remplacé par le potentiel de DebyeHückel  $V_E(r)$  selon l'équation :

$$V(r_{ij}, u_i, u_j) = V^{HS}(r_{ij}) + \alpha(r_{ij}, u_i, u_j)V_E(r_{ij}) \quad (1.7)$$

Ici  $V_E(r_{ij})$  est toujours positif tandis que  $\alpha \in [-1, 1]$  ajuste l'intensité de l'interaction

et sa nature (attractive ou répulsive) en fonction de l'orientation mutuelle des particules et de la distance entre elles.

Lorsque l'on s'intéresse à l'étude de la cinétique des particules amphiphiles en suspension, les modèles décrivant leurs interactions peuvent facilement être utilisés dans les simulations de dynamique Brownienne, quelle que soit la taille du patch. En effet, dans le cas des particules amphiphiles, les côtés pouvant interagir entre eux ont toujours des surfaces symétriques ce qui peut simplifier les calculs. Par contre, lorsqu'il s'agit des particules dipolaires, le côté modifié (le patch) peut interagir avec le côté non modifié. Par conséquent, la variation de la taille du patch entraîne des interactions entre deux parties non symétriques ce qui rend les calculs plus compliqués. A cet effet, une autre approche peut être utilisée. Elle consiste à décrire les particules anisotropes par un modèle de sphères discrétisées et donc de calculer la somme des interactions entre les éléments de surface. Les premières études utilisant cette approche décrivaient la surface des particules par des charges élémentaires interagissant entre elles, par exemple, par un potentiel carré [44] ou un potentiel de Debye-Hückel [49]. Cette technique est consommatrice de temps, ce qui limite le nombre de particules pouvant être étudiées. A titre d'exemple, Hong et *al.* [44] considèrent 12002 éléments de surface pour chaque particule ce qui implique le calcul d'un grand nombre d'interactions. Pour diminuer le temps de calcul un modèle dit à "gros grains" a été proposé par Hagy et *al.* [50]. Cette technique est inspirée du domaine des biomolécules et vise à simplifier les représentations des systèmes considérés. Par exemple, pour les particules dipolaires, ce modèle permet d'assembler plusieurs charges en une seule entité.

Dans le cadre de cette thèse, nous développons des simulations de dynamique Brownienne pour les particules dipolaires en utilisant l'approche des "gros grains". Les interactions entre les particules sont calculées à partir du potentiel DLVO [51, 52]. Le choix du potentiel s'est appuyé sur les résultats des précédents travaux menés à l'IRCER [53, 54]. En effet, le potentiel DLVO a permis de décrire correctement le comportement de colloïdes chargés. De plus, il permet de relier facilement la simulation aux résultats expérimentaux. La partie suivante est dédiée à la présentation de ce potentiel.

### 1.3.2 Le modèle DLVO

La théorie DLVO, nommée à partir des scientifiques qui l'ont fondée, Derjaguin et Landau [51] et Verwey et Overbeek [52], considère deux types d'interactions. La première est attractive, et est due aux forces de van der Waals (vdW) entre les particules, et la seconde est répulsive, et est due aux interactions électrostatiques (el) entre les doubles

couches des particules. Le potentiel d'interaction  $V^{DLVO}$  issu de ce modèle s'écrit donc comme étant la somme de deux potentiels (équation (1.8)) :

$$V^{DLVO} = V^{vdw} + V^{el} \quad (1.8)$$

### 1.3.2.1 Le potentiel de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des forces à courte portée (quelques dizaines de nanomètres) s'exerçant entre des molécules et même des atomes neutres. Ces forces sont en fait dues à l'interaction entre dipôles, qu'il s'agisse des dipôles permanents des molécules, ou des dipôles induits par l'interaction [55].

Dans la théorie dite microscopique, les particules colloïdales sont assimilées à un assemblage d'atomes apolaires. Le potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales est obtenu par des sommations de forces s'exerçant entre les paires d'atomes. En se basant sur cette idée, Hamaker [56] a montré que le potentiel d'interaction entre deux particules sphériques  $i$  et  $j$  de rayon identique  $a$ , séparées d'une distance  $r_{ij}$ , peut s'écrire :

$$V_{ij}^{vdw} = -\frac{A_{ij}}{6} \left[ \frac{2a^2}{r_{ij}^2 - (2a)^2} + \frac{2a^2}{r_{ij}^2} + \ln \left( \frac{r_{ij}^2 - (2a)^2}{r_{ij}^2} \right) \right] \quad (1.9)$$

avec  $A$  une constante introduite par Hamaker. Cette constante est caractéristique des atomes considérés et de la nature du solvant. Par exemple, la valeur de la constante d'Hamaker pour décrire l'interaction entre deux particules de silice ( $A_s$ ) en suspension dans l'eau est :  $A_s = 4,6 \times 10^{-21}$  J

### 1.3.2.2 Le potentiel électrostatique

Lorsque deux particules colloïdales en suspension s'approchent l'une de l'autre, leurs doubles couches se susperposent conduisant à une augmentation de la concentration en ions dans la région de superposition. Il en résulte alors une interaction électrostatique. Un des potentiels les plus utilisés pour modéliser l'interaction électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques est le potentiel HHF [57]. Il est nommé ainsi d'après les scientifiques Hogg, Healy et Fuerstenau. L'expression du potentiel HHF pour deux particules sphériques de rayon identique  $a$  en fonction de leur distance centre à centre  $r_{ij}$  est donnée par la formule (1.10) :

$$V_{ij}^{el} = \pi \epsilon \frac{a}{2} (\psi_i^2 + \psi_j^2) \left[ \frac{2\psi_i \psi_j}{\psi_i^2 + \psi_j^2} \ln \left( \frac{1 + \exp(-\kappa h_{ij})}{1 - \exp(-\kappa h_{ij})} \right) + \ln(1 - \exp(-2\kappa h_{ij})) \right] \quad (1.10)$$

avec  $\psi_i$  et  $\psi_j$  les potentiels de surface des particules et  $h_{ij} = r_{ij} - 2a$  la distance minimale de séparation entre leur surface.

### 1.3.2.3 Les interactions à courtes portées entre particules

Parmi les problèmes habituellement rencontrés dans les simulations de dynamique Brownienne, figurent également l'interpénétration des particules et la divergence des simulations. Ceci est en fait dû au potentiel DLVO qui devient infini aux faibles distances de séparation. Ce phénomène est incompatible avec le comportement des systèmes réels. En réalité, les particules sont considérées rigides et leur interpénétration est donc impossible.

Une technique simple a été développée à l'IRCER, dans le cadre des travaux de thèse de Manuella Cerbelaud [3]. Le potentiel DLVO a été modifié tel que :

- Si  $r_{ij} \geq r_s$ ,  $V_{ij}(r_{ij}) = V_{ij}^{DLVO}(r_{ij})$
- Si  $r_{ss} \leq r_{ij} \leq r_s$ ,  $V_{ij}(r_{ij}) = V_{ij}^{DLVO}(r_s)$
- Si  $r_{ij} < r_{ss}$ ,  $V_{ij}(r_{ij}) = \text{Potentiel linéaire répulsif}$

avec  $r_s$  et  $r_{ss}$  des valeurs ajustables. Cette modification est illustrée sur la figure 1.4.

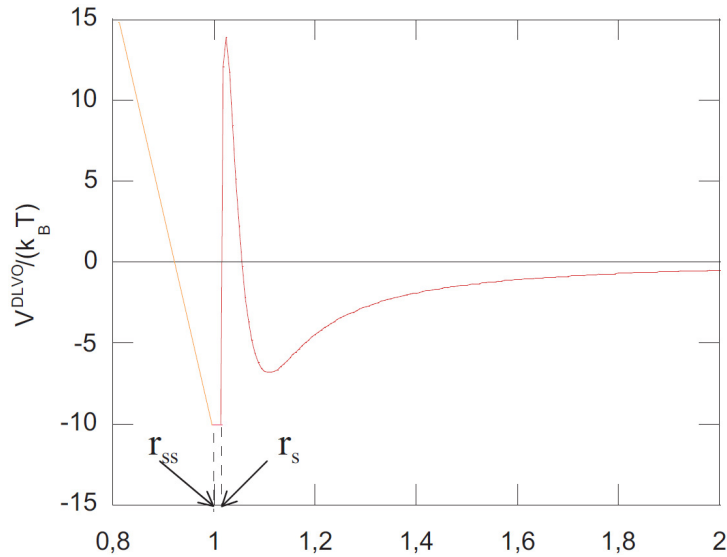


FIGURE 1.4 – Illustration de la modification du potentiel DLVO aux faibles distances de séparation, utilisée dans les simulations (Figure extraite de la référence [3]).

Cette méthode permet de fixer l'énergie au contact entre les particules. Elle a été utilisée durant de nombreuses années à l'IRCER, pour divers types de simulations de suspensions colloïdales, car elle est à la fois simple et n'entraîne pas une grande augmentation du temps de calcul. C'est pourquoi elle a été privilégiée pour cette étude.

## 1.4 Etude de l'agrégation

### 1.4.1 Etude expérimentale de l'agrégation des particules à patch

Il est important d'observer comment les particules à patch s'organisent au sein d'une suspension. Ceci permettra, d'une part, de comprendre les interactions existantes entre elles en fonction des paramètres expérimentaux et, d'autre part, de valider ou d'améliorer les modèles numériques qui y sont associés. Il a été montré que les paramètres expérimentaux comme le pH et la concentration de sel jouent un rôle notable sur l'agrégation et la structure des agrégats pour les particules à patch. Par conséquent il est important d'utiliser des techniques d'observations des suspensions sans modification préalable. Beaucoup d'études ont utilisé la microscopie confocale pour observer les assemblages des particules à patch [31, 13, 2, 44, 58, 59, 60]. C'est une technique d'imagerie dédiée aux échantillons fluorescents, elle permet d'observer à l'état brut les suspensions colloïdales. Il existe d'autres moyens, très connus dans la littérature, pour caractériser l'agrégation des suspensions colloïdales. Jusqu'à présent, ils n'ont été utilisés que dans le cas des particules isotropes ou dans le cas de l'hétéroagrégation [53, 54], mais ils peuvent facilement s'appliquer au cas des particules à patch. Les plus utilisés d'entre eux sont le cryo-MEB (microscope électronique à balayage équipé d'une cellule cryogénique) et les tests de sédimentation. Le cryo-MEB consiste à congeler brutalement la suspension pour l'observer au microscope électronique à balayage. Il est avantageux par rapport à la microscopie confocale, car il permet une résolution encore meilleure (de l'ordre du nanomètre). Quant aux tests de sédimentation, ils permettent de donner un aperçu rapide sur le degré d'agrégation d'une suspension : plus la suspension sédimente rapidement et plus la hauteur du sédiment est grande, plus elle est agrégée.

### 1.4.2 Etude numérique de l'agrégation des particules à patch

La plupart des études numériques de l'agrégation des particules à patch, reportées dans la littérature, utilisent la méthode de Monte Carlo. Les principales d'entre elles ont porté sur l'étude de l'effet de la concentration de sel [58, 38] et de la taille du patch [61, 49] sur l'agrégation de ces particules. Elles reportent des snapshots de la visualisation des agrégats à la fin de la simulation qui montrent comment le fait de faire varier la concentration de sel ou la taille du patch peut aboutir à des agrégats de formes visuellement différentes, comme des chaînes linéaires ou ramifiées ou des formes plus compacts. Cependant, il serait intéressant d'analyser plus profondément l'agrégation de ces particules spécifiques, c'est-à-dire d'analyser le processus de leur agrégation, la distribution des particules au sein des agrégats et également de quantifier la compacité et la forme des agrégats. Ce qui peut être important aussi, notamment dans le cas des

particules à patch, est de vérifier si les particules ont des orientations préférentielles. En effet, il est possible d'aboutir à toutes ces informations, notamment grâce à la dynamique Brownienne.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les méthodes utilisées dans cette thèse pour analyser les résultats des simulations de dynamique Brownienne, dans l'objectif de tirer le maximum d'informations sur l'agrégation des particules de silice amphotères.

#### 1.4.2.1 La fonction de distribution radiale

La distribution des particules au sein des agrégats a été caractérisée à l'aide de fonctions de distribution de paires  $g(r, t)$  qui dépendent de la distance  $r$  et du temps de simulation  $t$ . Cette fonction est donnée par la formule :

$$g(r, t) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}(t)) \right\rangle \quad (1.11)$$

avec  $V$  le volume du système et  $N$  le nombre de particules.

$g(r, t)$  représente la probabilité de trouver une particule à une distance  $r$  par rapport à une particule de référence donnée à l'instant  $t$ , rapportée à la probabilité de trouver une particule à la même distance dans un gaz idéal ayant la même densité.

Afin de calculer la fonction de distribution radiale, les distances entre toutes les paires de particules  $r_{ij}$  sont calculées et puis triées dans un histogramme. On peut imaginer que toutes les particules sont arrangées dans des couronnes sphériques de pas  $\Delta r$  autour de la particule référente. L'intégration de la relation (1.11) sur la couronne d'indice  $j$  donne :

$$g(\Delta r(j + 0, 5)) = \frac{V}{N^2 (V_{j+1} - V_j)} 2N_p(r) \quad (1.12)$$

où  $V_j = \frac{4\pi}{3} (j\Delta r)^3$  et  $N_p(r)$  est le nombre de particules dont la distance par rapport à la particule référente est comprise entre  $j\Delta r$  et  $(j + 1)\Delta r$ . Cette formule est valide sous réserve que la fonction de distribution  $g(r)$  varie peu dans l'intervalle compris entre  $r$  et  $r + \Delta r$ . Dans cette thèse, les fonctions de distribution sont utilisées pour vérifier la non interpénétration des particules et aussi pour définir la distance à partir de laquelle une paire de particules est considérée comme étant agrégée.

#### 1.4.2.2 La cinétique de l'agrégation

Il est possible de suivre la cinétique d'agrégation d'une suspension colloïdale, en déterminant l'évolution du nombre d'agrégats dans le système au cours du temps, à partir des positions des particules. Pratiquement, au cours des simulations, les coordonnées

cartésiennes des particules sont stockées dans des fichiers XYZ. Le programme calcule ensuite les distances entre les particules et lorsque deux particules se trouvent à une distance inférieure à une valeur fixée par la fonction de distribution radiale, elles sont considérées comme s'étant agrégées. Dans ces travaux, un agrégat est compté lorsqu'il est composé de deux particules au moins. La répétition de ce processus sur tous les fichiers de sauvegarde d'une simulation permet de générer une courbe du nombre d'agrégats en fonction du temps de la simulation.

### 1.4.2.3 La coordinence

L'évolution de la coordinence moyenne des particules agrégées peut, également, être obtenue. Connaissant les distances entre les particules, il faut simplement compter, pour chacune d'elles, le nombre de plus proches voisines. Plus la coordinence augmente, plus les agrégats sont compacts.

### 1.4.2.4 La forme des agrégats

Pour caractériser la forme des agrégats, l'asphéricité a été calculée selon les références [62, 63] :

$$A_s = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_2 - \lambda_3)^2 + (\lambda_3 - \lambda_1)^2}{2(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^2} \quad (1.13)$$

avec  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  ( $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ ) les valeurs propres du tenseur du rayon de giration défini par :

$$T_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N (r_{\alpha,I} - r_{\alpha,center}) (r_{\beta,I} - r_{\beta,center}) \quad (1.14)$$

avec  $r_{\alpha,I}$  la coordonnée de la particule  $I$  et  $r_{\alpha,center}$  la coordonnée du centre de masse de l'agrégat contenant la particule  $I$ .  $\alpha, \beta$  représentent les coordonnées cartésiennes (x,y or z), et  $N$  est le nombre de particules contenues dans l'agrégat. L'asphéricité est nulle pour une sphère, et égale à un pour une structure de type aiguille.

Pour un agrégat composé de  $N$  particules de rayon  $a$ , le rayon de giration  $R_{gyr}$  peut se calculer comme la moyenne des carrées des distances  $(r_i - r_j)$  entre toutes les particules  $i$  et  $j$  composant l'agrégat :

$$R_{gyr}^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} (r_i - r_j)^2 \quad (1.15)$$

Les calculs du rayon de giration  $R_{gyr}$  peuvent être utilisés également pour déterminer la dimension fractale  $D_f$  des agrégats, à l'aide de la formule suivante :

$$N = k \left( \frac{R_{gyr}}{a} \right)^{D_f} \quad (1.16)$$

avec  $k$  un facteur. En traçant l'évolution de  $N$  en fonction du rayon de giration de l'agrégat concerné dans une échelle log-log, on obtient une droite dont la pente est utilisée pour remonter à  $D_f$ . Pour un agrégat linéaire  $D_f$  est égal à 1 et pour un agrégat sphérique à trois.

#### 1.4.2.5 L'orientation des particules

Dans cette étude, pour caractériser l'orientation mutuelle des particules à patch au sein des agrégats, le paramètre d'ordre nématique  $P_2$ , défini par le polynôme de Legendre du second ordre a été utilisé [64, 65] :

$$\langle P_2 \rangle = \left\langle \frac{3 \frac{1}{N_I} \sum_{J=1}^{N_I} (\mathbf{u}_I \cdot \mathbf{u}_J)^2 - 1}{2} \right\rangle \quad (1.17)$$

où  $N_I$  est le nombre de voisines de la particule  $I$  et  $\mathbf{u}_I$  son vecteur unitaire, orienté du centre de la particule vers le centre de son patch. Les valeurs de  $\langle P_2 \rangle$  sont dans la gamme  $[-0.5; 1]$  [66, 67]. Lorsque les vecteurs de toutes les particules voisines sont parfaitement alignés,  $\langle P_2 \rangle$  est égal 1. Au contraire, lorsque les particules voisines sont orientées aléatoirement,  $\langle P_2 \rangle$  est nul. Une valeur de  $-0.5$  correspond à une orientation orthogonale.

## 1.5 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, les différentes voies de synthèse des particules à patch ont été présentées, parmi lesquelles la méthode des émulsions de Pickering présente l'avantage de synthétiser une quantité de particules plus élevée. Puis, une description des interactions entre ces particules ainsi que les méthodes de simulation pouvant étudier leur comportement a été faite. Une dernière partie du chapitre a été dédiée aux moyens d'étude de l'agrégation des particules à patch, expérimentalement et numériquement.

Le chapitre suivant présente une description très détaillée de la synthèse des particules de silice amphotères via les émulsions de Pickering.



**Chapitre 2 :**

**Synthèse de particules de silice  
amphotères par la voie des émulsions  
de Pickering**

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre est présenté le protocole expérimental suivi pour la synthèse des particules de silice amphotères : la silice étant naturellement chargée négativement, l'objectif est de masquer une partie de sa surface pour qu'elle reste négative, et de modifier sélectivement l'autre partie afin de la rendre positive.

Comme introduit dans la partie bibliographique, il existe différents procédés de modification sélective des particules, qui sont plus ou moins sophistiqués et adaptés selon les objectifs visés. Dans le cadre de cette thèse, la voie des émulsions de Pickering a été choisie. Cette voie permet d'obtenir une quantité de particules significative, nécessaire pour l'étude de leur comportement en suspension, et de moduler la taille du patch. Le protocole utilisé est inspiré des travaux de Jiang et *al.* [68] qui s'articule en quatre étapes principales rappelés figure 2.1 :

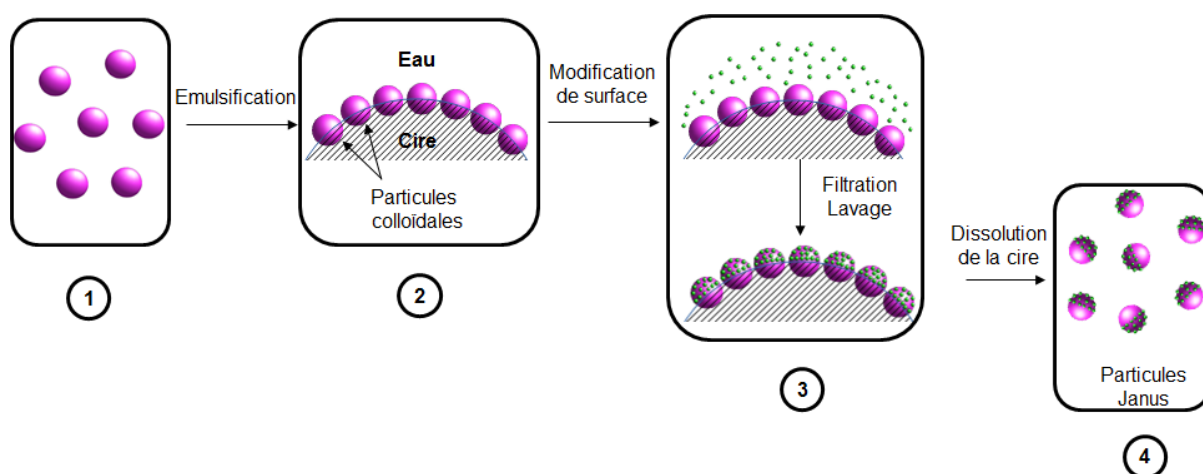


FIGURE 2.1 – Etapes de synthèse des particules à patch par la voie des émulsions de Pickering.

1. Synthèse des particules colloïdales,
2. Mise en œuvre des émulsions de Pickering,
3. Modification de la surface non masquée des particules,
4. Dissolution de la cire solide et récupération des particules à patch.

Dans ce chapitre, chacune des étapes sera présentée en détail et étudiée dans le cas de la silice. Les contraintes pouvant entraver la réussite de chaque étape et les solutions adoptées seront discutées.

## 2.2 Synthèse de silice colloïdale et de silice fluorescente par voie sol-gel

L'objectif de cette partie du manuscrit est de présenter, dans un premier temps, une étude bibliographique faisant le point sur la synthèse de silice colloïdale. Une section sera dédiée à la synthèse de silice colloïdale fluorescente permettant aux particules d'être observées au microscope confocal pour les futures caractérisations. Ensuite, le protocole expérimental adopté pour la synthèse des particules ainsi que les résultats obtenus seront présentés. Dans ce chapitre, par commodité de langage, la silice colloïdale fluorescente sera appelée silice fluorescente, tandis que le terme silice ou silice colloïdale désignera la silice colloïdale non fluorescente.

### 2.2.1 Etude bibliographique

#### 2.2.1.1 Généralités

La silice ou dioxyde de silicium est un minéral de formule brute  $\text{SiO}_2$ , constitué de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés entre eux par les sommets. Elle existe à l'état naturel sous plusieurs formes : elle peut être cristalline comme le quartz, la cristoballite, etc... ou amorphe. Dans le secteur industriel, on distingue la silice précipitée, la silice colloïdale, la fumée de silice, le verre de silice. Le cas de la silice colloïdale, étudiée dans ce manuscrit, est particulièrement intéressant. Il s'agit de silice à l'état de particules isolées et globalement sphériques, caractérisées par leur dimension mésoscopique comprise entre la dizaine de nanomètres et la dizaine de microns.

La synthèse de particules de silice colloïdale de morphologie et de distribution de tailles contrôlées est un enjeu colossal aujourd'hui. En effet, celles-ci sont de plus en plus utilisées dans différents domaines. Elles peuvent servir de systèmes modèles permettant des études fondamentales du comportement dynamique de systèmes particuliers, mais sont également très utilisées dans de nombreux secteurs industriels tels que la pharmacie, la peinture ou la cosmétologie. Ainsi, le développement de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et possédant un bon rendement fait l'objet de nombreuses investigations. Dans ce contexte, le procédé " sol-gel " s'est imposé comme une technique de synthèse privilégiée grâce à sa simplicité et ses résultats efficaces.

#### 2.2.1.2 Le procédé sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée en 1845 par Ebelmen [6] qui décrit " la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ". Cette expérience

marque la naissance du procédé sol-gel qui connaîtra un essor considérable tout au long du  $XX^{\text{ème}}$  siècle. Le processus est basé sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation pour préparer des réseaux et/ou des particules d'oxydes.

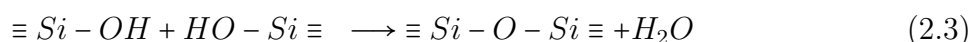
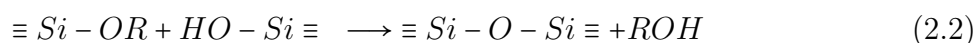
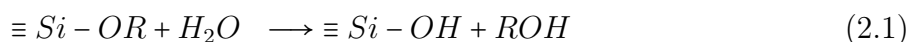
Aujourd'hui, cette voie de synthèse est particulièrement étudiée par les chimistes qui l'ont étendue à toutes formes de matériaux à base de silicium, de titane, de zirconium... Ces synthèses sont en général réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs et de solvants peu toxiques. Dans le procédé sol-gel, les précurseurs utilisés pour la préparation des colloïdes et/ou des gels sont des éléments de type métal ou métalloïde entourés de différents ligands. Parmi les nombreuses familles de précurseurs, les alcoxydes de métal (ou de métalloïde) sont de loin les plus employés du fait de leur réactivité "modérée" et de leur grande modularité. La réactivité de l'alcoxyde dépend d'une part du choix du groupement alkyle (longueur de la chaîne...) mais également de la nature du métal ou métalloïde (caractère électrophile...). Selon les cas, il peut être nécessaire d'utiliser un catalyseur ou un inhibiteur pour augmenter ou diminuer la cinétique de réaction. Lorsque la polymérisation sol-gel nécessite un ajout d'eau, elle est dite "hydrolytique". Dans le cas contraire, elle est "non-hydrolytique". Cependant le premier cas de figure regroupe la grande majorité des études menées dans le domaine.

### 2.2.1.3 Synthèse de silice par le procédé sol-gel

La formation de particules de silice colloïdale est observée la première fois par Kolbe [69] durant son travail de thèse en 1956. Cependant il a fallu attendre les années 1968 pour qu'une méthode mettant en exergue la possibilité de synthétiser d'une manière reproductible des particules de silice sphériques et monodisperses voit le jour grâce à Stöber et *al.* [70]. Stöber, Fink et Bohm ont étudié les réactions chimiques permettant la croissance contrôlée des particules de silice, et depuis, cette synthèse porte le nom du procédé "Stöber". L'étude de ce système s'en est suivie par de nombreux travaux de recherche jusqu'au début des années 1990. Bogusch et *al.* ont étendu les travaux de l'équipe de Stöber pour un meilleur contrôle de la taille et de la fraction massique de la silice produite. Cette synthèse suscite un très grand intérêt chez Gieshce [71] qui souligne en 1994 l'interdépendance entre les paramètres expérimentaux (concentration des réactifs, température) et les caractéristiques des particules obtenues (sphéricité, distribution en taille, cinétique de réaction). Quelques années plus tard, une technique permettant de contrôler la croissance des particules a été développée. Elle consiste à ajouter goutte à goutte les précurseurs de silice au milieu réactif [72].

Le procédé Stöber n'est autre qu'une approche du procédé sol-gel, où les précurseurs utilisés sont des alcoxydes de silicium. Les précurseurs organosiliciés conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel de silice sont de formule générale  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , où R est un groupement alkyle  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ .

La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire se déroule selon deux réactions. L'hydrolyse totale ou partielle de l'organoalcoxyasilane, puis la polycondensation de ces précurseurs hydrolysés qui conduit à la formation d'oligomères, puis de chaînes très ramifiées constituant au final un réseau tridimensionnel. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Au cours de la réaction d'hydrolyse (Equation 2.1), les groupements alcoxydes OR sont remplacés par des groupements hydroxyles OH. Ensuite, la réaction de condensation (Equations 2.2 et 2.3) se produit soit entre deux groupes SiOH avec élimination d'eau soit entre un groupe SiOH et un groupe SiOR avec élimination d'alcool [6].

Le précurseur commercial le plus répandu est le tétraéthoxysilane (TEOS), de formule chimique  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Il est composé de quatre groupements éthyl liés à l'ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs, qu'il s'agisse, par exemple, du caractère électrophile du métal ou de la longueur de la chaîne alkyle R. Ainsi, le silicium est peu électrophile et ses alcoxydes sont très faiblement réactifs. Il est moins électropositif comparativement aux métaux de transition (Tableau 2.1) avec une charge partielle s'élevant à  $\delta(\text{Si}) = +0,32$  dans un composé de type  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Cette spécificité rend la cinétique d'hydrolyse et de condensation sensiblement plus lente que dans le cas des métaux de transition, il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur qui peut être un acide ou une base, avec des mécanismes réactionnels alors très différents.

Tableau 2.1 – Paramètres caractéristiques de la cinétique de polymérisation dans le cas des alcoxydes [6].

Alcoxyde	$Ti(OEt)_4$	$Nb(OEt)_4$	$Ta(OEt)_4$	$VO(OEt)_4$	$W(OEt)_4$	$Si(OEt)_4$
$\delta$	+0,63	+0,53	+0,49	+0,46	+0,43	+0,32

### Influence du pH et de la force ionique

L'hydrolyse et la condensation dépendent fortement du pH et de la force ionique du milieu réactionnel. Ainsi, selon les conditions, le processus peut donner des produits totalement différents : on obtient soit une structure polymérique en chaîne, soit des particules colloïdales. En milieu basique, à un pH compris entre 7 et 10, sans sel, la nucléation est favorisée conduisant à la formation d'une solution colloïdale. Des particules isolées grossissent. Pour des pH acides, ou des pH compris entre 7 et 10 en présence de sels, la croissance est favorisée, conduisant à une solution polymérique. Les particules s'aggrègent pour former un réseau tridimensionnel.

### Synthèse de particules de silice fluorescentes

La synthèse de particules de silice sphériques monodisperses et fluorescentes, d'un diamètre allant de 300 nm à 1  $\mu\text{m}$ , a été rapportée par van Blaaderen et *al.* [73, 74]. La fluorescence des particules a été obtenue en utilisant des fluorophores organiques, comme l'isothiocyanate de fluorescéine et l'isothiocyanate de rhodamine B. Les fluorophores ont été d'abord couplés à un aminosilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, APTES, ensuite le produit de réaction a été incorporé dans les particules de silice.

Les fluorophores contenant des colorants organiques sont les plus utilisés. La petite taille des molécules les constituant ( $\sim 1$  nm) ainsi que leurs émissions sur tout le spectre, des ultraviolets au proche infrarouge ( $\sim 300 - 900$  nm), les rendent très intéressantes pour différentes applications.

Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur la fluorescéine isothiocyanate - 5 (FITC) de formule chimique  $C_{21}H_{11}NO_5S$ . La FITC se caractérise par une capacité d'absorption et un rendement quantique relativement élevés. Son excitation maximale se situe à  $\lambda_{ex} \simeq 492$  nm et son émission maximale à  $\lambda_{em} \simeq 518$  nm, ce qui correspond à une fluorescence verte. Ce fluorophore possède une excitation maximale proche de la raie spectrale des lasers à argon ionisé ; c'est pourquoi il est très utilisé en microscopie confocale

à balayage laser. Les molécules de la FITC souffrent, toutefois, de photoblanchiment et d'auto-extinction. Le processus d'extinction de fluorescence est un processus bimoléculaire qui conduit à la diminution du rendement quantique. L'auto-extinction est l'extinction du fluorophore par un autre se produisant aux fortes concentrations de celui-ci [75]. En effet, la relation entre la concentration du fluorophore et l'intensité de fluorescence correspond graphiquement à une courbe en cloche. Malgré ces inconvénients, la FITC est parmi les fluorophores les plus utilisés grâce à sa faible toxicité, son faible coût, sa disponibilité et sa facilité d'utilisation.

### 2.2.2 Protocole expérimental pour la synthèse de silice

Dans cette partie est décrit le protocole expérimental utilisé pour synthétiser des particules de silice colloïdale adaptées à notre étude, avec un diamètre de l'ordre de 600 nm, afin de pouvoir les observer en suspension en microscopie confocale et en microscopie optique de fluorescence. Ce protocole est inspiré de celui de Stöber [70], qui permet de synthétiser des particules de silice sphériques, avec une distribution de tailles resserrée. Les réactifs utilisés sont des produits commerciaux : le tétraéthoxysilane 98% (TEOS) et l'ammoniaque 28% (NH<sub>4</sub>OH) proviennent du fournisseur Acros Organic, et l'éthanol absolu de PDH Prolabo. Ces produits ont été utilisés sans modification préalable. Les conditions expérimentales de la synthèse sont récapitulées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Conditions expérimentales de synthèse des particules de silice par la voie Stöber.

TEOS	35,72 mL	0,16 mol
Ethanol absolu	263,11 mL	4,51 mol
NH <sub>4</sub> OH	21,56 mL	0,15 mol
H <sub>2</sub> O	79,61 mL	4,42 mol
Temps de la réaction	16 heures	
Température	T <sub>amb</sub>	

La méthode consiste à préparer deux solutions : la première, notée A, contient l'ammoniaque, l'eau osmosée et la moitié de l'éthanol absolu, mélangés sous agitation magnétique à température ambiante. La seconde, notée B, contient le TEOS et le reste de l'éthanol absolu, qui sont aussi préalablement mélangés cinq minutes à température

ambiante. La solution B est ensuite ajoutée à la solution A, sous agitation, en une seule fois. Un trouble apparaît au bout de quelques minutes, ce qui traduit l'apparition de particules de silice dans le milieu. Celui-ci va s'opacifier au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La réaction est maintenue pendant seize heures sous agitation magnétique à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite récupéré et les particules de silice sont rincées avec de l'éthanol par quatre cycles de centrifugation de 8 minutes à  $10000 \text{ tr.min}^{-1}$ . Après un séchage à l'étuve à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant seize heures, la poudre est récupérée puis broyée manuellement afin de la désagglomérer. A l'issue de cette synthèse environ 10,5 g de silice sont obtenus ce qui correspond à un rendement de l'ordre de 31%.

### 2.2.3 Protocole expérimental pour la synthèse de silice fluorescente

La synthèse des particules de silice fluorescente de 600 nm a été réalisée suivant le protocole décrit dans les travaux de thèse de M.A. Piechowiak [54]. Il s'agit d'une synthèse de type cur-coquille où l'on obtient un noyau de silice, rendu fluorescent par incorporation de la fluorescéine, sur lequel est déposée une deuxième couche de silice. Le but de cette synthèse de type cur-coquille est d'avoir des particules fluorescentes tout en ayant une surface externe la plus proche de la surface naturelle de la silice.

Le principe de synthèse de la silice fluorescente est résumé dans la figure 2.2.

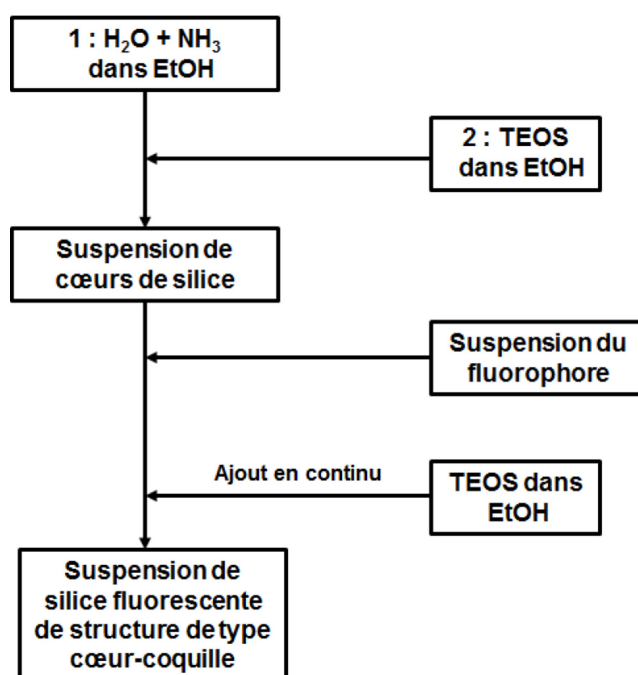


FIGURE 2.2 – Processus de synthèse de silice fluorescente.



Le principe de la synthèse des curs de silice est similaire à celui de la synthèse de silice colloïdale exposé auparavant, avec simplement une modification dans les quantités des réactifs (voir tableau 2.3), pour obtenir un diamètre d'environ 500 nm.

Tableau 2.3 – Caractéristiques des réactifs utilisés dans la synthèse des curs de silice.

TEOS	5,10 mL	0,023 mol
Ethanol absolu	229,80 mL	3,45 mol (sol 1)/0,479 mol (sol 2)
NH <sub>4</sub> OH	22,10 mL	1,982 mol
H <sub>2</sub> O	30 mL	1,666 mol
Temps de la réaction	16 heures	
Température	T <sub>amb</sub>	

La solution de fluorophore est préparée à partir de la fluorescéine isothiocyanate isomère I 90% (FITC) et le 3-aminopropyltriéthoxysilane 99% (APTES, Sigma Aldrich). L'étape de préparation consiste à greffer la FITC de façon covalente à l'APTES par réaction entre le groupement amine du silane et le groupement thiocyanate de la FITC [76] (figure 2.3). L'APTES joue le rôle d'agent de couplage entre la surface des curs de silice et la fluorescéine. En effet, une simple adsorption basée sur des interactions électrostatiques ne serait pas suffisante pour fixer le fluorophore.

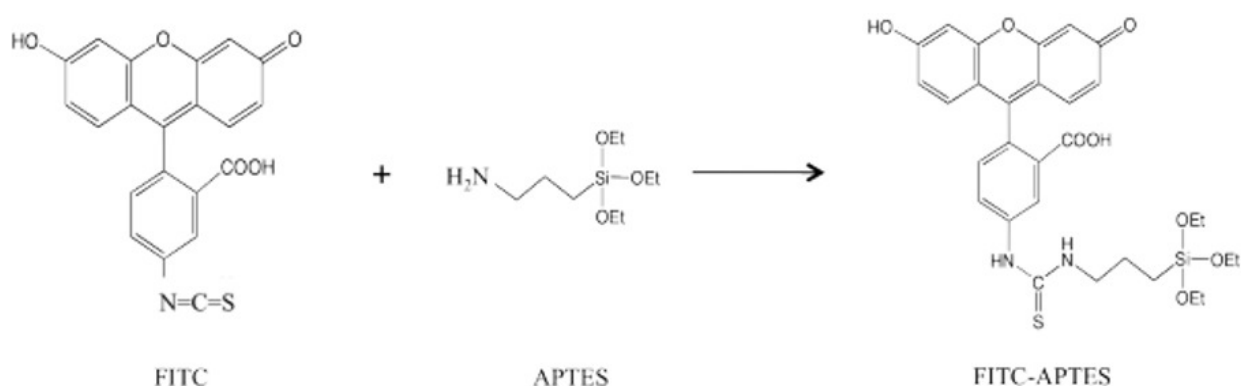


FIGURE 2.3 – Réaction greffage de la fluorescéine sur l'APTES.

Une quantité de matière de 10,1 mmol d'APTES est mise à réagir avec 46,8  $\mu\text{mol}$  de FITC dans 70 mL d'éthanol absolu. Le milieu réactionnel est bien couvert afin d'éviter l'hydrolyse-condensation de l'APTES. Le mélange, de couleur vert-jaune, est vigoureusement agité pendant douze heures. Il est à noter que toutes les étapes de synthèse incorporant de la fluorescéine sont conduites à l'abri de la lumière (dans des récipients enveloppés d'un film d'aluminium) afin d'éviter son extinction. Un volume de 3 mL de la solution contenant la FITC et l'APTES est par la suite ajouté à la suspension des curs de silice maintenue sous agitation. La concentration de FITC dans le volume total ( $6,5 \times 10^{-6}$  M) est relativement faible afin d'éviter le phénomène d'auto-extinction de la fluorescéine [77]. Cet ajout s'accompagne d'un changement de couleur : la suspension de silice initialement blanche devient immédiatement jaune. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 15 minutes pour permettre la condensation de l'APTES-FITC en surface des particules. Cette première génération de particules est utilisée ensuite comme germe lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation du TEOS.

La dernière étape, effectuée également sous agitation magnétique, consiste à faire croître une coquille de silice par addition goutte à goutte de 45,45 mmol de TEOS jusqu'à ce que le diamètre final des particules atteigne environ 600 nm. L'ajout est assuré grâce à une pompe péristaltique à raison de 15,15 mmol/h. Après ajout du TEOS, le mélange final est maintenu sous agitation durant 30 minutes. Une fois la synthèse terminée, la suspension est récupérée et les particules sont lavées avec de l'éthanol par quatre cycles de centrifugation à 3000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant cinq minutes. Après un séchage à l'étuve à 50 °C pendant seize heures, la poudre est récupérée puis broyée manuellement afin de la désagglomérer. A l'issue de cette synthèse environ 4,2 g de silice fluorescente sont obtenus, ce qui correspond à un rendement d'environ 31%.

#### **2.2.4 Caractérisations des particules de silice et des particules de silice fluorescentes synthétisées**

Les particules de silice obtenues (figure 2.4), sous la forme d'une poudre blanche et jaune (respectivement pour la silice et la silice fluorescente), ont ensuite été caractérisées. Leurs analyse par diffraction laser, à l'aide du granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK), a permis de déterminer une taille moyenne de 612 nm et de 620 nm pour la silice et la silice fluorescente respectivement (figure 2.5). La taille moyenne a été calculée en se basant sur les résultats de cinq lots de silice synthétisée. Avant la mesure, les particules ont été mises en suspension à raison de 3% en volume avec de l'eau osmosée, et dispersées à l'aide d'un bain à ultrasons pendant trois minutes (la suspension a été entourée de glaçons).

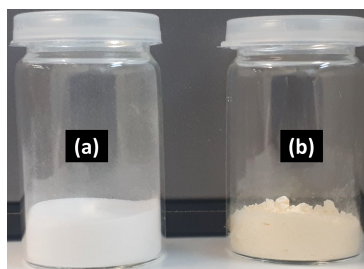


FIGURE 2.4 – Poudres de silice (a) et de silice fluorescente (b) synthétisées.

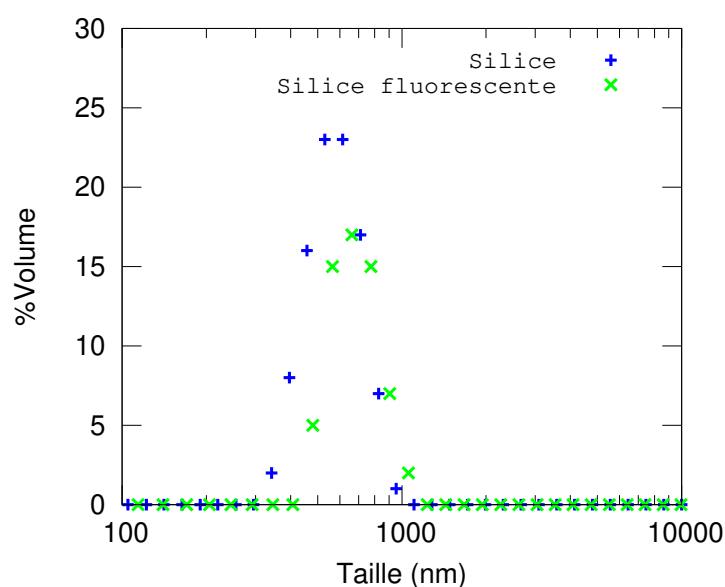


FIGURE 2.5 – Distribution en taille de la silice synthétisée par voie sol-gel.

Les particules ont également été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour cela, les particules ont été dispersées dans l'éthanol. Ensuite, une goutte de cette préparation a été déposée sur le support MEB, puis séchée et métallisée avec 10 nm de platine par CVD (Chemical Vapor Deposition). La figure 2.6 montre les résultats de l'observation. L'analyse des images MEB a permis de déterminer une taille moyenne de particule de 600 nm pour la silice et de 598 nm pour la silice fluorescente. Les particules sont sphériques, et leur distribution granulométrique resserrée, notamment pour la silice. La silice fluorescente semble présenter une plus grande dispersion, ce qui peut s'expliquer par la succession de plusieurs étapes de synthèse.

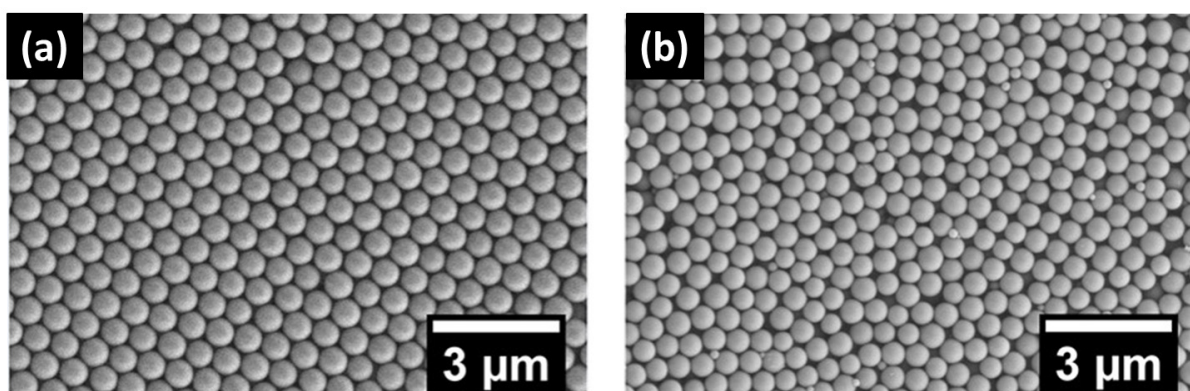


FIGURE 2.6 – Image MEB des particules de silice synthétisées : la silice (a) et la silice fluorescente (b).

L'analyse du potentiel zêta des particules de silice en fonction du pH (figure 2.7) a également été réalisée dans le domaine de pH compris entre 2 et 10, en utilisant le Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, UK). L'appareil repose sur la mesure de la mobilité électrophorétique des particules par le biais de l'effet Doppler. Ainsi le potentiel zêta est déduit à partir de la mobilité électrophorétique en utilisant l'équation d'Henry, basée sur l'approximation de Smoluchowski.

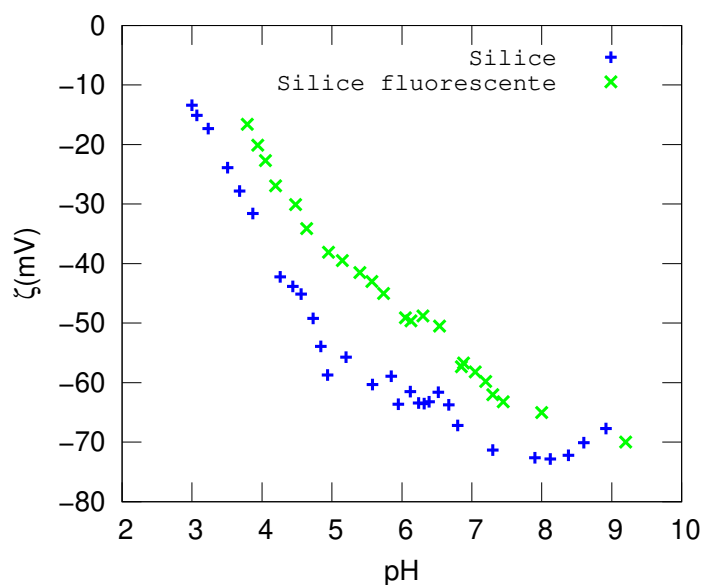


FIGURE 2.7 – Variation du potentiel zêta de la silice et de la silice fluorescente synthétisées en fonction du pH.

Les variations de pH ont été obtenues par ajout de NaOH 0,01M et HCl 0,01M pour des suspensions à 0,02% en volume. Le potentiel zêta est négatif sur toute la gamme du pH étudiée. En effet, les particules de silice sont naturellement couvertes de groupements hydroxyles déprotonés. Au fur et à mesure que le pH augmente, la charge

de surface diminue, ce qui correspond à une déprotonation progressive des sites de surface. Qualitativement, le comportement en termes de variation du potentiel zêta avec le pH est similaire pour les deux poudres. Or, le potentiel zêta de la silice fluorescente est légèrement supérieur à celui de la silice non fluorescente sur toute la gamme du pH étudiée. Cela peut être expliqué par la présence de groupements ammonium de l'APTES en surface. En effet, lors de la synthèse de silice fluorescente, la solution APTES-FITC est légèrement mise en excès. Sachant que la synthèse des curs et des coquilles se fait dans le même milieu réactionnel, le reste de APTES-FITC peut facilement se condenser à la surface du produit final, apportant ainsi une charge positive.

La suite de ce chapitre s'attachera à l'étude des étapes de préparation des émulsions, de modification partielle et de dissolution de la cire. Tous les tests sont effectués d'abord sur la silice colloïdale puis vérifiés pour la silice fluorescente.

## 2.3 Etude des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de silice

Dans le cadre de cette étude, des émulsions d'huile de paraffine dans l'eau, stabilisées par des particules de silice, ont été préparées. Une émulsion de Pickering ne peut être obtenue que si les particules peuvent se mettre à l'interface huile/eau, ce qui dépend de leurs propriétés de surface. En effet, pour que les particules s'adsorbent à l'interface, elles doivent mouiller partiellement chacune des deux phases.

Naturellement, les particules de silice sont hydrophiles et ne peuvent donc pas s'adsorber à l'interface paraffine/eau. Ainsi, la modification de la surface des particules est nécessaire et peut être réalisée par l'adsorption de tensioactifs. Sur la base de la littérature et des résultats obtenus précédemment (figure 2.7), qui montrent que la silice présente un potentiel de surface négatif, le choix s'est porté préférentiellement sur deux tensioactifs cationiques : le CTAB (bromure d'hexadecyltriméthylammonium) et le DDAB (bromure de diméthyl dodécylammonium) et deux tensioactifs non ioniques : le Brij 58 (polyéthylène glycol(20)-hexadécyl éther ) et le Zephrym PD7000 (polyoxyalkylène amine).

Le CTAB (HLB = 21), le DDAB (HLB = 18) et le Brij 58 (HLB = 16) proviennent de Sigma Aldrich. Le Zephrym PD7000 provient de Croda. Ces produits ont été utilisés sans modification préalable. Le HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) caractérise le caractère hydrophile d'un tensioactif : plus sa valeur est élevée, plus celui-ci est hydrophile, plus

elle est faible, plus il est lipophile. La figure 2.8 illustre les structures chimiques de ces tensioactifs, à l'exception du Zephyrym PD7000 (formule exacte non connue).

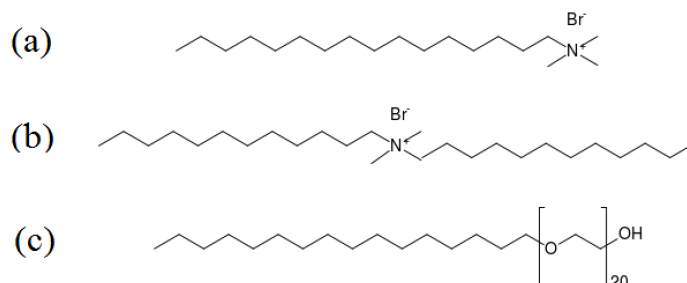


FIGURE 2.8 – Formules chimiques des tensioactifs utilisés : (a) CTAB, (b) DDAB et (c) Brij 58.

L'effet de ces quatre tensioactifs sur les particules de silice et sur la stabilisation des émulsions de Pickering sera ensuite examiné. L'étude sera réalisée, dans un premier temps, sur les particules de silice, pour être extrapolée, par la suite, à la silice fluorescente.

### 2.3.1 Etude des interactions des tensioactifs avec la silice

L'interaction de chacun des tensioactifs sélectionnés avec les particules de silice synthétisées préalablement a été étudiée via des mesures de potentiel zêta et des tests de sédimentation, afin de contrôler la stabilité des suspensions, en fonction du rapport  $R = m_t/m_{SiO_2}$ , qui est le rapport massique du tensioactif sur la silice.

#### 2.3.1.1 Influence des tensioactifs sur l'évolution du potentiel zêta de la silice

Les mesures de potentiel zêta (figure 2.9) ont été réalisées par acoustophorèse sur l'Acoustosizer IIs de Colloidal Dynamics. Les suspensions de silice ont été préparées à une concentration de 0,3% en volume dans l'eau osmosée, et les solutions de tensioactifs ont été ajoutées progressivement afin de faire varier le rapport R.

Pour tous les tensioactifs, le potentiel zêta augmente lorsque R augmente, ce qui montre que tous les tensioactifs interagissent avec les particules de silice. Cependant, la variation du potentiel zêta est plus prononcée pour le DDAB et le CTAB que pour le Brij 58 et le Zephyrym PD7000 pour R allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$ . Ceci peut s'expliquer par le mécanisme d'adsorption de ces tensioactifs à la surface de la silice. Comme discuté précédemment, les particules de silice en suspension ont un potentiel de surface négatif. Le DDAB et le CTAB, qui sont des tensioactifs cationiques, sont alors attirés par la surface de la silice. Par conséquent, leur adsorption réduit les charges de surface

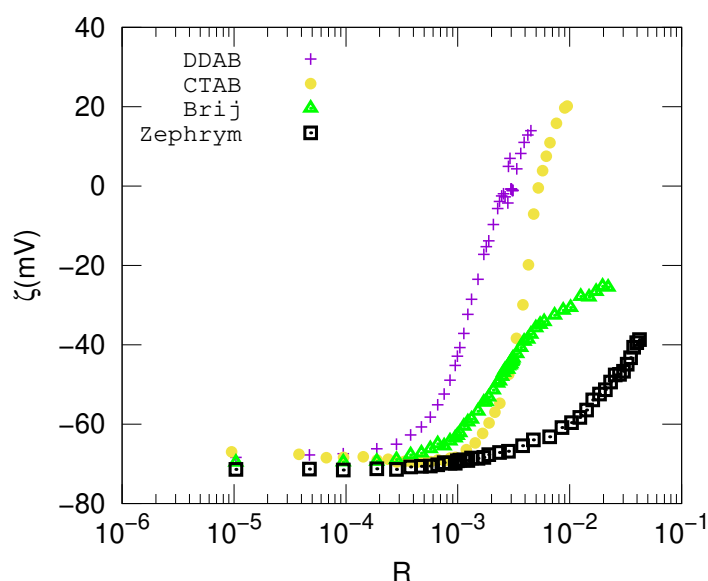


FIGURE 2.9 – Evolution du potentiel de la silice en fonction du ratio  $R = m_t/m_{SiO_2}$  pour les différents tensioactifs choisis : CTAB, DDAB, Brij 58 et Zephyrym PD7000 (Figure extraite de la référence [4]).

de la silice. Par ailleurs ces molécules sont assez grandes ce qui peut accentuer l'effet d'écrantage des charges de la silice. Le DDAB, qui est un surfactant bicaténaire, a tendance à écranter davantage les charges de surface que le CTAB, et le potentiel zêta est alors plus affecté.

La figure 2.9 montre également que le potentiel zêta change de signe pour ces deux tensioactifs. Celui-ci devient positif lors de l'ajout d'une quantité suffisante de tensioactif ( $R > 10^{-3}$ ). Ce phénomène est expliqué par la formation d'une bicouche de tensioactif à la surface des particules [78, 79]. Dans ce cas, les particules de silice se chargent positivement et leur hydrophobicité diminue. Cette situation n'est pas convenable pour préparer des émulsions de Pickering et ne sera donc pas étudiée par la suite.

Le mécanisme d'adsorption du Brij 58, qui est un surfactant non ionique (dérivé du PEG (polyéthylène glycol)), est complètement différent. Il est basé sur la formation de liaisons hydrogène [78]. Cette adsorption modifie moins efficacement la valeur du potentiel zêta comparativement au DDAB et au CTAB. Le Zephyrym PD7000 (polyoxyalkylène amine), quant à lui, est connu comme étant un tensioactif non ionique. Il devrait donc se comporter de la même manière que le Brij 58 [80]. De plus, grâce à sa fonction amine qui peut également s'adsorber sur la silice, l'écrantage des charges est théoriquement facilité. Comparativement aux autres tensioactifs, la différence d'adsorption à la surface des particules de silice, à des rapports R plus grands, peut s'expliquer par la longueur

de sa chaîne. En effet, pour une même valeur de  $R$ , les chaînes plus longues de Zephyrym PD7000 (vendu par le fournisseur sous forme de polymère) impliquent un nombre moins important de molécules de tensioactifs et des effets stériques plus importants sur la surface de la silice. Puisque les tensioactifs affectent différemment les charges de surface de la silice, par la suite, une valeur constante du potentiel zêta sera choisie pour maintenir les mêmes interactions électrostatiques entre les particules de silice modifiées en suspension.

### 2.3.1.2 Influence des tensioactifs sur la stabilité des suspensions de silice

Pour caractériser l'agrégation des particules de silice, des tests de sédimentation ont été effectués (voir figure 2.10). Ces tests ont été réalisés pour des valeurs de potentiels zêta de  $\zeta = -60$  mV et  $-43$  mV pour tous les tensioactifs et pour des potentiels zêta de  $\zeta = -23$  mV et  $-12$  mV uniquement pour le CTAB et le DDAB (ces valeurs n'ont pas été atteintes avec le Brij 58 et le Zephyrym PD7000, voir figure 2.9). Les suspensions à 3% en volume ont été préparées et dispersées dans un bain à ultrasons rempli de glaçons pendant trois minutes ; ensuite une quantité de tensioactifs a été ajoutée et le mélange laissé sous agitation magnétique, puis transvasé dans les tubes de sédimentation.

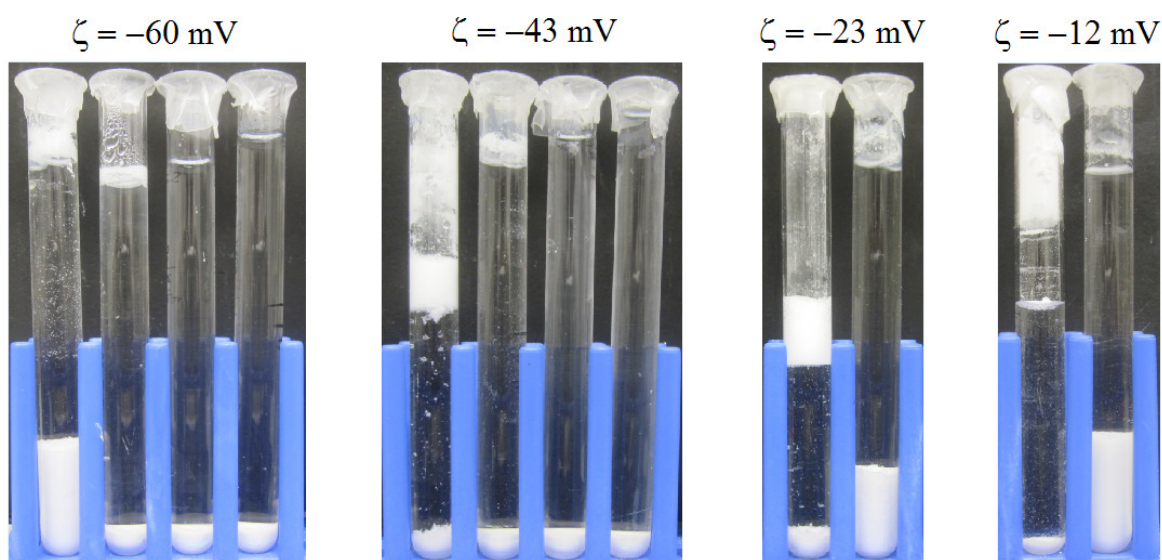


FIGURE 2.10 – Tests de sédimentation des suspensions de silice à différentes valeurs du potentiel zêta ( $-60$  mV,  $-43$  mV,  $-23$  mV et  $-12$  mV) avec, respectivement de gauche à droite, CTAB, DDAB, Brij 58 et Zephyrym PD7000 pour  $-60$  mV et  $-43$  mV, et uniquement pour CTAB (à gauche) et DDAB (à droite) pour  $-23$  mV et  $-12$  mV (Figure extraite de la référence [4]).

La figure 2.10 montre clairement que les particules de silice modifiées par le CTAB deviennent hydrophobes à une valeur de potentiel zêta de  $-43$  mV, car les particules ont



tendance à flotter. Ce phénomène n'a pas été observé pour les autres tensioactifs. On en déduit que le CTAB a modifié plus fortement la surface des particules de silice que les autres tensioactifs. Comme sa structure moléculaire et sa valeur de HLB ne sont pas très différentes du DDAB, nous supposons qu'il s'adsorbe en plus grande quantité, conduisant à une surface plus hydrophobe. Pour les autres tensioactifs, les suspensions sédimentent. Un petit sédiment correspond à des particules bien dispersées et à une suspension de silice stable, telles que celles observées à  $-60$  mV et à  $-43$  mV. Pour  $\zeta = -23$  mV et  $-12$  mV, les sédiments avec le DDAB sont plus hauts, ce qui signifie que les suspensions commencent à s'agréger, de même que pour le CTAB à  $\zeta = -60$  mV.

En conclusion, les résultats présentés dans cette partie montrent que les quatre tensioactifs sélectionnés modifient les particules de silice de manière différente. Dans la partie suivante, des émulsions de Pickering seront préparées à l'aide de ces particules de silice modifiées.

### **2.3.2 Etude de la stabilité des émulsions de Pickering préparées à partir de particules de silice modifiées par les différents tensioactifs**

Le protocole expérimental pour la préparation des émulsions de Pickering avec les particules de silice colloïdale est le suivant : tout d'abord une suspension de silice est préparée avec le tensioactif à la concentration voulue. 140 mg de silice sont mis en suspension dans 14 mL d'eau déionisée, soit une concentration de 1% massique. La suspension est dispersée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant trois minutes, tout en étant entourée de glaçons pour limiter son échauffement. Le tensioactif (CTAB, DDAB, Brij 58 ou Zephrym PD7000) est ensuite ajouté à la suspension de silice à la concentration souhaitée afin de fixer le ratio R. Le mélange est laissé sous agitation pendant au minimum douze heures pour s'assurer que l'adsorption du tensioactif atteigne l'équilibre. Un gramme de cire est ensuite ajouté à la suspension. Le mélange est placé dans un bain chauffant à  $90^{\circ}\text{C}$  (au-delà du point de fusion de la cire qui est de  $60^{\circ}\text{C}$ ). Après fusion totale de la cire, le mélange est agité à  $19000$  tr.min<sup>-1</sup> pendant une minute avec un UltraTurrax (agitation par cisaillement). Le mélange est ensuite retiré du bain chauffant puis refroidi à température ambiante. L'émulsion obtenue est filtrée sur un papier filtre Whatmann Gr.541 (taille des pores de  $22$   $\mu\text{m}$ ) et rincée à l'eau osmosée afin d'éliminer les particules libres ou faiblement attachées à la cire.

Des émulsions de silice/cire ont été préparées en utilisant des particules de silice modifiées avec les quatre tensioactifs sélectionnés à différentes concentrations

correspondant à des valeurs de potentiel zêta définies (-60 mV, -43 mV, -23 mV et -12 mV). Le tableau 2.4 résume les résultats obtenus pour la stabilité de l'émulsion.

Tableau 2.4 – Comparaison de la stabilité des émulsions obtenues pour les tensioactifs sélectionnés. “Stable” indique que l'émulsion est stable et “Non” indique que l'émulsion n'est pas stable. Ø signifie qu'aucun test n'a été réalisé.

	$\zeta = -60 \text{ mV}$	$\zeta = -43 \text{ mV}$	$\zeta = -23 \text{ mV}$	$\zeta = -12 \text{ mV}$
CTAB (HLB 18)	STABLE	STABLE	STABLE	STABLE
DDAB (HLB 10)	STABLE	STABLE	STABLE	STABLE
Brij 58 (HLB 16)	NON	NON	Ø	Ø
ZEPHRYM PD7000	NON	NON	Ø	Ø

Il est à noter que l'émulsification n'a pas été réussie avec le Brij 58 et le Zephrym PD7000 alors que des émulsions stables ont toujours été obtenues avec le CTAB et le DDAB. Ce résultat est surprenant lorsque l'on compare les propriétés proches du DDAB et du Brij 58 en termes du HLB (respectivement 18 et 16), ce qui devrait conférer le même degré d'hydrophobie aux particules de silice. Pour  $\zeta = -43 \text{ mV}$ , le rapport R est proche de  $2 \cdot 10^{-3}$  pour les deux tensioactifs et le comportement de la suspension est similaire (voir figure 2.10). Cependant, les particules de silice modifiées par le Brij 58 n'étaient pas capables de stabiliser l'émulsion.

Pour mieux comprendre ce phénomène, les angles de contact entre les solutions de tensioactif et la cire solide ont été mesurés. Une gouttelette de  $4 \mu\text{L}$  de chaque solution de tensioactif à une concentration de  $500 \text{ mg/L}$  a été déposée sur un morceau de cire solide. L'angle de contact a été mesuré sur des images (figure 2.11) acquises par l'instrument Digidrop (GBX) avec un minimum de quatre mesures pour obtenir une valeur moyenne significative (tableau 2.5).



FIGURE 2.11 – Etalement d'une gouttelette de (a) CTAB, (b) DDAB, (c) Brij 58 et (d) Zephrym PD 7000 sur une pastille de cire (Figure extraite de la référence [4]).

Tableau 2.5 – Angle de contact mesuré entre une gouttelette de CTAB, DDAB, Brij 58 et Zephrym PD 7000 et une pastille de cire. LA : angle de contact gauche, RA : angle de contact droit.

Tensioactif	Angle de contact	
	LA	RA
CTAB	54.7 °	51.7 °
DDAB	17.8 °	17.1 °
Brij 58	66.2 °	62.5 °
Zephrym PD7000	74.7 °	74.2 °

Tous les angles de contact étaient inférieurs à 90°, ce qui signifie que les quatre tensioactifs sélectionnés sont lipophiles et ont une affinité pour la cire. De plus, d'après les photos, le DDAB s'étale beaucoup plus que les trois autres tensioactifs sur la surface de la cire ( $\theta \sim 17^\circ$ ), ce qui signifie que l'affinité entre le DDAB et la cire est très élevée par rapport aux autres tensioactifs. Cette différence d'affinité entre le DDAB et le Brij 58 pour la cire pourrait ainsi expliquer la différence de stabilité d'émulsion obtenue avec ces deux tensioactifs.

### 2.3.3 Etude des gouttelettes de silice/cire

Dans une première approche, le MEB a été utilisé pour mettre en évidence la disposition des particules de la silice à la surface de la cire solide (monocouche, multicouches ou agrégats). Pour cela, les billes de cire ont été filtrées, séchées à l'air libre et puis métallisées par dépôt d'une fine couche de platine pour éviter l'effet de charge au cours des observations.

Les images MEB des émulsions rincées à l'eau sont présentées dans la figure 2.12. Dans tous les cas, les billes de cire sont complètement recouvertes de silice. Dans le cas du DDAB, les particules de silice forment une couche bien organisée à la surface de la cire. Lorsque la silice a été modifiée avec le CTAB, une couche de silice bien organisée a été observée uniquement pour  $\zeta = -60$  mV. Pour les autres valeurs de  $\zeta$ , des agrégats de silice étaient présents, conduisant à des multicouches de particules de silice. Puisque les potentiels zêta des particules de silice modifiées avec le CTAB ou le DDAB étaient identiques, la différence de l'état d'agrégation ne peut pas être expliquée par des interactions électrostatiques entre les particules. L'agrégation des particules de silice en

présence du CTAB est expliquée par des interactions hydrophobes entre elles, le CTAB étant beaucoup plus hydrophobe que le DDAB, comme montré précédemment par les tests de sédimentation. Même si, pour  $\zeta = -23$  mV et  $-12$  mV, les tests de sédimentation ont montré que les suspensions avec le DDAB commençaient à s'agréger, aucune agrégation n'a été observée dans l'émulsion. En effet, l'agrégation dans la suspension peut être expliquée par des interactions électrostatiques, dues aux valeurs de potentiel zêta relativement faibles, mais elles ne sont pas assez fortes et sont donc cassées lors du processus d'émulsification à grande vitesse. Cela permet enfin la formation d'une monocouche bien disposée de particules de silice à la surface de la cire solide. Au contraire, les interactions hydrophobes obtenues avec CTAB sont fortes [81, 82] et les agrégats peuvent subsister après l'émulsification. Ceci est critique pour la synthèse de particules à patch via la méthode d'émulsion de Pickering, pour laquelle une monocouche de particules est nécessaire pour une modification de surface ultérieure. Ce résultat montre donc que, lorsque le CTAB est utilisé comme tensioactif pour produire des particules à patch par la voie des émulsions de Pickering, il faut veiller à choisir une concentration correcte conduisant à la formation d'une monocouche de silice à la surface des billes de cire.

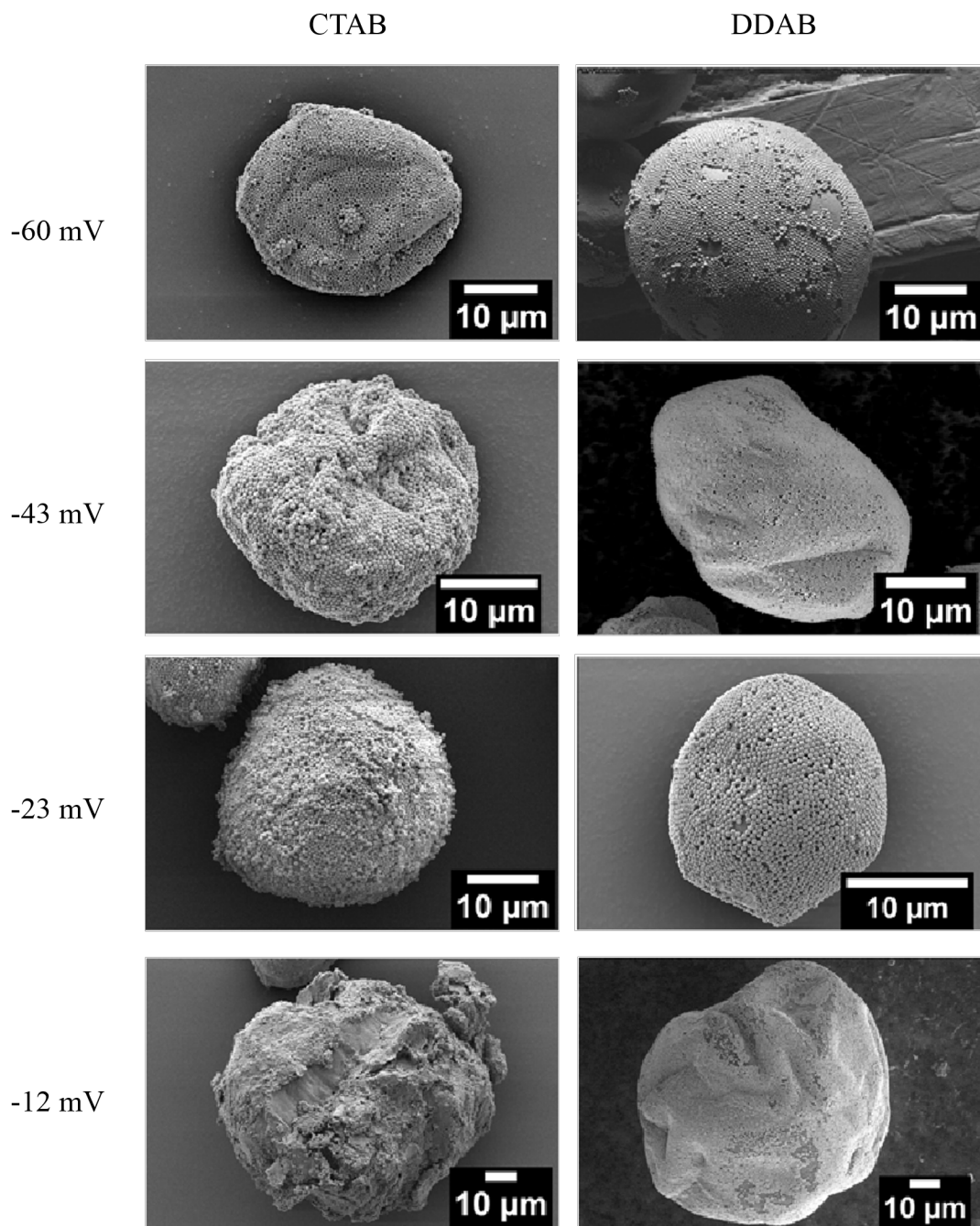


FIGURE 2.12 – Images MEB des billes de cire rincées à l'eau, pour différentes concentrations de DDAB et de CTAB, correspondant à différents potentiels zéta des particules de silice (Figure extraite de la référence [4]).

Le deuxième paramètre important pour la synthèse de particules à patch est la profondeur de pénétration des particules dans la cire solide. Pour la déterminer, les gouttelettes de cire stabilisées par les particules de silice avec différentes concentrations de tensioactif ont été rincées avec de l'éthanol pendant l'étape de filtration. En effet, l'éthanol dissout partiellement la cire autour des particules et ces dernières se libèrent. La migration des particules laisse des empreintes dans la cire solide. Plus la pénétration des particules est grande, et plus l'angle de contact formé avec la cire est important. Les angles de contact peuvent ainsi être estimés en mesurant le diamètre de ces empreintes, et en le comparant au diamètre des particules. En considérant  $D$  le diamètre des particules de silice ( $D = 600$  nm), et  $d$  le diamètre de l'empreinte, l'angle de contact peut être calculé à l'aide de l'équation (2.4) (voir figure 2.13).

$$\cos(90 - \theta) = d/D \quad (2.4)$$

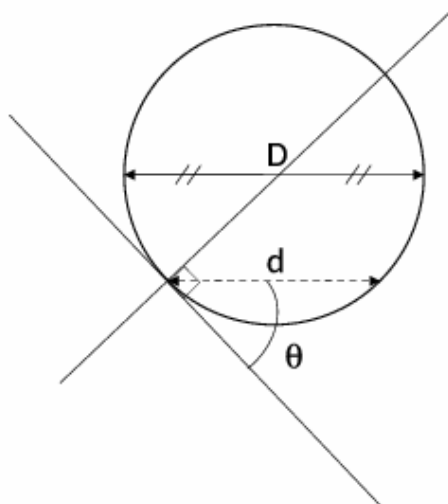


FIGURE 2.13 – Schéma du calcul des angles de contact  $\theta$  sur les images MEB entre les particules de silice et les billes de cire.  $D$  représente le diamètre des particules de silice,  $d$  représente le diamètre de l'empreinte laissée dans la cire.

Les émulsions ont d'abord été filtrées puis rincées à l'éthanol avec une pissette directement sur le papier filtre, puis observées au MEB (voir figure 2.14). Lorsque les particules de silice formaient des agrégats à la surface (cas du CTAB), l'élimination des particules de silice n'était pas facile et seules de petites parties de gouttelettes de cire étaient découvertes. Les valeurs moyennes des angles de contact sont reportées à la figure 2.14 .

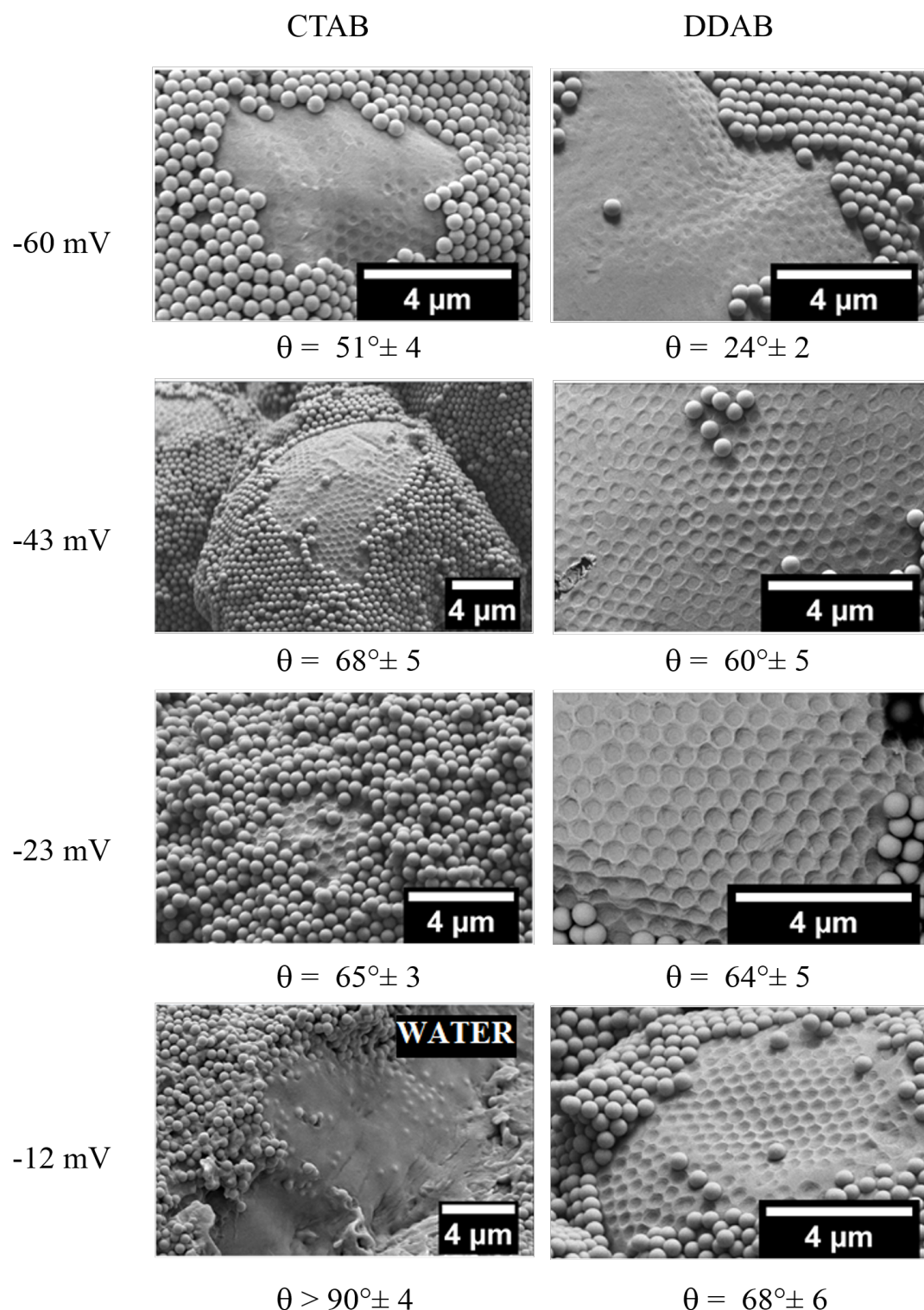


FIGURE 2.14 – Images MEB des billes de cire rincées à l'éthanol (sauf pour CTAB à -12 mV), pour différentes concentrations de DDAB et de CTAB, correspondant à différents potentiels zêta des particules de silice (Figure extraite de la référence [4]).

Ainsi, lorsque la concentration en tensioactif augmente, ce qui correspond également à une augmentation de  $\zeta$ , l'angle de contact augmente. Pour les deux tensioactifs, des angles de contact autour de 70 sont obtenus, ce qui permet de masquer une grande partie de la surface des particules. Pour  $\zeta = -12$  mV, dans le cas du CTAB, aucun rinçage à l'éthanol n'a été effectué car les images MEB des émulsions rincées à l'eau ont clairement montré que de nombreuses particules de silice sont recouvertes de cire, ce qui indique que le point d'inversion a été atteint. Ceci est également confirmé par la forme des gouttelettes, qui n'étaient plus sphériques. Dans ce cas, un angle de contact  $\theta > 90$  est considéré.

Tout ces résultats prouvent que le DDAB est le plus adapté pour compléter notre étude sur la silice amphotère, par conséquent il sera retenu dans la suite de l'étude mais uniquement pour les trois quantités où les particules de silice ne s'agrègent pas.

Avant de passer à l'étape de fonctionnalisation, il a été important de vérifier le comportement de la silice fluorescente vis à vis du DDAB. La variation du potentiel zêta de la silice fluorescente en fonction du ratio R a été suivie (figure 2.15). La figure 2.15 montre qu'il y a une légère différence entre le comportement de la silice et la silice-FITC pour les faibles quantités du DDAB, et au fur et à mesure que R augmente les courbes se confondent. Ainsi des émulsions ont pu être réalisées avec la silice fluorescente. Une légère augmentation de la quantité du DDAB utilisé a été nécessaire pour réussir l'émulsion à faible R.

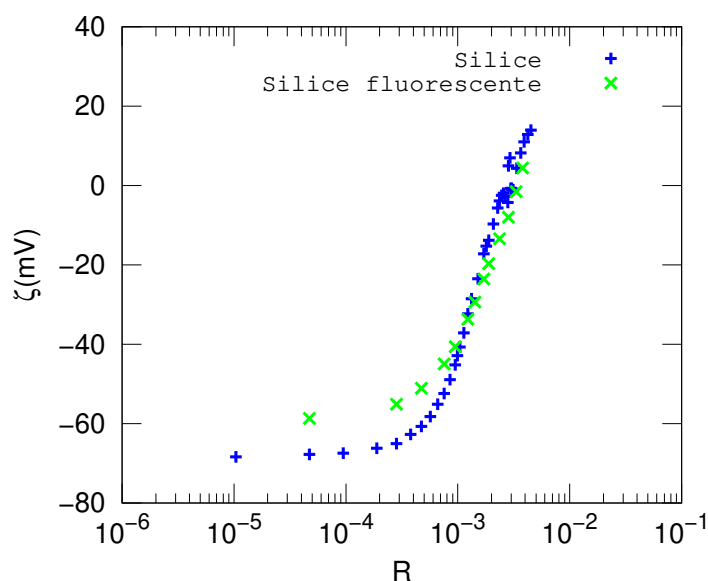


FIGURE 2.15 – Evolution du potentiel de la silice et de la silice fluorescente en fonction du ratio  $R = m_t/m_{SiO_2}$  pour le DDAB.



La figure 2.16 reporte les résultats obtenus en indiquant le pourcentage de la surface disponible pour les modifications ultérieures, correspondant à la taille du futur patch.

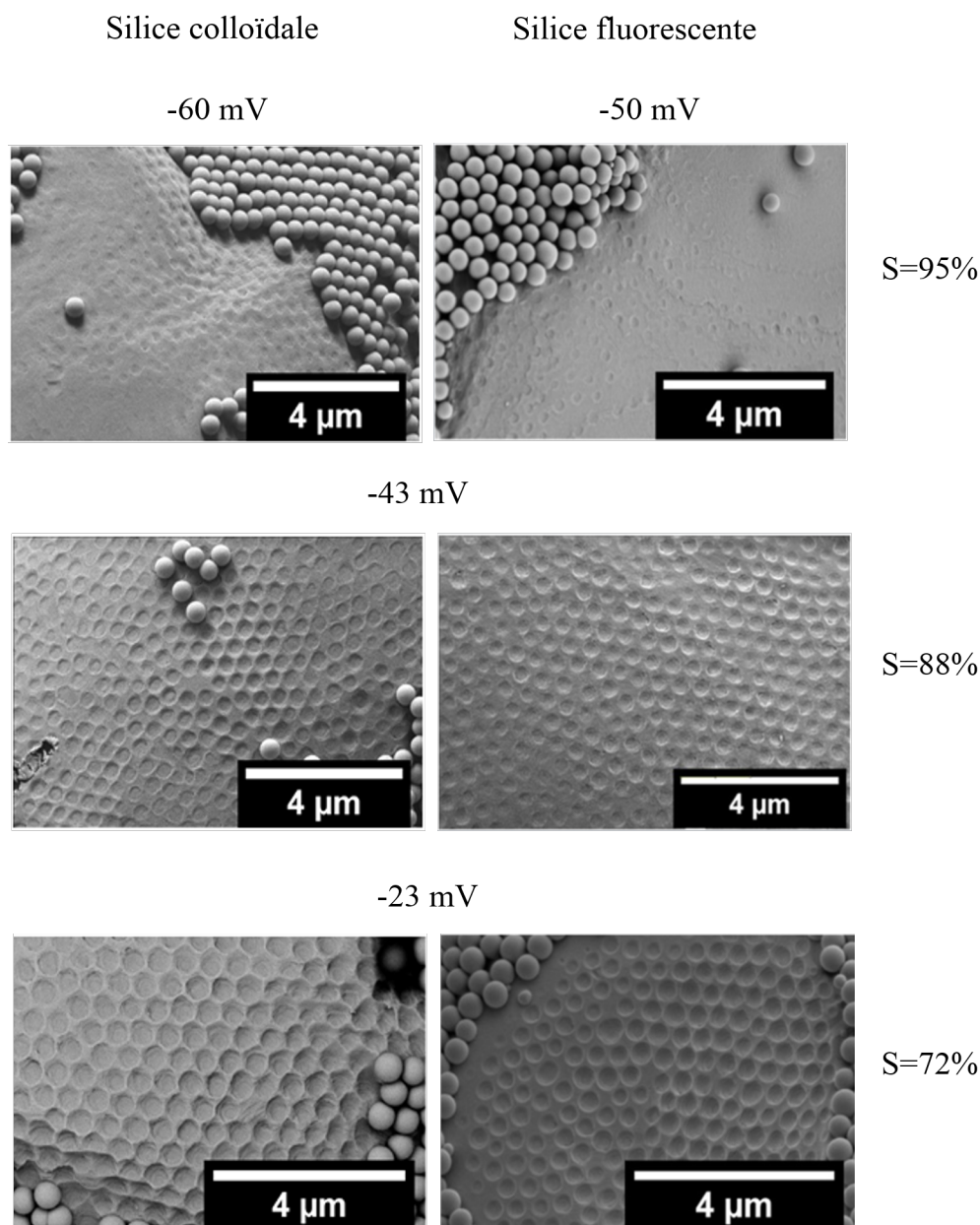


FIGURE 2.16 – Images MEB des billes de cire rincées à l'éthanol pour différentes concentrations de DDAB pour la silice et la silice-FITC. Le pourcentage de la surface disponible pour la fonctionnalisation, c'est à dire la taille du patch, est indiqué également.

### 2.3.4 Conclusions

Dans cette étude, il a été montré que des émulsions de Pickering peuvent être réalisées à partir de la silice colloïdale et de la paraffine. Puis, il a été clairement prouvé que la paraffine peut servir de masque lors d'une étape de modification de l'état de surface

des particules ancrées à leur périphérie, notamment en utilisant le DDAB. Des surfaces accessibles aux modifications allant de 95% à 72% ont été obtenues pour la silice et la silice fluorescente. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, le DDAB sera retenu pour réaliser les émulsions de Pickering.

## 2.4 Etude de la fonctionnalisation partielle par l'APTES des particules de silice

Cette partie présente les travaux menés pour modifier la surface des particules de silice non protégées par la cire à l'issue de leur mise en oeuvre dans des émulsions de Pickering. Pour obtenir des particules anisotropes, des techniques telles que "grafting to" et "grafting from" [37], la polymérisation radicalaire initiée en surface [83, 84], ou encore des méthodes basées simplement sur des interactions électrostatiques [85], ont été décrites dans la littérature. Dans le cadre de cette étude, le greffage covalent d'un organosilane a été étudié. Le choix s'est porté préférentiellement sur le greffage du 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES). L'utilisation de l'APTES est avantageux pour la synthèse de particules de silice amphotères. D'une part, il est facile à mettre en uvre et conduit à des composés assez stables dans le temps. D'autre part, il apporte des groupements amine positifs aux pH acides.

L'étude du greffage s'est d'abord portée sur les poudres de silice, avant qu'il ne soit appliqué aux particules partiellement masquées dans les émulsions.

### 2.4.1 Etat de l'art sur le greffage de l'APTES sur la silice

De nombreux travaux ont étudié le greffage de l'APTES sur la silice [86, 87, 88, 89, 90] en raison de son faible coût. Le greffage de l'APTES est souvent réalisé dans des solvants organiques anhydres [91] afin d'empêcher l'hydrolyse de ses groupements éthoxy. Ce phénomène d'hydrolyse permet la formation d'un réseau 3D à la surface de la silice, due à l'homocondensation de l'APTES et/ou à sa polymérisation dans le milieu réactionnel, entraînant ainsi un mauvais greffage [92]. De plus, d'après Vansant et *al.* [87], le greffage de l'APTES sur la silice dans un milieu aqueux est non reproductible.

D'autres auteurs ont étudié le greffage des organosilanes dans différents milieux comme l'éthanol [93], éthanol/eau [94] ou encore méthanol/eau [95]. Chaimberg et Cohen [96] ont trouvé que le rendement du greffage des organosilanes est bien meilleur dans les milieux anhydres que dans les milieux mixtes. Quant à Vandenberg et *al.* [97], ils ont comparé l'efficacité du greffage de l'APTES sur la silice dans des solvants anhydres

et dans l'eau en mesurant l'épaisseur du film déposé, suite au greffage, par ellipsométrie : un meilleur greffage est obtenu dans les solvants anhydres.

En somme, dans la littérature, c'est généralement le greffage de l'APTES en milieu anhydre qui est mis en avant. On montre que le greffage de l'APTES dans un milieu aqueux conduit à un greffage instable et non reproductible avec un rendement faible comparativement aux milieux anhydres.

A notre connaissance, il n'y a que Cuoq *et al.* [98] qui ont par la suite réfuté les propos sur le greffage de l'APTES en milieu aqueux. En effet, ils ont trouvé que le greffage de l'APTES en milieu anhydre à température ambiante n'est pas plus efficace que son greffage en milieu aqueux car une structure similaire de la couche greffée est atteinte dans les deux cas. En outre, la non reproductibilité attendue pour le greffage dans l'eau [87, 92] n'est pas obtenue. Au contraire, une couche stable et reproductible est obtenue. Par ailleurs, un taux de greffage de  $2,1 \pm 0,09 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  a été atteint. Cette valeur est légèrement inférieure aux taux déterminés pour le greffage en milieu anhydre [99, 88, 100] ( $2,8 - 3,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), mais elle est aussi bonne, voire meilleure, que celle obtenue avec les techniques du dépôt en phase gazeuse ou en lit fluidisé [89, 90, 100, 101] ( $1,7 - 2,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Ces nouvelles techniques ont été développées afin d'éviter l'utilisation de solvants organiques, mais elles nécessitent généralement un équipement spécialisé (réacteur à hygrométrie, température et pression contrôlées etc.).

#### 2.4.2 Greffage de l'APTES sur la silice dans l'éthanol

En s'appuyant sur la littérature, un protocole de greffage de l'APTES dans l'éthanol absolu a d'abord été utilisé. Le protocole a été appliqué sur la poudre de silice (non fluorescente) pour vérifier sa fiabilité. Dans un second temps, il a été appliqué sur la même poudre de silice modifiée en surface avec le DDAB, afin d'étudier l'effet du DDAB sur le greffage de l'APTES; en effet, dans les émulsions, les particules sont couvertes de ce tensioactif. Pour ces tests, la quantité de DDAB a été fixée afin d'obtenir l'angle de contact entre la silice et la paraffine le plus grand ( $64^\circ$ ), soit à la plus grande concentration, correspondant à  $\zeta = -23 \text{ mV}$ . Les réactifs utilisés, leurs quantités ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau 2.6. Ces produits ont été utilisés sans modification préalable.

Tableau 2.6 – Caractéristiques et quantités des réactifs utilisés dans la fonctionnalisation de la silice dans l'éthanol absolu.

Composé	Formule chimique	Pureté (%)	Quantité (mol)	Origine
APTES	$Si(OC_2H_5)_4$	98	$2,1 \times 10^{-3}$	Acros Organic
TEA	$N(CH_2CH_3)_3$	99	$2,8 \times 10^{-3}$	Alfa Aesar
Ethanol absolu	$H_3CCH_2OH$	99,8	0,5	PDH Prolabo

Une quantité de 140 mg de particules (silice, ou silice modifiée par le DDAB) est dispersée dans la moitié de l'éthanol. Le reste de l'éthanol est mélangé avec le TEA (triéthylamine), qui joue le rôle de catalyseur, et l'APTES, pendant cinq minutes, sous agitation magnétique. Les deux préparations sont ensuite mélangées et mises à réagir pendant une heure, sous agitation magnétique. A la fin de la réaction, les particules sont rincées avec de l'éthanol par quatre cycles de centrifugation à  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$  et mises à sécher pendant seize heures dans une étuve à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le greffage est caractérisé en suivant la variation du potentiel zêta des particules fonctionnalisées avec le pH, reportée sur la figure 2.17. Le pH a été ajusté à l'aide de NaOH 0,5 M ou HCl 0,5 M.

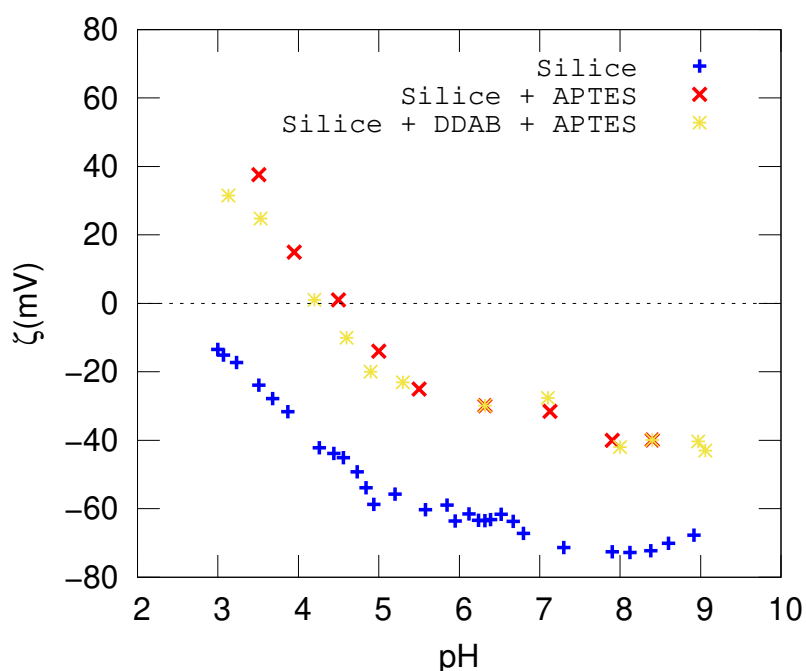


FIGURE 2.17 – Variation du potentiel zêta de la silice, de la silice complètement modifiée par l'APTES dans l'éthanol absolu, et de la silice complètement modifiée par l'APTES en présence du DDAB dans l'éthanol absolu, en fonction du pH.

D'après la figure 2.17, le DDAB n'a pas d'effet significatif sur le greffage de l'APTES. Comparativement à la silice brute (figure 2.7), le potentiel zêta après greffage a augmenté, ce qui est en accord avec la littérature. Le point où le pH s'annule, appelé point isoélectrique (PIE), a une valeur de 5. En-dessous du PIE, les groupements  $-NH_2$ , apportés par l'APTES, se protonent en  $-NH_3^+$ , et le potentiel zêta devient positif. Au dessus, ils se déprotonent et le potentiel zêta devient négatif. Ce résultat confirme que le greffage de l'APTES sur la silice a bien fonctionné.

La fonctionnalisation de la surface de la silice par l'APTES étant vérifiée dans l'éthanol, ce protocole peut donc potentiellement être appliqué aux émulsions afin de modifier la surface disponible des particules de silice immobilisées sur les billes de cire. Cependant, il a été montré précédemment que l'éthanol réagissait avec la cire, et permettait de détacher les particules immobilisées à sa surface, ce qui a permis d'observer des empreintes (figure 2.14). A cette étape, il est donc nécessaire de vérifier la compatibilité de l'éthanol avec l'émulsion pour poursuivre sur cette voie. Des émulsions préparées avec des particules de silice fluorescentes ont été préparées, et dispersées pendant une heure dans de l'éthanol absolu. Les résultats de l'observation par microscopie optique à épifluorescence sont reportés dans la figure 2.18, en comparant avec une émulsion laissée dans l'eau.

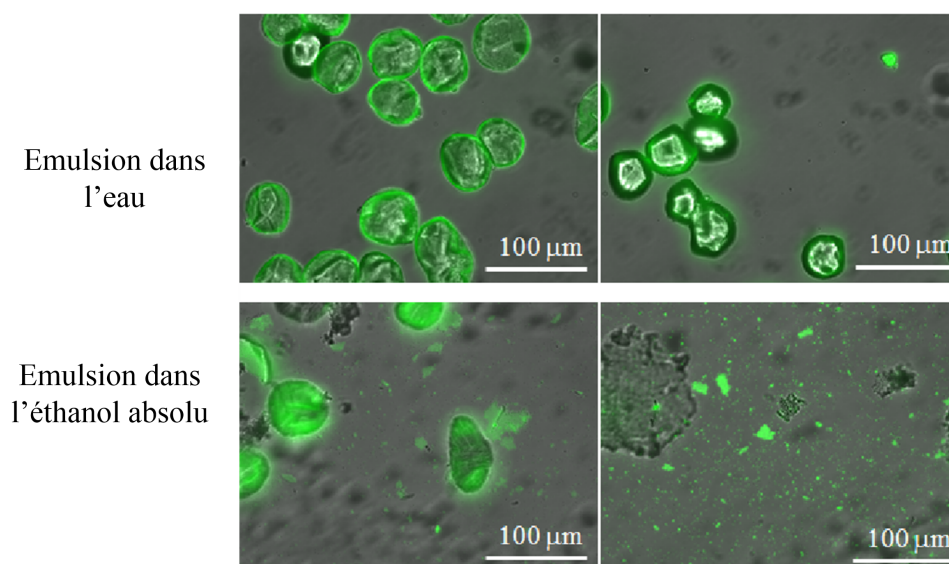


FIGURE 2.18 – Observation d'émulsions stabilisées par des particules de silice fluorescentes, laissées dans l'eau (haut), et après une heure dans l'éthanol absolu (bas).

Les images de l'émulsion dispersée dans l'eau montre des billes de cire bien recouvertes de particules de silice fluorescente. Il n'y a presque aucune particule de silice libre dans le milieu environnant, toutes les particules sont à la surface des billes de cire, ce qui

leur confère une couleur verte (caractéristique de la fluorescéine). Lorsque l'émulsion est dispersée dans l'éthanol absolu, beaucoup de particules de silice ont migré de la surface des billes de cire vers le milieu environnant. Par conséquent, lors de la fonctionnalisation des particules de silice par l'APTES dans l'éthanol, de nombreuses particules vont se détacher, et seront complètement modifiées en surface. La solution envisagée est de filtrer l'émulsion après modification par l'APTES sur un papier filtre adéquat dans le but de ne garder que les particules encore attachées à la cire. Ce protocole a été testé sur les émulsions, mais il n'a pas pu être réalisé jusqu'à la fin. En effet, l'étape de filtration était difficile à effectuer, une pellicule gélifiée apparaissait en raison du mélange TEA/APTES/Ethanol. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, le greffage de l'APTES a été étudié selon un protocole différent.

### 2.4.3 Greffage de l'APTES sur la silice en milieu aqueux

Greffer l'APTES sur les particules de silice en milieu aqueux est plus favorable pour cette étude, pour ne pas affecter la stabilité de l'émulsion. Ainsi, le protocole développé dans l'éthanol a été modifié pour l'adapter au milieu aqueux. Pour cela, 140 mg de particules de silice modifiée par le DDAB sont dispersés dans 0,5 moles d'eau osmosée avec  $2,1 \times 10^{-3}$  moles d'APTES, et laissées sous agitation magnétique à la température ambiante pendant un temps variant de 20 minutes à 3 heures. A la fin de ce temps de réaction, les particules sont rincées à l'eau osmosée par quatre cycles de centrifugation à  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$  et mises à sécher pendant seize heures dans une étuve à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . De la même manière que précédemment, le greffage a été caractérisé en suivant la variation du potentiel zêta en fonction du pH (figure 2.19).

Le point isoélectrique (PIE) est déplacé à une valeur de 7,5, ce qui confirme la modification des propriétés de surface de la silice et la présence de groupements amines. La réaction menée dans l'eau osmosée semble donc efficace, même pour un temps de réaction très court de 20 minutes.

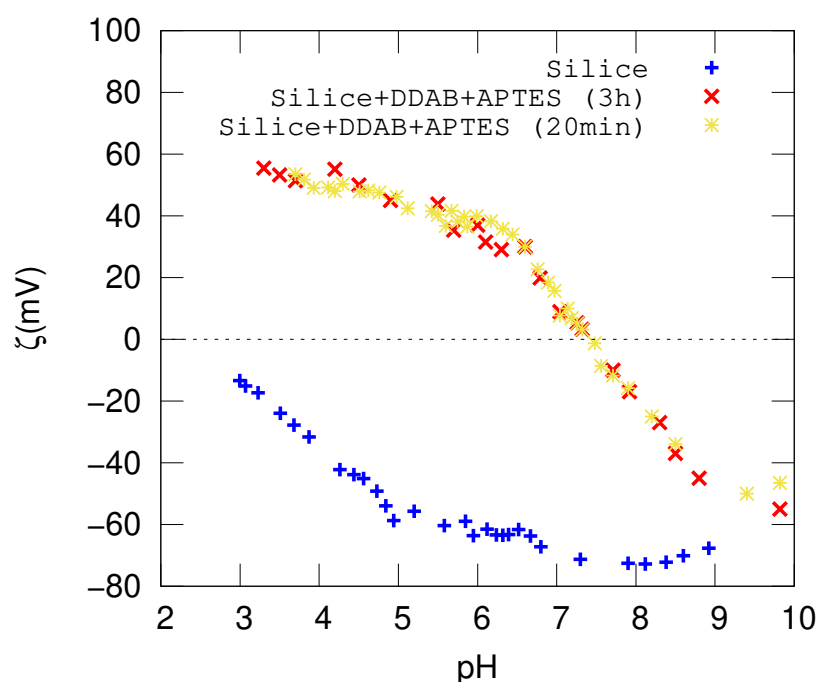


FIGURE 2.19 – Variation du potentiel zêta de la silice en fonction du pH, pour un greffage d'APTES en milieu aqueux.

Ce protocole a été ensuite appliqué sur les émulsions, une fois refroidies à la température ambiante. Pour respecter les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{eau}/\text{APTES}$ , 14 mL d'eau de plus sont ajoutés à l'émulsion. Après l'étape de fonctionnalisation, l'émulsion a été observée au MEB (Figure 2.20). L'image MEB montre que la surface de la cire a été altérée au moment de la fonctionnalisation pour la durée de 3 heures. Cet effet a été attribué à la présence de l'APTES qui peut fragiliser la cire. Pour un temps de réaction de 20 minutes, les billes de cire restent intactes et bien couvertes par les particules de silice (figure 2.20).

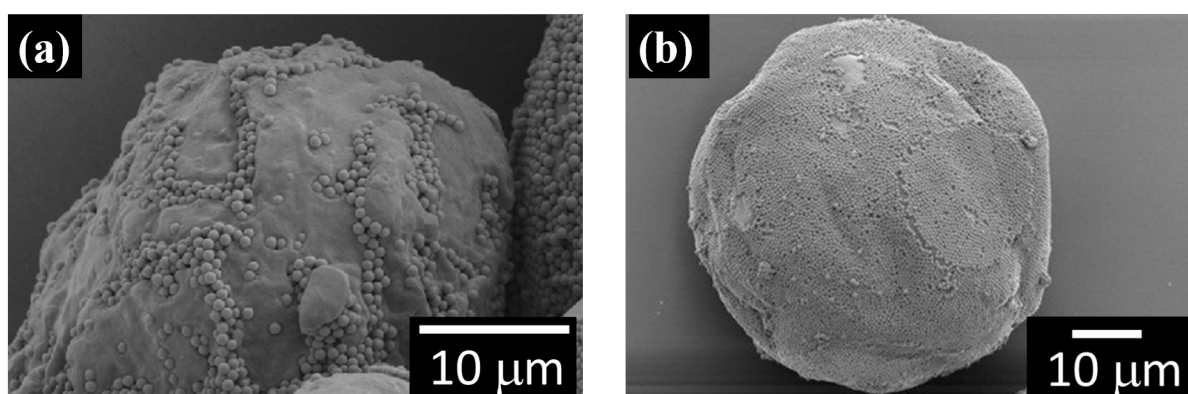


FIGURE 2.20 – Images MEB des billes de cire après fonctionnalisation par l'APTES dans l'eau, pour 3h (a) et 20 min (b).

En conclusion, un temps de greffage de l'APTES de 20 minutes dans l'eau osmosée a été adopté. Le greffage de l'APTES en milieu aqueux pour une durée de 20 minutes a été vérifié également pour la silice fluorescente. Un comportement similaire à celui de la silice est obtenu. Il est à noter que la même procédure de greffage est appliquée quelle que soit la profondeur de pénétration des particules dans la cire. A la fin de la réaction, l'émulsion est filtrée sur un papier filtre whatmann Gr.541 (taille de pores de 22  $\mu\text{m}$ ) et rincée avec de l'eau osmosée. L'émulsion est ensuite séchée à l'air ambiant pendant 48h.

## 2.5 Etude de la dissolution de la cire et récupération des particules à patch

Cette partie du manuscrit s'intéresse à la mise en place d'un protocole permettant la dissolution de la cire et la récupération des particules de silice amphotères. Ces particules devront également être lavées afin d'éliminer le DDAB qui pourrait apporter un caractère hydrophobe non désiré pour l'étude des particules amphotères à patch ainsi synthétisées.

L'immobilisation des particules à la surface de la cire étant irréversible, une augmentation de la température pour faire fondre la cire n'est pas suffisante pour récupérer les particules. Une attaque chimique par des solvants adéquats s'avère donc indispensable. La paraffine est connue comme étant soluble dans le benzène, le disulfure de carbone, le chloroforme et l'éther diéthylique [102]. Des solvants comme le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [1, 23] et le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) [103, 104, 68] ont souvent été utilisés dans la littérature. Quant à Zenerino et *al.* [30], ils ont opté pour l'utilisation du cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). L'efficacité du chloroforme et du cyclohexane a été comparée, par le suivi visuel de la dissolution d'un gramme de paraffine, dans chacun de ces solvants. La dissolution des morceaux de paraffine dans le cas du cyclohexane se fait plus rapidement que dans le cas du chloroforme, il sera donc retenu pour la suite de l'étude.

Dans un premier temps, l'émulsion séchée a été placée dans 0,92 moles de cyclohexane pendant six heures, puis les particules ont été récupérées par centrifugation. Celles-ci sont observées au MEB (figure 2.21). D'après l'image MEB, la cire n'a pas été complètement éliminée. Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela. La première est que la cinétique de décomposition de la cire est incomplète pour la durée choisie (six heures) : le temps de dissolution devrait donc être augmenté. La seconde explication est que le cyclohexane utilisé est saturé. Les particules devraient être récupérées au bout de six heures par centrifugation et mises en suspension à nouveau dans le cyclohexane. La troisième hypothèse est que la dissolution de la cire dans le cyclohexane n'est jamais



totale, du fait d'une cinétique trop lente. Par conséquent, le mélange devrait être filtré afin de ne récupérer que les particules à patch dans le filtrat, toute la cire étant retenue par le filtre.

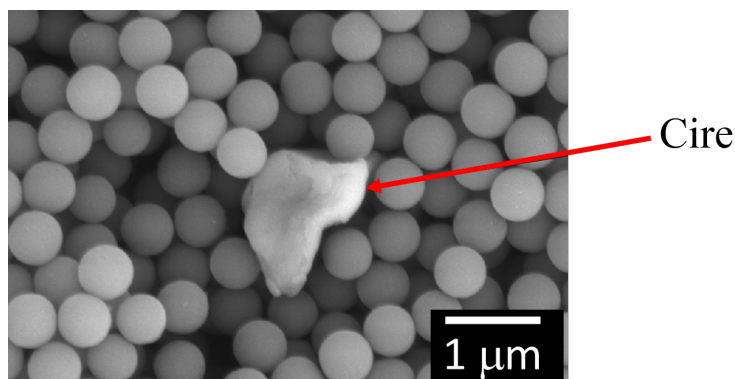


FIGURE 2.21 – Image MEB de la poudre récupérée après dissolution de la cire par le cyclohexane.

Des tests ont été réalisés pour vérifier ces différentes hypothèses. Des lavages au cyclohexane de 12 h, 24 h et 48 h ont été réalisés. Des durées plus grandes ne peuvent pas être atteintes car le cyclohexane s'évapore assez vite même dans des récipients bien couverts. A la fin de ces lavages, il y avait toujours présence de cire avec les particules récupérées d'après des observations MEB. D'autres tests consistant à réaliser trois lavages, de 12 h, 24 h ou 48 h chacun, ont été effectués. Ces lavages répétitifs entraînaient une énorme perte de particules et le résultat final n'était pas satisfaisant en raison de la présence constante de la cire. En somme, une dissolution partielle de la paraffine avait certainement lieu, mais celle-ci se recristallisait lors de la centrifugation. Or, la dernière solution basée sur la filtration n'était pas non plus concluante, les particules restant majoritairement avec la cire sur le filtre.

Il a donc été nécessaire d'explorer une nouvelle voie de récupération des particules, résumée dans la figure 2.22. L'idée consiste à ajouter une phase aqueuse (5,54 moles d'eau déionisée) au mélange émulsion-cyclohexane préalablement mélangé sous agitation magnétique durant une nuit. Ainsi les particules de silice (hydrophiles) se séparent du mélange cyclohexane-cire et sédimentent dans l'eau. Cette étape est critique et peut entraîner une grosse perte de particules si les deux phases sont partiellement mélangées. En effet, il y a possibilité de créer une émulsion à l'interface des deux milieux, ce qui empêche les particules de se libérer. Comme l'objectif de ces travaux est de synthétiser des particules amphotères, une quantité d'HCl 1M est ajoutée à la phase aqueuse afin d'éliminer le DDAB de la surface des particules de silice. Le pH est fixé à quatre, et le mélange est laissé sous agitation magnétique à faible vitesse durant une nuit, en

faisant attention à ne pas mélanger les deux phases (cyclohexane-cire et eau). Cette procédure permet de diminuer les charges négatives à la surface de la silice qui sont à l'origine de l'adsorption du DDAB. Une fois la durée totale écoulée, le mélange biphasique est transvasé dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique (cyclohexane - cire ) et la phase aqueuse (eau acidifiée - particules de silice). La phase aqueuse est ensuite récupérée et centrifugée à  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant cinq minutes.

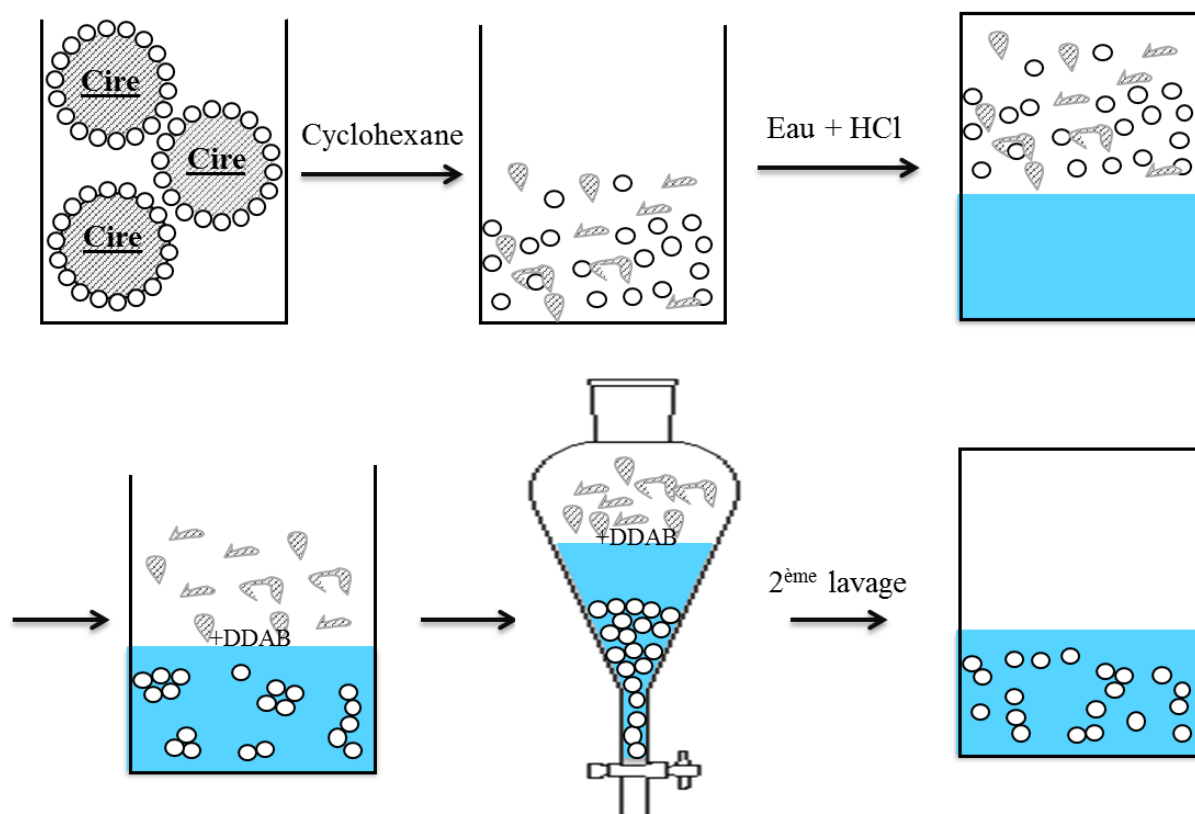


FIGURE 2.22 – Schéma du protocole adopté pour la dissolution de la cire et la récupération des particules de silice amphotères.

Les particules récupérées après l'étape de décanter sont totalement libérées de la cire, et plus aucun fragment de paraffine n'est alors observé. Cependant, il est important de vérifier, également, si le DDAB est complètement éliminé, ou au moins que sa quantité est suffisamment basse pour éviter que les particules récupérées ne présentent un caractère hydrophobe. Pour cela, une émulsion de Pickering a été préparée avec les particules récupérées à cette étape, et observée au MEB (figure 2.23).

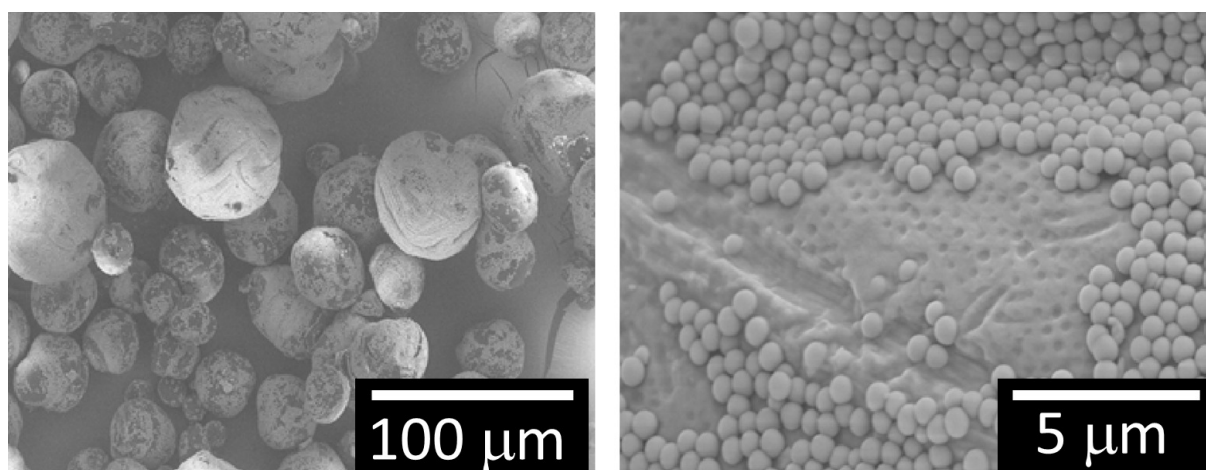


FIGURE 2.23 – Images MEB d’une émulsion stabilisée par des particules de silice amphotères récupérées après l’étape de décantation.

La figure 2.23 montre que les particules de silice amphotères récupérées ont permis de stabiliser l’émulsion, contrairement aux particules de silice naturelles, pour lesquelles, après refroidissement, un film de paraffine se forme à la surface de l’émulsion. Ce résultat montre que les particules récupérées sont encore couvertes du DDAB utilisé dans la mise en uvre des émulsions. Il est donc nécessaire d’effectuer une étape de lavage supplémentaire assurant l’élimination du DDAB.

Etant donné que la quantité de particules récupérées à l’étape de décantation est faible, elle ne peut donc pas servir pour tester plusieurs procédures de lavages. Deux autres systèmes ont été utilisés pour ces tests. Ces systèmes ont été choisis pour correspondre aux propriétés de surface des particules récupérées à cette étape. Le premier est constitué de particules de silice modifiées en surface par le DDAB, correspondant ainsi au côté non modifié des particules amphotères, et le deuxième est constitué de particules de silice préalablement modifiées par le DDAB et puis fonctionnalisées par l’APTES, correspondant au côté modifié des particules amphotères.

Plusieurs procédures de lavage ont été étudiées pour les deux systèmes considérés : avec des durées variables, des longues durées (jusqu’à 24h) en changeant l’eau de purification, des purifications par dialyse ou encore des purifications assistées par ultrasons. La procédure retenue consiste à disperser les particules dans 50 mL d’eau déionisée, puis à ajuster le pH à une valeur de quatre, à l’aide d’HCl. La suspension, entourée de glaçons, est dispersée pendant quatre minutes dans un bain à ultrasons. La suspension est ensuite maintenue sous agitation magnétique pendant 24h, et le traitement aux ultrasons pendant quatre minutes est appliqué environ toutes les heures. Une fois le lavage terminé, le mélange est récupéré et les particules sont lavées

avec l'eau osmosée par quatre cycles de centrifugation à  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$  de cinq minutes. Les particules sont récupérées et caractérisées après séchage à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$  pendant 16h.

Afin de mettre en évidence l'efficacité du lavage, une émulsion est réalisée à partir des poudres ainsi lavées. Un film de paraffine s'est formé à la surface de l'émulsion pour les deux systèmes, indiquant que l'émulsion n'a pas été stabilisée. L'observation MEB de ce film ne montre aucune particule à la surface de la cire (figure 2.24). A titre de comparaison, l'image MEB du film observé dans le cas d'une émulsion de Pickering préparée avec des particules de silice naturelles est également reportée sur la même figure. La figure 2.24 montre que les particules lavées, par la méthode décrite ici, ont un comportement similaire à celui des particules de silice naturelles. Elles ne sont plus efficaces pour stabiliser les émulsions de Pickering, ce qui prouve qu'elles se sont débarrassées du DDAB. Par conséquent, la méthode du lavage retenue ici peut être validée.

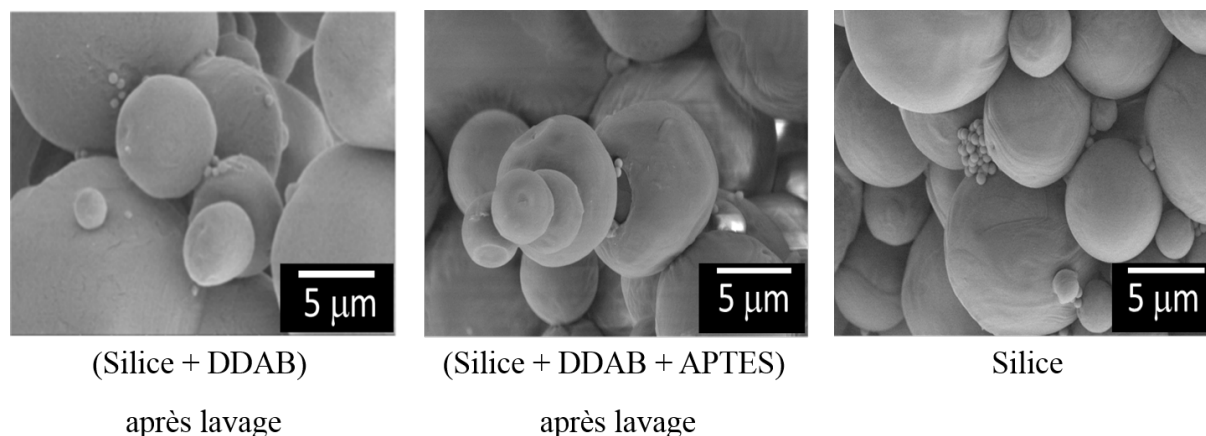


FIGURE 2.24 – Images MEB du film obtenu lors de la préparation d'une émulsion de Pickering par des particules de silice naturelles et des particules de silice préalablement modifiées par le DDAB ou le DDAB et l'APTES, puis lavées selon le protocole développé.

## 2.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différentes étapes de synthèse des particules de silice amphotères via les émulsions de Pickering, présentant une taille de patch variable. La figure 2.25 résume le processus retenu pour cette synthèse. De nombreuses difficultés sont apparues pour permettre une fonctionnalisation avec l'APTES reproductible, et récupérer des particules avec un bon rendement.

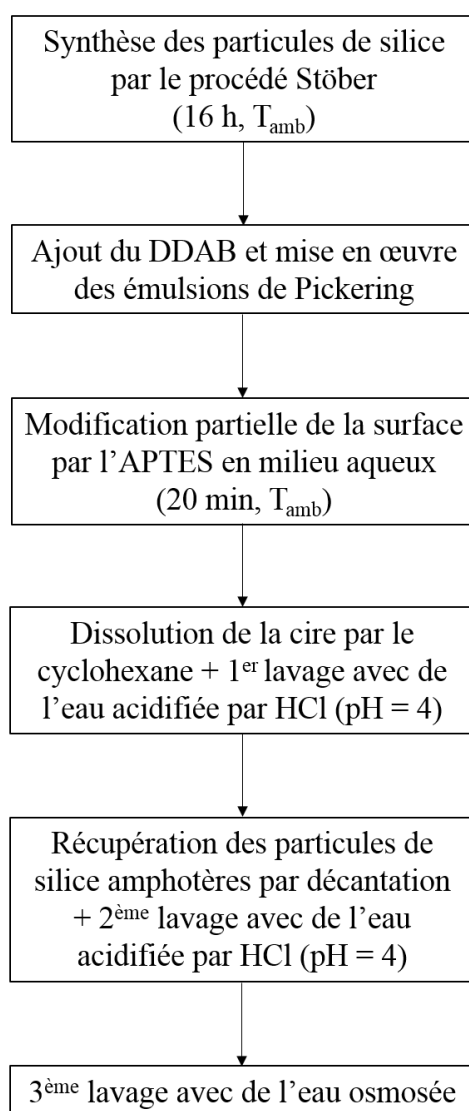


FIGURE 2.25 – Récapitulatif du processus utilisé dans cette étude pour synthétiser des particules de silice amphotères par la voie des émulsions de Pickering.

Le chapitre suivant va s'intéresser à l'étude expérimentale de l'agrégation de ces particules pour différentes conditions expérimentales. De plus, il va présenter une étude numérique de leur comportement pour apporter plus de compréhension et d'explications sur le processus d'agrégation des particules de silice amphotères.

**Chapitre 3 :**

**Caractérisations expérimentales et  
numériques des particules de silice  
amphotères synthétisées**

## 3.1 Introduction

Ce chapitre présente une étude du comportement en suspension des particules de silice amphotères dont la synthèse est présentée dans le chapitre précédent. Leur comportement sera étudié expérimentalement et numériquement pour différentes conditions de potentiel de surface.

Dans un premier temps, le greffage partiel de l'APTES sur ces particules est évalué, puis le choix des conditions de l'étude est fait. La seconde partie va concerner l'étude de leur agrégation par le biais de la microscopie confocale et des tests de sédimentation. Pour finir, les résultats expérimentaux sont confrontés aux résultats des simulations de dynamique Brownienne effectuées sur ces mêmes particules pour, d'une part, vérifier la validité du modèle numérique développé et, d'autre part, apporter plus d'informations sur l'agrégation de ces particules. Il faut rappeler que toutes les caractérisations sont effectuées uniquement pour la silice fluorescente.

## 3.2 Etude de l'agrégation des particules de silice amphotères : caractérisations expérimentales

Cette partie du manuscrit concerne uniquement l'étude expérimentale réalisée sur les particules amphotères. Dans un premier temps, on s'attachera à la caractérisation de la fonctionnalisation partielle des particules de silice fluorescentes. Celle-ci est réalisée en suivant la variation du potentiel zêta des particules de silice amphotères synthétisées. De plus, des tests de sédimentation sont effectués afin d'avoir un aperçu rapide du comportement en suspension (agrégation ou dispersion) de ces particules. A l'issue de ces tests, il sera possible de fixer les conditions de l'étude, notamment des valeurs du pH caractéristiques correspondant chacune à des propriétés de surface différentes de la partie modifiée par l'APTES. La première, notée  $\text{pH}_a$ , où cette partie de la surface est chargée positivement. La deuxième, notée  $\text{pH}_n$ , correspond au cas où cette partie possède un potentiel de surface nul. La troisième, notée  $\text{pH}_b$ , où la surface modifiée est chargée négativement. Quant à la surface non modifiée, elle est négative dans tous les cas. Pour finir, les résultats des observations au microscope confocal sont présentés et discutés.

### 3.2.1 Evolution du potentiel zêta de la silice amphotère

Les mesures du potentiel zêta en fonction du pH ont été réalisées avec le Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, UK). Les suspensions de particules de silice amphotères ( $S = 95\%$ ,  $S = 88\%$  et  $S = 72\%$ ) ont été préparées à une concentration de 0,02% en volume dans l'eau

osmosée, et les solutions de NaOH 0,01M et HCl 0,01M ont été ajoutées afin d'ajuster le pH. Les résultats sont reportés sur la figure 3.1. A titre de comparaison, les variations du potentiel zêta des particules de silice fluorescentes (brutes) ( $S = 0\%$ ) ainsi que celles des particules de silice fluorescentes totalement modifiées par l'APTES ( $S = 100\%$ ) ont également été reportées sur la même figure.

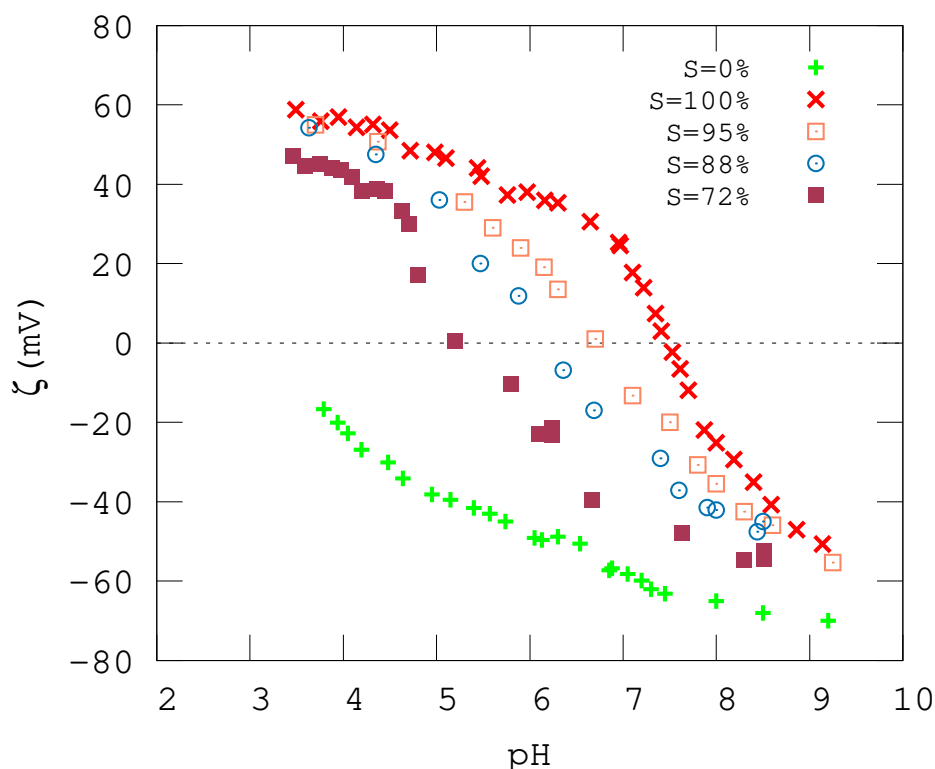


FIGURE 3.1 – Evolution du potentiel zêta des particules de silice amphotères ( $S = 95\%$ ,  $S = 88\%$  et  $S = 72\%$ ), des particules de silice brute ( $S = 0\%$ ) et des particules de silice complètement modifiées par l'APTES ( $S = 100\%$ ).

Comme il a déjà été mentionné dans les parties du manuscrit concernant la caractérisation des particules de silice synthétisées et du greffage de l'APTES (Cf. paragraphes 2.2.4 et 2.4.3), les particules de silice brutes ( $S = 0\%$ ) ont un potentiel de surface négatif sur toute la gamme du pH étudiée. Quand ces particules sont complètement modifiées par l'APTES ( $S = 100\%$ ), leur potentiel de surface devient positif pour les valeurs du pH inférieures à 7,5. Pour les particules de silice amphotères, on voit, au premier abord, que les courbes décrivant la variation de leur potentiel zêta en fonction du pH se situent entre les courbes de  $S = 100\%$  et  $S = 0\%$ , ce qui est conforme à une modification partielle des particules par l'APTES lorsqu'on considère qu'on mesure le potentiel moyen. De plus, plus la surface modifiée est grande, plus les courbes du potentiel zêta se rapprochent du cas où  $S = 100\%$ . Ce résultat vient appuyer l'hypothèse que ce qu'on mesure présente le potentiel moyen.



### 3.2.2 Identification et choix des conditions d'étude d'agrégation

A l'aide des résultats de la figure 3.1, il est possible a priori de définir les valeurs de pH caractéristiques pour lesquelles nous allons étudier le comportement des particules amphotères. Dans un premier temps, nous avons sélectionné trois valeurs :  $\text{pH}_{a1}$ ,  $\text{pH}_{a2}$  et  $\text{pH}_n$ , valant respectivement 5; 6,5 et 7,5. Afin de comprendre le comportement des particules amphotères à ces points de pH, on considère que la partie modifiée de la silice réagit comme la silice complètement modifiée ( $S = 100\%$ ) et la partie non modifiée réagit comme la silice brute ( $S = 0\%$ ).

En s'appuyant sur les résultats de la figure 3.1, le tableau 3.1 présente le potentiel de surface de chaque partie des particules amphotères.

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des différents pH et potentiels zêta ( $\zeta$ ) utilisés dans cette étude en fonction de la taille de la partie modifiée des particules de silice.

		$S = 100\%$	$S = 95\%$	$S = 88\%$	$S = 72\%$	$S = 0\%$
$\text{pH}_{a1} = 5$	$\zeta_{APTES}$ (mV)	47	47	47	47	$\emptyset$
	$\zeta_{silice}$ (mV)	$\emptyset$	-40	-40	-40	-40
$\text{pH}_{a2} = 6,5$	$\zeta_{APTES}$ (mV)	32	32	32	32	$\emptyset$
	$\zeta_{silice}$ (mV)	$\emptyset$	-50	-50	-50	-50
$\text{pH}_n = 7,5$	$\zeta_{APTES}$ (mV)	0	0	0	0	$\emptyset$
	$\zeta_{silice}$ (mV)	$\emptyset$	-60	-60	-60	-60

D'après le tableau 3.1, à  $\text{pH}_{a1}$  et  $\text{pH}_{a2}$ , la partie modifiée de la particule est positive et celle non modifiée est négative, donc les particules devraient s'agréger entre elles. A  $\text{pH}_n$ , la partie modifiée de la particule est neutre et celle non modifiée est négative donc l'agrégation devrait également avoir lieu. Afin de vérifier ces propos, nous avons opté pour des tests de sédimentation.

### 3.2.3 Etude du comportement en suspension des particules de silice amphotères

Pour caractériser l'agrégation des particules de silice amphotères, des tests de sédimentation ont été réalisés pour les pH reportés dans le tableau 3.1. Des suspensions à 1% en volume ont été préparées et dispersées dans un bain à ultrasons rempli de glaçons pendant 3 minutes, ensuite une quantité de NaOH 0,25M et HCl 0,25M est ajoutée et le mélange est agité et redispersé (le pH est ajusté si besoin) puis transvasé dans les tubes.

Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats uniquement pour  $S = 72\%$  (voir figure 3.2).

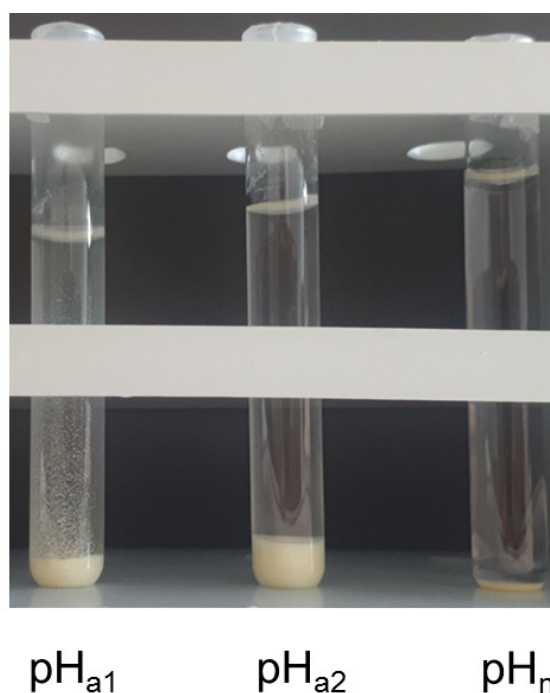


FIGURE 3.2 – Photo des tubes de sédimentation des suspensions préparées à partir de la silice amphotère avec  $S = 72\%$  à différents pH.

Ce résultat semble contradictoire avec le résultat attendu. A  $\text{pH}_{a1}$  et  $\text{pH}_{a2}$  les suspensions sont agrégées mais à  $\text{pH}_n$  elles sont dispersées. Ceci, laisse suggérer que les particules se repoussent à  $\text{pH}_n$  donc qu'elles ont des potentiels de surface de même signe. En effet, il est possible que le point isoélectrique de la partie modifiée soit dépassé, par conséquent, les deux parties de la particule sont chargées négativement.

Nous supposons que l'APTES ne se greffe pas de la même façon sur des particules de silice libres que sur des particules de silice partiellement ancrées dans la cire. Effectivement, comme déjà mentionné, le greffage de l'APTES dans l'eau est difficile à contrôler. De plus, la présence de la cire peut aussi affecter le greffage. A ce stade, nous pouvons même anticiper que l'APTES ne se greffera pas de la même manière quel que soit le degré d'enfoncement des particules dans la cire. Le greffage devrait dépendre aussi du pourcentage de la surface exposée et du pourcentage de particules libres qui ne sont pas captées par la cire. La solution finale qui a été adoptée consiste à estimer le potentiel zêta de la partie modifiée.

Pour cela, comme mentionné précédemment, deux suppositions sont faites :

- Le potentiel zêta des particules amphotères mesuré correspond à la moyenne de toutes les charges de surface ;
- La partie non modifiée des particules a les propriétés de la silice brute.

A un pH donné, connaissant le potentiel zêta de la silice brute, le nombre total de charges des particules peut être obtenu par l'équation (3.1) [54] :

$$Z = 4\pi\epsilon \frac{k_B T}{ze^2} \kappa a^2 \left[ 2 \sinh\left(\frac{1}{2} \frac{ze\psi}{k_B T}\right) + \frac{4}{\kappa a} \tanh\left(\frac{1}{4} \frac{ze\psi}{k_B T}\right) \right] \quad (3.1)$$

avec  $e$  la charge électronique élémentaire,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $z$  la valence des charges.

Par exemple, pour  $S = 72\%$ , 28% de la surface vont réagir comme la silice brute et porteront donc  $28\% \times Z$  charges négatives. Par conséquent, le nombre de charges de la partie modifiée par l'APTES peut être estimé. Ainsi, connaissant le nombre de charges total des particules amphotères, le potentiel de surface correspondant peut être calculé grâce à l'équation (3.1). Le potentiel de surface calculé par cette méthode, pour  $S = 95\%$ ,  $S = 88\%$  et  $S = 72\%$ , est reporté sur la figure 3.3. En résumé, ces courbes présentent le potentiel de surface de la partie modifiée pour chaque taux de modification.

Selon la figure 3.3, les courbes calculées ne correspondent pas entre elles ni à  $S = 100\%$ . Le point isoélectrique est décalé vers des pH plus bas ce qui explique le test de sédimentation à  $\text{pH}_n$ . Différents tests de sédimentation ont alors été réalisés en fixant les pH d'analyse à partir des courbes calculées sur la figure 3.3. Cependant, il s'avère que le comportement des suspensions ne correspond pas exactement à celui attendu. Par exemple pour  $S = 72\%$  à  $\text{pH} = 6,5$ , les courbes de la figure 3.3 montrent que les deux parties des particules devraient être négatives et donc l'agrégation est peu probable. Cependant, les tests de sédimentation montrent une forte agrégation. Ceci laisse penser que les courbes calculées ne sont pas précises, ce qui peut s'expliquer par les nombreuses incertitudes sur les hypothèses et mesures utilisées pour le calcul (potentiels zêta, pourcentage de modification, etc.). Néanmoins, les tests de sédimentation sont en accord, quantitativement, avec les comportements attendus, à savoir qu'à des pH acides ( $\text{pH}_a$ ) de l'ordre de 5, on observe une agrégation. Dans ce cas, les deux parties des particules doivent en effet être de charges opposées et donc s'agréger. Puis lorsque l'on a des pH basiques de l'ordre de 7,5 ou 8 ( $\text{pH}_b$ ) selon le taux de modification, les deux parties des particules sont, en effet, supposées négativement chargées et doivent se repousser.

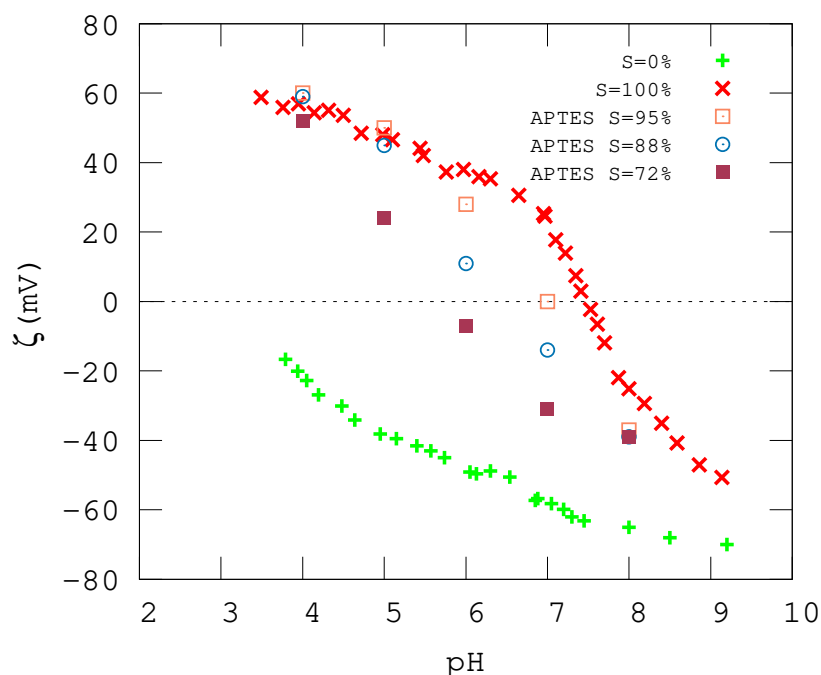


FIGURE 3.3 – Evolution du potentiel de surface calculé de la partie modifiée des particules de silice amphotères ( $S = 95\%$ ,  $S = 88\%$  et  $S = 72\%$ ), des particules de silice non modifiées ( $S = 0\%$ ) et des particules de silice complètement modifiées par l'APTES ( $S = 100\%$ ).

Ne réussissant pas à fixer  $\text{pH}_n$  par le calcul, il a donc été choisi de l'estimer par des tests de sédimentation. Différents pH ont été testés entre  $\text{pH}_a$  et  $\text{pH}_b$ , et  $\text{pH}_n$  correspond au dernier pH qui montre une agrégation lorsque le pH augmente entre  $\text{pH}_a$  et  $\text{pH}_b$ . Au final, pour des  $\text{pH} \leq \text{pH}_n$ , on observe de l'agrégation dans les tests de sédimentation, et pour des  $\text{pH} > \text{pH}_n$ , les suspensions sont désagrégées. Le tableau 3.2 résume les paramètres finalement utilisés.

Tableau 3.2 – Tableau récapitulatif des différents pH et potentiels zêta ( $\zeta$ ) utilisés dans la suite de l'étude en fonction de la taille de la partie modifiée des particules de silice.

	$S = 100\%$	$S = 95\%$	$S = 88\%$	$S = 72\%$	$S = 0\%$
$\text{pH}_a$	5	5	5	5	5
$\zeta_{APTES}(\text{mV})$	47	45	45	25	$\emptyset$
$\zeta_{silice}(\text{mV})$	$\emptyset$	-40	-40	-40	-40
$\text{pH}_n$	7,5	7,5	7	6,5	7,5
$\zeta_{APTES}(\text{mV})$	0	0	0	0	$\emptyset$
$\zeta_{silice}(\text{mV})$	$\emptyset$	-60	-60	-50	-40
$\text{pH}_b$	8,5	8	7,5	7,5	8,5
$\zeta_{APTES}(\text{mV})$	5	-65	-60	-60	$\emptyset$
$\zeta_{silice}(\text{mV})$	$\emptyset$	-40	-30	-35	-68

Le comportement des particules amphotères à ces points de pH est vérifié à l'aide des tests de sédimentation. Aussi, des observations au microscope confocal ont été réalisées aux mêmes conditions. Des suspensions à 0,1% en volume ont été préparées et dispersées dans un bain à ultrasons rempli de glaçons pendant trois minutes, ensuite une quantité de NaOH 0,25M et HCl 0,25M est ajoutée et le mélange est agité et redispersé (le pH est ajusté si besoin). Cinq minutes après la préparation des suspensions, environ 100 $\mu$ L sont déposés sur une lame de verre; ensuite l'échantillon est protégé au moyen d'une lamelle placée sur lui. Les lamelles sont entourées de vernis pour éviter l'assèchement des échantillons. Pour observer les échantillons, le microscope LSM 880 du fournisseur Zeiss a été utilisé. La figure 3.4 présente les résultats des tests de sédimentation. Sur la même figure sont reportés aussi les images obtenues au microscope confocal qui permettra de compléter les résultats de tests de sédimentation et d'observer, le cas échant, la forme des agrégats.

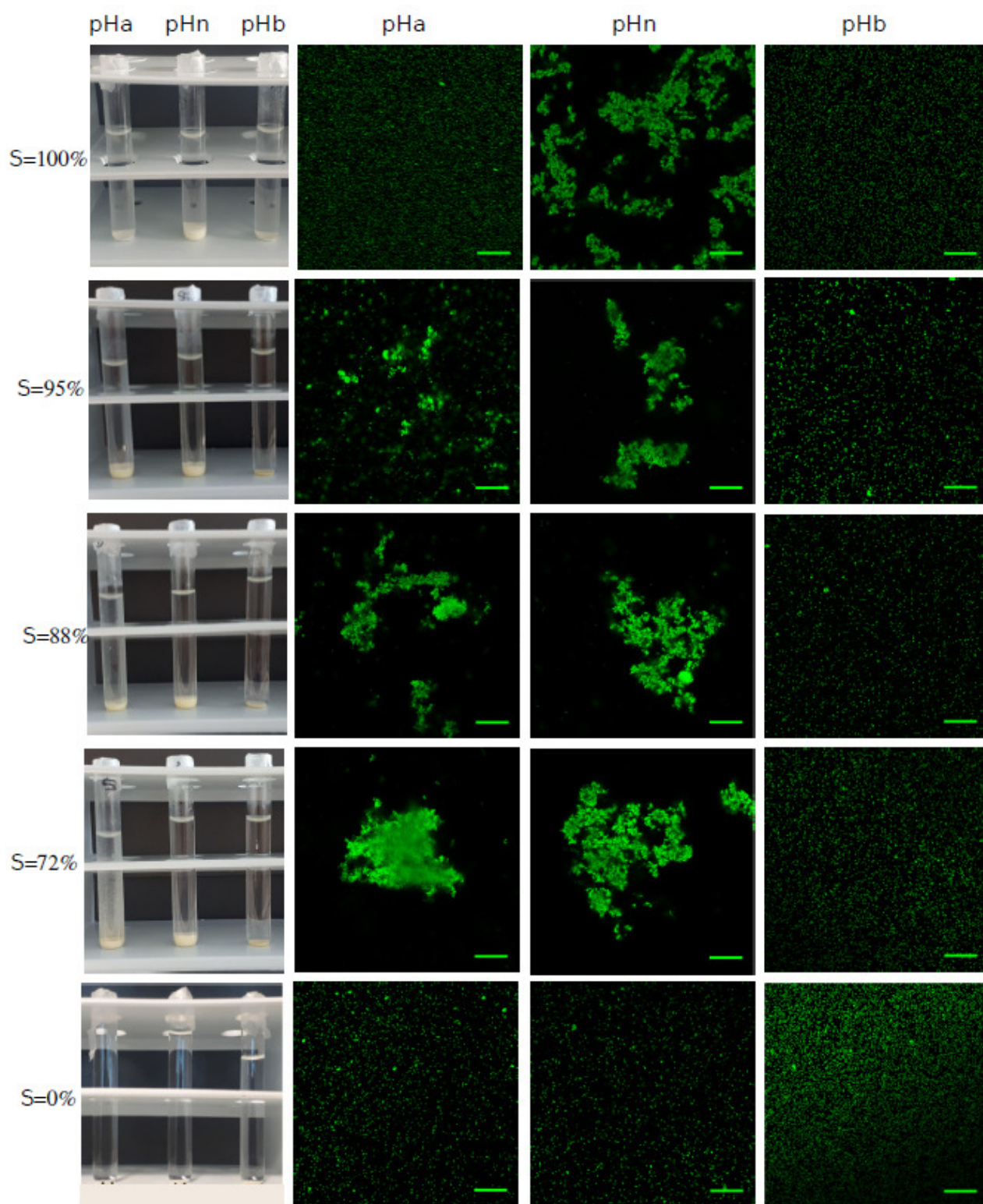


FIGURE 3.4 – Photos des tests de sédimentation et des observations au microscope confocal correspondantes pour les différents pH en fonction du taux de modification (S). La barre d'échelle correspond à 20 μm.

Un bon accord est obtenu entre les tests de sédimentation et les observations au microscope confocal.

A  $\text{pH}_b$ , toutes les suspensions sont stables. Les sédiments ont une hauteur très faible et des particules individuelles sont observées au microscope. En effet, les particules sont négativement chargées sur toute la surface.

A  $\text{pH}_n$ , les particules de silice non modifiées sont stables. Cependant, ce pH est proche du point isoélectrique des particules de silice complètement modifiées, qui s'agrègent en raison des interactions de van der Waals entre elles. Un sédiment beaucoup plus haut a été observé, ce qui est le cas pour les particules amphotères également. A ce pH, l'agrégation est due à l'attraction entre les parties modifiées (proches du point isoélectrique) et à l'attraction entre les parties modifiées et non modifiées (négatives). Seules les parties non modifiées se repoussent.

A  $\text{pH}_a$ , les particules de silice complètement modifiées ( $S = 100\%$ ) et les particules de silice non modifiées ( $S = 0\%$ ) sont stables. En fait, dans les deux cas les particules sont chargées de façon homogène, positivement quand  $S = 100\%$ , et négativement quand  $S = 0\%$  (voir figure 3.3). Par contre, dès que les particules ont un patch, les observations au microscope confocal révèlent que les particules s'agrègent quelle que soit la taille du patch. D'autre part, les agrégats peuvent être très compacts, comme observé en particulier pour  $S = 72\%$ . Ce résultat est original car l'agrégation de particules isotropes conduit à des agrégats "branchés" et allongés. Lorsque le pourcentage de la partie modifiée augmente, les agrégats tendent à devenir plus petits. Les particules sont de plus en plus chargées positivement et l'agrégation devient plus difficile.

A la fin de cette partie expérimentale, il faut noter qu'un bon accord a été obtenu entre les tests de sédimentation, les observations au microscope confocal et les hypothèses adoptées. Par la suite, des simulations de dynamique Brownienne seront réalisées pour mieux comprendre le processus d'agrégation des particules de silice amphotères.

## 3.3 Etude de l'agrégation des particules de silice amphotères : simulation numérique

### 3.3.1 Méthode de simulation et potentiel d'interaction

Les particules amphotères ont été étudiées numériquement en utilisant la dynamique Brownienne. Pour prendre en compte l'anisotropie de ces particules lors du calcul de leur interactions, elles ont été discrétisées : chacune d'entre elles est représentée par une sphère creuse de 600nm de diamètre, décorée par 92 billes comme illustré dans la figure 3.5. Ainsi, grâce à cette présentation, il est possible d'attribuer à chaque bille les propriétés souhaitées selon qu'elle appartient au côté modifié ou à l'autre côté. Lorsque les particules sont présentées de cette manière, elles sont communément appelés "particules framboises". Dans la suite du manuscrit, le terme "particule" va désigner les particules amphotères de 600nm de diamètre et le terme "bille" va désigner les petites particules qui les composent.

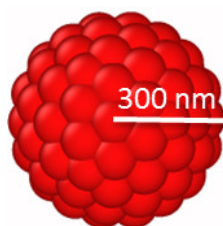


FIGURE 3.5 – Illustration des particules framboises utilisées pour décrire les particules anisotropes.

Les interactions entre les particules ont été modélisées par le potentiel DLVO présenté dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.2). Ici, nous allons présenter à nouveau ce potentiel, brièvement, pour montrer comment il a été adapté pour traiter le cas des particules discrétisées.

La partie due aux forces de van der Waals est appliquée en tant qu'une force centrale donc elle n'a pas été modifiée.

$$V_{IJ}^{vdw} = -\frac{A_{IJ}}{6} \left[ \frac{2a^2}{r_{IJ}^2 - (2a)^2} + \frac{2a^2}{r_{IJ}^2} + \ln \left( \frac{r_{IJ}^2 - (2a)^2}{r_{IJ}^2} \right) \right] \quad (3.2)$$

Avec  $A_{IJ}$  la constante d'Hamaker,  $a$  le rayon des particules et  $r_{IJ}$  la distance entre les centres des particules I et J. Dans le cadre de notre étude,  $a = 300$  nm et  $A_{IJ} = 4,6 \times 10^{-21}$  J [105].



Par contre, la partie électrostatique du potentiel DLVO est obtenue en calculant la somme des interactions électrostatiques appliquées sur les billes constituant les particules amphotères (équation (3.3)).

$$V_{ij}^{HHF_{bille}} = \pi\epsilon \frac{a_{eff}}{2} (\psi_i^2 + \psi_j^2) \left[ \frac{2\psi_i\psi_j}{\psi_i^2 + \psi_j^2} \ln \left( \frac{1 + \exp(-\kappa h_{ij})}{1 - \exp(-\kappa h_{ij})} \right) + \ln(1 - \exp(-2\kappa h_{ij})) \right] \quad (3.3)$$

Avec  $\psi_i$  le potentiel de surface de la bille  $i$ ,  $h_{ij}$  la distance séparant les surfaces des billes  $i$  et  $j$ ,  $\kappa$  l'inverse de la longueur de Debye ( $\kappa = 10^8 \text{m}^{-1}$ ) et  $a_{eff}$  est un rayon effectif. Dans un premier temps  $a_{eff}$  est considéré égal au rayon des petites billes, dorénavant noté  $a_b$  (ici  $a_b = 66,58 \text{ nm}$  calculé pour couvrir toute la surface d'une particule de  $600 \text{ nm}$  de diamètre). Il est à noter que les potentiels de surface sont déduits des mesures expérimentales (voir tableau 3.2). Pour éviter l'interpénétration des particules, due à la forte attraction qui existe entre elles lorsqu'elles se rapprochent, le potentiel d'interaction a été coupé à  $-14k_B T$  et remplacé par un potentiel linéaire répulsif (Cf. paragraphe 1.3.2.3).

Pour calculer le mouvement de rotation, le couple induit par les interactions entre les billes est pris en compte. Pour une particule I, il est donné par l'équation suivante :

$$T_I = \sum_{i \in I} d_i \sum_{j \notin I} F_{ij} r_{ij}(t) \quad (3.4)$$

avec  $d_i$  le vecteur entre la bille  $i$  appartenant à la particule I et le centre de la particule I,  $F_{ij}$  les forces appliquées sur la particule  $i$  par toutes les autres particules et  $r_{ij}$  les distances entre les centres des particules.

Au début, les particules sont distribuées d'une manière aléatoire dans la boîte de simulation tout en évitant leur chevauchement. Le pas de temps est fixé à  $\delta t = 10^{-7} \text{ s}$ . En raison de la grande quantité de billes à prendre en compte pour calculer les interactions, les simulations sont parallélisées. Pour ce faire, un code de simulation a été développé, dans le cadre de la thèse de Côm-Tâm TRAN [106], pour les calculs sur GPU (Graphics Processing Unit).

### 3.3.2 Simulation de l'hétéroagrégation des particules homogènes en utilisant le modèle des particules discrétisées

Dans l'objectif de vérifier la fiabilité du modèle de particules discrétisées adopté, des simulations ont d'abord été effectuées avec deux particules isotropes de charges opposées. La première est donc construite de 92 billes de potentiel de surface égal à  $+40 \text{ mV}$  et

l'autre de 92 billes de potentiel égal à  $-40$  mV. Cent simulations ont été effectuées et leurs résultats analysés. Au cours de toutes les simulations, les deux particules se sont agrégées comme prévu en raison de leurs charges opposées. La force d'interaction calculée par le code au cours des simulations a été comparée à la force théorique qui devrait exister entre deux particules ayant des potentiels de surface similaires (à l'aide de l'équation (1.10)). Suite à cette étude, il a été montré que la force exercée sur les "particules framboises" est trop faible par rapport à la force théorique. Afin de corriger cet effet, un rayon effectif  $a_{eff}$  plus grand doit être utilisé dans l'équation (3.3). En effet, les simulations effectuées avec  $a_{eff} = 4a_b$  ont permis de reproduire fidèlement l'interaction théorique.

Pour encore plus de certitude sur la fiabilité du modèle utilisé, l'hétéroagrégation entre des particules de charge homogène a été étudiée à la fois par la dynamique Brownienne classique et par la dynamique Brownienne des "particules framboises". En fait, les résultats de la dynamique Brownienne classique vont servir de référence, car elles sont connues pour donner des résultats fidèles aux expériences. Les simulations sont effectuées avec 1500 particules (750 particules avec un potentiel de surface de  $+40$  mV et 750 particules avec un potentiel de surface de  $+40$  mV) pour diverses fractions volumiques de particules ( $\phi = 3, 5, 10$  ou  $15\%$ ). Des captures des simulations à  $t = 10$ s avec une fraction volumique de  $3\%$  sont présentées à la figure 3.6.

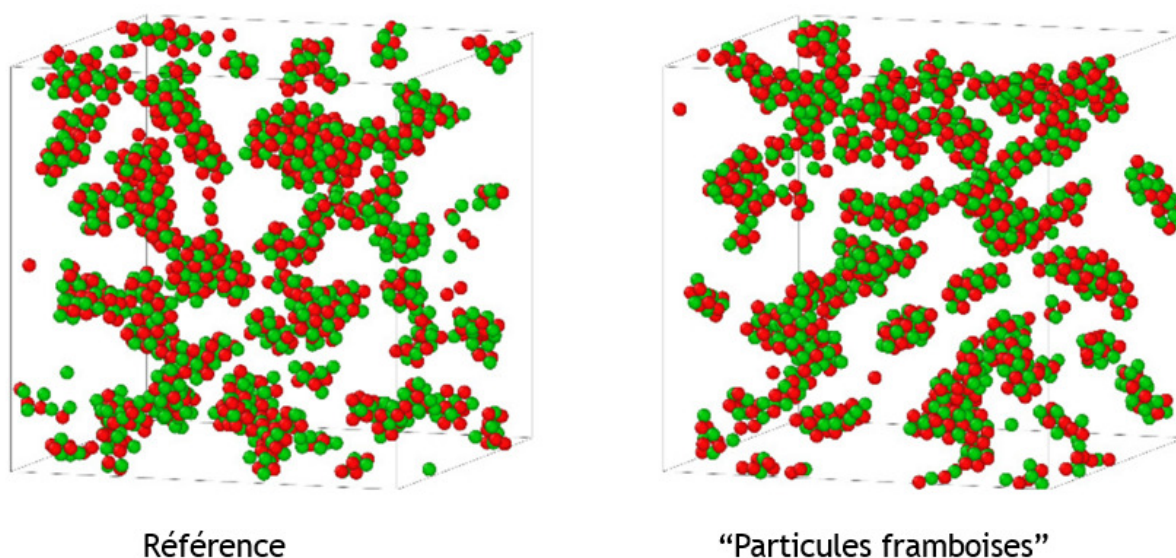


FIGURE 3.6 – Captures d'écran des simulations à  $t = 10$ s avec  $\phi = 3\%$  pour les simulations de dynamique Brownienne "classiques" (Référence) et pour les simulations de dynamique Brownienne des "particules framboises" (Figure extraite de la référence [5]).

Dans les deux cas, des configurations similaires sont obtenues. L'hétéroagrégation a eu lieu et les contacts dans les agrégats ne sont observés qu'entre les particules de charges

opposées. Pour examiner la cinétique de l'agrégation, le nombre d'agrégats composés d'au moins deux particules a été analysé en fonction du temps pour les différentes fractions volumiques. Des travaux antérieurs ont en fait montré que la cinétique de l'agrégation est sensible aux interactions entre les particules et à la fraction volumique des particules [53]. La figure 3.7 montre l'évolution du nombre d'agrégats en fonction du temps dans les différentes simulations. Dans toutes les simulations, on observe d'abord une augmentation du nombre d'agrégats correspondant à la formation de dimères, puis une diminution traduisant la coalescence des agrégats. La figure 3.7 montre également que le modèle de simulation développé dans cette étude est capable de reproduire correctement les résultats obtenus avec la simulation de dynamique Brownienne classique, et ce, quelle que soit la fraction volumique des particules. Ce résultat confirme que les simulations de dynamique Brownienne développées sont capables de décrire le comportement de l'agrégation. Ces simulations sont donc utilisées pour étudier l'agrégation de particules anisotropes fabriquées lors de cette étude.

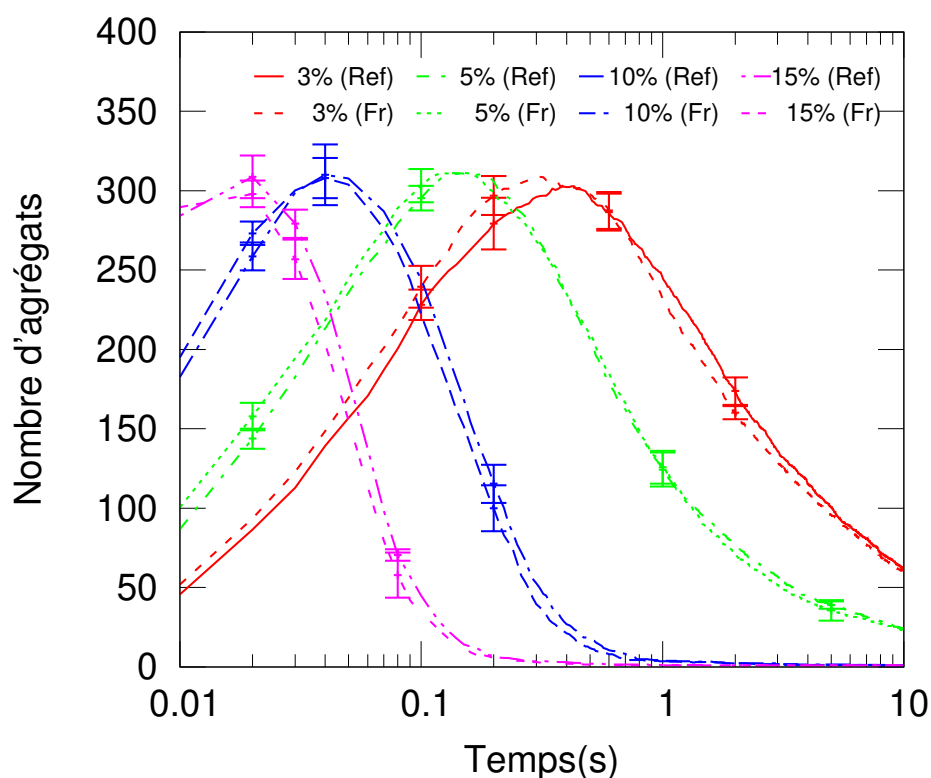


FIGURE 3.7 – Evolution du nombre d'agrégats constitués d'au moins deux particules en fonction du temps, pour les simulations de dynamique Brownienne classiques (Ref) et pour les simulations de dynamique Brownienne des "particules framboises" (Fr) à différentes fractions volumiques des particules  $\phi = 3, 5, 10$  ou  $15\%$  (Figure extraite de la référence [5]).

### 3.3.3 Simulation de l'agrégation des particules de silice amphotères pour différentes tailles de patch

La figure 3.8 montre les modèles utilisés dans les simulations. La partie verte correspond à la partie non modifiée des particules de silice et la partie rouge correspond à la partie modifiée par l'APTES. Les modèles ont été choisis dans un souci de se rapprocher au mieux des particules obtenues expérimentalement.

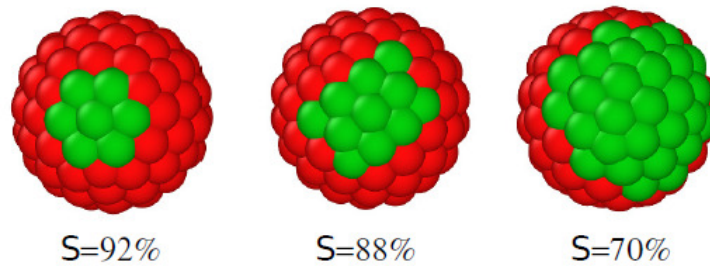


FIGURE 3.8 – Images des modèles utilisés dans la dynamique Brownienne.

Le potentiel de surface utilisé dans l'équation HHF est considéré égal au potentiel zêta de la silice brute pour la partie non modifiée et au potentiel de surface estimé pour la partie modifiée (voir tableau 3.2).

### 3.3.3.1 Analyse des résultats de dynamique Brownienne pour les particules de silice amphotères

**3.3.3.1.1 Visualisation des résultats** La figure 3.9 et la figure 3.10 présentent les résultats des simulations à  $t = 10s$  pour les différents pH en fonction du taux de modification (S).

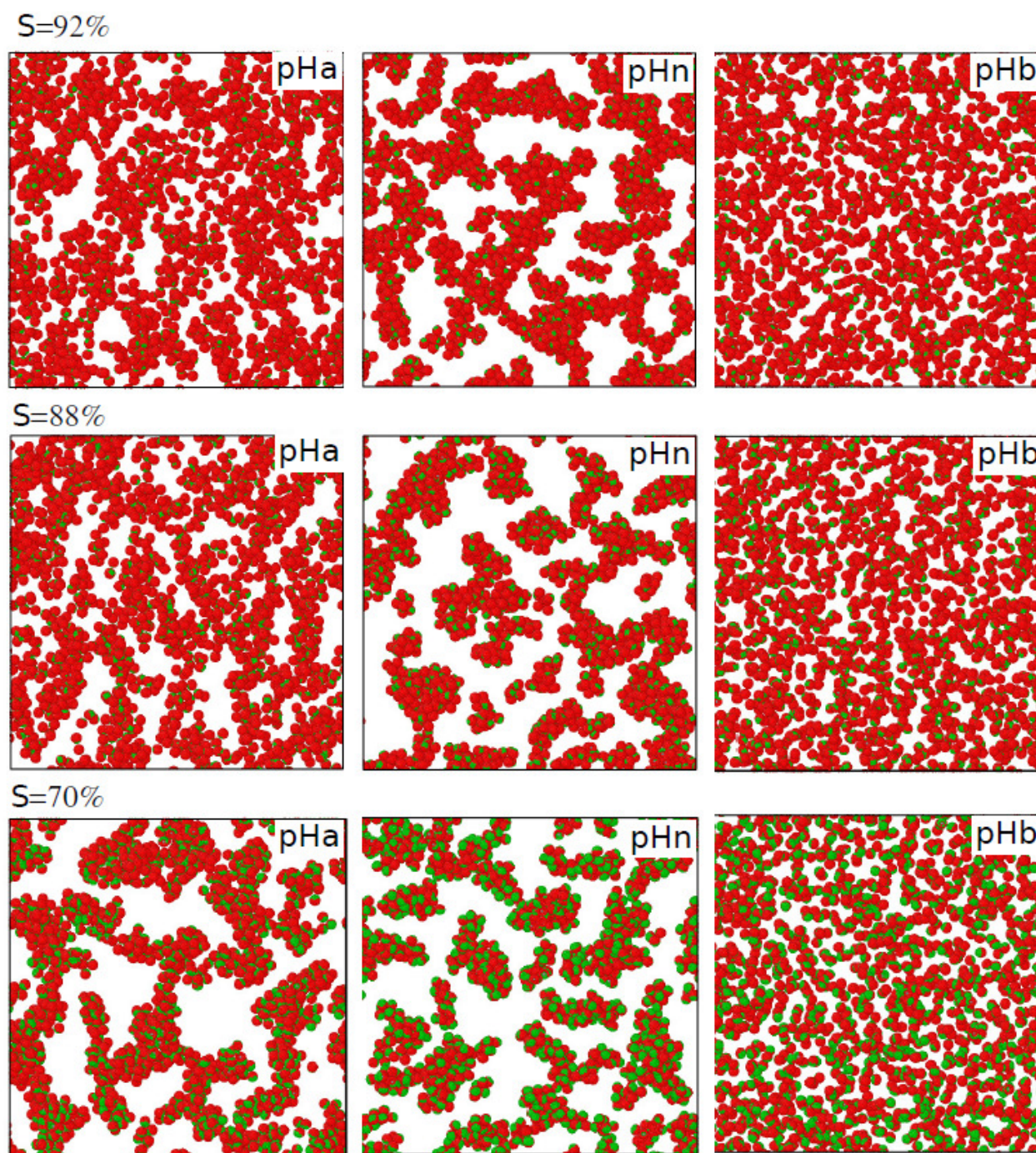


FIGURE 3.9 – Captures d'écran des simulations de dynamique Brownienne à  $t = 10s$  pour les différents pH en fonction du taux de modification (S).

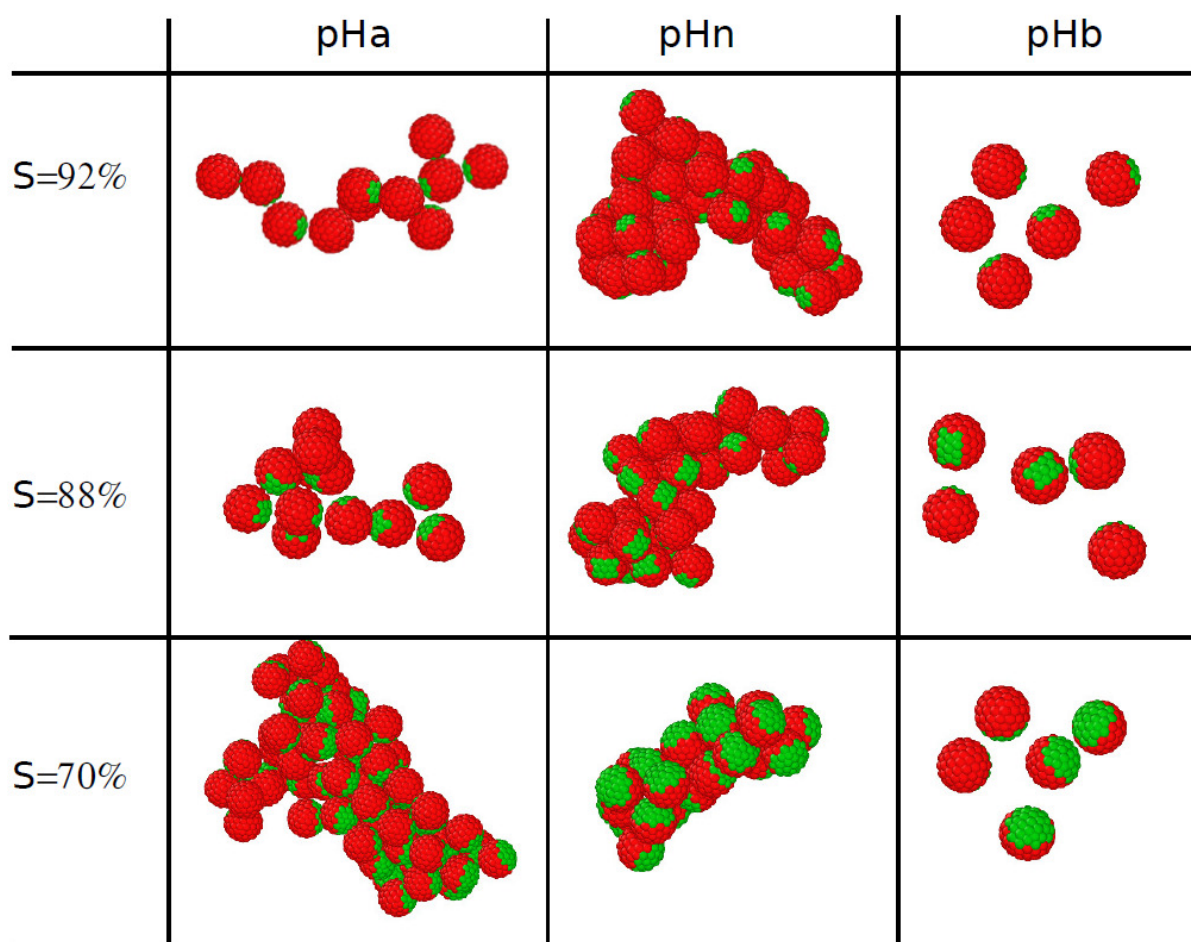


FIGURE 3.10 – Captures d’écran d’agrégats isolés pour pH<sub>a</sub> et pH<sub>n</sub> et de particules dispersées pour pH<sub>b</sub>, extraites des simulations de la figure 3.9.

A pH<sub>b</sub>, quel que soit le taux de modification (S), aucune agrégation n’est observée dans les simulations. En effet, les deux parties des particules sont chargées négativement ; par conséquent, les particules se repoussent pour obtenir des suspensions stables.

À pH<sub>n</sub>, les simulations montrent une forte agrégation des particules quel que soit le taux de modification (S). Au sein des agrégats, les contacts se font entre les parties rouges (voir figure 3.10), c’est à dire les parties modifiées par l’APTES. A ce pH, les parties rouges sont neutres et leur agrégation est principalement due aux interactions de van der Waals entre elles.

A pH<sub>a</sub>, pour lequel la partie modifiée est chargée positivement et la partie non modifiée est chargée négativement, l’agrégation est obtenue pour les trois taux de modification. Ici, les agrégats sont formés par contact entre le côté rouge et le côté vert (voir figure 3.10), c’est à dire entre le côté positif et le côté négatif. Cette fois-ci, la taille et la forme des agrégats varie selon le taux de modification (S).

D'après la figure 3.9, la figure 3.10 et la figure 3.4, les simulations développées reflètent correctement le comportement des particules de silice amphotères. Par la suite, nous allons nous baser sur ces simulations pour analyser plus en détail l'agrégation des particules de silice amphotères et c'est ce qui fera l'objet de la suite du manuscrit.

**3.3.3.1.2 Analyse quantitative de l'agrégation des particules de silice amphotères** Tout d'abord, les fonctions de distribution radiale à  $\text{pH}_a$  et  $\text{pH}_n$  pour les trois taux de modification de surface, ont été déterminées. Les courbes obtenues à  $t = 10\text{s}$  sont reportées sur la figure 3.11.

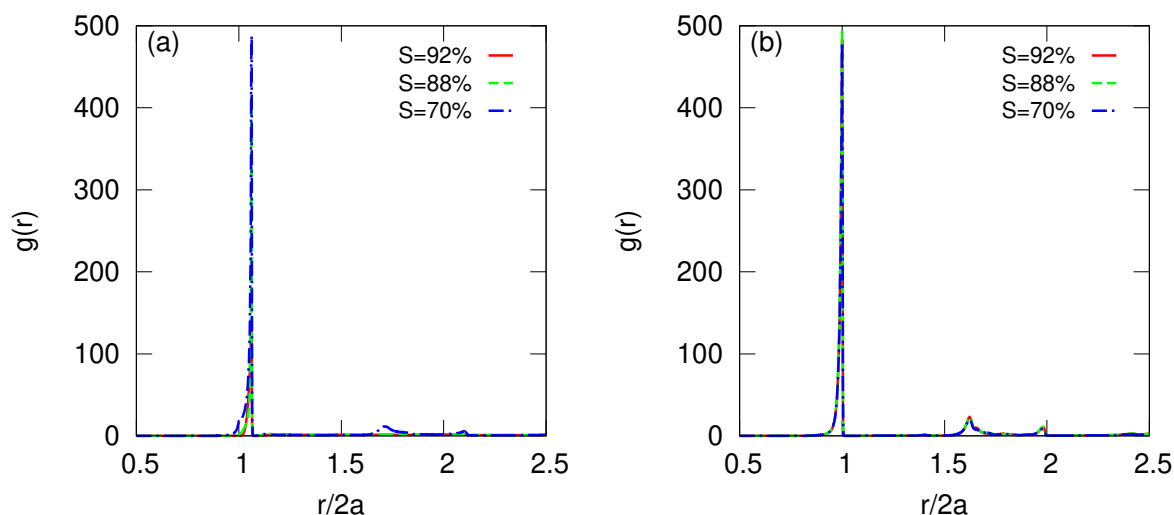


FIGURE 3.11 – Fonctions de distribution radiale à  $t = 10\text{s}$  pour les trois taux de modification à  $\text{pH}_a$  (a) et à  $\text{pH}_n$  (b).

Il n'y a pas une différence notable dans les courbes de distribution radiale en fonction du taux de modification. La présence de pics sur ces courbes confirme l'organisation des particules sous forme d'agrégats. A  $\text{pH}_a$ , les courbes montrent un premier pic entre  $r/(2a) = 1$  et  $1,05$ , ce qui signifie que les particules sont presque en contact entre elles. A  $\text{pH}_n$ , les pics se situent à une valeur légèrement inférieure à 1, ce qui traduit une interpénétration entre les particules. Cette interpénétration est négligeable et ne semble pas avoir d'effet sur les interactions entre les particules.

Dans notre étude, les fonctions de distribution radiale ne permettent pas une meilleure compréhension de l'arrangement des particules amphotères en suspension. Elles permettent uniquement de se renseigner sur la présence des agrégats et sur la distance séparant les particules. Cette dernière, donnée par le premier pic, est utile pour déterminer la cinétique d'agrégation et la coordinence des particules au sein des agrégats comme expliqué dans le chapitre 1 (paragraphes 1.4.2.1, 1.4.2.2 et 1.4.2.3). Une fois cette distance déterminée, nous pouvons approfondir l'étude de l'agrégation.

La figure 3.12 regroupe les premiers résultats issus de l'analyse du processus de formation des agrégats de la figure 3.10. Elle reporte des informations sur la cinétique d'agrégation, la forme des agrégats ainsi que sur l'orientation des particules agrégées. D'abord, on va s'intéresser au  $\text{pH}_a$  et puis au  $\text{pH}_n$ .



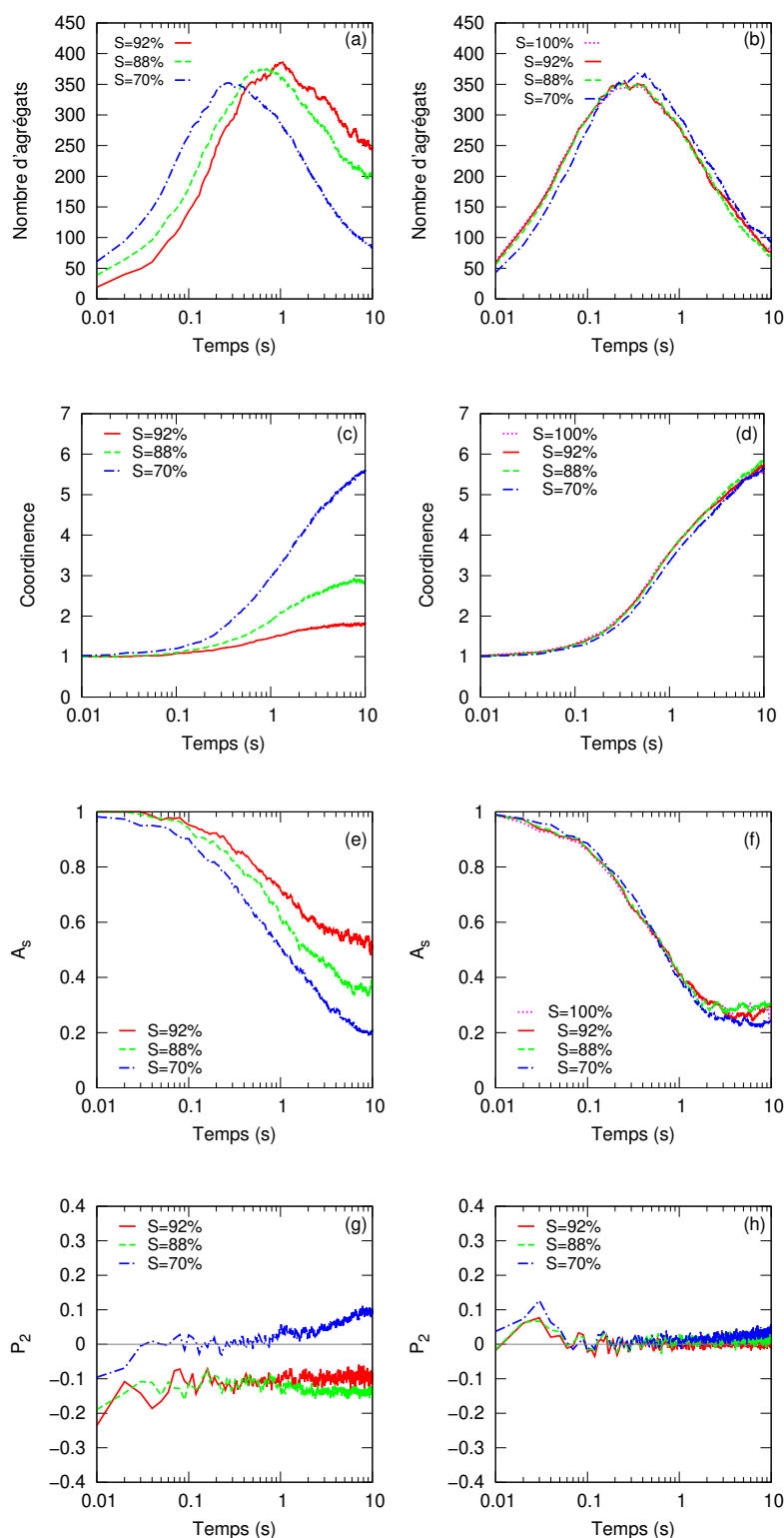


FIGURE 3.12 – Caractérisation de l’agrégation pour les simulations de dynamique Brownienne réalisées pour différents taux de modification de surface ( $S = 95\%$ ,  $S = 88\%$  et  $S = 70\%$ ) et pour les particules interagissant uniquement par des interactions de van der Waals ( $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$ ) : nombre d’agrégats pour  $\text{pH}_a$  (a) et  $\text{pH}_n$  (b) ; évolution de la coordination pour  $\text{pH}_a$  (c) et  $\text{pH}_n$  (d) ; évolution de l’asphéricité ( $A_s$ ) pour  $\text{pH}_a$  (e) et  $\text{pH}_n$  (f) et évolution de  $P_2$  pour  $\text{pH}_a$  (g) et  $\text{pH}_n$  (h).

La figure 3.12 (a) montre l'évolution du nombre d'agrégats, composés d'au moins deux particules, en fonction du temps pour  $\text{pH}_a$ . Comme déjà observé dans la référence [5], la cinétique de l'agrégation diminue lorsque le taux de modification ( $S$ ) augmente. Ainsi, à la fin des simulations, la taille des agrégats est plus grande pour  $S = 70\%$ , suivi de  $S = 88\%$  et de  $S = 92\%$ . Cette observation est en bon accord avec les images de microscopie confocale reportées sur la figure 3.4. Pour quantifier la compacité des agrégats, l'évolution de la coordinence des particules agrégées est reportée sur la figure 3.12 (c). Pour toutes les valeurs du taux de modification ( $S$ ), au début des simulations, la coordinence est égale à un. A ce stade, on observe sur la figure 3.12 (a) que le nombre d'agrégats augmente ce qui correspond à la formation de dimères, donc la coordinence est égale à un. Ensuite, lorsque le nombre d'agrégats diminue par coalescence, la coordinence augmente. Pour  $S = 70\%$ , elle est d'environ 6 à  $t = 10\text{s}$ , ce qui correspond à des agrégats compacts, comme le montre la figure 3.10. Toutefois, pour des valeurs plus élevées de  $S$ , elle est plus petite, autour de 2 ou 3 pour  $S = 92\%$  et  $S = 88\%$  respectivement. Dans ce cas, les agrégats sont plus linéaires (voir figure 3.10).

Afin de caractériser la forme des agrégats, l'évolution de l'asphéricité est reportée sur la figure 3.12 (e). Au début des simulations, quel que soit le taux de modification,  $A_s = 1$ , ce qui s'explique par les dimères formés à ce stade d'agrégation. A  $t = 10\text{s}$ , lorsque le taux de modification augmente, la valeur de  $A_s$  diminue, les agrégats deviennent donc plus sphériques. Les dimensions fractales ( $D_f$ ), obtenues en traçant le nombre de particules constituant l'agrégat en fonction de son rayon de giration, confirment cette observation.  $D_f = 1,34 \pm 0,03$ ,  $1,54 \pm 0,03$  et  $1,98 \pm 0,04$  sont obtenues pour  $S = 92\%$ ,  $88\%$  et  $70\%$  respectivement.

Quant à l'orientation des particules au sein des agrégats, la figure 3.12(g) montre l'évolution de  $\langle P_2 \rangle$  en fonction du temps. Les valeurs de  $\langle P_2 \rangle$  sont faibles, ce qui indique que les particules sont mal orientées dans les agrégats. Cependant, elles ne sont pas nulles. Lorsque  $S = 70\%$ ,  $\langle P_2 \rangle$  devient positif, ceci correspond à un début d'alignement des particules dans les mêmes directions. Pour les autres taux de modification,  $\langle P_2 \rangle$  est négatif, les particules sont organisées plutôt orthogonalement. Toutes ces observations sont en accord avec les résultats de la littérature [5, 43, 49].

Pour  $\text{pH}_n$ , en plus des caractérisations pour les trois taux de modification, les caractérisations de la silice complètement modifiée ( $S = 100\%$ ), pour laquelle l'interaction se fait uniquement par le biais du potentiel de van der Waals, sont reportées sur les mêmes figures. Il n'y a pas de différence notable dans la cinétique d'agrégation selon le taux de modification (voir figure 3.12 (b)) A ce pH, les parties modifiées des particules

ne sont pas chargées et leur agrégation est donc principalement due aux interactions de van der Waals entre elles. La légère différence observée pour  $S = 70\%$  peut s'expliquer par la répulsion entre les parties non modifiées. Dans tous les cas, les agrégats ont une coordinence d'environ 6 et une asphéricité d'environ 0,25 (figures 3.12 (d) et (f)). Les dimensions fractales sont égales à  $D_f = 1,74 \pm 0,04$ ,  $1,72 \pm 0,04$  et  $1,81 \pm 0,04$  pour  $S = 92\%$ ,  $88\%$  et  $70\%$  respectivement. On observe également que les particules sont orientées de manière aléatoire dans les agrégats (figures 3.12 (h) et 3.10).

Discussion sur le processus de formation des agrégats : cas où  $S = 70\%$

Sur la figure 3.4, pour  $S = 72\%$  à  $\text{pH}_a$ , les agrégats semblent très compacts comparés aux agrégats obtenus pour  $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$ , qui ressemblent aux agrégats courants dans les suspensions d'oxydes. Pour vérifier si les simulations peuvent expliquer cette observation, des calculs complémentaires ont été effectués jusqu'à  $t = 20\text{s}$  pour  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_a$  et  $\text{pH}_n$  et pour les particules qui n'interagissent que par des interactions de van der Waals ( $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$ ). Des captures d'écran des simulations obtenues à  $t = 20\text{s}$  ainsi que l'évolution de  $A_s$  sont présentées dans la figure 3.13.

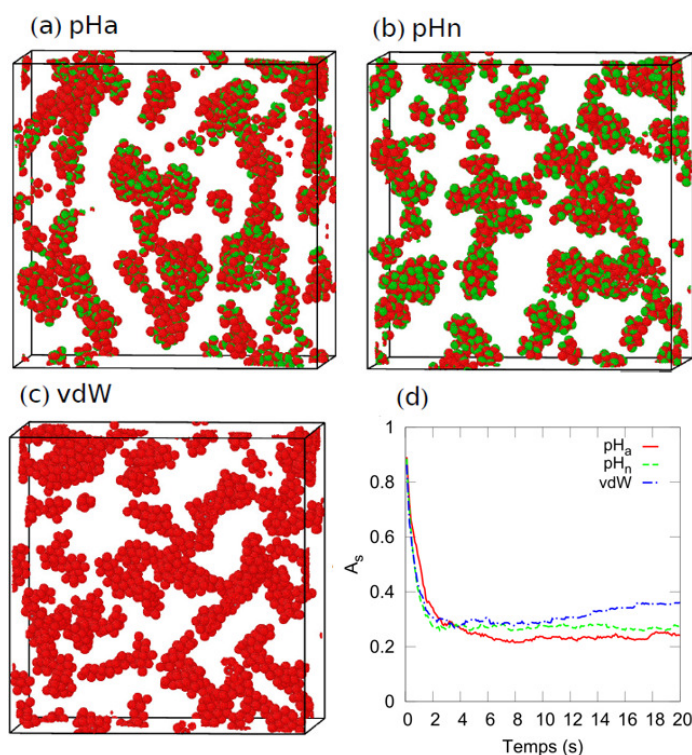


FIGURE 3.13 – Captures d'écran des simulations à  $t = 20\text{s}$  : (a)  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_a$ , (b)  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_n$  et (c)  $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$  (les particules interagissent uniquement par des interactions de van der Waals). (d) Evolution de l'asphéricité en fonction du temps pour ces simulations :  $\text{pH}_a$  ( $S = 70\%$  à  $\text{pH}_a$ ),  $\text{pH}_n$  ( $S = 70\%$  à  $\text{pH}_n$ ) et vdW ( $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$ ).

Après 10s, il apparaît que  $A_s$  augmente légèrement dans les simulations où les particules n'interagissent qu'avec les interactions de van der Waals, contrairement au cas où  $S = 70\%$ . Ainsi, les agrégats sont plus allongés. Les dimensions fractales mesurées  $D_f = 1,92 \pm 0,05$ ,  $1,73 \pm 0,05$  et  $1,63 \pm 0,05$  pour  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_a$  et  $\text{pH}_n$  et pour  $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$ , respectivement, confirment cette observation. D'après des travaux antérieurs, il est connu que la forme des agrégats s'explique par la compétition entre la cinétique d'agrégation et la cinétique de réorganisation des agrégats [107]. Puisque la cinétique d'agrégation est similaire dans les trois simulations (à  $t = 20s$ , 59, 55 et 54 agrégats sont obtenus respectivement pour  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_a$  et  $\text{pH}_n$  et pour  $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$ ), cette différence peut être expliquée par la réorganisation des agrégats. En effet, la réorganisation des agrégats peut avoir lieu afin de maximiser le nombre de contacts entre les parties attractives des particules, ce qui minimise l'énergie potentielle et donne des configurations compactes. La cinétique de réorganisation des agrégats a été évaluée en observant la réorganisation d'un agrégat isolé obtenu après la coalescence de deux petits agrégats (voir figure 3.14).

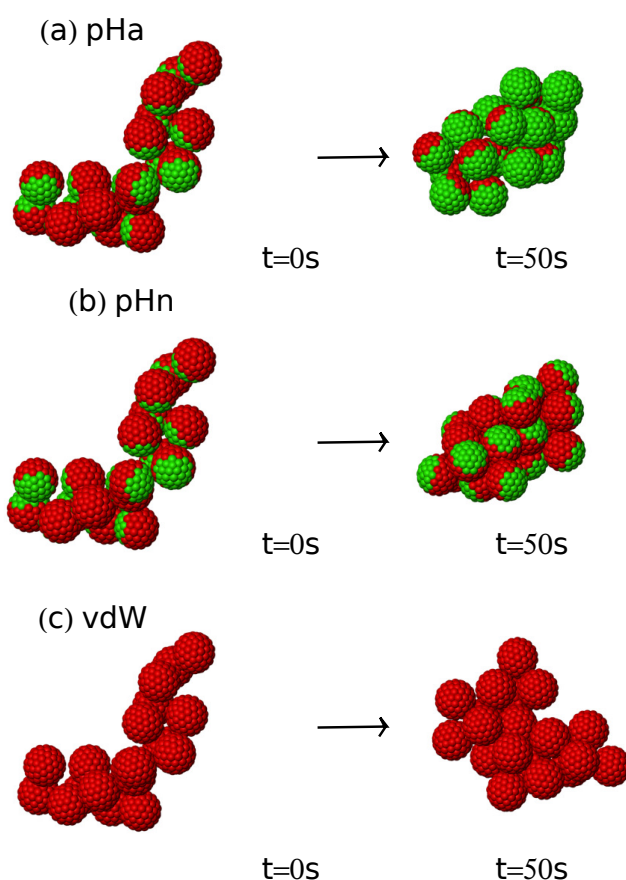


FIGURE 3.14 – Captures d'écran des simulations d'un agrégat isolé : (a)  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_a$ , (b)  $S = 70\%$  à  $\text{pH}_n$  et (c)  $S = 100\%$  à  $\text{pH}_n$  (les particules interagissent uniquement par des interactions de van der Waals).

La réorganisation a été caractérisée également en suivant l'évolution de l'asphéricité  $A_s$  en fonction du temps (voir figure 3.15).

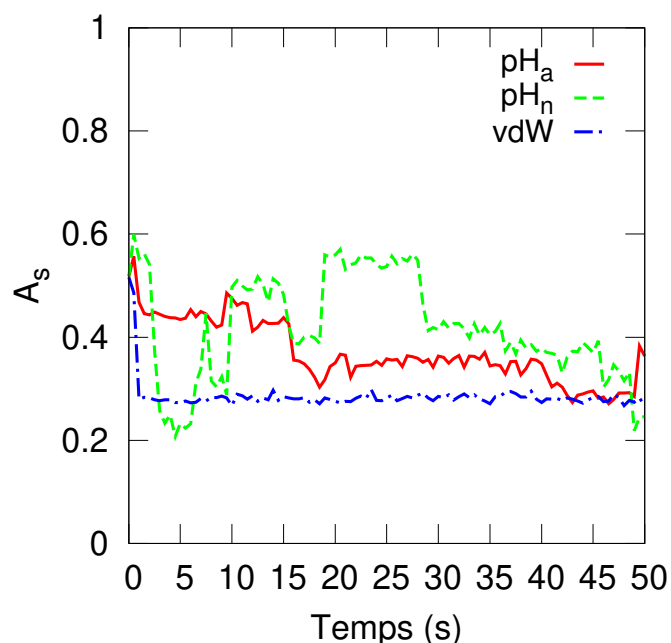


FIGURE 3.15 – Evolution de l'asphéricité en fonction du temps pour les simulations d'un agrégat isolé : pH<sub>a</sub> ( $S = 70\%$  à pH<sub>a</sub>), pH<sub>n</sub> ( $S = 70\%$  à pH<sub>n</sub>) et vdW ( $S = 100\%$  à pH<sub>n</sub>).

Cette différence dans la réorganisation des agrégats peut expliquer les formes obtenues. Lorsque les particules n'interagissent que par le biais d'interactions de van der Waals, leur réorganisation est lente lorsque les agrégats coalescent, ce qui conduit à des formes allongées. Dans le cas des particules amphotères, lorsque deux agrégats coalescent, ils peuvent se réorganiser facilement pour maximiser le nombre de contacts entre les parties attractives, ce qui donne des agrégats plus compacts.

### 3.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'agrégation des particules de silice amphotères a été étudiée par microscopie confocale et par dynamique Brownienne. En particulier, l'effet du pH et de la taille du patch sur l'agrégation de ces particules a été mis en évidence. Les suspensions de silice amphotères peuvent passer d'un état dispersé à une agrégation sous différentes formes (chaînes linéaires ou ramifiées ou agrégats très compacts) en modifiant la taille du patch et/ou le pH de la suspension. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques a été obtenu.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à la synthèse des particules de silice amphotères et à l'étude de leur comportement en suspension. L'intérêt pour les particules anisotropes s'est accru ces dernières années dans différents secteurs de recherche. L'IRCER s'intéresse à ces particules en raison des interactions spécifiques existant entre elles à l'échelle colloïdale. En effet, ces interactions devraient permettre la formation d'arrangements originaux en suspension, pour le développement de procédés de mise en forme innovants.

La première étape de la démarche expérimentale a consisté en la synthèse de particules de silice colloïdales et de silice fluorescentes d'une taille moyenne d'environ 600 nm par la voie sol-gel. La deuxième étape avait alors pour objectif de mettre en oeuvre ces particules dans des émulsions de Pickering afin de protéger un hémisphère de la particule et de laisser l'autre accessible aux modifications ultérieures. L'effet de différents tensioactifs sur l'ajustement du pourcentage de la partie protégée a été étudié. A l'issue de cette étude, un seul tensioactif, le DDAB, a été retenu pour mener la suite de l'étude. Les particules ont été partiellement modifiées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), afin d'obtenir différentes charges de surface en fonction du pH (positive/ négative, neutre / négative ou négative/ négative).

Les assemblages de ces particules ont été observés par microscopie confocale pour différentes conditions de pH. En parallèle, des simulations de dynamique Brownienne spécifiques pour traiter le cas des particules à patch (dipolaires) ont été développées. Les interactions entre les particules sont modélisées par le potentiel DLVO.

L'objet de la dernière étape de l'étude était de confronter les simulations aux observations expérimentales, afin de valider ces nouveaux modèles et aussi pour mieux comprendre le processus d'agrégation des particules à patch. Un bon accord entre les deux a été obtenu.

L'étude dans son ensemble a tenu ses objectifs. La synthèse des particules de silice amphotères et l'étude de leur assemblages ont été couronnées de succès. Ensuite, le modèle numérique développé est capable de traduire fidèlement les résultats expérimentaux. Finalement, des formes d'agrégats originales sont obtenues. Il serait intéressant à la suite de ces travaux d'étudier le comportement de ces particules lorsqu'elles sont soumises à une force extérieure. Aussi, il est important d'optimiser la technique de simulation afin d'aller plus loin dans le temps de simulation ou même d'étudier un nombre plus élevé de particules.

# Bibliographie



- [1] A. Perro, “Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées,” Ph.D. dissertation, Université de Bordeaux, 2006.
- [2] L. Hong, S. Jiang, and S. Granick, “Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity,” *Langmuir*, vol. 22, no. 23, pp. 9495–9499, 2006.
- [3] M. Cerbelaud, “Hétéroagglomération de suspensions céramiques : une étude numérique,” Ph.D. dissertation, Université de Limoges, 2008.
- [4] K. Lebdioua, A. Aimable, M. Cerbelaud, A. Videcoq, and C. Peyratout, “Influence of different surfactants on pickering emulsions stabilized by submicronic silica particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 520, 2018.
- [5] M. Cerbelaud, K. Lebdioua, C.-T. Tran, B. Crespín, A. Aimable, and A. Videcoq, “Brownian dynamics simulations of one-patch inverse patchy particles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 23 447–23 458, 2019.
- [6] C. Brinker and G. Scherrer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of Sol-Gel processing*. Academic Press, Boston, 1990.
- [7] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphaël, and M. Veyssié, “"Janus beads" : realization and behaviour at water/oil interfaces,” *EPL*, vol. 9, no. 3, pp. 251–255, 1989.
- [8] H. Takei and N. Shimizu, “Gradient sensitive microscopic probes prepared by gold evaporation and chemisorption on latex spheres,” *Langmuir*, vol. 13, no. 7, pp. 1865–1868, 1997.
- [9] Y. Komazaki, H. Hiramã, and T. Torii, “Electrically and magnetically dual-driven Janus particles for handwriting-enabled electronic paper,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, p. 154506, 2015.
- [10] G. F. Paciotti, L. Myer, D. Weinreich, D. Goia, N. Pavel, R. E. McLaughlin, and L. Tamarkin, “Colloidal gold : a novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery,” *Drug Deliv.*, vol. 11, no. 3, pp. 169–183, 2004.
- [11] Y. Liang, D. G. Lynn, and K. M. Berland, “Direct observation of nucleation and growth in amyloid self-assembly,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 18, pp. 6306–6308, 2010.
- [12] O. Cayre, V. N. Paunov, and O. D. Velev, “Fabrication of dipolar colloid particles by microcontact printing,” *Chem. Commun.*, vol. 21, no. 18, pp. 2296–2302, 2003.
- [13] S. Jiang and S. Granick, “A simple method to produce trivalent colloidal particles,” *Langmuir*, vol. 25, no. 16, pp. 8915–8918, 2009.
- [14] Z. Li, D. Lee, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, “Layer-by-layer assembled Janus microcapsules,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 19, pp. 7876–7879, 2005.

- [15] T. Kaufmann, M. T. Gokmen, C. Wendeln, M. Schneiders, S. Rinnen, H. F. Arlinghaus, S. A. F. Bon, F. E. D. Prez, and B. J. Ravoo, "Sandwich" microcontact printing as a mild route towards monodisperse Janus particles with tailored bifunctionality," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 79–83, 2011.
- [16] M. Zimmermann, D. Grigoriev, N. Pureskiy, and A. Böker, "Characteristics of microcontact printing with polyelectrolyte ink for the precise preparation of patches on silica particles," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 69, pp. 39 241–39 247, 2018.
- [17] L. Liu, M. Ren, and W. Yang, "Preparation of polymeric Janus particles by directional UV-induced reactions," *Langmuir*, vol. 25, no. 18, pp. 11 048–11 053, 2009.
- [18] S. Kim, S. Lee, and S. Yang, "Janus microspheres for a highly flexible and impregnable water-repelling interface," *Angew. Chem.*, vol. 49, no. 14, pp. 2535–2538, 2010.
- [19] J. Gong, X. Zu, Y. Li, W. Mua, and Y. Deng, "Janus particles with tunable coverage of zinc oxide nanowires," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 7, pp. 2067–2069, 2011.
- [20] M. D. McConnell, M. J. Kraeutler, S. Yang, and R. J. Composto, "Patchy and multiregion Janus particles with tunable optical properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 603–609, 2010.
- [21] L. Petit, E. Sellier, E. Duguet, S. Ravaine, and C. Mingotaud, "Dissymmetric silica nanospheres : a first step to difunctionalized nanomaterials," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 253–254, 2000.
- [22] K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara, and H. Kawaguchi, "Preparation of unsymmetrical microspheres at the interfaces," *Langmuir*, vol. 15, no. 13, pp. 4630–4635, 1999.
- [23] S. Reculosa, "Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale," Ph.D. dissertation, Université de Bordeaux, 2004.
- [24] V. N. Paunov, "Novel method for determining the three-phase contact angle of colloid particles adsorbed at airwater and oilwater interfaces," *Langmuir*, vol. 19, no. 19, pp. 7970–7976, 2003.
- [25] V. N. Paunov and O. Cayre, "Supraparticles and "Janus" particles fabricated by replication of particle monolayers at liquid surfaces using a gel trapping technique," *J. Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 788–791, 2004.
- [26] Z. Bao, L. Chen, M. Weldon, E. Chandross, O. Cherniavskaya, Y. Dai, and J. Tok, "Toward controllable self-assembly of microstructures : Selective functionalization and fabrication of patterned spheres," *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 24–26, 2002.

- [27] P. Pieranski, “Two-dimensional interfacial colloidal crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, p. 569, 1980.
- [28] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, and S. Ravaine, “Production of large quantities of “Janus” nanoparticles using wax-in-water emulsions,” *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 332, no. 1, pp. 57–62, 2009.
- [29] S. Jiang and S. Granick, “Controlling the geometry (Janus balance) of amphiphilic colloidal particles,” *Langmuir*, vol. 24, pp. 2438–2445, 2008.
- [30] A. Zenerino, C. Peyratout, and A. Aimable, “Synthesis of fluorinated ceramic Janus particles via a Pickering emulsion method,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 450, pp. 174–181, 2015.
- [31] S. Jiang, M. Schultz, Q. Chen, J. Moore, and S. Granick, “Solvent-free synthesis of Janus colloidal particles,” *Langmuir*, vol. 24, no. 18, pp. 10 073–10 080, 2008.
- [32] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 1087–1092, 1953.
- [33] J. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier Science, 1996, vol. 2.
- [34] A. Videcoq, M. Han, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, and R. Ferrando, “Influence of the potential range on the aggregation of colloidal particles,” *Physica A*, vol. 374, no. 2, pp. 507–516, 2007.
- [35] R. Mannella and V. Palleschi, “Fast and precise algorithm for computer simulation of stochastic differential equations,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, pp. 3381–3386, 1989.
- [36] J. D. Park and K. H. Ahn, “Structural evolution of colloidal gels at intermediate volume fraction under start-up of shear flow,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 48, pp. 11 650–11 662, 2013.
- [37] S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, and M. Stamm, “Stimuli-responsive bicomponent polymer Janus particles by “grafting from”/“grafting to” approaches,” *Macromolecules*, vol. 41, pp. 9669–9676, 2008.
- [38] M. S. Fernández, V. R. Misko, and F. M. Peeters, “Self-assembly of Janus particles into helices with tunable pitch,” *Phys. Rev. E*, vol. 92, p. 042309, 2015.
- [39] T. Vissers, Z. Preisler, F. Smallenburg, M. Dijkstra, and F. Sciortino, “Predicting crystals of Janus colloids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p. 164505, 2013.
- [40] Z. Preisler, T. Vissers, G. Munaò, F. Smallenburg, and F. Sciortino, “Equilibrium phases of one-patch colloids with short-range attractions,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 28, pp. 5121–5128, 2014.

- [41] D. Suzuki, S. Tsuji, and H. Kawaguchi, “Janus microgels prepared by surfactant-free pickering emulsion-based modification and their self-assembly,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 26, pp. 8088–8089, 2007.
- [42] Y. Umeda, T. Kobayashi, T. Hirai, and D. Suzuki, “Effects of pH and temperature on assembly of multiresponsive Janus microgels,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 5-6, pp. 729–737, 2011.
- [43] M. Sabapathy, R. Mathews, and E. Mani, “Self-assembly of inverse patchy colloids with tunable patch coverage,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 13 122–13 132, 2017.
- [44] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, and S. Granick, “Clusters of charged Janus spheres,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. 2510–2514, 2006.
- [45] N. Kern and D. Frenkel, “Fluid–fluid coexistence in colloidal systems with short-ranged strongly directional attraction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, p. 9882, 2003.
- [46] F. Sciortino, A. Giacometti, and G. Pastore, “A numerical study of one-patch colloidal particles : from square-well to Janus,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 38, pp. 11 869–11 877, 2010.
- [47] Zhang, S. K. Aaron, T. Chen, and C. G. Sharon, “Self-assembly of patchy particles into diamond structures through molecular mimicry,” *Langmuir*, vol. 21, no. 25, pp. 11 547–11 551, 2005.
- [48] F. Sciortino, A. Giacometti, and G. Pastore, “Phase diagram of Janus particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 23, p. 237801, 2009.
- [49] J. Dempster and M. O. de la Cruz, “Aggregation of heterogeneously charged colloids,” *ACS Nano*, vol. 10, pp. 5909–5915, 2016.
- [50] M. C. Hagy and R. Hernandez, “Dynamical simulation of dipolar Janus colloids : Dynamical properties,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p. 044505, 2012.
- [51] B. V. Derjaguin and L. Landau, “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes,” *Acta Physicochim. URSS*, no. 14, pp. 633–662, 1941.
- [52] E. Verwey and J. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [53] M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, and R. Ferrando, “Self-assembly of oppositely charged particles in dilute ceramic suspensions : predictive role of simulations,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 2, pp. 370–382, 2010.
- [54] M. A. Piechowiak, A. Videcoq, F. Rossignol, C. Pagnoux, C. Carrion, M. Cerbelaud, and R. Ferrando, “Oppositely charged model ceramic colloids : Numerical predictions

- and experimental observations by confocal laser scanning microscopy,” *Langmuir*, vol. 26, no. 2, pp. 12 540–12 547, 2010.
- [55] E. Bertrand, “Transitions de mouillage des alcanes sur l’eau : rôle des interactions entre interfaces,” Ph.D. dissertation, Université Pierre et Marie Curie, 2000.
- [56] H. Hamaker, “The London-van der Waals attraction between spherical particles,” *Physica*, vol. 4, no. 12, pp. 1058–1027, 1937.
- [57] R. Hogg, T. Healy, and D. Fuerstenau, “Mutual coagulation of colloidal dispersions,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, pp. 1638–1651, 1966.
- [58] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, and S. Granick, “Clusters of amphiphilic colloidal spheres,” *Langmuir*, vol. 24, no. 3, pp. 621–625, 2008.
- [59] A. A. Shah, B. Schultz, K. L. Kohlstedt, S. C. Glotzer, and M. J. Solomon, “Synthesis, assembly, and image analysis of spheroidal patchy particles,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 4688–4699, 2013.
- [60] J. Zhang, B. A. Grzybowski, and S. Granick, “Janus particle synthesis, assembly, and application,” *Langmuir*, vol. 33, pp. 6964–6977, 2017.
- [61] K. R. A. Mathews and E. Mani, “Two dimensional self-assembly of inverse patchy colloids,” 2017.
- [62] P.-Y. Hsiao, “Chain morphology, swelling exponent, persistence length, like-charge attraction, and charge distribution around a chain in polyelectrolyte solutions : Effects of salt concentration and ion size studied by molecular dynamics simulations,” *Macromolecules*, vol. 39, pp. 7125–7137, 2006.
- [63] A. Das and P.-Y. Hsiao, “Charged dendrimers in trivalent salt solutions under the action of DC electric fields,” *J. Phys. Chem.B*, vol. 118, pp. 6265–6276, 2014.
- [64] H. Rezvantalab, D. J. Beltran-Villegas, and R. G. Larson, “Rotator-to-lamellar phase transition in janus colloids driven by pressure anisotropy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, p. 128001, 2016.
- [65] D. J. Beltran-Villegas, B. A. Schultz, N. H. P. Nguyen, S. C. Glotzer, and R. G. Larson, “Phase behavior of janus colloids determined by sedimentation equilibrium,” *Soft Matter*, vol. 10, pp. 4593–4602, 2014.
- [66] C.-P. Lafrance, A. Nabet, R. Prud’homme, and M. Pérolet, “On the relationship between the order parameter and the shape of orientation distributions,” *Can. J. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 1497–1505, 1995.
- [67] R. J. Greasty, R. M. Richardson, S. Klein, D. Cherns, M. R. Thomas, C. Pizzey, N. Terrill, and C. Rochas, “Electro-induced orientational ordering of anisotropic pigment nanoparticles,” *Philos. Trans. R. Soc., A*, vol. 371, no. 1988, p. 20120257, 2013.

- [68] S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. S. Schweizer, and S. Granick, “Janus particle synthesis and assembly,” *J. Adv. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 1060–1071, 2010.
- [69] G. Kolbe, “Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure,” Ph.D. dissertation, Friedrich-Schiller University, Jena, Germany, 1956.
- [70] W. Stöber and A. Fink, “Controlled growth of monodispersed silica spheres in the micron size range,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, pp. 62–69, 1968.
- [71] H. Giesche, “Synthesis of monodispersed silica powders I. particle properties and reaction kinetics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 14, pp. 189–204, 1994.
- [72] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville, and M. H. Delville, “Smart control of monodisperse stöber silica particles : effect of reactant addition rate on growth process,” *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1516–1523, 2005.
- [73] A. van Blaaderen and A. Vrij, “Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres,” *Langmuir*, vol. 8, no. 12, pp. 2921–2931, 1992.
- [74] N. A. M. Verhaegh and A. van Blaaderen, “Dispersions of rhodamine-labeled silica spheres : synthesis, characterization, and fluorescence confocal scanning laser microscopy,” *Langmuir*, vol. 10, no. 5, pp. 1427–1438, 1994.
- [75] R. F. Chen and J. R. Knutson, “Mechanism of fluorescence concentration quenching of carboxyfluorescein in liposomes : energy transfer to non fluorescent dimers,” *Anal Biochem*, vol. 172, no. 32, pp. 61–77, 1988.
- [76] S. Quignard, “Comportement des nanoparticules de silice en milieu biologique : des cellules aux biomatériaux,” Ph.D. dissertation, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [77] A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, D. T. N. de Lang, R. Sprik, and W. L. Vos, “Spectroscopy of fluorescein (FITC) dyed colloidal silica spheres,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 1408–1415, 1999.
- [78] S. Parida, S. Dash, S. Patel, and B. Mishra, “Adsorption of organic molecules on silica surface,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 121, pp. 77–110, 2006.
- [79] S. Lu, J. Kunjappu, P. Somasandaran, and L. Zhang, “Adsorption of a double-chain surfactant on an oxide,” *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 324, pp. 65–70, 2008.
- [80] B. Tay and M. Edirisinghe, “Dispersion and stability of silver inks,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 4653–4661, 2002.

- [81] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov, "Interaction forces between colloidal particles in liquid : theory and experiment," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 134-135, pp. 151–166, 2007.
- [82] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces (Second Edition)*. San Diego : Academic Press, 1991.
- [83] J. Zhang, J. Jin, and H. Zhao, "Surface-initiated free radical polymerization at the liquidliquid interface : A one-step approach for the synthesis of amphiphilic Janus silica particles," *Langmuir*, vol. 25, pp. 6431–6437, 2009.
- [84] K. Min, J. Hu, C. Wang, and A. Elaissari, "Surface modification of polystyrene latex particles via atom transfer radical polymerization," *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.*, vol. 40, pp. 892–900, 2002.
- [85] J. Ji, M. Fuji, H. Watanabe, and T. Shirai, "Partially functionalized Janus ZnO spheres prepared by protecting mask techniques," *Colloids Surf. A*, vol. 393, pp. 6–10, 2012.
- [86] G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, and G. E. Maciel, "Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance," *Anal. Chem.*, vol. 60, pp. 1776–1786, 1988.
- [87] E. Vansant, P. V. der Voort, and K. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Elsevier, 1995.
- [88] K. Vrancken, P. D. Voort, K. Possemiers, and E. Vansant, "Surface and structural properties of silica gel in the modification with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 174, pp. 86–91, 1995.
- [89] S. Ek, E. I. Iiskola, and L. Niinistö, "Gas-phase deposition of aminopropylalkoxysilanes on porous silica," *Langmuir*, vol. 19, pp. 3461–3471, 2003.
- [90] S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinistö, J. Vaittinen, T. T. Pakkanen, and A. Root, "A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR study on the surface species of gas-phase-deposited  $\gamma$ -aminopropylalkoxysilanes on heat-treated silica," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 11 454–11 463, 2004.
- [91] A. Kursunlu, E. Guler, H. Dumrul, O. Kocyigit, and I. Gubbuk, "Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 8798–8803, 2009.
- [92] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, "Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 63, pp. 1–11, 1984.
- [93] N. Nishiyama, K. Horie, and T. Asakura, "Adsorption behavior of a silane coupling agent onto a colloidal silica surface studied by  $^{29}\text{Si}$  NMR," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 129, pp. 113–119, 1989.

- [94] S. de Monredon–Senani, C. Bonhomme, F. Ribot, and F. Babonneau, “Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by  $^{29}\text{Si}$  NMR,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 50, pp. 152–157, 2009.
- [95] L.-H. Lee, “Wettability and conformation of reactive polysiloxanes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 27, pp. 751–760, 1968.
- [96] M. Chaimberg and Y. Cohen, “Note on the silylation of inorganic oxide supports,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 134, no. 2, pp. 576–579, 1990.
- [97] E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, and I. Lundström, “Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 147, pp. 103–118, 1991.
- [98] F. Cuoq, A. Masion, J. Labille, J. Rose, F. Ziarelli, B. Prelot, and J.-Y. Bottero, “Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, pp. 155–160, 2013.
- [99] K. Albert, R. Brindle, J. Schmid, B. Buszewski, and E. Baye, “CP/MAS NMR investigations of silica gel surfaces modified with aminopropylsilane,” *Chromatographia*, vol. 38, pp. 283–290, 1994.
- [100] M. Etienne and A. Walcariu, “Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium,” *Talanta*, vol. 59, pp. 1173–1188, 2003.
- [101] M. Lazghab, K. Saleh, and P. Guigon, “Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES),” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, pp. 686–692, 2010.
- [102] S. Gangolli, *The dictionary of Substances and Their Effects :O-S*. Royal Society of Chemistry, 1999.
- [103] M. Lattuada and T. A. Hatton, “Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles,” *Nano today*, vol. 6, no. 3, pp. 286–308, 2011.
- [104] A. B. Pawar and I. Kretzschmar, “Fabrication, Assembly, and Application of Patchy Particles,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 2, pp. 150–168, 2010.
- [105] L. Bergström, “Hamaker constants for inorganic materials,” *Adv. Colloid and Interface Sci.*, vol. 70, pp. 125–169, 1997.
- [106] C.-T. Tran, “Simulations de fluides complexes à l’échelle mésoscopique sur GPU,” Ph.D. dissertation, Université de Limoges, 2018.
- [107] M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, and R. Ferrando, “Self-assembly of oppositely charged particles in dilute ceramic suspensions : predictive role of simulations,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 2, pp. 370–382, 2009.





## Etude expérimentale et numérique du comportement en suspension de particules de silice amphotères

**Résumé :** Cette thèse porte sur la synthèse et l'étude expérimentale et numérique du comportement en suspension des particules de silice amphotères. Elle présente une étude approfondie de la synthèse de ces particules, avec une taille de patch ajustable, par la voie des émulsions de Pickering. Les particules de silice sont partiellement modifiées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), afin d'obtenir différentes charges de surface en fonction du pH (positive/négative, neutre / négative ou négative/négative). Les particules sont fluorescentes pour pouvoir être observées, ainsi que leurs assemblages, par microscopie confocale. Leur comportement à différents pH est également simulé par la dynamique Brownienne, où les interactions sont modélisées par le potentiel DLVO. Les simulations sont comparées aux observations expérimentales, afin de valider ces nouveaux modèles et de mieux comprendre le processus d'agrégation de particules à patch. Un bon accord entre les caractérisations expérimentales et numériques a été obtenu.

**Mots clés :** silice amphotère, patch, émulsions de Pickering, microscopie confocale, dynamique Brownienne, DLVO.

## Experimental and numerical study of amphoteric silica particles behaviour in suspension

**Abstract :** This study is about the synthesis of amphoteric silica particles and the study of their behaviour in suspension, experimentally and numerically. It presents a thorough study for the synthesis of these particles, with adjustable patch size, using the Pickering emulsion method. Particles are partially modified with aminopropyltriethoxysilane (APTES), in order to obtain different surface charges depending on the pH (positive/negative, neutral/negative or negative/negative). These particles are fluorescent so that they can be observed, as well as their assemblies, by confocal microscopy. Their aggregation at different pH is also studied by means of Brownian dynamics simulations, using the DLVO theory. Simulations are compared to experimental observations, in order to validate these new models, and get a better understanding of the aggregation process of asymmetric particles. A good agreement between experimental and numerical characterizations was obtained.

**Keywords :** amphoteric silica, patch, Pickering emulsion, confocal microscopy, Brownian dynamics, DLVO.