



HAL
open science

Emulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois

Francisco Vasquez Velado

► **To cite this version:**

Francisco Vasquez Velado. Emulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. NNT: 2019INPT0031 . tel-04166345

HAL Id: tel-04166345

<https://theses.hal.science/tel-04166345>

Submitted on 19 Jul 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

M. FRANCISCO VASQUEZ VELADO

le lundi 1 avril 2019

Titre :

Emulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. ZEPHIRIN MOULOUGUI

M. ROMAIN VALENTIN

Rapporteurs :

Mme VERONIQUE NARDELLO-RATAJ, UNIVERSITE LILLE 1

M. YVES CHEVALIER, CNRS

Membre(s) du jury :

M. THIERRY BENVENU, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE RENNES, Président

M. EMILE PEREZ, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme SANDRA TAPIN-LINGUA, INSTITUT TECHNOLOGIQUE FCBA, Invité

M. ROMAIN VALENTIN, INRA TOULOUSE, Membre

M. THIBAUD CORADIN, CNRS PARIS, Membre

M. ZEPHIRIN MOULOUGUI, INRA TOULOUSE, Membre

Dedicado a mis padres Luis, Verónica y a mi suegro Max, QEPD.

Dédié à mes parents Luis, Veronica et à mon beau-père Max, RIP.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Zéphirin Mouloungui et Romain Valentin, pour m'avoir fait confiance pendant ces trois années de thèse. Leur expérience, patience et surtout leur intérêt pour mon bien être tout au long de cette thèse m'ont permis de travailler dans un état d'esprit calme.

Je tiens aussi à remercier Yves Chevalier et Véronique Nardello-Rataj d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie aussi Thierry Bienvegnu d'avoir présidé le jury de thèse ainsi que Thibaud Coradin et Émile Perez pour leur rôle d'examineurs.

Aux personnels du laboratoire, ingénieurs, techniciens et doctorants, merci de m'avoir accueilli au laboratoire à bras ouverts. À Jean-François Fabre et Éric Lacroux, merci d'avoir consacré de votre temps pour mes nombreuses questions. Je remercie chaleureusement Romain Armengau et Ivonne Rodríguez pour tout leur optimisme et mots d'encouragement, notamment dans les derniers mois de la thèse.

À mes voisins de bureau : Étienne, Rémi, Nico, Bouchra, Huy, Doua, Clément, Marian, Evelien et Toussaint, merci pour la bonne ambiance, je l'ai apprécié fortement. À mes stagiaires Éliisa et Rosauero, la confiance mutuelle que nous nous sommes accordés m'a été précieuse, ce qui nous a permis de nous rapprocher.

À ma famille latina de doctorants du LCA : il n'y a pas assez de mots pour vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi tout au long de cette aventure. Alejandra, Christopher, Chucho, Jesús, Lauren, Lilia, Lucero, Magno, Marco, Mónica, Nydia, Pablo et Silvia : merci pour tous les bons souvenirs, je les garderai fortement dans mon cœur.

Je finis par remercier ma famille : primón, Gera, gracias por todo lo que haces por mí y por siempre estar pendiente de mí. A mis padres Luis y Verónica, gracias por haber siempre confiado en mí y por su apoyo y amor incondicional. Sé que sin sus sacrificios nada de esto hubiera sido posible. A mi compañera de viaje Caro, gracias por haber sido desde el primer día el pilar de amor, cariño y paciencia sobre el cual todo esto se construyó.

Table des matières

ABREVIATIONS.....	1
Introduction générale.....	3
Chapitre I : Les particules utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering.....	8
I.1 La composition du bois.....	8
I.1.1 La cellulose.....	9
I.1.2 Les hémicelluloses.....	10
I.1.3 La lignine.....	10
I.1.4 Les composés extractibles.....	11
I.1.5 Les protéines et l'azote.....	12
I.1.6 Les composés minéraux.....	12
I.2 État de l'art des particules de Pickering.....	13
I.2.1 Particules de Pickering non-biosourcées.....	13
I.2.2 Particules de Pickering biosourcées.....	16
I.3 Discussion sur la toxicité des particules nano, submicro et micrométriques.....	19
I.3.1 Définitions et généralités.....	19
I.3.2 Voies de mise en contact.....	21
I.3.2.1 Exposition respiratoire.....	21
I.3.2.2 Exposition orale.....	22
I.3.2.3 Exposition cutanée.....	22
I.4 Conclusion.....	23
Chapitre II : État de l'art des émulsions de Pickering.....	25
II.1 Émulsions de Pickering.....	25
II.1.1 Propriétés clés des particules.....	30
II.1.1.1 Particules aux interfaces des émulsions de Pickering.....	31
II.1.1.2 Influence de la taille des particules.....	33
II.1.1.3 Influence de la morphologie des particules.....	33
II.1.1.4 Influence des interactions électrostatiques.....	34

II.1.1.5	Énergie libre de surface, Méthode Owens-Wendt.....	35
II.1.2	Domaines d'application des émulsions de Pickering.....	42
II.1.2.1	Agroalimentaire.....	42
II.1.2.2	Cosmétique et pharmaceutique.....	43
II.1.2.3	Industrie pétrolière.....	44
II.1.3	Caractérisation physico-chimique des propriétés des émulsions de Pickering.	45
II.1.3.1	Tests de vieillissement.....	45
II.1.3.2	Quantification de la stabilité des émulsions par centrifugation	45
II.2	Phénomènes de déstabilisation des émulsions	46
II.2.1	La coalescence.....	47
II.2.2	Mûrissement d'Ostwald	48
II.2.3	Crémage/sédimentation	49
II.2.4	Floculation.....	49
II.3	Paramètres influençant la stabilité des émulsions.....	50
II.3.1	Variables de Formulation	50
II.3.1.1	Nature des phases liquides.....	50
II.3.1.2	Rapport eau/huile.....	50
II.3.1.3	Teneur en agent stabilisant d'interface.....	51
II.3.1.4	Salinité	51
II.3.1.5	pH.....	51
II.3.1.6	Viscosité.....	52
II.3.2	Procédés d'émulsification	52
II.3.2.1	Technologies d'agitation	54
II.3.2.2	Énergie d'agitation.....	57
II.3.2.3	Densité énergétique	59
II.4	Conclusion	59
Chapitre III : Préparation et caractérisation des particules de bois		61

III.1	Origines et composition des matières premières	61
III.1.1	Composition des essences de bois natives	61
III.1.2	Traitement hydrothermal du bois.....	63
III.1.3	Séparation de la fraction extractible du bois.....	64
III.2	Génération des particules de bois.....	65
III.2.1	Partie expérimentale.....	65
III.2.1.1	<i>Procédé d'obtention des particules</i>	65
III.2.1.2	Caractérisation de la taille et de la morphologie des particules.....	66
III.2.2	Déconstruction du bois	67
III.2.3	Étude de la granulométrie et de la morphologie.....	70
III.3	Caractérisation des propriétés et du comportement du bois.....	74
III.3.1	Partie expérimentale.....	74
III.3.1.1	<i>Analyses IR en réflectance totale atténuée (ATR)</i>	74
III.3.1.2	<i>Analyse de mouillabilité par mesures d'angle de contact</i>	74
III.3.1.1	<i>Mesures par tensiométrie à profil de goutte</i>	75
III.3.2	Détermination des propriétés de surface du bois	76
III.3.2.1	Détermination des fonctions chimiques présentes dans le bois	76
III.3.2.2	Caractérisation de la polarité de surface des particules de bois	78
III.3.3	Comportement des particules et des extractibles à l'interface eau/air	83
III.3.3.1	Comportement des particules CSE-CF.....	83
III.3.3.2	Comportement des composés extractibles CE.....	87
III.4	Conclusion	91
Chapitre IV : Émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois.....		93
IV.1	Élaboration d'émulsions directes de Pickering	93
IV.1.1	Partie expérimentale.....	93
IV.1.1.1	<i>Caractérisation des émulsions</i>	93
IV.1.1.2	<i>Procédé d'émulsification</i>	95

IV.1.1.3	<i>Mesure de la densité énergétique</i>	96
IV.1.2	Émulsions stabilisées par des particules de bois natives.....	96
IV.1.2.1	Screening de la capacité d'émulsification des particules issues des différentes essences de bois.....	96
IV.1.2.2	Localisation des particules de bois dans les émulsions.....	98
IV.2	Étude du procédé de génération d'émulsions directes	102
IV.2.1	Étude multiparamètre de l'émulsification générée par la technologie de haut cisaillement Ultra-Turrax (UT).....	102
IV.2.1.1	Mesure et comparaison de l'apport énergétique (densité énergétique E_V)	102
IV.2.1.2	Capacité d'émulsification	103
IV.2.1.3	Stabilité des émulsions	107
IV.2.1.4	Conclusion	108
IV.2.2	Étude multiparamètre de l'émulsification par la technologie Ultra-Sons (US)	109
IV.2.2.1	Mesure et comparaison de l'apport énergétique (densité énergétique E_V)	109
IV.2.2.2	Capacité d'émulsification	110
IV.2.2.3	Stabilité des émulsions	111
IV.2.2.4	Conclusion	112
IV.3	Étude des paramètres de formulation des émulsions directes	113
IV.3.1	Influence de la nature de l'huile	113
IV.3.2	Influence de la teneur en huile et de la concentration en particules.....	115
IV.3.2.1	Relations entre les paramètres	116
IV.3.2.2	Capacité d'émulsification	117
IV.3.2.3	Stabilité des émulsions	121
IV.3.2.4	Conclusion	123
IV.3.3	Influence du pH et de la salinité.....	124
IV.3.3.1	Influence du pH et de la salinité sur la stabilité physico-chimique des particules	125

IV.3.3.2	Influence du pH et de la salinité sur la capacité d'émulsification.....	127
IV.3.3.3	Influence du pH et de la salinité sur la stabilité des émulsions	129
IV.3.3.4	Conclusion	130
IV.4	Etude des propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois.....	131
IV.4.1	<i>Partie expérimentale</i>	131
IV.4.2	Impact de la technologie d'agitation : Ultra-Sons (US) / Ultra-Turrax (UT).....	133
IV.4.2.1	Expériences d'écoulement	133
IV.4.2.2	Etudes des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude.....	135
IV.4.2.3	Etudes des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence.....	137
IV.4.3	Influence du vieillissement des émulsions de Pickering.....	139
IV.4.3.1	Expériences d'écoulement	139
IV.4.3.2	Études des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude.....	141
IV.4.3.3	Études des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence.....	142
IV.4.4	Contrôle de la rhéologie des émulsions par l'ajout d'un agent rhéologique exogène	144
IV.4.4.1	Expériences d'écoulement	145
IV.4.4.2	Études des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude.....	147
IV.4.4.3	Études des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence.....	148
IV.4.5	Influence de la nature de l'huile minérale et de la fraction volumique d'huile φ^{ORG} sur les propriétés rhéologiques	149
IV.4.5.1	Expériences d'écoulement	150
IV.4.5.2	Études des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude.....	153
IV.4.5.3	Études des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence.....	155
IV.4.6	Conclusion	157
IV.5	Études de mise en échelle du procédé d'émulsification avec des suspensions de particules de bois.....	158
IV.5.1	Les pâtes de bois thermomécaniques.....	158

IV.5.2	Émulsions stabilisées par des particules de pâte de bois	159
IV.5.2.1	Essais de faisabilité par agitation UT	159
IV.5.2.2	Mise au point par technologie US	161
IV.5.3	Transposition du procédé d'émulsification de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote	164
IV.5.3.1	<i>Partie expérimentale</i>	164
IV.5.3.2	Production d'une émulsion stabilisée par des pâtes de bois raffinées à l'échelle pilote	164
IV.6	Conclusion	168
Chapitre V : Perspectives pour la génération d'émulsions inverses et multiples		171
V.1	Émulsions stabilisées par des particules déshydratées.....	171
V.2	Émulsions stabilisées par des particules fonctionnalisées.....	172
V.2.1	Émulsions stabilisées avec des particules fonctionnalisées par des monoglycérides et des esters de diglycérol.....	173
V.2.2	Émulsions stabilisées avec des particules fonctionnalisées par des esters de carbonate de glycérol	175
V.3	Conclusion	177
Conclusion générale		179
Références bibliographiques.....		182
Annexe 1 : Distribution de taille des particules des essences de bois étudiées.....		198
Annexe 2 : Spectres infrarouge ATR des pastilles de bois natif et HT.		199
Annexe 3 : Propriétés de surface des particules de bois – Méthode Owens-Wendt.....		200
Annexe 4 : Coupes confocales pour une émulsion de décane dans eau stabilisée par des particules de bois CN-CF.....		201
Annexe 5 : Tableaux de données pour les études multiparamètres de l'émulsification par la technologie par de cisaillement UT.....		202
Annexe 6 : Tableaux de données pour les études multiparamètres de l'émulsification par la technologie US		204
Annexe 7 : Tableaux de données pour l'étude de l'influence de la fraction volumique de phase dispersée φ^{ORG} et de la concentration en particules, par étude multiparamètres		205
Annexe 8 : Tableaux de données pour l'étude de l'influence de la salinité et du pH par étude multiparamètres.....		207
Annexe 9 : Conditions détaillées des mesures de granulométrie par DLS		209

Annexe 10 : Caractérisation des particules de bois fonctionnalisées avec MG-C11:1 et DG-C11:1	210
---	-----

ABREVIATIONS

Particules

CN : Châtaignier natif

CSE : Particules de Châtaignier dépourvues de leurs extractibles (Châtaignier Sans Extractibles)

CE : Composés extractibles lyophilisés

CN : Châtaignier natif

NCF : Particules broyées qui ne subissent pas les étapes de centrifugation et filtration

CF : Particules broyées, centrifugées et filtrées

ASE : Extraction accélérée au solvant (Accelerated Solvent Extraction)

MS : Matière sèche

Procédé et formulation

HT : Particules traitées par voie hydrothermale

NCF : Particules broyées qui ne subissent pas les étapes de centrifugation et filtration

CF : Particules broyées, centrifugées et filtrées

UT : Ultra-Turrax

US : Ultra-Sons

[ρ] : Concentration en particules dans l'eau

φ^{ORG} : Fraction volumique d'huile

φ^{eau} : Fraction volumique d'eau

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

DCR : Derived Count Rate

PdI: Indice de polydispersité

kcps : Kilocoups

EG : Éthylène glycol

E_v : Densité énergétique

w_p/w_o : Rapport massique particule/huile

[NaCl] : Concentration en NaCl

[X] : Concentration molaire totale

$\%_{vol}$: Pourcentage volumique de l'émulsion

Rhéologie

$\dot{\gamma}$: Vitesse de cisaillement

η : Viscosité

τ : Taux cisaillement

τ_y : Seuil d'écoulement

η_0 : Viscosité initiale

$\dot{\gamma}$: Déformation

ω : Vitesse angulaire

G' : Module de stockage

G'' : Module de perte

[Phy] : Concentration en Phytigel

Introduction générale

Le bois est une matière vivante renfermant de multiples composants. Parmi la diversité des visions exposées par l'ADEME [1], certains acteurs l'appréhendent comme tel, d'autres le considèrent comme une source d'une ou de quelques molécules spécifiques. Dans ce travail, la première vision sera abordée. D'une part, l'ADEME [1] signale que la recherche française est active dans les secteurs de la valorisation du bois et de la déconstruction de la lignocellulose. Il est rappelé que le succès viendra de l'innovation. Les projets privilégiés sont ceux susceptibles d'un développement industriel en France et qui permettent la diversification de l'industrie de première transformation du bois, la valorisation des ressources feuillues et du bois de rebut.

D'autre part, l'observatoire national des ressources en biomasse (ONRB) [2] a estimé que 44,5% de la biomasse produite par les forêts n'est actuellement pas exploitée et est donc disponible pour la réalisation de nouveaux projets. Ce volume disponible tient compte des ressources non exploitables (non accessibles ou utilisées dans le cadre de la gestion durable) et des usages avérés (alimentation, agronomie, énergie...). De plus, de nombreux co-produits sont utilisés dans des applications à faible valeur ajoutée. Par exemple, l'industrie des fibres végétales produit 10% en masse de poudres micrométriques dont la valorisation ne constitue que 0,2% du chiffre d'affaire de cette industrie [3]. L'industrie du bois est donc une source d'intérêt car si les poudres de l'industrie des fibres végétales peuvent être utilisées en alimentation animale ou fertilisation, ce n'est pas le cas pour les coproduits lignocellulosiques issus des forêts.

Si on considère le marché mondial des détergents et des surfactifs, il est estimé à 24,3 milliards \$, pour un volume de production de 14 millions de tonnes (dont 42% pour les détergents), réparti entre l'Europe (30,5%), les USA (28,5%) et la zone Asie Pacifique (26,3%). En 2012, les produits biosourcés représentent 25% du marché mondial des surfactifs et détergents (4,86 milliards \$) pour un volume de production de 3,5 millions de tonnes. En France, la production de détergents biosourcés a atteint 86 000 tonnes en 2012, une croissance de 10% est attendue d'ici 2020 [4], [5], [6]. Des nouvelles directives sur la

biodégradabilité encouragent à réduire l'usage des surfactifs synthétiques et de les remplacer par des agents actifs aux interfaces plus respectueux de l'environnement.

Une émulsion est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles, comme l'eau et l'huile, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes dans l'autre. Un des deux liquides constitue la phase continue et contient un agent interfacial appelé émulsifiant qui est responsable de la stabilisation de ce système hétérogène. Les préoccupations environnementales et économiques recommandent plus de pertinence dans le choix des produits chimiques, et des recherches ont été consacrées à la recherche de nouvelles classes d'agents surfactifs [7]. Une de ces alternatives est la mise en œuvre de **particules solides** colloïdales pour stabiliser les interfaces des milieux émulsionnés. Ces **émulsions dites de Pickering** sont stabilisées par des particules qui s'ancrent de façon irréversibles à l'interface.

La **stabilisation d'émulsions par des particules provenant du bois**, la ressource renouvelable et biodégradable la plus abondante sur le globe, répond donc parfaitement aux problématiques de remplacement des surfactifs fossiles par des émulsifiants renouvelables plus respectueux de l'environnement.

C'est dans ce contexte que le projet BIOPICK est né. Ce projet est soutenu par l'agence nationale de la recherche (ANR) dans le cadre du défi « Stimuler le nouveau industriel ». Il propose de développer des nouvelles techniques de préparation des particules à partir du bois, aux échelles micro et nanométriques, pour l'obtention des particules présentant des propriétés pour stabiliser les interfaces eau/huile sous forme d'émulsions eau dans huile, huile dans eau et multiples. Le bois constituera un modèle. C'est un challenge qui permettra de viser des applications nouvelles et/ou de plus haute valeur ajoutée. Ce projet vise à remplacer des surfactifs qui sont généralement relargués dans l'environnement, par des particules elles-mêmes issues de la biomasse biodégradable. Il s'agit ici d'initier une chaîne globale plus respectueuse de l'environnement.

BIOPICK est un projet de recherche collaborative entre l'Unité de Chimie Agro-Industrielle INRA/INP-ENSIACET UMR1010 (UCAI) de Toulouse, l'Unité Biopolymères, Interactions, Assemblages (BIA) de l'INRA de Nantes et l'Institut Technologique FCBA à Grenoble. L'objectif est de mettre en commun les connaissances de l'équipe de Toulouse « Réactivité Chimique des Agromolécules-Lipochimie » en matière de chimie du végétal et de compréhension de l'organisation des systèmes complexes issus de la biomasse et leur libération séquentielle, de l'équipe BIA de Nantes en matière de connaissances fondamentales des fibrilles de cellulose (nano-fibrilles, nanocristaux et hémicelluloses) stabilisant des émulsions de Pickering et l'Institut Technologique FCBA, représentant la filière Bois et qui apportera son expertise sur la préparation de matières premières lignocellulosiques à différentes échelles (micro/nano).

Le cœur de ce travail de thèse est d'étudier la stabilisation des émulsions par des particules de bois. Ainsi, la condition nécessaire pour réussir cet objectif est d'établir des corrélations entre les propriétés des particules biosourcées (origine, taille, fonctionnalités, polarité...) et leurs capacités d'émulsification. La compréhension des mécanismes de stabilisation des interfaces eau/huile par des particules lignocellulosiques de bois doit conduire à la maîtrise des méthodes de génération des émulsions.

Nous commencerons donc par présenter dans le Chapitre I, le bois, qui constitue la matière première utilisée dans cette thèse. Une étude bibliographique sur les particules utilisées pour la stabilisation des émulsions de Pickering sera ensuite réalisée. Leurs sources, moyens d'obtention, méthodes de caractérisation, et domaines d'application, seront présentés et une discussion sur la toxicité des particules en fonction du type de particules et des voies de mise en contact terminera le chapitre.

Le Chapitre II décrira les concepts clés pour l'étude des émulsions. Les particularités des émulsions de Pickering seront ensuite abordées : les propriétés attendues des particules utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering, les mécanismes de stabilisation et de déstabilisation des émulsions, ainsi que les paramètres de procédé et de formulation qui influencent leurs propriétés.

Dans le Chapitre III, on retrouvera les méthodes de mises au point pour préparer des particules à partir de différentes essences de bois. Leurs compositions, dimensions, et propriétés de surface, seront étudiées.

Le travail mené dans le Chapitre IV consistera à étudier les émulsions générées avec des particules de bois. Après avoir réalisé un screening des particules en fonction de leur origine, la capacité des particules à émulsifier puis à stabiliser les émulsions sera évaluée. Différentes technologies d'émulsification seront mises en œuvre, le haut cisaillement mécanique (rotor-stator par Ultra-Turrax) et les Ultra-Sons. Les paramètres de formulation, tels que le pH, la salinité et la concentration relative des différents constituants seront étudiés et leurs impacts respectifs évalués. L'étude rhéologique des émulsions de Pickering stabilisées par les particules de bois sera enfin abordée. Les paramètres étudiés sont la technologie d'agitation, le type de particules de bois, le type d'huile, le vieillissement des émulsions, et l'ajout d'un agent rhéologique dans l'eau. En fin de chapitre, une étude d'émulsification à l'échelle pilote sera abordée en vue d'un changement d'échelle.

Pour terminer, dans le chapitre V, des pistes seront explorées pour modifier la polarité de surface des particules et ainsi disposer davantage de possibilités d'émulsification.

Les annexes techniques sont consacrées aux données et spectres à partir desquels se sont appuyées les discussions de ce travail.

Chapitre I : Les particules utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering

L'alternative que nous défendons dans ce travail est de stabiliser les émulsions par des particules provenant du bois, ressource renouvelable et biodégradable la plus abondante sur le globe. Cela répond aux problématiques de remplacement des surfactifs.

Les particules utilisées pour stabiliser des interfaces doivent posséder des propriétés adéquates (taille, morphologie, chimie de surface). Outre le cahier des charges nécessaire déterminer les propriétés des particules pour élaborer un produit, il faut prendre en compte les aspects environnementaux et économiques dans la sélection de la nature, de la source et des méthodes d'obtention des particules.

Dans ce chapitre, une partie est consacrée au bois, la description de sa structure et de sa composition. Un état de l'art des particules de Pickering sera réalisé. L'objectif sera de mettre en évidence quelles sont les caractéristiques indispensables que doivent posséder les particules de Pickering, pour dans la suite des travaux, les identifier dans le bois. Un point sera réalisé sur la question de la toxicité des particules et le chapitre se terminera avec des exemples d'application pour lesquels les particules de Pickering sont performantes.

I.1 La composition du bois

Le bois est principalement constitué de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine [8]. A ces 3 constituants majoritaires viennent s'ajouter des composés mineurs comme les substances extractibles, les minéraux et les composés azotés [9]. La composition du bois varie selon les différentes espèces de bois, selon la couche concentrique [10], [11] (écorce, cœur) et selon les conditions du sol (pH, salinité, humidité). Les trois composants majoritaires du bois sont présents dans la paroi des cellules végétales. L'organisation à l'échelle microscopique de la structure lignocellulosique est décrite par la Figure 1.

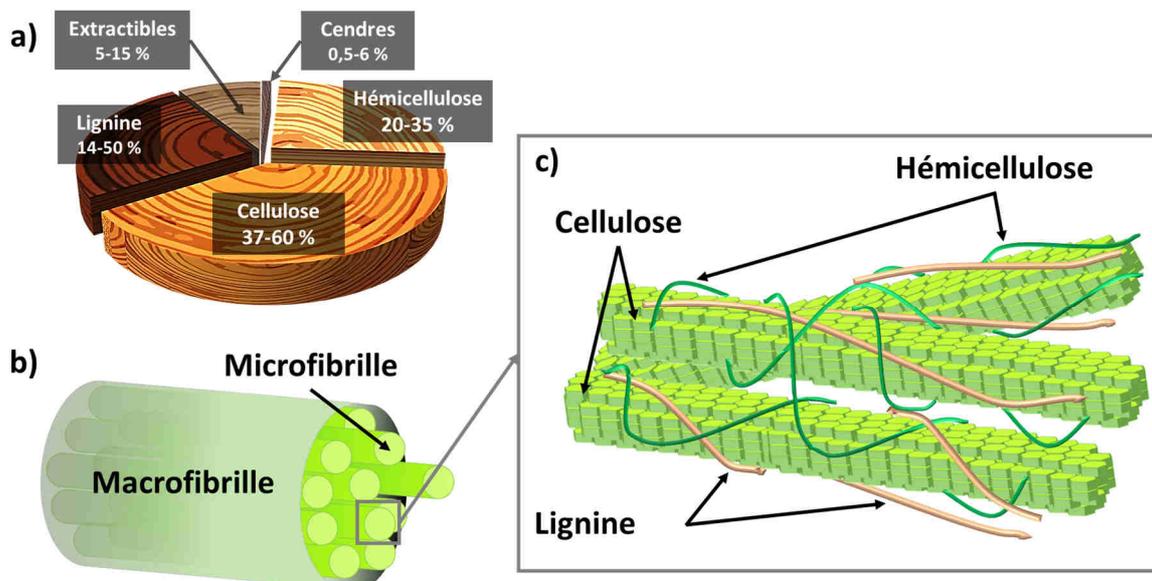


Figure 1: a) Composition du bois, b) schéma d'une microfibrille qui compose les cellules végétales, c) schéma de la structure lignocellulosique composée par les microfibrilles de cellulose, la lignine et l'hémicellulose. Adapté d'après [9].

I.1.1 La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur terre. Il est le composé principal des parois des cellules végétales. La biomasse est composée de 35 à 50 % de cellulose. C'est un homopolymère $(C_6H_{10}O_5)_n$ linéaire de haute masse moléculaire dont l'unité de base est le glucose qui forme des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4). L'unité de répétition de la cellulose est un dimère de glucose, appelé cellobiose avec $n > 10000$ unités (Figure 2).

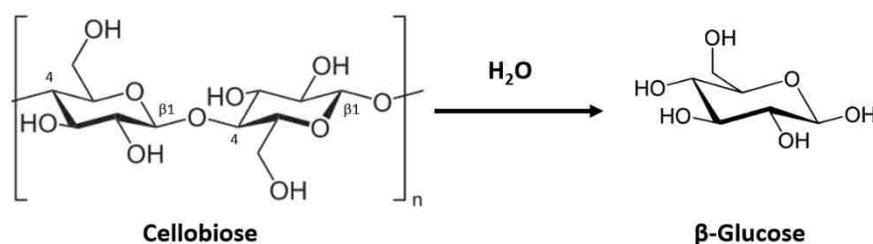


Figure 2 : Schéma d'hydrolyse de la cellobiose en glucose.

Les chaînes polymériques de la cellulose forment des faisceaux appelés microfibrilles (Figure 1 b) et c)) qui confèrent à la biomasse leurs propriétés rigides. Ces microfibrilles présentent des zones amorphes ainsi que des zones cristallines, ces dernières présentant des résistances, thermique et mécanique, plus élevées que les zones amorphes, responsables de l'insolubilité de la cellulose dans des phases aqueuses.

1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des biopolymères présents dans les parois des cellules végétales [12] (Figure 3). Elles sont amorphes et sont intimement liées à la cellulose. Elles diffèrent de la cellulose par leurs unités (pentoses et hexoses avec des acides uroniques et groupes acétyles) et par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et parfois ramifiées. Ce sont des polysaccharides hétérogènes composés par un squelette et des oligosaccharides qui s'attachent à celui-ci. Ces oligosaccharides sont composés d'unités de sucres telles que le xylose, le mannose, le galactose et l'arabinose avec une structure composée par moins de 200 unités de sucres. Les hémicelluloses sont décomposées facilement par voie thermique car ne possédant pas des phases cristallines.

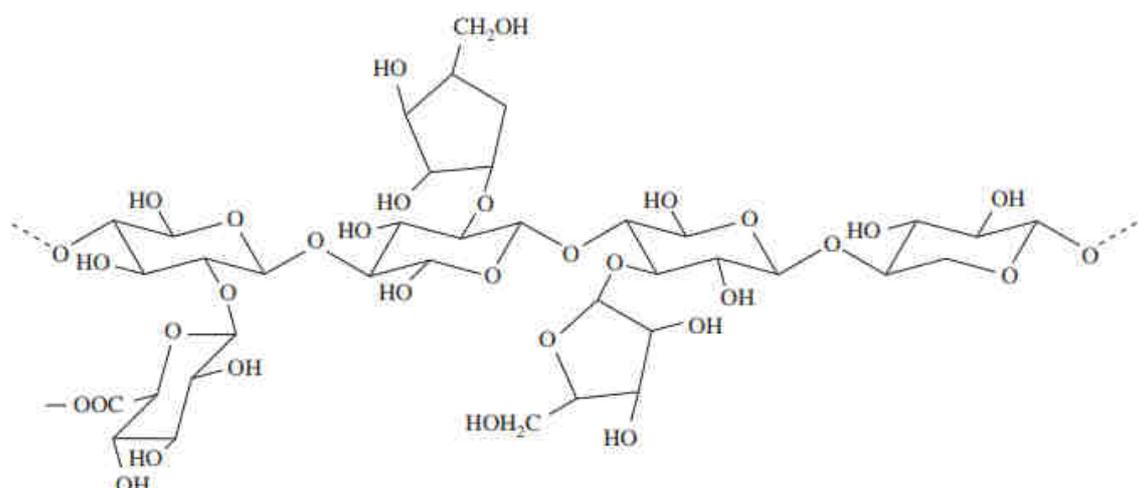


Figure 3: Exemple de structure d'une hémicellulose. Représentation ci-dessus du glucuronoarabinoxylane β -(1-4)-D-xylane substitué par l'acide glucuronique en position O-2 et par l'arabinose dans les positions O-2 et O-3. Extrait de [12].

Les hémicelluloses sont les deuxièmes biopolymères les plus abondants après la cellulose dans le monde végétal et ils servent de lien entre les différents composants contenus dans la structure lignocellulosique comme détaillé par les Figure 1 b) et 1 c) [12]. La fraction totale en polysaccharides (cellulose + hémicellulose) est appelée holocellulose.

1.1.3 La lignine

La lignine est un polymère polyphénolique complexe tridimensionnel et amorphe formé par des structures aromatiques qui contribuent à la rigidité de la structure lignocellulosique. La lignine est constituée par 3 monomères présentés dans la Figure 4, qui sont liés par des

liaisons éthers. La lignine est un biopolymère non-linéaire, qui possède une résistance à la dégradation thermique supérieure aux hémicelluloses.

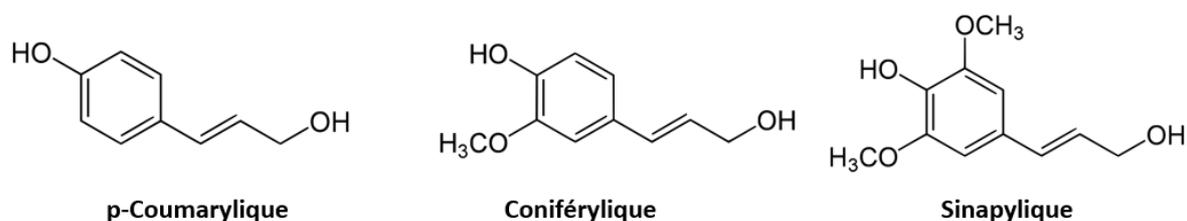


Figure 4 : Les trois monolignols qui composent la lignine.

La quantité importante de cycles aromatiques qui composent la lignine fait que celle-ci est considérée comme hydrophobe [13].

1.1.4 Les composés extractibles

Le terme « extractibles » est générique et désigne des « composés de faible poids moléculaire que l'on trouve dans la structure poreuse du bois » que l'on peut extraire avec les solvants organiques ou l'eau, sans procéder à des traitements sévères qui modifient chimiquement les constituants structuraux du bois [14]. Les composés extractibles du bois sont les composants non structuraux du bois [15]. Leur contenu est très variable (5-15%), non seulement d'un arbre à l'autre, mais également au sein d'un arbre individuel [16]. Les extractibles sont généralement des métabolites secondaires qui présentent souvent une fonction de protection de l'arbre contre les maladies fongiques et bactériennes ainsi que les insectes. Ce sont ces caractéristiques de molécules bioactives qui détermineront un grand nombre de leurs applications. Les extractibles peuvent être localisés dans des cellules parenchymateuses, dans les cellules de vaisseaux ou les trachéides des cellules, ou encore dans des tissus spécialisés comme les canaux résinifères des conifères. Les extractibles forment souvent des mélanges complexes de molécules dont la nature chimique peut être très diverse. Leur composition d'ensemble peut varier non seulement entre essences mais parmi les arbres d'une même essence et selon le tissu considéré, son âge, la saison, etc. Ils n'en permettent pas moins de développer une chimiotaxonomie, la présence et l'abondance de certaines molécules pouvant être typiques d'une espèce botanique. La diversité des extractibles présents dans une même essence d'arbre offre une richesse de composés à valoriser, soit sans les séparer, sous forme d'extraits simples ou d'huiles essentielles pour des applications nutritionnelles, cosmétiques, etc., ou au contraire, au prix d'une purification impliquant un raffinage poussé qui peut être

basé sur des procédés de distillation, très analogues à ceux des raffineries pétrolières. Les extractibles utilisés par l'homme [17] peuvent provenir également des feuilles, des aiguilles, des jeunes rameaux, des écorces, mais aussi des galles parasitant les arbres. Le bois lui-même n'est pas une source homogène selon son âge, sa position dans le tronc ou à la jonction des branches.

I.1.5 Les protéines et l'azote

L'azote organique est essentiel pour la croissance et le développement de l'arbre. L'azote, dans la matière végétale, se retrouve dans les composés minéraux et les oligo-éléments qui sont des éléments nutritifs puisés dans le sol, les enzymes qui interviennent dans les métabolismes des plantes, les protéines de structure et les protéines de réserve. Les tissus des plantes ligneuses en contiennent 0,03 à 0,10 % [18]. Les bois durs tels que le châtaignier (0,07% d'azote / matière sèche) et le chêne (0,07-0,10 % d'azote / matière sèche) contiennent des quantités d'azote équivalentes aux bois tendres tels que l'épicéa (0,12% d'azote / matière). Par ailleurs, la teneur en azote diminue généralement à travers le tronc en fonction de l'éloignement par rapport à l'écorce. L'azote du bois est généralement inclus dans les protéines et c'est pourquoi la zone cambiale, où a lieu la croissance cellulaire, est particulièrement riche en azote [19]. L'azote non-protéique se situe dans des composés tels que les acides aminés libres, les uréides, les acides nucléiques, des alcaloïdes, et l'azote inorganique.

I.1.6 Les composés minéraux

Il y a au moins 14 éléments minéraux nécessaires à la croissance des arbres. Les minéraux jouent un rôle important dans le métabolisme des plantes. Ils sont des composants de structures organiques, telles que les protéines et les acides nucléiques, qui sont des constituants essentiels des organismes vivants. Ils sont porteurs de charges et régulateurs osmotiques et servent de promoteurs de nombreuses réactions enzymatiques. Leur participation à la division et à la différenciation des cellules ainsi qu'à la photosynthèse est également importante. La plupart des minéraux sont accessibles à l'arbre de la forêt par le sol à travers son système racinaire. Cependant, certains minéraux peuvent être absorbés par les feuilles. La teneur totale en minéraux et les concentrations d'éléments individuels varient au sein et entre les espèces d'arbres et sont également fortement dépendants des facteurs écologiques, à savoir le site où un arbre croît [20].

Dans la plupart des cas, des éléments alcalins et alcalino-terreux tels que le potassium (K), calcium (Ca) et magnésium (Mg) représentent jusqu'à 80% de la composition inorganique totale des résineux et feuillus. Parmi ces éléments, le calcium (Ca) représente souvent jusqu'à environ 50% du total des substances inorganiques. Divers autres éléments peuvent également être détectés dans les tissus de bois, jusqu'à soixante-dix, mais seulement 17 ont été identifiés jusqu'à présent comme essentiels, ce qui signifie que la plante en a besoin pour achever son stade de reproduction. Ce sont le carbone (C), l'oxygène (O), l'hydrogène (H), le potassium (K), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) ainsi que l'azote (N), le phosphore (P), le soufre (S), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le bore (B), le molybdène (Mo), le nickel (Ni) et le chlore (Cl). Les éléments N, P, K, Ca, Mg et S sont considérés comme majeurs ou macronutriments, car ils sont nécessaires en grande quantité, entre 1 et 150 g par kg de matière sèche de plante. Les éléments Fe, Zn, Mn, Cu, B, Mo, Cl et Ni sont mineurs ou micronutriments qui sont nécessaires dans des quantités comprises entre 0,1 et 100 mg par kg de matière sèche [21].

I.2 État de l'art des particules de Pickering

I.2.1 Particules de Pickering non-biosourcées

L'utilisation de particules non biosourcées pour la stabilisation des émulsions de Pickering est très large. Plusieurs sources sont disponibles pour l'obtention de particules par des approches de déconstruction de type « bottom-up ». L'approche « bottom-up » consiste à synthétiser les particules à partir de précurseurs. On peut prendre comme exemple les particules métalliques qui sont synthétisées à partir de sels de métaux, comme les nanodisques de zirconium [22]. Le Tableau 1 liste les particules non-biosourcées les plus rencontrées dans la littérature pour la stabilisation d'émulsions de Pickering, avec leurs sources, leurs dimensions et leurs moyens d'obtention.

Dans le cas de la synthèse de particules non-biosourcées obtenues par co-précipitation, la taille des particules peut être contrôlée par l'ajustement des concentrations initiales en sels qui régit les cinétiques d'auto-assemblage des particules [23]. Le besoin de produire des particules avec des propriétés de surface et de morphologie très spécifiques stimule aussi le développement d'idées innovantes pour leur conception. C'est le cas pour la synthèse de particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui sont synthétisées à l'intérieur d'une

émulsion stabilisée par de nanowhiskers de cellulose de 200 nm de longueur [24]. Le PMMA dissout dans du dichlorométhane est dispersé sous forme de gouttelettes, puis l'évaporation du solvant permet l'obtention de particules sphériques de 3,9 à 6,18 μm fonctionnalisées par les nanowhiskers de cellulose.

On a aussi l'exemple des particules Janus, qui sont des particules qui possèdent deux faces opposées modifiées différemment ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques différentes [25]. Ling *et al.* ont synthétisé des particules de PMMA avec des zones (patches) recouvertes par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) en enrobant la totalité de la particule par une couche de cire. Un traitement plasma va enlever la cire sur la zone cible à fonctionnaliser, permettant une fonctionnalisation partielle de la surface [26].

Nature de la particule	Source	Méthode d'obtention	Dimensions	Références
Polymères				
Microsphères de polystyrène	Monomère de polystyrène	Synthèse	1,5 µm	[36]
Particules de Latex		Synthèse	µm<	[37]–[39]
Microsphères de PMMA recouvertes par nanowhiskers de cellulose (SCNW)	Microcristaux de cellulose, dichlorométhane de PMMA	Emulsion de SCNW utilisé comme microréacteur pour cœur de PMMA	(100-200)x10 nm	[24]
Vermicelles de copolymères	PLMA-PBzMA	Polymérisation	<µm	[40]
Métalliques				
Particule métallique mésoporeuse (Cu)	Structure métal-ligands	Synthèse	291 nm	[41]
Microcapsules magnétiques de maghémite	Sels de Fer	Synthèse	12 µm	[42]
Nanodisques hexagonales de α-Zirconium phosphate	Sel de zirconium	Synthèse assistée par microondes	196-324 nm	[22]
Janus				
Particules de silice recouvertes par des patches de PMMA	Particule de silice, PMMA	Spin-coating, dérobage partiel, fonctionnalisation	5 µm	[26]
Sphères asymétrique de ZnO fonctionnalisés	Sphère de ZnO, polystyrène, polyacrylate	Masquage par couche de cire sur substrat	30 µm	[43]
Argiles/ minérale				
Sphères de Laponite	Argile	Produit commercial	25x0,92 nm	[44], [45]
Cubes, ellipsoïdes, cacahuètes d'hématite	Sels de Fer	Synthèse	<3 µm	[46]
Tiges et sphères d'hydroxyapatite	Sels de calcium, phosphates	Synthèse	40 nm 80x410 nm	[47]

Tableau 1 : Exemples de particules non-biosourcées utilisées pour l'élaboration d'émulsions de Pickering.

I.2.2 Particules de Pickering biosourcées

Les particules de nature organique biosourcées sont retrouvées très souvent dans la littérature pour la stabilisation d'émulsions de Pickering. Le Tableau 2 présente quelques-unes des particules utilisées, avec leurs moyens d'obtention, leurs dimensions et leur source. Les voies d'obtention de ces particules sont des approches « top-down » de déconstruction de la biomasse.

Les structures végétale sont soumises à des enchaînements de broyage et de tamisage pour générer des particules de taille plus petite, augmenter la surface disponible pour les étapes suivantes de déconstruction comme pour l'hydrolyse de la cellulose ou de l'amidon [48], [49].

Les nanoparticules ou nanocristaux lipidiques sont obtenus par cristallisation [50].

L'assemblage de protéines par cross-linking permet aussi la formation de particules de protéine de taille de 235 nm [51]. Des voies de préparation par chimie douce sont développées souvent pour l'obtention de particules biosourcées. L'élaboration de particules de protéines zein qui sont insolubles dans l'eau, est réalisée en rajoutant progressivement une solution de cette protéine, dissoute dans un mélange 80% éthanol / 20% eau miliQ, dans de l'eau sous agitation, provoquant la formation de particules par précipitation antisolvant. Pour les sphères d'amidon [52], le sens inverse du procédé est utilisé, en rajoutant de l'eau dans une solution d'acétate d'amidon dispersée dans de l'acétone. L'ajout de l'eau dans la phase concentrée en précurseur induit la diminution de la tension interfaciale après la précipitation rapide des sphères d'amidon et permet le contrôle de la taille des particules.

Les granules d'amidon peuvent provenir de biomasses très variées : maïs, blé, quinoa, pomme de terre.

Concernant la cellulose, c'est le composé principal qui se trouve dans toutes les sources végétales, en proportions variables. Il est ainsi possible de produire des nanocristaux de cellulose à partir de différentes sources, par des méthodes d'hydrolyse et de lavage.

La lignine, comme observé dans le Tableau 2, permet également l'élaboration de particules biosourcées.

Les particules de silice sont très utilisées parce qu'elles sont sphériques, présentent des surfaces lisses et leur méthode de production suit un simple procédé sol-gel d'hydrolyse d'organosilanes dans un milieu eau-alcool appelé procédé de Stöber-Fink-Bohn [27], [28] ou par précipitation anti-solvant [29].

Les particules d'argiles ou de nature minérale sont aussi très utilisées grâce à leur abondance et facilité de mise en œuvre [53]. Leur obtention par une approche de déconstruction ne permet pas toujours d'obtenir des formes symétriques et bien définies. Par contre, l'avantage principal est que la génération des particules est réalisée sans déchets chimiques et sans l'utilisation de composés qui pourraient être nocifs [54].

On remarque que pour obtenir des particules biosourcées, la voie « top-down » est privilégiée. Des technologies de diminution de la taille des particules sont développées (broyage, cryo-broyage) ainsi que des technologies de séparation et de sélection de particules comme le tamisage, la filtration et la précipitation.

Nature de la particule	Source	Méthode d'obtention	Dimensions	Références
Polysaccharides				
<i>Amidon</i>				
Granules commerciales d'amidon (morphologies variées)	Riz, maïs, blé, pomme de terre		4,5 µm 10.8 µm 22 µm 47 µm	[49]
Granules polygonaux irréguliers	Quinoa	Broyage humide, hydrolyse acide	1,34-3,45 µm	[55]
Nanosphères d'amidon	Amidon de maïs	Dissolution, nanopréciptation	249-720 nm	[52]
Nanocristaux polygonaux d'amidon	Amidon de maïs	Hydrolyse, Lyophilisation	40-100 nm	[56]
<i>Cellulose</i>				
Nanocristaux de cellulose de coton (CNC)	Filtre Whatman	Broyage, hydrolyse acide	189x13x6 nm	[48], [57], [58]
Nanocristaux de cellulose bactérienne (BNC)	Crème de noix de coco	Broyage, blanchiment, hydrolyse acide	855x17x7 nm	[57], [59]
Nanocristaux de cellulose <i>Cladophora (algae)</i>	<i>Cladophora rupestris</i>	Broyage, Blanchiment, hydrolyse acide	4000x20x15 nm	[60]
Huiles et matière grasse				
Cristaux de triglycérides	Monoglycérides cristallins	Cristallisation	<1 µm	[50], [61]–[63]
Protéines				
Particules de zein	Maïs	Dissolution dans éthanol et précipitation	70-80 nm	[64]
Particules d'isolats de protéines de soja avec cœur de Ca ₃ (PO ₄) ₂	Farine de soja delipidée (Supro 651)	Produit commercial dispersé dans de l'eau avec NaCl	8-100 nm	[65]
Microgels de protéine	Isolat de protéine de blé	Chauffage, crosslinking de protéines	235 nm	[51]
Inorganiques				
Bentonite	Argile		<2 µm	[66]
Particule de palygorskite	Argile	Broyée (Chine)	µm < x 20-50 nm	[53]
Sphères de silice Silice pyrogénée	Végétale, Inorganique	Stöber sol-gel, précipitation anti-solvant, pyrogénéation	nm → µm	[29]–[35]
Divers				
Spores bactériennes	<i>Lycopodium clavatum</i>	Chauffages à reflux, hydrolyses basique et acide	25 µm	[67], [68]
Particules de cacao		Broyage, filtration, delipidation par lavages	3,1-8,3 µm	[69], [70]
Particules de lignine	Pulpe de liqueur noire	Purifié, filtré, acétylé	80 nm	[71]
Particules de lignine greffées par des polymères	Lignine Kraft	Synthèse à température ambiante, greffage par RAFT	15-350 nm	[72], [73]

Tableau 2 : Exemples de particules biosourcées utilisées pour l'élaboration d'émulsions de Pickering. Adapté et modifié de l'original par Rayner et al. [74].

I.3 Discussion sur la toxicité des particules nano, submicro et micrométriques

Avec l'utilisation croissante des particules pour la stabilisation des émulsions et dans d'autres applications en nanotechnologie [75]–[78], l'influence de l'exposition à des nanoparticules est devenue un sujet d'actualité. Les possibles effets nocifs des particules ne sont pas toujours liés spécifiquement à la taille des particules, mais plutôt aux propriétés ou à la composition de celles-ci. Le manque de connaissances et d'informations est préjudiciable et peut discréditer les nanotechnologies sans fondement. Cette partie vise à informer sur les classifications des particules et les possibles effets nocifs des particules en fonction des voies d'exposition à celles-ci.

I.3.1 Définitions et généralités

Les notions de nano- et microtechnologies sont actuellement utilisées pour étiqueter une quantité importante de produits et d'applications qui utilisent des particules allant du nanomètre jusqu'au micromètre.

Cependant, la classification des particules est plus délicate. Les particules dont les dimensions sont supérieures à 1 μm , sont dites particules micrométriques. Les particules dont les dimensions se trouvent entre 100 nm et 1 μm , sont dites submicroniques et finalement les particules qui possèdent au moins une dimension inférieure à 100 nm, sont appelées des nanoparticules. Cette nomenclature des particules est importante du fait de la variation des propriétés d'un matériel de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Les particules dont les dimensions sont inférieures à 100 nm [79] possèdent un excès d'énergie de surface par rapport à des particules micrométriques. Même si la réactivité des nanoparticules est connue pour des particules métalliques ou inorganiques, avec des réactions d'oxydoréduction ou d'autres interactions (Figure 5), le manque d'informations et d'études sur la toxicité des nanoparticules demande des précautions.

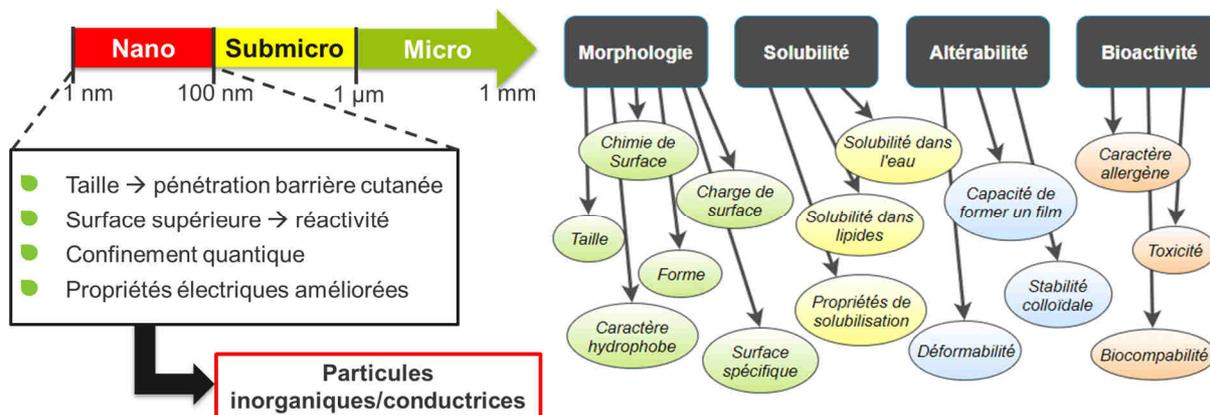


Figure 5 : A gauche, l'échelle de nomenclature des particules, avec les effets nocifs des nanoparticules réactives. A droite les différents critères à considérer lors des études toxicologiques des nanoparticules (Adapté de [80]).

Les effets provoqués par l'exposition à des nanoparticules sont liés aux propriétés de surface des nanoparticules [80]. La Figure 5 détaille un grand nombre de propriétés des particules qui peuvent influencer les interactions avec les espèces vivantes ou l'environnement. Par exemple, l'affinité des particules avec une phase lipidique peut faciliter son passage par la peau, qui est une barrière biologique lipophile. L'altérabilité est liée à la modification de la particule par son environnement, notamment les particules qui répondent à des *stimuli* comme la variation de pH ou de température. La bioactivité est la capacité de la particule à interagir avec des tissus vivants. Par exemple des irritations et des allergies qui peuvent être causées lors de l'application de crèmes cosmétique [81].

Depuis plus de vingt ans, la recherche en nanotoxicologie sur les nanoparticules a mis en place un système d'évaluation complet, notamment pour les nanoparticules métalliques (Au, Ag, « quantum dot », etc...) et les nanotubes de carbone. Toutefois, l'étude toxicologique des nanocelluloses et des biocomposites à base de nanocellulose est encore limitée à un stade très préliminaire (principalement au niveau de la cytotoxicité). Les études réalisées [82], [83] montrent que dans l'ensemble, il n'y a aucune preuve d'influence grave ou de dommages causés par les nanocelluloses au niveau cellulaire et génétique, après des expériences sur des organes *in vivo* ou sur des animaux. Cependant, l'inhalation abondante de nanocellulose (en particulier pour la cellulose nanocristalline (CNC)) peut induire une inflammation pulmonaire en raison de la facilité d'auto-agrégation et de la non-dégradation de la nanocellulose dans le corps de l'animal.

Dans le cas des particules de bois, beaucoup de cas ont été reportés sur les effets négatifs d'une exposition fréquente à celles-ci, notamment dans l'industrie des meubles. Ces effets sont liés à la nature et à la composition du bois plus qu'à la taille des particules [84], [85]. La taille influence uniquement l'exposition des voies respiratoire, orale et topique.

I.3.2 Voies de mise en contact

L'exposition des êtres vivants à des particules de taille nanométrique, considérées toxiques ou ayant une composition dangereuse pour les êtres vivants, se produit majoritairement par trois voies : respiratoire, orale, ou cutanée. Cette exposition aux nanoparticules dépend de l'application et de l'utilisation des produits dont les particules sont un élément important. Ainsi dans cette partie les différentes voies d'entrée des particules dans les êtres vivants seront présentées, avec leurs possibles conséquences.

I.3.2.1 Exposition respiratoire

L'exposition aux nanoparticules par inhalation est la voie la plus commune d'exposition des êtres vivants aux composés de taille nanométrique [86]. Plusieurs sources sont à l'origine de cette exposition, comme les particules ultrafines (PUF) qui sont issues de l'automobile et d'autres sources responsables de maladies chroniques et aiguës. Les grandes villes connaissent souvent des pics de pollution liés à la présence de ces particules dans l'air, et l'utilisation des voitures est ainsi déconseillée lorsque la qualité de l'air diminue [87], [88]. Les particules de taille inférieure à 10 μm qui sont donc emmenées par l'air rentrent par la région nasal-pharyngal-laryngale (NPL), puis passent par la zone trachéobronchiale puis atteignent les alvéoles pulmonaires.

La distribution des particules aériennes varie entre ces trois zones par rapport à leur taille. Les particules de grande taille (10 μm) et celles de très petite taille (1 nm) restent dans la zone NPL. Les particules de taille de 5 nm se distribuent dans les trois zones, et finalement les particules de 20 nm atteignent les alvéoles d'après un modèle mathématique proposé par la Commission de Protection Radiologique [89]. Dans le cas des particules de bois, la composition de celles-ci est le facteur principal des effets nocifs. En effet, l'exposition à certaines particules d'essences de bois ne provoquent pas davantage de dommage qu'une irritation de la gorge, alors que l'exposition à des particules d'autres essences de bois provoquent des cancers du poumon [90], [91].

I.3.2.2 Exposition orale

Les organes ou parties du corps qui sont concernés ou exposés à la toxicité des particules par ingestion orale, sont la bouche, l'œsophage, l'estomac et les intestins. En effet, lors de l'ingestion de nanoparticules, celles-ci ne sont pas digérées par le corps et sont éliminées par le corps. Les propriétés de surface des particules jouent un rôle important lors de l'introduction de celles-ci par voie orale, avec le pH de l'appareil digestif qui varie, d'un pH neutre (bouche pH=6) vers un pH acide (estomac pH=2-3) puis vers un pH basique (intestins pH = 7,2 – 8,5). Les particules qui répondent à des *stimuli* acido-basiques peuvent se dégrader dans l'estomac sans arriver dans un état nanoparticulaire aux intestins. La composition de surface des particules influencera l'interaction de celles-ci avec la muqueuse secrétée par le système digestif qui protège les tissus vivants [92].

L'utilisation des nanotechnologies est un sujet d'actualité avec beaucoup d'applications dans le domaine agroalimentaire [93]. L'ingestion des nanoparticules par voie orale n'est pas forcément volontaire, et des cas d'étude ont démontré la présence de nanoparticules dans des écosystèmes par bioaccumulation [94], [95]. Des expériences pour déterminer les possibles seuils d'ingestion de cellulose nanocristalline (CNC) par voie orale ont été effectuées [96] avec des CNC de dimensions variables entre 108 nm et 1100 nm. Aucune toxicité n'a été observée pour des concentrations inférieures à 250 µg.mL⁻¹.

I.3.2.3 Exposition cutanée

La troisième voie d'exposition des particules aux tissus vivants est cutanée. La peau est constituée de trois parties : l'épiderme dont la couche superficielle est appelée *stratum corneum*, le derme et l'hypoderme. L'épiderme est la première barrière de protection du corps contre le passage des pathogènes. Le derme irrigue de sang, l'épiderme et l'hypoderme constituent une couche adipeuse qui aide à l'isolation thermique du corps. L'exposition des tissus vivants aux nanoparticules se produit lorsque celles-ci dépassent le *stratum corneum*. Les propriétés de surface des particules sont ainsi importantes pour éviter cette pénétration, car la compatibilité des particules avec des phases lipidiques peut faciliter la pénétration de celles-ci dans l'épiderme. Des travaux de la littérature rapportent que des particules de taille inférieure à 3 µm peuvent pénétrer cette couche superficielle [80], [97], [98]. Par exemple, des *quantum dots* ont été utilisés pour localiser les particules dans la peau par microscopie confocale. L'exposition de la peau à des nanoparticules peut conduire à des allergies ou

irritations de la peau [99] après l'application topique d'une crème à base d'émulsions de Pickering par exemple. Ces situations sont toutefois peu communes et une sensibilité préexistante de la peau pourrait participer à leur déclenchement [100].

1.4 Conclusion

Le bois est constitué d'un assemblage complexe de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de composés mineurs (matière inorganique, protéines) dont les natures chimiques et proportions varient selon l'origine végétale. La lignine est ainsi une macromolécule phénolique plutôt hydrophobe, alors que la cellulose est un polysaccharide homogène (composé uniquement d'unités glucose), hydrophile et présentant un pourcentage de cristallinité plus ou moins important selon les matières premières et les traitements utilisés pour l'isoler. Les hémicelluloses sont essentiellement des polysaccharides très hydrophiles de faible masse moléculaire, de nature hétérogène, car composées de sucres à 5 ou 6 carbones, présentant des ramifications. Ces assemblages constituent, à différentes échelles, une source de matériaux naturellement hydrophiles ou hydrophobes susceptibles de conduire à des particules naturellement amphiphiles. Ce caractère pourra être plus ou moins modulé en fonction des matières premières présentant différents teneurs en composants (cellulose, hémicellulose, lignine et autres composés mineurs). Leur mise en forme en particules micrométriques et nanométriques doit conduire à des sources solides largement biodisponibles, présentant une chimie de surface variable, et potentiellement intéressante pour la stabilisation d'émulsions.

Des nombreux types de particules ont été présentés dans ce chapitre. Ce sont des particules non biosourcées et biosourcées. Les méthodes de fabrication, leurs compositions, les propriétés et caractéristiques sont nombreuses et variables. Les propriétés de ces particules, utilisées pour la stabilisation des émulsions de Pickering, répondent aux cahiers des charges établis pour obtenir des émulsions avec des propriétés finales attendues.

Il apparaît que le bois présente des caractéristiques (présence de fonctionnalités polaires, hydrophobe), que l'on retrouve chez les particules de Pickering, non biosourcées et biosourcées. Les exemples décrits dans la littérature mettent en œuvre des techniques de préparation des nanoparticules souvent très complexes, qui génèrent beaucoup d'effluents et ne respectent pas les principes de la chimie verte.

L'aspect environnement est également un enjeu. De nombreuses études ont été menées sur la préparation des particules de Pickering à partir de ressources renouvelables, tels que les nanocristaux de cellulose (CNC/BNC), des particules d'amidon, des particules d'argiles et même des particules de cacao. C'est dans ce contexte et dans cette voie que les particules de bois se placent. Il semble qu'utiliser des particules de bois obtenues simplement, revêt toute son importance.

La toxicité des particules ne peut pas être négligée. Des études doivent de préférence être menées au cas par cas.

Le choix du bois a été guidé, par ses propriétés physico-chimiques, mais aussi par le contexte environnemental, car c'est un matériau renouvelable. Valoriser le bois et stimuler son usage industriel vers des applications durables est un enjeu climatique : le bois et la forêt sont des puits de carbone.

Chapitre II : État de l'art des émulsions de Pickering

Dans ce chapitre, les concepts fondamentaux des émulsions vont être abordés. On retrouvera les principes de stabilisation des émulsions de Pickering ainsi que la présentation de certains de leurs domaines d'application.

Les liens entre les propriétés caractéristiques de ces particules et leur influence sur les émulsions seront présentés. Les méthodes de caractérisation de ces propriétés et caractéristiques seront exposées. Une partie sera consacrée aux phénomènes de déstabilisation et de stabilisation des émulsions de Pickering. Enfin, les paramètres de formulation et de procédé qui peuvent être utiles pour les contrôler, seront exposés.

II.1 Émulsions de Pickering

Les émulsions de Pickering sont des systèmes dispersés de deux liquides non miscibles stabilisés par des particules colloïdales. Ces émulsions diffèrent des émulsions standards qui sont stabilisées par des surfactifs dits émulsifiants. Ce phénomène a été décrit par Ramsden [101] et Pickering [102] il y a un siècle.

Les émulsions sont utilisées dans des domaines d'applications très variés: alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, peintures à l'eau, produits d'hydrofugation, huiles de coupe, produits de décontamination environnementale... Les émulsions de type huile-dans-eau représentent la majeure partie des applications. L'utilisation des émulsions se heurte à plusieurs problèmes techniques généraux communs à tous les domaines d'application. En effet, étant hors d'équilibre thermodynamique, les émulsions requièrent un émulsifiant pour assurer leur stabilité. Cependant, les émulsifiants entraînent des problèmes d'irritation (en cosmétique), de moussage, d'hémolyse (en pharmacie), d'interactions forte avec les membranes biologiques (en alimentaire). De plus, les émulsions sont sujettes à de nombreux phénomènes de déstabilisation. Une des solutions classiques est de ralentir ces phénomènes en fabriquant des émulsions très fines via des procédés d'émulsification très énergétiques.

Dans le cas des émulsions de Pickering, la stabilité des émulsions est assurée par la présence de particules solides fortement ancrées à l'interface. Les systèmes émulsionnés obtenus sont

beaucoup plus stables que leurs homologues classiques, et conduisent à une plus grande élasticité interfaciale. Ces propriétés macroscopiques sont liées à la modification de la nature de l'interface. Dans le cas des émulsions stabilisées par des molécules surfactives, les interfaces sont "liquides" tandis que pour les émulsions de Pickering, la présence des particules rend l'interface "solide" et très robuste [103]. Ces systèmes permettent donc à la fois de renforcer les propriétés mécaniques de l'interface, et de limiter le recours aux surfactifs de synthèse.

Pour stabiliser une émulsion de Pickering, deux paramètres présentent une importance particulière : (i) la taille des particules, elle doit être de dimension inférieure au micron pour avoir une force de gravité négligeable et de dimension suffisamment élevée (supérieure à environ 100 nm) pour considérer la particule adsorbée de façon irréversible (cette énergie étant proportionnelle au rayon au carré) [103], (ii) la chimie de surface des particules, elle conditionne la mouillabilité et est caractérisée par l'angle de contact. Elle est à l'origine du sens de l'émulsion, direct (huile-dans-eau) ou inverse (eau-dans-huile).

L'énergie nécessaire E (en Joules) pour adsorber ou désorber une particule sphérique de rayon r (en mètres) et de dimension inférieure au micron (effet de la gravité négligeable) de l'interface huile/eau vers une des phases volumiques est donnée par l'Équation 1 [104], [105], [106] où $\gamma_{\alpha\beta}$ est la tension interfaciale (en $N.m^{-1}$) entre l'huile et l'eau. Cette énergie E augmente avec la taille des particules pourvu que la gravité puisse être négligée, donc pour des particules de 50 nm à $1\mu m$ (Figure 6). Dans ces conditions, l'énergie d'adsorption est plusieurs milliers de fois plus importante que pour des émulsions stabilisées par des surfactifs. Ainsi, une fois adsorbées, on considère que ces particules sont ancrées à l'interface de façon irréversible. A l'opposé, pour les particules de taille inférieure à 0,5 nm (taille d'une molécule surfactive), l'énergie d'adsorption est très faible et nécessite la présence de surfactifs dans la phase continue qui alors sert de réservoir. Outre le renfort mécanique, l'émulsion stabilisée par des particules permet donc de diminuer fortement la quantité d'agent interfacial. L'autre paramètre à prendre en compte est la chimie de surface caractérisée par l'angle de contact entre les particules et l'interface. Les particules doivent en effet présenter une affinité à la fois pour la phase hydrophile, et la phase hydrophobe. L'énergie d'absorption est maximale pour un angle de 90° , lorsque la particule est parfaitement amphiphile et clairement ancrée à l'interface, et faible pour les angles compris entre 0° et 20° (particule parfaitement hydrophile) ou 160° et 180° (particule parfaitement hydrophobe).

$$E = \pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} (1 \pm \cos\theta)^2$$

Équation 1

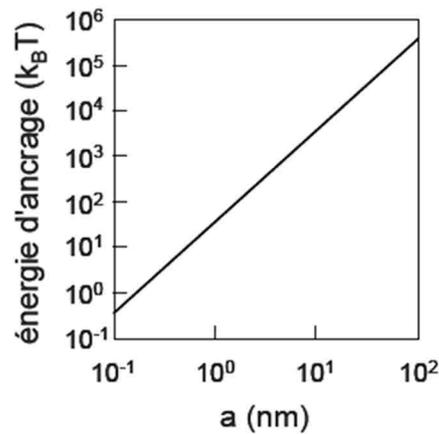


Figure 6 : Energie nécessaire pour désorber une particule ancrée à une interface pour laquelle $\gamma_{\alpha\beta}=50$ mN.m⁻¹ [104].

La Figure 7, détaille les possibles mécanismes de stabilisation des interfaces recouvertes par des particules dans des émulsions de Pickering [107].

- (a) Les particules forment une monocouche autour de chaque gouttelette couvrant complètement l'interface. La stabilisation est assurée grâce à la formation d'une barrière stérique qui évite le contact entre interfaces voisines et diminue la déstabilisation par la coalescence. La formation d'une barrière rigide permet aussi d'obtenir des gouttelettes avec des seuils de déformation supérieurs aux gouttelettes stabilisées par des surfactifs ou sans particules [108].
- (b) Une monocouche de particules forme un pont entre des gouttelettes [109], [110].
- (c) Les particules forment des réseaux bidimensionnels à l'interface [108].
- (d) Les particules forment des agrégats à l'interface par des forces d'attraction interparticulaires, en laissant une partie de la surface des gouttelettes non recouverte [111].
- (e) Des particules forment une multicouche qui se répand dans la phase externe en formant un réseau tridimensionnel lorsque la concentration en particules dépasse le seuil maximal de recouvrement [31].

Le type de recouvrement de l'interface par les particules dépend de la compétition entre les forces de répulsion et d'attraction entre celles-ci. La stabilisation des gouttelettes peut être donc assurée par plusieurs phénomènes :

- (i) La forte adsorption des particules et donc l'interaction particule-phase dispersée assez forte pour éviter le déplacement des particules de l'interface.
- (ii) Lorsque le seuil de recouvrement est élevé, et donc que les gouttelettes sont recouvertes complètement de particules, le déplacement des particules est évité par effet de « cage » [112].
- (iii) Les forces de capillarité générées par la différence en pression entre la phase continue et la phase dispersée qui évitent le drainage du film mince interfacial [113].
- (iv) Les propriétés rhéologiques de l'interface peuvent aussi diminuer les phénomènes déstabilisateurs des émulsions [114].

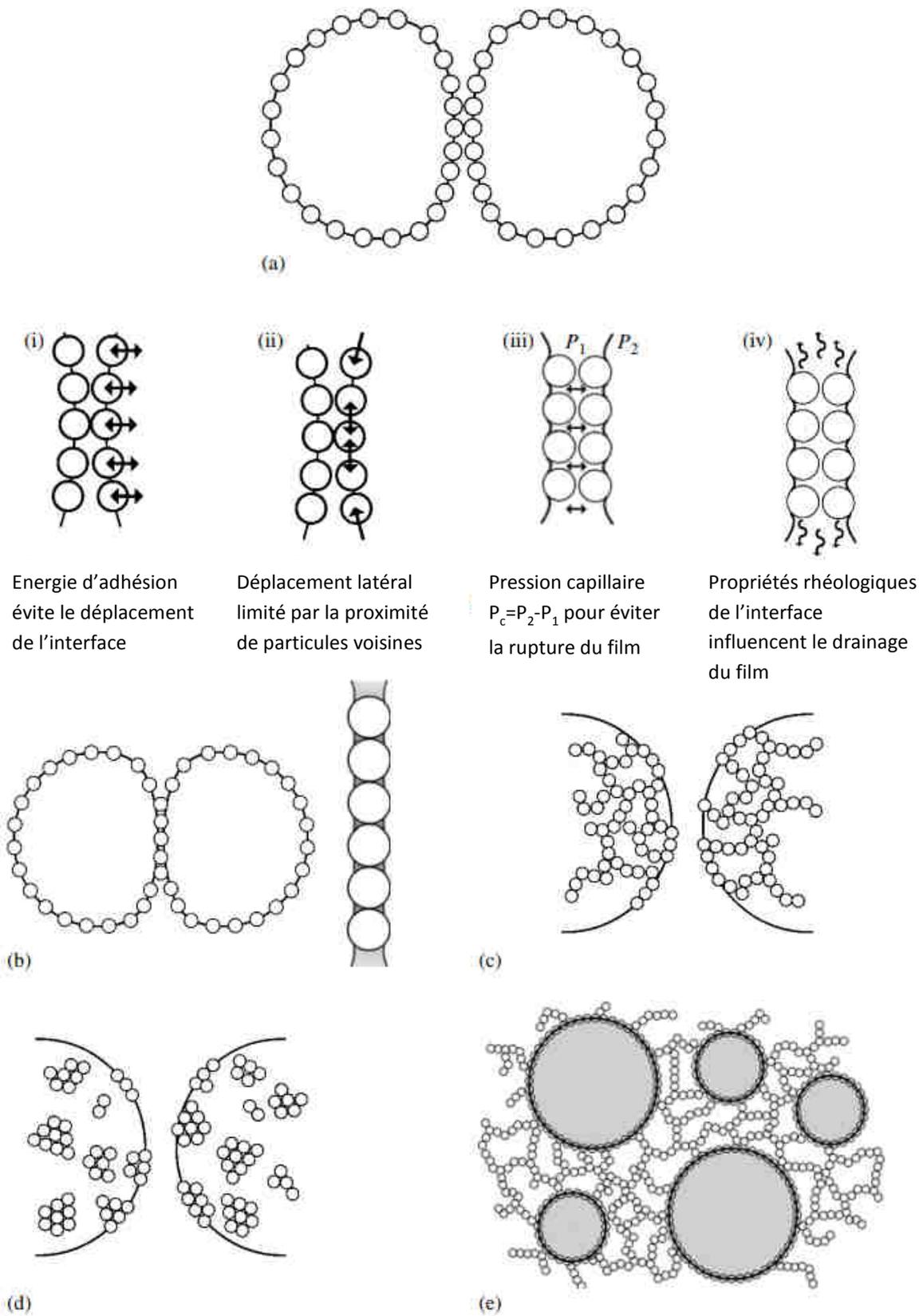


Figure 7 : Possibles configurations des particules dans des émulsions stabilisées par des particules solides, (a)-(e), et les possibles mécanismes responsables de leur stabilité (i)-(iv) [107].

II.1.1 Propriétés clés des particules

Les particules utilisées pour la stabilisation des émulsions doivent posséder des propriétés qui leur permettent de jouer le rôle de stabilisateur de l'interface [57]. La Figure 8 détaille les différentes variations que peuvent présenter les particules et qui sont des paramètres qui peuvent avoir une influence sur la stabilisation des interfaces.

La composition des particules peut varier en fonction de la source ou de la méthode d'obtention (« top-down », « bottom-up »).

La taille de la particule peut être modifiée en contrôlant les conditions d'obtention des particules (procédé, méthode, durée, concentration).

La morphologie de la particule est fonction de la source de la particule mais peut aussi être modifiée par voie mécanique et chimique.

La composition de surface est fonction de l'origine des particules et peut être modifiée par fonctionnalisation.

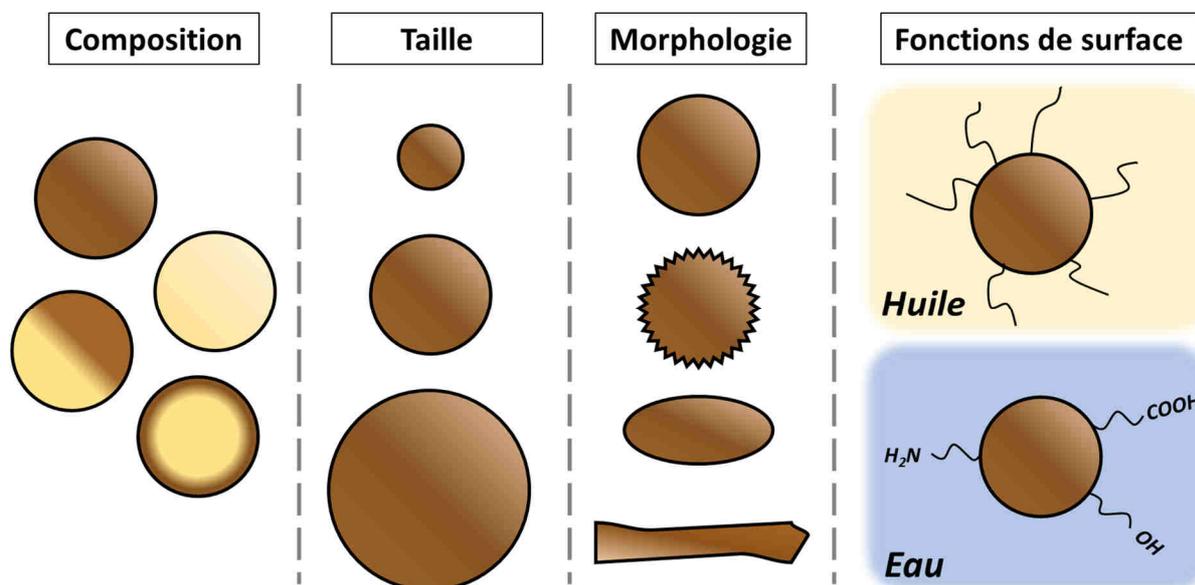


Figure 8 : Différents paramètres caractéristiques des particules importants pour la stabilisation des émulsions.

Les caractéristiques des particules qui sont liées à leur origine, leur composition et les moyens de leur obtention, seront abordées dans cette partie. Nous verrons comment elles peuvent conditionner la stabilité des émulsions.

II.1.1.1 Particules aux interfaces des émulsions de Pickering

Les interactions que les particules développent entre elles, avec les liquides dispersés et les phases continues, dépendent de leur composition de surface. La préférence des particules pour une des deux phases peut affecter le sens de l'émulsion, comme le décrit la règle de Finkle, qui est la théorie analogue à la théorie de Bancroft, adaptée aux particules [115].

On peut qualitativement énoncer les différentes interactions possibles entre la particule et son environnement (Figure 9), c'est-à-dire, la phase huileuse et la phase aqueuse :

- les interactions hydrophobes, A_{P-H} (particule-huile) et A_{H-H} (huile-huile),
- les interactions hydrophiles A_{P-E} (particule-eau) et A_{E-E} (eau-eau)
- les interactions interparticulaires A_{P-P} .

Il découle de cette description que le positionnement de la particule à l'interface eau/huile va dépendre de la somme des interactions polaires par rapport à la somme des interactions apolaires.

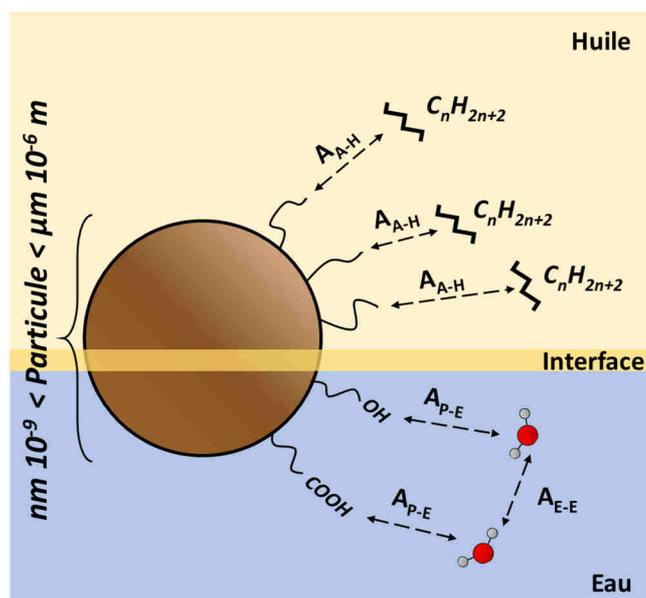


Figure 9 : Interactions d'une particule à l'interface eau/huile.

La notion qui résulte de cette description est la mouillabilité des particules. La mouillabilité est la capacité d'un liquide à se maintenir en contact avec un solide. Dans le cas d'une particule et d'une interface eau/huile, c'est la mouillabilité qui contrôle la localisation de la particule à l'interface. On peut définir la mouillabilité comme le rapport entre les forces de cohésion

entre les molécules du liquide, et les forces d'adhésion de ce liquide sur la surface particulaire [32].

Un paramètre descriptif de la mouillabilité est l'angle de contact entre la particule et l'interface que l'on retrouve dans l'Équation 1 et dont dépend l'énergie requise pour décrocher une particule de l'interface (Figure 6).

Imaginons, comme illustré sur la Figure 10, une interface eau/huile sur laquelle une particule vient s'accrocher. Si la valeur de son angle de contact à l'interface est inférieure à 90°, la particule est dite hydrophile. Dans ce cas, les particules, courbent l'interface de manière convexe favorisant la formation de gouttes dont la phase interne est l'huile (émulsion directe). Au contraire, si l'angle de contact est supérieur à 90°, la particule est davantage immergée dans la phase huileuse. Les particules provoquent une courbure concave avec des gouttes d'eau dans la phase huileuse qui est alors la phase continue (émulsion inverse).

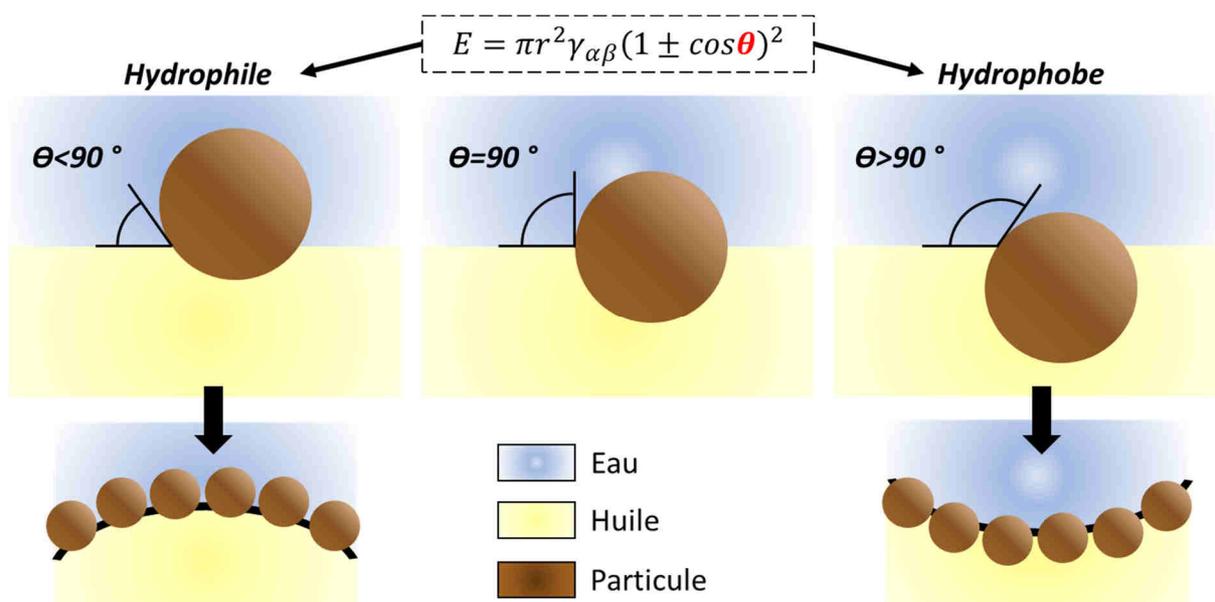


Figure 10 : Schéma descriptif de l'angle de contact d'une particule à l'interface et son effet sur la courbure de l'interface.

II.1.1.2 Influence de la taille des particules

La taille des particules est un paramètre clé pour la stabilisation d'une émulsion de Pickering. Comme décrit par l'Équation 1, l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface est fonction du rayon au carré de la particule. Ainsi, une fois adsorbées, on considère que ces particules sont ancrées à l'interface de façon irréversible. A l'opposé, pour les particules de taille inférieure à 0,5 nm (taille d'une molécule), l'énergie d'adsorption est très faible.

Plus la taille des particules est basse, plus le recouvrement de l'interface eau/huile des gouttes est homogène, avec l'espace interparticulaire qui diminue avec la taille des particules. Il en découle que la pression capillaire interparticulaire à l'interface augmente lorsque la taille des particules diminue [116], ce qui augmente la stabilité de l'interface et conduit à la diminution du rayon des gouttelettes [37].

II.1.1.3 Influence de la morphologie des particules

La morphologie des particules peut être aussi très variée [37], [117], [118]. Le recouvrement de l'interface en dépend. On atteint par exemple 90% de recouvrement de l'interface eau/huile avec des particules cubiques [46] contre un maximum de 74% avec des particules sphériques. Les phénomènes de capillarité sont donc différents car les espaces sont réduits avec les particules cubiques, ce qui conduit à un drainage du film interfacial limité.

L'influence du rapport hauteur/longueur (rapport d'aspect) de particules de cellulose nanocristalline a été étudiée. Les particules à faible rapport d'aspect recouvrent davantage l'interface [60].

On peut retrouver dans la littérature des différences de comportement de particules sphériques et ellipsoïdales (rapport d'aspect supérieur à 1) soumises à la compression [38]. Les propriétés rhéologiques de l'interface sont alors différentes et pourraient impacter la stabilité des émulsions.

La texture de surface de la particule joue un rôle lors de la stabilisation des interfaces par des particules [119]. Des études sur la variation de rugosité de la surface des particules ont démontré qu'une augmentation en rugosité provoque une augmentation de la stabilité de l'émulsion [120]. Les hétérogénéités de la surface augmentent la surface de contact entre la

particule et les deux liquides immiscibles en comparaison d'une particule lisse de la même taille.

Ces interactions sont détaillées et représentées par la ligne rouge dans la Figure 11. Les liquides remplissent ainsi les cavités formées par la rugosité des particules, augmentant les interactions liquide-particule qui sont à l'origine des forces de capillarité entre les particules [121], [122].

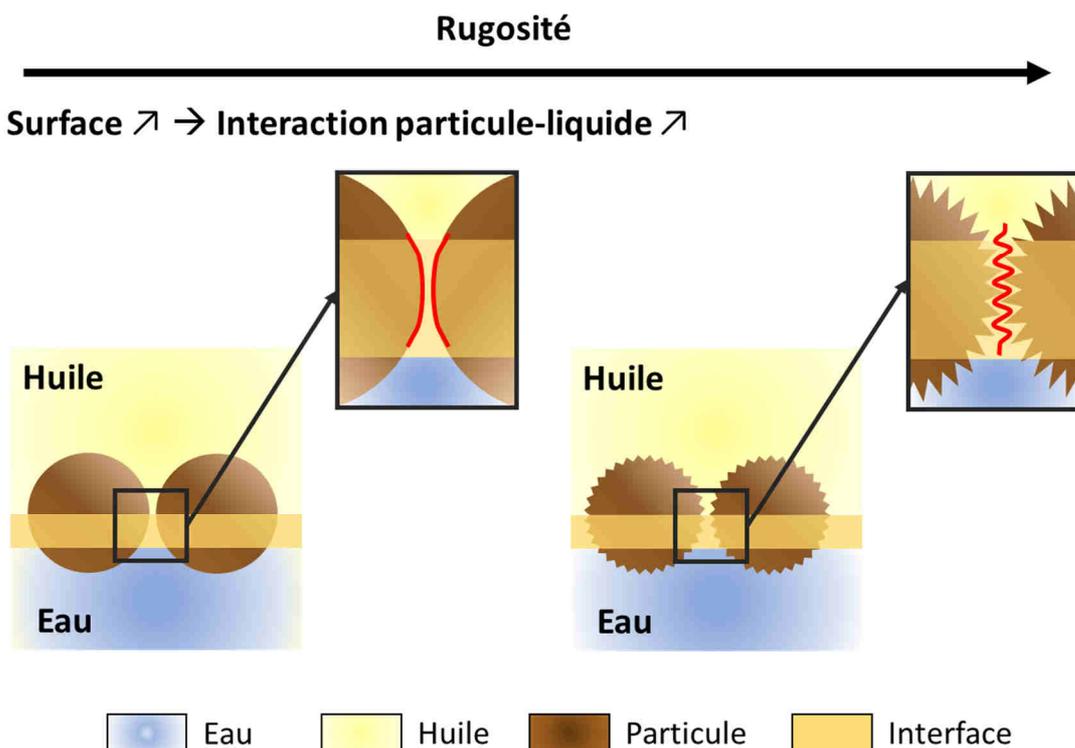


Figure 11 : Influence de la rugosité de surface des particules sur les interactions liquide-solide et sur la stabilité de l'émulsion.

II.1.1.4 Influence des interactions électrostatiques

La stabilité colloïdale des particules, lorsqu'elles se trouvent dans un état dilué, est assurée par les interactions interparticulaires telles que les forces de répulsion et d'attraction électrostatiques ainsi que les forces de Van der Waals. L'ensemble de ces forces ont été réunies dans une théorie appelée D.L.V.O. par Verwey et Overbeek [123] basée sur des travaux de Derjaguin et Landau [124]. Les forces électrostatiques sont produites à partir d'une double couche électronique d'ions qui forment un nuage électronique autour des particules avec la première couche ayant une charge opposée à celle de la surface de la particule, et la

deuxième couche une charge du même signe [125]. Selon la théorie D.L.V.O., lorsque deux particules se rapprochent dans un milieu liquide, les doubles couches électroniques se superposent, produisant des forces de répulsion, et inversement. Les forces de Van der Waals augmentent lorsque ces particules se rapprochent, produisant des forces d'attraction. Des particules possédant des profils de charge différents posent des problèmes lors de la stabilisation des émulsions de Pickering à cause de leurs interactions hétérogènes [126]. L'utilisation de particules de même charge complique la stabilisation des émulsions de Pickering à cause des fortes forces de répulsions. Les agglomérats neutres ont démontré un effet favorable sur la stabilisation des émulsions par rapport à des particules à charge uniquement positive ou négative [127].

La fonctionnalisation des particules est une méthode très utilisée pour modifier de manière quantifiable les propriétés des surfaces solides [128], [129]. De cette manière, les particules peuvent présenter les interactions désirées avec des milieux dont les conditions (pH et salinité) sont fixées. C'est le cas des particules sensibles à la température [130]. Par exemple, des émulsions stabilisées à température ambiante par des particules fonctionnalisées par liaison hydrogène, sont déstabilisées par élévation de température, de manière réversible. Le même principe peut être retrouvé dans la littérature pour d'autres *stimuli* comme le pH [131] ou la lumière [132].

II.1.1.5 Énergie libre de surface, Méthode Owens-Wendt

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la mouillabilité d'une particule. Il existe la mesure directe d'angle de contact à l'interface [133], [134] par la méthode de « Gel Trapping Technique » [135] ou indirecte [136], [137] comme la mesure de l'enthalpie d'immersion de la particule déterminée par microcalorimétrie [138].

La principale difficulté de la mesure des angles de contact des particules aux interfaces par microscopie (AFM, MEB) est la dimension et l'hétérogénéité de forme des particules. S'il existe des techniques de fixation artificielle des particules à l'interface (par gélification par exemple), il est difficile de réaliser la mesure d'angles de contact par microscopie, même électronique, lorsque la dimension des particules est inférieure au micron. L'AFM est une méthode efficace pour les particules nanométriques, sa mise en œuvre est rendue difficile lorsque la forme des particules n'est ni sphérique ni régulière mais polymorphe.

La rugosité de la surface des particules peut influencer les propriétés d'adsorption et l'irrégularité de la morphologie de surface des particules rend difficile la mesure des interactions liquide-solide par mesure directe des angles de contact.

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'explorer la méthode de Owens-Wendt qui permet de calculer l'angle de contact à l'interface liquide-solide en utilisant les mesures des forces d'interaction [139]. Cette méthode comprend trois étapes : 1) la mesure de l'angle de contact des liquides sur un substrat solide, 2) un calcul des composantes polaires et de dispersion du solide, et 3) le calcul de l'angle de contact. Ces étapes seront décrites en détail par la suite.

- **Mesure de l'angle de contact**

La complexité du sujet tourne autour de la difficulté de mesurer la tension interfaciale entre un solide et un liquide [140], [141]. La tension interfaciale γ est définie comme une énergie par unité de surface exprimée en $J.m^{-2}$ ou comme une force par unité de longueur, exprimée en $N.m^{-1}$. Plus spécifiquement, deux phases coexistent à l'équilibre seulement si elles sont séparées par une frontière stable caractérisée par son énergie libre. Celle-ci est associée à la formation d'une surface de contact entre les deux phases. En mesurant l'angle de contact liquide/substrat et connaissant la tension superficielle du liquide et l'énergie libre de surface du solide (tension superficielle d'un solide), on peut connaître cette tension interfaciale solide-liquide de manière indirecte.

L'équation de Young (Équation 2) permet de relier les tensions interfaciales d'un système solide-liquide-gaz pour calculer l'angle de contact :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \Leftrightarrow \gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l * \cos\theta \quad \text{Équation 2}$$

Avec θ l'angle de contact en degrés, γ_s la tension de surface du solide dans l'air en $N.m^{-1}$, γ_l la tension de surface du liquide d'immersion dans l'air en $N.m^{-1}$ et γ_{sl} la tension interfaciale entre solide et liquide en $N.m^{-1}$.

On peut décrire l'angle de contact comme le rapport des énergies nécessaires pour former des nouvelles interfaces solide-liquide. La méthode de mesure de l'angle de contact θ est réalisée par dépôt du liquide sous forme d'une goutte sur un substrat solide, puis mesure de

l'angle de contact sur l'image réalisée à l'aide d'une camera CCD [142], [143] (Figure 12). Des liquides de référence, dont les composantes de polarité et de dispersion ainsi que la tension de surface, sont connues, sont utilisés pour faire un balayage des interactions polaires et apolaires entre les liquides et le substrat solide [144].

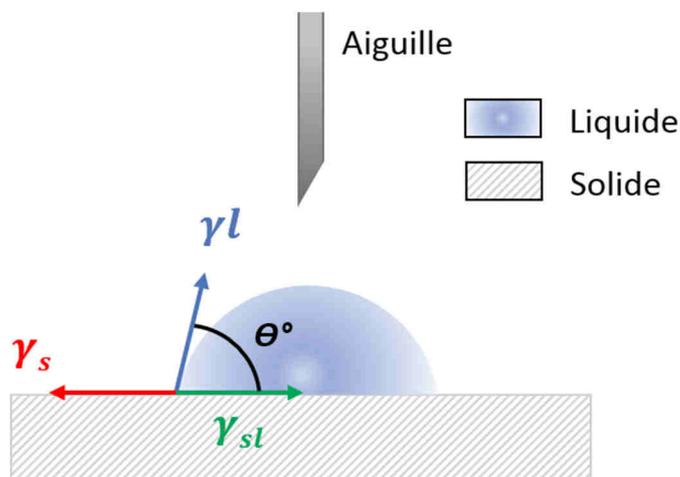


Figure 12 : Principe de mesure d'un angle de contact solide-liquide-air.

La rugosité de surface du solide est un paramètre à considérer. En effet cette hétérogénéité peut influencer le type de mouillage de la surface. Il existe deux types de mouillages : le mouillage dit hétérogène aussi appelé mouillage de Cassie-Baxter, et le mouillage homogène de Wenzel [145]. Dans le cas du mouillage de Cassie-Baxter, le liquide ne s'infiltré pas dans les porosités et les creux de la surface de la particule, donnant lieu à un mouillage métastable. Le mouillage de Wenzel est un mouillage dans lequel ces creux sont occupés par le liquide déposé sur le substrat [146]. Cette différence de mouillage peut mener à des variations ou incertitudes lors de la mesure de l'angle de contact de surfaces rugueuses hétérogènes. Des problèmes peuvent être retrouvés quand les solides sont hétérogènes en morphologie de surface et/ou en composition locale, comme cela peut être le cas avec des surfaces de bois [147], [148].

- **Calcul des composantes de polarité et dispersion du solide**

La méthode Owens-Wendt, consiste à déterminer les composantes de dispersion γ^d et polaire γ^p du solide en question pour déterminer son énergie libre de surface puis sa capacité d'interaction avec des milieux polaires et apolaires à travers la mesure de l'angle θ que fait le liquide déposé sur le substrat. L'utilisation d'un panel de liquides de référence dont les

composantes polaires et de dispersion sont connues, permet de tracer une échelle d'interactions du solide avec une plage de liquides par regression linéaire [149].

Fowkes a décrit la tension superficielle comme la somme des composantes polaires et de dispersion [150], et donc la somme des forces intermoléculaires de surface. Cette relation est donnée par l'Équation 3 :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \text{Équation 3}$$

Fowkes, de même, exprime la valeur de l'énergie d'attraction intermoléculaire dans une interface pour les molécules de deux phases voisines α et β . Il décrit de manière géométrique que cette tension interfaciale $\gamma^{\alpha\beta}$ sera la somme des tensions superficielles des liquides moins la racine du produit des composantes de dispersion de ces phases dans le cas d'une interface eau/hydrocarbure où les forces polaires ne participent pas (Équation 4) :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - 2\sqrt{\gamma_{\alpha}^d * \gamma_{\beta}^d} \quad \text{Équation 4}$$

Basé sur cette relation, Owens et Wendt ont écrit l'équation qui prend en compte les forces polaires pour donner l'Équation 5 :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - 2\sqrt{\gamma_{\alpha}^d * \gamma_{\beta}^d} - 2\sqrt{\gamma_{\alpha}^p * \gamma_{\beta}^p} \quad \text{Équation 5}$$

Si on a α =(liquide l) et β =(solide s) et que l'on intègre Équation 4 à l'Équation 2, on obtient l'Équation 6 :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \Leftrightarrow \gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l * \cos\theta \Leftrightarrow \gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l * \cos\theta \quad \text{Équation 2}$$

$$(i) \quad \gamma_{ls} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l^d * \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p * \gamma_s^p}$$

$$(ii) \quad \gamma_s - \gamma_l * \cos\theta = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l^d * \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p * \gamma_s^p}$$

$$(iii) \quad \gamma_l * \cos\theta + \gamma_l = 2\sqrt{\gamma_l^d * \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p * \gamma_s^p}$$

$$(iv) \quad \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d * \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p * \gamma_s^p} \quad \text{Équation 6}$$

Sachant que γ_s^p et γ_s^d sont les inconnues, on peut tracer une droite de regression lineaire dans laquelle ces deux inconnues seront le coefficient directeur « a » et l'ordonnée à l'origine « b » de la droite. Ainsi on a :

$$(i) \quad \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d} * b + 2\sqrt{\gamma_l^p} * a$$

$$(ii) \quad \frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = b + \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} * a \quad \Leftrightarrow y = ax + b \quad \text{Équation 7}$$

Ainsi, on peut tracer la droite à condition d'utiliser au moins deux liquides, l'un ayant une composante polaire non-nulle, et en mesurant les angles de contact des liquides sur les surfaces solides étudiées. Par regression linéaire on obtient les valeurs de $\gamma_s^p = a^2$ et $\gamma_s^d = b^2$.

Les liquides les plus utilisés sont présentés dans le Tableau 3. L'eau et le diiodométhane se positionnent aux extrémités de la gamme.

Nom	Formule moléculaire	γ (mN.m ⁻¹)	γ^p (mN.m ⁻¹)	γ^d (mN.m ⁻¹)
Eau	H ₂ O	72,8	51	21,8
Diiodométhane	CH ₂ I ₂	50,8	2,3	48,5
Formamide	CH ₃ NO	58,2	22,2	36
Ethanol	C ₂ H ₆ O	21,4	2,6	18,8
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	48,3	19	29,3
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	63,4	26,4	37
Tétrahydrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	27,4	0	27,4
1-Bromonaphtalène	C ₁₀ H ₇ Br	44,4	0	44,4
Décane	C ₁₀ H ₂₂	23,8	0	23,8
Hexadécane	C ₁₆ H ₃₄	27,5	0	27,5

Tableau 3 : Tension superficielle et composantes dispersives et polaires de quelques liquides de référence pour les calculs de tension de surface d'un solide.

- **Calcul de l'angle de contact à l'interface**

Pour calculer l'angle de contact d'une particule adsorbée à une interface, on peut se baser sur l'équation de Young (Équation 4). En remplaçant la tension de surface du solide dans l'air par la tension interfaciale solide-huile (γ_{sh}) et la tension de surface de l'eau dans l'air par la tension interfaciale eau-huile (γ_{eh}), cette dernière peut être mesurée. On peut déterminer l'angle de contact à l'interface.

Les tensions de surface entre la particule solide et les deux phases, aqueuse et huileuse, sont calculées en intégrant dans l'Équation 5, les composantes polaires et de dispersions calculées par régression comme décrit dans la partie précédente. Dans ce cas, il faut résoudre cette équation deux fois : une fois pour α =solide et β =eau pour obtenir γ_{se} et une deuxième fois pour α =solide et β =huile pour obtenir γ_{sh} . Les tensions interfaciales de l'interface eau-huile-particule sont illustrées par la Figure 13, et le calcul de l'angle de contact à l'interface est décrit par l'Équation 8 :

$$\gamma_{sh} - \gamma_{se} = \gamma_{eh} * \cos\theta_{eh} \leftrightarrow \cos\theta_{eh} = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{eh}} \rightarrow \theta_{eh} = \cos^{-1}\left(\frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{eh}}\right) \quad \text{Équation 8}$$

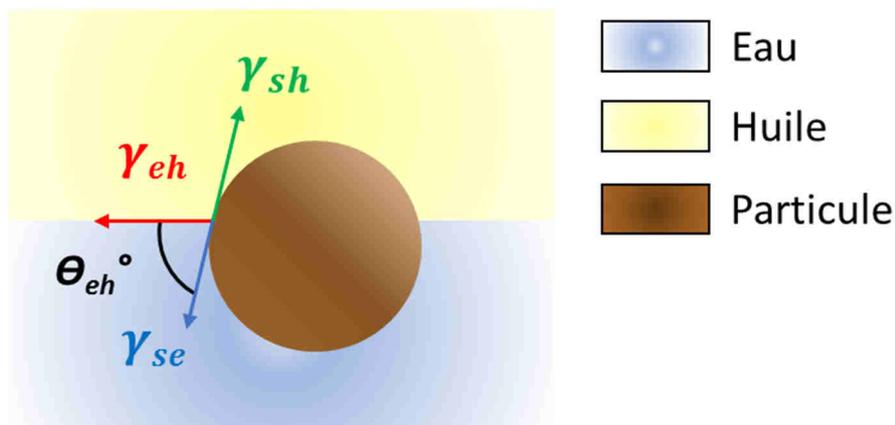


Figure 13 : Détermination d'un angle de contact d'une particule à l'interface eau-huile.

Par cette méthode de calcul d'angle de contact, on obtient une valeur de celui-ci à partir d'un étalonnage de liquides de référence. Ainsi, plusieurs facteurs peuvent influencer la détermination de ces angles. L'ensemble de ces facteurs et leur influence ont été étudiés par Rudawska et Jacniacka [151]. Ainsi, la taille de la goutte peut varier pour les différents liquides. La rugosité de la surface, les impuretés et l'humidité peuvent varier et modifier les angles. La température pourrait être considérée comme un facteur important à cause de l'évaporation du liquide lors de la mesure [153], [154].

On retient cependant que cette méthode présente l'avantage de mesurer l'angle de contact de particules irrégulières et hétérogènes en se basant uniquement sur les interactions entre le solide et les phases non miscibles. Rudawska et Jacniacka [151] ont de même prouvé que la variation de la mesure causée par ces facteurs peut être corrigée en augmentant la quantité de mesures d'angles sur le substrat, diminuant ainsi les variations des angles à l'interface eau-huile lors des calculs qui en découlent.

Binks et Clint ont étudié l'effet de ces liquides de référence sur des substrats de silice dont la surface avait été modifiée pour faire varier la polarité de celle-ci [133]. Il a été observé que la variation entre les angles de contact mesurés par goutte Sessile et les angles calculés par la méthode Owen-Wendt, était faible.

- **Travail d'adhésion, travail de cohésion et coefficient d'étalement**

Le travail d'adhésion ($W_{adhésion}$) est le travail nécessaire pour créer une surface partagée entre deux surfaces qui ont été mises en contact. Ce travail d'adhésion augmente avec la tension de surface des deux surfaces γ_α et γ_β mises en contact, et diminue quand la tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ augmente, suivant l'Équation 9 [154].

Pour un liquide, cette équation peut aussi être exprimée par rapport à l'angle de contact du liquide sur le solide.

$$W_{adhésion} = W_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha * (1 + \cos\theta) \quad \text{Équation 9}$$

Le travail de cohésion, est le travail d'adhésion pour deux surfaces de même composition, ainsi $\gamma_\alpha = \gamma_\beta$ et $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\alpha} = 0$ car l'énergie nécessaire pour former une surface est nulle et on retrouve l'Équation 10 :

$$W_{cohésion} = W_{\alpha\alpha} = \gamma_\alpha + \gamma_\alpha - \gamma_{\alpha\alpha} = 2 * \gamma_\alpha - 0 \quad \text{Équation 10}$$

Finalement, on peut écrire que le coefficient d'étalement [155], dans le cas d'une surface solide-liquide, est une différence entre les forces d'adhésion (entre le liquide α et le solide β) et les forces de cohésion qui sont les forces intermoléculaires du liquide (Équation 11).

$$S = W_{adhésion} - W_{cohésion} = \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} - \gamma_\alpha = \gamma_\beta - \gamma_\alpha - \gamma_{\alpha\beta} \quad \text{Équation 11}$$

Lorsque la valeur de S augmente, les forces liquide-solide augmentent, favorisant l'étalement du liquide sur une surface maximale du solide. Au contraire, lorsque le rapport diminue, les forces intermoléculaires du liquide diminuent la surface de contact entre le liquide et le solide.

Ces trois dernières valeurs, $W_{adhésion}$, $W_{cohésion}$ et S permettent de quantifier les interactions hydrophile-hydrophobe entre la surface des particules et les milieux liquides.

II.1.2 Domaines d'application des émulsions de Pickering

Dans le cas des émulsions de Pickering, la stabilité est assurée par la présence de particules solides fortement ancrées à l'interface. Les émulsions sont plus stables que leurs homologues classiques, stabilisées par des molécules surfactives, et possèdent une plus grande élasticité interfaciale. Dans le cas des émulsions de Pickering, la présence des particules rend l'interface "solide" et très robuste.

Les gouttes d'émulsion de Pickering, par leur taille et leur stabilité sont d'un grand intérêt dans le domaine de la nanoencapsulation et en particulier pour la protection et le relargage de composés bioactifs [156]. Les gouttes des émulsions de Pickering peuvent également constituer des microréacteurs en chimie et catalyse [71], [158], [159].

Nous avons choisi de donner quelques exemples d'applications dans les domaines de l'agroalimentaire, de la cosmétique et pharmaceutique ainsi que dans l'industrie pétrolière.

II.1.2.1 Agroalimentaire

L'utilisation des particules pour stabiliser des émulsions dans le domaine de l'agroalimentaire est ainsi en croissance [159], [160]. L'utilisation de particules synthétisées à partir de protéines ou de polysaccharides est décrite, et la possibilité d'obtenir des particules de taille et de propriétés contrôlées, est un avantage [49], [51], [55], [162].

Tan *et al.* ont synthétisé des particules d'amidon dont la taille varie entre 250 et 720 nm en faisant varier la concentration d'acétate d'amidon utilisée lors de la synthèse. Il a été montré que les émulsions de Pickering limitent l'oxydation des huiles émulsionnées. La stabilité des huiles et des lipides dispersés est un aspect important dans le secteur de l'agroalimentaire. A ce sujet, la charge, la taille et la concentration des particules jouent un rôle important dans le taux d'oxydation des lipides. Des particules de cellulose microcristalline qui stabilisent des

émulsions huile dans eau, permettent de réduire de manière significative le taux d'oxydation des lipides. La raison avancée est la capacité des particules à éliminer les radicaux libres grâce à leur charge négative et à leur capacité à former une barrière épaisse autour des gouttelettes d'huile et l'eau. Par conséquent, l'utilisation de particules pour stabiliser les émulsions est une approche efficace, non seulement pour augmenter la stabilité physique des émulsions huile dans eau, mais également pour améliorer de manière significative la stabilité à l'oxydation [162].

II.1.2.2 Cosmétique et pharmaceutique

Les particules utilisées pour stabiliser des émulsions peuvent aussi être appliquées dans les domaines de la cosmétique et de la pharmaceutique pour faciliter le transport et contrôler la libération des principes actifs dans des zones cibles [166], [167]. En effet les propriétés améliorées de stabilisation des particules permettent, lors de l'application topique des émulsions crémeuses, un relargage contrôlé dans le temps du principe actif. Dans la littérature, on peut trouver des exemples de crèmes topiques dont le relargage des principes actifs contenus dans l'émulsion est augmenté lors de l'utilisation de particules de silice par rapport à des émulsions formulées avec des surfactifs moléculaires [167].

Frelichowska *et al.* ont aussi étudié la vitesse de relargage de la caféine encapsulée dans des émulsions stabilisées par des particules de silice [97]. Ils ont constaté que la vitesse de relargage de la caféine était supérieure à partir d'émulsions de Pickering qu'à partir d'émulsions stabilisées par des surfactifs. Ceci est lié à l'adhésion des gouttelettes des émulsions de Pickering sur la peau, permettant un contact prolongé de l'émulsion et ainsi facilitant le relargage. L'adsorption des molécules de caféine sur la surface des particules de silice est aussi considérée comme un facteur améliorant le dosage par voie topique. Marku *et al.* [168] ont ensuite évalué les émulsions de Pickering à base d'amidon en tant que véhicules pour l'administration de médicaments topiques. La présence d'un système d'émulsion stabilisant l'amidon a entraîné un flux de pénétration du salicylate de méthyle deux fois supérieur à celui de la solution tampon. Bien que théoriquement prometteurs, beaucoup plus d'efforts de recherche sont encore nécessaires pour démontrer les avantages des émulsions de Pickering.

II.1.2.3 Industrie pétrolière

De nombreuses études sur l'application des nanotechnologies dans l'industrie pétrolière, en particulier pour la récupération assistée du pétrole (RAP), ont été menées et ont donné des résultats prometteurs [169]. Outre les applications d'exploration, de forage, de stimulation et de production, et de raffinage, l'application dans la RAP, à savoir la Nano-RAP, s'est révélée être une alternative prometteuse pour améliorer la récupération finale du pétrole. Les nanoparticules de silice sont les plus utilisées pour le Nano-RAP. Elles présentent de nombreux avantages : (1) taille des particules à l'échelle nanométrique avec un rapport surface / volume élevé et une grande mobilité à travers la formation de roches poreuses; (2) le potentiel d'amélioration des performances des fluides avec seulement une petite quantité; (3) amélioration du transfert de chaleur et de masse avec applicabilité dans des conditions de température élevée; (4) une grande flexibilité dans la combinaison avec d'autres matériaux tels que des surfactifs et des polymères. Jusqu'à présent, il a été prouvé que divers types de nanoparticules (organiques et inorganiques), comme la silice la plus répandue, permettaient une récupération supplémentaire du pétrole jusqu'à 20%, grâce à plusieurs mécanismes bien documentés, notamment la réduction de la tension interfaciale, la modification de la mouillabilité... Différents paramètres, tels que la concentration en nanoparticules, la taille, la température, la mouillabilité et la salinité, affectent les performances de la nano-RAP. Des tests de perméation pour quantifier l'efficacité de récupération du pétrole en utilisant des particules ont été effectués par Kumar *et al.* [170]. En utilisant une association surfactif-polymère-particule (SPN), ils ont injecté de l'eau saline chargée en particules dans du sable saturé en pétrole brut, et par comparaison avec une injection d'eau saline sans particules, ils ont observé une augmentation de 24 % du taux de pétrole récupéré. Des résultats similaires ont été obtenus par Yoon *et al.* [171] qui ont observé une meilleure facilité d'injection de solutions contenant des particules, par mesures de la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la carotte. Ils ont associé cela à une diminution de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile en présence de particules, qui facilite la formation des gouttes en diminuant l'énergie nécessaire pour les former.

Malgré l'intérêt croissant suscité, il semble que les études menées sont restées à l'échelle du laboratoire. Par conséquent, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour combler le fossé entre les tests de laboratoire et la mise en œuvre sur le terrain.

II.1.3 Caractérisation physico-chimique des propriétés des émulsions de Pickering

Dans cette partie on abordera les méthodes de caractérisation utiles et efficaces pour caractériser les propriétés physico-chimiques des émulsions de Pickering [172], [173].

II.1.3.1 Tests de vieillissement

La détermination de la stabilité des émulsions permet d'évaluer des schémas de formulation ou de justifier l'utilisation de procédés d'émulsification de manière comparative. La méthode la plus utilisée, est l'étude du vieillissement des émulsions au cours du temps, pendant lequel les phénomènes de coalescence et d'échange de matière provoquent la déstabilisation des émulsions et mènent à la séparation des deux phases mélangées. Les tests de vieillissement consistent à évaluer l'évolution du volume d'émulsion, de la taille des gouttes, au cours du temps. Les émulsions sont ainsi stockées à température ambiante constante (25°C) dans des enceintes climatiques.

La déstabilisation accélérée des émulsions peut aussi être provoquée en stockant les émulsions à des températures élevées ou basse, ce qui peut déstabiliser l'interface [174]. Ainsi, des valeurs comme le « creaming index » qui est la proportion d'émulsion après séparation des phases, et la vitesse de crémage qui est la vitesse de séparation de l'émulsion avec les phases en excès, sont souvent utilisés pour leur facilité d'utilisation [175].

Le problème de ce type de mesure réside dans le fait que les méthodes employées sont chronophages et qu'elles donnent des informations uniquement sur l'état macroscopique de l'émulsion. Elles doivent être souvent couplées avec d'autres méthodes. L'utilisation de protocoles d'accélération de ces tests de vieillissement apporte aussi des informations supplémentaires sur les cinétiques de déstabilisation des émulsions [176].

II.1.3.2 Quantification de la stabilité des émulsions par centrifugation

La stabilité d'une émulsion peut être étudiée et quantifiée par centrifugation. En effet, la stabilité de l'émulsion contre la coalescence dépend de la stabilité du film interfacial. Lorsque la force de centrifugation est exercée sur un système émulsionné, les gouttes sont compactées les unes contre les autres sous l'effet de la pression, augmentant ainsi la surface et le temps de contact entre interfaces voisines, et favorisant la possibilité de coalescence ou de drainage

du film interfacial. Plus la taille de la goutte augmente par coalescence, moins la pression interne de la goutte est importante, ce qui facilite la rupture de l'interface. Cette méthode de quantification de la stabilité peut être reproduite avec tous les modèles de centrifugeuses, et ne nécessite qu'un générateur de champ gravitationnel. Ainsi, on peut adapter la méthode de quantification à plusieurs échelles, de quelques millilitres jusqu'à plusieurs centaines de millilitres en choisissant le rotor adapté pour obtenir des champs gravitationnels équivalents.

Cette méthode permet également d'accélérer les phénomènes de coalescence et de diffusion conduisant à un vieillissement accéléré de l'émulsion, et mène à l'obtention de gouttelettes qui ne présentent plus d'échanges de masse entre elles.

II.2 Phénomènes de déstabilisation des émulsions

Une émulsion est un système thermodynamiquement instable. Afin de diminuer la surface de contact avec la phase continue, et ainsi favoriser le système d'un point de vue énergétique, les gouttes tendent à se rassembler au fil du temps. Les principaux mécanismes de déstabilisation d'une émulsion sont représentés sur la Figure 14.

Les phénomènes irréversibles sont :

- La coalescence. C'est le rassemblement de deux gouttes en une seule goutte dont le volume est la somme du volume des deux autres gouttes. Après déstabilisation, le film qui sépare les gouttes se rompt libérant ainsi la phase huileuse qui était émulsifiée.
- Le mûrissement d'Ostwald. C'est un phénomène de migration de matière d'une goutte à l'autre.

Les phénomènes réversibles sont :

- Le crémage et la sédimentation. Ils dépendent de la gravité.
- La floculation. C'est l'agrégation des gouttes entre elles.

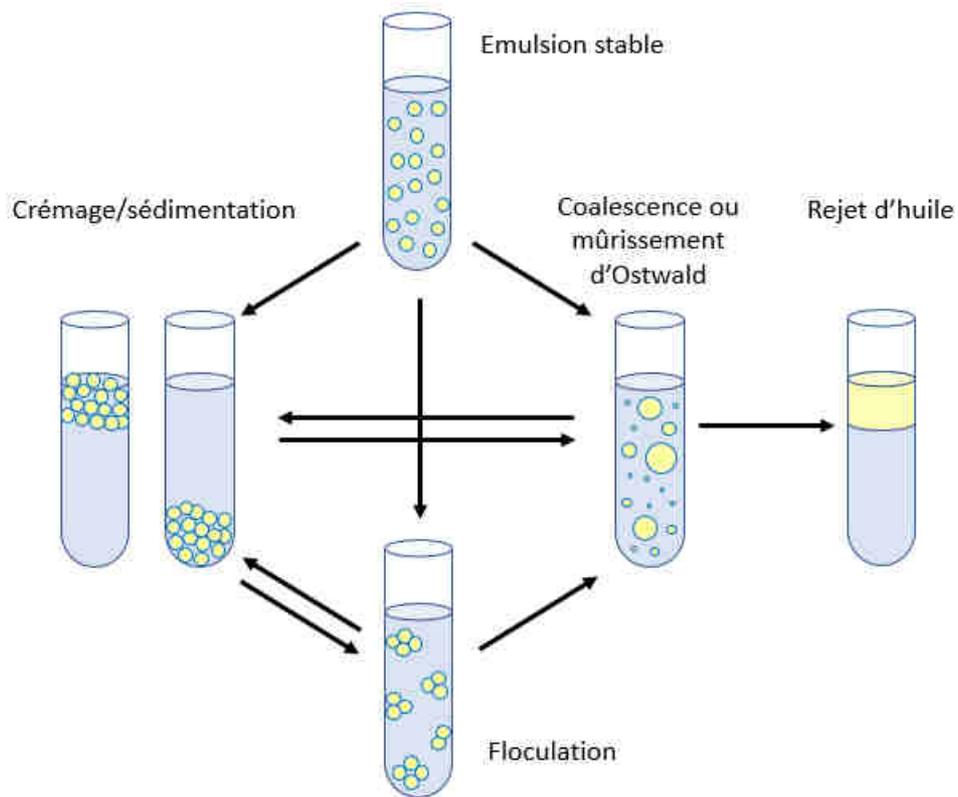


Figure 14 : Schéma des mécanismes de déstabilisation des émulsions dans le secteur alimentaire : crémage, sédimentation, floculation, coalescence et mûrissement d'Ostwald [177].

II.2.1 La coalescence

La coalescence est un mécanisme de déstabilisation des émulsions à travers lequel deux gouttelettes d'émulsion fusionnent pour donner une goutte ayant un volume dont la somme est le volume des deux autres gouttes (Figure 15). Après contact et à cause de la pression exercée sur les gouttes par forces de répulsion, de gravité ou par des gouttes voisines, il y a fusion des interfaces des deux gouttes puis un drainage du liquide interfacial, formant une seule goutte [178].

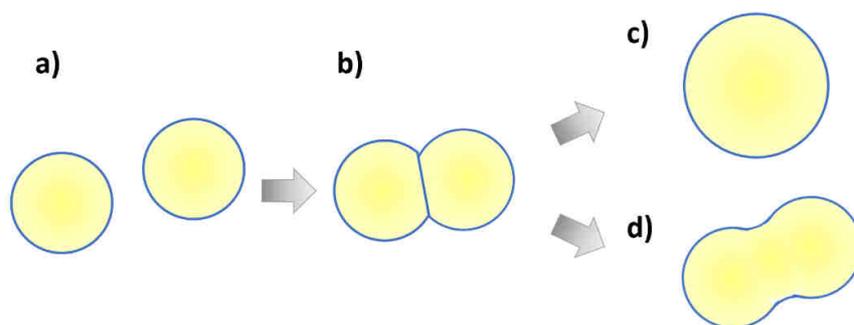


Figure 15 : Schéma des étapes du phénomène de coalescence.

Ce phénomène est illustré par la Figure 15, où l'on observe les étapes et les différents types de coalescence qui peuvent se produire.

Dans le cas de la Figure 15 c), la coalescence est dite totale, l'interface des deux gouttelettes forme une courbure parfaite.

En revanche dans le cas de la Figure 17 d), la coalescence partielle ou limitée [179]. Les interfaces des gouttelettes, plus rigides, ont plus de difficulté à revenir à une forme sphérique.

II.2.2 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène de transfert de matière entre deux gouttes. En effet, lors du vieillissement de l'émulsion, une migration de phase dispersée peut se produire d'une goutte à l'autre, partant d'une goutte de taille petite vers une plus volumineuse [180]. Cet effet est dû à plusieurs facteurs illustrés dans la Figure 16.

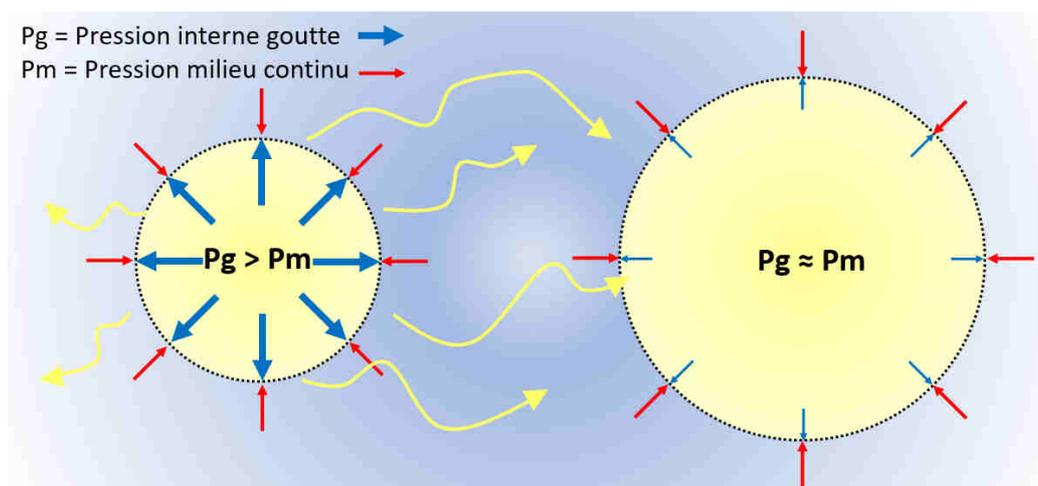


Figure 16 : Schéma représentatif du mûrissement d'Ostwald.

Dans un premier temps, cette migration est due à la pression de Laplace, qui est décrite comme la variation de pression entre la pression exercée par la phase dispersée à l'intérieur de la goutte P_g sur l'interface, et la pression exercée par le milieu continu P_m sur cette même interface. Cette différence de pression peut être calculée par l'Équation 12, où plus le rayon R de la goutte est petit, plus la différence en pression est élevée, facilitant ainsi le passage de la phase dispersée à travers l'interface vers le milieu continu, et donc de s'incorporer à une goutte ayant une pression de Laplace inférieure.

$$P_g - P_m = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Équation 12}$$

Un deuxième paramètre important qui facilite le mûrissement d'Ostwald est la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue. En effet plus cette phase dispersée sera soluble dans le milieu continu, plus le fluide pourra traverser l'interface et voyager d'une goutte à l'autre, accélérant ainsi le phénomène [181].

II.2.3 Crémage/sédimentation

Les effets de crémage et de sédimentation sont des effets de migration des gouttelettes de la phase émulsionnée vers le haut ou vers le bas du système. Cette déstabilisation est causée par la différence en densité des deux phases, continue et dispersée, qui par gravité se séparent après émulsification.

Pour diminuer ou ralentir cette déstabilisation, on peut augmenter la viscosité du milieu continu, de façon à rendre plus difficile la migration des gouttes vers le haut ou le bas du système. On peut diminuer la taille des gouttes ou diminuer la différence de masse volumique entre la phase continue et la phase dispersée [182].

II.2.4 Flocculation

La flocculation est un phénomène réversible. En effet, la flocculation correspond à l'agrégation d'une ou de plusieurs gouttes d'émulsion, sans rupture des films interfaciaux. Les gouttes conservent leur individualité. Il suffit de procéder à une légère ré-homogénéisation, une dilution ou un changement de pH pour que les gouttes d'émulsion se re-dispersent dans le milieu. Lors de la flocculation, les gouttes sont maintenues entre elles par des liaisons faibles. Ce phénomène a pour origine les collisions fréquentes des gouttes les unes avec les autres. La flocculation est souvent suivie d'un phénomène gravitationnel, car la taille des agrégats est plus importante que la taille d'une goutte individuelle, et la vitesse de crémage/sédimentation s'en trouve augmentée. Dans certains cas, lorsque les gouttes sont nombreuses et flocculent au point de former un réseau tridimensionnel dans la phase continue, le crémage est alors ralenti.

Plusieurs causes sont à l'origine de ce type de déstabilisation [183] : la variation de la charge des agents de stabilisation interfaciale, l'ajout d'espèces chargées dans le milieu qui aurait une influence sur la double couche électronique, la nature des phases mélangées et la température.

II.3 Paramètres influençant la stabilité des émulsions

Comme discuté dans la partie précédente, plusieurs phénomènes sont responsables de la déstabilisation des émulsions. Les facteurs expérimentaux sont des moyens de contrôle de la stabilité des émulsions. On parlera des variables de formulation [184], [185], et des variables de procédé [186]. Nous allons voir dans cette partie comment ces paramètres ont une importance capitale.

II.3.1 Variables de Formulation

II.3.1.1 Nature des phases liquides

Une émulsion est la dispersion d'une phase liquide dans une autre, les deux phases étant non miscibles l'une dans l'autre. Des méthodes pour quantifier l'influence des paramètres caractéristiques de chaque phase, comme la longueur des chaînes hydrophobes dans le cas des hydrocarbures, sont décrites dans la littérature : le Equivalent Alkane Carbon Number ou EACN a été introduit par Cash *et al.* [187]. C'est une méthode pour quantifier la lipophilie en prenant comme référence les alcanes. L'EACN = 10 pour le décane, et l'EACN = 6 pour l'hexane par exemple. Il a été montré que la polarité des fluides, peuvent avoir un impact prépondérant dans la stabilisation des émulsions [188].

II.3.1.2 Rapport eau/huile

Lorsque l'on prépare une émulsion, la taille des gouttes de l'émulsion augmente avec la quantité de phase dispersée dans le système jusqu'à ce qu'elles atteignent la capacité maximale de compacité hexagonale [189], qui est le volume maximal qui peut être occupé par des sphères arrangées, soit égal à 74 % du volume total. Lorsqu'on continue à rajouter la phase dispersée, les interfaces adjacentes commencent à perdre leur courbure et à s'aplatir les unes contre les autres, éliminant ainsi tout le volume non utilisé dans le système émulsionné. On obtient alors des HIPES qui sont des émulsions à haute teneur en phase dispersée et qui peuvent contenir jusque 90 % de phase interne [48], [191].

Le rapport eau/huile peut conditionner le sens de l'émulsion. Dans certains cas une émulsion directe peut conduire à une émulsion inverse par ajout de la phase initialement dispersée qui devient la phase continue [165], [191]. Ce phénomène est appelé inversion catastrophique de phase [192]. Cela ne dépend pas seulement du ratio eau/huile, mais aussi de la vitesse d'ajout

de la phase dispersée. Cette méthode d'inversion de phase peut être utilisée pour fabriquer d'autres types d'émulsion comme les nanoémulsions [193].

II.3.1.3 Teneur en agent stabilisant d'interface

La stabilité de l'émulsion est fortement influencée par la quantité d'agent stabilisant par rapport à la quantité de phase à disperser. Dans le cas des particules, on atteint un seuil de recouvrement maximal de l'interface en particules, à partir duquel les émulsions sont le plus stables [46].

II.3.1.4 Salinité

Des études par simulation numérique ont démontré l'effet du sel sur une interface eau/n-décane. Ainsi, les molécules d'eau en présence de NaCl et de KCl, changent leur orientation et provoquent l'augmentation de la tension interfaciale [194]. Cela conduit à la déstabilisation des émulsions.

Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules, le sel (NaCl par exemple) a une influence, sur la double couche ionique autour des particules, responsable des forces de répulsion entre particules, et sur les propriétés rhéologiques de la dispersion de particules [195]. L'ajout de sels compresse la double couche électronique et ainsi facilite les interactions interparticulaires [196]. Cela favorise la formation d'agglomérats. La concentration maximale en sel avant que les particules commencent à s'agréger est appelée Concentration Critique de Coagulation (CCC). Elle dépend du type de sels ajouté, de son degré d'hydratation, les sels plus hydratés ayant une influence plus faible sur l'écrantage des charges de surface des particules et donc ayant une CCC supérieure [197].

II.3.1.5 pH

Le pH dans une émulsion peut avoir des effets différents en fonction de la nature des agents stabilisateurs interfaciaux. Le pH, apporte des charges au milieu continu et diminue les forces de répulsion électrostatiques entre gouttes.

Pour les particules qui stabilisent les interfaces, le pH a une influence sur la morphologie de la surface des particules ou sur la formation d'agrégats [198]. Cela affecte ainsi l'homogénéité du mouillage des particules et affecte la distribution de taille des gouttes.

II.3.1.6 Viscosité

La viscosité est un paramètre important à prendre en compte. Tsabet et *al.* [199] ont montré, sur des émulsions d'huile de silicone dans eau, que le diamètre des gouttes est constant jusqu'à une valeur de viscosité critique de l'huile. Au-delà de cette valeur, le diamètre des gouttes augmente. L'adsorption des particules à l'interface est également affectée par la viscosité qui réduit la mobilité des particules à l'interface eau-huile.

La viscosité de chacune des phases peut être modifiée par variation de la nature et de la composition des phases liquides, par exemple par l'ajout de glycérol dans de l'eau pour augmenter la viscosité. On peut de même rajouter des polymères hydrosolubles rhéoépaississants. Ces agents rhéologiques forment des réseaux tridimensionnels dans les phases liquides qui augmentent ainsi la viscosité. Ainsi, les hydrocolloïdes [200] qui gonflent dans l'eau, ou des composés lipophiles qui peuvent former des organogels [201]–[204], peuvent être utilisés.

II.3.2 Procédés d'émulsification

La première étape pour concevoir un protocole d'émulsification est de connaître les propriétés macroscopiques désirées du produit, telles que la viscosité de l'émulsion, le seuil d'écoulement, l'aspect visuel recherché. Ces propriétés doivent être ensuite mises en relation avec des propriétés physico-chimiques comme les propriétés d'adsorption des agents stabilisants à l'interface [205] ou la taille des gouttes [206]. C'est à partir de ces propriétés physico-chimiques que le procédé d'émulsification peut être conçu [207]. La Figure 17 présente la méthodologie de conception d'une émulsion.

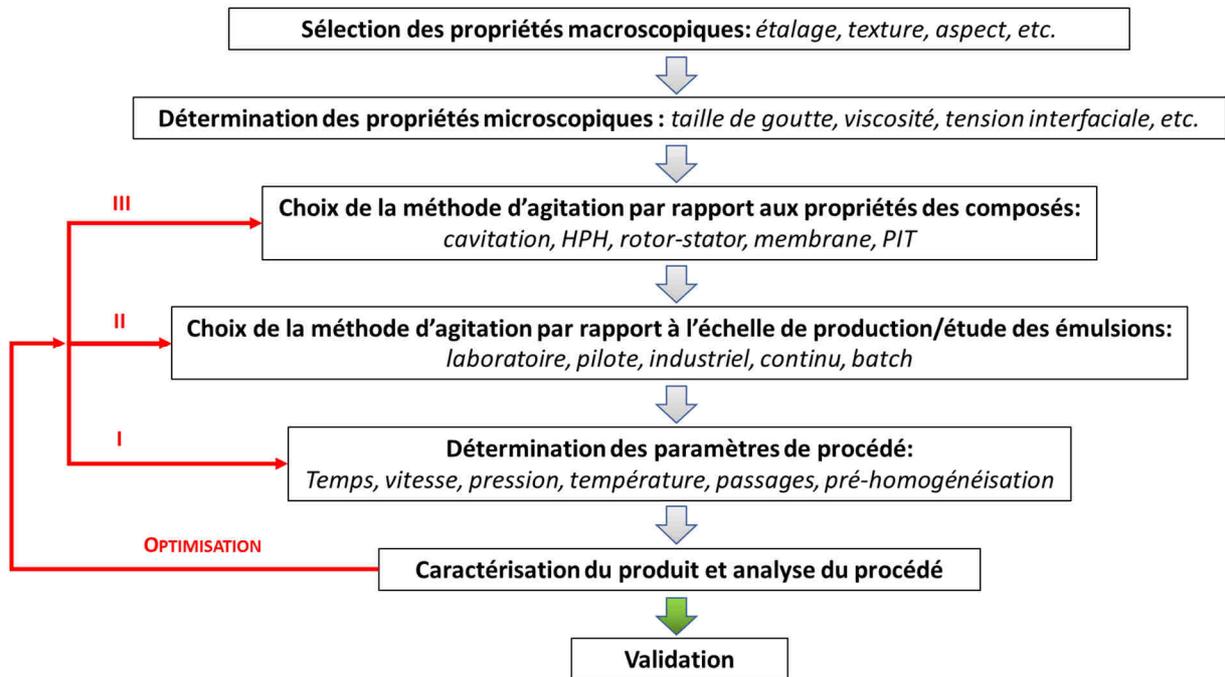


Figure 17 : Schéma de conception d'un protocole d'émulsification.

Un des paramètres principaux pour atteindre les propriétés attendues du produit final est l'énergie fournie au système. En effet, il existe plusieurs méthodes d'agitation pour obtenir des émulsions à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle [194], [209], [210]. Ces méthodes peuvent mettre en jeu des procédés faiblement énergivores comme la méthode du TIP (Température d'Inversion de Phase) [210], ou des procédés à forte consommation énergétique qui sont utilisés davantage à l'échelle industrielle comme l'homogénéisation à haute pression [211]. Les méthodes à fort apport énergétique sont ainsi utilisées pour des projets de production importante car cela donne la possibilité de modifier les paramètres d'émulsification avec plus de précision [212] tout en gardant la possibilité de faire une mise en échelle à partir d'une échelle laboratoire. Des méthodes de prédiction des meilleures conditions d'émulsification sont régulièrement développées [213].

Les propriétés des émulsions produites dépendent des technologies de mélange : l'homogénéisateur à haute pression (HHP), les Ultra-Sons, ou le cisaillement par rotor-stator conduisent à des résultats différents [33].

Une boucle d'optimisation des paramètres doit permettre finalement l'obtention du résultat escompté.

II.3.2.1 Technologies d'agitation

• Une des méthodes d'émulsification les plus utilisées est **l'agitation mécanique**, qui utilise le système rotor-stator. Un exemple d'appareil de laboratoire est l'Ultra-Turrax. Un cylindre concentrique, le stator, reste fixe, et un deuxième cylindre, le rotor percé d'orifices ou de fentes, tourne autour du stator. La rotation de ces deux cylindres produit une diminution de pression à l'intérieur de la tête de travail et le liquide est expulsé à travers le rotor et le stator. Cela produit un très fort cisaillement et induit la formation de gouttelettes (Figure 18) [215].

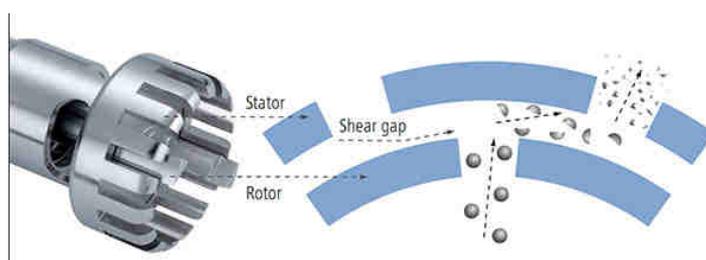


Figure 18 : Schéma de la méthode d'homogénéisation à fort cisaillement Ultra-Turrax IKA.

Les limites imposées par l'homogénéisation à fort cisaillement et le type d'agitation sont souvent liées à leur consommation énergétique, qui est élevée [183] et au faible rendement énergétique [216].

• Une autre technologie très utilisée pour l'émulsification est **l'homogénéisation à haute pression (HPP)** [193], [211]. Ce système fonctionne selon le principe de la pompe à piston : on force à passer, par forte compression, une pré-émulsion par un orifice de très petite dimension; à la sortie du dispositif, une détente subite engendre un phénomène de cavitation provoquant l'éclatement des gouttes par l'implosion de microbulles de gaz. Des études ont montré que cette méthode est particulièrement adaptée aux systèmes émulsionnés contenant des composés thermosensibles [218], [219]. Cette méthode d'émulsification permet de travailler en continu et en boucle, et ainsi de réaliser plusieurs passages par l'ensemble du système pompe, ouverture, microcanaux [211]. Les homogénéisateurs conviennent pour des émulsions de viscosité faible ou moyenne.

• La génération d'émulsions par la technologie **Ultra-Sons** [219]–[221] constitue également une technologie d'intérêt en émulsification. Les principes ont été décrits avec

attention par Canselier et *al.* [221]. Les Ultra-Sons sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 kHz (limite supérieure de l'audibilité humaine) et 1 MHz. Ils sont en général émis par une surface plane vibrant de façon sinusoïdale autour de sa position d'équilibre, à la fréquence f et avec une amplitude A (de l'ordre du μm). L'onde se propage en milieu solide, liquide ou gazeux avec une célérité c , qui dépend des propriétés physiques du milieu, et une longueur d'onde λ ($\lambda = c/f$). En milieu liquide, on suppose que l'onde est plane et longitudinale. L'impédance acoustique traduit la «résistance» d'un matériau au passage du son, de manière tout à fait analogue à l'impédance électrique. On va admettre qu'elle caractérise un milieu et sa valeur peut dépendre de nombreux paramètres (gradients de température, de densité...). À l'interface entre deux milieux d'impédances acoustiques très différentes, l'onde se réfléchit et conduit à une onde stationnaire de période $\lambda/2$. À la traversée de milieux visqueux ou diphasiques denses, une partie de l'énergie acoustique va se dégrader en chaleur sous l'effet des frottements visqueux, et l'amplitude de l'onde diminue donc avec la distance à la source.

Ces ondes acoustiques produisent des gradients de pression dans les milieux liquides (I), dans lesquels des bulles de cavitation sont produites et oscillent (II/III). Finalement, les bulles de gaz recevant toute cette énergie acoustique, vont imploser ainsi libérant de l'énergie et permettent le mélange des deux liquides non miscibles (IV) (Figure 19) [223], [224].

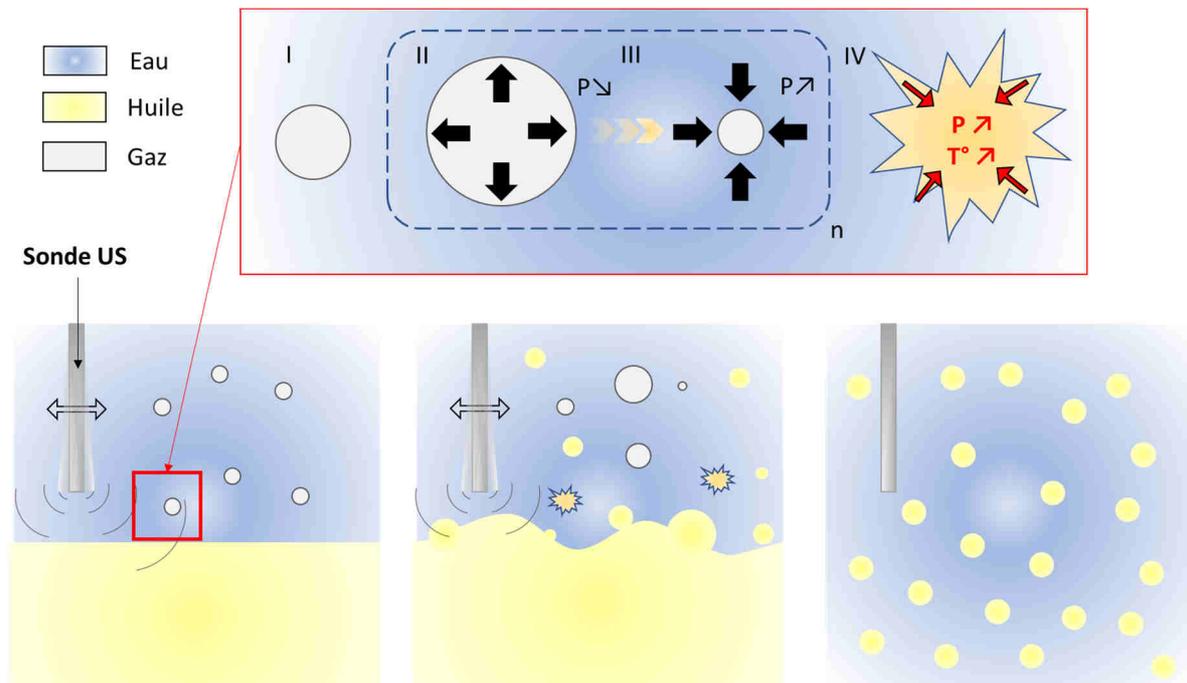


Figure 19 : Schéma de l'émulsification par Ultra-Sons.

Différentes géométries sont disponibles pour produire des émulsions par ultra-sons [221] en fonction de l'utilisation souhaitée. En effet, la facilité à produire des ondes acoustiques pour le mélange de liquides non-miscibles peut être reproduit à toutes les échelles lorsque les conditions optimales sont trouvées pour chaque système [51]. Des systèmes pour mettre en place des boucles d'émulsification peuvent augmenter de même l'efficacité du procédé ainsi assurant la production d'émulsion à propriétés définies [224].

Un des problèmes qui peut être rencontré lors de l'émulsification par ultra-sons est la production de radicaux libres qui se forment lors de l'implosion des bulles de gaz [227], [228]. Même si ces radicaux peuvent être utilisés comme déclencheurs de réactions chimiques [228], leur présence peut limiter l'application des ultra-sons dans les domaines fortement réglementés, comme l'agroalimentaire ou les cosmétiques [229], [230]. La température du milieu est défavorable à la cavitation et doit être contrôlée.

- **Finalement, d'autres méthodes d'émulsification** à faible apport énergétique peuvent être employées, comme l'émulsification par membrane [205], [231], dont le principe est décrit dans la Figure 20. Ces méthodes limitent la dégradation des composés thermosensibles en utilisant moins d'énergie, mais leur utilisation nécessite une quantité de temps plus importante. Cela induit une élévation des coûts lors d'une production à grande échelle.

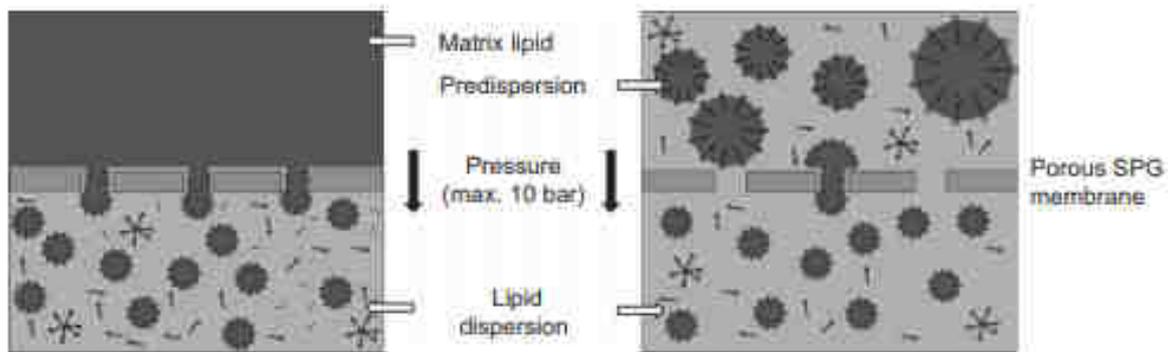


Fig. 1. Principle of direct (left) and premix (right) SPG membrane emulsification.

Figure 20 : Emulsification par membranes SPG, image de [232].

II.3.2.2 Énergie d'agitation

Si les méthodes d'agitation peuvent être différenciées par leurs principes de fonctionnement, elles peuvent également l'être par la quantité d'énergie qu'elles consomment et restituent aux systèmes émulsifiés. La Figure 21 classe différentes méthodes d'agitation par rapport à la taille de goutte maximale qui peut être atteinte en fonction de l'énergie locale transmise à l'émulsion.

L'énergie fournie au système pour une durée spécifique t , est ainsi déterminée par la vitesse d'agitation dans le cas des méthodes d'émulsification par rotor-stator [234], [235], par la pression imposée sur les liquides dans le cas des procédé d'homogénéisation à haute pression (HHP) [212], [236], et par l'intensité de vibration de la sonde dans le cas de l'agitation par ultra-sons [237], [238].

Une augmentation de l'énergie provoque des effets de turbulence, de cavitation, de choc et de cisaillement qui sont à l'origine de l'émulsification [238].

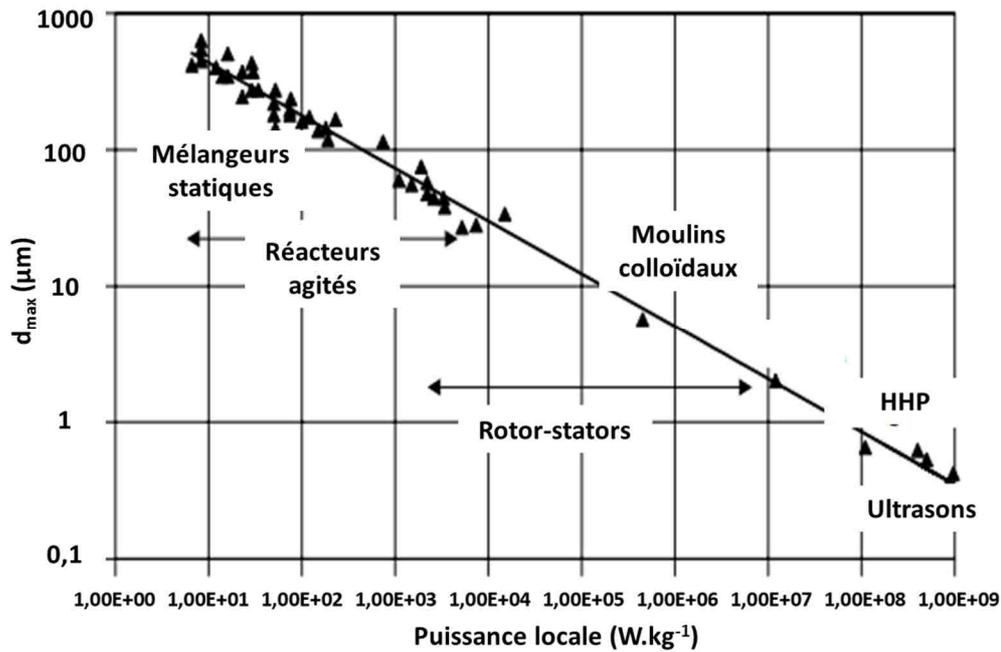


Figure 21 : Taille maximale de goutte d_{max} en fonction de la puissance locale par kg pour une émulsion O/W. La puissance locale est la puissance appliquée au système par la masse de fluide dans la zone de forte intensité de dispersion du mélangeur. Graphique adaptée par Atiemo-Obeng V. et Calabrese R. [233] de la publication de Davies [216].

La stabilité des émulsions se voit fortement liée à la durée d'agitation [239] et donc à l'énergie totale à laquelle le mélange est soumis [240], [241]. Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules, l'augmentation de la durée d'émulsification permet d'augmenter le taux de recouvrement des interfaces par les particules.

De même, la durée d'agitation est liée à l'augmentation en température du système ou à des seuils d'efficacité, à partir desquels l'énergie fournie au système est de l'énergie en excès qui participe à la déformation et à la déstabilisation des interfaces [242]. Maa et Hsu [239] ont détaillé l'influence de la durée d'agitation par rapport à la température du système. Un système à émulsifier très visqueux nécessite une intensité plus élevée et une durée d'agitation plus longue.

II.3.2.3 Densité énergétique

La mise au point du procédé d'émulsification est dépendant de plusieurs opérations unitaires et variables. La densité énergétique, notée E_v , est un outil de quantification qui permet de déterminer l'énergie fournie à un système par rapport à sa masse [243].

Ainsi, la densité énergétique E_v (Équation 13) de tout appareil peut être déterminée en mesurant la puissance P fournie par le système et la durée t , donc l'énergie E et le temps de résidence de l'émulsion dans le système d'agitation pour un débit Q . Dans un système fermé, ceci se traduit par la puissance d'agitation P (en watt) multipliée par la durée d'émulsification t (en secondes) et divisée par le volume V (en m^3 ou mL) de mélange à émulsifier.

$$E_v = \frac{E}{V} = \frac{P}{Q} = \frac{P*t}{V} \quad \text{Équation 13}$$

La densité énergétique permet de faire la liaison entre plusieurs paramètres lors de l'émulsification [245], [246]. De cette manière, des technologies qui fonctionnent avec des principes différents peuvent être comparées, suivant leur apport énergétique, en regard du paramètre suivi caractéristique de l'émulsion (volume émulsifié, stabilité dans le temps, taille de goutte, etc.) [185], [221], [247].

Cette expression de l'énergie par volume d'émulsion est également utile pour mener les études de changement d'échelle [224].

II.4 Conclusion

Les émulsions permettent de répondre à beaucoup de questions d'assemblages posées dans de nombreux domaines. Ainsi, l'amélioration des propriétés et de la stabilité des émulsions est un sujet qui attire l'attention de la recherche et du secteur industriel. Les limites d'une émulsion formulée en utilisant des surfactifs moléculaires sont bien documentées, avec les paramètres de procédé et de formulation étudiés pour obtenir des conditions optimales de formulation [248], [249].

Cependant, depuis le début des années 2000, les études sur l'utilisation de particules comme agents stabilisants des émulsions sont en hausse. Les émulsions formées avec des particules solides, appelées émulsions de Pickering, sont stabilisées par une barrière de particules qui

évite le contact entre interfaces voisines, et diminue ainsi les effets de transfert de matière, diminuant ainsi les phénomènes qui sont à l'origine de la déstabilisation des émulsions.

Les particules utilisées pour stabiliser les émulsions de Pickering peuvent être de différents types. On retrouve des particules inorganiques de silice, des particules métalliques, des particules organiques de synthèse (latex...), des particules biosourcées... Leurs dimensions sont variables en fonction de leurs origines et des applications visées. Leurs propriétés de surfaces peuvent être modulées de façon intrinsèque ou par fonctionnalisation.

Les méthodes de caractérisation des nanomatériaux, pour la détermination des tailles, des morphologies, des états de surface, des interactions, sont bien connues. Il en est de même pour les méthodes de caractérisation des émulsions de Pickering dont les mécanismes de stabilisation et de déstabilisation ont été étudiés. Des paramètres qui les contrôlent ont également été mis en évidence.

Nous avons identifié dans ce chapitre l'importance des procédés d'émulsification et décrit les moyens pour les étudier dans le domaine particulier des émulsions de Pickering.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des particules de bois

L'objectif de ce chapitre est de mettre au point un itinéraire de génération de particules de Pickering à partir de bois. Il s'agira d'abord de connaître les caractéristiques des matières premières utilisées. La deuxième partie consistera à étudier les méthodes de génération des particules de bois qui seront ensuite caractérisées.

III.1 Origines et composition des matières premières

III.1.1 Composition des essences de bois natives

Trois essences différentes de bois et un échantillon de paille de blé ont été étudiés. Les échantillons de bois sont des sciures provenant du cœur de bois de châtaignier, d'épicéa et de hêtre. La paille de blé, source céréalière, a été étudiée à titre de comparaison. Ces échantillons de bois sont qualifiés de « natif » tout au long de ce manuscrit.

Comme le montre le Tableau 4, la composition de ces échantillons varie en fonction de l'essence de bois. La cellulose, responsable de la rigidité du bois présente des teneurs très proches quelles que soient les essences de bois. Les hémicelluloses sont responsables de la souplesse et de flexibilité du bois. La teneur en hémicellulose varie de 19,5% pour le châtaignier à 30,6% pour le hêtre. La lignine qui apporte résistance mécanique, rigidité et hydrophobie, est présente en quantités variables, de 23,0 % chez le châtaignier à 28,2 % chez le hêtre. Les composés extractibles sont présents en quantités comprises entre 2,6 % pour le hêtre jusqu'à 13,9 % pour le châtaignier. Les cendres sont présentes en faibles quantités chez les plantes ligneuses et constituent la partie minérale. Elle est notable dans la paille de blé.

% (massique)	Epicéa	Hêtre	Châtaignier	Paille de blé
Cellulose	42,1	40,0	39,0	36,8
Hémicellulose	25,0	30,6	19,5	24,7
Lignine	28,2	25,1	23,0	17,8
Extractibles	4,1	2,6	13,9	13,3
Cendres	0,6	1,7	3,8	7,4

Tableau 4 : Composition des essences de bois et de paille de blé.

La composition en sucres est présentée dans le Tableau 5. Les glucanes sont des constituants de la cellulose et de l'hémicellulose. Les xylanes, mannanes, arabinanes et les galactanes sont les constituants de l'hémicellulose. Ces molécules permettent d'identifier quel type de d'hémicellulose constitue la biomasse étudiée. Cela permet ainsi de classer les bois, en bois durs et bois tendres par rapport au type d'hémicellulose présente dans la structure [249]. L'épicéa est un bois tendre, le châtaignier est un bois mi-dur et le hêtre est un bois dur.

Ces variations de la composition de la biomasse sont des paramètres importants qui seront pris en compte lors de l'étape de déstructuration mécanique, qui pourra être impactée par le type de bois.

% massique Carbohydrates	Epicéa	Hêtre	Châtaignier	Paille de blé
Glucanes	62,8	56,8	67,1	ND
Xylanes	12,7	41,0	26,7	ND
Mannanes	20,4	0,0	2,0	ND
Arabinanes	1,9	1,1	1,7	ND
Galactanes	2,2	1,1	2,5	ND

Tableau 5 : Composition en sucres des biomasses étudiées, ND : non déterminé.

La teneur en éléments inorganiques des cendres de bois de châtaignier est détaillée dans le Tableau 6. Les minéraux essentiels sont présents : le potassium (K), le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le phosphore (P), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le bore (B), le molybdène (Mo), le nickel, et le (Ni). Le calcium est l'élément majeur, suivi du magnésium comme décrit dans la littérature.

Eléments	mg.kg ⁻¹ de cendre	Eléments	mg.kg ⁻¹ de cendre
Ca	249000	Zn	743
Mg	94000	Cu	567
K	91000	Ni	181
P	16000	Se	<100
Mn	11000	Pb	62
Na	5900	Cr	49
Al	2800	Ti	<50
Ba	1952	Cd	<25
Fe	1900	Sn	<20
Si	1154		

Tableau 6 : Teneur en éléments inorganiques des cendres de bois de châtaignier.

III.1.2 Traitement hydrothermal du bois

Un traitement hydrothermal a été réalisé sur des échantillons de sciure des trois essences de bois utilisées, l'épicéa, le hêtre et le châtaignier. Cela consiste à exposer le bois à des hautes températures (180 °C) dans l'eau et sous pression (en autoclave). Les échantillons de bois préparés par cette voie seront notés « HT ».

La montée en température provoque des réactions auto-catalytiques de la paroi cellulaire. La cellulose, l'hémicellulose et la lignine qui la composent sont alors modifiées chimiquement. Un changement dans la coloration (Figure 22) se produit après le traitement hydrothermal. Une diminution des teneurs en composés extractibles et en sucres hydrolysés. Suite à ce traitement thermique, les résultats décrivent une diminution de l'hydrophilie du bois et une augmentation de la densité et de la durabilité de la structure lignocellulosique [251], [252].

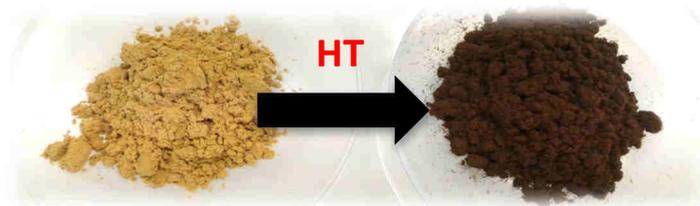


Figure 22 : Sciures de châtaignier avant (gauche) et après (droite) traitement hydrothermal.

III.1.3 Séparation de la fraction extractible du bois

Les fractions extractibles à l'eau du bois de châtaignier ont été récupérées. Les échantillons de bois de châtaignier dépourvus de leurs composés extractibles sont notés CSE (Châtaignier Sans Extractibles). Les échantillons de composés extractibles sont notés CE et sont stockés sous forme de poudre lyophilisée.

La méthode ASE (Accelerated Solvent Extraction) a été utilisée pour l'extraction (Figure 23). C'est une technique d'extraction par solvant qui fonctionne à des températures et à des pressions modulables afin d'accroître l'efficacité de l'extraction. Pour limiter la dégradation des composés thermosensibles, la température est fixée à 60 °C. Le solvant est l'eau.

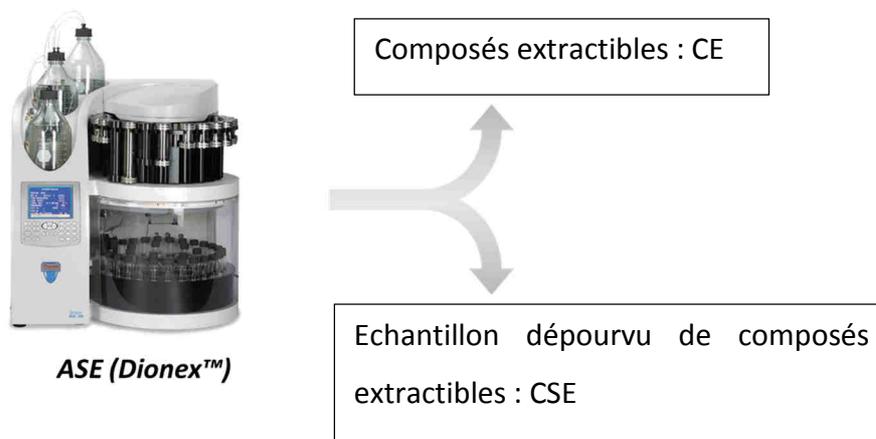


Figure 23 : Schéma de l'extraction par ASE des composés extractibles à l'eau du bois.

III.2 Génération des particules de bois

Dans ce paragraphe, le protocole de préparation des particules de bois sera d'abord décrit puis expliqué dans un second temps.

III.2.1 Partie expérimentale

III.2.1.1 Procédé d'obtention des particules

Un enchaînement des opérations de broyage à sec et de broyage humide est réalisé à partir de sciures de bois d'épicéa, de châtaignier de hêtre et de paille de blé. Les échantillons de bois natifs et obtenus par traitement hydrothermal ont été étudiés. Les protocoles sont décrits pour 50 g de sciures.

- **Broyage à sec**

Les échantillons de départ sont sous forme de broyat grossier tamisé à 0,5-1 mm. Cinquante grammes de cet échantillon sont ensuite broyés à l'aide d'un broyeur mécanique à couteaux MF-10.1 (IKA, Allemagne) à 5000 rpm pendant 10 minutes. Trois passages successifs avec des mailles de sortie de 1, 0,5 et 0,25 mm ont été effectués. La poudre broyée est ensuite tamisée sur une colonne de tamisage, avec des mailles de 250, 125 et 40 μm superposées, pendant 1 heure.

- **Broyage humide**

La fraction dont la granulométrie est inférieure à 40 μm est utilisée pour la préparation des dispersions de particules. Pour la préparation d'une dispersion à une concentration en particules de 10 g.L⁻¹ par exemple, 1 g de la poudre est pesée et introduite dans une fiole jaugée de 100 mL, dont le volume est complété avec de l'eau MiliQ. Cette dispersion est ensuite dispersée dans un bain Ultra-Son. La dispersion est ensuite broyée par voie humide avec l'Ultra-Turrax IKA T25 à 15000 rpm, pendant 10 minutes.

- **Sélection des particules**

La dispersion obtenue est centrifugée dans une centrifugeuse Sigma 6-16 munie d'un rotor à angle fixe (30°) n°12172 dans des tubes Nalgene de 30 mL à fond rond, à 7000 g, pendant 8 minutes, à 20 °C. Le surnageant est récupéré puis filtré en 3 étapes successives. Dans la première, on utilise un filtre de nitrate de cellulose à 5 μm , dans la seconde, un filtre d'acétate de cellulose à 1,2 μm et dans la troisième, un filtre d'acétate de cellulose à 0,45 μm .

Le rendement final du procédé est déterminé par pesée de matière sèche (norme ISO 6731). Ainsi, 1 mL de la dispersion centrifugée et filtrée, est séché à l'étuve à 60 °C, pendant une nuit, puis pesée dans une balance à précision.

III.2.1.2 Caractérisation de la taille et de la morphologie des particules

- **Diffusion dynamique de la lumière (DLS)**

L'analyse de distribution de taille des particules de bois est réalisée avec un granulomètre Malvern Zetasizer Nano ZS piloté par le logiciel Zetasizer 7.11 (Malvern Instruments Ltd.). Ce granulomètre utilise une source d'irradiation laser de 4.0 mW He-Ne de 4,0 mW avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. La dispersion de particules a été analysée dans des cuvettes jetables de PMMA de 1 mL. Trois séries de 10 analyses granulométriques sont programmées pour observer des possibles effets d'agrégation et de sédimentation. Les mesures sont réalisées à 25 °C. Un indice de réfraction de 1,56 a été utilisé pour le bois [252]. Les paramètres utilisés pour l'analyse de la taille des particules de bois sont détaillés dans l'Annexe 9.

Des pesées de matière sèche (norme ISO 6731) sont effectuées pour déterminer la concentration en particules présentes dans la dispersion et établir une relation entre cette concentration et le « Derived Count Rate » (DCR) qui est le flux de photons que le corrélateur recevrait si aucune atténuation du signal n'avait lieu.

- **Analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

L'analyse MEB a été effectuée avec un microscope électronique LEO 435 à pression variable. Ce MEB possède un support à 5 axes dans une chambre de dimensions 300x265x190 mm avec une résolution maximale de 4 nm à 30 kV.

Les particules sont dispersées dans de l'eau puis déposées sur une grille métallique recouverte avec un film adhésif de carbone. La dispersion est ensuite séchée à 60 °C pendant une nuit. L'échantillon est ensuite métallisé en déposant une couche fine d'or par pulvérisation cathodique, afin d'augmenter la densité électronique de la surface de l'échantillon et augmenter la résolution des images.

III.2.2 Déconstruction du bois

La durée de l'étape de broyage à sec n'excède pas 15 minutes pour limiter l'échauffement des échantillons (<80°C).

Les poudres de bois résultantes du broyage à sec de dimensions inférieures à 0,25 mm sont ensuite tamisées avec une colonne de tamisage munie de tamis de 250 µm, 125 µm et 40 µm. Les rendements pour ce procédé de déconstruction mécanique, pour le bois de châtaignier natif (CN) et le bois de châtaignier dépourvu de composés extractibles (CSE), sont notés dans le Tableau 7. Ce Tableau permet d'observer l'influence de la teneur en extractibles sur la distribution granulométrique des particules. Pour la fraction des particules de taille inférieures à 40 µm, on observe une diminution de la teneur en particules de 17,3 % à 6,1% entre le bois CN et le bois CSE. On peut supposer que les composés extractibles contribuent à la diminution de la rigidité de la structure en permettant ainsi une déconstruction plus efficace du bois.

Maille (µm)	Châtaignier Natif (CN)		Châtaignier Extrait (CSE)	
	Particules (g)	%massique	Particules (g)	%massique
250 <	29,5	58,9	36,9	73,8
250 < < 125	5,4	10,7	6,6	13,1
125 < < 40	6,5	13,1	3,5	7,0
< 40	8,7	17,3	3,0	6,1
Total	50,0	100,0	50,0	100,0

Tableau 7 : Distribution granulométrique des échantillons de châtaignier broyés par broyeur à couteaux. CN : châtaignier natif, CSE : châtaignier dans les composés extractibles ont été éliminés par ASE.

La poursuite de la déconstruction se déroule en milieu humide : Les poudres de taille < 40 µm sont introduites dans de l'eau ultra pure à une concentration donnée, et dispersées à l'aide d'un bain à ultra-sons pendant 10 minutes. Ensuite, les particules en suspension sont broyées dans l'eau avec un rotor-stator Ultra-Turrax T25 digital muni d'un module S25 N-10G, à 15000 rpm pendant 10 minutes.

Après l'étape de broyage humide, des étapes de sélection des particules par rapport à des critères discriminants sont effectués.

L'étape de centrifugation permet d'éliminer les particules les plus grosses, de dimension supérieure au micromètre. Ce principe de sélection des particules peut être expliqué par le nombre de Peclet (Pe, Équation 14) [253].

$$Pe = \frac{\text{Forces gravitationnelles}}{\text{Mouvement Brownien}} = \frac{m \cdot g \cdot r}{k_b \cdot T} \quad \text{Équation 14}$$

Avec m la masse de la particule en kg, g la pesanteur en m.s^{-2} , r le rayon de la particule en m, k_b la constante de Boltzmann en J.K^{-1} et la température en K.

Comme l'Équation 14 le décrit, ce nombre est un rapport entre les forces auxquelles une particule en suspension est soumise. Pour qu'une particule reste en suspension au repos, la force de gravité à laquelle elle est soumise, doit être inférieure à celle subie par fluctuation thermique. La taille des particules qui restent en suspension peut ainsi être choisie en fonction de leur masse, en augmentant le champ de centrifugation appliqué aux particules, ainsi déplaçant l'équilibre de ce rapport de forces externes. On passe d'une suspension colloïdale trouble contenant des particules de dimension $<40 \mu\text{m}$ à une dispersion translucide de particules de dimensions nanométriques.

Pour affiner la sélection des particules, une étape finale de filtration peut être appliquée. Deux protocoles de filtration ont été suivis. Soit les particules sont filtrées en une fois, avec des filtres Whatman en acétate de cellulose de taille de pore de $0,45 \mu\text{m}$, soit trois filtrations successives sont réalisées: la première avec un filtre Whatman en nitrate de cellulose de taille de pore de $5 \mu\text{m}$, les seconde et troisième avec des filtres Whatman en acétate de cellulose avec des tailles de pores de $1,2 \mu\text{m}$ puis $0,45 \mu\text{m}$. Ce deuxième protocole a été préféré pour des questions de manipulation. Il limite l'accumulation des particules et le bouchage du filtre à $0,45 \mu\text{m}$.

L'influence de ces étapes sur la sélection en taille des particules et l'aspect visuel des suspensions obtenues peut être observée sur la Figure 24.

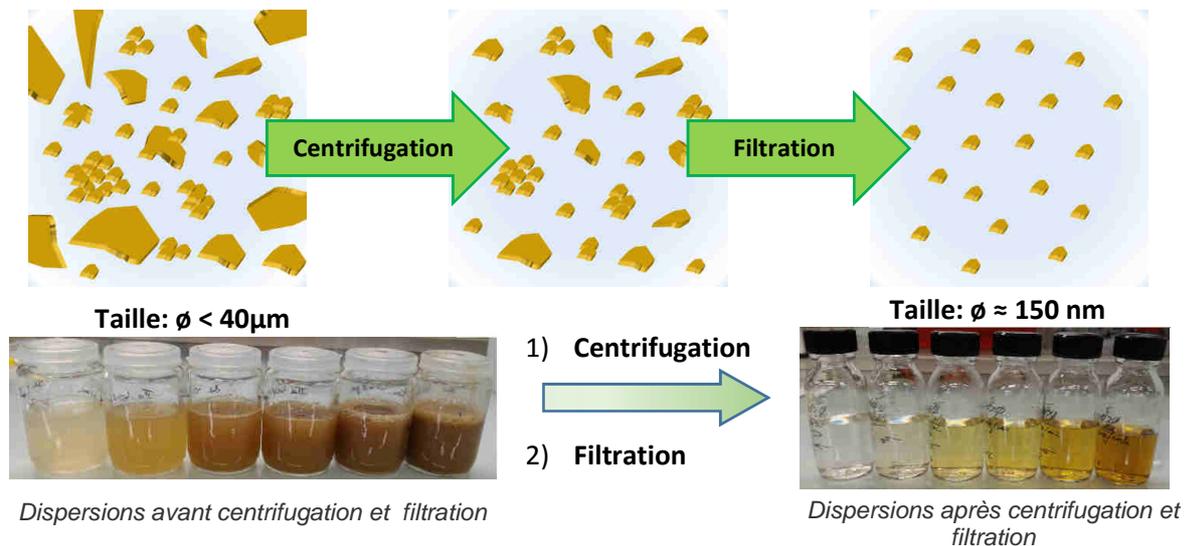


Figure 24 : Influence des étapes de sélection en taille des particules sur l'aspect des dispersions.

La Figure 25 illustre la distribution en taille d'une dispersion de particules de châtaignier natif (CN) après centrifugation et après filtration. On peut observer qu'on passe d'une distribution bimodale à une distribution monomodale avec un pic plus étroit. Une diminution prononcée de l'indice de polydispersité (Pdl) caractérise l'homogénéisation de la taille des particules après filtration.

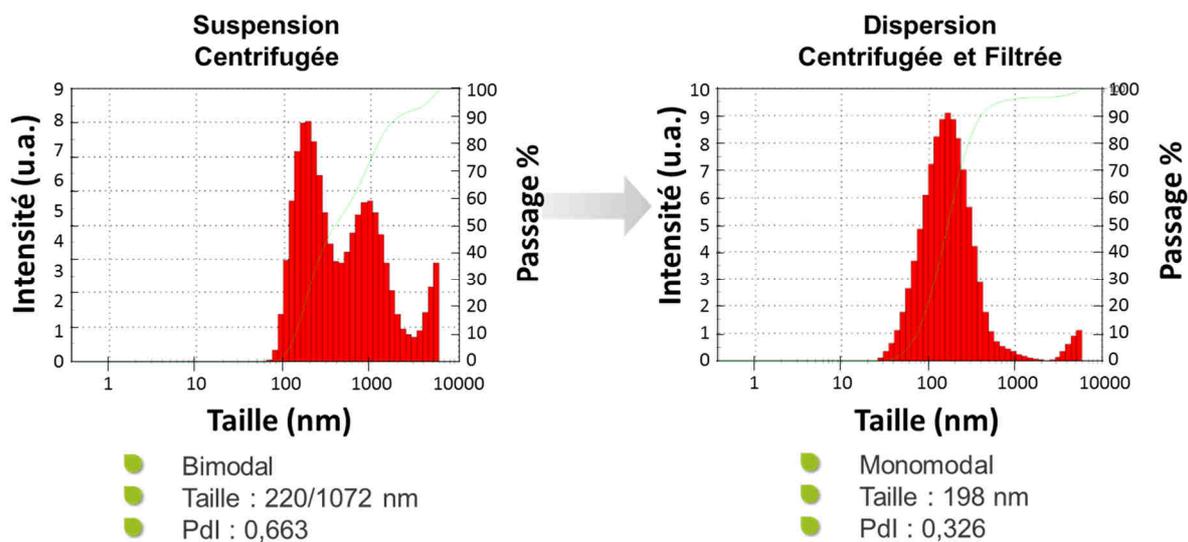


Figure 25 : Distribution granulométrique par DLS des particules de châtaignier (CN) avant et après filtration.

Un schéma de déconstruction des particules par voie mécanique a alors été établi et représenté sur la Figure 26. Ce schéma synthétise les étapes clés du procédé de déconstruction de la biomasse.

Les particules issues du procédé de broyage qui ne subissent pas les étapes de sélection seront notées –NCF, et les particules broyées, centrifugées et filtrées seront suivies de la notation –CF.

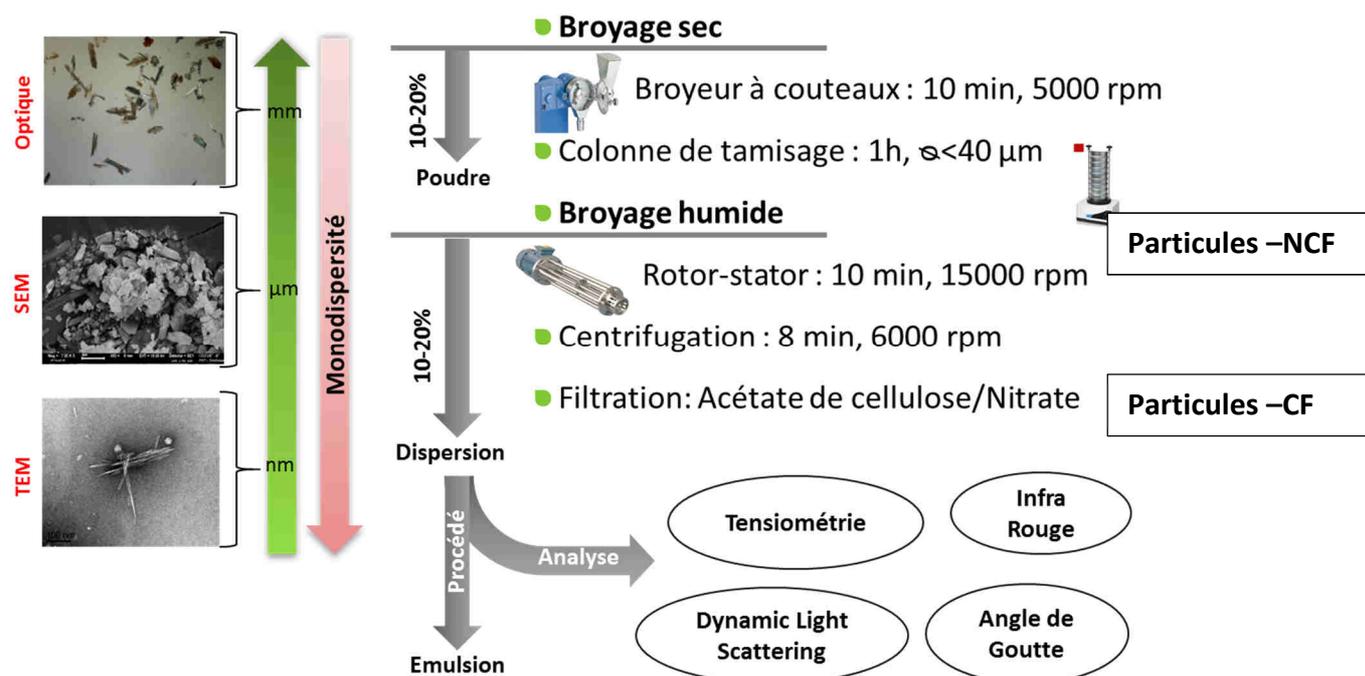


Figure 26 : Schéma récapitulatif du protocole d'obtention des particules de taille nanométrique.

III.2.3 Étude de la granulométrie et de la morphologie

Des relations entre la composition des essences de bois et l'efficacité d'obtention des nanoparticules par déconstruction mécanique ont été étudiées. Ainsi les dispersions de particules centrifugées et filtrées (-CF) ont été analysées par DLS, pour suivre la variation de la taille par rapport à la composition du bois. Les résultats obtenus à partir des données DLS (Annexe 1) sont présentées dans le Tableau 8.

	Epicéa natif	Epicéa HT	Hêtre natif	Hêtre HT	Châtaignier natif	Châtaignier HT	Paille de Blé
Diamètre (nm)	149	137	160	120	198	140	157
Pdl	0,230	0,218	0,268	0,205	0,326	0,220	0,260
Derived Count Rate (kcps)	1484	961	1246	1052	13329	1016	10059
Concentration [\bullet] (g.L⁻¹)	0,170	0,249	0,110	0,273	0,906	0,129	0,866

Tableau 8 : Données de DLS et teneurs en particules de bois natif et HT après les étapes de centrifugation et filtration (-CF)

Les distributions de taille de particules obtenues après centrifugation et filtration (-CF), pour toutes les essences de bois natif et HT ainsi que pour le blé, sont monodisperses. Elles présentent un seul pic qui intègre plus de 95 % des photons totaux captés par l'analyseur du granulomètre. Le diamètre minimal le plus petit est celui du hêtre HT avec un diamètre de 120 nm. Les particules de châtaignier natif donnent les particules les plus volumineuses avec un diamètre de 198 nm. Les indices de polydispersité sont tous du même ordre, entre 0,205 et 0,268 pour toutes les essences à l'exception de l'essence de châtaignier natif, qui présente un indice de polydispersité de 0,326.

Dans le Tableau 8, on voit qu'une diminution de la taille des particules est observée pour les échantillons HT par rapport au bois natif. Cette diminution de taille est de 8 % pour l'épicéa, 25 % pour le hêtre et 30 % pour le châtaignier. Des études expliquent cette diminution de taille par l'affaiblissement de la structure lignocellulosique suite à une exposition à des hautes pressions et hautes températures lors du traitement hydrothermal en autoclave [254].

On peut de même observer sur les diagrammes de Kiviat (Figure 27) que la taille des particules déterminée par DLS, est liée à l'indice de polydispersité.

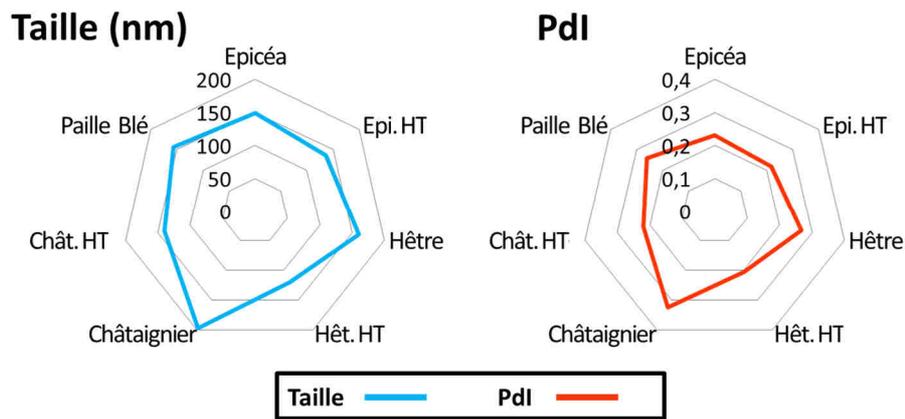


Figure 27 : Diagramme de Kiviat pour les tailles des particules -CF en nm déterminées par DLS et pour les indices de polydispersité, des essences de bois (natif/HT) et la paille de blé.

Ainsi, le procédé de déconstruction et de sélection de particules de bois nous permet d'obtenir des particules de bois submicroniques dont la distribution en taille est dans les limites de ce qui est considéré comme monodisperse ($0,3 > Pdl$). Les Pdl élevés témoignent de facteurs de forme élevés, par comparaison avec ceux de particules synthétiques, comme les particules de silice présentant des Pdl inférieurs à 0,05.

Sur la Figure 28 on peut observer des images MEB et TEM des particules de bois de châtaignier natif après les étapes de filtration et de centrifugation (-CF). Les particules en forme de tige ressemblent fortement à des fibrilles de cellulose, et les particules sphériques peuvent être des particules formées par les composés extractibles, lors de leur dispersion dans l'eau suite à la déconstruction mécanique. L'état agrégé des particules contribue certainement à l'augmentation en DLS du Pdl et du diamètre des particules.

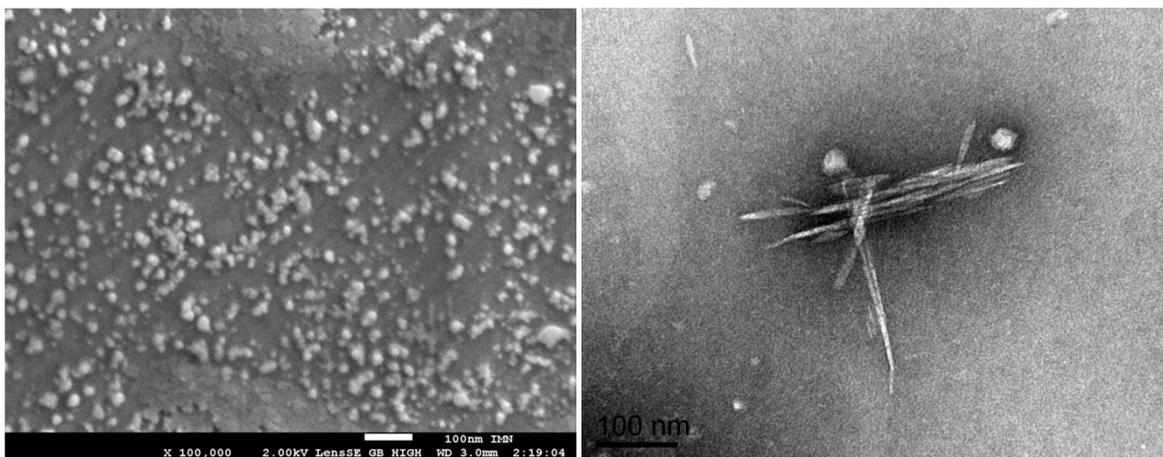


Figure 28 : Images MEB (gauche) et TEM (droite) des particules de bois de châtaignier (Image d'I. Capron et C. Jimenez-Saelices, BIA de Nantes)

Finalement, on peut observer sur le Tableau 8 et sur la Figure 29, une forte variation du Derived Count Rate (DCR) en fonction des essences de bois. Cette valeur correspond à la quantité de photons reçus par le corrélateur lors des mesures par DLS, et elle est proportionnelle à la quantité de particules en suspension. Des valeurs de DCR des dispersions de châtaignier et de paille de blé sont supérieures aux autres essences d'un facteur 10, avec 13329 kcps et 10059 kcps respectivement et inférieur à 1500 kcps pour le reste des essences (natives ou HT).

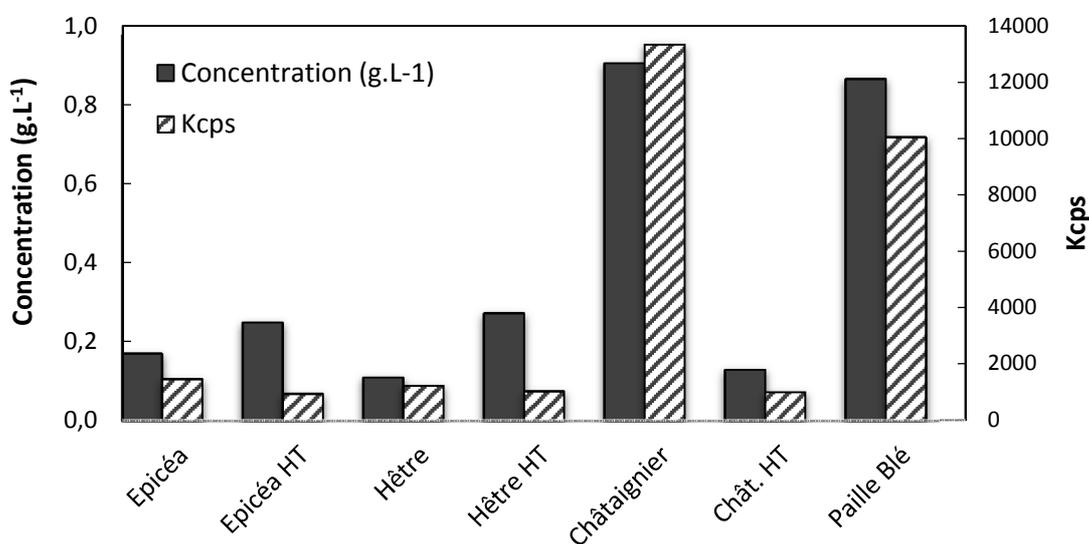


Figure 29 : Comparaison de la concentration des particules [g.L⁻¹] en matière sèche et du signal obtenu par DLS pour les différentes biomasses étudiées.

Cette variation en quantité de photons reçus par le corrélateur, suit la même tendance que la concentration en matière sèche des dispersions. Ceci confirme ainsi que l'augmentation de la

teneur en matière sèche n'est pas due à la présence de composés hydrosolubles, mais plutôt provoquée par des composés non-solubles de structure solide.

A partir de ces informations, on peut supposer qu'il existe un lien entre les structures lignocellulosiques et la taille des particules. Les bois HT, probablement plus rigides et cassants donnent des particules plus fines que les particules natives

III.3 Caractérisation des propriétés et du comportement du bois

Ce paragraphe est divisé en deux parties : i) détermination des propriétés de surface du bois dans l'objectif de caractériser la mouillabilité des particules ; ii) étude du comportement des particules à l'interface eau/air.

III.3.1 Partie expérimentale

III.3.1.1 Analyses IR en réflectance totale atténuée (ATR)

Les analyses infrarouges par réflectance totale atténuée ont été effectuées avec un spectromètre infrarouge Perkin Elmer équipé d'un module ATR à cristal de diamant et d'un détecteur DTGS. Les particules de bois ont été compressées avec une presse hydraulique à 4000 Pa pendant 1 minute sous forme de pastilles, de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, pour être analysées. La résolution des spectres est de 4 cm⁻¹ et 16 scans sont réalisés pour chaque mesure. Cette analyse apporte des informations sur les fonctionnalités chimiques des particules de bois en globalité.

III.3.1.2 Analyse de mouillabilité par mesures d'angle de contact

Les analyses d'angles de goutte ont été réalisées par dépôt de gouttes sur des surfaces de particules de bois. Ces surfaces de particules de bois sont préparées par compression de particules à l'aide d'une presse hydraulique à 4000 Pa pendant 1 min. Des tests ont été réalisés avec des particules de différentes tailles, tamisées à 250, 125 et 40 µm, pour vérifier que la dimension des particules n'avait pas d'influence sur les résultats des mesures.

Les mesures ont été effectuées avec un goniomètre DIGIDROP MCAT (GBX) équipé d'une caméra CMOS de 1280x1024 pixels et utilisant le logiciel DIGIDROP pour les mesures d'angle de contact de goutte déposée.

Les liquides de référence utilisés pour établir la gamme de polarité sont le diiodométhane (Sigma), l'éthylène glycol (Sigma) et l'eau ultra pure (MiliQ). Le volume des gouttes déposées sur les pastilles a été maintenu constant pour chaque mesure (2,5 à 2,9 μL). Les angles de contact ont été mesurés 40 ms après le contact goutte/surface en utilisant une vitesse de capture d'image de 50 images/s. Trois pastilles de chaque échantillon ont été utilisées pour la mesure avec chaque liquide. Trois gouttes par pastille (sauf si gonflement) ont été déposées pour diminuer les incertitudes liées à la mesure par rapport au temps de mesure, l'hétérogénéité de la surface et la variation du volume de la goutte [151].

III.3.1.1 Mesures par tensiométrie à profil de goutte

Les mesures de tension de surface liquide/air sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre Tracker S (Teclis Instruments, France). La tension superficielle d'une goutte (tombante ou montante) est calculée par analyse numérique du profil de la goutte. En utilisant une seringue courbée vers le haut, une bulle d'air est formée à l'intérieur d'une cuvette en pyrex remplie par le liquide étudié. Pour la mesure de tension superficielle, il est nécessaire de déterminer un paramètre fixe permettant une comparaison des résultats. Pour ceci nous nous basons sur la forme de la goutte qui se traduit par un paramètre : Wo (Équation 15) [255].

$$Wo = \frac{\Delta\rho g V_d}{\pi\gamma D_n} \quad \text{Équation 15}$$

Avec V_d le volume de la goutte (m^3), D_n le diamètre interne de la seringue (m), $\Delta\rho$ la différence de densité les deux phases ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), g la gravité ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$) et γ la tension de surface à l'équilibre ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Le Tableau 9 donne les valeurs des paramètres utilisés pour les mesures réalisées à l'interface eau/air.

	$\rho_{\text{goutte}} (\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3})$	$\rho_{\text{continu}} (\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3})$	$V_d (\text{L})$	$\gamma_{\text{eq}} (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	Wo
Eau/air	0,00017	0,998	$5,8 \cdot 10^{-6}$	72,6	1

Tableau 9 : Paramètres utilisés pour le calcul de Wo .

III.3.2 Détermination des propriétés de surface du bois

III.3.2.1 Détermination des fonctions chimiques présentes dans le bois

L'analyse des fonctions chimiques présentes dans les particules de bois a été réalisée par spectroscopie ATR-infrarouge sur des pastilles de bois. L'ensemble des spectres se trouve dans l'Annexe 2.

Les spectres des différentes essences de bois natif et du blé présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques. Il en est de même si on compare les échantillons HT entre eux.

Comme on peut le voir dans le Tableau 10, on retrouve une large bande d'élongation à 3330 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison O-H des alcools et des phénols de la lignine, des bandes à 2925 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} qui correspondent à des vibrations de liaison C-H, ainsi qu'une bande à 1650 cm^{-1} pour des liaisons alcènes. Les trois bandes à $1600\text{-}1500\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ correspondent à des bandes de vibration de liaisons C=C retrouvées dans les cycles aromatiques provenant de la lignine et des polyphénols et une bande intense à 1027 cm^{-1} est caractéristique des éthers C-O-C qui sont présents en abondance dans la lignine. La présence de ces bandes pour les deux types de biomasses avant et après traitement hydrothermal, indique que la dégradation de la lignine et de la cellulose par voie hydrothermale est limitée. D'ailleurs, dans la littérature, il est connu que ces deux biopolymères présentent une bonne résistance à la dégradation thermique à haute température [257], [258] par rapport aux composés extractibles et à l'hémicellulose.

Cependant, en comparant les deux familles d'échantillons, bois natif et bois HT (Figure 30), on peut noter sur les échantillons HT que les bandes à 1730 cm^{-1} et à 1230 cm^{-1} caractéristiques de fonctions esters (-C=O)-OR), ont disparu et que les bandes retrouvées à 1700 cm^{-1} et à 1207 cm^{-1} caractéristiques des fonctions acides carboxyliques libres, sont apparues. Ceci signifie donc que le traitement hydrothermal HT produit une hydrolyse des fonctions esters du bois. Des résultats similaires ont été observés dans d'autres études [251], [252].

Groupements	Liaisons	Bois natif/Blé (cm ⁻¹)	Bois HT (cm ⁻¹)
Alcools et phénols	OH associé	v 3330	v 3330
Alcanes (CH ₂) _n , n≥4	C-H asymétrique	v 2925	v 2925
	C-H symétrique	v 2850	v 2850
Alcène	C=C	v 1650	v 1650
Aromatiques (3 bandes)	C=C	v 1600	v 1600
		1500	1500
		1450	1450
Ether	C-O	v 1027	v 1027
Ester aliphatique	C=O	v 1730	-
	C-O	v 1230	-
Acide carboxylique	C=O	-	v 1700
	C-O	-	v 1207
Alcool primaire	O-H	-	δ 1270
	C-O	-	v 1052
Alcool Secondaire	O-H	-	δ 1314
	C-O	-	v 1106

Tableau 10 : Bandes infrarouges caractéristiques des groupements présents dans les particules de bois natif et de bois HT.

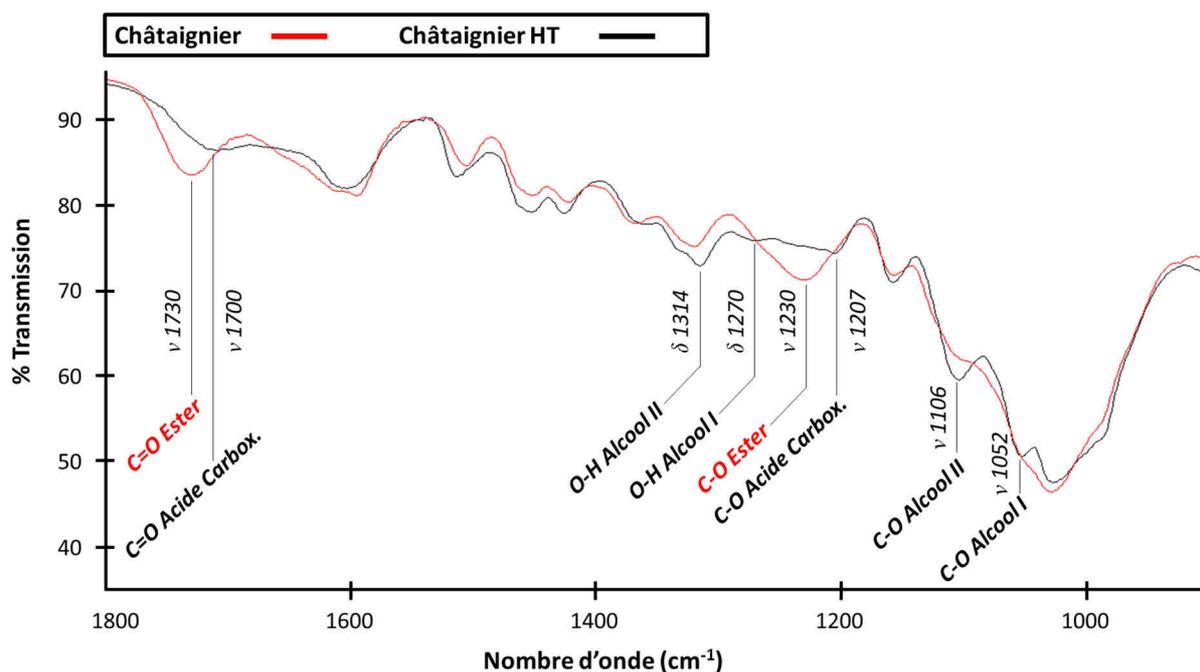


Figure 30 : Spectres infrarouge ATR du châtaignier natif (rouge) et du châtaignier HT (noir), entre 900 et 1800 cm⁻¹.

III.3.2.2 Caractérisation de la polarité de surface des particules de bois

La caractérisation de la polarité de la surface des particules a été réalisée en utilisant la méthode d'Owens Wendt décrite dans le paragraphe II.1.1.5. Le Tableau 11 présente les angles de contact formés par les gouttes d'eau, d'éthylène glycol et de diiodométhane déposées sur les pastilles de bois natif et bois HT. L'eau et le diiodométhane ont été choisis car ils constituent les bornes, haute et basse, de la gamme de polarité.

Dans le Tableau 11, ligne 2, les angles de contact des gouttes d'eau sur les pastilles de bois HT sont inférieurs aux angles de contact mesurés sur les échantillons de bois natif. Cela traduit une augmentation de l'affinité du liquide avec le solide. D'ailleurs, l'énergie libre de surface des échantillons HT est plus élevée. La composante polaire augmente après traitement hydrothermal.

Ces résultats sont donc en désaccord avec des études qui revendiquent l'augmentation de l'hydrophobicité lors du traitement hydrothermal [251].

Les augmentations du caractère hydrophile et de l'énergie libre de surface peuvent être expliquées par l'apparition en surface de fonctions hydrophiles, comme les acides carboxyliques sur les échantillons HT [258].

On peut observer cependant, que les angles de contact mesurés pour le liquide le moins polaire, le diiodométhane, sont inférieurs à ceux de l'eau, ce qui est caractéristique d'une hydrophobicité plus importante des surfaces de bois, natif et HT.

L'hydrophilie des surfaces des échantillons de bois natif et HT est caractérisé par des angles de contact eau/surface de particule compris entre 75,9° et 85,2° et l'hydrophobie est caractérisée par des angles de contact diiodométhane/surface de particules de bois compris entre 24,5° et 39,5°.

En comparant les résultats obtenus sur les surfaces de particules de bois natif et celles de bois HT, il apparaît que les surfaces de particules de bois HT sont à la fois plus hydrophiles et plus hydrophobes que les surfaces de particules de bois natif.

	Epicéa natif	Epicéa HT	Hêtre natif	Hêtre HT	Châtaignier natif	Châtaignier HT	Paille Blé
θ Eau	85,2 ± 1,5	75,9 ± 3,2	84,1 ± 3,7	77,4 ± 2,7	81,6 ± 2,5	76,3 ± 1,4	97,8 ± 1,2
θ EG	33,4 ± 1,9	31,6 ± 1,4	46,3 ± 3,0	38,4 ± 3,0	48,8 ± 2,3	33,1 ± 2,6	76,8 ± 2,0
θ DM	36,7 ± 1,5	33,6 ± 0,5	36,1 ± 2,4	29,3 ± 1,1	39,5 ± 1,3	24,5 ± 1,7	49,1 ± 3,8
γ_s (N.m ⁻¹)	44,87	45,17	41,78	44,60	39,43	46,86	31,58
γ_s^p (N.m ⁻¹)	1,93	11,68	2,32	4,15	3,59	4,16	0,34
γ_s^d (N.m ⁻¹)	42,94	33,49	39,46	40,45	35,84	42,70	31,24

Tableau 11 : Valeurs des angles de contact θ de l'eau, de l'éthylène glycol (EG) et du diiodométhane (DM) sur des pastilles de biomasse à 20 °C ; valeurs calculées des énergies libres de surface, des composantes polaires et dispersives.

La Figure 31 illustre la mesure des angles de contact par goutte déposée sur les pastilles de châtaignier natif et HT.

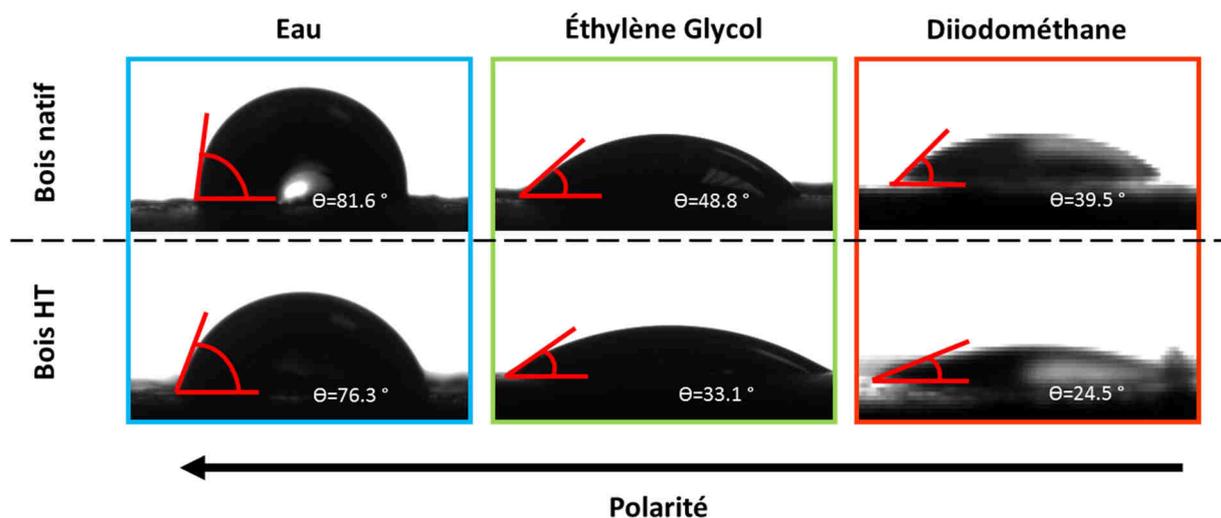


Figure 31 : Angles de contact mesurés lors du dépôt d'eau, d'éthylène glycol et de diiodométhane sur des pastilles de bois de châtaignier natif et HT.

Ce profil à double profil de mouillabilité des surfaces de bois a été exploré en utilisant les calculs de la tension interfaciale liquide-solide, du travail d'adhésion des liquides sur les pastilles de bois et des coefficients d'étalement, comme présentés dans le paragraphe II.1.1.5.

Dans un premier temps, l'énergie nécessaire pour former une interface liquide-solide avec l'eau, est largement supérieure à celle demandée pour l'éthylène glycol et le diiodométhane. Ensuite, on peut observer une faible augmentation du travail d'adhésion de l'eau sur les

surfaces HT passant de 77,8/79,2/82,4 mJ.m^{-2} pour l'épicéa/hêtre/châtaignier à 89,3/87,4/88,8 mJ.m^{-2} pour leurs contreparties HT.

Cependant, le travail d'adhésion de l'éthylène glycol et du diiodométhane augmente aussi après traitement hydrothermal de 88,6/81,6/80,1 mJ.m^{-2} à 89,4/86,2/88,8 mJ.m^{-2} pour l'éthylène glycol et de 91,5/91,9/90,0 mJ.m^{-2} à 93,1/95,1/97,0 mJ.m^{-2} pour le diiodométhane. Les coefficients d'étalement indiquent une affinité plus importante des liquides les moins polaires avec les surfaces de bois : $-83,5 < S < -56,3$ pour l'eau, $-37,3 < S < -7,2$ pour l'éthylène glycol et $-17,5 < S < -4,6$ pour le diiodométhane. On retrouve ce même classement pour les échantillons traités par voie hydrothermale.

L'explication suivante peut être avancée : le bois, de par sa composition chimique, possède des zones hydrophiles (celluloses, hémicellulose) qui interagissent avec des liquides polaires, et de zones hydrophobes (lignines) qui interagissent avec des liquides apolaires.

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées à l'interface solide/air. Or, dans les émulsions de Pickering, les particules sont immergées, partiellement dans l'eau et partiellement dans l'huile. Dans la littérature, des travaux traitent des propriétés de surfaces immergées.

Shi *et al.* [259] ont comparé les interactions entre une bulle d'air placée sur la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) et des surfaces solides de mica hydrophile et hydrophobe, sous l'eau. Ces expériences ont montré qu'aucune interaction ne se produisait entre la bulle d'air et la surface hydrophile, mais que l'attraction entre la bulle d'air et la surface hydrophobe, était proportionnelle à cette hydrophobicité. Cette conclusion est importante pour notre étude car elle attribue à l'air un profil hydrophobe.

Pour démontrer la variation des interactions entre solide et milieu d'immersion, le travail d'adhésion des liquides sur les surfaces de bois est calculé dans un milieu liquide polaire et comparé au travail d'adhésion calculé dans l'air (apolaire). L'Équation 16 décrite dans le paragraphe II.1.1.5, est l'équation permettant de calculer le travail d'adhésion d'une goutte de liquide sur un solide, avec l'air comme milieu d'immersion.

$$W_{adhésion} = W_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} * (1 + \cos\theta) \quad \text{Équation 16}$$

Clint *et al.* [260] utilisent l'Équation 17 intégrée dans cette équation pour calculer le travail d'adhésion d'un liquide sur un solide qui est immergé dans l'eau. Dans ce cas, il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - 2\sqrt{\gamma_{\alpha}^d * \gamma_{\beta}^d} - 2\sqrt{\gamma_{\alpha}^p * \gamma_{\beta}^p} \quad \text{Équation 17}$$

Dans le cas des pastilles de bois, la mesure sous l'eau est impossible à réaliser car les pastilles de particules de bois se désagrègent dans l'eau.

Le Tableau 11 présente le travail d'adhésion des liquides sur les pastilles de bois et de paille de blé, dans l'air. Le Tableau 11 donne également les valeurs obtenues de manière expérimentale, ainsi que les valeurs calculées en utilisant les travaux de Clint [260] du travail d'adhésion de ces liquides sur les surfaces de bois et de paille immergées dans l'eau.

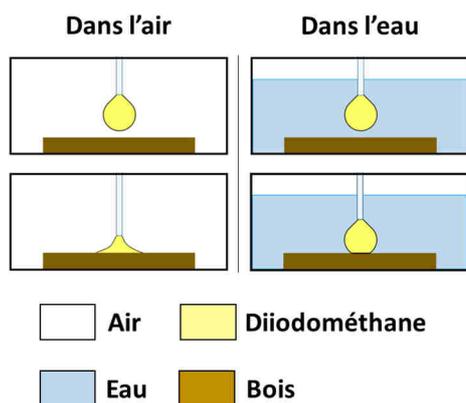
- Dans l'air, les valeurs de travail d'adhésion de l'éthylène glycol et du diiodométhane sont supérieures à celles de l'eau. Les échantillons HT présentent une valeur de travail d'adhésion supérieure pour les trois liquides par rapport aux surfaces de particules de bois natifs.

- Dans l'eau, les valeurs du travail d'adhésion de l'eau sont nulles car l'eau est le milieu d'immersion de la surface. Le travail d'adhésion de l'éthylène glycol est plus faible dans l'eau ($\approx 30 \text{ mJ.m}^{-2}$) que dans l'air ($80\text{-}90 \text{ mJ.m}^{-2}$), mais reste positif grâce à sa polarité modérée (composante polaire non-nulle). Le travail d'adhésion du diiodométhane dans l'eau est négatif, entre -4 et $-15,9 \text{ mJ.m}^{-2}$. Aucune énergie n'est nécessaire pour séparer le liquide du solide ; la séparation se produit de manière spontanée et le liquide ne s'étale pas sur la surface de bois. Un schéma décrivant cette observation est proposé dans la Figure 32 a). Le diagramme de Kiviat de la Figure 32 b) illustre que le diiodométhane est le liquide qui adhère le mieux à la surface dans l'air, et que c'est le seul liquide à ne pas adhérer dans l'eau.

		Epicéa natif	Epicéa HT	Hêtre natif	Hêtre HT	Châtaignier natif	Châtaignier HT	Paille Blé
W_a dans Air (mJ.m^{-2})	Water	77,8	89,3	79,2	87,4	82,4	88,8	62,1
	Ethylène Glycol	88,6	89,4	81,6	86,2	80,1	88,8	59,3
	Diiodométhane	91,5	93,1	91,9	95,1	90,0	97,0	84,1
W_a dans Eau (mJ.m^{-2})	Water	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Ethylène Glycol	30,8	29,1	30,7	30,3	30,3	30,3	31,4
	Diiodométhane	-14,3	-4,2	-11,1	-11,7	-7,5	-13,7	-4,0

Tableau 12 : Valeurs de travail d'adhésion W_a de l'eau, de l'éthylène glycol et du diiodométhane sur des pastilles de particules de bois (natif/HT) et de paille de blé dans l'air déterminées expérimentalement, et dans l'eau déterminées par le calcul.

a) Mesure des angles de contact



b) W_a (mJ.m^{-2})

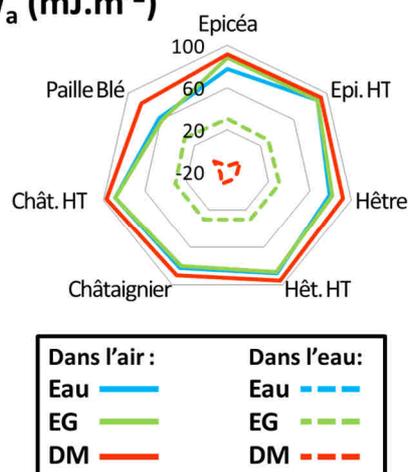


Figure 32 : a) Schéma représentatif du dépôt d'une goutte de diiodométhane sur une pastille de bois dans l'air et dans l'eau (gauche) ; b) diagramme de Kiviatt comparant le travail d'adhésion de l'eau, de l'éthylène glycol et du diiodométhane dans l'air et dans l'eau.

III.3.3 Comportement des particules et des extractibles à l'interface eau/air

Afin de comprendre les mécanismes régissant les interfaces eau/air/particule, une étude de tensiométrie est réalisée.

L'adsorption des particules à l'interface eau/air a été étudiée, en suivant l'évolution de la tension superficielle en fonction de la teneur en particules de châtaignier sans extractibles après centrifugation et filtration (CSE-CF), dispersées dans l'eau. Les mêmes expériences ont été réalisées avec les composés extractibles (CE) dispersés dans l'eau.

L'objectif est de comparer les comportements aux interfaces des particules et de montrer s'il existe une différence de comportement entre les composantes solides (échantillon CSE-CF) et les composantes extractibles à l'eau (échantillon CE) des particules de bois.

III.3.3.1 Comportement des particules CSE-CF

La Figure 33 présente la tension superficielle en fonction du temps pour une bulle d'air formée dans une dispersion de nanoparticules de CSE-CF. La concentration en particules dans l'eau est $[\varphi]=0,005 \text{ g.L}^{-1}$.

Sur cette figure on observe que la courbe de tension superficielle en fonction du temps peut être divisée en 4 parties. La partie 1 est la zone d'induction (T_D) : elle correspond au temps nécessaire pour que les particules provoquent un début de diminution de tension superficielle en voyageant du « bulk » jusqu'à l'interface. La zone 2 correspond à la descente rapide de la tension superficielle. La zone 3 correspond au méso-équilibre. La diminution de la tension superficielle se produit dans la zone de méso équilibre jusqu'à atteindre l'équilibre (zone 4).

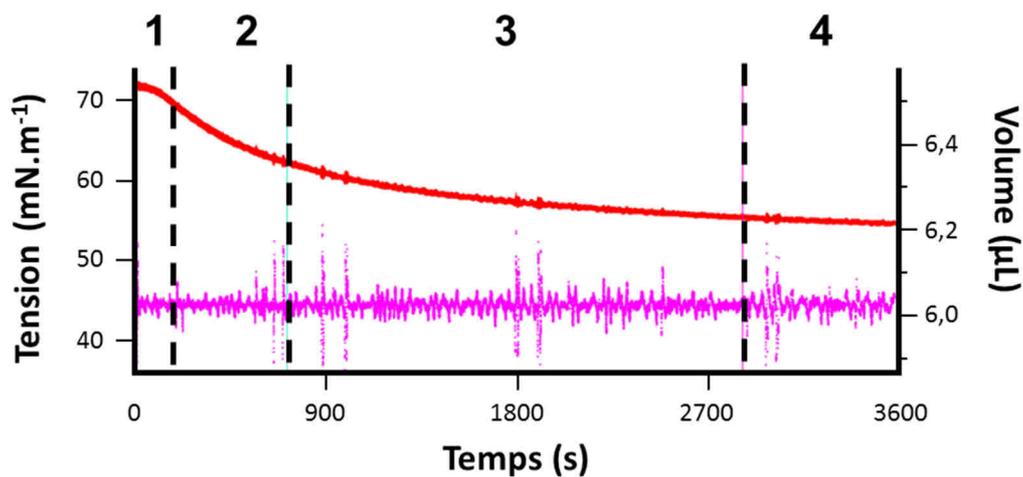


Figure 33 : Tension superficielle d'une dispersion de particules de châtaignier CSE-CF en fonction du temps, $[\varphi]=0,005 \text{ g.L}^{-1}$.

Les courbes de tension superficielle en fonction du temps pour les particules CSE-CF sont données sur la Figure 34.

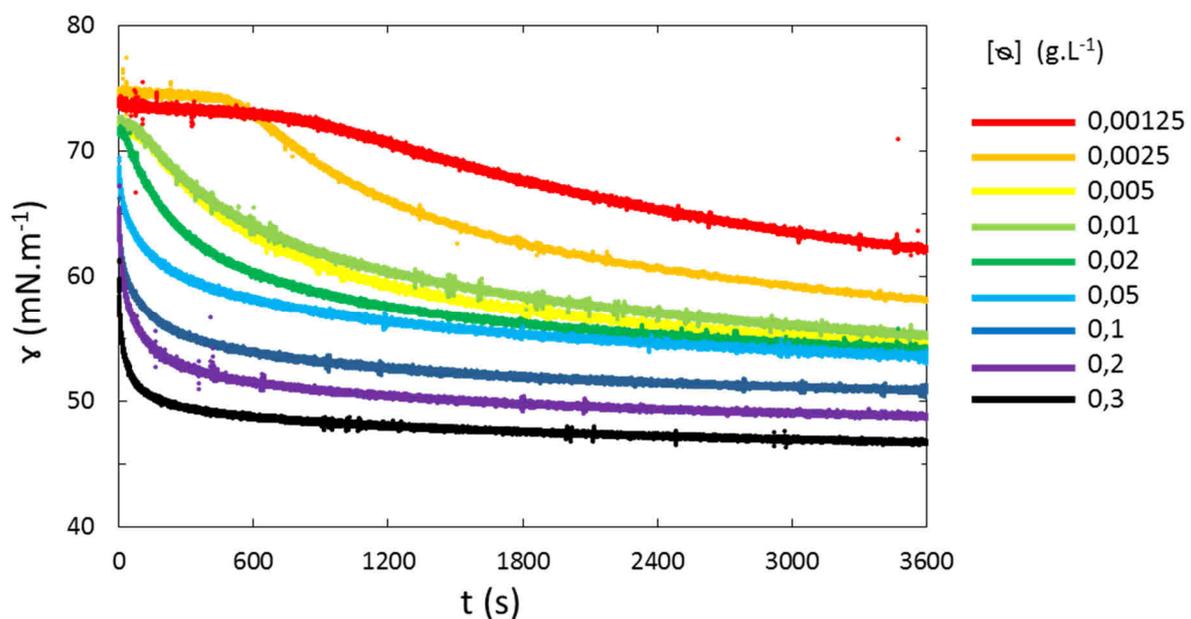


Figure 34 : Tension de surface en fonction du temps d'une interface eau/air stabilisée par une gamme de concentration de particules CSE-CF $[\varphi]$ entre 0,00125 et 0,3 g.L^{-1} .

Etude de la zone 1 : La durée de cette zone est inversement proportionnelle à la concentration en particules (Tableau 13). On considère que la dispersion est une suspension colloïdale stable (pas d'agrégats, pas de sédimentation), et dont la distribution des particules occupe le volume total à disposition de manière homogène. Ainsi, lorsque la concentration dans le volume augmente, les valeurs de ce palier T_D diminuent avec la concentration. On suggère que cela traduit le fait que le temps mis par les particules pour atteindre l'interface eau/air diminue. La

Figure 35 représente T_D en fonction de la concentration en particules. Les courbes suivent une loi de puissance. Le palier diminue lorsque la concentration augmente et devient nul pour des concentrations supérieures ou égales à $[\phi]=0,05 \text{ g.L}^{-1}$.

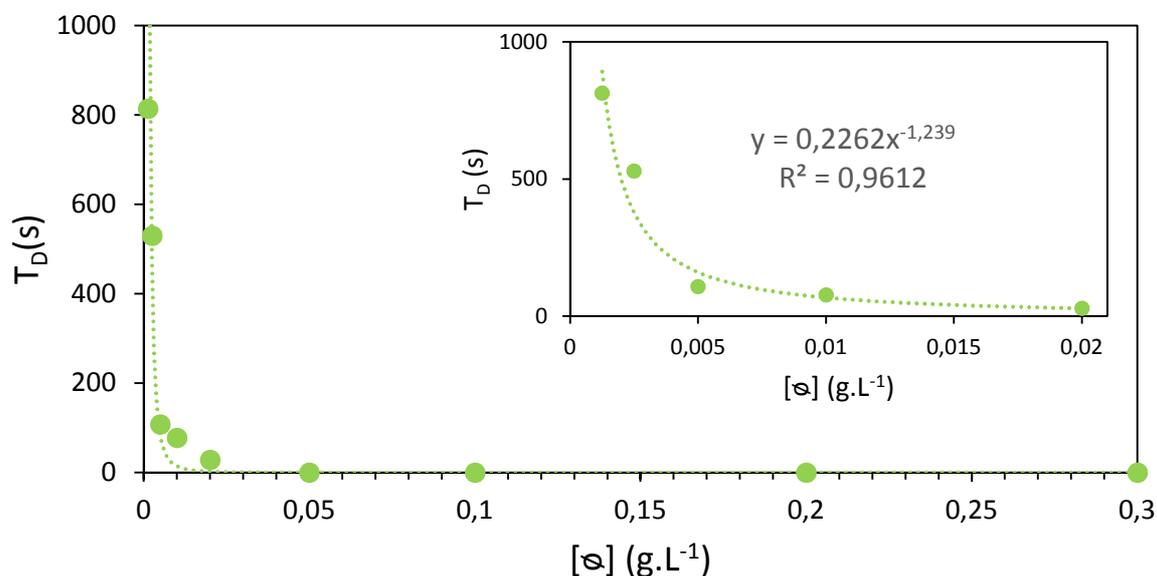


Figure 35 : Temps de stabilisation de l'interface en fonction de la concentration en particules CSE-CF.

Etude de la zone 2 : A partir des courbes de tension de surface en fonction du temps, on peut calculer la pente $|k|$ de la zone 2 (Tableau 13, Figure 36). Bien que cette pente ne donne pas directement la quantité de particules adsorbées en fonction du temps, elle permet de quantifier la diminution de la tension de surface en fonction du temps. Cette variation de la tension lors de l'étape 2 est une conséquence de l'adsorption des particules à l'interface. Lorsqu'on trace la droite de la valeur absolue de ces pentes en fonction de la concentration en particules (Figure 36), on obtient la vitesse de diminution de la tension interfaciale par gramme de particules et par litre de dispersion. On peut observer qu'une relation linéaire de type $a.x+b$ existe entre la tension superficielle et la concentration en particules, avec une pente égale à $a = 2587,5 \cdot 10^{-3} \text{ mN.L.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

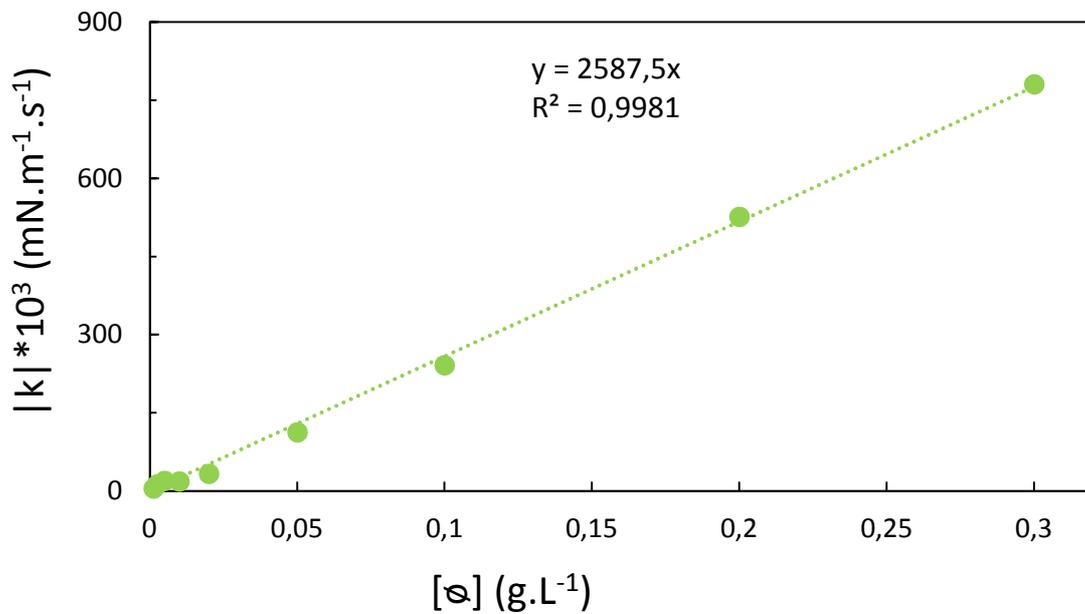


Figure 36 : Valeur absolue de la pente de tension superficielle en fonction de la concentration en particules CSE-CF dans la zone 2.

Etude de la zone 4 : En traçant la droite $\gamma = \log [\phi]$ (Figure 37), avec γ la tension superficielle au quasi-équilibre et $[\phi]$ la concentration en particules dans l'eau, on observe une diminution de la tension superficielle après une concentration seuil de 0,05 g.L⁻¹. Les points, pour des concentrations les plus diluées, ne sont pas reportés car les tensions superficielles sont très éloignées de leur équilibre.

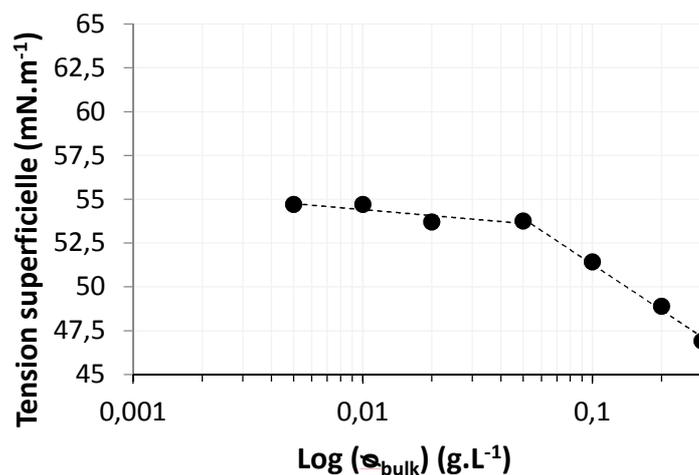


Figure 37 : Tension superficielle en fonction de Log(C) à 25 °C.

$[\sigma]$ (g.L ⁻¹)	T _D (s)	Y (mN.m ⁻¹)	k (mN.m ⁻¹ .s ⁻¹)
0,00125	814	61,40	5,1*10 ⁻³
0,0025	530	58,97	13,0*10 ⁻³
0,005	108	54,70	19,8*10 ⁻³
0,01	78	54,71	18,3*10 ⁻³
0,02	29	53,71	33,0*10 ⁻³
0,05	0	53,76	112,6*10 ⁻³
0,1	0	51,43	241,1*10 ⁻³
0,2	0	48,90	526,3*10 ⁻³
0,3	0	46,92	780,4*10 ⁻³

Tableau 13 : Valeurs de la durée du palier de diffusion T_D, de la tension superficielle au quasi-équilibre γ et de la pente de diminution de la tension superficielle de la zone 2 |k|, obtenues par l'exploitation des études par tensiométrie des particules CSE-CF.

III.3.3.2 Comportement des composés extractibles CE

La question principale qui est traitée dans cette partie est de mettre en évidence l'importance et le rôle des composés extractibles à l'eau (CE) dans la stabilisation des interfaces. Pour cela, ces composés ont été isolés par ASE à partir de sciures de bois et leurs propriétés interfaciales ont été étudiées.

Tout d'abord, il a été montré que lorsque ces composés extractibles à l'eau (CE) sont plongés dans l'eau, prélevés, séchés et observés en microscopie électronique à transmission, des images telles que celles de la Figure 38 sont obtenues. On observe ainsi que les CE forment des agrégats de quelques nanomètres (<100 nm). Ces CE ne sont certainement pas solubles dans l'eau, mais forment dans l'eau des hydrocolloïdes nanoparticulaires à morphologie uniforme. Ceci a déjà été décrit dans la littérature [220], [262], [263]. Le diamètre de ces particules est de 20 nm à 30 nm.

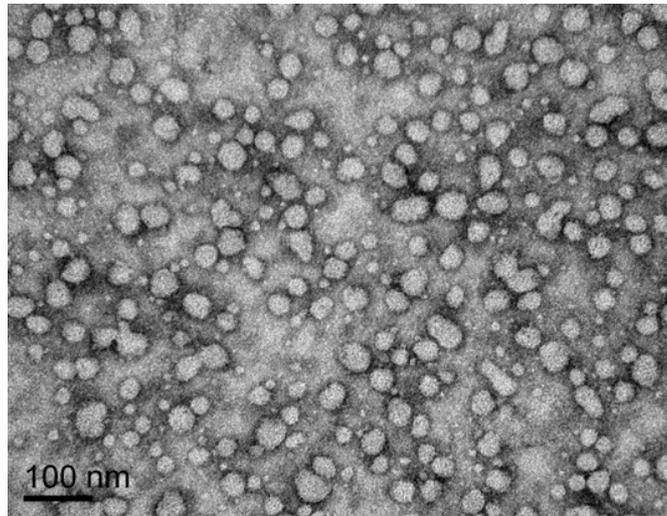


Figure 38 : Microscopie TEM des extractibles de bois de châtaignier CE après dispersion dans l'eau (Image d'I. Capron et C. Jimenez-Saelices, BIA de Nantes).

L'étude par tensiométrie de ces composés extractibles à l'eau (CE) a été réalisée pour montrer quel est leur comportement aux interfaces, comment se comportent-ils par rapport à la partie lignocellulosique des particules non extractibles (CSE-CF).

Les courbes de tension superficielle en fonction du temps et à différentes concentrations dans l'eau, pour les composés extractibles CE de bois de châtaignier, sont présentées sur la Figure 39.

Comme pour l'étude du comportement des particules CSE-CF, la courbe de la tension superficielle en fonction du temps peut être divisée en 4 zones.

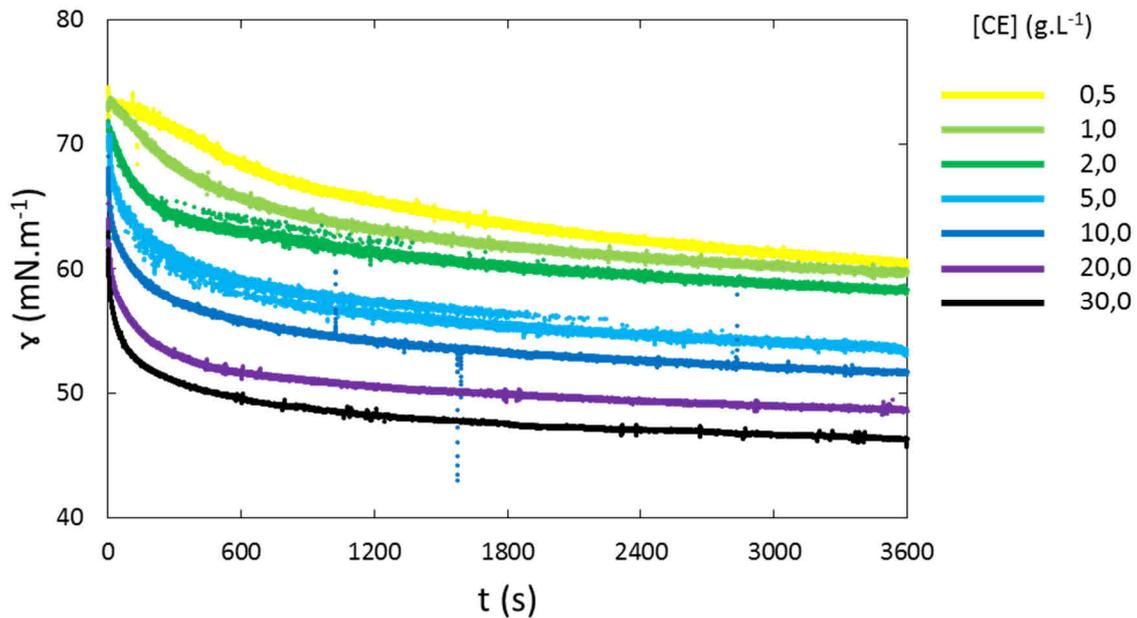


Figure 39 : Tension de superficielle en fonction du temps pour différentes concentrations en extractibles dans l'eau [⊗] entre 0,5 et 30 g.L⁻¹.

Etude de la zone 1 : Les temps de diffusion T_D diminuent avec la concentration jusqu'à une valeur de 2 g.L⁻¹ à partir de laquelle les valeurs de T_D sont nulles. La concentration pour atteindre $T_D = 0$ est plus élevée pour l'échantillon CE que pour l'échantillon CSE-CF (Tableau 14).

Etude de la zone 2 : En traçant la pente correspondant à la vitesse de diminution $|k|$ de la tension superficielle de la zone 2 en fonction de la concentration en particules, on obtient une droite (Figure 40) de type $|k| = a*[CE]+b$, avec la pente « a » de valeur égale à $a=24,349*10^{-3}$ mN.L.m⁻¹.s⁻¹.g⁻¹. La valeur de cette pente est inférieure à celle de CSE-CF d'un facteur 100 ($a=2587,5*10^{-3}$ mN.L.m⁻¹.s⁻¹.g⁻¹). Cela signifie que la vitesse de diminution de la tension superficielle pour les particules CSE-CF à l'interface est plus rapide que celle pour les extractibles CE.

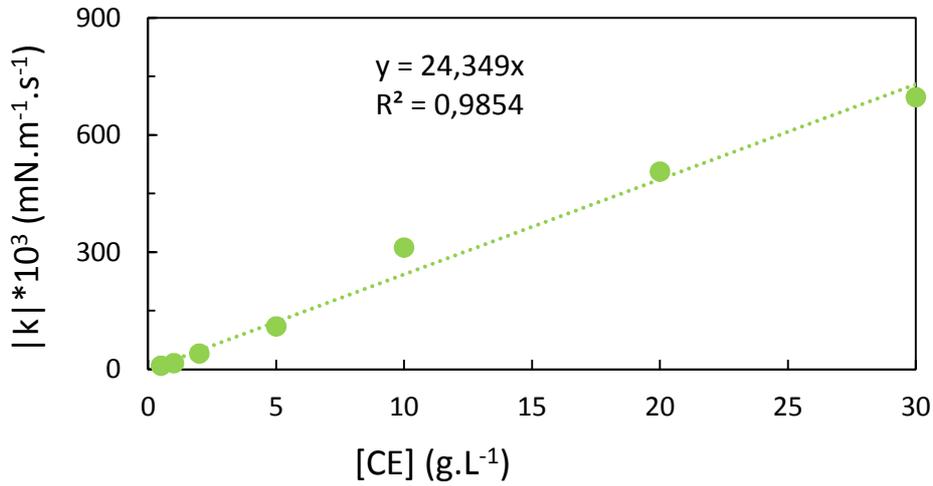


Figure 40 : Valeur absolue de la vitesse de diminution de la tension superficielle en fonction du temps dans la zone 2, en fonction de la concentration en extractibles CE.

Etude de la zone 4 : En traçant la droite $\gamma = \log [\sigma]$ (Figure 41), avec γ la tension superficielle au quasi-équilibre et $[\sigma]$ la concentration particules, on observe une diminution de la tension superficielle après une concentration seuil de 2 g.L⁻¹. Cette concentration, pour l'échantillon CE, est supérieure à la concentration seuil de l'échantillon dépourvu d'extractibles CSE-CF.

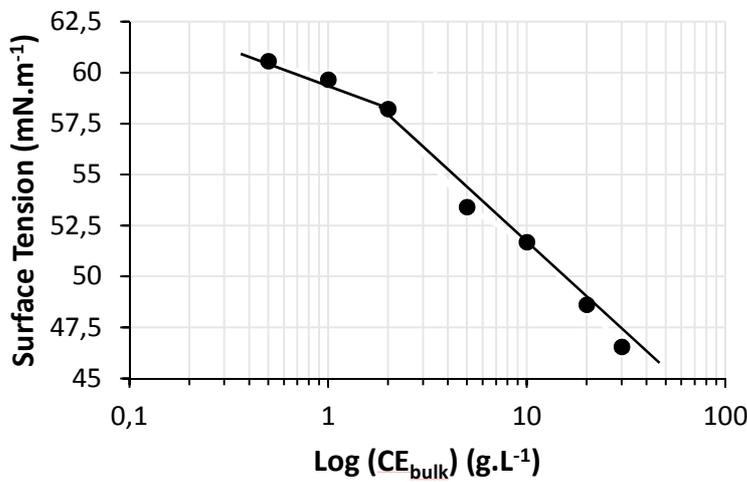


Figure 41 : Tension superficielle en fonction de Log(C) à 25 °C pour la gamme en extractibles étudiée.

Concentration [CE] (g.L ⁻¹)	T _D (s)	Y _{eq} (mN.m ⁻¹)	k (mN.m ⁻¹ .s ⁻¹)
0,5	200	60,56	9,4*10 ⁻³
1	100	59,65	15,9*10 ⁻³
2	30	58,21	40,7*10 ⁻³
5	0	53,41	110,0*10 ⁻³
10	0	51,68	312,4*10 ⁻³
20	0	48,62	506,5*10 ⁻³
30	0	46,55	693,6*10 ⁻³

Tableau 14 : Valeurs de la durée du palier de diffusion T_D, de la tension superficielle au quasi-équilibre γ et de la vitesse de diminution de la tension superficielle |k|, obtenues par l'exploitation des études par tensiométrie des extractibles CE.

III.4 Conclusion

Un panel de particules de bois issues de différentes essences de bois a été étudié. Le bois de châtaigner a été choisi comme essence de référence. Un protocole de déstructuration de la biomasse permet d'obtenir des particules avec deux gammes de taille différentes : des particules micrométriques et nanométriques mélangées (<40 μ m) après broyage à sec et tamisage (-NCF). En enchaînant les séquences de broyage à sec puis de broyage humide, des particules nanométriques monodisperses sont obtenues après centrifugation et filtration (-CF).

La caractérisation de surface des particules de bois permet de montrer l'influence de la composition chimique des particules sur les propriétés hydrophile/hydrophobe de surface. Il apparaît également que la surface des particules apparaît hydrophile quand les particules sont immergées en milieu aqueux et hydrophobe quand elles sont immergées dans un milieu hydrophobe.

Les études de tensiométrie pour les particules CSE-CF ont démontré une influence de la vitesse de diminution de la tension superficielle et de sa valeur au quasi-équilibre en fonction de la concentration en particules. La vitesse de diminution de la tension superficielle est 100 fois plus élevée pour les particules dépourvues d'extractible (CSE-CF) que pour les composés extractibles (CE).

L'obtention de suspensions colloïdales stables de particules de bois dans l'eau, dont les propriétés de surface ont été déterminées, présentent des qualités appropriées, hydrophilie de surface, activité interfaciale pour la stabilisation des émulsions directes de Pickering. Ce sujet va être traité dans le chapitre suivant.

Chapitre IV : Émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois

Dans ce chapitre, la capacité à générer et stabiliser des émulsions avec des particules de bois a été étudiée. Dans une première partie, les méthodes mises en œuvre seront décrites puis un screening des particules sera réalisé. Dans un second paragraphe, les procédés d'émulsification seront abordés. Ensuite, les paramètres influençant la capacité d'émulsification et la stabilité des émulsions seront étudiés. L'impact des procédés et l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés rhéologiques des émulsions seront évalués.

Finalement, une étude de changement d'échelle d'émulsification avec des particules de bois sera réalisée.

IV.1 Élaboration d'émulsions directes de Pickering

IV.1.1 Partie expérimentale

IV.1.1.1 Caractérisation des émulsions

- **Caractérisation des émulsions par microscopie optique**

Les émulsions ont été caractérisées par microscopie optique en utilisant un microscope Nikon Eclipse E600 équipé avec des objectifs x4, x10 et x40. L'utilisation éventuelle d'un filtre polarisant a aussi permis d'observer les structures cristallines.

L'observation des émulsions a été réalisée 24 heures après émulsification (sauf cas particulier qui sera précisé).

Les émulsions étudiées ont été placées sur une lame de microscopie à l'aide d'une spatule pour limiter les effets de cisaillement lors de la préparation.

Des lames de microscopie de dimensions 76x26x1 mm avec une surface en PTFE ont été utilisées (Delta Microscopies, France). Ce revêtement permet d'avoir 3 puits avec une profondeur de 10 μm , ce qui est adapté pour l'observation d'émulsions.

Les images obtenues ont été analysées avec le logiciel ImageJ, permettant de calculer des distributions de taille de goutte des émulsions par analyse de contraste de couleur.

- **Détermination de la stabilité des émulsions par centrifugation**

Les émulsions sont laissées au repos pendant 24 h après leur génération. Les émulsions sont centrifugées dans un flacon en verre à 250.g ou 1000.g en fonction des expériences, pendant 5 minutes, dans une centrifugeuse Sigma 6-16, équipée d'un rotor 12172 rotor.

Pour les études de procédé et de l'influence du pH et de la salinité, la stabilité des émulsions est déterminée en centrifugeant pendant 5 minutes à 250.g (en $m.s^{-2}$). Pour les études de l'effet de concentration en particules et du rapport eau/huile (φ^{ORG}), les émulsions ont été centrifugées à 1000.g (en $m.s^{-2}$).

- **Caractérisation et localisation des particules dans l'émulsion par microscopie confocale**

L'étude des émulsions par microscopie confocale a été effectuée sur la plateforme de microscopie FRAIB à l'INRA d'Auzeville, France. Un microscope confocal Leica SP2-AOBS (Leica Confocal Software) a été utilisé avec une source d'excitation en UV à 405 nm provenant d'une diode et des sources d'excitation dans le visible, entre 458 nm et 633 nm, provenant d'une lampe fluorescente à vapeur de mercure. L'utilisation des sources d'excitation UV et visibles permettent de faire un balayage du spectre d'excitation et d'émission des échantillons d'émulsion.

L'émulsion est préparée 24 h avant la mesure et des lames de microscopies avec des puits de 10 μm de profondeur en PTFE ont été utilisées (Delta Microscopies, France). Aucun colorant n'a été utilisé.

- **Caractérisation de l'émulsion par Cryo-MEB**

La caractérisation par Cryo-MEB a été réalisée sur la plateforme de microscopie CMEAB à Toulouse, France. L'appareil est un microscope Quanta FEG 250 (FEI) muni d'un module cryo PP3000T (Quorum Technologies) pour la préparation des échantillons. Les émulsions ont été préparées 24 h avant observation.

Préparation de l'échantillon : L'émulsion est placée sur un support d'observation à l'aide d'une micropipette. Le support contenant l'émulsion est ensuite immergé dans de l'azote liquide pendant 5 minutes. L'eau contenue dans l'émulsion est alors sublimée sous vide en 15 minutes

utilisant le module PP3000T. Les observations sont réalisées sous vide à 5.10^{-5} Pa avec des voltages modérés pour éviter rupture de la structure des gouttes.

IV.1.1.2 Procédé d'émulsification

Les émulsions ont été préparées à température ambiante (25°C). Dix millilitres d'un mélange des deux phases à mélanger ont été introduits dans un flacon en pyrex sans étapes de pré-homogénéisation. Les émulsions sont alors générées par différentes méthodes d'agitation. Pour le stockage, les flacons sont fermés à l'aide d'une capsule « snap-cap » en polyéthylène.

- **Émulsification par agitation à haut cisaillement (rotor-stator)**

L'émulsification par haut cisaillement est réalisée avec un système rotor-stator Ultra-Turrax T25 digital équipé d'un module S25 N-10G qui est adapté aux faibles volumes (1-100 mL). Le positionnement de la pointe est mobile pendant une dizaine de secondes pour inclure la totalité du volume de phase dispersée dans le régime d'agitation (Figure 42, 2), puis la pointe est fixée à mi-hauteur pour que l'émulsification se poursuive dans un régime d'agitation constant (Figure 42, 3).



Figure 42 : Mode opératoire pour l'émulsification par haut cisaillement.

Les conditions d'agitation standard utilisées dans ce travail sont 15000 rpm pendant 60 secondes.

La fraction volumique d'huile φ^{ORG} est le rapport sans unités du volume de phase dispersée (huile) par rapport au volume total du système. La fraction volumique standard utilisée est de $\varphi^{ORG}=0,5$.

- **Par sonde à Ultra-Sons**

L'émulsification sous Ultra-Sons est réalisée en utilisant un générateur d'Ultra-Sons Vibracell 75115 (Bioblock Scientific Illkirch, France) équipé d'une micropointe 630-0422 de 3 mm de diamètre. L'utilisation de cette pointe limite l'intensité maximale d'Ultra-Sons à 40 % et est adaptée pour des volumes inférieurs à 100 mL.

Dix mL du mélange des deux liquides à mélanger sont agités en plaçant la pointe entre les deux phases. L'intensité d'agitation minimale de consigne de l'appareil est de 20% et l'intensité d'agitation maximale de consigne est de 40%.

IV.1.1.3 Mesure de la densité énergétique

La densité énergétique a été mesurée avec un compteur de dépense énergétique commercial (Otio CC5000). Les appareils d'émulsification (Ultra-Turrax, Sonde Ultra-Sons, Réacteur colonne à US) ont été branchés sur le compteur lui-même relié à la source électrique 220 V. L'énergie dépensée en Wh, a été relevée toutes les 10 minutes pendant une heure pour chaque couple vitesse/intensité d'agitation. Cette énergie est ensuite convertie en Joules par seconde (1 Wh=3600 J). Ainsi, une énergie dépensée par seconde d'agitation pour chaque condition opératoire utilisée, peut être obtenue. Finalement, on obtient la densité énergétique en divisant ces énergies de dépense énergétique par les volumes d'huile à émulsifier.

IV.1.2 Émulsions stabilisées par des particules de bois natives

IV.1.2.1 Screening de la capacité d'émulsification des particules issues des différentes essences de bois

Un screening de particules a été réalisé. L'objectif est de définir quel type d'émulsion est générable suivant l'origine des particules. Les particules étudiées sont des particules de bois natives –CF (particules obtenues par broyage à sec, broyage humide, centrifugation puis filtration, voir paragraphe III.2.2.). Ce travail de screening a été réalisé en mélangeant une suspension aqueuse de particules avec du décane (phase huileuse) dans des proportions variables. Les émulsions sont générées par un cisaillement rotor-stator (Ultra-Turrax) de 60 secondes à 15000 rpm. Les résultats de ce screening sont visualisés sur la Figure 43. Les particules ainsi que les concentrations des dispersions sont rappelées dans le Tableau 15.

	Epicéa natif	Epicéa HT	Hêtre natif	Hêtre HT	Châtaignier natif	Châtaignier HT	Paille de Blé
Concentration [ϕ] (g.L⁻¹)	0,170	0,249	0,110	0,273	0,906	0,129	0,866

Tableau 15 : Types de particules en teneurs en particules dans l'eau.

On peut observer (Figure 43) que toutes les particules utilisées permettent d'obtenir des émulsions directes pour une fraction volumique d'huile $\phi^{ORG} < 0,33$. La poursuite des études a été réalisée avec les particules de châtaignier natif (CN-CF).

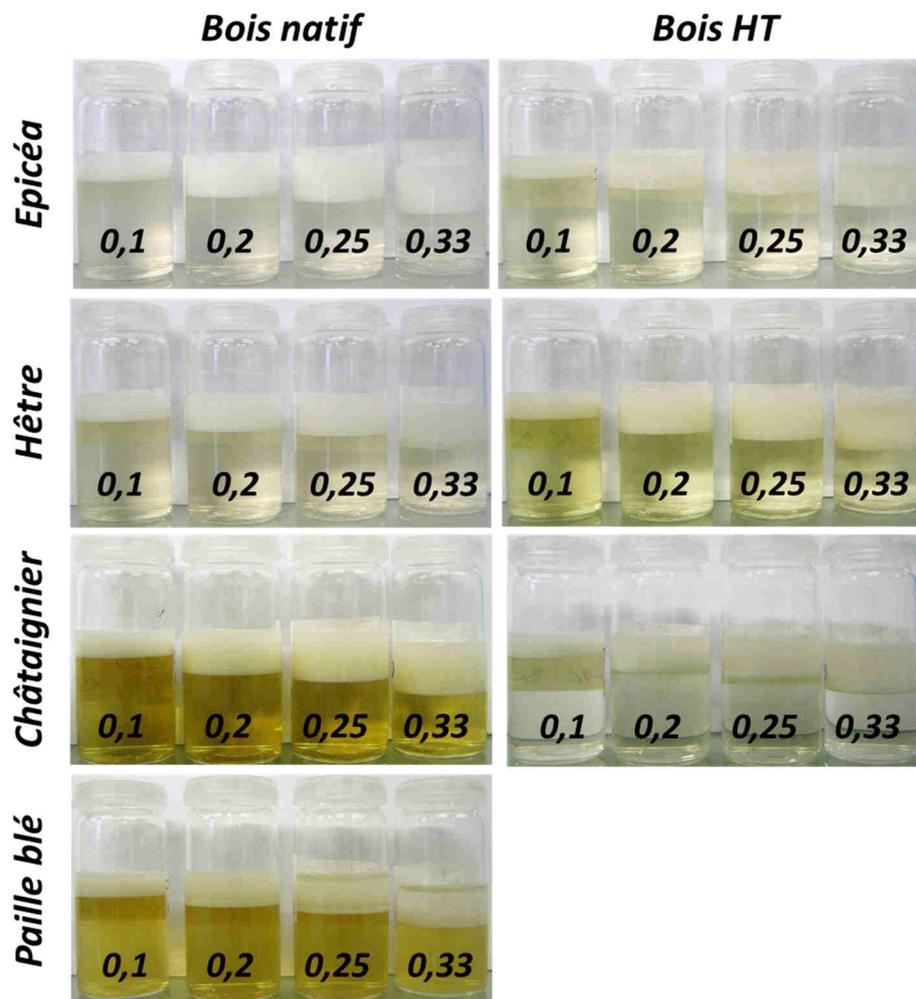


Figure 43 : Emulsions directes stabilisées par des particules de bois. Différentes fractions volumiques d'huile ϕ^{ORG} sont étudiées : a : $\phi^{ORG} = 0,1$; b : $\phi^{ORG} = 0,2$; c : $\phi^{ORG} = 0,25$ et d : $\phi^{ORG} = 0,33$.

IV.1.2.2 Localisation des particules de bois dans les émulsions

La détection des particules de bois dans le système eau/huile/particules est effectuée en utilisant la microscopie confocale à fluorescence. Les propriétés auto-fluorescentes des composés natifs de la structure lignocellulosique, comme les cycles aromatiques contenus dans la lignine ou les polyphénols, permettent de suivre les particules de bois [263].

L'expérience consiste dans un premier temps à rechercher les plages d'émission des particules de bois. Les plages d'observation sélectionnées sont les gammes $415 < \lambda_{Em}^1 < 490$ nm, $500 < \lambda_{Em}^2 < 550$ nm et $600 < \lambda_{Em}^3 < 650$ nm.

Une fois l'expérience réalisée sur des émulsions stabilisées avec des particules micrométriques < 40 μ m CN-NCF, l'expérience est ensuite reproduite sur des émulsions stabilisées avec des particules nanométriques CN-CF.

Ainsi, on peut voir sur la Figure 44 les images obtenues pour une émulsion de décane dans l'eau stabilisée par des particules CN-NCF à une concentration de 10 g.L⁻¹ et pour $\varphi^{ORG}=0,6$. Les parties fluorescentes correspondent aux particules de bois. La fluorescence est surtout localisée à l'interface eau/huile et dans la phase aqueuse.

CN-NCF, C10, $\varphi^{\text{ORG}}=0,6$, $[\sigma]=10 \text{ g.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{Ex}}=405 \text{ nm}$

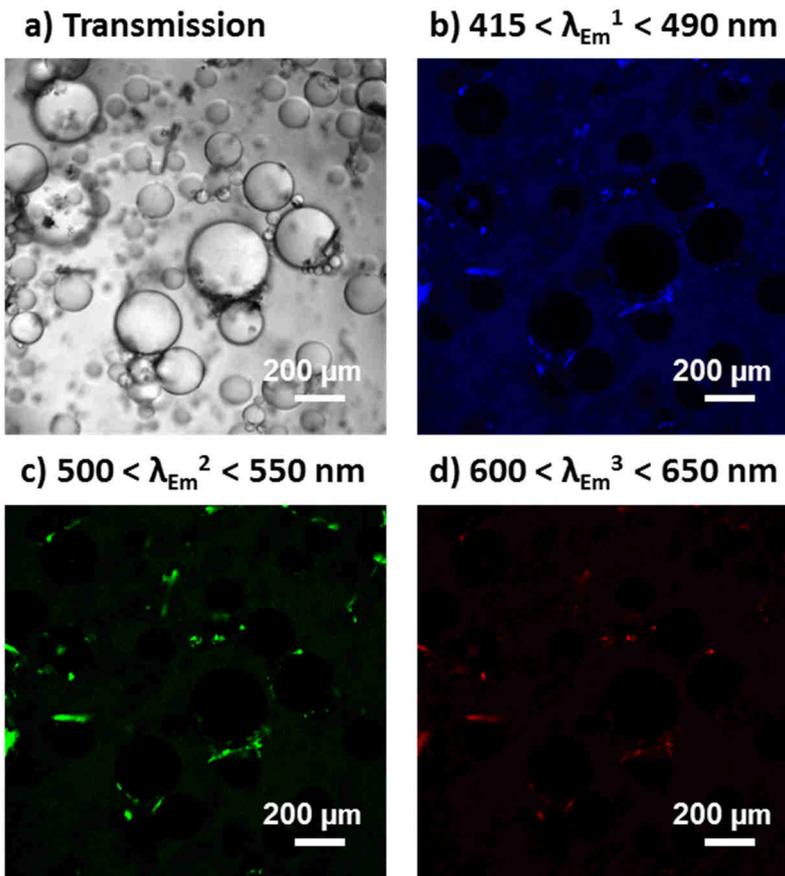


Figure 44 : Images par microscopie confocale d'une émulsion de décane dans l'eau stabilisée par des particules CN-NCF excitées à 405 nm. a) Image par transmission, b) signal émission entre 415 et 490 nm, c) signal récupéré pour une émission entre 500 et 550 nm et d) signal récupéré pour une émission entre 600 et 650 nm.

En étudiant la localisation des particules nanométriques CN-CF (Figure 45) on peut observer que, lorsque les signaux émis par fluorescence sont superposés à l'image obtenue par transmission (Figure 45b)), les particules sont localisées dans le milieu continu qui entoure les gouttes de décane. Ces particules sont caractérisées par le signal fluorescent émis entre 500 et 550 nm et entre 600 et 650 nm.

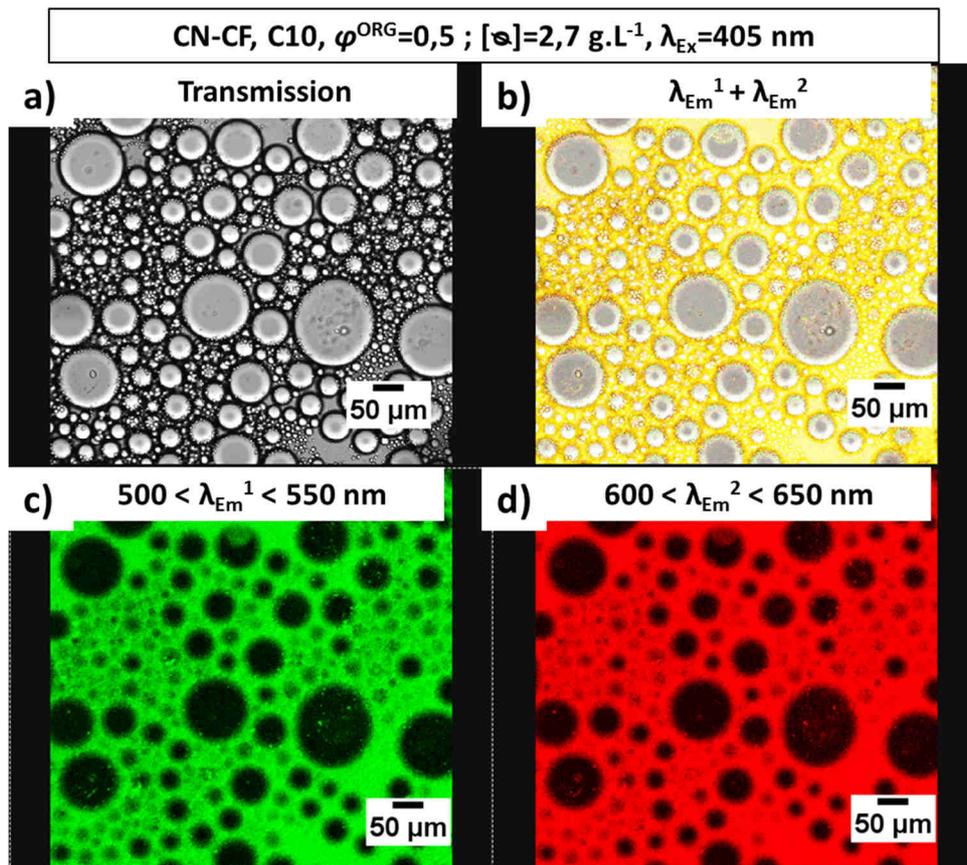


Figure 45 : Images de microscopie confocale d'une émulsion de décane dans eau stabilisée par des particules CN-CF excitées à 405 nm. a) Image par transmission, b) somme des deux λ ($\lambda_{\text{Em}}^1 + \lambda_{\text{Em}}^2$) d'émission récupéré, c) signal enregistré pour une émission entre 500 et 550 nm et d) signal enregistré pour une émission entre 600 et 650 nm.

Les représentations 3D des coupes confocales ont été réalisées pour une émulsion de décane dans l'eau stabilisée par des particules CN-CF (Figure 46). Les images en transmission sont présentées sur la Figure 46 a). Celles obtenues pour les deux plages d'émissions, $500 < \lambda_{\text{Em}}^1 < 550 \text{ nm}$ et $600 < \lambda_{\text{Em}}^2 < 650 \text{ nm}$, sont présentées respectivement sur les Figure 46 b) et Figure 46c). Les images des émulsions sont enregistrées avec un pas de $1 \mu\text{m}/\text{coupe}$ jusqu'à une profondeur $z=-60 \mu\text{m}$. Les séries de coupes individuelles sont présentées en annexe 4.

Cette reconstruction en 3D nous permet de confirmer la présence des particules de bois autour des gouttes de décane en utilisant l'auto-fluorescence des particules. Ainsi, l'information recueillie est fiable. Aucun ajout de molécules extérieures au système, qui peuvent parfois être utilisées pour la réalisation de marquages fluorescents, n'est réalisé. Les risques de modification des propriétés physico-chimiques potentiellement responsables d'artéfacts sont donc nuls.

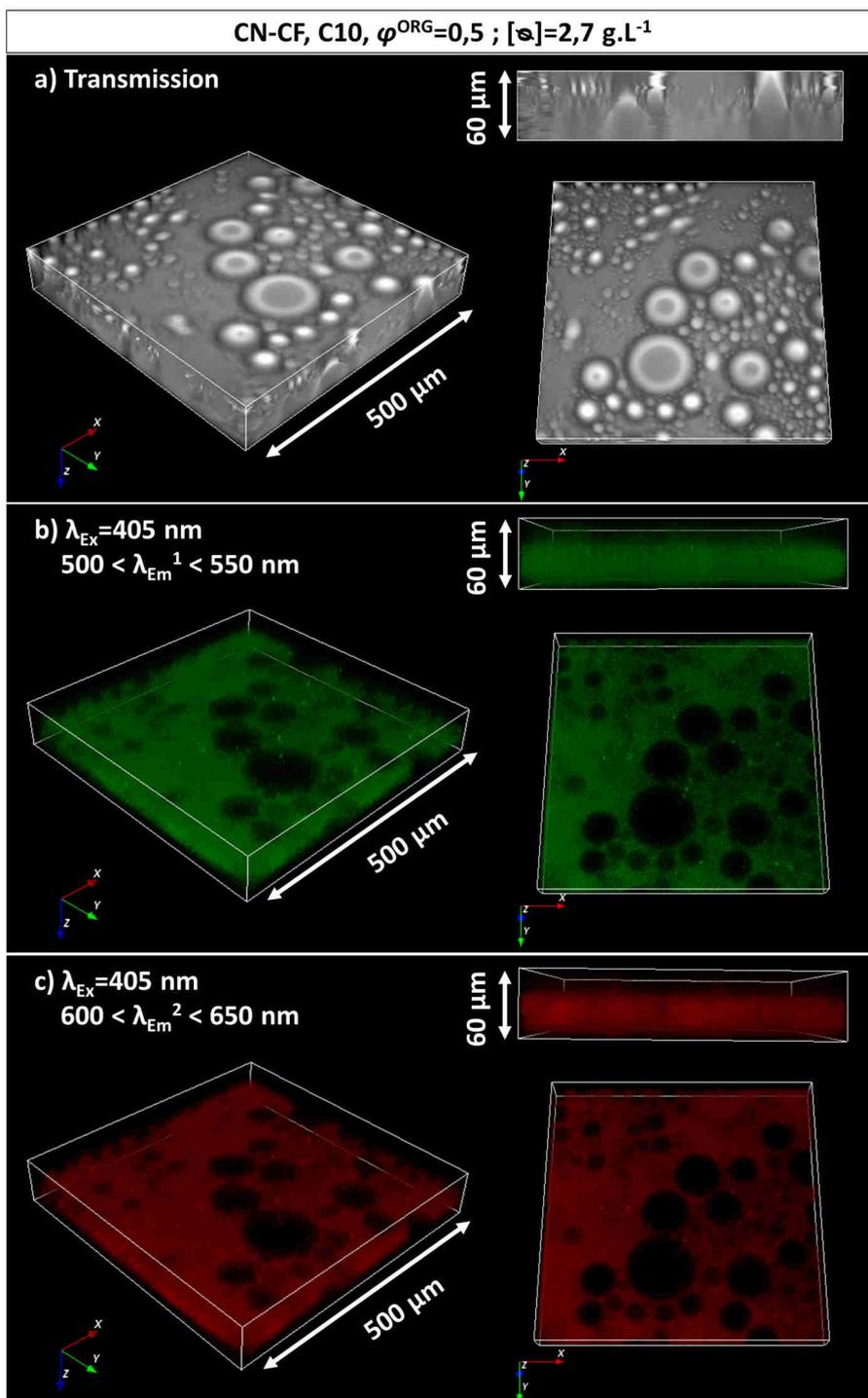


Figure 46 : Représentation 3D des coupes confocales pour une émulsion de décane dans eau stabilisée par des particules CN-CF à $[\sigma]=2,7 \text{ g.L}^{-1}$ avec $\varphi^{ORG}=0,5$. L'émulsion est excitée à 405 nm : a) Image en transmission, émissions entre 500 et 550 nm et c) émissions entre 600 et 650 nm.

Ce sont ces résultats qui viennent corroborer ceux obtenus par Pilapil *et al.* [264]. Si l'on croise ces données avec les propriétés interfaciales des particules déterminées par l'étude tensiométrique du paragraphe III.3.3, on valide que les particules de bois jouent un rôle stabilisateur des interfaces dans les émulsions directes huile/eau.

IV.2 Étude du procédé de génération d'émulsions directes

Les paramètres de procédé sont étudiés pour deux technologies d'agitation différentes, l'agitation par haut cisaillement Ultra-Turrax (UT) et les Ultra-Sons (US).

Les variations de la durée d'agitation et de la vitesse (UT) / intensité (US) d'agitation seront mises en relation avec l'énergie fournie au système à travers les valeurs de densité énergétique (E_v).

Les éléments de réponse pour évaluer les effets de ces paramètres sont le pourcentage volumique d'émulsion formée à 24 h qui représente la capacité d'émulsification, et le pourcentage volumique d'émulsion résiduelle après centrifugation, qui représente la stabilité des émulsions.

IV.2.1 Étude multiparamètre de l'émulsification générée par la technologie de haut cisaillement Ultra-Turrax (UT)

IV.2.1.1 Mesure et comparaison de l'apport énergétique (densité énergétique E_v)

L'énergie apportée par le cisaillement au système eau/huile/particules est fonction de la vitesse de cisaillement et de la durée de cisaillement. La densité énergétique E_v , qui est la quantité d'énergie fournie au système par litre de liquide à disperser [184], sera donc utilisée pour réaliser une matrice d'étude des différents couples [*Durée x Vitesse*] d'agitation. Ce paramètre a déjà été employé pour étudier l'émulsification d'huile de palme dans l'eau afin d'évaluer l'impact des technologies UT et US [245].

La Figure 47 présente la matrice de la densité énergétique E_v [*Durée x Vitesse*] en kJ.L^{-1} , mesurée en fonction de la vitesse et de la durée d'agitation, pour des mélanges eau/huile/particules-CN avec une fraction volumique d'huile $\varphi^{ORG}=0,5$. On peut observer qu' E_v augmente avec la vitesse et la durée d'agitation.

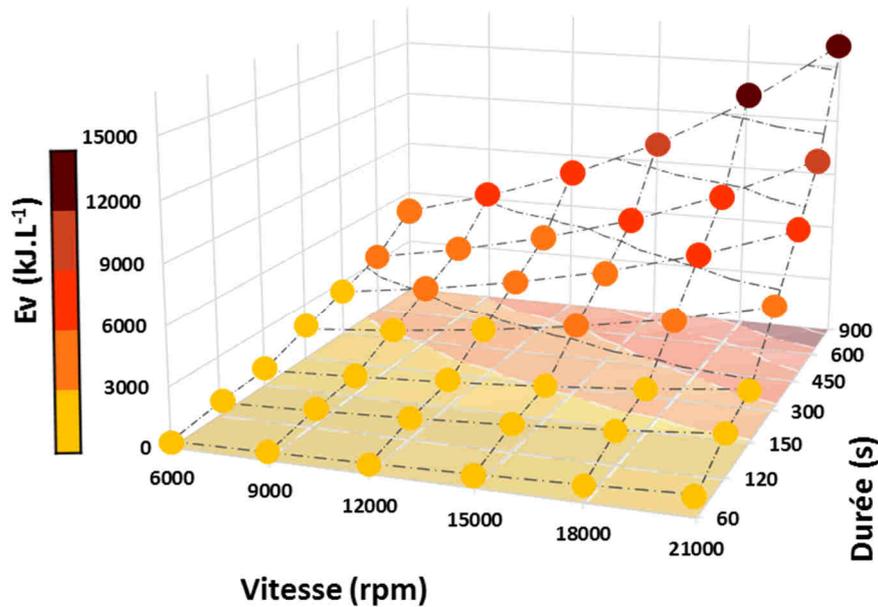


Figure 47 : Etude du procédé d'émulsification par agitation par UT : surface de réponse de la densité énergétique en fonction de la durée et de la vitesse d'agitation. Densité énergétique mesurée pour une émulsion eau/huile avec une fraction volumique d'huile $\varphi^{ORG}=0,5$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A5-1, Annexe 5.

IV.2.1.2 Capacité d'émulsification

La première réponse observée lors de l'élaboration des émulsions de la matrice $E_v [Durée \times Vitesse]$, est le pourcentage volumique d'émulsion obtenue après émulsification. Cette valeur est calculée en divisant la hauteur d'émulsion (H_E) par la hauteur totale du système eau/huile/CN (H_{tot}). Les expériences sont réalisées dans des tubes cylindriques de diamètre 22 mm.

On considère que cette valeur est représentative de la capacité d'émulsification des particules dans des conditions données.

- **Emulsions stabilisées par des particules CN-CF**

Une série d'émulsions stabilisées avec des particules CN-CF, pour laquelle la durée d'agitation est variable à vitesse d'agitation constante (15000 rpm), est présentée dans la Figure 48.

Sur cette photo, on observe pour chaque durée d'agitation, une phase supérieure émulsionnée et une phase inférieure aqueuse. Toute l'huile est émulsionnée et la phase aqueuse est en excès. La durée d'agitation n'a pas d'effet sur le volume d'émulsion formée.

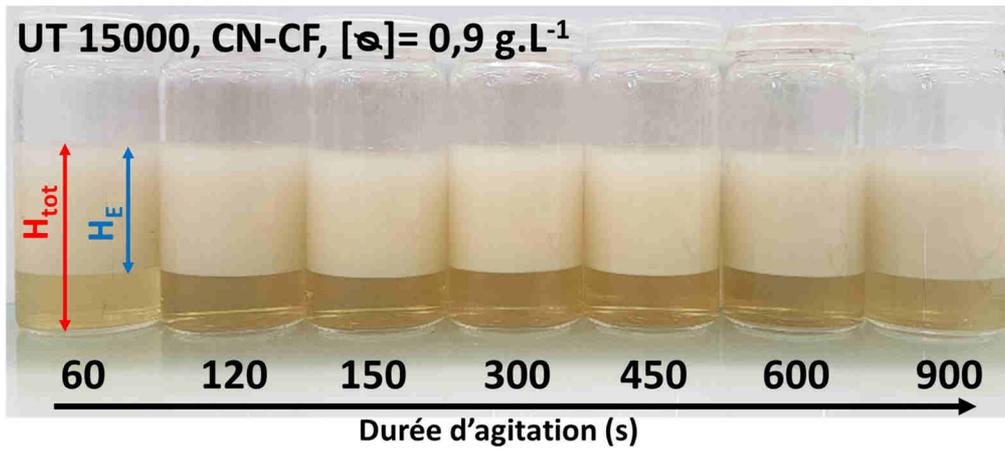


Figure 48 : Emulsions directes décane dans eau stabilisées par des particules CN-CF à une concentration $[\phi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$ et avec $\varphi^{ORG}=0,5$.

On peut tracer graphiquement le pourcentage volumique d'émulsion générée en fonction des durées d'agitation et des vitesses d'agitation (Figure 49).

Pour chaque vitesse d'agitation, la durée d'agitation n'a aucun effet.

Par contre, pour chaque durée d'agitation, la vitesse d'agitation présente un optimum d'agitation, entre 9000 et 21000 rpm. En dehors de cette gamme, la capacité d'émulsification est diminuée.

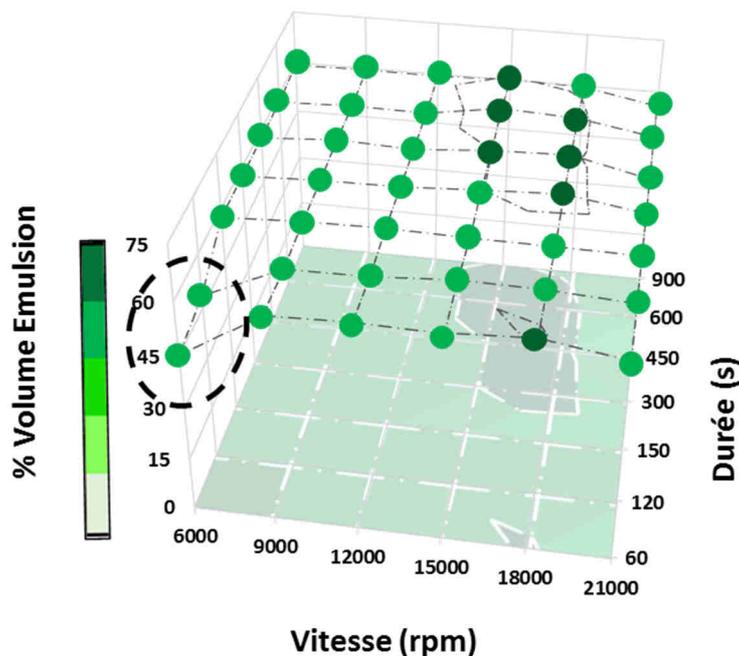


Figure 49 : Surface de réponse de l'effet de la durée et de la vitesse d'agitation sur le pourcentage volumique d'émulsion formée lors de l'étude d'émulsification par UT pour des dispersions de particules de CN-CF à $[\phi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A5-2, Annexe 5.

En observant les images obtenues par cryo-microscopie électronique à balayage pour différentes conditions d'émulsification (Figure 50, $E_v [60,15000] = 668,9 \text{ kJ.L}^{-1}$ et $E_v [300,18000] = 4251,5 \text{ kJ.L}^{-1}$), on n'observe pas de variation dramatique ni de la taille, ni de l'aspect des gouttelettes de l'émulsion.

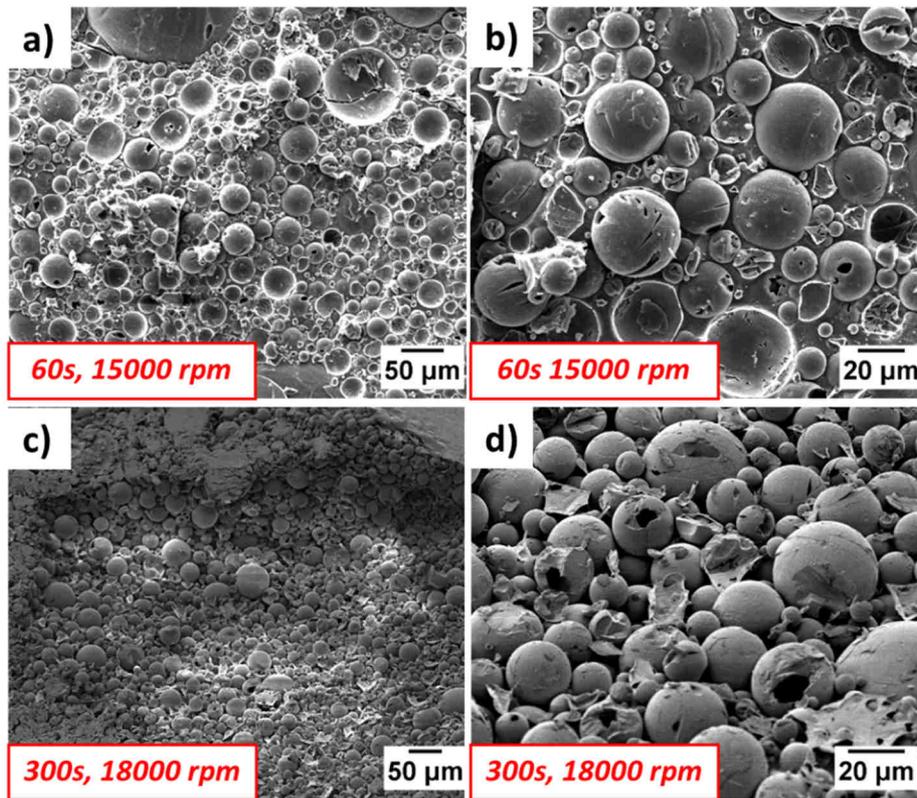


Figure 50 : Images Cryo-MEB d'émulsions stabilisées par des particules CN-CF à $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$ et avec $\varphi^{ORG}=0,5$ pour des différents paramètres d'émulsification : a) et b) à 15000 pendant 60 s, c) et d) à 18000 rpm pendant 300 s.

- **Emulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La même étude a été réalisée sur des émulsions générées avec des particules de châtaignier de dimension $<40 \mu\text{m}$ (CN-NCF).

Pour une concentration en particules constante, la durée d'agitation n'a pas d'influence sur la capacité d'émulsification comme on peut le voir sur la Figure 51. Quelle que soit la durée de l'agitation, on obtient une phase supérieure d'émulsion huile dans eau et une phase inférieure aqueuse.

On remarque visuellement que la phase aqueuse ne contient pas de particules sédimentées. Elles sont incluses dans la phase émulsionnée supérieure.

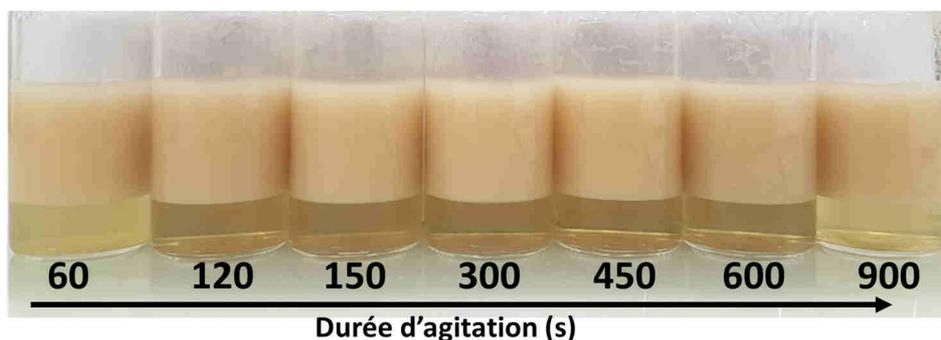


Figure 51 : Emulsions directes décane-eau stabilisées par des particules CN-NCF générées par UT avec différentes durées d'agitation. Concentration en particules : $[\varphi]=10 \text{ g.L}^{-1}$, $\varphi^{ORG}=0,5$, vitesse d'agitation 15000 rpm.

Lorsque la vitesse et la durée d'agitation varient ensemble (Figure 52), le pourcentage d'émulsion généré est constant, sauf dans la zone de faible vitesse d'agitation (6000 rpm) pour les plus faibles durée d'agitation (<450 s), pour lesquelles le pourcentage d'émulsion formés est plus faible.

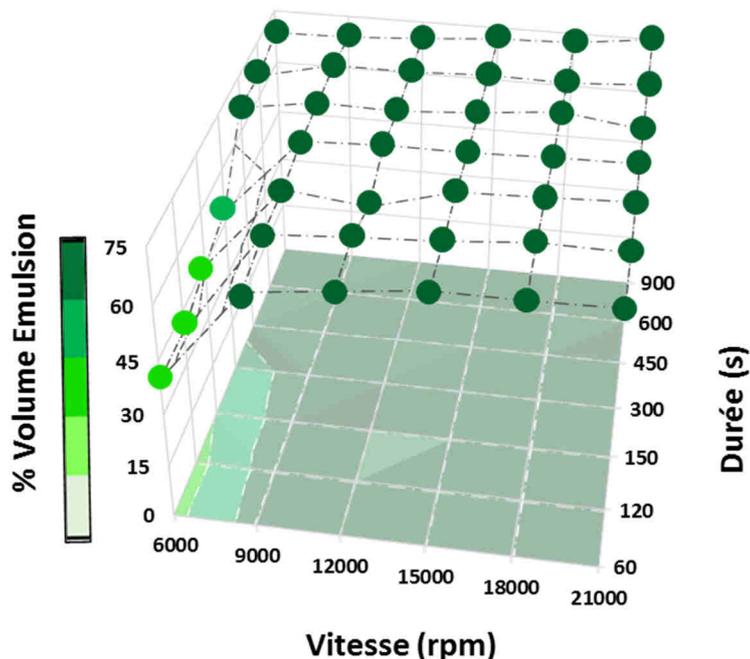


Figure 52 : Surface de réponse de l'effet de la durée et de la vitesse d'agitation sur le pourcentage volumique d'émulsion formée lors de l'étude d'émulsification par UT pour des dispersions de particules de CN-NCF à $[\varphi]=10 \text{ g.L}^{-1}$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A5-3, Annexe 5.

IV.2.1.3 Stabilité des émulsions

La détermination de la stabilité des émulsions est réalisée en centrifugeant les émulsions puis en quantifiant le pourcentage volumique de l'émulsion résiduelle. Cette méthode permet de déterminer les couples de paramètre vitesse/durée d'agitation pour lesquels les émulsions générées sont les plus stables.

- **Emulsions stabilisées par des particules CN-CF**

Tout d'abord, on peut observer sur la Figure 53 que la quantité d'émulsion encore présente après centrifugation augmente avec la vitesse d'agitation quelle que soit la durée d'agitation pour $t > 60$ s, avec un optimum à 18000 rpm. Au-delà, la stabilité des émulsions diminue.

La durée d'agitation favorise également la stabilité des émulsions, mais de façon moins significative que la vitesse d'agitation.

Les émulsions les plus stables sont obtenues pour des couples vitesse/durée d'agitation 18000 rpm - 21000 rpm / >300 s.

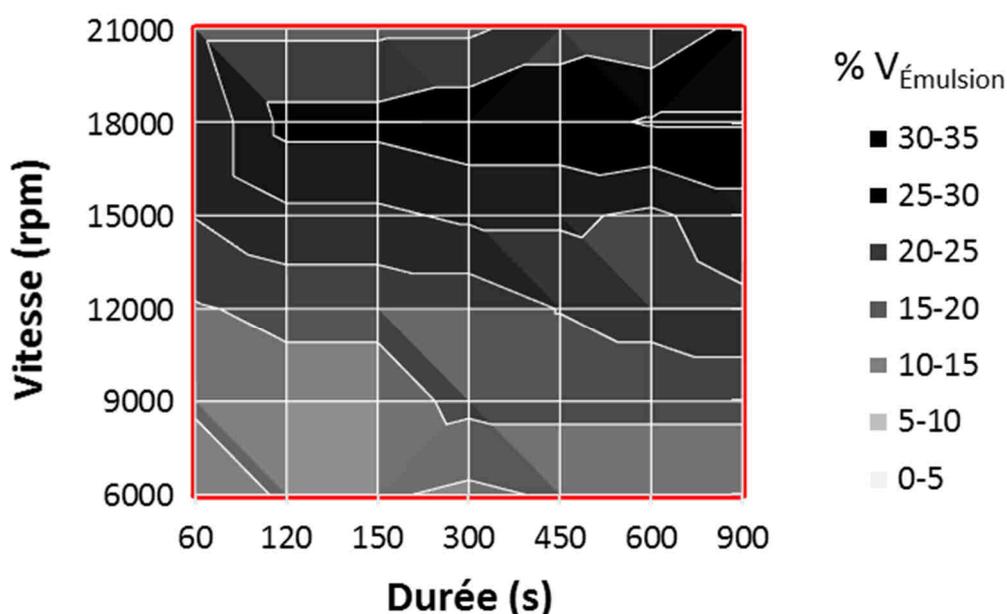


Figure 53 : Surface de réponse de l'effet de la durée et de la vitesse d'agitation sur la stabilité des émulsions générées par UT avec des dispersions de particules de CN-CF à $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A5-4, Annexe 5.

- **Emulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

Avec des particules de châtaignier $<40\ \mu\text{m}$, les mêmes observations que pour les particules CN-CF peuvent être faites (Figure 54). La stabilité des émulsions augmente avec la vitesse d'agitation pour chaque durée d'agitation.

Pour chaque vitesse d'agitation, la durée d'agitation provoque également une augmentation de la stabilité des émulsions.

Les émulsions les plus stables sont obtenues pour des couples vitesse/durée d'agitation $>18000\ \text{rpm} / > 300\ \text{s}$.

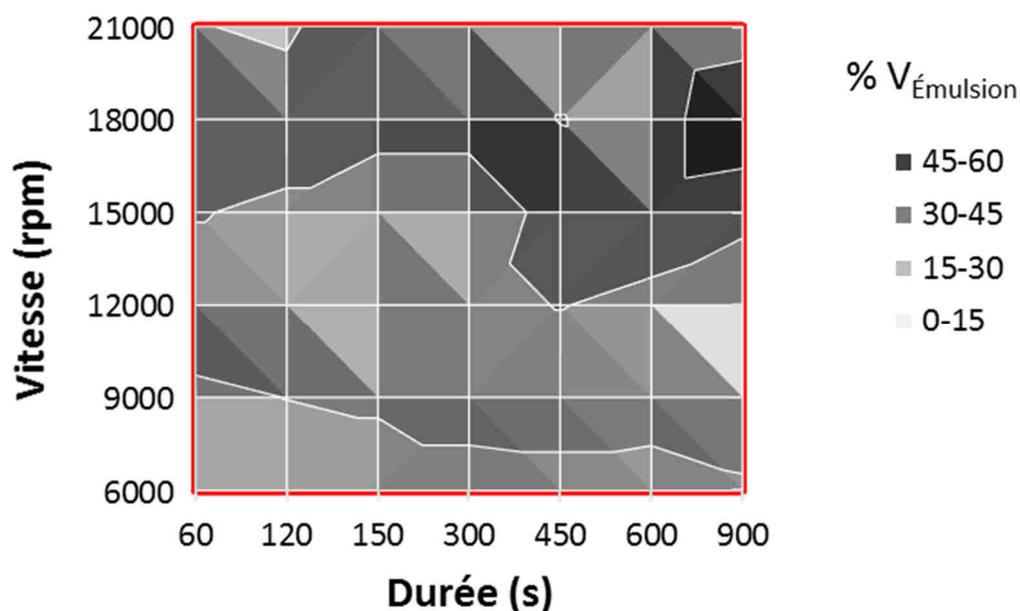


Figure 54 : Surface de réponse de l'effet de la durée et de la vitesse d'agitation sur la stabilité des émulsions par UT avec des dispersions de particules de CN-NCF à $[\sigma]=10\ \text{g.L}^{-1}$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A5-5, Annexe 5.

IV.2.1.4 Conclusion

Ainsi, on peut conclure pour le procédé d'émulsification par UT, que la vitesse et la durée d'agitation influencent très peu la capacité d'émulsification. Ce sont, par contre, des paramètres très importants pour contrôler la stabilité des émulsions préparées avec des particules de bois.

Ainsi les couples vitesse/durée d'agitation optimaux sont $>18000\text{rpm} / >300\text{s}$. Cela correspond à des dépenses énergétiques relativement élevées $>6000 \text{ kJ.L}^{-1}$ par rapport aux bornes de l'étude ($0 - 15000 \text{ kJ.L}^{-1}$). Cependant, cette étude matricielle nous montre qu'il existe plusieurs solutions de réglage vitesse/durée d'agitation pour des dépenses énergétiques équivalentes.

IV.2.2 Étude multiparamètre de l'émulsification par la technologie Ultra-Sons (US)

IV.2.2.1 Mesure et comparaison de l'apport énergétique (densité énergétique E_v)

L'objectif de cette partie est l'étude des paramètres d'émulsification par voie US. La densité énergétique E_v peut, comme pour l'étude de l'émulsification par UT, être utilisée pour étudier l'émulsification par la technologie US.

L'énergie apportée par le générateur US au système eau/huile/particules est fonction de l'intensité et de la durée de génération des US. Les limites des intensités d'agitation sont imposées par l'appareil (sonde à US).

On peut ainsi représenter sur la Figure 55 la densité énergétique E_v en fonction de l'intensité et de la durée d'agitation pour le système eau/huile/particules sous agitation US.

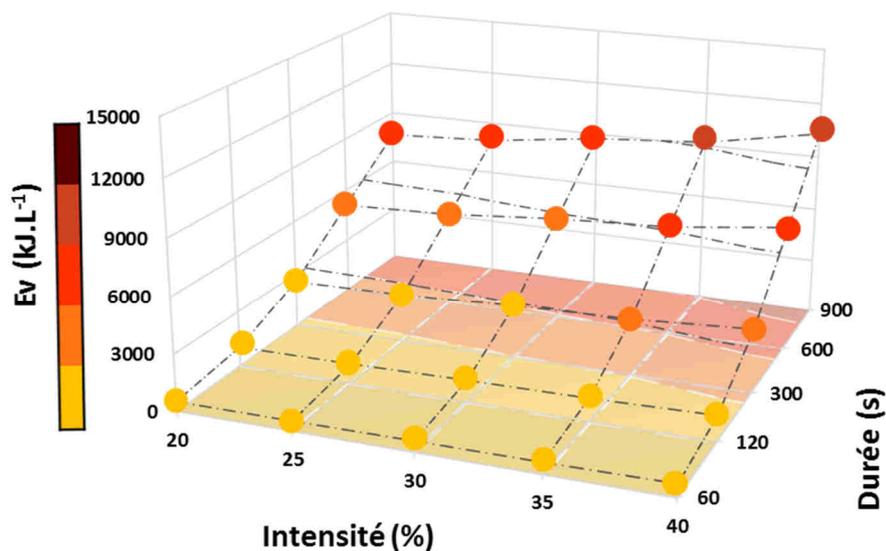


Figure 55 : Etude du procédé d'émulsification par agitation US : surface de réponse de la densité énergétique en fonction de la durée et de l'intensité d'agitation. Densité énergétique mesurée pour une émulsion eau/huile avec une fraction volumique d'huile $\varphi^{ORG}=0,5$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A6-1, Annexe 6.

IV.2.2.2 Capacité d'émulsification

L'influence de la durée d'émulsification a d'abord été évaluée. La Figure 56 montre qu'elle n'a aucun effet sur la capacité d'émulsification. On observe, à intensité constante, dans la phase supérieure, le même pourcentage d'émulsion générée, quelle que soit la durée d'application des US. Toute l'huile mise en jeu est émulsionnée.

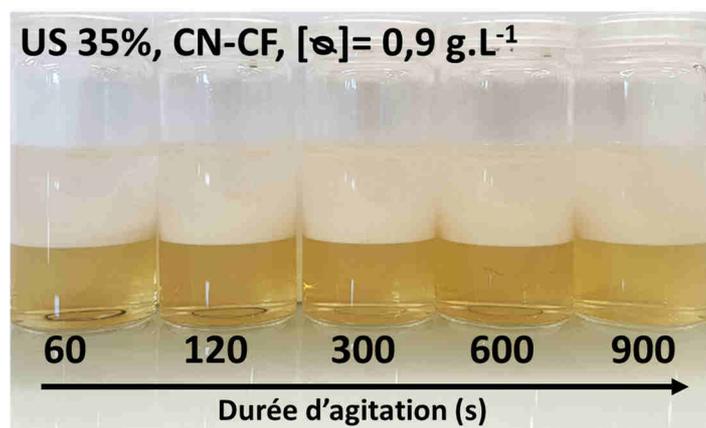


Figure 56 : Emulsions directes de décane dans eau stabilisées par des particules CN-CF à une concentration $[\text{CN-CF}] = 0,9 \text{ g.L}^{-1}$, $\varphi^{ORG}=0,5$, intensité US de 35%.

La capacité d'émulsification a ensuite été évaluée en faisant varier à la fois l'intensité et la durée des US. On observe sur la Figure 57 que le pourcentage volumique d'émulsion générée augmente fortement avec l'intensité d'agitation, jusqu'à un plateau atteint pour 30% d'intensité.

Quelle que soit l'intensité appliquée, la durée d'émulsification n'a que très peu d'effet.

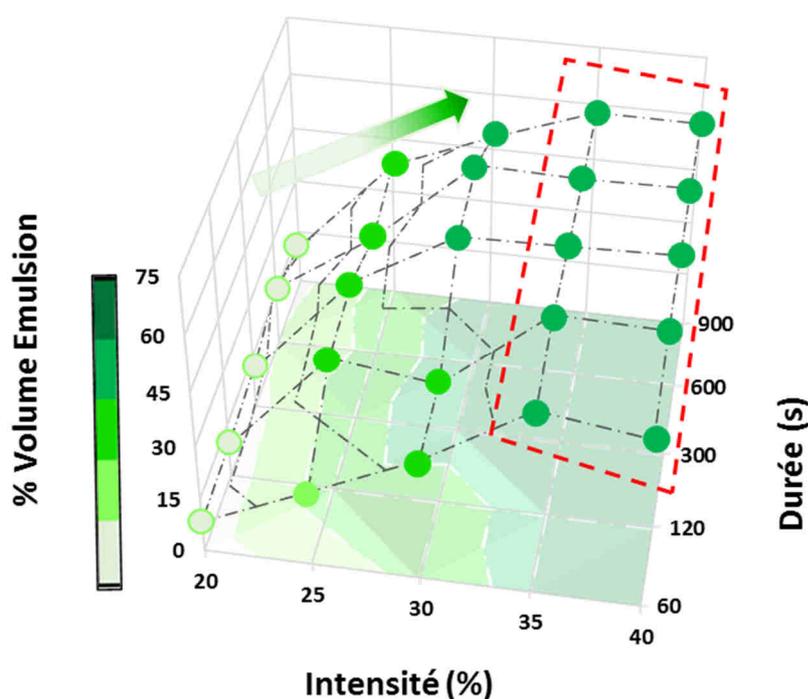


Figure 57 : Surface de réponse de l'effet de la durée et de l'intensité d'agitation sur le pourcentage volumique d'émulsion formée lors de l'étude d'émulsification par US pour des dispersions de particules de CN-CF à $[\sigma_s]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A6-2, Annexe 6.

IV.2.2.3 Stabilité des émulsions

L'influence des paramètres intensité/durée d'application des US sur la stabilité des émulsions a ensuite été étudiée.

Il apparaît clairement sur la Figure 58, que pour chaque intensité appliquée, la durée d'application des US provoque une augmentation de la stabilité des émulsions.

De la même façon, pour chaque durée d'émulsification appliquée, plus l'intensité des US est élevée, plus la stabilité des émulsions est grande, jusqu'à atteindre un plateau débutant à 30% d'intensité.

Il est ainsi possible de définir une zone pour le couple intensité/durée d'application des US pour laquelle les émulsions sont les plus stables : >30% / >120s.

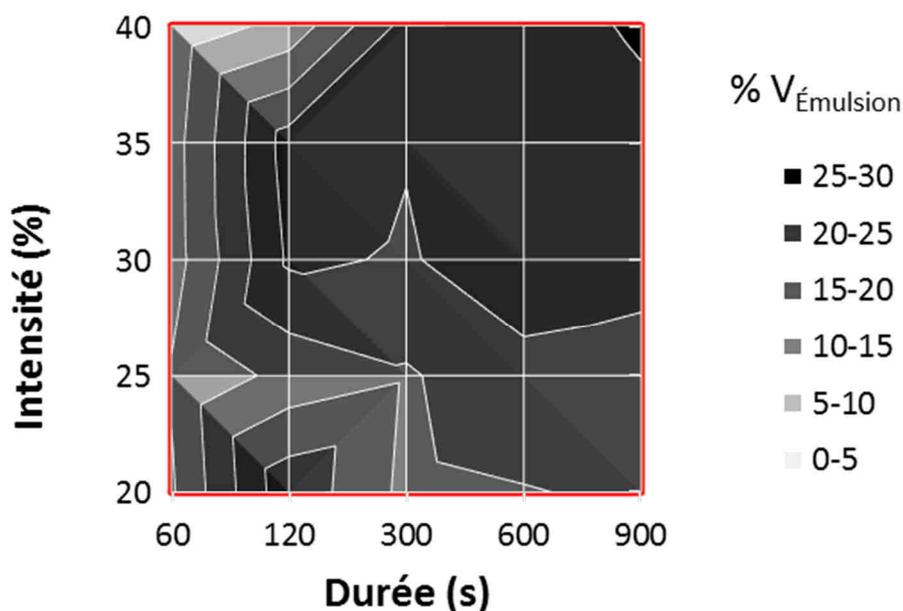


Figure 58 : Surface de réponse de l'effet de la durée et de la vitesse d'agitation sur la stabilité des émulsions générées par US avec des dispersions de particules de CN-CF à $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A6-3, Annexe 6.

IV.2.2.4 Conclusion

Ainsi, pour l'émulsification par la technologie US, la zone permettant de générer des émulsions stables débute pour une densité énergétique de 3000 kJ.L^{-1} . Elle s'étend jusqu'à une dépense énergétique maximale de 12000 kJ.L^{-1} . Cette technologie semble donc moins énergivore que la technologie UT, et offre une grande souplesse de réglage des paramètres intensité/durée pour concevoir des émulsions stables. Cependant, la transmission des ondes US n'est pas homogène dans tout le volume des émulsions et la distribution de taille des gouttelettes n'est probablement pas homogène, ce qui favorise le crémage et la coalescence. Cette étude permet d'évaluer l'influence de la modification des paramètres de la technologie

US. Pour comparer cette technologie avec une autre, telle que la technologie UT, la transmission des US dans tout le volume des émulsions devrait être équivalente dans les 2 technologies, et nécessite une modification du procédé US, par exemple un appareillage US continu avec des US générés par la paroi du réacteur, et non plus des US générés par une sonde en mode statique.

IV.3 Étude des paramètres de formulation des émulsions directes

L'objet de ce paragraphe consiste à étudier les paramètres de formulation des émulsions stabilisées par des particules pour en déterminer leur influence respective sur la capacité d'émulsification et sur la stabilité des émulsions préparées avec des particules de bois.

La première série de paramètres comprend la composition, la teneur relative en huile et la concentration en particules.

- Les paramètres de la seconde série, en lien avec le milieu extérieur, sont le pH et la salinité.

- Les réponses permettant d'évaluer l'influence de ces paramètres sont : i) le pourcentage volumique d'émulsion générée; c'est le paramètre décrivant la capacité d'émulsification, ii) le pourcentage volumique d'émulsion résiduelle après centrifugation, qui permet d'évaluer la stabilité des émulsions.

En plus de ces réponses, les informations recueillies par DLS, comme la taille, le PDI et le DCR des dispersions des particules, sont suivies pour les études de pH et salinité.

IV.3.1 Influence de la nature de l'huile

L'influence de la nature de l'huile a été étudiée. Ainsi différents hydrocarbures, de différentes longueurs de chaînes alkyle, et donc de différentes polarités ont été étudiés. Des essais d'émulsification avec des huiles végétales, de compositions et de polarités différentes, ont été également réalisés.

Les caractéristiques de polarité EACN des huiles utilisées sont notées dans le Tableau 16.

Huiles	Polarité EACN
<i>Alcanes linéaires</i>	
Octane	8
Décane	10
Dodécane	12
Tétradécane	14
Hexadécane	16
<i>Végétales</i>	
Huile de Colza commerciale Colza	18
Huile de Tournesol Haut Oléique (87% oléique) THO	18
Huile de ricin Ricin	20
Triheptanoate de glycérol TG	15

Tableau 16 : Polarité EACN des alcanes linéaires et des huiles végétales étudiées.

On peut observer sur la Figure 59 les émulsions d'hydrocarbures stabilisées par des particules de châtaignier nanométriques CN-CF avec une teneur en particules dans l'eau $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$, agitées par UT.

Les émulsions sont toutes directes, de type huile dans eau. Aucune différence n'a été observée sur la capacité d'émulsification (Figure 61) ou la stabilité des émulsions (pourcentage d'émulsion résiduelle après centrifugation, résultats non montrés). Une étude rhéologique sur les émulsions générées avec deux types d'huile, décane et hexadécane, sera réalisée dans le paragraphe IV.4.5.

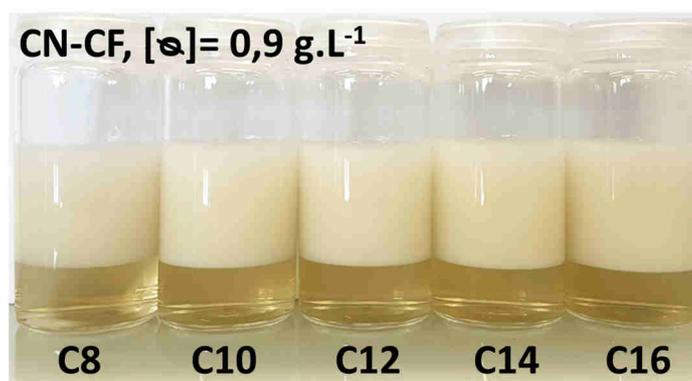


Figure 59 : Emulsions stabilisées par des particules CN-CF générées par UT avec $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$.

La Figure 60 présente les émulsions réalisées avec des huiles végétales, stabilisées par des particules de châtaignier tamisées à $<40\ \mu\text{m}$ CN-NCF, avec une teneur en particules dans l'eau $[\phi]=10\ \text{g.L}^{-1}$, agitées par UT.

Toutes les huiles, permettent de produire des émulsions directes huile dans eau.

Les capacités d'émulsification semblent varier en fonction de l'huile (Figure 60). Pour les huiles complexes de colza, ricin et THO sont complexes, les séparations de phase ne sont pas nettes. L'huile TG, qui est une huile homogène, se comporte comme les hydrocarbures avec une séparation de phase bien définie.

Nous retiendrons ici, que les particules de bois permettent de stabiliser des émulsions directes avec des huiles de différentes origines et polarités.

Les études d'évaluation de la stabilité de ces émulsions en fonction des paramètres de formulation ou de procédés sont des perspectives qui n'ont pas été traitées dans ce travail avec ces huiles.

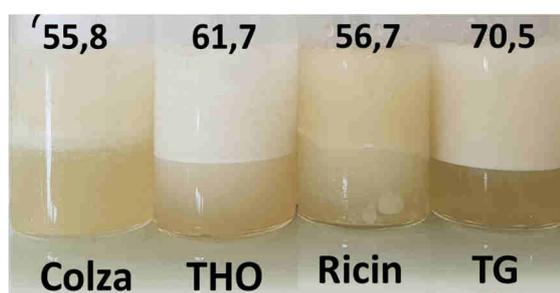


Figure 60 : Emulsions stabilisées par des particules CN-NCF par UT avec $[\phi]=10\ \text{g.L}^{-1}$. Emulsions générées à partir d'huiles végétales différentes présentées dans le Tableau 14.

IV.3.2 Influence de la teneur en huile et de la concentration en particules

Deux systèmes ont été étudiés, le premier système est constitué d'eau, de décane et de particules CN-NCF ; le second d'eau, de décane et de particules CN-CF.

Les influences de la teneur en huile (φ^{ORG}) et de la teneur en particules par rapport à l'eau, ont été étudiées. La teneur en particules sera exprimée par rapport au volume d'eau $[\phi]$ ou par rapport à la masse d'huile à émulsifier (w_p/w_o)

Pour ces 2 systèmes, des matrices ont été calculées pour réaliser des essais, de façon à étudier les paramètres un par un, ou simultanément. Les émulsions sont élaborées par cisaillement UT à 15000 rpm pendant 60 secondes.

IV.3.2.1 Relations entre les paramètres

Afin de relier les paramètres de teneur en huile (φ^{ORG}), de concentration en particules dans l'eau [\varnothing] et de teneur en particules par rapport à l'huile (w_p/w_o), nous avons réalisé des matrices 3D permettant de préparer les expériences d'émulsification.

Ainsi, pour l'étude des émulsions préparées avec les particules CN-CF, la matrice 3D de la Figure 61 a été préparée.

- On pourra suivre l'influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) avec la concentration en particules dans l'eau [\varnothing] constante.
- On pourra suivre l'influence de la teneur en particules dans l'eau [\varnothing] avec la teneur en huile (φ^{ORG}) constante.
- En suivant la diagonale (ligne pointillée rouge sur la Figure 62), on pourra étudier l'influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) avec la teneur en particules par rapport à l'huile (w_p/w_o) constante.

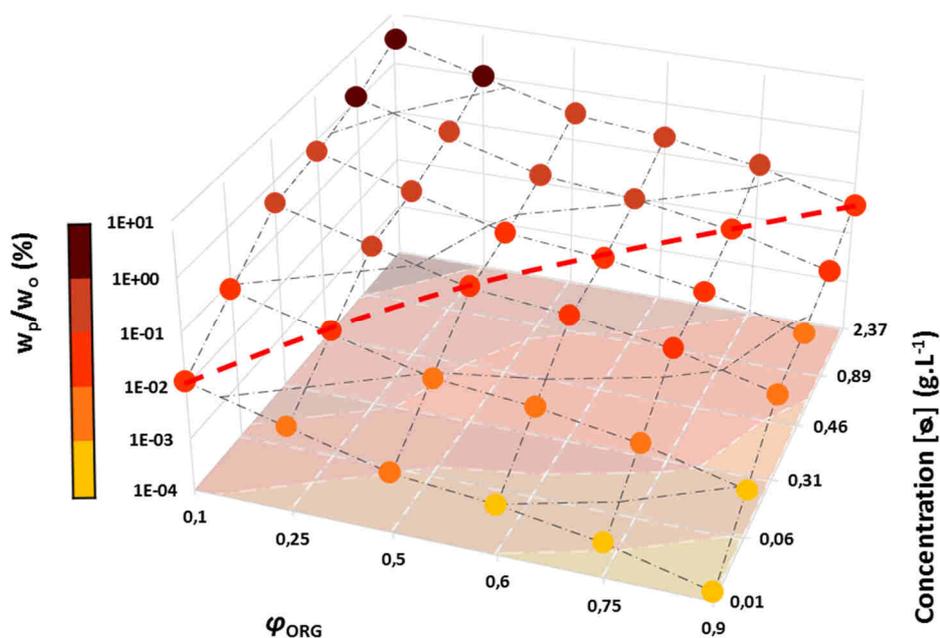


Figure 61 : Surface de réponse du logarithme du pourcentage massique de particules w_p/w_o par rapport à l'huile en fonction de la concentration en particules [\varnothing] et de la fraction volumique d'huile φ^{ORG} . Pourcentage massique w_p/w_o calculé pour des émulsions eau/décane stabilisées par des particules de CN-CF. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A7-1, Annexe 7.

Une matrice équivalente a été préparée pour les particules CN-NCF (Figure 62). L'unique différence est la gamme des concentrations en particules qui est différente.

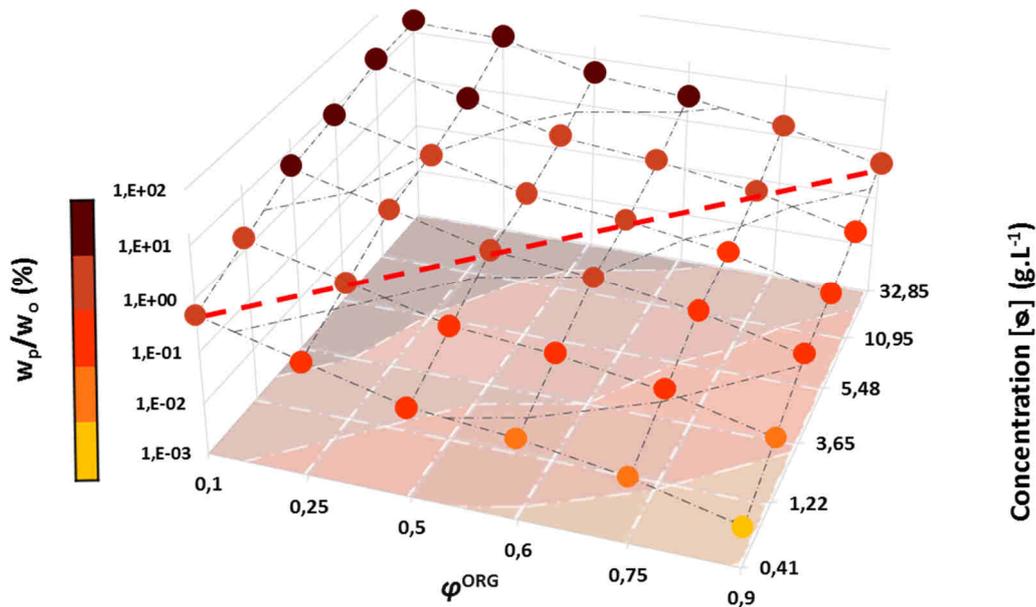


Figure 62 : Surface de réponse du logarithme du pourcentage massique de particules w_p/w_o par rapport à l'huile en fonction de la concentration en particules $[\sigma]$ et de la fraction volumique d'huile φ^{ORG} . Pourcentage massique w_p/w_o calculé pour des émulsions eau/décane stabilisées par des particules de CN-NCF. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A7-2, Annexe 7.

IV.3.2.2 Capacité d'émulsification

- Émulsions stabilisées par des particules CN-CF

La Figure 63 représente l'influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) et de la concentration en particules dans l'eau $[\sigma]$ sur le pourcentage d'émulsion générée ($\%_{Vol}$).

Influence de la teneur en huile φ^{ORG} : si l'on fixe la concentration en particules $[\sigma]$ constante, on observe que le pourcentage d'émulsion générée ($\%_{Vol}$) augmente avec φ^{ORG} jusqu'à une valeur de $\varphi^{ORG}=0,6$ au-dessus de laquelle le pourcentage d'émulsion formée chute brutalement. La Figure 64 illustre cette observation avec des clichés réalisés à $[\sigma]=2,37$ g.L⁻¹.

Influence de la teneur en particules dans l'eau $[\sigma]$: aucune variation notable sur la capacité d'émulsification n'est observée si φ^{ORG} est maintenue constante. Par contre, comme la Figure

65 le montre, à $\varphi^{ORG}=0,1$, lorsque $[\varpi]$ augmente, la taille des gouttelettes d'émulsion diminue et la distribution en taille devient moins polydisperse.

Influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) avec la teneur en particules par rapport à l'huile (w_p/w_o) constante (diagonale) : le pourcentage d'émulsion générée augmente avec la teneur en huile jusqu'à $\varphi^{ORG}=0,6$ puis chute pour des valeurs de φ^{ORG} supérieures.

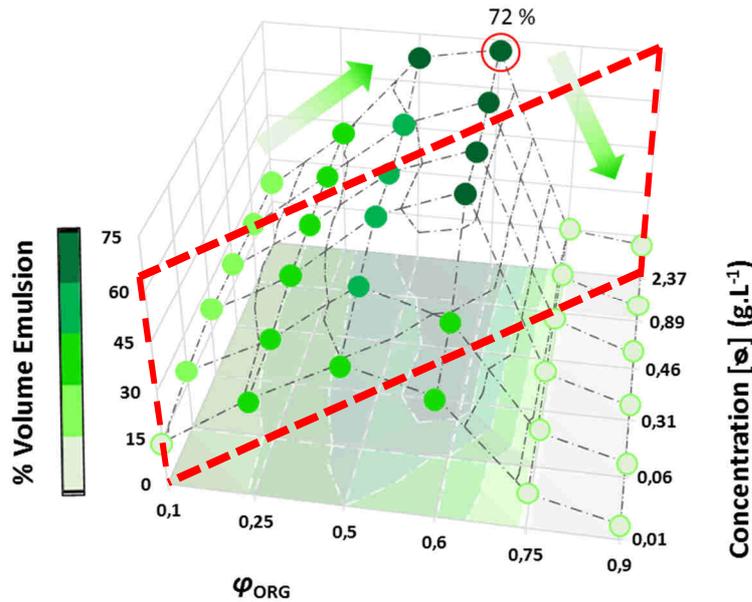


Figure 63 : Surface de réponse de l'effet de φ^{ORG} et de $[\varpi]$ sur le pourcentage volumique d'émulsion formée lors de l'étude d'émulsification par UT (60s à 15000 rpm) pour des dispersions de particules CN-CF. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A7-3, Annexe 7.

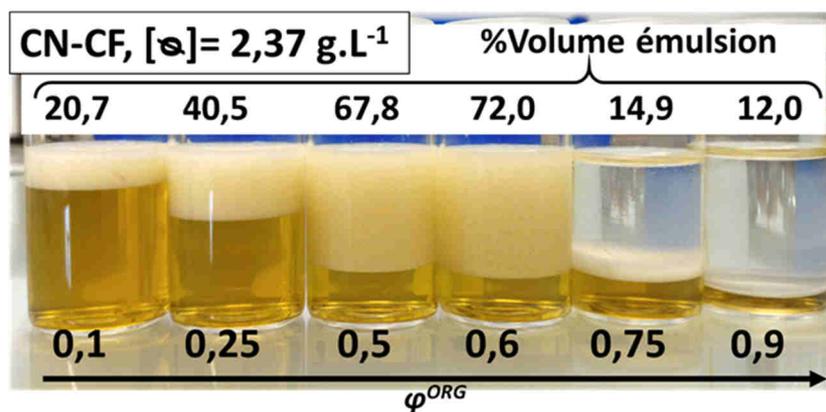


Figure 64 : Emulsions directes décano dans eau stabilisées, par des particules CN-CF agitées à une vitesse de 15000 rpm pendant 60s par UT, concentration en particules $[\varpi]=2,37 \text{ g.L}^{-1}$.

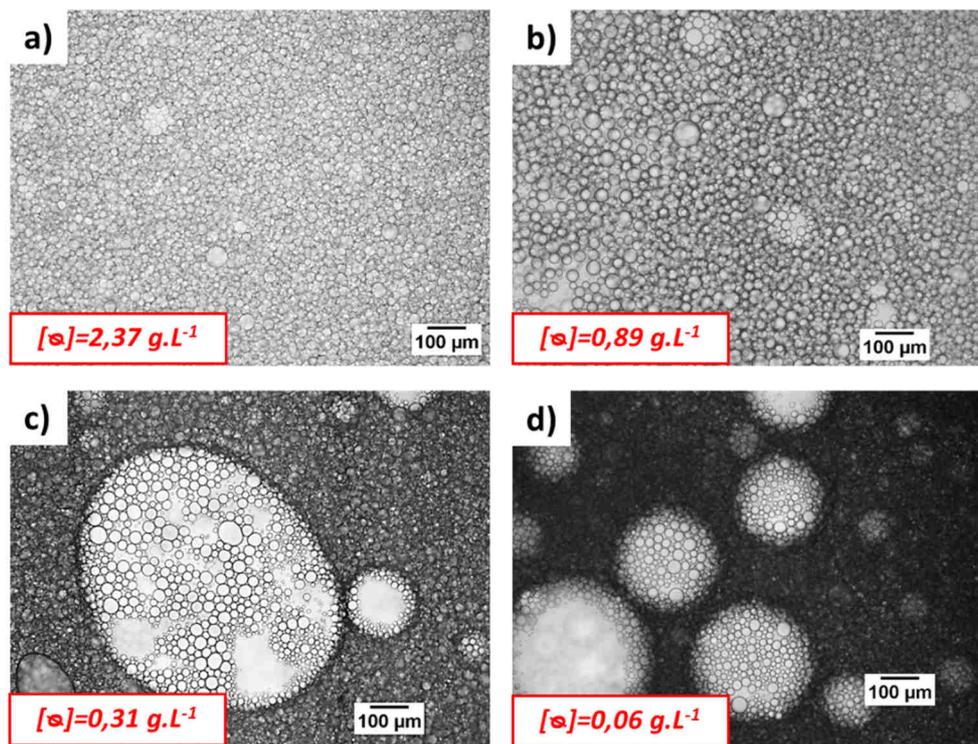


Figure 65 : Images de microscopie optique d'émulsions stabilisées par des particules CN-CF avec $\varphi^{ORG}=0,1$ pour des concentrations $[\phi]$: a) $2,37 \text{ g.L}^{-1}$; b) $0,89 \text{ g.L}^{-1}$; c) $0,31 \text{ g.L}^{-1}$ et d) $0,06 \text{ g.L}^{-1}$.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La même étude a été réalisée pour les particules de châtaignier natif tamisées à $<40 \mu\text{m}$ (particules CN-NCF).

La Figure 66 représente l'influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) et de la concentration en particules dans l'eau $[\phi]$ sur le pourcentage d'émulsion généré ($\%_{Vol}$).

Influence de la teneur en huile φ^{ORG} : si l'on fixe la concentration en particules $[\phi]$ constante, on observe que le pourcentage d'émulsion générée ($\%_{Vol}$) augmente avec φ^{ORG} jusqu'à une valeur de $\varphi^{ORG} = 0,75$ au-dessus de laquelle le pourcentage d'émulsion formée chute brutalement. La Figure 67 illustre cette observation avec des clichés réalisés à $[\phi]=32,95 \text{ g.L}^{-1}$.

Influence de la teneur en particules dans l'eau $[\phi]$: ici le pourcentage d'émulsion formée augmente avec la concentration en particules dans l'eau comme le montrent les

photographies de la Figure 68 dans laquelle les émulsions sont générées avec $\varphi^{ORG} = 0,5$ et $[\varnothing]$ variable.

Influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) avec la teneur en particules par rapport à l'huile (w_p/w_o) constante (diagonale) : le pourcentage d'émulsion générée augmente avec la teneur en huile jusqu'à $\varphi^{ORG}=0,75$ puis chute pour des valeurs de φ^{ORG} supérieures.

Il semble possible d'atteindre le maximum de phase organique émulsifiable, soit 74% d'huile théoriquement émulsifiée, si toutes les gouttes d'huile sont sphériques. Dans notre cas, lorsque 75% du système est constitué d'huile, toute l'huile est visuellement émulsifiée. L'observation visuelle montre que la phase émulsifiée occupe jusqu'à 90% du volume du système.

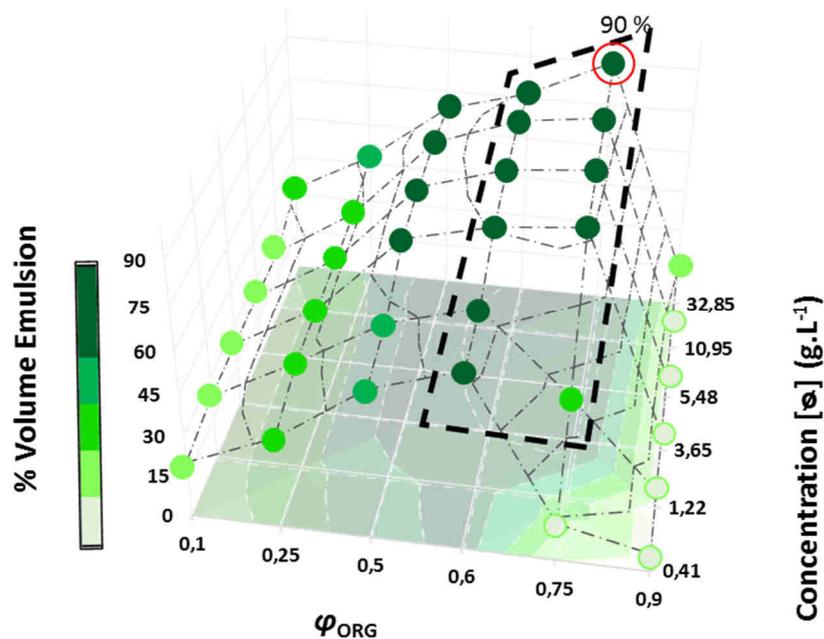


Figure 66 : Surface de réponse de l'effet de φ^{ORG} et de $[\varnothing]$ sur le pourcentage volumique d'émulsion formée lors de l'étude d'émulsification par UT (60s à 15000 rpm) pour des dispersions de particules CN-NCF. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A7-4, Annexe 7.

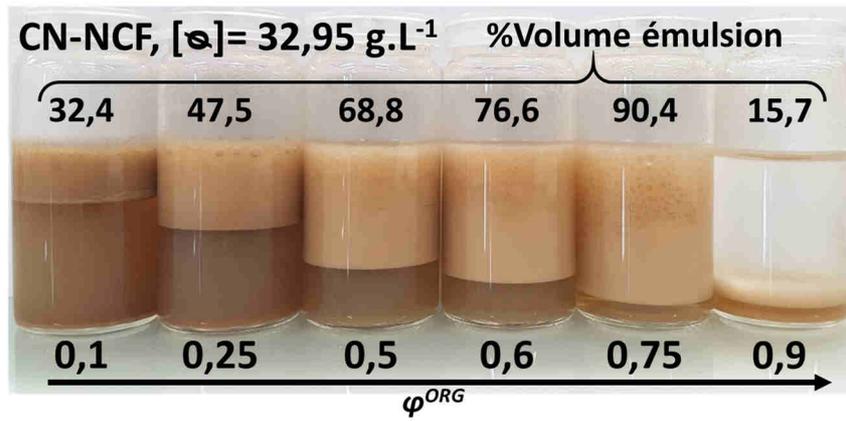


Figure 67 : Emulsions directes décane dans eau, stabilisées par des particules CN-NCF agitées à une vitesse de 15000 rpm pendant 60s par UT, pour les différentes fractions volumiques φ^{ORG} et une concentration en particules de $[\varnothing]=32,85 \text{ g.L}^{-1}$.

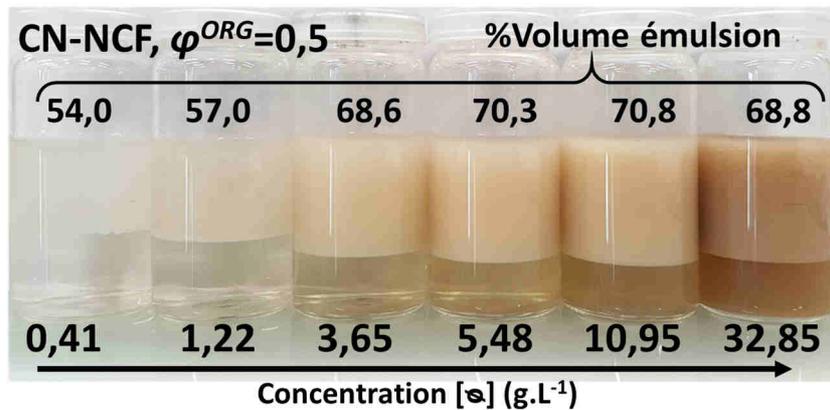


Figure 68 : Emulsions directes décane dans eau, stabilisées par des particules CN-NCF agitées à une vitesse de 15000 rpm pendant 60s par UT., pour les différentes concentrations en particules $[\varnothing]$ pour une fraction volumique de $\varphi^{ORG}=0,5$.

IV.3.2.3 Stabilité des émulsions

Les influences de la teneur en huile φ^{ORG} , de la teneur en particules dans l'eau $[\varnothing]$ et de la teneur en particules par rapport à l'huile w_p/w_o , ont été étudiées. Des particules de taille nanométrique CN-CF et des particules tamisées à $<40 \mu\text{m}$ (CN-NCF) ont été utilisées. La déstabilisation accélérée des émulsions a été réalisée par centrifugation.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

Influence de la teneur en particules dans l'eau $[\varnothing]$: la représentation graphique de la Figure 69 montre que la stabilité des émulsions est favorisée par la teneur en particules dans l'eau $[\varnothing]$ quelle que soit la teneur en huile φ^{ORG} .

Influence de la teneur en huile φ^{ORG} : aux plus faibles teneurs en particules $[\mathfrak{s}] < 0,06 \text{ g.L}^{-1}$, les émulsions ne sont jamais stables. On peut diviser les résultats en 2 zones. La première pour $[\mathfrak{s}] > 0,06$, et $\varphi^{ORG} < 0,5$ dans lesquelles la stabilité des émulsions générées est influencée par la teneur en huile et présente un optimum de stabilité pour $\varphi^{ORG} = 0,25$. Une seconde, pour $[\mathfrak{s}] > 0,46$ et $\varphi^{ORG} > 0,5$ dans laquelle la stabilité des émulsions n'est pas sensible à la teneur en huile φ^{ORG} . Dans cette seconde zone, à partir de $\varphi^{ORG} = 0,6$, la capacité d'émulsification est très faible.

Influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) avec la teneur en particules par rapport à l'huile (w_p/w_o) constante (diagonale) : on voit clairement sur la Figure 69 que les émulsions stables sont générées dans la zone au-dessus de la ligne rouge, pour des teneurs en particules par rapport à l'huile, supérieures à $4 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$.

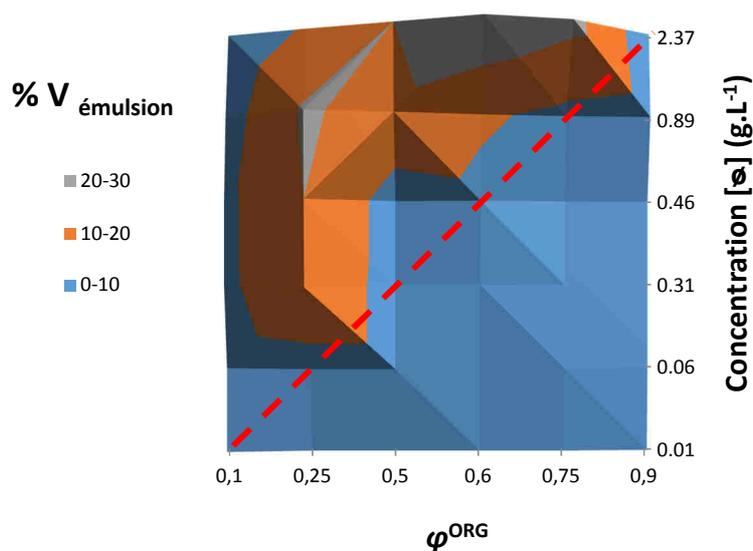


Figure 69 : Surface de réponse de l'effet de φ^{ORG} et de $[\mathfrak{s}]$ sur la stabilité des émulsions pour des émulsions générées avec des dispersions de particules de CN-CF émulsifiées par UT (15000 rpm, 60 s). Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A7-5, Annexe 7.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La même étude est réalisée sur des émulsions stabilisées avec des particules de châtaignier tamisées à $< 40 \mu\text{m}$.

Influence de la teneur en particules dans l'eau [s] : la représentation graphique de la Figure 70 montre que la stabilité des émulsions est favorisée par la teneur en particules dans l'eau [s] quelle que soit la teneur en huile φ^{ORG} .

Influence de la teneur en huile φ^{ORG} : ici, la stabilité est inversement proportionnelle à la teneur en huile. Les émulsions contenant le moins d'huile sont les plus stables.

Influence de la teneur en huile (φ^{ORG}) avec la teneur en particules par rapport à l'huile (w_p/w_o) constante (diagonale) : on voit clairement sur la Figure 70 que les émulsions stables sont générées dans la zone au-dessus de la ligne rouge, pour des teneurs en particules par rapport à l'huile, supérieures à $50 \cdot 10^{-4}$ g/g.

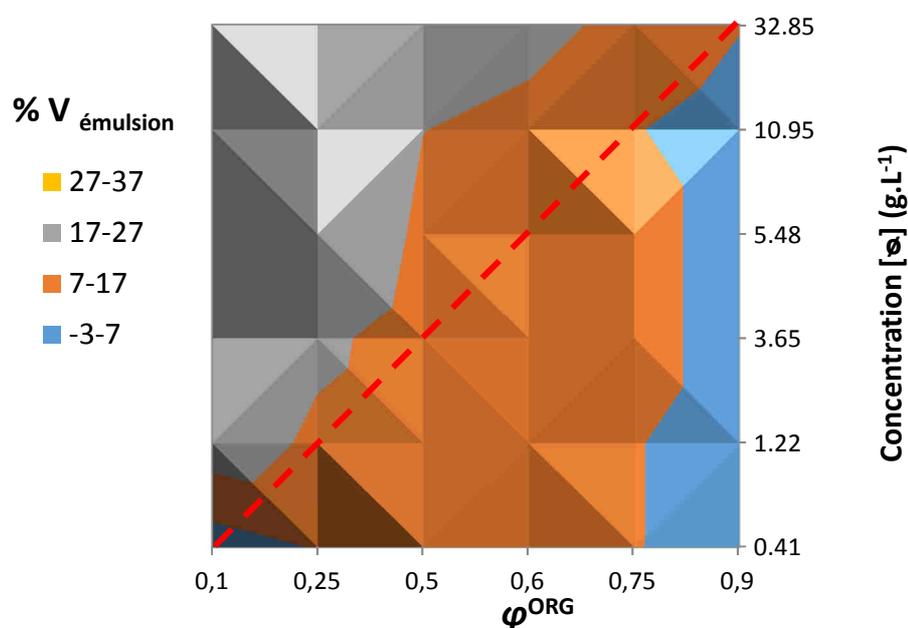


Figure 70 : Surface de réponse de l'effet de φ^{ORG} et de [s] sur la stabilité des émulsions pour des émulsions générées avec des dispersions de particules de CN-NCF émulsifiées par UT (15000 rpm, 60 s). Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A7-6, Annexe 7.

IV.3.2.4 Conclusion

Pour les deux cas d'études traités, sur l'émulsification par des particules de bois de châtaignier de taille nanométrique (CN-CF) et tamisées à $<40 \mu\text{m}$ (CN-NCF), l'influence des paramètres étudiés est sensiblement le même : la capacité d'émulsification est proportionnelle à la teneur

en huile jusqu'à un optimum, $\varphi^{ORG} = 0,6$ pour les particules CN-CF et $\varphi^{ORG} = 0,75$ pour les particules CN-NCF. Dans les deux cas, la capacité d'émulsification est peu dépendante de la teneur en particules.

Concernant la stabilité des émulsions, il a été observé un effet de la teneur en huile et de la teneur en particules. Dans les deux cas, les émulsions les plus stables sont obtenues au-dessus d'une teneur plancher en particules (par rapport à l'huile paramètre w_p/w_o) : 4.10^{-4} g/g pour les particules CN-CF et 50.10^{-4} g/g pour les particules CN-NCF.

IV.3.3 Influence du pH et de la salinité

Il est connu que les interactions interparticulaires des colloïdes en suspension sont influencées de manière directe par les espèces ioniques en solution.

Nous avons donc étudié l'influence de la salinité sur des suspensions de particules de bois.

Il nous est apparu important d'intégrer l'étude de l'influence du pH. Le pH peut influencer les propriétés électrostatiques des particules de bois, provoquer des phénomènes d'agrégation et même une possible dégradation chimique des particules.

De plus, si l'on fait varier le pH, automatiquement, la force ionique d'une solution varie. C'est pourquoi l'étude en parallèle de ces deux paramètres, pH et salinité, est importante [196].

Dans un premier temps, notre intérêt s'est porté sur l'évaluation de la stabilité physico-chimique des particules de bois. Ceci a été réalisé à l'aide de mesures de distribution de taille des particules. La diminution de taille des particules peut être due, soit à des phénomènes de désagrégation d'amas de particules. Dans ce cas le pH peut modifier la charge des particules de bois et modifier leurs interactions électrostatiques. Soit le pH peut provoquer la dégradation et conduire à des particules de plus petite dimension.

Dans un second temps, des études de capacité d'émulsification et de stabilisation des émulsions ont été réalisées.

Les particules de bois étudiées sont des particules de châtaignier natif de taille nanométrique obtenues après centrifugation et filtration (échantillons CN-CF).

La salinité a été ajustée avec du NaCl et le pH avec de la soude et de l'HCl.

IV.3.3.1 Influence du pH et de la salinité sur la stabilité physico-chimique des particules

L'étude de la stabilité physico-chimique des particules CN-CF est réalisée en suivant la variation de la taille des particules par DLS.

Trois réponses seront étudiées en fonction de la salinité et du pH du milieu de dispersion : le diamètre hydrodynamique, l'indice de polydispersité (Pdl) et la quantité de coups reçus par le corrélateur de l'appareil (DCR).

La Figure 71 représente les valeurs du diamètre hydrodynamique des particules CN-CF en fonction du pH et de la concentration en NaCl.

On remarque que le diamètre des particules est indépendant du pH et de la salinité sur une large plage de conditions. La salinité provoque une augmentation du diamètre à partir de 10 g.L⁻¹. Cette augmentation est attribuée à l'agrégation des particules de bois. A 10 g.L⁻¹ en NaCl, la diminution du pH induit une augmentation du diamètre des particules.

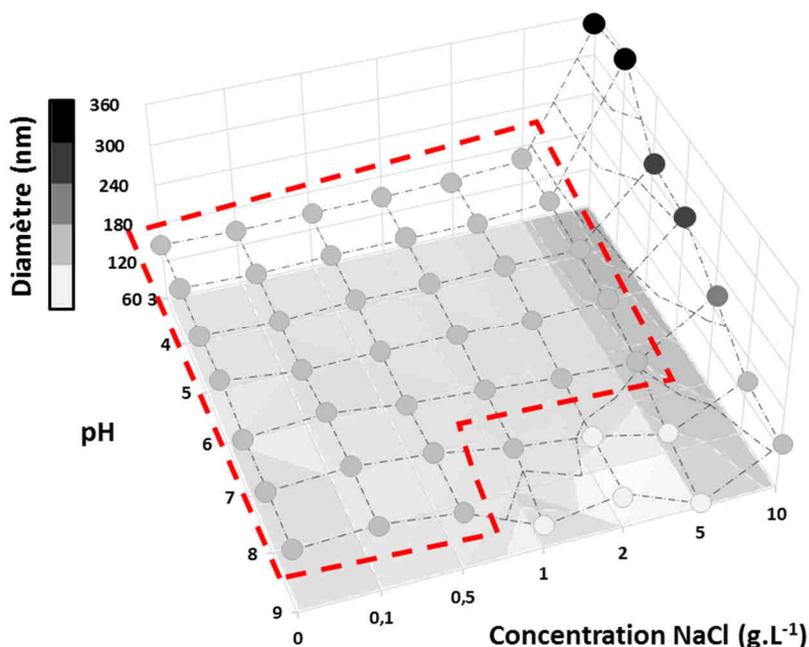


Figure 71 : Surface de réponse du diamètre hydrodynamique des particules CN-CF obtenues par DLS, en fonction du pH et de la concentration en NaCl ($[NaCl]$). Analyses répétées trois fois pour des particules CN-CF à $[\varphi]=0,9$ g.L⁻¹ dispersées dans l'eau. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A8-1, Annexe 8.

Les valeurs des indices de polydispersité (Pdl) obtenues par DLS (Figure 72) varient davantage que les valeurs des diamètres. La zone à l'intérieur de la ligne rouge pointillée correspond aux valeurs de Pdl les plus faibles avec une moyenne de $0,19 \pm 0,03$. Aux plus fortes valeurs de salinité avec $[\text{NaCl}] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, l'augmentation des valeurs de Pdl indiquent une augmentation de la polydispersité des particules, cohérente avec l'apparition de phénomènes d'agrégation. La même explication est valable à $\text{pH} > 6$ avec des salinités supérieures à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

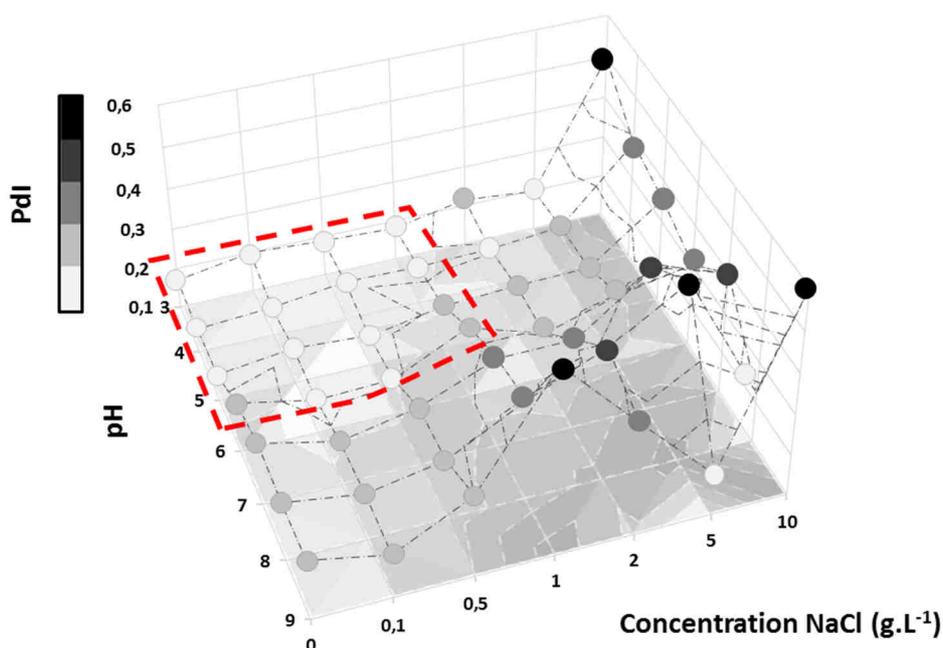


Figure 72 : Surface de réponse de l'indice de polydispersité Pdl des particules CN-CF obtenues par DLS, en fonction du pH et $[\text{NaCl}]$. Analyses répétées 3 fois, pour des particules CN-CF à $[\text{CN}] = 0,9 \text{ g.L}^{-1}$ dispersées dans de l'eau. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A8-2, Annexe 8.

Lorsque l'on étudie les valeurs de DCR obtenues par DLS (Figure 73), on remarque une zone (à l'intérieur du cadre en pointillés rouges) présentant les valeurs les plus élevées. L'extérieur de cette zone, avec les plus faibles valeurs de DCR, coïncide avec les zones, soit de forte salinité ($> 1 \text{ g.L}^{-1}$), soit de pH élevé (> 6). Il est donc probable que dans cette zone, les conditions de pH et de salinité aient un impact important sur le comportement des particules. A $\text{pH} > 6$, une dégradation des particules est possible, mais sans engendrer d'agrégation. A des concentrations en NaCl supérieure à 1 g.L^{-1} , la salinité induit l'agrégation des particules. Les deux phénomènes peuvent probablement être simultanés.

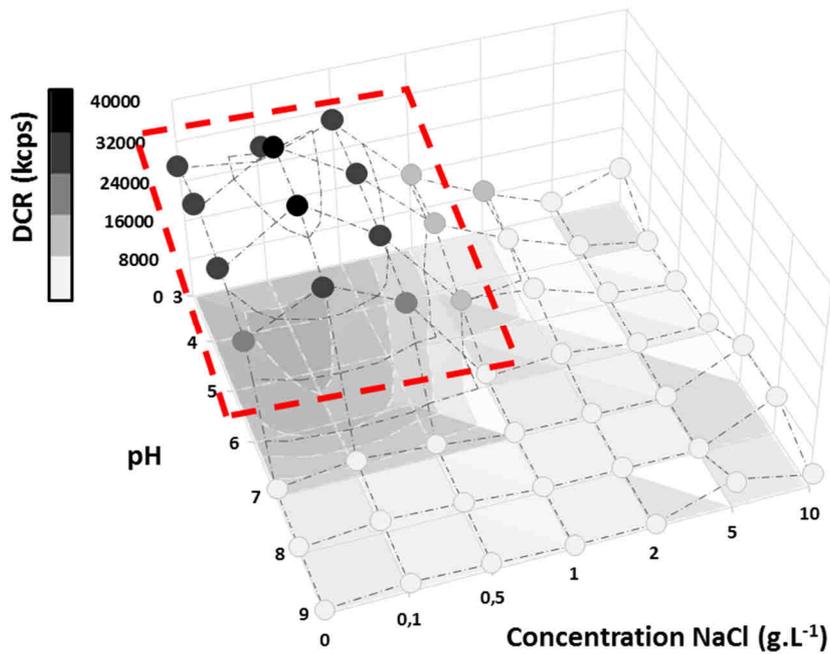


Figure 73 : Surface de réponse des valeurs de DCR des particules CN-CF obtenues par DLS, en fonction du pH et $[NaCl]$. Analyses effectuées trois fois pour des particules CN-CF à $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$ dispersées dans l'eau. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A8-3, Annexe 8.

IV.3.3.2 Influence du pH et de la salinité sur la capacité d'émulsification

- Influence du pH :

L'observation visuelle des émulsions fraîchement préparées de la Figure 74, à une concentration en NaCl constante, montre que le volume d'émulsion générée ne varie pas avec le pH. L'unique différence observable est le changement de coloration de la phase aqueuse continue qui passe de marron clair à marron foncé, lorsque le pH augmente de 3 à 9.

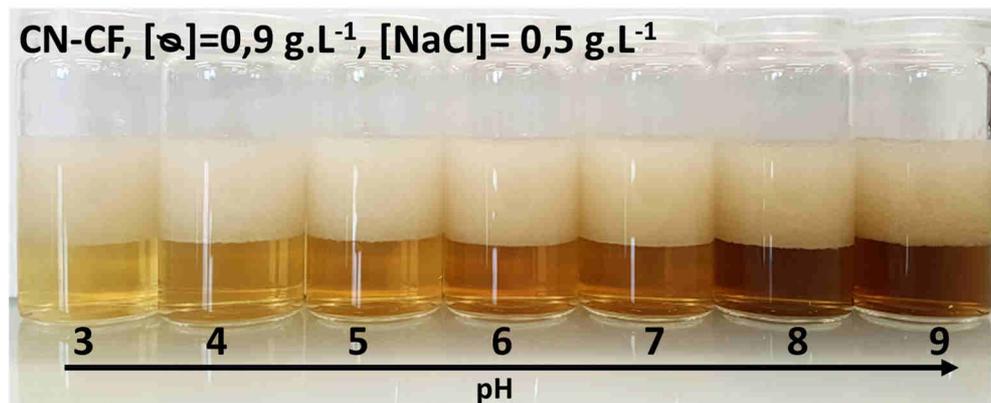


Figure 74 : Emulsions directes de décane dans eau stabilisées par des particules CN-CF agitées à une vitesse de 18000 rpm pendant 300s par UT pour une concentration à $[\text{s}]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$ et une concentration en NaCl de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

L'observation microscopique d'émulsions générées, à concentration en sel constante et à pH croissant (Figure 75), montre une diminution de la taille des gouttes avec le pH. Sur les 4 photographies, deux populations de gouttes coexistent, une de grand diamètre ($20 \mu\text{m}$) et une de plus petit diamètre ($2-5 \mu\text{m}$). L'émulsion générée au pH le bas ($\text{pH}=3$) paraît la moins polydisperse.

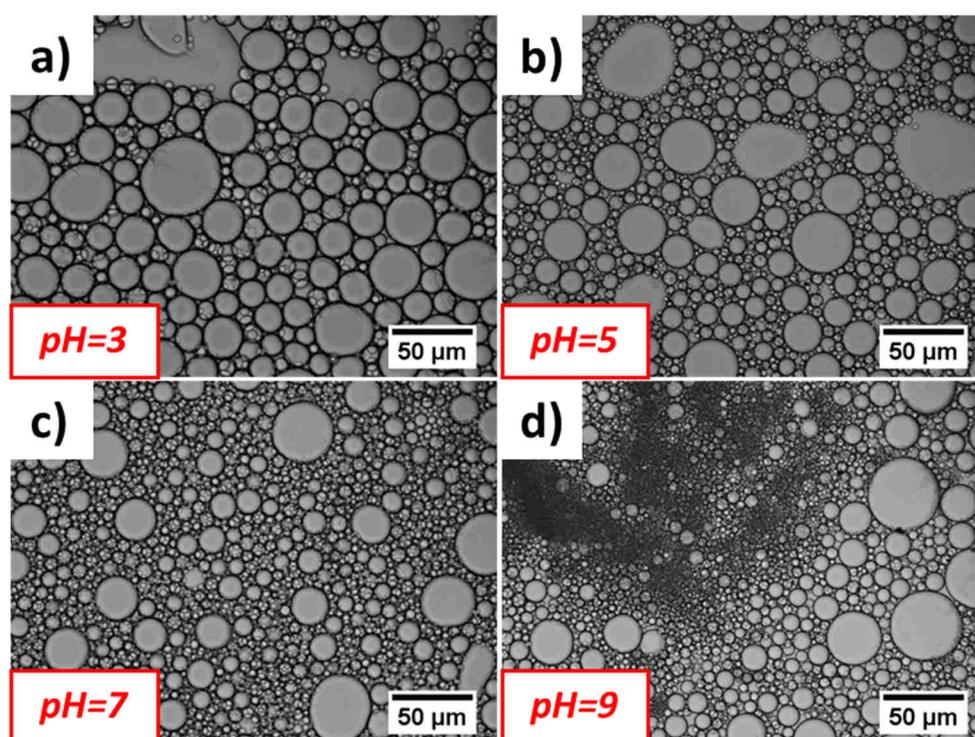


Figure 75 : Images de microscopie optique d'émulsions stabilisées par des particules CN-CF à une concentration de $0,9 \text{ g.L}^{-1}$ et avec $[\text{NaCl}]=0 \text{ g.L}^{-1}$, pour des pH : a) 3 ; b) 5 ; c) 7 et d) 9.

- **Influence de la salinité :**

Sur le graphique 3D de la Figure 76, quel que soit le pH, la capacité d'émulsification augmente légèrement jusqu'à une concentration en NaCl de 1 g.L^{-1} . Au-dessus de cette valeur, la capacité d'émulsification diminue. Les concentrations élevées en sel sont susceptibles, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, de provoquer l'agrégation des particules de bois, mais aussi de réduire les forces de répulsion entre les gouttelettes d'émulsion et de favoriser leur rapprochement puis la fusion des gouttelettes. Quoi qu'il en soit, le résultat observé est la diminution de la capacité d'émulsification à des concentrations en NaCl supérieures à 1 g.L^{-1} .

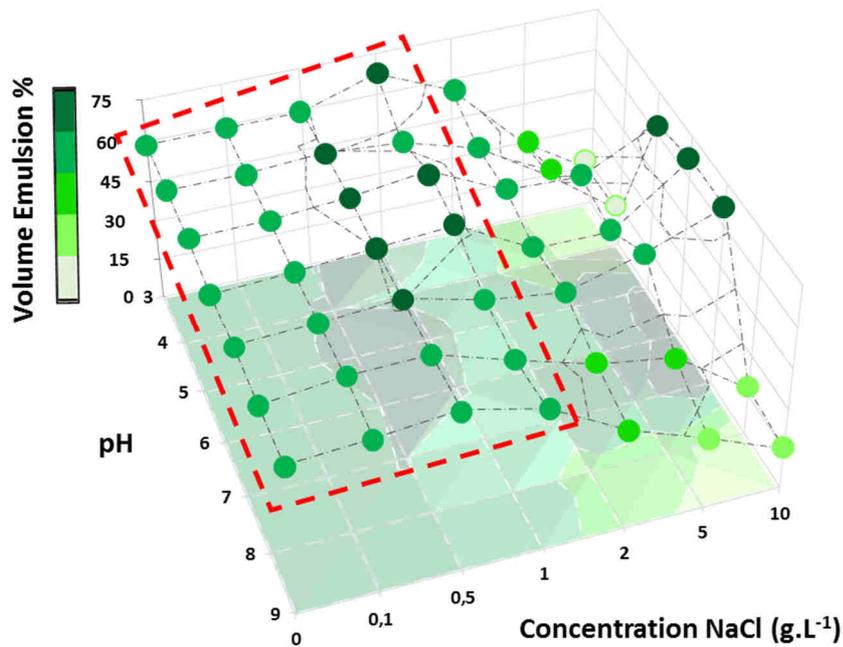


Figure 76 : Surface de réponse de l'effet de la concentration en NaCl et du pH sur le pourcentage volumique d'émulsion formée pour des émulsions élaborées avec des dispersions de particules de CN-CF à $[\varphi]=0,9 \text{ g.L}^{-1}$, émulsifiées par UT (18000 rpm, 300 s) avec $\varphi^{ORG} = 0,5$. Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A8-5, Annexe 8.

IV.3.3.3 Influence du pH et de la salinité sur la stabilité des émulsions

Les influences du pH et de la salinité sur les émulsions de particules de bois CN-CF, ont été déterminées en mesurant le pourcentage d'émulsion résiduelle après centrifugation. Les résultats sont présentés sur la Figure 77.

- **Influence du pH**

La stabilité des émulsions de particules de bois n'est pas affectée par les variations de pH pour des concentrations en NaCl inférieures à 1 g.L^{-1} . Entre 1 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} en NaCl, on observe une diminution de la stabilité quand le pH augmente.

- **Influence de la salinité**

A pH constant, on observe une diminution de la stabilité des émulsions lorsque la concentration en NaCl augmente au-dessus de $1-2 \text{ g.L}^{-1}$.

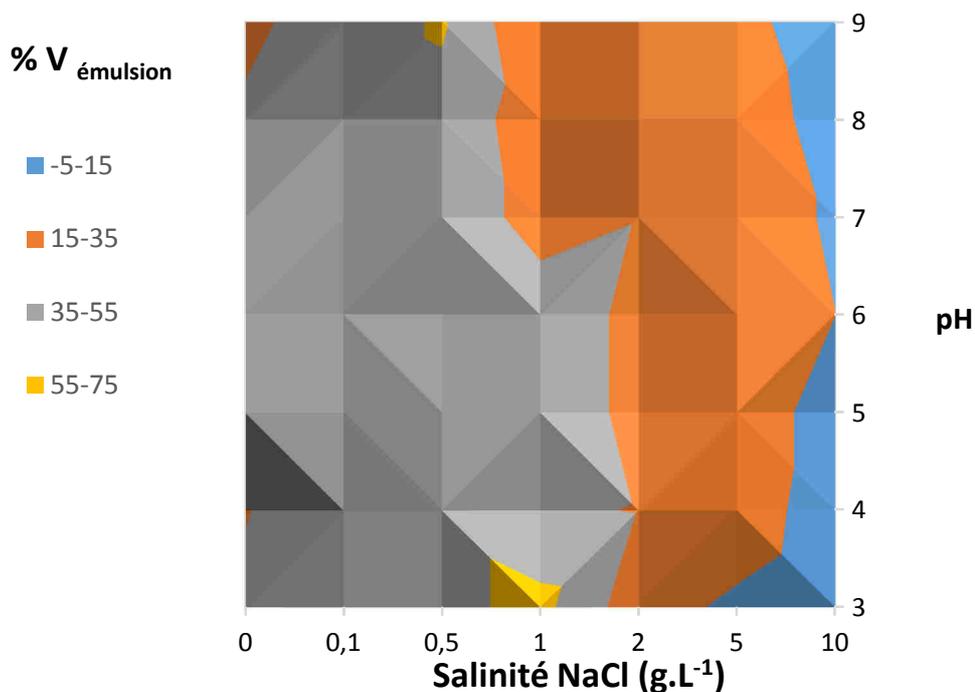


Figure 77 : Surface de réponse de l'effet du pH et la salinité sur la stabilité des émulsions pour des émulsions générées avec des dispersions de particules de CN-CF sous UT (15000 rpm, 60 s). Les valeurs des nœuds de la matrice sont présentées dans le Tableau A8-6, Annexe 8.

IV.3.3.4 Conclusion

Dans les conditions expérimentales de ce travail, il apparaît que le pH et la salinité peuvent causer des phénomènes d'agrégation et/ou de dégradation des particules de bois en suspension dans l'eau. Cependant, le pH n'a que peu d'effet sur la capacité d'émulsification et de stabilisation des émulsions générées avec des particules de châtaignier. Au contraire de la salinité qui constitue le paramètre le plus important : au-dessus de 2 g.L⁻¹, elle limite la capacité d'émulsification et diminue la stabilité des émulsions générées.

La modification des conditions expérimentales, telle l'ajout d'un tampon, la modification des particules, la température, peut modifier l'influence de ces paramètres et des études doivent être menées au cas par cas.

IV.4 Etude des propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois

Les propriétés d'écoulement des émulsions vont être abordées dans cette partie. Dans ce travail, l'objectif est de mettre en évidence quelles sont les influences des paramètres de procédé et de formulation sur les propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois.

- Ainsi, la technologie d'émulsification sera considérée comme un paramètre variable (technologie UT et technologie US).
- L'effet du vieillissement des émulsions sur leur comportement rhéologique sera mesuré.
- L'étude se terminera par l'évaluation de l'influence d'un agent rhéologique exogène.

Ainsi, trois types d'analyses rhéologiques ont été réalisées. Dans un premier temps, les tests d'écoulement sont menés pour mesurer la viscosité en fonction des contraintes appliquées. Dans un deuxième temps, les propriétés viscoélastiques des émulsions sont étudiées en fonction de l'amplitude de la déformation de l'émulsion. Enfin, les propriétés viscoélastiques sont étudiées en fonction de la vitesse de déformation de l'émulsion.

IV.4.1 Partie expérimentale

La caractérisation des propriétés rhéologiques des émulsions a été effectuée avec un rhéomètre MCR-302 (Anton Paar, Autriche) équipé d'un module rotor cône-plateau CP-50-2 avec un entrefer de 0,208 mm. Les émulsions sont déposées sur le plateau. Les analyses sont réalisées à une température de 25°C.

Le Gellan de type Phytigel™ BioReagent (Sigma) est l'agent rhéoépaississant exogène. Dans ce cas, une dispersion concentrée de particules de bois est préalablement préparée puis mélangée avec une autre solution contenant le Gellan lui aussi concentré de façon à obtenir une phase aqueuse avec la concentration désirée en particules et en Gellan. Pour dissoudre le Gellan, un chauffage à 90°C est nécessaire avant le mélange avec la suspension de particules. L'émulsion est générée après refroidissement de la phase aqueuse.

Les conditions opératoires utilisées pour effectuer les expériences sont présentées dans le Tableau 17. Les zones à fond gris représentent les paramètres modifiés par rapport à une émulsion utilisée comme standard lors de ces études.

Les mesures réalisées ont été répétées trois fois. Les paramètres de mesure sont présentés dans le Tableau 18.

Technologie d'agitation	UT	UT/US	UT	UT	UT
Vitesse d'agitation	18000 rpm	18000 rpm / 40%	18000 rpm	18000 rpm	18000 rpm
Durée d'agitation	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min
Nature de l'huile	Décane	Décane	Décane	Décane	Décane/ Hexadécane
Fraction volumique φ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5 / 0,2
Type de particule	CN-NCF	CN-NCF / CN-CF	CN-NCF	CN-NCF	CN-NCF/ CN-CF
Concentration en particules	10 g.L ⁻¹	10 / 1 g.L ⁻¹	10 g.L ⁻¹	10 g.L ⁻¹	10 / 1 g.L ⁻¹
Temps de vieillissement	24 h	24 h	0/1/6/24/48/ 72 h	0/24 h	24 h
Teneur en Gellan	---	---	---	0/0,125/0,25 / 0,5 g.L ⁻¹	---

Tableau 17 : Conditions et paramètres d'une émulsion standard et des études suivies par rhéologie.

Réglage	Écoulement	Amplitude	Fréquence
Paramètre mesuré	Viscosité η Taux cisaillement τ	Module de stockage G' Module de perte G''	Module de stockage G' Module de perte G''
Nombre de points	40	40	16
Gradient	De cisaillement : $0,1 \rightarrow 50 \text{ s}^{-1}$	De déformation : $0,01 \rightarrow 100 \%$	De fréquence : $100 \rightarrow 0,1 \text{ Hz}$
Paramètre Constant	Temps de mesure : Rampe log de 15 à 1s	Fréquence : 1 Hz	Amplitude 1 %

Tableau 18 : Paramètres pour les analyses rhéologiques des émulsions de Pickering.

IV.4.2 Impact de la technologie d'agitation : Ultra-Sons (US) / Ultra-Turrax (UT)

IV.4.2.1 Expériences d'écoulement

Les émulsions ont été générées avec deux types de particules de châtaignier : i) Particules CN-NCF utilisées à la concentration dans l'eau $[\phi] = 10 \text{ g.L}^{-1}$; ii) particules CN-CF utilisées à la concentration dans l'eau $[\phi] = 0,9 \text{ g.L}^{-1}$. Dans les 2 cas, la teneur en huile est $\varphi^{ORG} = 0,5$. L'huile est le décane.

Les données expérimentales sont toutes notées dans le Tableau 18.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La Figure 78a) décrit les variations de la viscosité pour des émulsions stabilisées avec des particules CN-NCF suivant les deux méthodes d'agitation, UT et US. La diminution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement indique que les émulsions présentent un comportement rhéofluidifiant. L'émulsion générée par US présente une viscosité légèrement supérieure, pour toute la plage de valeurs de cisaillement, à celle de l'émulsion produite par UT.

On peut observer sur la Figure 78b) que la contrainte de cisaillement suit la même tendance inverse à la courbe de viscosité.

Le seuil d'écoulement τ_y correspond à l'ordonnée à l'origine de la courbe de la Figure 78b). Le seuil d'écoulement est la contrainte de cisaillement nécessaire pour passer d'un comportement solide au repos, à un comportement fluide, (norme EN ISO 3219-1). L'émulsion agitée par UT présente un $\tau_y=3,52$ Pa, inférieur à celui de l'émulsion générée par US $\tau_y=4,38$ Pa, indiquant un comportement légèrement plus rigide.

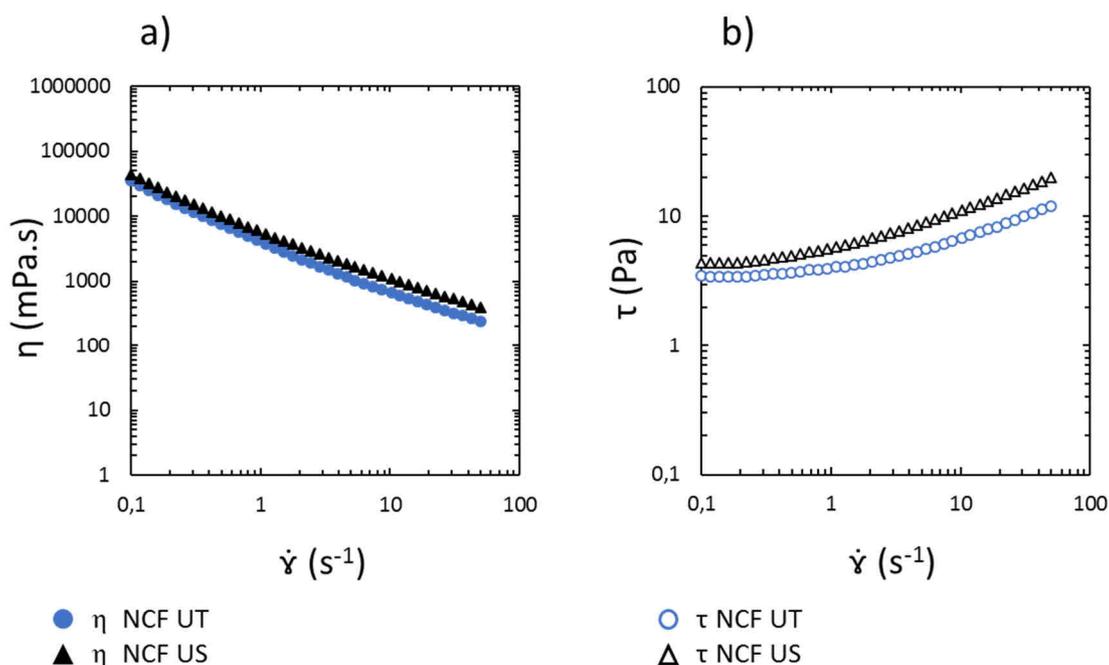


Figure 78 : Courbes d'écoulement des émulsions stabilisées par des particules CN-NCF : a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, b) contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les symboles pleins désignent la viscosité et les symboles vides désignent le taux de cisaillement. Emulsions générées par ● UT et par ▲ US.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

La Figure 79a) décrit l'évolution de la viscosité pour des émulsions stabilisées avec des particules CN-CF suivant les deux méthodes d'agitation, UT et US. Les émulsions stabilisées par les particules CN-CF présentent un comportement rhéofluidifiant. Cependant, une inversion des tendances est observée par rapport aux émulsions CN-NCF. Les valeurs de viscosité pour l'émulsion agitée par UT sont deux fois plus élevées que celles de l'émulsion générée par US.

La même tendance est observée pour le seuil d'écoulement, $\tau_Y=1,73$ Pa pour l'émulsion générée par UT, contre $\tau_Y=0,87$ Pa pour l'émulsion générée par US.

Pour les particules CN-CF, l'agitation par UT produit des émulsions avec des seuils d'écoulement supérieurs ($\tau_Y^{UT_{CN-CF}} > \tau_Y^{US_{CN-CF}}$) et une viscosité plus élevée ($\eta^{UT_{CN-CF}} > \eta^{US_{CN-CF}}$) que les émulsions produites par US.

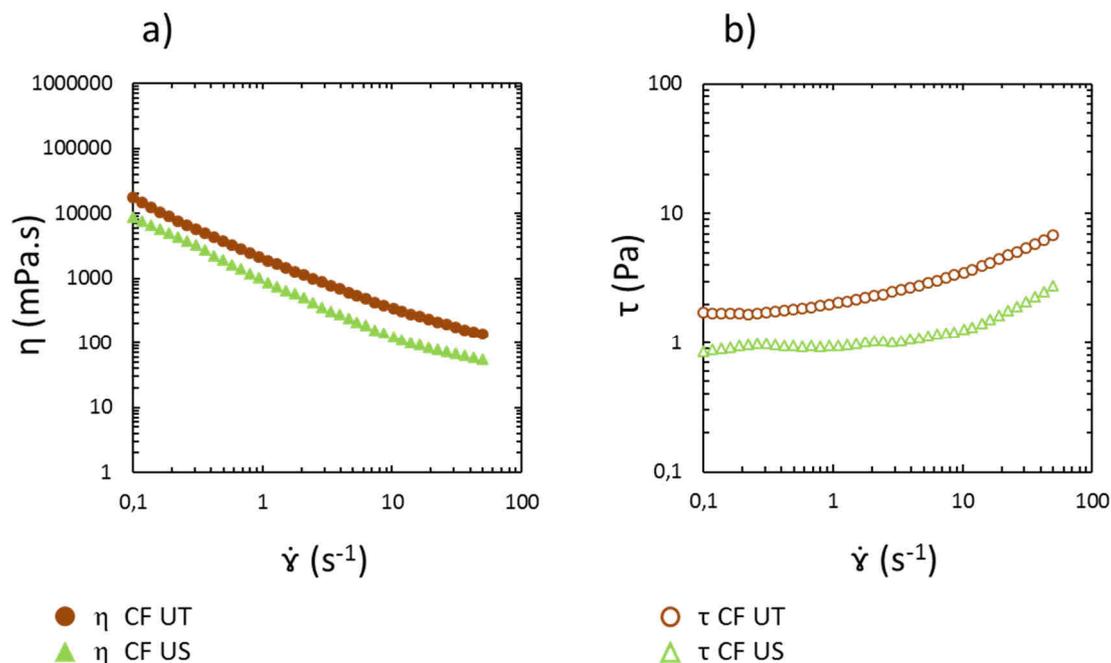


Figure 79 : Courbes d'écoulement des émulsions stabilisées par des particules CN-CF : a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, b) contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les symboles pleins désignent la viscosité et les symboles vides désignent le taux de cisaillement. Emulsions générées par ● UT et par ▲ US.

IV.4.2.2 Etudes des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude

Les modules élastique et visqueux de l'émulsion sont suivis en fonction d'une déformation en %, à fréquence constante (1 Hz, pour rester dans le domaine de linéarité viscoélastique).

Le module élastique G' donne des informations sur les propriétés d'élasticité de l'émulsion, et donc de l'énergie qui est conservée par le système après que la contrainte de déformation soit appliquée.

Le module visqueux donne des informations sur l'énergie qui est perdue par le système par dissipation d'énergie. Lorsque ces deux modules se croisent, la matière passe d'un comportement de solide idéal, à celui de liquide idéal.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

Sur la Figure 80a), on observe que les modules G'^{UT}_{CN-NCF} et G'^{US}_{CN-NCF} sont constants pour des déformations inférieures à $\gamma < 2\%$, indiquant que l'élasticité de l'émulsion obtenue est indépendante de la technologie d'agitation.

On observe aussi que $G'^{UT}_{CN-NCF} > G'^{US}_{CN-NCF}$, et donc que l'émulsion CN-NCF générée par UT est plus rigide que celle émulsifiée par US.

De même, on peut remarquer que G''^{UT}_{CN-NCF} est constant pour $\gamma < 2\%$ et que G''^{US}_{CN-NCF} est constant pour $\gamma < 1\%$.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

Lorsqu'on observe la Figure 80b), on remarque que G'^{UT}_{CN-CF} présente un comportement viscoélastique (linéaire) pour $\gamma < 2\%$, alors que G'^{US}_{CN-CF} présente un comportement irrégulier. De même, $G'^{UT}_{CN-CF} \ll G'^{US}_{CN-CF}$, ce qui renforce l'hypothèse observée lors de l'étude d'écoulement, que la technologie US produit des émulsions moins rigides. L'influence de l'émulsification par UT sur le module visqueux G''^{UT} est la même pour les particules CN-CF que pour les particules CN-NCF.

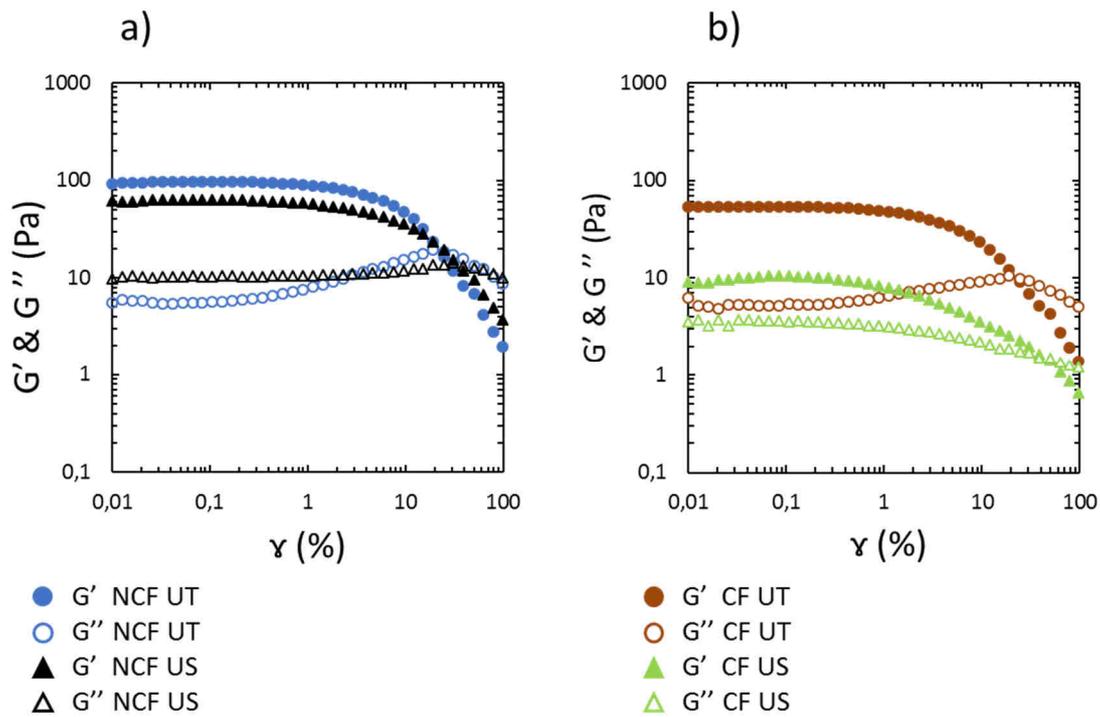


Figure 80 : Balayage en amplitude pour : a) une émulsion stabilisée par des particules CN-NCF, émulsifiée par ● UT et par ▲ US ; et b) une émulsion stabilisée par des particules CN-CF. Emulsification par ● UT et par ▲ US. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

IV.4.2.3 Etudes des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence

L'étude par balayage en fréquence permet d'étudier les modules élastique et visqueux des émulsions en fonction de la vitesse angulaire de cisaillement à déformation constante (1% pour rester dans le domaine viscoélastique). Les résultats de cette étude, couplés avec les résultats du balayage d'amplitude permettront d'établir si des interactions entre gouttes et entre particules existent [266], [267].

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

Sur la Figure 81a), on peut observer que dans la zone de faibles fréquences ($10 \text{ rad.s}^{-1} > \omega$), $G'^{\text{UT}}_{\text{CN-NCF}}$ et $G'^{\text{US}}_{\text{CN-NCF}}$ sont linéaires. Cela indique que le comportement viscoélastique des émulsions n'est pas dépendant de la fréquence dans cette région.

De même, on observe que $G'^{UT}_{CN-NCF} \approx G'^{US}_{CN-NCF}$, ce qui signifie qu'une microstructure, formée par les particules CN-NCF et les gouttes de l'émulsion, existe et permet à la macrostructure de conserver les propriétés d'un solide élastique indépendamment de la technologie d'agitation.

L'augmentation des modules visqueux G''^{UT}_{CN-NCF} et G''^{US}_{CN-NCF} , en fonction de la fréquence indique, une augmentation des interactions entre les particules à haute vitesse angulaire ω .

Il est à remarquer que les courbes de G'_{CN-NCF} et G''_{CN-NCF} en fonction de ω ne se croisent pas pour le domaine des fréquences étudiées, et donc que le comportement des émulsions reste celui d'un solide viscoélastique. La rupture de l'émulsion obtenue sera provoquée par l'intensité de la force appliquée ou par la déformation subie, et non pas par la vitesse de cette déformation, si elle est inférieure ou égale à 1%.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

Pour les courbes présentées dans la Figure 81b), on observe une augmentation de G'_{CN-CF} et de G''_{CN-CF} en fonction de la vitesse angulaire. Ceci signifie que le comportement élastique des émulsions est dépendant de la fréquence de cisaillement, pour les deux technologies d'agitation étudiées. Une diminution des interactions interparticulaires peut l'expliquer.

Finalement, on observe que $G'^{UT}_{CN-CF} > G'^{US}_{CN-CF}$, et donc que pour ce type de particules, l'émulsification par UT produit les émulsions les plus rigides.

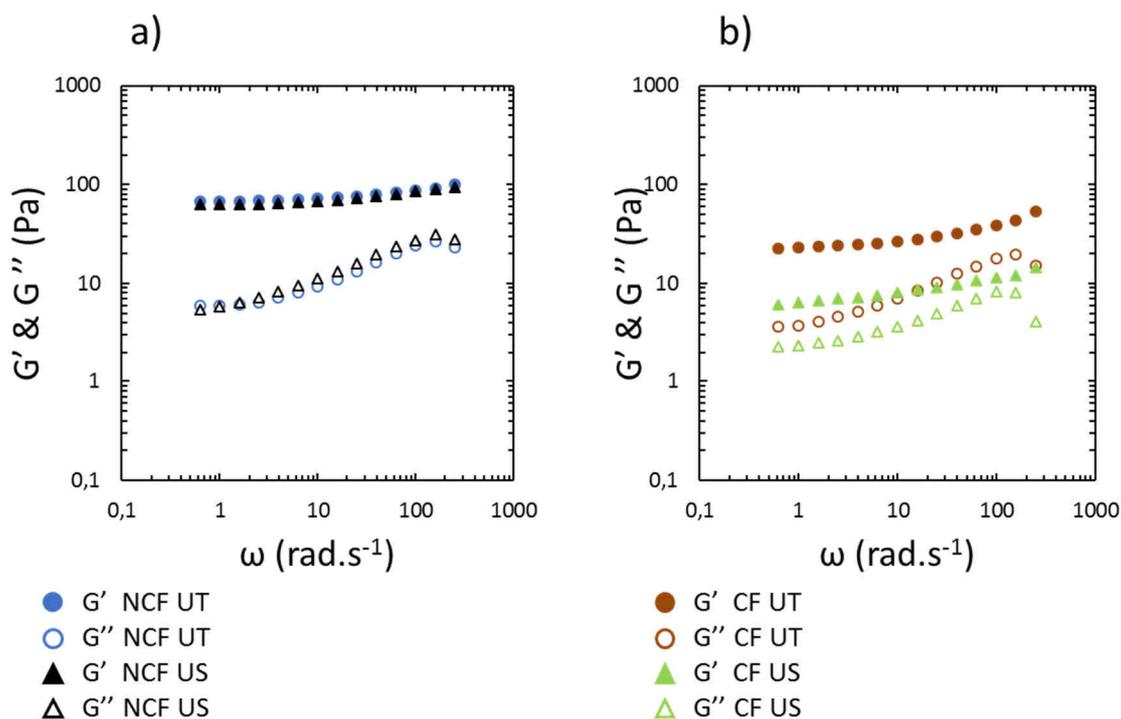


Figure 81 : Balayage en fréquence pour : a) une émulsion stabilisée par des CN-NCF émulsifiée par ● UT et par ▲ US ; et b) une émulsion stabilisée par des particules centrifugées et filtrées (CN-CF). Emulsification par ● UT et par ▲ US. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

IV.4.3 Influence du vieillissement des émulsions de Pickering

L'évolution des propriétés rhéologiques des émulsions a été suivie au cours du temps. Un intérêt est tout d'abord porté sur les premières 24 h après l'élaboration de l'émulsion.

Ensuite, l'évolution des propriétés rhéologiques a été étudiée au-delà de 24 h.

L'étude de vieillissement a été réalisée sur des émulsions stabilisées avec des particules de châtaignier CN-NCF.

IV.4.3.1 Expériences d'écoulement

Sur la Figure 82a), toutes les courbes présentent le même profil d'écoulement. Les émulsions présentent un comportement rhéofluidifiant.

On peut observer que la courbe qui correspond à l'émulsion analysée juste après émulsification possède une viscosité initiale ($\eta_0^{0h} = 3833 \text{ mPa.s}$) bien inférieure aux valeurs de

viscosité mesurées pour des temps de vieillissement plus longs ($\eta_0^{1h} = 22957$ mPa.s jusqu'à $\eta_0^{72h} = 36454$ mPa.s).

Cette augmentation de la viscosité au cours du temps est causée par la séparation de la phase émulsionnée et de l'eau en excès rejetée de l'émulsion par crémage. Lorsque l'eau en excès est éliminée du système, les gouttes de l'émulsion sont davantage en contact.

On peut ensuite observer que la variation, entre la viscosité initiale pour une émulsion vieillie 24 h ($\eta_0^{24h} = 29399$ mPa.s) et celle d'une émulsion vieillie 72 h ($\eta_0^{72h} = 36454$ mPa.s), est faible.

On considère alors qu'au-delà de 24 h après sa formation, l'émulsion conserve ses propriétés rhéologiques dans le temps.

Sur la Figure 82b) représentant les courbes de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement, le seuil d'écoulement des émulsions augmente avec le vieillissement ($\tau_Y^{0h} \approx 0,42$ Pa; $\tau_Y^{24h} \approx 2,94$ Pa; $\tau_Y^{72h} \approx 3,65$ Pa) et le rejet de la phase aqueuse en excès.

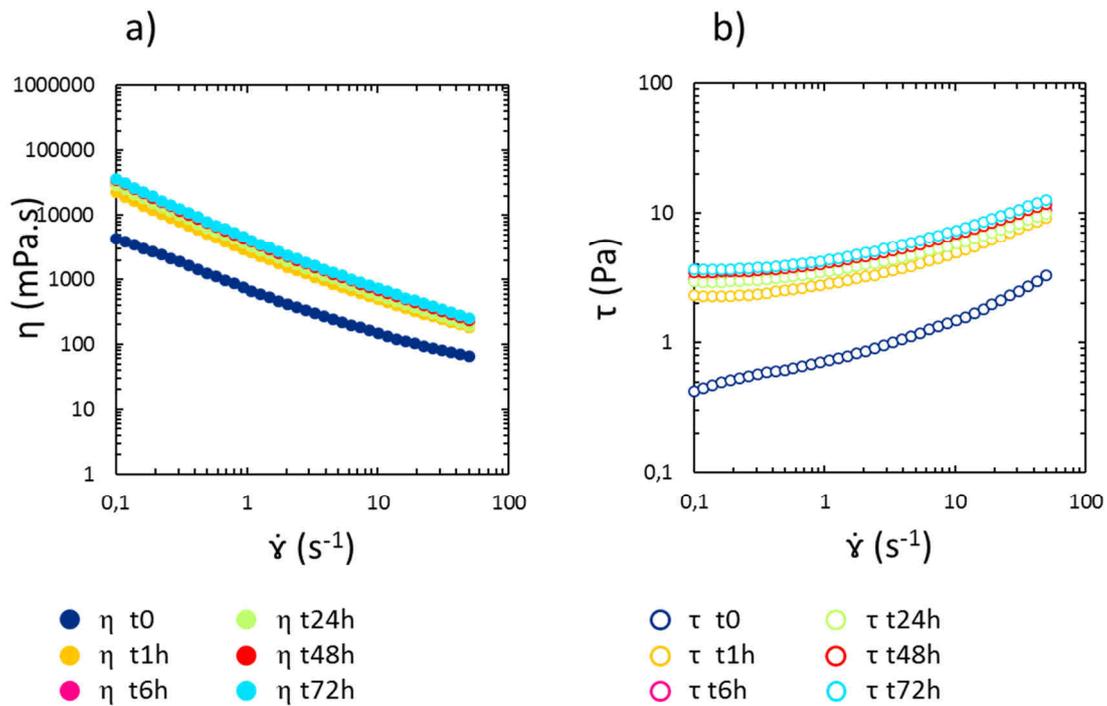


Figure 82 : Courbes d'écoulement pour des durées de vieillissement différentes d'émulsions stabilisées par des particules CN-NCF : a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, b) contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Les symboles pleins désignent la viscosité et les symboles vides désignent le taux de cisaillement pour les différentes durées de vieillissement : ● $t = 0$, ● $t = 1$ h, ● $t = 6$ h, ● $t = 24$ h, ● $t = 48$ h et ● $t = 72$ h.

IV.4.3.2 Études des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude

L'évolution des modules G' et G'' , pour les émulsions à $t = 0-1-6-24$ h, est représentée sur la Figure 83a). La variation du module viscoélastique G' est linéaire pour des déformations inférieures à $\gamma < 2\%$ tandis que le module G'^{0h} présente une linéarité pour des déformations $\gamma < 1\%$.

On peut penser que des phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald se produisent alors dans les 24 h premières heures de vie de l'émulsion. On observe l'augmentation du module G'' pour des pourcentages de déformation élevés ($10\% < \gamma$) pour les émulsions vieilles. Ce pic est absent pour l'émulsion à t_{0h} car il est provoqué par la friction entre gouttes, or cette friction se voit diminuée lorsque la phase continue en excès n'est pas encore drainée du système.

Lorsqu'on compare les temps de vieillissement sur la Figure 83b) à $t < 24$ h et $t > 24$ h, on peut observer une faible variation de la valeur des modules G' et G'' . Cela signifie qu'après 1h, l'émulsion présente un comportement solide.

Quand une contrainte est appliquée au système, on observe une transition solide-liquide (point de croisement) pour une déformation supérieure à $\gamma > 12\%$.

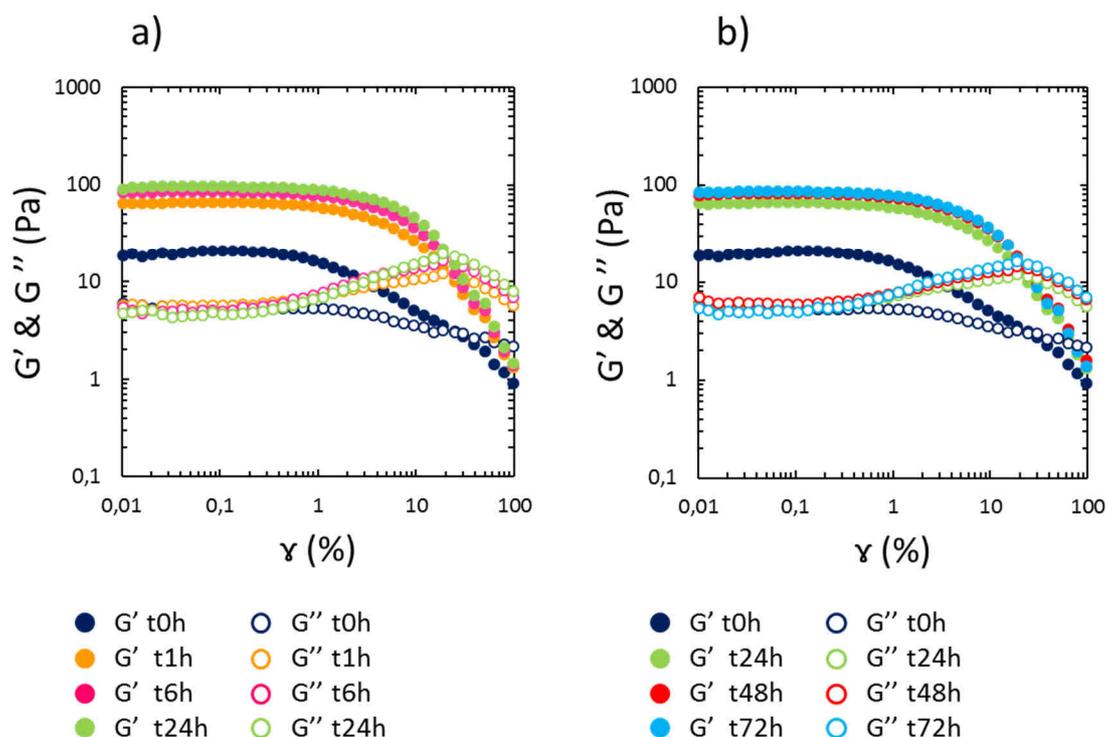


Figure 83 : Balayage en amplitude pour des émulsions stabilisées par des particules CN-NCF pour des vieillissements à a) : \bullet $t = 0$, \bullet $t = 1$ h, \bullet $t = 6$ h, \bullet $t = 24$ h ; et b) \bullet $t = 0$, \bullet $t = 24$ h, \bullet $t = 48$ h et \bullet $t = 72$ h. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

IV.4.3.3 Études des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence

Les valeurs des modules élastiques pour les durées de vieillissement à $t=0-1-6-24$ h, représentées sur la Figure 84a), sont constantes pour des faibles fréquences ($10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1} > \omega$).

On peut observer une augmentation des valeurs du module élastique avec la durée de vieillissement dans l'ordre $G'^{0h} < G'^{1h} < G'^{6h} \approx G'^{24h}$, confirmant les observations tirées des analyses précédentes sur le fait que le comportement des émulsions à 1 h de vieillissement s'approche de celui des émulsions vieilles à 24 h.

L'augmentation des modules visqueux G'' en fonction de la fréquence indique une augmentation des interactions entre les gouttes à haute vitesse angulaire ω pour les échantillons vieillis.

On peut remarquer une transition solide-liquide pour l'émulsion à t_{0h} pour $\omega \approx 110 \text{ rad.s}^{-1}$, qui peut être due à la présence d'un excès de phase continue entre les gouttelettes d'huile.

Lors du vieillissement, la phase continue en excès est drainée, ce qui permet d'obtenir une structure plus stable rhéologiquement pour des hautes vitesses angulaires et des durées de vieillissement égales ou supérieures à $t = 1 \text{ h}$.

On peut tirer les mêmes observations de la Figure 84b), qui présente les modules G' et G'' pour les vieillissements à $t = 0 - 24 - 48 - 72 \text{ h}$. Les émulsions vieilles plus de 24 h présentent des profils viscoélastiques identiques en fonction de la fréquence angulaire avec $G'^{0h} \ll G'^{24h} \approx G'^{48h} \approx G'^{72h}$ et $G''^{0h} \ll G''^{24h} \approx G''^{48h} \approx G''^{72h}$.

Les mêmes conclusions que pour l'analyse de la Figure 84a) peuvent ainsi être tirées, et renforcent les hypothèses établies, qu'une stabilité rhéologique est atteinte après 24 h de vieillissement.

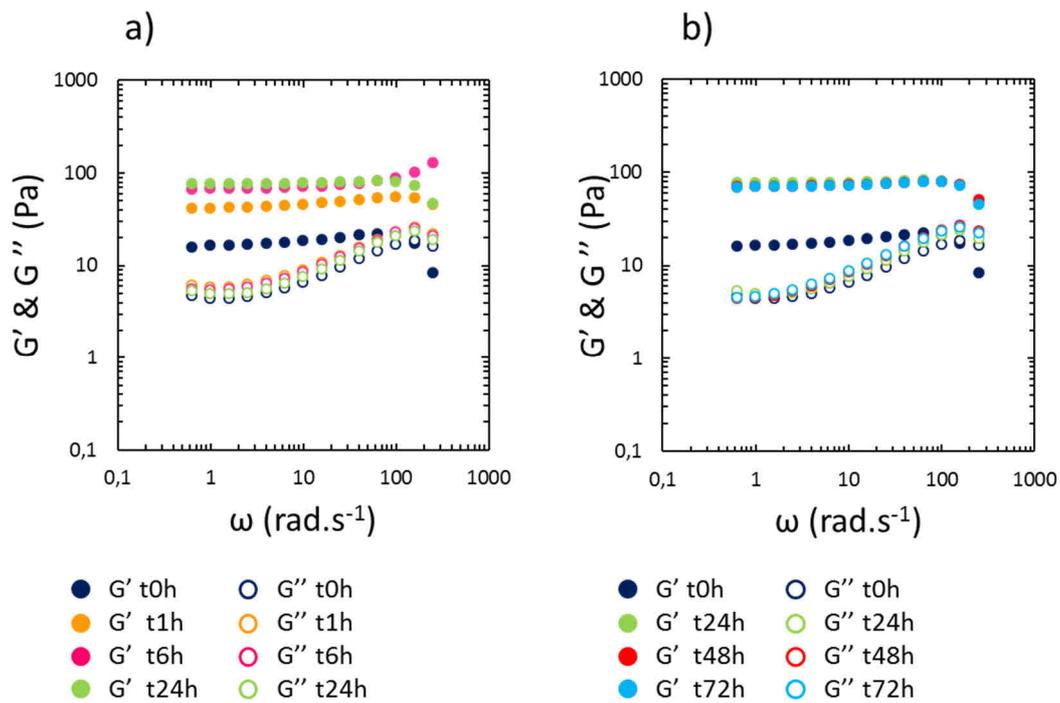


Figure 84 : Balayage en fréquence pour des émulsions stabilisées par des particules CN-NCF pour des vieillissements à : a) \bullet $t = 0$, \bullet $t = 1$ h, \bullet $t = 6$ h, \bullet $t = 24$ h ; et b) \bullet $t = 0$, \bullet $t = 24$ h, \bullet $t = 48$ h et \bullet $t = 72$ h. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

IV.4.4 Contrôle de la rhéologie des émulsions par l'ajout d'un agent rhéologique exogène

La viscosité de la phase continue peut avoir des effets sur les phénomènes de stabilisation des émulsions de Pickering, telle que la migration de matière ou la vitesse d'adsorption des particules à l'interface.

Ainsi, un agent rhéologique, le Gellan de Phytigel™, est utilisé pour contrôler la rhéologie des émulsions.

Des revues sur le Gellan détaillent les propriétés et les applications de cet agent rhéologique [267]. Le Gellan est un polymère soluble dans l'eau qui a acquis une grande importance dans les industries pharmaceutique, alimentaire, car il est approuvé par la Food and Drug Administration (FDA).

Les propriétés de base du Gellan, qui en font un polymère largement utilisé dans les applications biologiques et alimentaires, sont la biocompatibilité, l'absence de toxicité, la

biodégradabilité, la stabilité en milieu acide et en présence d'enzymes comme dans le tractus gastro-intestinal, la résistance à la température, la capacité de gélification avec la formation de gels mécaniquement stables, la possibilité de former des films qui font obstacle à l'absorption de l'huile.

Les expériences ont été menées avec des émulsions stabilisées par des particules de châtaignier CN-NCF.

IV.4.4.1 Expériences d'écoulement

La Figure 85a) présente les courbes de viscosité à 24 h de vieillissement pour des émulsions à différentes concentration en Gellan. La Figure 85b) présente les contraintes de cisaillement pour les émulsions correspondantes.

On peut observer (Figure 86a) que la viscosité η_0 , viscosité (η) de l'émulsion extrapolée à $\dot{\gamma} = 0$, diminue d'abord légèrement avec la concentration puis augmente brutalement. Cette diminution initiale inattendue de viscosité η_0 est attribuée à une diminution du rejet de la phase aqueuse en excès, limitée par l'ajout de Gellan qui a un effet de rétenteur d'eau, à ces faibles concentrations.

Au-dessus d'une concentration de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ dans notre cas, le Gellan a un effet épaisissant marqué, comme l'atteste la brutale augmentation de η_0 observée sur la Figure 86a). Le même comportement est observé pour les valeurs de τ_0 (Figure 86, b).

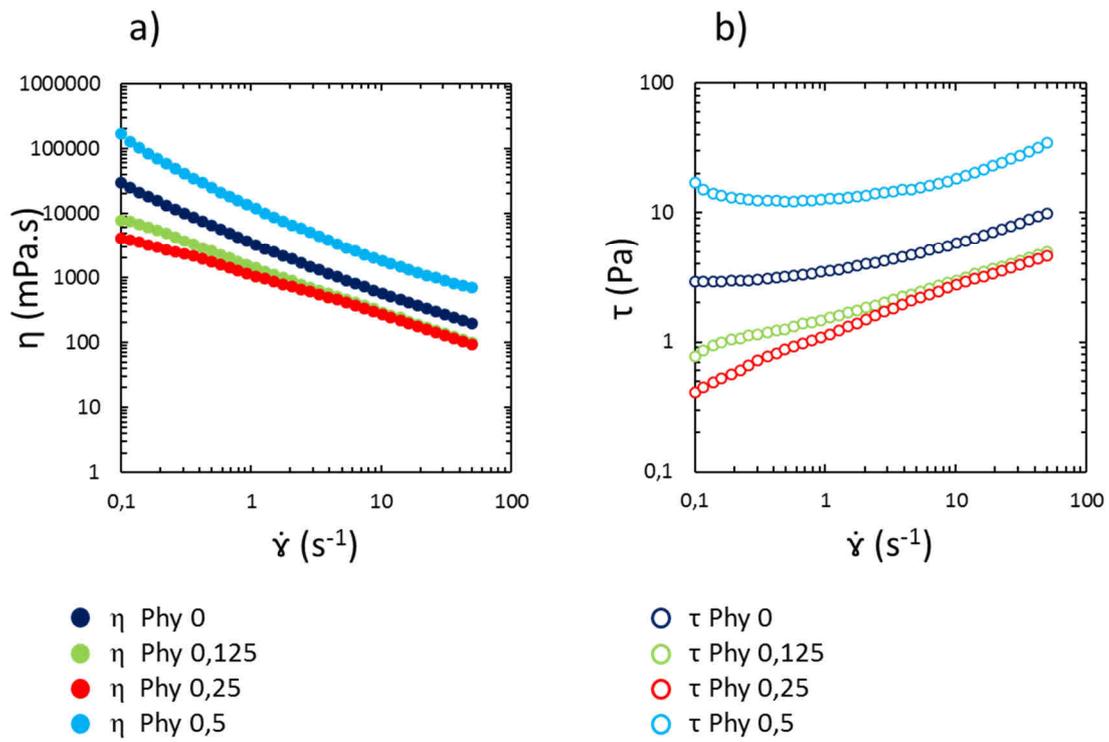


Figure 85 : Courbes d'écoulement pour des émulsions stabilisées avec des particules CN-NCF et l'ajout d'un épaississant (Gellan) à différentes teneurs à $t = 24$ h : a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, b) contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Les symboles pleins désignent la viscosité et les symboles vides désignent le taux de cisaillement pour les différentes teneurs en Gellan: \blacktriangle $[Phy]=0$ g.L $^{-1}$, \blacktriangle $[Phy]=0,125$ g.L $^{-1}$, \blacktriangle $[Phy]=0,25$ g.L $^{-1}$, \blacktriangle $[Phy]=0,5$ g.L $^{-1}$.

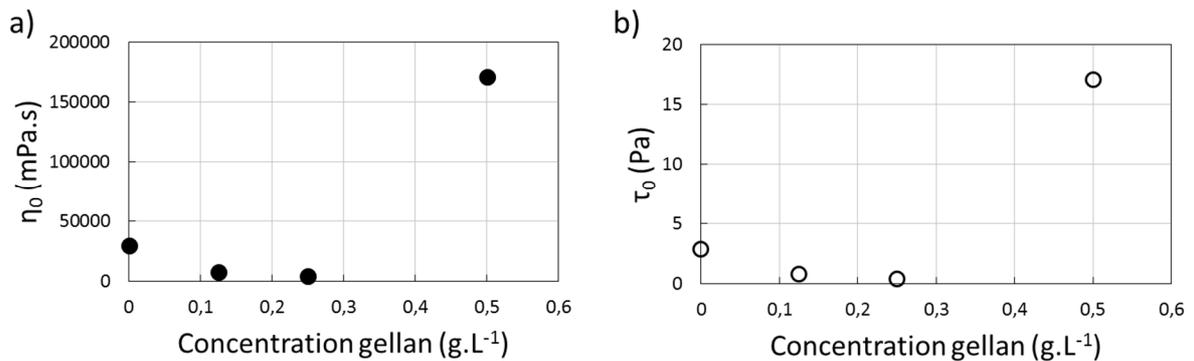


Figure 86 : a) Viscosité à $\dot{\gamma} = 0$ en fonction de la concentration en Gellan et b) taux de cisaillement à $\dot{\gamma} = 0$ en fonction de la concentration en Gellan.

IV.4.4.2 Études des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude

La Figure 87 présente les modules G' et G'' pour les émulsions 24 h après émulsification, à différentes teneurs en Gellan, en fonction de la vitesse de cisaillement. Dans un premier temps, on peut considérer que toutes les émulsions ont des modules G' et G'' constants pour des amplitudes inférieures à 10%.

On peut ainsi tracer les modules G' et G'' à $\gamma = 0\%$ en fonction de la concentration en Gellan (Figure 88).

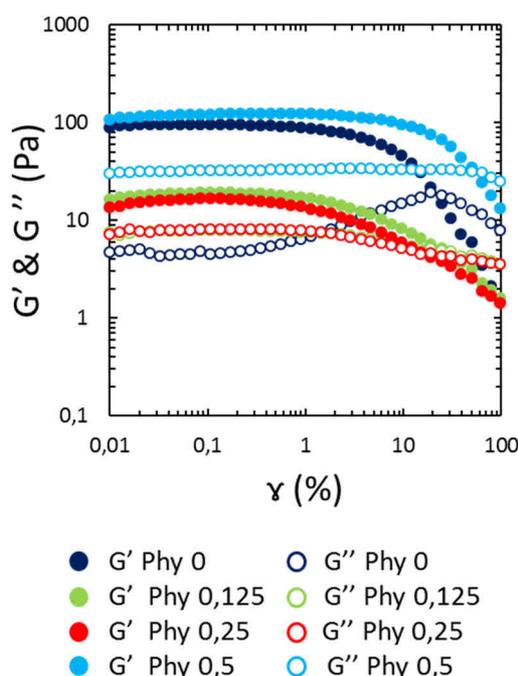


Figure 87 : Balayage en amplitude pour des émulsions stabilisées par des particules CN-NCF et l'ajout d'un épaississant (Gellan) à différentes teneurs : a) ● $[Phy]=0 g.L^{-1}$, ● $[Phy]=0,125 g.L^{-1}$, ● $[Phy]=0,25 g.L^{-1}$, ● $[Phy]=0,5 g.L^{-1}$. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

On voit ainsi clairement sur le graphique de la Figure 88 une diminution de G' lorsque la concentration en Gellan augmente, jusqu'à $0,25 g.L^{-1}$. Ceci est attribuable à l'effet de rétention de l'eau du polymère de Gellan, qui provoque une diminution de la viscosité, et donc comme mis en évidence ici, de la composante élastique. Au-dessus de $0,25 g.L^{-1}$, les modules élastiques et visqueux augmentent tous les deux. Ceci marque l'effet épaississant du Gellan sur l'émulsion.

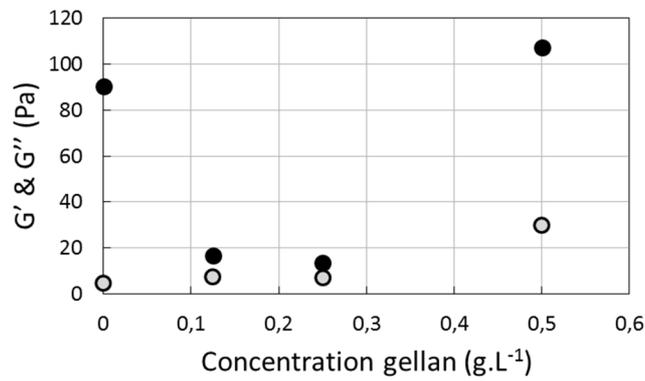


Figure 88 : ● G' et ○ G'' à $\gamma = 0\%$ en fonction de la concentration en Gellan.

IV.4.4.3 Études des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence

La Figure 89 illustre la variation des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la teneur en Gellan pour un vieillissement de 24 h, en fonction de la fréquence.

L'émulsion sans Gellan présente un domaine constant viscoélastique pour $\omega < 100 \text{ rad.s}^{-1}$.

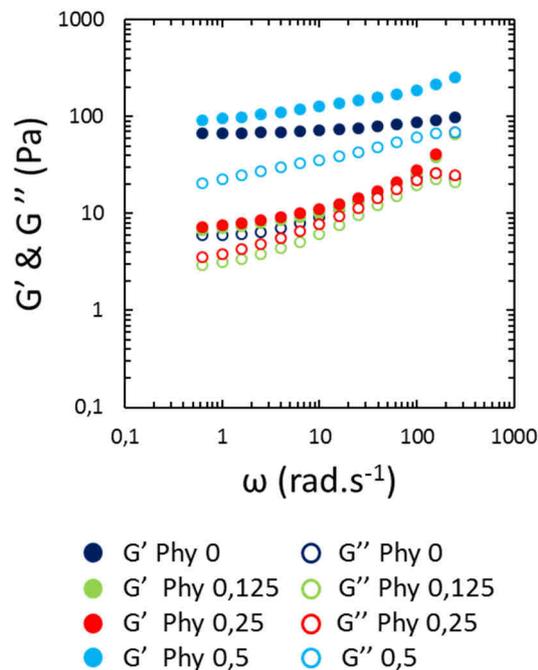


Figure 89 : Balayage en fréquence pour des émulsions stabilisées par des particules CN-NCF et l'ajout d'un épaississant (Gellan) à différentes teneurs : a) ● [Phy]=0 g.L⁻¹, ● [Phy]=0,125 g.L⁻¹, ● [Phy]=0,25 g.L⁻¹, ● [Phy]=0,5 g.L⁻¹. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

L'augmentation de G' à partir de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de Gellan comme montré sur la Figure 90, avec les valeurs de G' à 1 rad.s^{-1} , montre l'effet épaississant du Gellan sur les émulsions.

On observe que l'émulsion avec $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Gellan présente une légère augmentation de G' et G'' . Cette augmentation indique une déformation de la structure de ce gel (étirement).

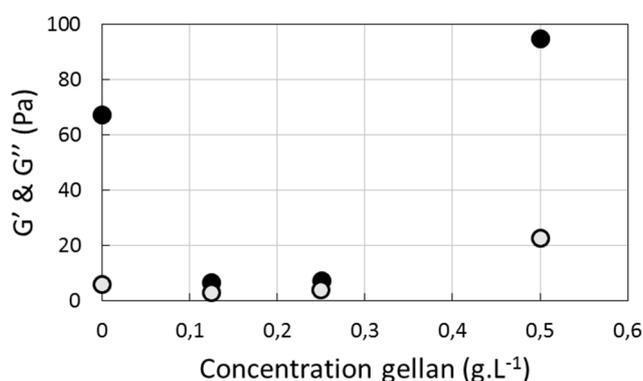


Figure 90 : ● G' et ○ G'' à $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ en fonction de la concentration en Gellan.

IV.4.5 Influence de la nature de l'huile minérale et de la fraction volumique d'huile φ^{ORG} sur les propriétés rhéologiques

L'objectif est d'étudier l'influence de la polarité de l'huile minérale sur les propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées avec des particules de bois. Les huiles étudiées sont le décane et l'hexadécane.

Des émulsions générées avec des fractions volumiques en huile différentes, $\varphi^{ORG}=0,5$ et $\varphi^{ORG}=0,2$ ont été étudiées.

Deux types de particules de châtaignier, CN-NCF et CN-CF, ont été utilisées pour stabiliser les émulsions.

Les caractéristiques des huiles sont présentées dans le Tableau 19.

L'hexadécane est l'huile la moins polaire avec une valeur d'EACN la plus élevée. C'est également l'huile la plus visqueuse avec une valeur de viscosité presque trois fois supérieure à celle du décane. Les densités des 2 huiles sont considérées comme similaires.

	Décane	Hexadécane
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	142	226
Densité (g.cm ⁻³)	0,726	0,770
Viscosité (mPa.s)	0,833	3,474
Tension superficielle (mN.m ⁻¹)	23,37	27,47
EACN	10	16

Tableau 19 : Propriétés physico-chimiques du décane et de l'hexadécane.

IV.4.5.1 Expériences d'écoulement

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La Figure 91 présente les courbes de viscosité (a) et les courbes de contrainte de cisaillement (b) pour des émulsions de décane dans l'eau et des émulsions d'hexadécane dans l'eau, pour des particules CN-NCF.

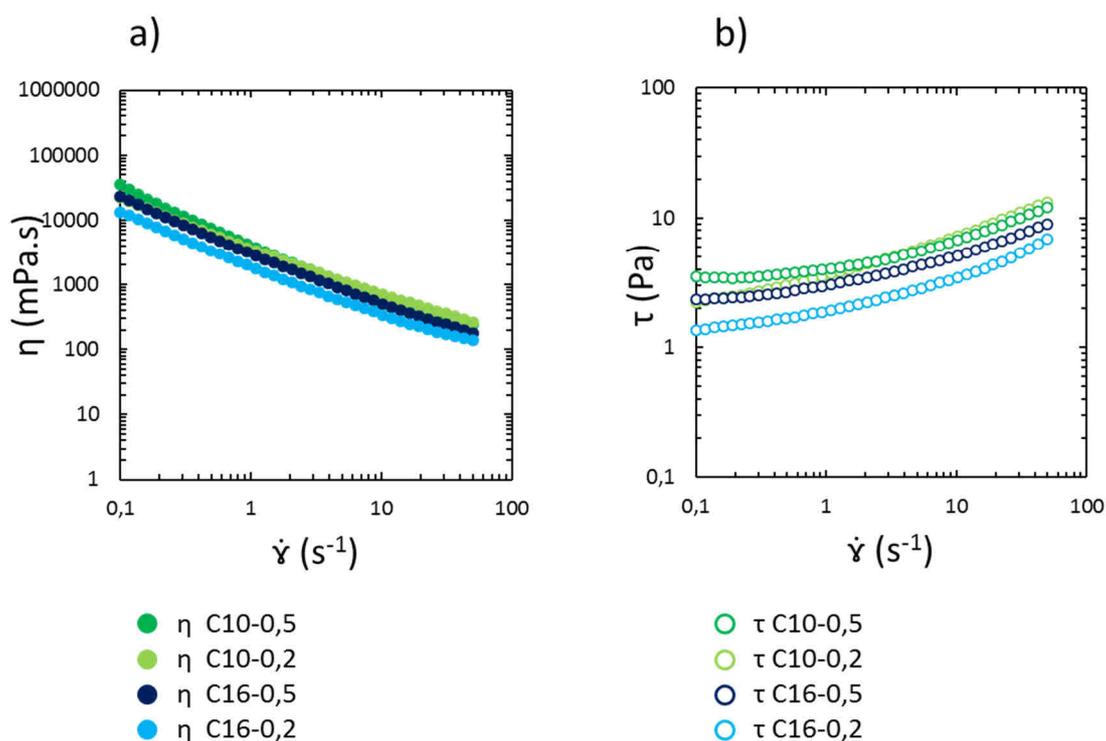


Figure 91 : Courbes d'écoulement pour l'étude d'émulsions stabilisées par des particules CN-NCF pour des huiles différentes : a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, b) contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Les symboles pleins désignent la viscosité et les symboles vides désignent le taux de cisaillement. Emulsion de décane dans eau avec ● $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ● $\varphi^{ORG} = 0,2$; émulsion d'hexadécane dans eau avec ● $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ● $\varphi^{ORG} = 0,2$.

Les données de viscosité et de contrainte de cisaillement, obtenues à partir des données de la Figure 91, extrapolées pour des vitesses de cisaillement nulles, pour le décane et l'hexadécane, sont présentées dans le Tableau 20, en fonction de la fraction volumique d'huile minérale φ^{ORG} .

Les valeurs de viscosité et de la contrainte de cisaillement des émulsions de décane sont supérieures à celle des émulsions d'hexadécane.

L'explication qui nous parait la plus pertinente est que les émulsions d'hexadécane sont constituées de gouttes dont le contenu est plus visqueux (3,5 mPa.s, Tableau 20) que celui des gouttes d'émulsion de décane (2,3 mPa.s, Tableau 20). Ainsi les gouttes de l'émulsion d'hexadécane sont moins déformables que celles de décane. Ceci explique la plus faible viscosité des émulsions dont les gouttes se déforment le moins.

Huile	φ^{ORG}	η_0 (mPa.s)	τ_0 (Pa)
Décane (C10)	0,5	35213	3,5
Hexadécane (C16)	0,5	23257	2,3
Décane (C10)	0,2	22252	2,3
Hexadécane (C16)	0,2	13409	1,3

Tableau 20 : Valeurs de viscosité et de la contrainte de cisaillement extrapolées pour des vitesses de cisaillement nulles, pour le décane et l'hexadécane et en fonction de la fraction volumique d'huile φ^{ORG} .

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

La Figure 92 présente les courbes de viscosité (a) et les courbes de contrainte de cisaillement (b) pour des émulsions de décane dans l'eau et des émulsions d'hexadécane dans l'eau pour des particules CN-CF.

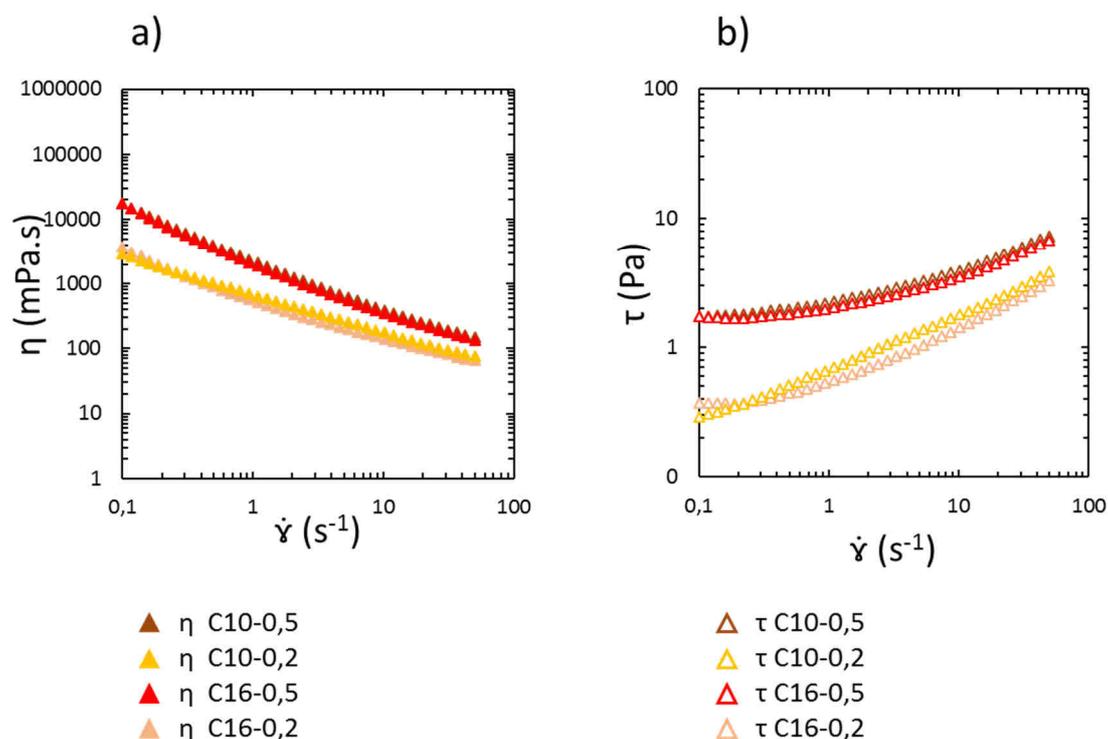


Figure 92 : Courbes d'écoulement pour l'étude d'émulsions stabilisées par des particules CN-CF pour des huiles différentes : a) viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, b) contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Les symboles pleins désignent la viscosité et les symboles vides désignent le taux de cisaillement. Emulsion de décane dans eau avec ▲ $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ▲ $\varphi^{ORG} = 0,2$; émulsion d'hexadécane dans eau avec ▲ $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ▲ $\varphi^{ORG} = 0,2$.

Les données de viscosité et de contrainte de cisaillement, obtenues à partir des données de la Figure 92, extrapolées pour des vitesses de cisaillement nulles, pour le décane et l'hexadécane et en fonction de la teneur en huile (φ^{ORG}) sont notées dans le Tableau 21.

Les valeurs de viscosité et de la contrainte de cisaillement des émulsions de décane sont quasiment les mêmes que celles des émulsions d'hexadécane, contrairement aux émulsions stabilisées par les particules CN-NCF.

On observe donc que des émulsions, avec des teneurs en phase huileuse constantes et des viscosités de phase huileuse différentes, conduisent à des émulsions de viscosité similaire. En

poursuivant notre raisonnement, on en déduit que la déformation des gouttes dans les émulsions de décane et d'hexadécane est équivalente. On peut donc penser que les particules CN-CF rigidifient l'interface eau/huile, limitent la déformation des gouttes et donc annulent l'effet de déformation de goutte lié à la viscosité de la phase interne des gouttelettes.

Huile	φ^{ORG}	η_0 (mPa.s)	τ_0 (Pa)
Décane (C10)	0,5	17298	1,7
Hexadécane (C16)	0,5	17340	1,7
Décane (C10)	0,2	2916	0,3
Hexadécane (C16)	0,2	3715	0,4

Tableau 21 : Valeurs de viscosité et de la contrainte de cisaillement extrapolées pour des vitesses de cisaillement nulles, pour le décane et l'hexadécane et en fonction de la fraction volumique d'huile φ^{ORG} .

IV.4.5.2 Études des propriétés viscoélastiques : balayage en amplitude

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La Figure 93 présente le balayage d'amplitude des émulsions CN-NCF avec $\varphi^{\text{ORG}}=0,5$ et $\varphi^{\text{ORG}}=0,2$ et ayant comme phase dispersée a) le décane et b) l'hexadécane.

Les modules élastiques et visqueux des deux émulsions à $\varphi^{\text{ORG}}=0,5$ et $\varphi^{\text{ORG}}=0,2$ sont constants pour les émulsions générées avec les deux huiles.

On peut comparer les modules d'élasticité G' pour une amplitude fixe à 0,01 %, zone dans laquelle les valeurs de G' sont constantes pour une même mesure. On a : $G'^{\text{CN-NCF } 0,5}_{(\text{C10})} = 93,3 > G'^{\text{CN-NCF } 0,5}_{(\text{C16})} = 51,3 > G'^{\text{CN-NCF } 0,2}_{(\text{C10})} = 48,7 > G'^{\text{CN-NCF } 0,2}_{(\text{C16})} = 32,2$ Pa.

La diminution du module G' des émulsions C16 par rapport à celui des émulsions C10 est directement liée à la diminution de la valeur de la viscosité des émulsions C16 comme expliqué dans le paragraphe précédent.

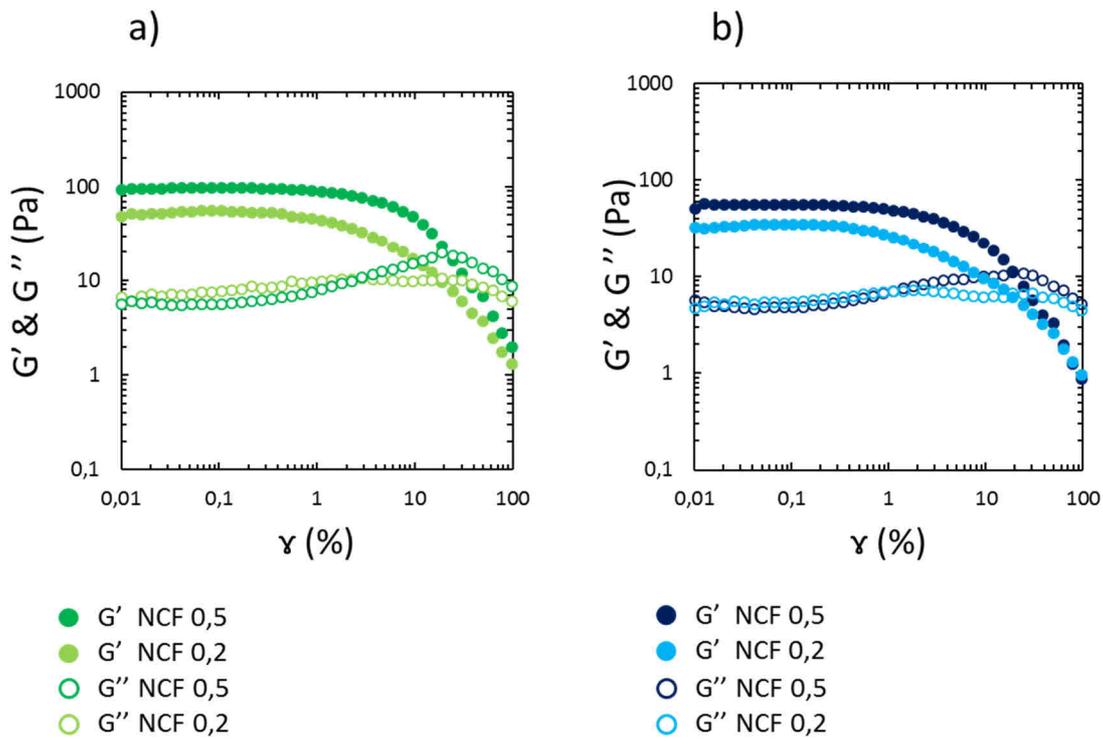


Figure 93 : Balayage en amplitude pour des émulsions : a) stabilisées par des particules non centrifugées et non filtrées (CN-NCF) à des fractions volumiques φ de décane différentes avec ● $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ● $\varphi^{ORG} = 0,2$; et b) stabilisées par des particules non centrifugées et non filtrées (CN-NCF) à des fractions volumiques φ d'hexadécane différentes avec ● $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ● $\varphi^{ORG} = 0,2$. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

La Figure 94 présente le balayage en amplitude des émulsions CN-CF avec $\varphi^{ORG} = 0,5$ et $\varphi^{ORG} = 0,2$ et ayant comme phase dispersée a) le décane et b) l'hexadécane.

Une variation du comportement rhéologique en fonction de la nature de la phase dispersée est observée. Les modules d'élasticité G' et G'' sont constants pour les émulsions à $\varphi^{ORG} = 0,5$ et pour $\gamma < 2\%$.

Les valeurs de module G' suivent l'ordre suivant : $G'^{CN-CF,0,5}_{(C16)} = 65,2 > G'^{CN-CF,0,5}_{(C10)} = 53,6 > G'^{CN-CF,0,2}_{(C16)} = 19,4 > G'^{CN-CF,0,2}_{(C10)} = 4,6$ Pa.

Ici, les valeurs de module élastique G' suivent les valeurs de viscosité des émulsions.

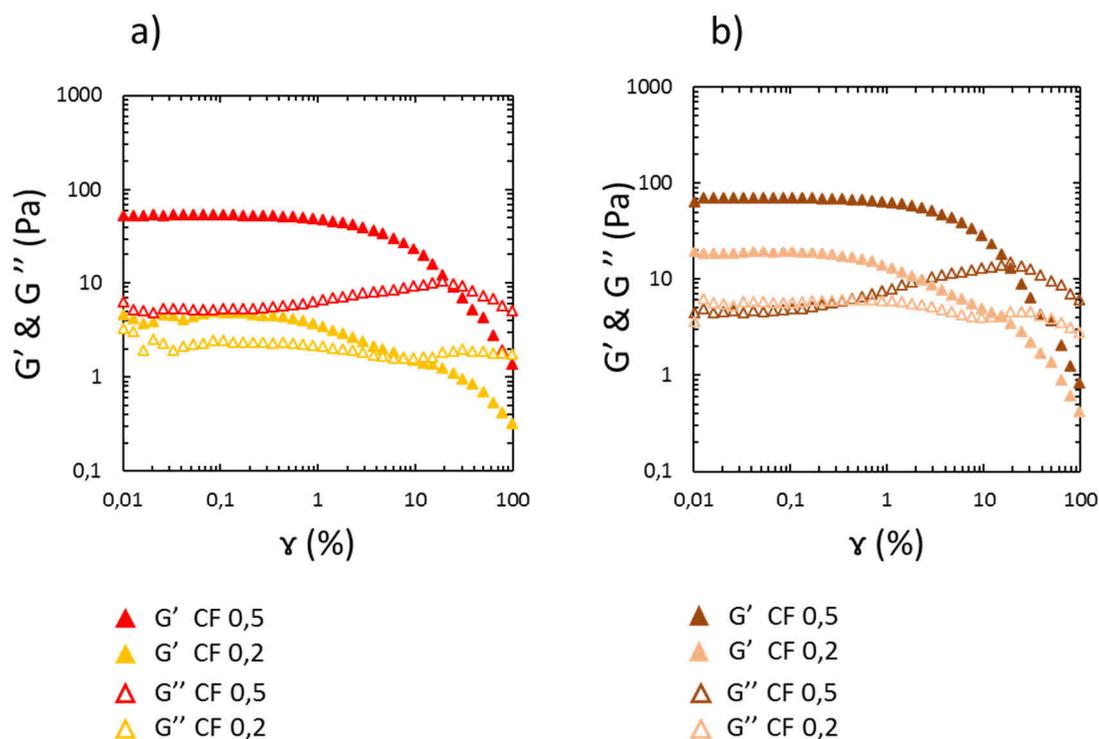


Figure 94 : Balayage en amplitude pour des émulsions : a) stabilisées par des particules centrifugées et filtrées (CN-CF) à des fractions volumiques φ de décane différentes avec $\blacktriangle \varphi^{ORG} = 0,5$ et $\blacktriangle \varphi^{ORG} = 0,2$; et b) stabilisées par des particules centrifugées et filtrées (CN-CF) à des fractions volumiques φ d'hexadécane différentes avec $\blacktriangle \varphi^{ORG} = 0,5$ et $\blacktriangle \varphi^{ORG} = 0,2$. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

IV.4.5.3 Études des propriétés viscoélastiques : balayage en fréquence

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-NCF**

La Figure 95 présente le balayage en fréquence des émulsions CN-NCF avec $\varphi^{ORG} = 0,5$ et $\varphi^{ORG} = 0,2$ et ayant comme phase dispersée a) le décane et b) l'hexadécane.

On peut comparer les modules d'élasticité G' pour une amplitude fixe à 1 rad.s^{-1} , et établir le classement suivant :

$$G'^{\text{CN-NCF } 0,5}_{(\text{C10})} = 99,4 > G'^{\text{CN-NCF } 0,5}_{(\text{C16})} = 87,2 > G'^{\text{CN-NCF } 0,2}_{(\text{C10})} = 50,9 > G'^{\text{CN-NCF } 0,2}_{(\text{C16})} = 23,0 \text{ Pa.}$$

La diminution du module G' des émulsions C16 par rapport à celui des émulsions C10 est directement liée à la diminution de la valeur de la viscosité des émulsions C16.

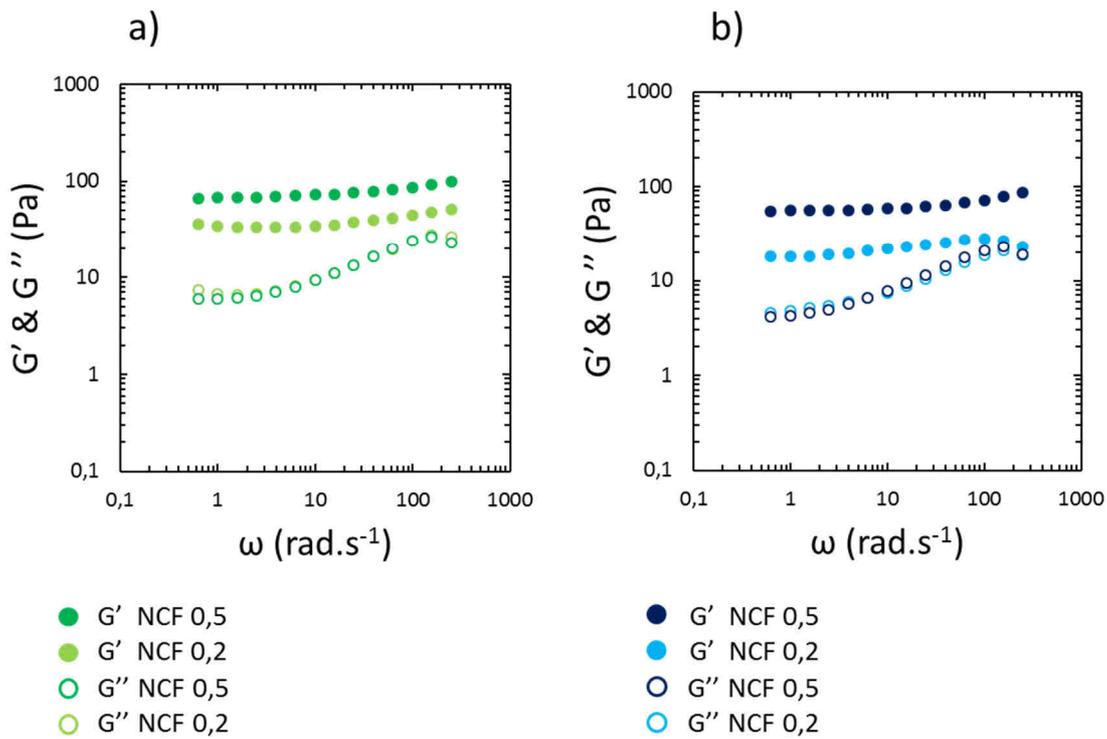


Figure 95 : Balayage en fréquence pour des émulsions : a) stabilisées par des particules non centrifugées et non filtrées (CN-NCF) à des fractions volumiques φ^{ORG} de décane différentes avec ● $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ● $\varphi^{ORG} = 0,2$; et b) stabilisées par des particules non centrifugées et non filtrées (CN-NCF) à des fractions volumiques φ^{ORG} d'hexadécane différentes avec ● $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ● $\varphi^{ORG} = 0,2$. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

- **Émulsions stabilisées par des particules CN-CF**

La Figure 96 présente le balayage en fréquence des émulsions CN-CF avec $\varphi^{ORG} = 0,5$ et $\varphi^{ORG} = 0,2$ et ayant comme phase dispersée a) le décane et b) l'hexadécane.

Comme pour l'expérience d'écoulement, on peut observer que trois échantillons présentent le même comportement : émulsion C10, $\varphi^{ORG} = 0,5$; émulsion C10, $\varphi^{ORG} = 0,2$; émulsion C16, $\varphi^{ORG} = 0,5$.

On peut comparer les modules d'élasticité G' pour une amplitude fixe à $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, et établir le classement suivant :

$$G'^{\text{CN-CF } 0,5}_{(\text{C16})} = 40 > G'^{\text{CN-CF } 0,5}_{(\text{C10})} = 20 > G'^{\text{CN-CF } 0,2}_{(\text{C16})} = 10 > G'^{\text{CN-CF } 0,2}_{(\text{C10})} = 5 \text{ Pa.}$$

Les variations de module G' sont directement liées à la diminution des valeurs de viscosité des émulsions.

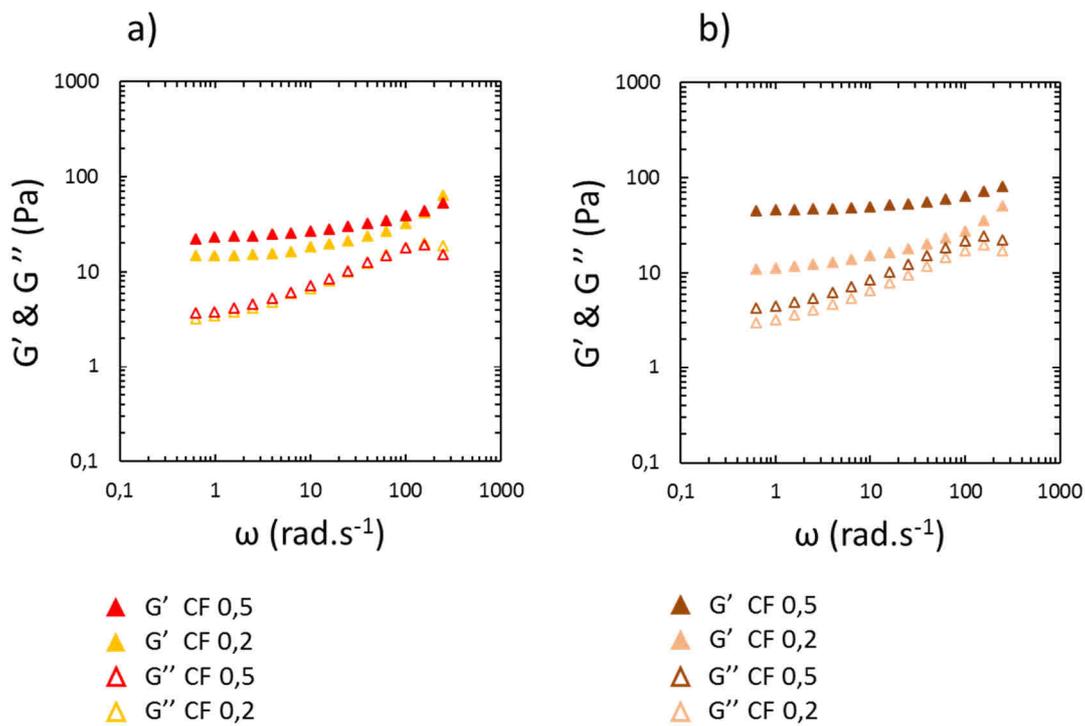


Figure 96 : Balayage en fréquence pour des émulsions a) stabilisées par des particules CN-CF à des fractions volumiques φ différentes : a) de décane avec ▲ $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ▲ $\varphi^{ORG} = 0,2$; et b) d'hexadécane avec ▲ $\varphi^{ORG} = 0,5$ et ▲ $\varphi^{ORG} = 0,2$. Les symboles pleins désignent le module élastique et les symboles vides le module visqueux.

IV.4.6 Conclusion

Les émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois de châtaignier présentent, dans leur ensemble, un comportement rhéofluidifiant.

Les technologies de génération des émulsions ont un impact sur leurs propriétés rhéologiques. Par exemple, la technologie UT conduit à des émulsions plus visqueuses présentant des seuils d'écoulement supérieurs aux émulsions générées par la technologie US.

Il a été également montré que les propriétés rhéologiques d'émulsions stabilisées avec les particules de bois sont stables dans le temps. Les propriétés rhéologiques varient lors des premières 24 h après leur fabrication puis leur évolution se stabilise.

Enfin, les viscosités des phases aqueuses et huileuses sont à prendre en considération et constituent un paramètre de contrôle des propriétés rhéologiques des émulsions.

IV.5 Études de mise en échelle du procédé d'émulsification avec des suspensions de particules de bois

IV.5.1 Les pâtes de bois thermomécaniques

Il est possible de générer des particules de bois en s'inspirant de méthodes issues de l'industrie papetière. Le procédé qui a été suivi consiste en l'enchaînement de séquences de raffinage/homogénéisation (Figure 97). L'échantillon de bois ainsi traité est une suspension de particules de bois dans l'eau. L'avantage principal de ce type de matériau réside dans le fait qu'une quantité importante de suspension peut être produite rapidement sans aucune perte de matière. Pour des raisons de commodité, cet échantillon sera appelé « pâte de bois ».

Ces pâtes de bois raffinées ont été produites par le FCBA. Les bûches de bois sont dans un premier temps décortiquées pour obtenir une biomasse homogène en composition. Ces bûches sont ensuite broyées pour obtenir des copeaux de bois. Une force mécanique est ensuite appliquée à ces copeaux, ce qui augmente la température de la biomasse et libérant de l'eau retenue par celle-ci et facilitant ainsi la déconstruction de la structure lignocellulosique fragilisée. Ces fibres sont ensuite raffinées à faible consistance, puis elles peuvent être homogénéisées à haute pression à 1500 bars avec 5 passages pour obtenir une suspension aqueuse à 3% de matière sèche. Des lots de volumes considérables (1 L) ont pu ainsi être obtenus.

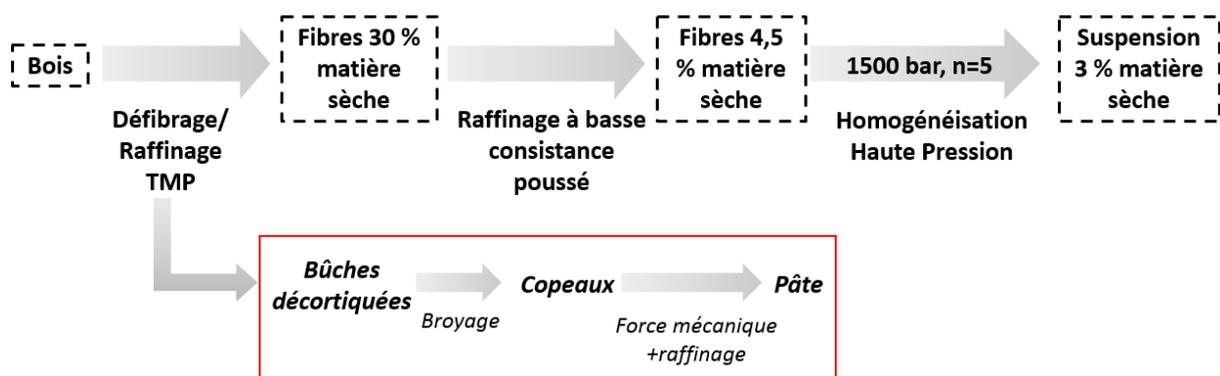


Figure 97 : Schéma de traitement du bois pour l'obtention de pâtes de bois.

Les images obtenues par microscopie confocale des pâtes de bois sont présentées sur la Figure 98. Des fibres de longueurs différentes sont observées avec des largeurs homogènes. La diminution de la taille est observée après 5 passages.

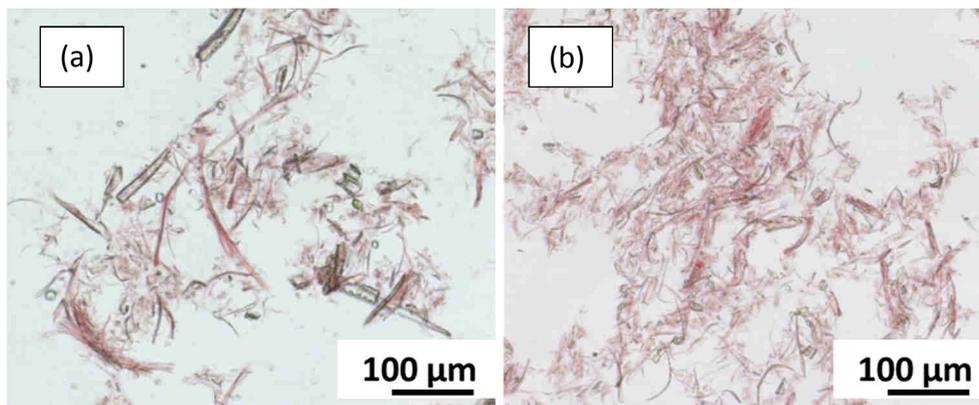


Figure 98 : Clichés de microscopie optique de pâte de bois après 1 passage (a) et 5 passages (b) en homogénéisation à haute pression, à 15000 bars (Da Silva D. et Tapin-Lingua S., FCBA de Grenoble).

IV.5.2 Émulsions stabilisées par des particules de pâte de bois

Des études sur la stabilisation des émulsions de Pickering en utilisant des pâtes de bois ont été effectuées. Les particules en suspension, visibles en microscopie optique dans les pâtes de bois, présentent un rapport de forme très élevé (largeur $< 10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m} < \text{longueur} < 100 \mu\text{m}$). Les particules dont la dimension est inférieure au micromètre n'ont pas été caractérisées.

Les expériences d'émulsification, qui vont être présentées dans cette partie, ont été réalisées avec des particules de bois contenues dans des pâtes de bois récupérées après l'étape de raffinage à basse consistance poussé (Figure 97). Elles n'ont été traitées par homogénéisation à haute pression. La teneur en matière sèche est de 4,5 %.

IV.5.2.1 Essais de faisabilité par agitation UT

Des essais d'émulsification par technologie UT, de décane et d'huile de colza commerciale dans l'eau, ont produit des résultats présentés dans la Figure 99. Il s'agit, dans les deux cas, d'émulsions épaisses avec un volume d'émulsion correspondant à la somme des volumes des phases continue et dispersée. Il est de même intéressant de remarquer que la teneur en particules de bois ($0,045 \text{ g.L}^{-1}$) est inférieure à celles utilisées jusqu'ici et qui mettaient en œuvre les technologies de broyage à sec puis humide avec des appareils de laboratoire.

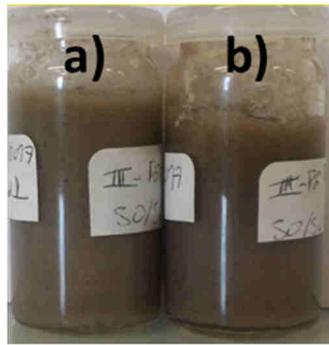


Figure 99 : Emulsions a) colza dans l'eau et b) décane dans l'eau, stabilisées par des pâtes de bois de châtaignier, avec $\varphi^{ORG} = 0,5$.

Afin de mieux caractériser ces émulsions, difficilement observables en microscopie optique à cause de la complexité et de l'opacité des systèmes, l'étude de la morphologie des émulsions a été réalisée par imagerie Cryo-MEB. Les images obtenues, pour l'émulsion décane dans eau stabilisée par la pâte raffinée de châtaignier, sont présentées sur la Figure 100. On peut observer que les gouttes produites présentent un diamètre supérieur à $10\ \mu\text{m}$, avec les fibrilles qui peuvent être observées sur la surface des gouttes. Ces émulsions stables dans le temps sont des émulsions de Pickering, avec du matériel lignocellulosique stabilisant l'interface eau/huile.

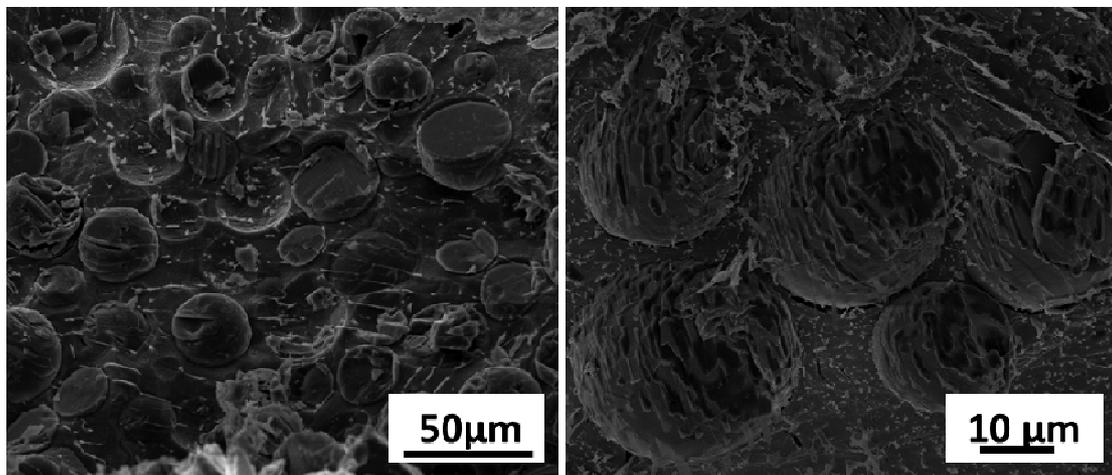


Figure 100 : Images Cryo-MEB d'émulsions de décane dans eau stabilisées par la pâte de bois de châtaignier et agités par UT (15000 rpm, 60 s).

IV.5.2.2 Mise au point par technologie US

Les émulsions sont générées en utilisant une sonde à US. Une huile commerciale de colza a été utilisée en tant que phase interne dispersée.

- **Essais préliminaires**

La viscosité de la suspension de particules de bois a été abaissée en réalisant des essais de dilution de 4,5% à 0,11%, comme présenté en Figure 101.

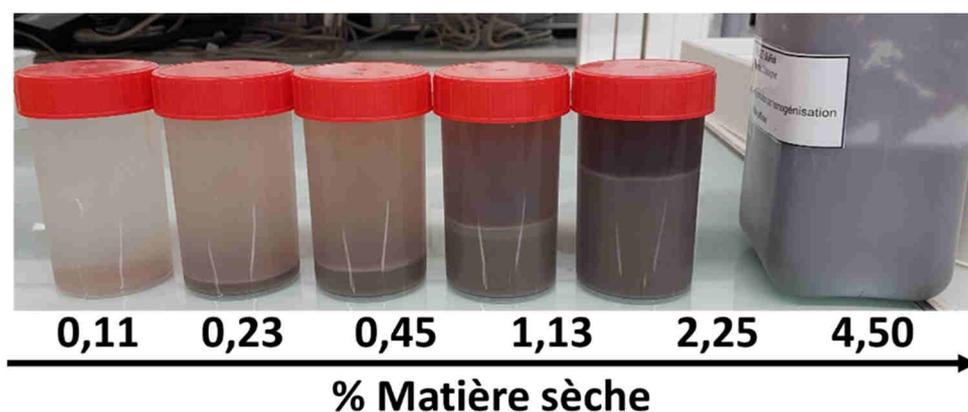


Figure 101 : Gamme de dilutions de pâte de bois de châtaignier raffiné.

Ainsi, des essais d'émulsification ont été réalisés pour chaque dilution (Figure 102). On observe que les émulsions générées avec des suspensions de particules à 1,13% et 2,25 % en matière sèche, sont celles qui rejettent le moins d'eau dans la partie inférieure et produisent des émulsions visuellement les plus visqueuses avec une texture proche des émulsions stabilisées par la pâte de bois à 4,5 %.

Emulsion colza/eau, US 30%, 2 min

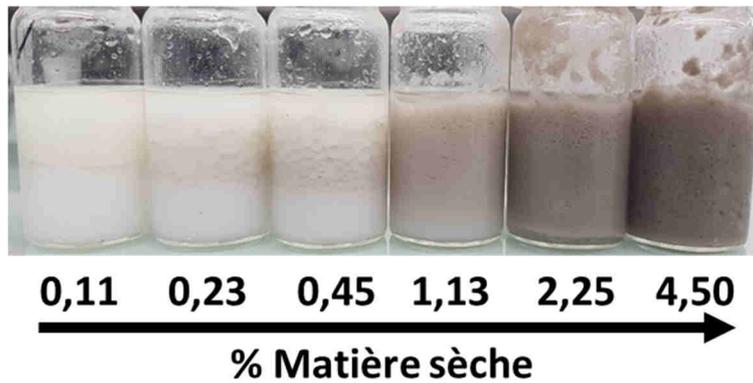


Figure 102 : Emulsions d'huile de colza dans l'eau stabilisées par la gamme de pâtes de bois de châtaignier raffinée émulsifiées par sonde à US pour une fraction volumique $\varphi^{ORG} = 0,5$. Intensité des US : 30%, durée d'émulsification : 2 min.

La phase supérieure contient des gouttes d'huile observables visuellement (Figure 102). La phase inférieure semble contenir une émulsion plus fine, comme on peut le voir sur la Figure 103 a). Les gouttes présentent des diamètres inférieurs à $5 \mu\text{m}$. Il s'agit de gouttes d'huile. En effet, si l'on disperse un prélèvement d'émulsion de phase inférieure, celui-ci se disperse parfaitement dans l'eau et ne se disperse pas dans l'huile de colza (Figure 103 b) et c). La phase supérieure de l'émulsion est riche en grosses gouttelettes d'huile et la phase inférieure est riche en fines gouttelettes d'huile.

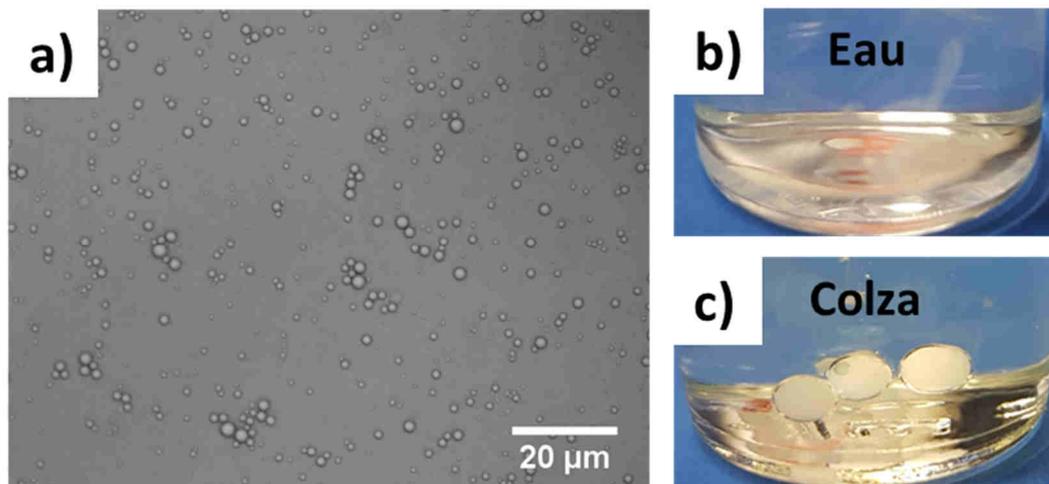


Figure 103 : a) Images de microscopie optique de la phase inférieure des émulsions d'huile de colza dans l'eau stabilisées par des pâtes de châtaignier agitées par US. Essais de dispersion dans b) l'eau et c) dans de l'huile de colza.

- **Optimisation du procédé par sonde à US**

L'étude du procédé d'émulsification à l'échelle laboratoire avec une sonde US a été réalisée avec des suspensions de bois à 2,25% en matière sèche. Le décane a été utilisé comme huile pour cette mise au point.

Différentes conditions ont été testées : génération continue d'US, pulsations discontinues d'US.

La Figure 104 présente des émulsions de décane dans eau en utilisant différentes conditions. Aucune différence significative n'a été observée visuellement. Les émulsions obtenues présentent une seule phase émulsifiée qui ne décante pas, ni ne crème pas.



Figure 104 : Emulsions de décane dans eau stabilisées par la pâte bois de châtaignier à 2,25% en matière sèche. Fraction volumique d'huile $\varphi^{ORG}=0,5$. La première émulsion « US 30*2 » correspond à deux pulsations de 30 s à 30% de puissance, la deuxième « US 60 » correspond à une agitation continue de 60 s à 30% de puissance, la troisième « US 60*2 » à deux pulsations de 60 s à 30 % puissance, et la quatrième « US 40% » correspond à deux pulsations de 30s à 40 % de puissance.

Les différentes émulsions obtenues en fonction des différents paramètres de procédé ont été caractérisées par microscopie optique (Figure 105).

On peut observer que pour tous les essais, les fibres de pâte de bois forment une structure autour des gouttes d'huile. La taille des gouttes est sensiblement toujours la même et aucune variation significative de l'organisation n'est observée.

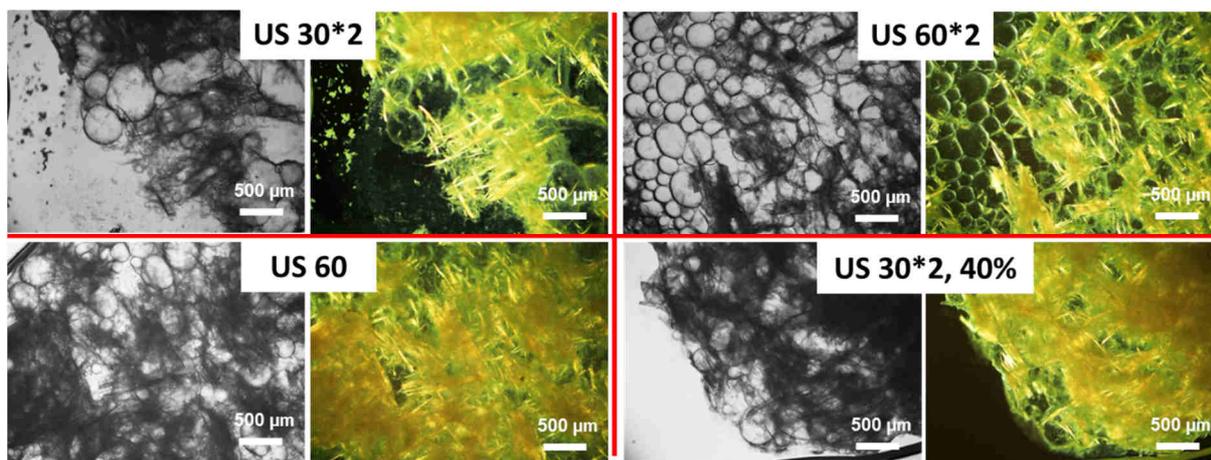


Figure 105 : Images de microscopie optique et avec un filtre polarisant des émulsions de décane dans eau stabilisées par la pâte de bois de châtaignier raffinée, agitées par US, pour une fraction volumique $\varphi^{ORG}=0,5$.

IV.5.3 Transposition du procédé d'émulsification de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote

IV.5.3.1 Partie expérimentale

Pour les études de mise en échelle, une colonne à Ultra-Sons SinapTec LIXEA Formulator C80-500-PI (capacité de 3L) munie d'une hélice d'agitation a été utilisée. La pâte de bois utilisée a été diluée pour obtenir 2,25% de matière sèche. Une fraction volumique d'huile $\varphi^{ORG}=0,5$ a été utilisée. L'intensité d'agitation est réglée à 100%. Le régime d'agitation est composé de pulsations de 30s et la durée prévue d'émulsification est de 1 h. Une pré-homogénéisation a été réalisée avec l'hélice dont est muni le réacteur, pendant 7 minutes à 500 rpm.

IV.5.3.2 Production d'une émulsion stabilisée par des pâtes de bois raffinées à l'échelle pilote

En utilisant les paramètres de composition et de procédés étudiés dans les paragraphes IV.2 et IV.3, un premier essai d'émulsification à l'échelle pilote est transposé.

Les conditions opératoires utilisées sont présentées sur le Tableau 22.

Ces conditions ont été choisies pour produire des émulsions avec une densité énergétique du même ordre de grandeur que pour les essais préliminaires réalisés avec la sonde à US (40 % de puissance et deux pulsations de 30 s). Cela correspond à une densité énergétique d'Ev = 1163 kJ.L⁻¹.

Paramètres de :	Valeurs
Composition	
Teneur pâte MS (%)	2,25
Capacité totale colonne (L)	3
Volume de pâte de bois (L)	1,5
Volume d'huile de colza (L)	1,5
Procédé	
Intensité d'agitation (%)	100
Energie par compartiment (W)	500
Nombre de compartiments	4
Agitation (pulse/repos) (s)	30/30
Nombre de cycles	16
Energie consommée totale (kJ)	960
Densité énergétique (kJ.L ⁻¹)	640

Tableau 22 : Conditions opératoires pour la production d'une émulsion d'huile de colza dans l'eau stabilisée par une pâte de bois de châtaignier à l'échelle pilote.

Au cours de cet essai pilote, les limites intrinsèques du réacteur colonne à US ont été atteintes. Le réacteur possède un interrupteur automatique qui bloque la génération d'US lorsque la température dépasse 80°C. Dans cette expérience, une agitation à 30 cycles était prévue. Cependant, à cause de l'augmentation de la température, un arrêt automatique du générateur d'US a eu lieu après 16 cycles.

L'aspect de l'émulsion obtenue est présenté sur la Figure 106 a). Un rejet d'eau est observé dans la partie inférieure. La phase émulsionnée supérieure est majoritaire. Les Figure 106b) et c) présentent les images obtenues par microscopie optique. On peut observer sur ces images la présence des fibres lignocellulosiques autour des gouttes d'émulsion.

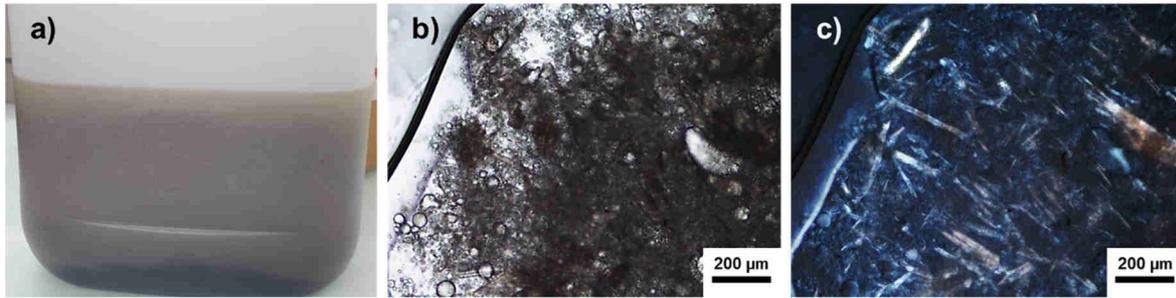


Figure 106 : a) Essai d'émulsification d'huile de colza dans l'eau stabilisée par la pâte de bois de châtaignier à 2,25% de matière sèche, par émulsification en réacteur colonne à US de 3L. b) Microscopie optique de l'émulsion et c) microscopie optique de l'émulsion avec filtre polarisant.

L'émulsion produite ne présente pas la même stabilité dans le temps que les émulsions réalisées à l'échelle laboratoire.

Deux paramètres ont été modifiés : i) à l'échelle laboratoire, l'huile est un hydrocarbure alors que dans le changement d'échelle, l'huile mise en œuvre est l'huile de colza qui est constituée de triglycérides complexes. ii) La densité énergétique à l'échelle pilote est inférieure à celle de l'échelle laboratoire. A l'échelle pilote, l'expérience a été stopée après 16 cycles. L'énergie totale mise en jeu et prévue pour réaliser une émulsification dans des conditions optimales et comparables à ce qui a été réalisé à échelle laboratoire, n'a pas été atteinte.

L'énergie dépensée par la colonne a été suivie par deux moyens pendant les 16 cycles : i) avec le compteur d'énergie (Otio CC5000), ii) à l'aide du logiciel NextGen (Synatptec) de commande du générateur d'US qui permet de suivre la consommation énergétique d'un des 4 modules de génération d'US.

La Figure 107a) présente le graphique de la puissance consommée par un module de la colonne US pendant 16 cycles. L'énergie totale correspond à cette puissance multipliée par le temps de pulsation et par le nombre de modules (4 modules). Cette énergie est ensuite divisée par 3600 s, pour obtenir l'énergie en Wh : $E = 960000/3600 = 266,67 \text{ Wh}$.

La Figure 107 b) présente l'énergie consommée par l'appareil suivi par le compteur énergétique Otio CC5000. On observe que cette énergie atteint 400 Wh. Ainsi, l'énergie enregistrée par le logiciel de la colonne correspond à deux tiers de l'énergie mesurée par le compteur Otio CC5000. En regard de l'augmentation de la température dans la colonne à US

lors de l'émulsification, on peut supposer que cette différence d'énergie consommée correspond à la perte d'énergie par effet Joule. Ceci est lié à la technologie US de l'appareil, mais cela dépend également du milieu émulsionné (nature, composition, viscosité).

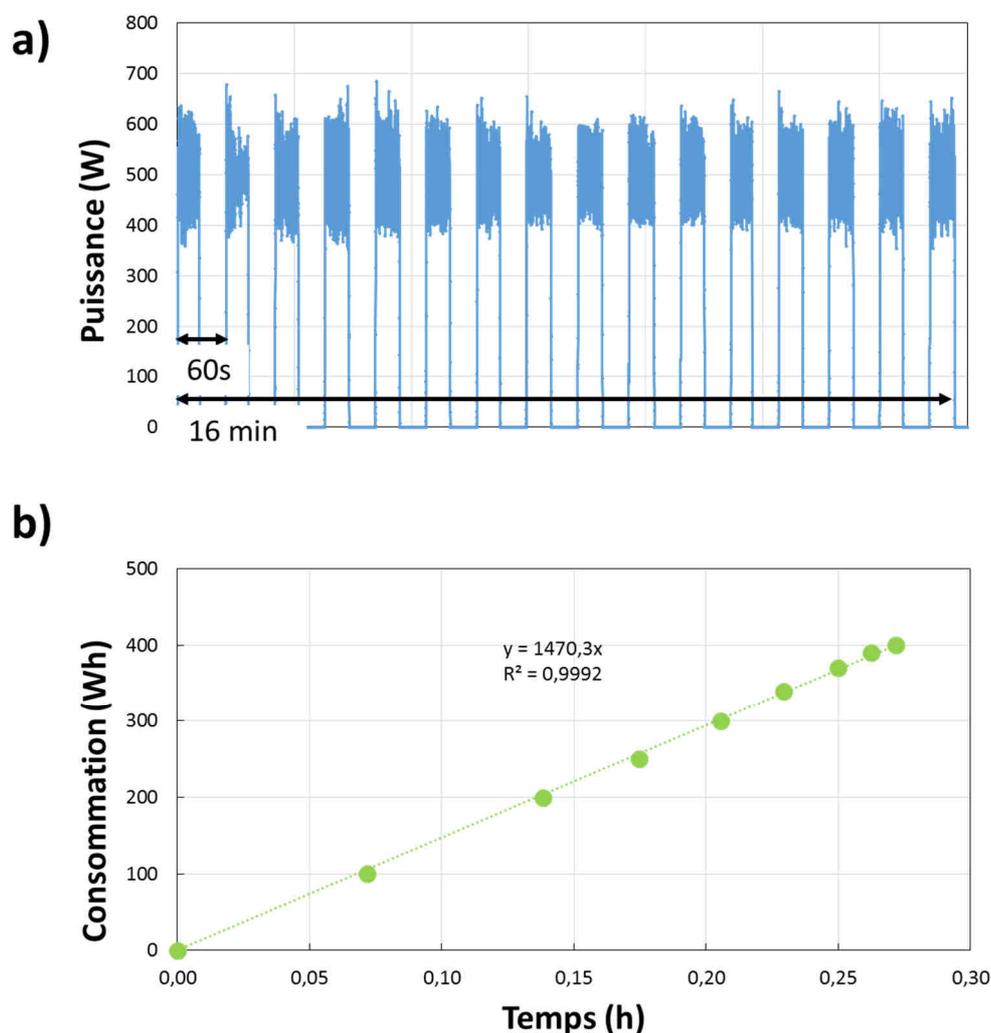


Figure 107 : a) Puissance consommée par un module de la colonne à Ultra-Sons pendant 16 cycles d'après le logiciel NextGen; b) Energie consommée par le réacteur US pendant la durée d'agitation des 16 cycles, déterminé par le compteur énergétique Otio CC5000.

Donc une optimisation de l'émulsification en réacteur colonne à US est proposée.

Le verrou technologique est identifié. Il s'agit de limiter la montée en température dans le réacteur pour éviter la coupure du générateur d'US. Pour cela, sans prévoir de modification technologique de l'appareillage, différents scénarii ont été pensés afin de lever ce verrou. Ils sont présentés dans le Tableau 23.

Ainsi, différentes possibilités de réglage des paramètres peuvent être calculées pour atteindre des apports énergétiques proches de celui visé ($E_v=1163 \text{ kJ.L}^{-1}$).

Par exemple, dans le scénario 1, la diminution de l'intensité d'agitation peut diminuer le réchauffement du réacteur en augmentant la quantité de cycles. Dans le scénario 2, la durée entre 2 pulsations est rallongée. Le scénario 3 propose de diminuer la quantité d'huile à émulsifier pour augmenter E_v . Dans le scénario 4, on retrouve à la fois une diminution de l'intensité des US, une augmentation de la durée entre deux pulsations, et une diminution de la quantité d'huile à émulsifier.

Paramètres de	Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3	Scénario 4
Composition				
Teneur en particules (%)	2,25	2,25	2,25	2,25
Capacité totale colonne (L)	3	3	3	3
Volume de suspensions de particules (L)	1,5	1,5	2	2
Volume d'huile de colza (L)	1,5	1,5	1	1
Procédé				
Intensité d'agitation (%)	60	100	100	100
Energie par compartiment (W)	300	500	500	500
Nombre de compartiments	4	4	4	4
Agitation (pulse/repos) (s)	30/30	15/30	30/30	15/30
Nombre de cycles	60	84	16	84
Energie consommée totale (kJ)	2160	2520	960	2520
Densité énergétique (kJ.L^{-1})	1440	1680	960	2520

Tableau 23 : Scénarii modélisés des conditions opératoires pour la production d'une émulsion de colza dans l'eau stabilisée par des particules de pâte de bois de châtaignier en réacteur colonne à US de 3L.

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la capacité d'émulsification et de stabilisation des particules de bois a été étudiée. Des émulsions directes ont été élaborées en utilisant un panel de particules nanométriques issues du bois d'épicéa, de hêtre et de châtaignier. L'essence de châtaignier a été prise comme référence.

La localisation des nanoparticules dans les systèmes émulsionnés a été démontrée par microscopie confocale à fluorescence, grâce aux espèces autofluorescentes des particules de bois.

Les études de mise au point d'un procédé de génération des émulsions ont ensuite été abordées, par la comparaison des conditions opératoires et l'étude de différentes technologies d'agitation. Les résultats les plus marquants sur la capacité d'émulsification et la stabilisation des émulsions sont présentés dans le Tableau 24 ci-dessous :

			Capacité d'émulsification	Stabilité de l'émulsion
Procédé	UT	Vitesse (V)	Constante pour tout couple V,t,	Augmente avec V
		Durée (t)	Si $t > 60$ s et $V > 9000$ rpm	Augmente avec t
	US	Intensité (I)	Augmente avec I jusqu'à $I = 30\%$	Augmente avec I
		Durée (t)	Faiblement influencée par t	Augmente avec t
Formulation		Concentration [φ]	Faiblement influencée	Augmente avec [φ]
		φ^{ORG}	Augmente avec φ^{ORG} jusqu'à $\varphi^{ORG} = 0,6$	Augmente quand φ^{ORG} diminue
		pH	Pas influencée	Pas influencée
		Salinité [NaCl]	Diminue pour $[NaCl] > 1$ g.L ⁻¹	Diminue pour $[NaCl] > 1$ g.L ⁻¹

Tableau 24 : Tableau récapitulatif de l'influence des paramètres de procédé et de formulation sur la capacité d'émulsification et sur la stabilité des émulsions stabilisées par des particules de bois.

L'étude des conditions de pH et de salinité des émulsions de Pickering de particules de bois ont montré que la salinité provoque l'agrégation des particules et limite la formation des émulsions pour $[NaCl] > 1$ g.L⁻¹. Le pH, s'il provoque probablement une dégradation partielle des particules de bois, n'affecte pas la capacité à générer et à stabiliser les émulsions.

L'étude rhéologique a démontré qu'après 24 h de vieillissement, le comportement rhéologique des émulsions est stable. La viscosité des émulsions stabilisées par des particules de châtaignier de dimension nanométrique CN-CF est peu sensible à la viscosité de l'huile minérale émulsionnée, alors que les émulsionnées préparées avec des particules tamisées à

< 40 μm (nano- et micrométriques) CN- NCF le sont de manière inversement proportionnelle à la viscosité de l'huile émulsionnée.

L'ajout d'un agent rhéologique exogène (Gellan) provoque d'abord une baisse de la viscosité des émulsions, à faible concentration en agent rhéologique, par un maintien de la phase aqueuse continue entre les gouttelettes d'émulsions. A plus haute concentration en agent rhéologique, la viscosité des émulsions augmente.

Enfin, des études de mise en échelle ont été réalisées en utilisant des particules de pâte de bois de châtaignier. Des études préliminaires de formulation (teneur en particules, teneur en huile minérale) et de procédés, ont permis de mener une expérience de changement d'échelle pour la génération d'une émulsion directe d'huile de colza dans l'eau, de 3 L. Une optimisation s'appuyant sur les résultats de modélisation a été proposée. C'est la première étape qui doit orienter ce travail de l'échelle TRL 4 de validation de la technologie en laboratoire à l'échelle TRL 5 de démonstration technologique en environnement réel.

Chapitre V : Perspectives pour la génération d'émulsions inverses et multiples

Les particules de bois qui ont été étudiées jusqu'à maintenant dans ce travail, ont permis de générer et de stabiliser des émulsions directes huile dans eau.

Force est de constater que ces particules ne présentent pas suffisamment d'hydrophobie de surface pour générer des émulsions inverses.

Ainsi, deux voies de recherche ont commencé à être explorées avec l'objectif de disposer de particules de bois, plus hydrophobes que les particules de bois natives et que les particules de bois obtenues après traitement hydrothermal. Ainsi, ces particules devraient permettre de stabiliser des émulsions inverses.

V.1 Émulsions stabilisées par des particules déshydratées

Dans le paragraphe III.3.2.2, il a été montré que la surface des particules de bois est hydrophile en milieu aqueux et plutôt hydrophobe en milieu huile minérale. Jusqu'à maintenant, les particules ont été utilisées à partir d'un milieu aqueux, donc avec un état de surface hydrophile.

Donc, si l'on remplace l'eau par de l'huile, la surface des particules devrait devenir hydrophobe. Pour cela, il est nécessaire de suivre une procédure permettant un parfait échange entre l'eau et l'huile, d'autant plus que l'hydratation naturelle des particules de bois tamisées à $< 40 \mu\text{m}$ est de 16%.

La déshydratation des particules est effectuée dans des boudins de dialyse par immersions dans des bains successifs d'éthanol dont la concentration croît (10, 30, 50, 70, 90 et 100% en volume) puis dans des bains de décane de concentrations croissantes (10, 30, 50, 70, 90 et 100% en volume).

Lorsque de l'eau est rajoutée ($\varphi^{\text{eau}} = 0,1$) à ces dispersions de particules dans le décane, des émulsions inverses huile dans eau sont obtenues, comme le montrent les images de la Figure 108, pour des particules de bois de châtaignier natif CN-NCF et de châtaignier HT.

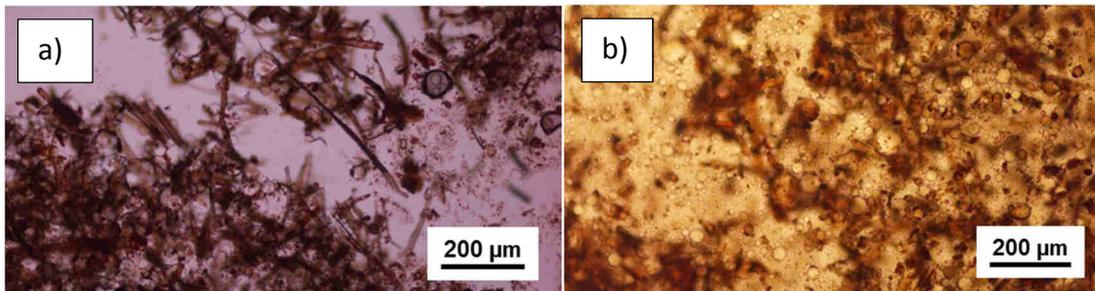


Figure 108 : Images de microscopie optique pour des essais de production d'émulsions inverses stabilisées par des particules de châtaignier HT déshydratées et c) des particules de châtaignier natif déshydratées. Fraction volumique d'eau : $\phi^{eau} = 0,1$, agitation UT 15000 rpm.

V.2 Émulsions stabilisées par des particules fonctionnalisées

L'objectif ici, est d'apporter l'hydrophobie en surface des particules par fonctionnalisation de surface avec des molécules amphiphiles biosourcées, des monoglycérides, des diglycérides et des esters de carbonate de glycérol. La partie hydrophile de ces molécules peut interagir avec les fonctions hydrophiles de surface des particules de bois natives, et la partie hydrophobe apportera le caractère hydrophobe de surface.

Afin d'ajuster les quantités de particules de bois par rapport à la quantité de molécules amphiphiles, on considère les données suivantes :

- L'échantillon de bois utilisé est constitué de particules de bois de châtaignier dépourvues de composés extractibles (CN-CSE-CF), de diamètre 200 nm déterminé par analyse DLS.
- Les nombre de particules de 200 nm de diamètre pour 1 mg de particules est estimé à : $1,18 \cdot 10^{12}$ particules.mg⁻¹.
- Le nombre de molécules d'esters visé par particules est : 1350 molécules d'esters/particule de bois.

Cela correspond à 1 molécule d'ester pour 1 Å² de surface de particule de bois de 200 nm.

Ces données ont été estimées en prenant pour modèle des suspensions de silice (NanoXact™ Silica, nanoComposix) de 200 nm de diamètre à 10,2 mg.mL⁻¹.

V.2.1 Émulsions stabilisées avec des particules fonctionnalisées par des monoglycérides et des esters de diglycérol

Les molécules amphiphiles utilisées sont le monoundécénoate de glycérol purs (MG-C11:1, pureté >98% par chromatographie en phase gazeuse (CPG)) et le diundécénoate de glycérol purs (DG-C11:1, pureté >98% par chromatographie en phase gazeuse (CPG)) (Figure 109) [268]. Ces molécules ont démontré des propriétés d'adsorption aux interfaces liquide-air et liquide-solide inorganique remarquables dans des travaux précédents [268]. Il s'agit d'un monoester de glycérol (MG-C11:1) et d'un diester de glycérol (DG-C11:1), avec la partie apolaire constituée par une chaîne alkyle à 11 carbones portant une insaturation terminale.

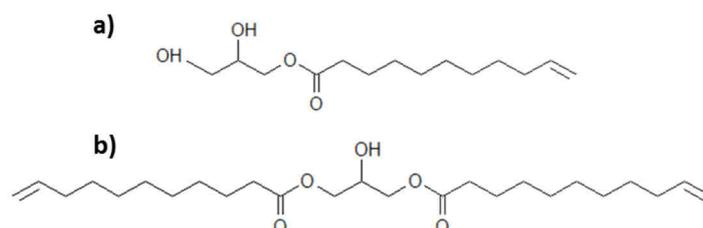


Figure 109 : Formules semi-développées du a) monoundécénoate de glycérol (MG-C11:1) et b) diundécénoate de glycérol (DG-C11:1).

La mise en contact entre les particules de bois et les molécules MG-C11:1 et DG-C11:1 est réalisée, soit dans l'eau, soit dans l'huile, suivant le schéma de la Figure 110, sous agitation magnétique, à température ambiante (25°C), pendant 1 heure.

Les échantillons préparés dans l'eau sont séchés avant les tests d'émulsification.

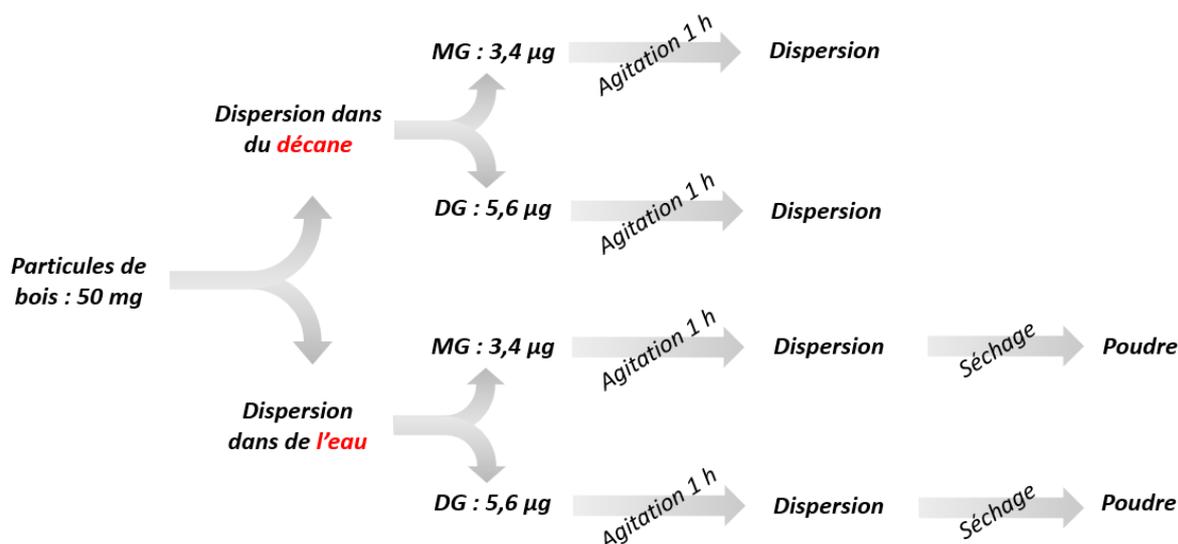


Figure 110 : Différentes voies de fonctionnalisations non-covalente des particules de bois.

Des tests de dispersion ont été réalisés. Les particules partiellement hydrophiles dispersées préalablement dans le décane avant fonctionnalisation finissent par sédimenter. Après fonctionnalisation avec du MG-C11:1 et du DG-C11:1, on observe des suspensions stables (Figure 111).

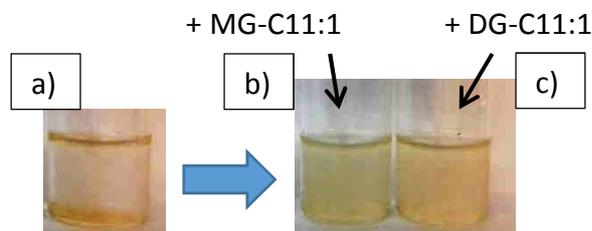


Figure 111 : Dispersion de particules CSE-CF dans du décane avant a) et après fonctionnalisation par MG-C11:1 b) et DG-C11:1 c).

Des essais de caractérisation de la fonctionnalisation, des particules de bois CN-CSE-CF par le MG-C11:1, ont été réalisés par spectroscopie IR en DRIFTS et par spectroscopie XPS. Les résultats sont présentés en Annexe 10. Cependant, ces méthodes ne sont pas suffisamment sensibles pour montrer la présence de MG-C11:1 en surface des particules.

Les essais d'émulsification avec les particules CN-CSE-CF fonctionnalisées avec MG-C11:1 et DG-C11:1 dans l'eau et dans le décane sont réalisés en agitant un mélange eau/décane, avec $\varphi^{\text{EAU}}=0,1$ et avec une concentration en particules $[\phi]=5 \text{ g.L}^{-1}$, sous agitation par UT (60 s à 15000 rpm).

On peut observer sur les Figure 112 a) et b) que les particules fonctionnalisées dans le décane par MG-C11:1 ne produisent pas d'émulsion, contrairement aux particules fonctionnalisées avec DG-C11:1. Ici les gouttelettes d'eau présentent des diamètres inférieurs à 20 μm .

Les Figure 112 c et d) indiquent que les particules fonctionnalisées dans l'eau avec MG-C11:1 et avec DG-C11:1, stabilisent des émulsions inverses. Dans les deux cas, des émulsions inverses avec des gouttelettes d'huile de diamètre de 20 μm sont obtenues.

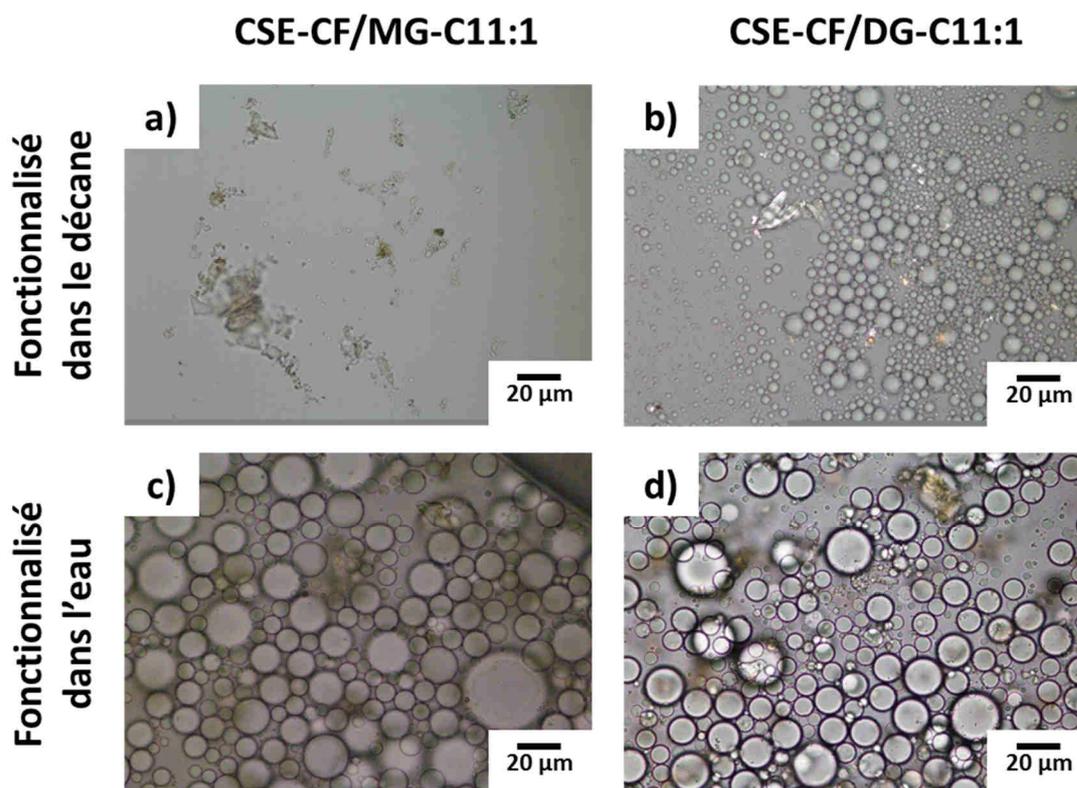


Figure 112 : Images de microscopie optique des émulsions eau dans décane stabilisées par des particules de bois CSE-CF: a) Fonctionnalisées dans le décane par MG-C11:1, b) fonctionnalisées dans le décane par DG-C11:1, c) fonctionnalisées dans l'eau par MG-C11:1 et d) fonctionnalisées dans l'eau par DG-C11:1.

V.2.2 Émulsions stabilisées avec des particules fonctionnalisées par des esters de carbonate de glycérol

Des esters de carbonate de glycérol ont été également testés pour fonctionnaliser les particules bois CN-CSE-CF. Il s'agit de l'undécénoate de carbonate de glycérol pur (ECG-C11:1, pureté >98% par chromatographie en phase gazeuse (CPG)) et du dodécénoate de carbonate de glycérol pur (ECG-C12:0, pureté >98% par chromatographie en phase gazeuse (CPG)) (Figure 113). Ces deux molécules sont constituées d'une tête polaire cyclocarbonate à 5 chaînons. Par rapport aux monoglycérides et aux diglycérides, les fonctions hydroxyles sont bloquées dans le cycle cyclocarbonate. Celui-ci induit une diminution de la polarité de la tête hydrophile [269]. La partie apolaire est constituée de 11 atomes de carbone et d'une insaturation terminale pour l'ECG-C11:1 et de 12 atomes de carbones pour l'ECG-C12:0.

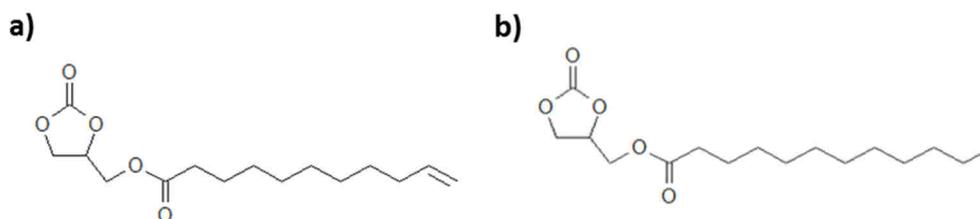


Figure 113 :a) Undécénoate de carbonate de glycérol (ECG-C11:1), b) dodécanoate de carbonate de glycérol (ECG-C12:0).

Protocole opératoire : cinquante milligrammes de particules de bois sont dispersés dans de l'eau déminéralisée (milliQ) avec, soit 3,15 μg d'undécénoate de ECG-C11:1 (0,9 \AA^2 /molécule d'ECG-C11:1), soit et 3,2 μg de ECG-C12:0 (0,9 \AA^2 /molécule d'ECG-C12:0), sous agitation magnétique à 50°C, pendant 2 heures. Une étape de séchage par évaporation de l'eau permet d'obtenir des poudres sèches.

Ici, plusieurs types d'interactions molécules amphiphiles/particules sont possibles :

- Interactions non covalentes par liaisons hydrogènes entre les fonctions de surfaces polaires des particules et les têtes polaires cyclocarbonates de ECG-C11:1 et ECG-C12:0.
- Établissement de liaisons covalentes de type carbonate linéaire par des réactions de transcarbonatation entre les fonctions cyclocarbonates et les fonctions hydroxyles [270] des particules de bois. Il existe potentiellement des possibilités de formation de liaisons hydroxyuréthanes [271] par réaction entre les carbonates cycliques et des fonctions amines présentes dans le bois, même si la teneur en azote du bois est faible (0,1-0,3%).
- Interactions par complexation organique / minéral entre les têtes cyclocarbonates et les micro-, oligo-é et macro-éléments. Les têtes cyclocarbonates, étant électropolaires, favorisent ces complexations.

Les essais d'émulsification réalisés avec ces particules ont abouti à des émulsions multiples eau dans décane dans eau (Figure 114).

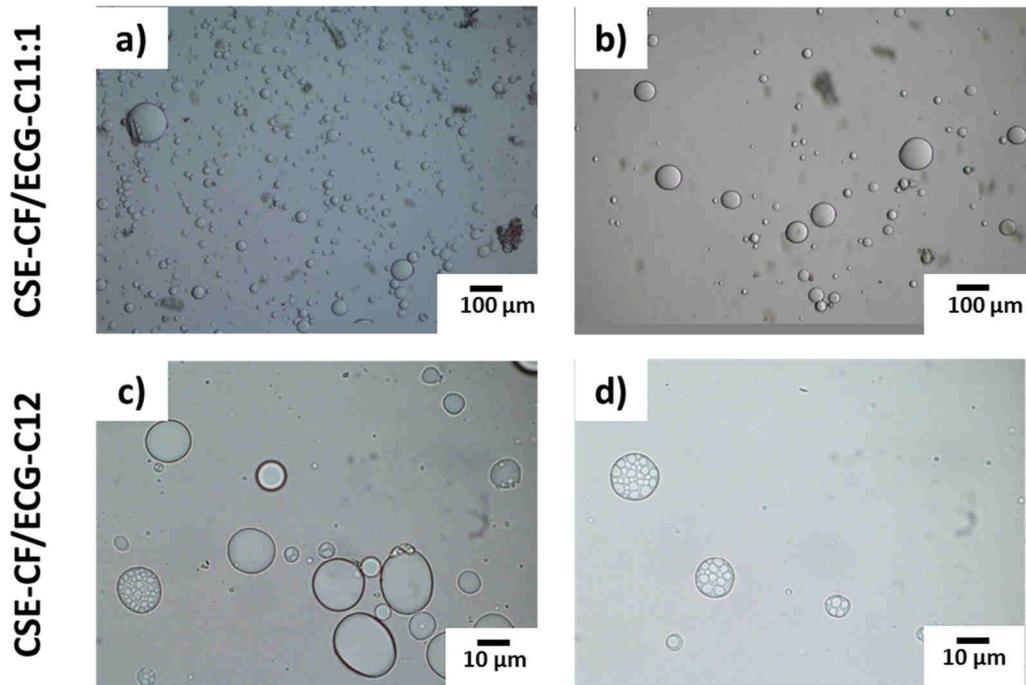


Figure 114 : Images de microscopie optique des émulsions multiples d'eau dans du décane dans l'eau stabilisées par des particules de bois CSE-CF fonctionnalisées par a) et b) ECG-C11:1 et par c) et d) ECG-C12.

V.3 Conclusion

Ces méthodes permettent de modifier la polarité de surface des particules et sont des approches de chimie verte.

Ainsi, la déshydratation des particules de bois est une voie qui permet d'exploiter la partie lipophile des particules de bois. Il est ainsi possible de les disperser en phase lipophile, démontré ici avec une huile minérale.

La voie de fonctionnalisation des particules de bois par des molécules biosourcées amphiphiles, est une voie qui élargit les possibilités d'utilisation des particules de bois pour stabiliser différents types d'émulsions, directes, inverses et multiples. Les résultats obtenus sont totalement différents si la fonctionnalisation est réalisée avec des esters de glycérol et de diglycérol, MG-C11:1 et DG-C11:1, ou avec des esters de carbonate de glycérol, ECG-C11 :1 et ECG-C12 :0. Dans les deux cas, les quantités de molécules amphiphiles par rapport aux particules de bois sont les mêmes. Cela signifie donc que, soit que les particules fonctionnalisées avec des esters de carbonate de glycérol ont des polarités de surface différentes, soit que l'homogénéité de la fonctionnalisation est différente. Dans tous les cas,

ce résultat montre que le comportement physico-chimique des esters de carbonate de glycérol, solvo-surfactif électropolaire, et des esters de glycérol et de diglycérol promoteurs d'oléogels, sont totalement différents. L'étude de ces systèmes liquide/solide/liquide est la clé pour comprendre le comportement des particules de bois fonctionnalisées pour la stabilisation de ces émulsions directes, inverses et multiples.

Conclusion générale

L'objectif général de ce travail a été de montrer comment le bois peut être valorisé sous forme de particules pour la stabilisation d'émulsions de Pickering. La valorisation de la biomasse pour des applications de haute valeur ajoutée est un véritable défi scientifique, technologique et environnemental. Ces recherches constituent une réponse aux axes «Matériaux et procédés» et «Nanomatériaux et nanotechnologies pour les produits du futur» dans le cadre du défi « Stimuler le renouveau industriel » proposé par l'ANR pour la substitution de surfactifs issus de la pétrochimie par des matériaux naturels, renouvelables et biodégradables.

- Le bois, de par sa composition chimique et son organisation moléculaire, possède des propriétés physiques et chimiques adaptées pour générer des particules de bois. Les fonctionnalités natives du bois lui confèrent des propriétés hydrophiles et hydrophobes pour se placer aux interfaces et stabiliser des émulsions de Pickering, comme sont capables de le faire d'autres particules de Pickering décrites dans la littérature.

L'état de l'art nous indique qu'il existe actuellement de nombreuses possibilités de préparation de particules pour la stabilisation des émulsions de Pickering. Ces particules peuvent être d'origine non biosourcées et biosourcées. Si de nombreuses études académiques existent, il apparaît que l'utilisation des particules de Pickering dans l'industrie reste largement à développer.

Dans ce contexte, le bois, avec ses propriétés, son aspect biosourcé de matériau renouvelable, apparaît comme un candidat d'intérêt. Le bois et la forêt sont des puits de carbone. Valoriser les sous-produits du bois non utilisés vers des applications durables est un enjeu climatique

- Les émulsions de Pickering sont en plein développement actuellement. Les particules permettant de les stabiliser doivent présenter des dimensions et des polarités de surface adéquates. La variation de leurs caractéristiques influence les propriétés des émulsions qu'elles stabilisent. Les travaux se multiplient dans les laboratoires, mais ils sont peu nombreux à être appliqués dans l'industrie. L'origine, les méthodes de préparation des particules, ainsi que les procédés d'émulsification, représentent un intérêt majeur pour les industriels.

- Une méthode de préparation de particules a été mise au point à partir de différentes essences de bois. Il s'agit de l'enchaînement d'étapes de broyage à sec puis de broyage humide. Une sélection des particules par centrifugation et filtration permet d'affiner la distribution en taille de particules, qui passe d'une distribution grossière après tamisage à <math><40\ \mu\text{m}</math>, à une distribution fine centrée autour de 200 nm.

Le développement de cette voie de déconstruction mécanique top-down du bois n'implique pas de réaction chimique et donne une valeur ajoutée potentielle au bois. La première étape de broyage et de tamisage présente des rendements de 17,3 % pour du bois de cœur entier de châtaignier. Ce rendement pourrait par exemple être amélioré si la matière première de départ était une poudre ou une farine de bois.

Les études de caractérisation de surface ont montré que les particules de bois possèdent un caractère hydrophile lorsqu'elles sont immergées dans l'eau. Leur hydrophobie de surface domine dans un milieu hydrophobe.

Pour l'étude du comportement des particules aux interfaces eau/air, le bois de châtaignier a été pris pour modèle. Une relation a été établie entre la concentration en particules dans l'eau et la vitesse de diminution des tensions superficielles. La partie non extractible des particules s'est montrée 100 fois plus rapide pour provoquer la diminution de tension superficielle que les composés extractibles.

- Les essais d'émulsification ont montré que quelle que soit l'origine des particules de bois, épicéa, hêtre ou châtaignier, les particules stabilisent des émulsions directes huile dans eau. Elles sont localisables dans les émulsions grâce à leurs propriétés d'autofluorescence.

Des études multiparamètres ont permis de comparer l'efficacité d'émulsification et de stabilisation d'émulsions en fonction des paramètres de procédé (technologie UT, technologie US), et de formulation. Ces études ont permis de déterminer les conditions d'émulsification pour lesquelles la totalité de l'huile mise en jeu est dispersée en gouttelettes. L'émulsification par UT conduit à des émulsions stables pour des vitesses comprises entre 12000 et 21000 rpm pour des durées d'agitation comprises entre 120 et 900 secondes. En émulsification par US, des bornes pour lesquelles les émulsions sont stables, ont été établies : entre 30 et 40 % de l'intensité d'agitation pour des durées comprises entre 120 et 900 secondes.

En formulation, des bornes de concentration en particules nanométriques CN-CF ont été déterminées entre 0,31 et 2,37 g.L⁻¹. Pour les particules tamisées à <math><40\ \mu\text{m}</math> CN-NCF, ces bornes vont de 3,65 à 32,85 g.L⁻¹. Les bornes en fraction volumique d'huile sont

Concernant le pH et la salinité, des émulsions stables peuvent être obtenues pour des pH entre 3 et 9 et des salinités inférieures à 2 g.L⁻¹.

Les émulsions de Pickering stabilisées par des particules de bois de châtaignier présentent dans leur ensemble un comportement rhéofluidifiant. Une différence d'impact des technologies d'agitation sur la rhéologie a été notée mais n'est pas très importante. Les viscosités des phases aqueuse et huileuse sont à prendre en considération et constituent un paramètre de contrôle des propriétés rhéologiques des émulsions.

- Enfin, une étude de changement d'échelle a été réalisée dans un réacteur colonne à US de 3 L. L'objectif est de préparer le changement d'échelle de travail et se diriger vers des échelles TRL supérieures à 4. En s'appuyant sur les résultats des études menées à l'échelle laboratoire et sur la densité énergétique, une méthodologie a été établie. Des verrous technologiques ont été identifiés et doivent permettre d'optimiser le procédé.

Ce travail s'est montré exploratoire du potentiel du bois pour la stabilisation des émulsions de Pickering. L'élaboration d'émulsions stabilisées par des particules obtenues par des procédés simples, efficaces et durables a été présentée. Beaucoup de domaines ont été abordés, des réponses ont été apportées, des points méritent d'être approfondis. Mais tous ces résultats offrent de très nombreuses perspectives pour étendre l'utilisation du bois pour la stabilisation des émulsions de Pickering, en chimie, dans les peintures, les cosmétiques ou la détergence...

Les résultats obtenus dans ce travail ont fait l'objet d'un dépôt de brevet intitulé « Emulsion et émulsions multiple de Pickering avec des particules de bois », FR 1859602, le 17 Octobre 2018, par R.VALENTIN, Z.MOULOUGUI, F.VASQUEZ, S.TAPIN-LINGUA, D.DA SILVA PEREZ, I.CAPRON et C.JIMENEZ-SAECILES.

Références bibliographiques

- [1] H. De Cherisey, "Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France," ADEME, Étude 1401C0052, Sep. 2015.
- [2] FranceAgriMer, "Évaluation des ressources disponibles en France," L'observatoire national des ressources en biomasse, Oct. 2012.
- [3] C. Meierhaeghe and H. Bewa, "Assesment of natural fibres availability and accessibility for material uses in France," ADEME, Mar. 2011.
- [4] A. Departe, "Marché actuel des produits biosourcés et évolutions à horizons 2020 et 2030," ALCIMED, ADEME, Étude 1301C0095, Jan. 2015.
- [5] D. Hayes, "Biobased Surfactants: A useful Biorefinery Product That Can Be Prepared Using Green Manufacturing," presented at the Frontiers in Biorefining, St Simon's Islang, GA, 31-Oct-2012.
- [6] "Taking bio-based from promise to market-Measures to promote the market introduction," European Comission, Report, Nov. 2009.
- [7] P. Foley, A. K. Pour, E. S. Beach, and J. B. Zimmerman, "Derivation and synthesis of renewable surfactants," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 1499–1518, Jan. 2012.
- [8] Roger C. Pettersen, "The Chemical Composition of Wood," in *The Chemistry of Solid Wood*, vol. 207, 0 vols., American Chemical Society, 1984, pp. 57–126.
- [9] C. U. Jensen, J. K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, and S. B. Iversen, "Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 495–509, Dec. 2017.
- [10] M. Ravber, Ž. Knez, and M. Škerget, "Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation," *Cellulose*, vol. 22, no. 5, pp. 3359–3375, Oct. 2015.
- [11] F. Huang, P. M. Singh, and A. J. Ragauskas, "Characterization of Milled Wood Lignin (MWL) in Loblolly Pine Stem Wood, Residue, and Bark," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 24, pp. 12910–12916, Dec. 2011.
- [12] W. de Jong, "Biomass Composition, Properties, and Characterization," in *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future*, Wiley-Blackwell, 2014, pp. 36–68.
- [13] O. Gordobil, R. Herrera, R. Llano-Ponte, and J. Labidi, "Esterified organosolv lignin as hydrophobic agent for use on wood products," *Prog. Org. Coat.*, vol. 103, pp. 143–151, Feb. 2017.
- [14] T. Stevanovic and D. Perrin, *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [15] G. T. Kirker, A. B. Blodgett, R. A. Arango, P. K. Lebow, and C. A. Clausen, "The role of extractives in naturally durable wood species," *Biodeterior. Biodegrad.* 82 2013 Pp 53-58, vol. 82, pp. 53–58, 2013.
- [16] T. C. Scheffer, "Natural Resistance of Wood to Microbial Deterioration," *Annu. Rev. Phytopathol.*, vol. 4, no. 1, pp. 147–168, Sep. 1966.
- [17] C. M. Laireiter, T. Schnabel, A. Köck, P. Stalzer, A. Petutschnigg, G. J. Oostingh, and M. Hell, "Active Anti-Microbial Effects of Larch and Pine Wood on Four Bacterial Strains," *BioResources*, vol. 9, no. 1, pp. 273–281, Nov. 2013.
- [18] E. B. Cowling and W. Merrill, "Nitrogen in wood and its role in wood deterioration," *Can. J. Bot.*, vol. 44, no. 11, pp. 1539–1554, Nov. 1966.
- [19] G. Grozdits and G. Ifju, "Nitrogen distribution in Eastern Hemlock and its relation to wood formation," *Wood Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 1973.

- [20] P. Merila and J. Derome, "Relationships between needle nutrient composition in Scots pine and Norway spruce stands and the respective concentrations in the organic layer and in percolation water," *Boreal Environ. Res.*, vol. 13, pp. 35–47, Nov. 2008.
- [21] L. Ditmarova, J. Kmet, K. Strelcova, and D. Gomory, "Effects of temperature on selected physiological parameters of young beech trees under stress conditions," *Medzinar. Cas. Pre Ekol. Probl. Biosf.*, 2004.
- [22] Y.-H. Yu, Y.-P. Chen, M. Zeng, and Z. Cheng, "Microwave-assisted rapid synthesis of hexagonal α -zirconium phosphate nanodisks as a Pickering emulsion stabilizer," *Mater. Lett.*, vol. 163, pp. 158–161, Jan. 2016.
- [23] L. Leclercq, A. Mouret, S. Renaudineau, V. Schmitt, A. Proust, and V. Nardello-Rataj, "Self-Assembled Polyoxometalates Nanoparticles as Pickering Emulsion Stabilizers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 20, pp. 6326–6337, May 2015.
- [24] H. Liu, Y. Xu, C. Zhou, S. Geng, C. Wei, and C. Yu, "Facile fabrication and property of biocompatible and biodegradable cellulose-coated PMMA composite microspheres by Pickering emulsion system," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 66, no. 15, pp. 773–780, Oct. 2017.
- [25] C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, and A. Elaissari, "Preparation of Janus colloidal particles via Pickering emulsion: An overview," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 439, pp. 35–42, Dec. 2013.
- [26] X. Y. Ling, I. Y. Phang, C. Acikgoz, M. D. Yilmaz, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, and J. Huskens, "Janus Particles with Controllable Patchiness and Their Chemical Functionalization and Supramolecular Assembly," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 41, pp. 7677–7682, Sep. 2009.
- [27] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, Jan. 1968.
- [28] D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, D. A. Kirilenko, V. V. Sokolov, and V. G. Golubev, "Tailoring the size and microporosity of Stöber silica particles," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 258, pp. 205–210, Mar. 2018.
- [29] J. Graffion, D. Dems, M. Demirelli, T. Coradin, N. Delsuc, and C. Aimé, "An All-in-One Molecule for the One-Step Synthesis of Functional Hybrid Silica Particles with Tunable Sizes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2017, no. 43, pp. 5047–5051, 2017.
- [30] F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J.-F. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, and V. Schmitt, "Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 48, pp. 6455–6462, Dec. 2007.
- [31] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, and Y. Chevalier, "Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 351, no. 2, pp. 348–356, Nov. 2010.
- [32] B. P. Binks and S. O. Lumsdon, "Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions," *Langmuir*, vol. 16, no. 23, pp. 8622–8631, Nov. 2000.
- [33] B. P. Binks, L. Isa, and A. T. Tyowua, "Direct Measurement of Contact Angles of Silica Particles in Relation to Double Inversion of Pickering Emulsions," *Langmuir*, vol. 29, no. 16, pp. 4923–4927, Apr. 2013.
- [34] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, and Y. Chevalier, "Pickering emulsions with bare silica," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 343, no. 1–3, pp. 70–74, Jul. 2009.
- [35] B. P. Binks and S. O. Lumsdon, "Transitional Phase Inversion of Solid-Stabilized Emulsions Using Particle Mixtures," *Langmuir*, vol. 16, no. 8, pp. 3748–3756, Apr. 2000.

- [36] C. E. Snyder, A. M. Yake, J. D. Feick, and D. Velegol, "Nanoscale Functionalization and Site-Specific Assembly of Colloids by Particle Lithography," *Langmuir*, vol. 21, no. 11, pp. 4813–4815, May 2005.
- [37] B. P. Binks and S. O. Lumsdon, "Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size," *Langmuir*, vol. 17, no. 15, pp. 4540–4547, Jul. 2001.
- [38] M. G. Basavaraj, G. G. Fuller, J. Fransaer, and J. Vermant, "Packing, Flipping, and Buckling Transitions in Compressed Monolayers of Ellipsoidal Latex Particles," *Langmuir*, vol. 22, no. 15, pp. 6605–6612, Jul. 2006.
- [39] T. Nallamilli, B. P. Binks, E. Mani, and M. G. Basavaraj, "Stabilization of Pickering Emulsions with Oppositely Charged Latex Particles: Influence of Various Parameters and Particle Arrangement around Droplets," *Langmuir*, vol. 31, no. 41, pp. 11200–11208, Oct. 2015.
- [40] K. L. Thompson, L. A. Fielding, O. O. Mykhaylyk, J. A. Lane, M. J. Derry, and S. P. Armes, "Vermicious thermo-responsive Pickering emulsifiers," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 4207–4214, Jun. 2015.
- [41] B. Xiao, Q. Yuan, and R. A. Williams, "Exceptional function of nanoporous metal organic framework particles in emulsion stabilisation," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 74, pp. 8208–8210, Aug. 2013.
- [42] H. Y. Koo, S. T. Chang, W. S. Choi, J.-H. Park, D.-Y. Kim, and O. D. Velev, "Emulsion-Based Synthesis of Reversibly Swellable, Magnetic Nanoparticle-Embedded Polymer Microcapsules," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 3308–3313, Jul. 2006.
- [43] J. Ji, M. Fujii, H. Watanabe, and T. Shirai, "Partially functionalized Janus ZnO spheres prepared by protecting mask techniques," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 393, pp. 6–10, Jan. 2012.
- [44] N. P. Ashby and B. P. Binks, "Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 24, pp. 5640–5646, Jan. 2000.
- [45] M. Reger, T. Sekine, and H. Hoffmann, "Pickering emulsions stabilized by amphiphile covered clays," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 413, pp. 25–32, Nov. 2012.
- [46] J. W. J. de Folter, E. M. Hutter, S. I. R. Castillo, K. E. Klop, A. P. Philipse, and W. K. Kegel, "Particle Shape Anisotropy in Pickering Emulsions: Cubes and Peanuts," *Langmuir*, vol. 30, no. 4, pp. 955–964, Feb. 2014.
- [47] S. Fujii, M. Okada, and T. Furuzono, "Hydroxyapatite nanoparticles as stimulus-responsive particulate emulsifiers and building block for porous materials," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 315, no. 1, pp. 287–296, Nov. 2007.
- [48] I. Capron and B. Cathala, "Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 2, pp. 291–296, Feb. 2013.
- [49] C. Li, Y. Li, P. Sun, and C. Yang, "Pickering emulsions stabilized by native starch granules," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 431, pp. 142–149, Aug. 2013.
- [50] A. Schröder, J. Sprakel, K. Schroën, and C. C. Berton-Carabin, "Tailored microstructure of colloidal lipid particles for Pickering emulsions with tunable properties," *Soft Matter*, vol. 13, no. 17, pp. 3190–3198, May 2017.
- [51] M. Destribats, M. Rouvet, C. Gehin-Delval, C. Schmitt, and B. P. Binks, "Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: towards food-grade Pickering emulsions," *Soft Matter*, vol. 10, no. 36, pp. 6941–6954, Sep. 2014.
- [52] Y. Tan, K. Xu, L. Li, C. Liu, C. Song, and P. Wang, "Fabrication of Size-Controlled Starch-Based Nanospheres by Nanoprecipitation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 4, pp. 956–959, Apr. 2009.

- [53] J. Lu, X. Tian, Y. Jin, J. Chen, K. B. Walters, and S. Ding, "A pH responsive Pickering emulsion stabilized by fibrous palygorskite particles," *Appl. Clay Sci.*, vol. 102, pp. 113–120, Dec. 2014.
- [54] H. Duan, D. Wang, and Y. Li, "Green chemistry for nanoparticle synthesis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 16, pp. 5778–5792, Aug. 2015.
- [55] A. Timgren, M. Rayner, M. Sjö, and P. Dejmeck, "Starch particles for food based Pickering emulsions," *Procedia Food Sci.*, vol. 1, pp. 95–103, Jan. 2011.
- [56] C. Li, Y. Li, P. Sun, and C. Yang, "Starch nanocrystals as particle stabilisers of oil-in-water emulsions," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 94, no. 9, pp. 1802–1807, Jul. 2014.
- [57] I. Kalashnikova, H. Bizot, B. Cathala, and I. Capron, "Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 1, pp. 267–275, Jan. 2012.
- [58] I. Capron, O. J. Rojas, and R. Bordes, "Behavior of nanocelluloses at interfaces," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 29, pp. 83–95, May 2017.
- [59] I. Kalashnikova, H. Bizot, B. Cathala, and I. Capron, "New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals," *Langmuir*, vol. 27, no. 12, pp. 7471–7479, Jun. 2011.
- [60] I. Kalashnikova, H. Bizot, P. Bertoncini, B. Cathala, and I. Capron, "Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions," *Soft Matter*, vol. 9, no. 3, pp. 952–959, Dec. 2012.
- [61] A. Schröder, J. Sprakel, K. Schroën, J. N. Spaen, and C. C. Berton-Carabin, "Coalescence stability of Pickering emulsions produced with lipid particles: A microfluidic study," *J. Food Eng.*, vol. 234, pp. 63–72, Oct. 2018.
- [62] D. Rousseau, "Trends in structuring edible emulsions with Pickering fat crystals," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 283–291, Aug. 2013.
- [63] S. Frasc-Melnik, I. T. Norton, and F. Spyropoulos, "Fat-crystal stabilised w/o emulsions for controlled salt release," *J. Food Eng.*, vol. 98, no. 4, pp. 437–442, Jun. 2010.
- [64] J. W. J. de Folter, M. W. M. van Ruijven, and K. P. Velikov, "Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein," *Soft Matter*, vol. 8, no. 25, pp. 6807–6815, Jun. 2012.
- [65] F. Liu and C.-H. Tang, "Soy Protein Nanoparticle Aggregates as Pickering Stabilizers for Oil-in-Water Emulsions," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 37, pp. 8888–8898, Sep. 2013.
- [66] S. Abend and G. Lagaly, "Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents," *Clay Miner.*, vol. 36, no. 4, pp. 557–570, 2016.
- [67] B. P. Binks, A. N. Boa, M. A. Kibble, G. Mackenzie, and A. Rocher, "Sporopollenin capsules at fluid interfaces: particle-stabilised emulsions and liquid marbles," *Soft Matter*, vol. 7, no. 8, pp. 4017–4024, Apr. 2011.
- [68] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock, and C. P. Whitby, "Naturally Occurring Spore Particles at Planar Fluid Interfaces and in Emulsions," *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8161–8167, Aug. 2005.
- [69] J. Gould, J. Vieira, and B. Wolf, "Cocoa particles for food emulsion stabilisation," *Food Funct.*, vol. 4, no. 9, pp. 1369–1375, Aug. 2013.
- [70] C. Joseph, R. Savoie, C. Harscoat-Schiavo, D. Pintori, J. Monteil, F. Leal-Calderon, and C. Faure, "O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: Role of the emulsification process and of composition parameters," *Food Res. Int.*, Sep. 2018.
- [71] Y. Qian, Y. Deng, X. Qiu, H. Li, and D. Yang, "Formation of uniform colloidal spheres from lignin, a renewable resource recovered from pulping spent liquor," *Green Chem.*, vol. 16, no. 4, pp. 2156–2163, Mar. 2014.

- [72] K. S. Silmore, C. Gupta, and N. R. Washburn, "Tunable Pickering emulsions with polymer-grafted lignin nanoparticles (PGLNs)," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 466, pp. 91–100, Mar. 2016.
- [73] C. Gupta and N. R. Washburn, "Polymer-Grafted Lignin Surfactants Prepared via Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization," *Langmuir*, vol. 30, no. 31, pp. 9303–9312, Aug. 2014.
- [74] M. Rayner, D. Marku, M. Eriksson, M. Sjöö, P. Dejmeck, and M. Wahlgren, "Biomass-based particles for the formulation of Pickering type emulsions in food and topical applications," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 458, pp. 48–62, Sep. 2014.
- [75] A. Detappe, S. Kunjachan, J. Rottmann, J. Robar, P. Tsiamas, H. Korideck, O. Tillement, and R. Berbeco, "AGuIX nanoparticles as a promising platform for image-guided radiation therapy," *Cancer Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, 2015.
- [76] T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V. K. Bajpai, and I. A. Rather, "Application of Nanotechnology in Food Science: Perception and Overview," *Front. Microbiol.*, vol. 8, Aug. 2017.
- [77] S. Chaturvedi, P. N. Dave, and N. K. Shah, "Applications of nano-catalyst in new era," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 307–325, Jul. 2012.
- [78] M. Ciancone, K. Mebrouk, N. Bellec, C. L. Goff-Gaillard, Y. Arlot-Bonnemains, T. Benvegna, M. Fourmigué, F. Camerel, and S. Cammas-Marion, "Biocompatible nanoparticles containing hydrophobic nickel-bis(dithiolene) complexes for NIR-mediated doxorubicin release and photothermal therapy," *J. Mater. Chem. B*, vol. 6, no. 12, pp. 1744–1753, Mar. 2018.
- [79] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V. Lowry, J.-P. Jolivet, and M. R. Wiesner, "Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 634, Sep. 2009.
- [80] M.-A. Bolzinger, S. Briançon, and Y. Chevalier, "Nanoparticles through the skin: managing conflicting results of inorganic and organic particles in cosmetics and pharmaceuticals," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 463–478, Sep. 2011.
- [81] Y. Shi, C. Hélyary, B. Haye, and T. Coradin, "Extracellular versus Intracellular Degradation of Nanostructured Silica Particles," *Langmuir*, vol. 34, no. 1, pp. 406–415, Jan. 2018.
- [82] N. Lin and A. Dufresne, "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect," *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 302–325, Oct. 2014.
- [83] M. Jorfi and E. J. Foster, "Recent advances in nanocellulose for biomedical applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 14, Apr. 2015.
- [84] B. Woods and C. D. Calnan, "Toxic Woods," *Br. J. Dermatol.*, vol. 94, no. s13, pp. 1–1.
- [85] A. Donnot, A. Hakam, D. Perrin, S. Dumarçay, A. Merlin, Z. Hamoutahra, and S. Drissi, "Comparison of Woods Extractives Coming from Species Commonly used in Manufactures of Wood," *Orient. J. Chem.*, vol. 28, no. 1, pp. 29–39, 2012.
- [86] S. Bakand, A. Hayes, and F. Dechsakulthorn, "Nanoparticles: a review of particle toxicology following inhalation exposure," *Inhal. Toxicol.*, vol. 24, no. 2, pp. 125–135, Jan. 2012.
- [87] A. N. Al-Dabbous and P. Kumar, "Number and Size Distribution of Airborne Nanoparticles during Summertime in Kuwait: First Observations from the Middle East," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 23, pp. 13634–13643, Dec. 2014.
- [88] S. Clifford, M. Mazaheri, F. Salimi, W. N. Ezz, B. Yeganeh, S. Low-Choy, K. Walker, K. Mengersen, G. B. Marks, and L. Morawska, "Effects of exposure to ambient ultrafine particles on respiratory health and systemic inflammation in children," *Environ. Int.*, vol. 114, pp. 167–180, May 2018.

- [89] G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, "Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles," *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, no. 7, pp. 823–839, Jul. 2005.
- [90] Health and Safety Executive, UK, "Toxic Woods information sheet, Woodworking sheet N°30." 2012.
- [91] X. Wu, G. L. Delclos, J. F. Annegers, M. L. Bondy, S. E. Honn, B. Henry, T. C. Hsu, and M. R. Spitz, "A case-control study of wood dust exposure, mutagen sensitivity, and lung cancer risk," *Cancer Epidemiol. Biomark. Prev. Publ. Am. Assoc. Cancer Res. Cosponsored Am. Soc. Prev. Oncol.*, vol. 4, no. 6, pp. 583–588, Sep. 1995.
- [92] E. Roblegg, E. Fröhlich, C. Meindl, B. Teubl, M. Zaversky, and A. Zimmer, "Evaluation of a physiological in vitro system to study the transport of nanoparticles through the buccal mucosa," *Nanotoxicology*, vol. 6, no. 4, pp. 399–413, Jun. 2012.
- [93] E. Villena de Francisco and R. M. García-Esteva, "Nanotechnology in the agrofood industry," *J. Food Eng.*, vol. 238, pp. 1–11, Dec. 2018.
- [94] A. Baun, N. B. Hartmann, K. Grieger, and K. O. Kusk, "Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing," *Ecotoxicology*, vol. 17, no. 5, pp. 387–395, Jul. 2008.
- [95] C. M. Rico, S. Majumdar, M. Duarte-Gardea, J. R. Peralta-Videa, and J. L. Gardea-Torresdey, "Interaction of Nanoparticles with Edible Plants and Their Possible Implications in the Food Chain," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 8, pp. 3485–3498, Apr. 2011.
- [96] Z. Hanif, F. R. Ahmed, S. W. Shin, Y.-K. Kim, and S. H. Um, "Size- and dose-dependent toxicity of cellulose nanocrystals (CNC) on human fibroblasts and colon adenocarcinoma," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 119, pp. 162–165, Jul. 2014.
- [97] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, J.-P. Valour, H. Mouaziz, J. Pelletier, and Y. Chevalier, "Pickering w/o emulsions: Drug release and topical delivery," *Int. J. Pharm.*, vol. 368, no. 1, pp. 7–15, Feb. 2009.
- [98] N. A. Monteiro-Riviere and J. E. Riviere, "Interaction of nanomaterials with skin: Aspects of absorption and biodistribution," *Nanotoxicology*, vol. 3, no. 3, pp. 188–193, Jan. 2009.
- [99] S. T. Larsen, M. Roursgaard, K. A. Jensen, and G. D. Nielsen, "Nano Titanium Dioxide Particles Promote Allergic Sensitization and Lung Inflammation in Mice," *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.*, vol. 106, no. 2, pp. 114–117, Feb. 2010.
- [100] G. J. Nohynek, E. K. Dufour, and M. S. Roberts, "Nanotechnology, Cosmetics and the Skin: Is There a Health Risk?," *Skin Pharmacol. Physiol.*, vol. 21, no. 3, pp. 136–149, 2008.
- [101] W. Ramsden, "Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). -- Preliminary Account," *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 72, no. 477–486, pp. 156–164, Jan. 1903.
- [102] S. U. Pickering, "CXCVI.—Emulsions," *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 91, no. 0, pp. 2001–2021, Jan. 1907.
- [103] T. Sharma, G. S. Kumar, and J. S. Sangwai, "Viscoelastic Properties of Oil-in-Water (o/w) Pickering Emulsion Stabilized by Surfactant–Polymer and Nanoparticle–Surfactant–Polymer Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 5, pp. 1576–1584, Feb. 2015.
- [104] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 21–41, Mar. 2002.
- [105] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102, pp. 503–546, Feb. 2003.

- [106] S. Levine, B. D. Bowen, and S. J. Partridge, "Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface," *Colloids Surf.*, vol. 38, no. 2, pp. 325–343, Jan. 1989.
- [107] R. J. G. Lopetinsky, Z. Xu, and J. H. Masliyah, "Solids-stabilized emulsions: A review," in *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Binks B.P., Horozov T.S., Eds., Cambridge University Press, 2006, pp. 186–224.
- [108] C. Monteux, E. Jung, and G. G. Fuller, "Mechanical Properties and Structure of Particle Coated Interfaces: Influence of Particle Size and Bidisperse 2D Suspensions," *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3975–3980, Mar. 2007.
- [109] N. P. Ashby, B. P. Binks, and V. N. Paunov, "Bridging interaction between a water drop stabilised by solid particles and a planar oil/water interface," *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 4, pp. 436–437, Feb. 2004.
- [110] D. J. French, P. Taylor, J. Fowler, and P. S. Clegg, "Making and breaking bridges in a Pickering emulsion," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 441, pp. 30–38, Mar. 2015.
- [111] J. Thieme, S. Abend, and G. Lagaly, "Aggregation in Pickering emulsions," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 277, no. 2, pp. 257–260, Mar. 1999.
- [112] L. Parolini, A. D. Law, A. Maestro, D. M. A. Buzza, and P. Cicuta, "Interaction between colloidal particles on an oil–water interface in dilute and dense phases," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 19, p. 194119, 2015.
- [113] P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov, "Capillary forces and structuring in layers of colloid particles," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 383–401, Aug. 2001.
- [114] Y. Fan, S. Simon, and J. Sjöblom, "Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil–water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 366, no. 1, pp. 120–128, Aug. 2010.
- [115] P. Finkle, H. D. Draper, and J. H. Hildebrand, "The theory of emulsification 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 45, no. 12, pp. 2780–2788, Dec. 1923.
- [116] N. D. Denkov, I. B. Ivanov, P. A. Kralchevsky, and D. T. Wasan, "A possible mechanism of stabilization of emulsions by solid particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 589–593, May 1992.
- [117] B. Madivala, S. Vandebril, J. Fransaer, and J. Vermant, "Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions," *Soft Matter*, vol. 5, no. 8, p. 1717, 2009.
- [118] P. Picot, O. Taché, F. Malloggi, T. Coradin, and A. Thill, "Behaviour of hybrid inside/out Janus nanotubes at an oil/water interface. A route to self-assembled nanofluidics?," *Faraday Discuss.*, vol. 191, no. 0, pp. 391–406, Oct. 2016.
- [119] E. Vignati, R. Piazza, and T. P. Lockhart, "Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion," *Langmuir*, vol. 19, no. 17, pp. 6650–6656, Aug. 2003.
- [120] A. San-Miguel and S. H. Behrens, "Influence of Nanoscale Particle Roughness on the Stability of Pickering Emulsions," *Langmuir*, vol. 28, no. 33, pp. 12038–12043, Aug. 2012.
- [121] J. Lucassen, "Capillary forces between solid particles in fluid interfaces," *Colloids Surf.*, vol. 65, no. 2, pp. 131–137, Aug. 1992.
- [122] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, B. N. Naydenov, and G. Brenn, "Interactions between particles with an undulated contact line at a fluid interface: Capillary multipoles of arbitrary order," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 287, no. 1, pp. 121–134, Jul. 2005.
- [123] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Courier Corporation, 1948.

- [124] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 30–59, May 1993.
- [125] H. Ohshima, "Electrical Double Layers," in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, T. Tadros, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 342–361.
- [126] J. E. Sader and A. M. Lenhoff, "Electrical Double-Layer Interaction between Heterogeneously Charged Colloidal Particles: A Superposition Formulation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 201, no. 2, pp. 233–243, May 1998.
- [127] T. Nallamilli, E. Mani, and M. G. Basavaraj, "A Model for the Prediction of Droplet Size in Pickering Emulsions Stabilized by Oppositely Charged Particles," *Langmuir*, vol. 30, no. 31, pp. 9336–9345, Aug. 2014.
- [128] 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, no. 24, pp. 9669–9676, Dec. 2008.
- [129] E. Espino-Pérez, S. Domenek, N. Belgacem, C. Sillard, and J. Bras, "Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids," *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 12, pp. 4551–4560, Dec. 2014.
- [130] Y. Zhu, T. Fu, K. Liu, Q. Lin, X. Pei, J. Jiang, Z. Cui, and B. P. Binks, "Thermoresponsive Pickering Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles in Combination with Alkyl Polyoxyethylene Ether Nonionic Surfactant," *Langmuir*, vol. 33, no. 23, pp. 5724–5733, Jun. 2017.
- [131] K. Liu, J. Jiang, Z. Cui, and B. P. Binks, "pH-Responsive Pickering Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles in Combination with a Conventional Zwitterionic Surfactant," *Langmuir*, vol. 33, no. 9, pp. 2296–2305, Mar. 2017.
- [132] J. Tang, P. J. Quinlan, and K. C. Tam, "Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications," *Soft Matter*, vol. 11, no. 18, pp. 3512–3529, Apr. 2015.
- [133] B. P. Binks and J. H. Clint, "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions," *Langmuir*, vol. 18, no. 4, pp. 1270–1273, Feb. 2002.
- [134] V. Karde and C. Ghoroi, "Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders," *Int. J. Pharm.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 351–363, Nov. 2014.
- [135] V. N. Paunov, "Novel Method for Determining the Three-Phase Contact Angle of Colloid Particles Adsorbed at Air–Water and Oil–Water Interfaces," *Langmuir*, vol. 19, no. 19, pp. 7970–7976, Sep. 2003.
- [136] T. S. Horozov, D. A. Braz, P. D. I. Fletcher, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Novel Film-Calliper Method of Measuring the Contact Angle of Colloidal Particles at Liquid Interfaces," *Langmuir*, vol. 24, no. 5, pp. 1678–1681, Mar. 2008.
- [137] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, and B. Z. Newby, "Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 397, pp. 169–176, May 2013.
- [138] N. Yan, Y. Maham, J. H. Masliyah, M. R. Gray, and A. E. Mather, "Measurement of Contact Angles for Fumed Silica Nanospheres Using Enthalpy of Immersion Data," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 228, no. 1, pp. 1–6, Aug. 2000.
- [139] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, Aug. 1969.
- [140] S. Ebnessajjad, Ed., "Chapter 2 - Surface Tension and Its Measurement," in *Adhesives Technology Handbook (Second Edition)*, Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2009, pp. 21–36.

- [141] S. Mondal, M. Phukan, and A. Ghatak, "Estimation of solid–liquid interfacial tension using curved surface of a soft solid," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 41, pp. 12563–12568, Oct. 2015.
- [142] R. S. Hebbar, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, "Chapter 12 - Contact Angle Measurements," in *Membrane Characterization*, N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, and D. Oatley-Radcliffe, Eds. Elsevier, 2017, pp. 219–255.
- [143] T. Zhao and L. Jiang, "Contact angle measurement of natural materials," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 161, pp. 324–330, Jan. 2018.
- [144] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, "Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1433–1438, Dec. 2006.
- [145] D. Murakami, H. Jinnai, and A. Takahara, "Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces," *Langmuir*, vol. 30, no. 8, pp. 2061–2067, Mar. 2014.
- [146] H. Y. Erbil, "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 69, no. 4, pp. 325–365, Dec. 2014.
- [147] M. E. P. Wålinder and D. J. Gardner, "Factors influencing contact angle measurements on wood particles by column wicking," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 12, pp. 1363–1374, Jan. 1999.
- [148] G. I. Mantanis and R. A. Young, "Wetting of wood," *Wood Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 339–353.
- [149] O. Planinšek, A. Trojak, and S. Srčič, "The dispersive component of the surface free energy of powders assessed using inverse gas chromatography and contact angle measurements," *Int. J. Pharm.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 211–217, Jun. 2001.
- [150] F. M. Fowkes, "Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution of the surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids 1," *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 12, pp. 2538–2541, Dec. 1963.
- [151] A. Rudawska and E. Jacniacka, "Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 29, no. 4, pp. 451–457, Jun. 2009.
- [152] S. Y. Misyura, "Evaporation of a sessile water drop and a drop of aqueous salt solution," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 14759, Nov. 2017.
- [153] J. D. Bernardin, I. Mudawar, C. B. Walsh, and E. I. Franses, "Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 40, no. 5, pp. 1017–1033, Mar. 1997.
- [154] R. C. Rowe, "Polar/non-polar interactions in the granulation of organic substrates with polymer binding agents," *Int. J. Pharm.*, vol. 56, no. 2, pp. 117–124, Nov. 1989.
- [155] S. Ross and P. Becher, "The history of the spreading coefficient," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 149, no. 2, pp. 575–579, Mar. 1992.
- [156] P. N. Ezhilarasi, P. Karthik, N. Chhanwal, and C. Anandharamakrishnan, "Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 628–647, Mar. 2013.
- [157] M. Pera-Titus, L. Leclercq, J.-M. Clacens, F. De Campo, and V. Nardello-Rataj, "Pickering Interfacial Catalysis for Biphasic Systems: From Emulsion Design to Green Reactions," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 7, pp. 2006–2021, Feb. 2015.
- [158] L. Leclercq, R. Company, A. Mühlbauer, A. Mouret, J.-M. Aubry, and V. Nardello-Rataj, "Versatile Eco-friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin

- Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 8, pp. 1533–1540, 2013.
- [159] E. Dickinson, “Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 4–12, Mar. 2012.
- [160] J. Xiao, Y. Li, and Q. Huang, “Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 55, pp. 48–60, Sep. 2016.
- [161] B. T. Nguyen, T. Nicolai, and L. Benyahia, “Stabilization of Water-in-Water Emulsions by Addition of Protein Particles,” *Langmuir*, vol. 29, no. 34, pp. 10658–10664, Aug. 2013.
- [162] J. R. Mancuso, D. J. McClements, and E. A. Decker, “The Effects of Surfactant Type, pH, and Chelators on the Oxidation of Salmon Oil-in-Water Emulsions,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 47, no. 10, pp. 4112–4116, Oct. 1999.
- [163] L. Mei, D. J. McClements, J. Wu, and E. A. Decker, “Iron-catalyzed lipid oxidation in emulsion as affected by surfactant, pH and NaCl,” *Food Chem.*, vol. 61, no. 3, pp. 307–312, Mar. 1998.
- [164] O. E. Cassidy, G. Rowley, I. W. Fletcher, S. F. Davies, and D. Briggs, “Surface modification and electrostatic charge of polystyrene particles,” *Int. J. Pharm.*, vol. 182, no. 2, pp. 199–211, May 1999.
- [165] S. Magdassi, “Delivery systems in cosmetics,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 123–124, pp. 671–679, May 1997.
- [166] J. Marto, A. Ascenso, S. Simoes, A. J. Almeida, and H. M. Ribeiro, “Pickering emulsions: challenges and opportunities in topical delivery,” *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 13, no. 8, pp. 1093–1107, Aug. 2016.
- [167] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, J. Pelletier, J.-P. Valour, and Y. Chevalier, “Topical delivery of lipophilic drugs from o/w Pickering emulsions,” *Int. J. Pharm.*, vol. 371, no. 1, pp. 56–63, Apr. 2009.
- [168] C. Jacobsen, “Sensory impact of lipid oxidation in complex food systems,” *Lipid Fett*, vol. 101, no. 12, pp. 484–492, Dec. 1999.
- [169] A. Muggeridge, A. Cockin, K. Webb, H. Frampton, I. Collins, T. Moulds, and P. Salino, “Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits,” *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, no. 2006, Jan. 2014.
- [170] N. Kumar, T. Gaur, and A. Mandal, “Characterization of SPN Pickering emulsions for application in enhanced oil recovery,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 54, pp. 304–315, Oct. 2017.
- [171] K. Y. Yoon, H. A. Son, S. K. Choi, J. W. Kim, W. M. Sung, and H. T. Kim, “Core Flooding of Complex Nanoscale Colloidal Dispersions for Enhanced Oil Recovery by in Situ Formation of Stable Oil-in-Water Pickering Emulsions,” *Energy Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 2628–2635, Apr. 2016.
- [172] Y.-T. Hu, Y. Ting, J.-Y. Hu, and S.-C. Hsieh, “Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems,” *J. Food Drug Anal.*, vol. 25, no. 1, pp. 16–26, Jan. 2017.
- [173] F. P. Bernardo and P. M. Saraiva, “Integrated process and product design optimization: a cosmetic emulsion application,” *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 1507–1512, Jan. 2005.
- [174] H. Masmoudi, Y. L. Dréau, P. Piccerelle, and J. Kister, “The evaluation of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR,” *Int. J. Pharm.*, vol. 289, no. 1, pp. 117–131, Jan. 2005.

- [175] L. J. Duffus, J. E. Norton, P. Smith, I. T. Norton, and F. Spyropoulos, "A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 473, pp. 9–21, Jul. 2016.
- [176] D. Lerche and T. Sobisch, "Direct and Accelerated Characterization of Formulation Stability," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 12, pp. 1799–1811, Dec. 2011.
- [177] D. J. McClements, "Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 47, no. 7, pp. 611–649, Sep. 2007.
- [178] G. Bozzano and M. Dente, "Mechanism of drop coalescence at the interface of two immiscible liquids," in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 28, S. Pierucci and G. B. Ferraris, Eds. Elsevier, 2010, pp. 55–60.
- [179] A. B. Pawar, M. Caggioni, R. Ergun, R. W. Hartel, and P. T. Spicer, "Arrested coalescence in Pickering emulsions," *Soft Matter*, vol. 7, no. 17, pp. 7710–7716, Aug. 2011.
- [180] L. Ratke and P. W. Voorhees, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*. Springer Science & Business Media, 2002.
- [181] V. Schmitt, S. Arditty, and F. Leal-Calderon, "Chapter 15 - Stability of concentrated emulsions," in *Interface Science and Technology*, vol. 4, D. N. Petsev, Ed. Elsevier, 2004, pp. 607–639.
- [182] E. Dickinson, "Structure, stability and rheology of flocculated emulsions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 6, pp. 633–638, Dec. 1998.
- [183] E. Dickinson, "Emulsion Stability," in *Food Hydrocolloids: Structures, Properties, and Functions*, K. Nishinari and E. Doi, Eds. Boston, MA: Springer US, 1993, pp. 387–398.
- [184] H. Schubert and R. Engel, "Product and Formulation Engineering of Emulsions," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 82, no. 9, pp. 1137–1143, Sep. 2004.
- [185] J. L. Salager, R. E. Antón, M. I. Briceño, L. Choplin, L. Márquez, A. Pizzino, and M. P. Rodriguez, "The emergence of formulation engineering in emulsion making—transferring know-how from research laboratory to plant," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 4, pp. 471–478, Apr. 2003.
- [186] J. Santos, N. Calero, L. A. Trujillo-Cayado, M. C. Alfaro, and J. Muñoz, "The Role of Processing Temperature in Flocculated Emulsions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 3, pp. 807–812, Jan. 2018.
- [187] L. Cash, J. L. Cayias, G. Fournier, D. Macallister, T. Schares, R. S. Schechter, and W. H. Wade, "The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 39–44, Mar. 1977.
- [188] T. J. Wooster, M. Golding, and P. Sanguansri, "Impact of Oil Type on Nanoemulsion Formation and Ostwald Ripening Stability," *Langmuir*, vol. 24, no. 22, pp. 12758–12765, Nov. 2008.
- [189] V. Baranau and U. Tallarek, "Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres," *Soft Matter*, vol. 10, no. 21, pp. 3826–3841, 2014.
- [190] K. J. Lissant, "The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 462–468, Nov. 1966.
- [191] A. Perazzo, V. Preziosi, and S. Guido, "Phase inversion emulsification: Current understanding and applications," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 581–599, Aug. 2015.
- [192] J. Salager, "Phase Transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory," in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol. 3, Chapter 2, New York: Becher, P, 1988.

- [193] S. Kotta, A. W. Khan, S. H. Ansari, R. K. Sharma, and J. Ali, "Formulation of nanoemulsion: a comparison between phase inversion composition method and high-pressure homogenization method," *Drug Deliv.*, vol. 22, no. 4, pp. 455–466, May 2015.
- [194] C. Zhang and P. Carloni, "Salt effects on water/hydrophobic liquid interfaces: a molecular dynamics study," *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.*, vol. 24, no. 12, p. 124109, Mar. 2012.
- [195] A. Amiri, G. Øye, and J. Sjöblom, "Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 349, no. 1, pp. 43–54, Oct. 2009.
- [196] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, and S. Fujii, "Effects of pH and Salt Concentration on Oil-in-Water Emulsions Stabilized Solely by Nanocomposite Microgel Particles," *Langmuir*, vol. 22, no. 5, pp. 2050–2057, Feb. 2006.
- [197] J.-P. Hsu, Yu, and S. Tseng, "Critical Coagulation Concentration of a Salt-Free Colloidal Dispersion," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7600–7604, Apr. 2006.
- [198] X. Wang and V. Alvarado, "Effect of Salinity and pH on Pickering Emulsion Stability," *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, vol. 4, Jan. 2008.
- [199] C.-O. Fournier, L. Fradette, and P. A. Tanguy, "Effect of dispersed phase viscosity on solid-stabilized emulsions," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 87, no. 4, pp. 499–506, Apr. 2009.
- [200] D. Saha and S. Bhattacharya, "Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 47, no. 6, pp. 587–597, Dec. 2010.
- [201] T. Moschakis, E. Panagiotopoulou, and E. Katsanidis, "Sunflower oil organogels and organogel-in-water emulsions (part I): Microstructure and mechanical properties," *LWT*, vol. 73, pp. 153–161, Nov. 2016.
- [202] A. Vintiloiu and J.-C. Leroux, "Organogels and their use in drug delivery — A review," *J. Controlled Release*, vol. 125, no. 3, pp. 179–192, Feb. 2008.
- [203] P. Kirilov, F. Gauffre, S. Franceschi-Messant, E. Perez, and I. Rico-Lattes, "Rheological Characterization of a New Type of Colloidal Dispersion Based on Nanoparticles of Gelled Oil," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 32, pp. 11101–11108, Aug. 2009.
- [204] A. Boudier, P. Kirilov, S. Franceschi-Messant, H. Belkhef, L. Hadioui, C. Roques, E. Perez, and I. Rico-Lattes, "Evaluation of biocompatible stabilised gelled soya bean oil nanoparticles as new hydrophobic reservoirs," *J. Microencapsul.*, vol. 27, no. 8, pp. 682–692, Dec. 2010.
- [205] M. S. Manga, O. J. Cayre, R. A. Williams, S. Biggs, and D. W. York, "Production of solid-stabilised emulsions through rotational membrane emulsification: influence of particle adsorption kinetics," *Soft Matter*, vol. 8, no. 5, pp. 1532–1538, Jan. 2012.
- [206] S. P. Heffernan, A. L. Kelly, D. M. Mulvihill, U. Lambrich, and H. P. Schuchmann, "Efficiency of a range of homogenisation technologies in the emulsification and stabilization of cream liqueurs," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 628–634, Oct. 2011.
- [207] H. P. Schuchmann and H. Schubert, "Product Design in Food Industry Using the Example of Emulsification," *Eng. Life Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 67–76, Feb. 2003.
- [208] U. Einhorn-Stoll, M. Weiss, and H. Kunzek, "Influence of the emulsion components and preparation method on the laboratory-scale preparation of o/w emulsions containing different types of dispersed phases and/or emulsifiers," *Food Nahr.*, vol. 46, no. 4, pp. 294–301, Jul. 2002.
- [209] I. Scherze, A. Knoth, and G. Muschiolik, "Effect of Emulsification Method on the Properties of Lecithin- and PGPR-Stabilized Water-in-Oil-Emulsions," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 427–434, Jul. 2006.

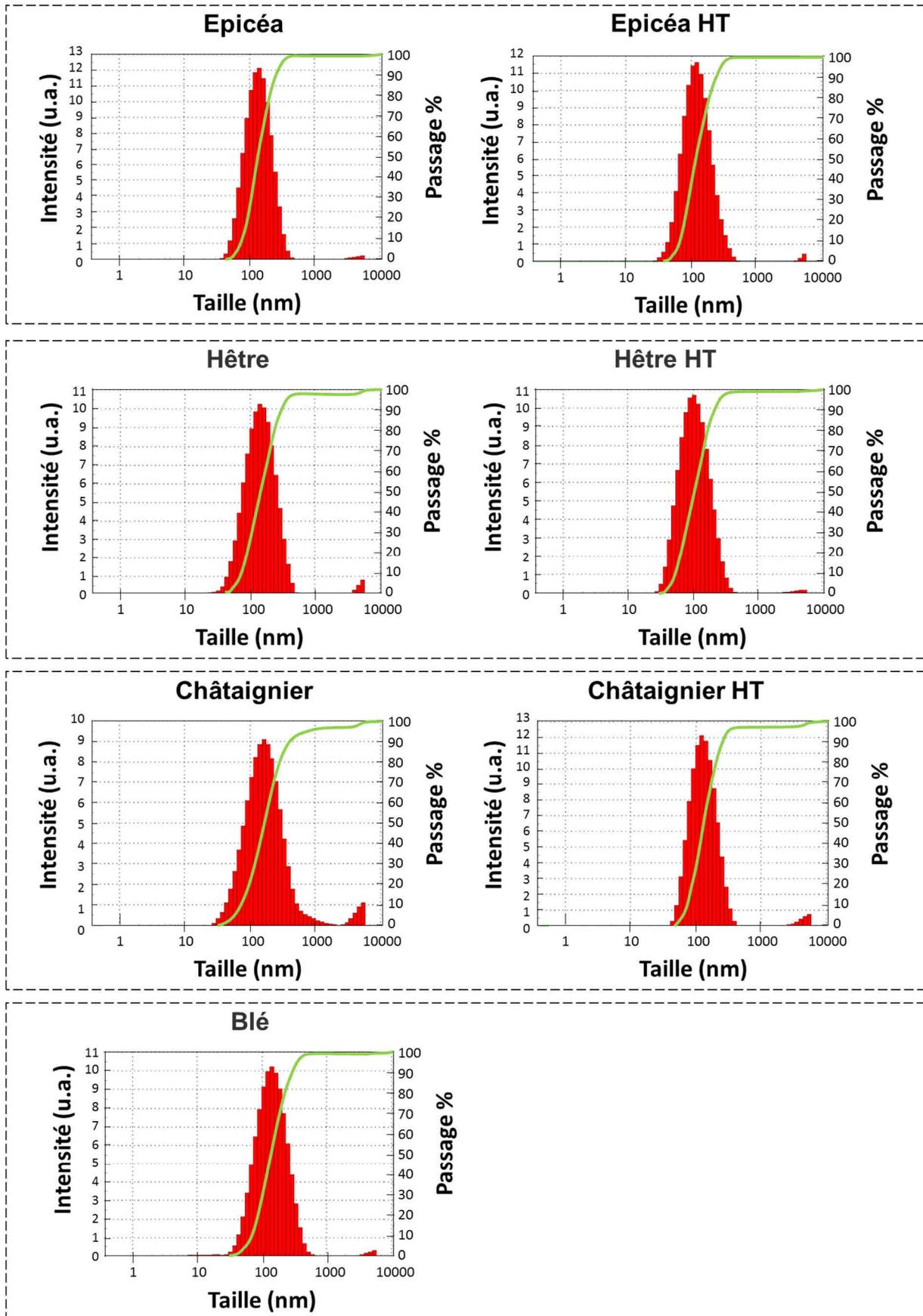
- [210] N. Anton and T. F. Vandamme, "The universality of low-energy nano-emulsification," *Int. J. Pharm.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 142–147, Jul. 2009.
- [211] S. I. Martínez-Monteagudo, B. Yan, and V. M. Balasubramaniam, "Engineering Process Characterization of High-Pressure Homogenization—from Laboratory to Industrial Scale," *Food Eng. Rev.*, vol. 9, no. 3, pp. 143–169, Sep. 2017.
- [212] S. M. Jafari, E. Assadpoor, Y. He, and B. Bhandari, "Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification," *Food Hydrocoll.*, vol. 22, no. 7, pp. 1191–1202, Oct. 2008.
- [213] A. M. Weispenning and R. C. Borden, "A design tool for planning emulsified oil-injection systems," *Remediat. J.*, vol. 18, no. 4, pp. 33–47, Sep. 2008.
- [214] R. C. Santana, F. A. Perrechil, and R. L. Cunha, "High- and Low-Energy Emulsifications for Food Applications: A Focus on Process Parameters," *Food Eng. Rev.*, vol. 5, no. 2, pp. 107–122, Jun. 2013.
- [215] Y. F. Maa and C. Hsu, "Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation," *J. Microencapsul.*, vol. 13, no. 4, pp. 419–433, Jan. 1996.
- [216] J. T. Davies, "A physical interpretation of drop sizes in homogenizers and agitated tanks, including the dispersion of viscous oils," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 7, pp. 1671–1676, Jan. 1987.
- [217] J. Welte-Chanes, C. E. Ochoa-Velasco, and J. Á. Guerrero-Beltrán, "High-pressure homogenization of orange juice to inactivate pectinmethylesterase," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 457–462, Oct. 2009.
- [218] E. Aguayo, M. P. Tarazona-Díaz, A. Martínez-Sánchez, and A. García-González, "Influence of Moderate High-Pressure Homogenization on Quality of Bioactive Compounds of Functional Food Supplements," *J. Food Qual.*, vol. 2017, 2017.
- [219] M. Tortora, F. Cavalieri, P. Mosesso, F. Ciaffardini, F. Melone, and C. Crestini, "Ultrasound Driven Assembly of Lignin into Microcapsules for Storage and Delivery of Hydrophobic Molecules," *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 5, pp. 1634–1643, May 2014.
- [220] S. Calligaris, S. Plazzotta, F. Valoppi, and M. Anese, "Combined high-power ultrasound and high-pressure homogenization nanoemulsification: The effect of energy density, oil content and emulsifier type and content," *Food Res. Int.*, vol. 107, pp. 700–707, May 2018.
- [221] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm, and B. Abismaïl, "Ultrasound Emulsification—An Overview," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1–3, pp. 333–349, Jan. 2002.
- [222] W. T. Richards and A. L. Loomis, "The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, no. 12, pp. 3086–3100, Dec. 1927.
- [223] G. Servant, J.-L. Laborde, A. Hita, J.-P. Caltagirone, and A. Gérard, "Spatio-temporal dynamics of cavitation bubble clouds in a low frequency reactor: comparison between theoretical and experimental results," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, no. 3, pp. 163–174, Jul. 2001.
- [224] J. O'Sullivan, B. Murray, C. Flynn, and I. Norton, "Comparison of batch and continuous ultrasonic emulsification processes," *J. Food Eng.*, vol. 167, pp. 114–121, Dec. 2015.
- [225] A. S. Peshkovsky, S. L. Peshkovsky, and S. Bystryak, "Scalable high-power ultrasonic technology for the production of translucent nanoemulsions," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 69, pp. 77–82, Jul. 2013.
- [226] M. Kohno, T. Mokudai, T. Ozawa, and Y. Niwano, "Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases," *J. Clin. Biochem. Nutr.*, vol. 49, no. 2, pp. 96–101, Sep. 2011.

- [227] K. Makino, M. M. Mossoba, and P. Riesz, "Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 8, pp. 1369–1377, Apr. 1983.
- [228] H. C. J. Chou and J. O. Stoffer, "Ultrasonically initiated free radical-catalyzed emulsion polymerization of methyl methacrylate (i)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 72, no. 6, pp. 797–825, May 1999.
- [229] F. Chemat, I. Grondin, P. Costes, L. Moutoussamy, A. S. C. Sing, and J. Smadja, "High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 11, no. 5, pp. 281–285, Jul. 2004.
- [230] V. Lobo, A. Patil, A. Phatak, and N. Chandra, "Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health," *Pharmacogn. Rev.*, vol. 4, no. 8, pp. 118–126, 2010.
- [231] F. Spyropoulos, R. D. Hancocks, and I. T. Norton, "Food-grade emulsions prepared by membrane emulsification techniques," *Procedia Food Sci.*, vol. 1, pp. 920–926, Jan. 2011.
- [232] S. Joseph and H. Bunjes, "Evaluation of Shirasu Porous Glass (SPG) membrane emulsification for the preparation of colloidal lipid drug carrier dispersions," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 87, no. 1, pp. 178–186, May 2014.
- [233] V. A. Atiemo-Obeng and R. V. Calabrese, "Rotor–Stator Mixing Devices," in *Handbook of Industrial Mixing*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, and S. M. Kresta, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 479–505.
- [234] M. Cooke, T. L. Rodgers, and A. J. Kowalski, "Power consumption characteristics of an in-line silverson high shear mixer," *AIChE J.*, vol. 58, no. 6, pp. 1683–1692, Jun. 2012.
- [235] J. H. Finke, S. Niemann, C. Richter, T. Gothsch, A. Kwade, S. Büttgenbach, and C. C. Müller-Goymann, "Multiple orifices in customized microsystem high-pressure emulsification: The impact of design and counter pressure on homogenization efficiency," *Chem. Eng. J.*, vol. 248, pp. 107–121, Jul. 2014.
- [236] T. J. Mason, "Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 7, no. 4, pp. 145–149, Oct. 2000.
- [237] D. M. Higgins and D. M. Skauen, "Influence of Power on Quality of Emulsions Prepared by Ultrasound," *J. Pharm. Sci.*, vol. 61, no. 10, pp. 1567–1570, Oct. 1972.
- [238] C. P. Whitby, F. E. Fischer, D. Fornasiero, and J. Ralston, "Shear-induced coalescence of oil-in-water Pickering emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 361, no. 1, pp. 170–177, Sep. 2011.
- [239] Y.-F. Maa and C. C. Hsu, "Performance of Sonication and Microfluidization for Liquid–Liquid Emulsification," *Pharm. Dev. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 233–240, Jan. 1999.
- [240] È. Tsabet and L. Fradette, "Effect of Processing Parameters on the Production of Pickering Emulsions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 7, pp. 2227–2236, Feb. 2015.
- [241] J.-P. Gingras, P. A. Tanguy, S. Mariotti, and P. Chaverot, "Effect of process parameters on bitumen emulsions," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 9, pp. 979–986, Sep. 2005.
- [242] M. E. Carlotti, F. Pattarino, M. R. Gasco, and P. Brusasca, "Optimization of parameters in the emulsification process by two different methods," *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 15, no. 6, pp. 245–259, Dec. 1993.
- [243] H. Karbstein and H. Schubert, "Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 34, no. 3, pp. 205–211, Jun. 1995.
- [244] H. Hidaka, S. Noro, A. Takamura, and M. Koishi, "A Consideration on the Energy Efficiency of Agitation in Emulsion," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 49, no. 11, pp. 2981–2985, Nov. 1976.

- [245] L. Consoli, G. de Figueiredo Furtado, R. L. da Cunha, and M. D. Hubinger, "High solids emulsions produced by ultrasound as a function of energy density," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 772–782, Sep. 2017.
- [246] T. S. H. Leong, M. Zhou, D. Zhou, M. Ashokkumar, and G. J. O. Martin, "The formation of double emulsions in skim milk using minimal food-grade emulsifiers – A comparison between ultrasonic and high pressure homogenisation efficiencies," *J. Food Eng.*, vol. 219, pp. 81–92, Feb. 2018.
- [247] J. L. Salager, "Quantifying the concept of physico-chemical formulation in surfactant-oil-water systems — State of the art," in *Trends in Colloid and Interface Science X*, C. Solans, M. R. Infante, and M. J. García-Celma, Eds. Steinkopff, 1996, pp. 137–142.
- [248] E. Paruta-Tuarez, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, and J.-L. Salager, "Making Use of the Formulation–Composition Map To Prepare Highly Concentrated Emulsions with Particular Rheological Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 4, pp. 2380–2387, Feb. 2011.
- [249] M. H. Ramage, H. Burrige, M. Busse-Wicher, G. Fereday, T. Reynolds, D. U. Shah, G. Wu, L. Yu, P. Fleming, D. Densley-Tingley, J. Allwood, P. Dupree, P. F. Linden, and O. Scherman, "The wood from the trees: The use of timber in construction," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 333–359, Feb. 2017.
- [250] B. F. Tjeerdsma and H. Militz, "Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood," *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 63, no. 2, pp. 102–111, Feb. 2005.
- [251] R. Herrera, X. Erdocia, R. Llano-Ponte, and J. Labidi, "Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 256–266, May 2014.
- [252] H. Juttula and A. J. Mäkynen, "Determination of refractive index of softwood using immersion liquid method," in *2012 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings*, 2012, pp. 1231–1234.
- [253] S. Ramaswamy, "Issues in the statistical mechanics of steady sedimentation," *Adv. Phys.*, vol. 50, no. 3, pp. 297–341, May 2001.
- [254] M. Guillot, F. Goettmann, S.-P. Da, and S. Pellet-Rostaing, "Method for the Hydrothermal Preparation of an Aromatic Carbon Material," WO2015007741 (A1), 22-Jan-2015.
- [255] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. C. Chan, and R. F. Tabor, "Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 454, pp. 226–237, Sep. 2015.
- [256] B. Esteves and H. Pereira, "Wood modification by heat treatment: A review," *BioResources*, vol. 4, no. 1, pp. 370–404, Dec. 2008.
- [257] S. Yildiz and E. Gümüşkaya, "The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood," *Build. Environ.*, vol. 42, no. 1, pp. 62–67, Jan. 2007.
- [258] F. P. Liu, T. G. Rials, and J. Simonsen, "Relationship of Wood Surface Energy to Surface Composition," *Langmuir*, vol. 14, no. 2, pp. 536–541, Jan. 1998.
- [259] C. Shi, D. Y. C. Chan, Q. Liu, and H. Zeng, "Probing the Hydrophobic Interaction between Air Bubbles and Partially Hydrophobic Surfaces Using Atomic Force Microscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 25000–25008, Oct. 2014.
- [260] J. H. Clint and A. C. Wicks, "Adhesion under water: surface energy considerations," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 21, no. 4, pp. 267–273, 2001.
- [261] E. D. Bartzoka, H. Lange, P. Mosesso, and C. Crestini, "Synthesis of nano- and microstructures from proanthocyanidins, tannic acid and epigallocatechin-3-O-gallate for active delivery," *Green Chem.*, vol. 19, no. 21, pp. 5074–5091, Oct. 2017.

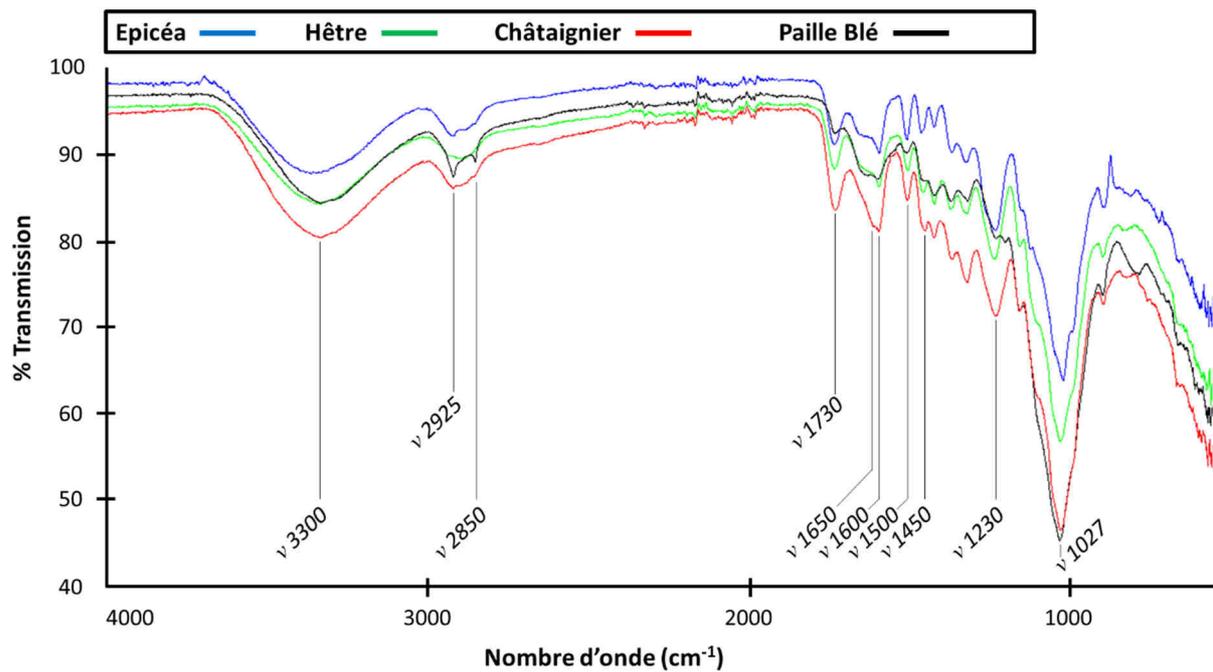
- [262] S. Beisl, A. Miltner, and A. Friedl, "Lignin from Micro- to Nanosize: Production Methods," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 18, no. 6, Jun. 2017.
- [263] L. A. Donaldson and K. Radotic, "Fluorescence lifetime imaging of lignin autofluorescence in normal and compression wood," *J. Microsc.*, vol. 251, no. 2, pp. 178–187, Aug. 2013.
- [264] B. K. Pilapil, H. Jahandideh, S. L. Bryant, and M. Trifkovic, "Stabilization of Oil-in-Water Emulsions with Noninterfacially Adsorbed Particles," *Langmuir*, vol. 32, no. 28, pp. 7109–7116, Jul. 2016.
- [265] S. R. Derkach, "Rheology of emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 151, no. 1, pp. 1–23, Oct. 2009.
- [266] Z. Shao, A. S. Negi, and C. O. Osuji, "Role of interparticle attraction in the yielding response of microgel suspensions," *Soft Matter*, vol. 9, no. 22, pp. 5492–5500, May 2013.
- [267] E. R. Morris, K. Nishinari, and M. Rinaudo, "Gelation of gellan – A review," *Food Hydrocoll.*, vol. 28, no. 2, pp. 373–411, Aug. 2012.
- [268] G. N. M. Boussambe, R. Valentin, and Z. Mouloungui, "Structural Analysis of Partial and Total Esters of Glycerol Undecenoate and Diglycerol Undecenoate," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 92, no. 11–12, pp. 1567–1577, Dec. 2015.
- [269] R. Valentin and Z. Mouloungui, "Superhydrophilic surfaces from short and medium chain solvo-surfactants," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 20, no. 1, pp. 33–44, Jan. 2013.
- [270] Z. Mouloungui and C. Vriet, "Les carbonates organiques : une famille de composés méconnue," *L'Actualité Chimique*, pp. 19–27, Jan-2008.
- [271] B. Nohra, L. Candy, J.-F. Blanco, Y. Raoul, and Z. Mouloungui, "Synthesis of five and six-membered cyclic glycerilic carbonates bearing exocyclic urethane functions," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 115, no. 1, pp. 111–122, 2013.
- [272] V. Emmanuel, B. Odile, and R. Céline, "FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, pp. 1255–1259, Feb. 2015.
- [273] C.-M. Popescu, C.-M. Tibirna, and C. Vasile, "XPS characterization of naturally aged wood," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 5, pp. 1355–1360, Dec. 2009.

Annexe 1 : Distribution de taille des particules des essences de bois étudiées

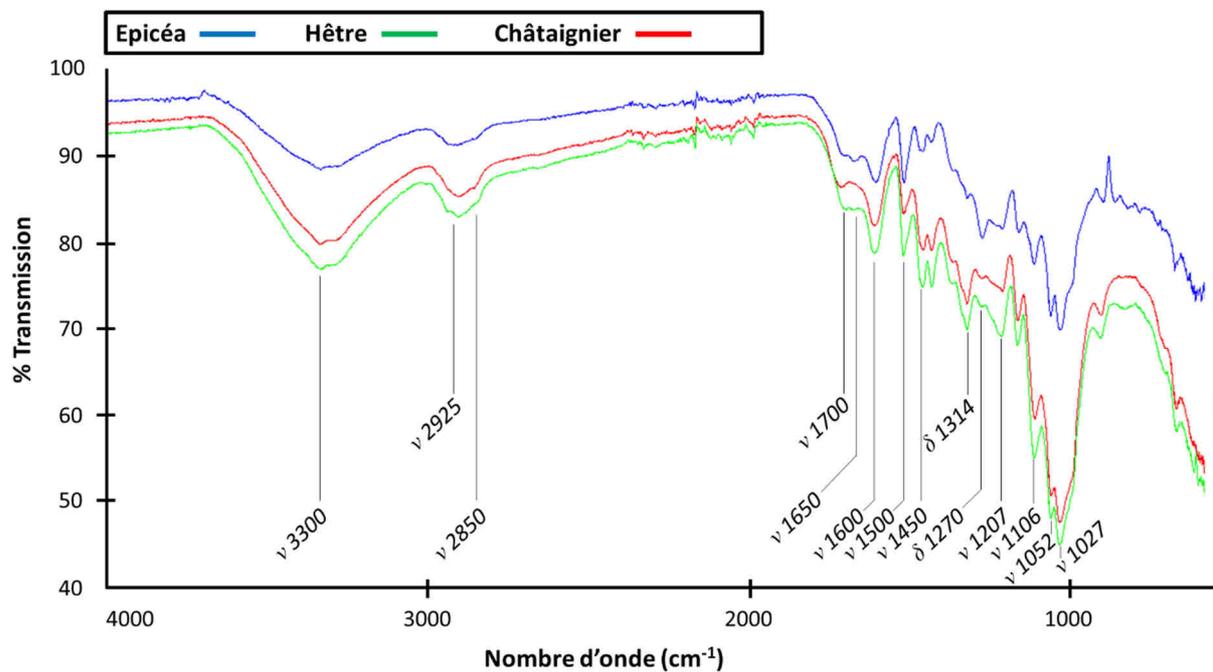


Courbes de distribution de taille des essences de bois et de la paille de blé obtenues par DLS.

Annexe 2 : Spectres infrarouge ATR des pastilles de bois natif et HT.



Spectres infrarouges des essences de bois natif d'épicéa (bleu), de hêtre (vert) et de châtaignier (rouge) ainsi que de la paille de blé (noir) avec les principales bandes d'absorption caractéristiques.

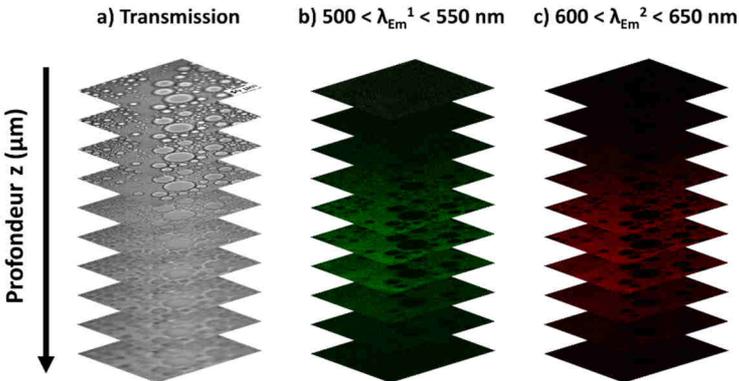


Spectres infrarouges des essences de bois HT d'épicéa (bleu), de hêtre (vert) et de châtaignier (rouge) avec les principales bandes d'absorption caractéristiques.

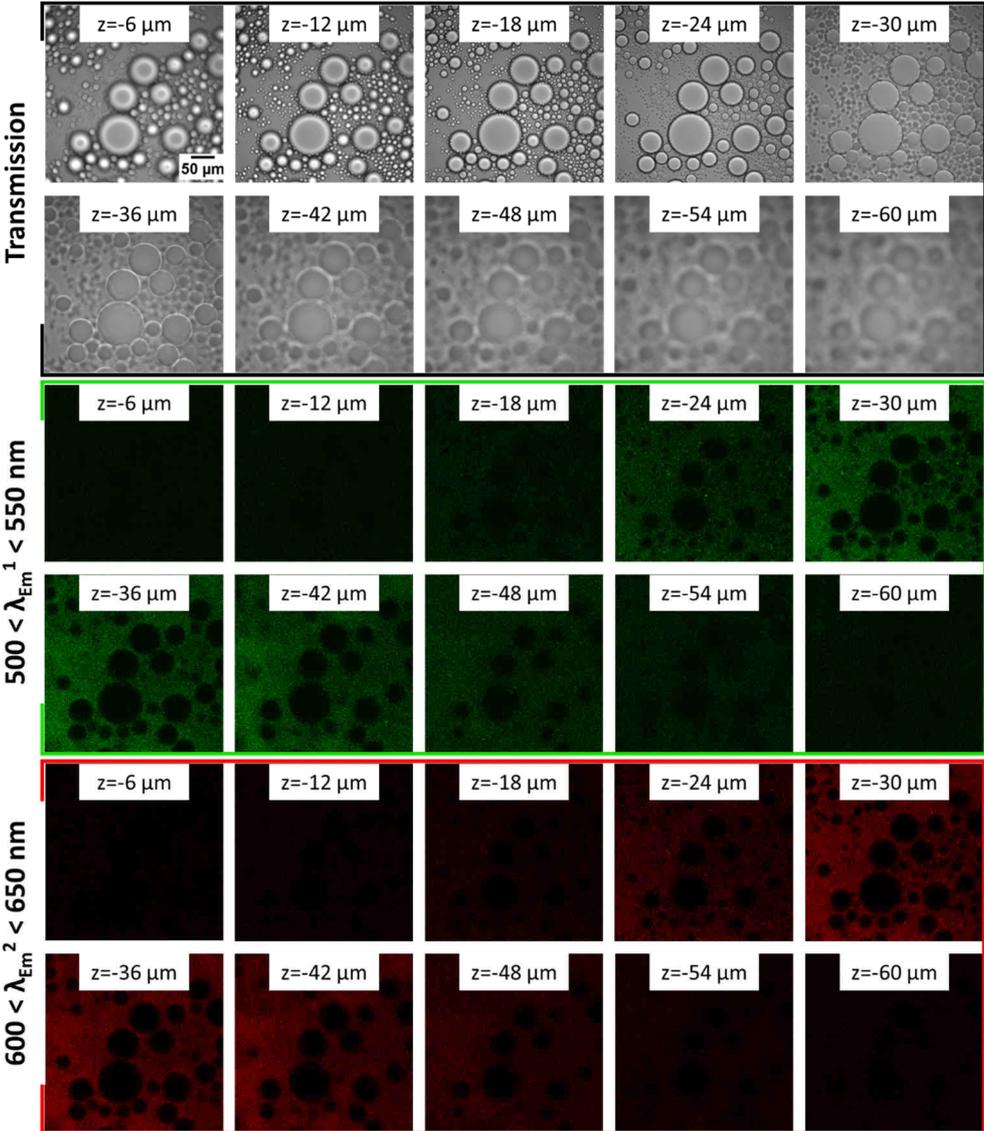
		Epicéa	Epicéa HT	Hêtre	Hêtre HT	Châtaignier	Châtaignier HT	Paille Blé
γ_s (N.m ⁻¹)	Pastilles de bois	44,9	44,5	41,8	44,6	39,4	46,9	31,6
γ_l (N.m ⁻¹)	Eau	72,8						
	Ethylène Glycol	48,3						
	Diiodométhane	50,8						
W_a (mJ.m ⁻²)	Eau	77,8	89,3	79,2	87,4	82,4	88,8	62,1
	Ethylène Glycol	88,6	89,4	81,6	86,2	80,1	88,8	59,3
	Diiodométhane	91,5	93,1	91,9	95,1	90,0	97,0	84,1
W_c (mJ.m ⁻²)	Eau	145,6						
	Ethylène Glycol	96,6						
	Diiodométhane	101,6						
S	Eau	-67,8	-56,3	-66,4	-58,2	-63,2	-56,8	-83,5
	Ethylène Glycol	-8,0	-7,2	-15,0	-10,4	-16,5	-7,8	-37,3
	Diiodométhane	-10,1	-8,5	-9,7	-6,5	-11,6	-4,6	-17,5
γ_{ls} (N.m ⁻¹)	Eau	39,9	28,0	35,4	30,0	29,9	30,9	42,3
	Ethylène Glycol	4,6	3,4	8,4	6,7	7,6	6,4	20,6
	Diiodométhane	4,1	2,2	0,7	0,3	0,3	0,6	-1,7

Tensions de surface du bois et des liquides de référence. Travaux d'adhésion et de cohésion ; coefficient d'étalement et énergie libre de surface du bois avec les liquides de référence.

Annexe 4 : Coupes confocales pour une émulsion de décane dans eau stabilisée par des particules de bois CN-CF



Reconstruction en image 3D des coupes confocales



Coupes confocales à différentes profondeurs z pour les images en transmission, la plage d'émission 1 (entre 500 et 550 nm) et la plage d'émission 2 (entre 600 et 650 nm).

Annexe 5 : Tableaux de données pour les études multiparamètres de l'émulsification par la technologie par de cisaillement UT

		<i>Vitesse agitation (rpm)</i>					
		<i>6000</i>	<i>9000</i>	<i>12000</i>	<i>15000</i>	<i>18000</i>	<i>21000</i>
<i>Temps agitation (s)</i>	<i>E_v (kJ.L⁻¹)</i>						
	<i>60</i>	326	414	526	669	850	1081
	<i>120</i>	651	828	1052	1338	1701	2162
	<i>150</i>	814	1035	1315	1672	2126	2702
	<i>300</i>	1628	2069	2631	3344	4252	5405
	<i>450</i>	2442	3104	3946	5017	6377	8107
	<i>600</i>	3256	4139	5262	6689	8503	10809
<i>900</i>	4884	6208	7892	10033	12755	16214	

Tableau A5-1 : Données de la Figure 47, E_v en fonction de la vitesse et de la durée d'agitation.

		<i>Vitesse agitation (rpm)</i>					
		<i>6000</i>	<i>9000</i>	<i>12000</i>	<i>15000</i>	<i>18000</i>	<i>21000</i>
<i>Temps agitation (s)</i>	<i>Volume émulsion (%)</i>						
	<i>60</i>	45,2	58,8	59,5	59,0	60,2	56,8
	<i>120</i>	48,4	58,0	58,4	59,8	59,5	58,3
	<i>150</i>	57,7	58,7	59,0	58,5	58,4	58,1
	<i>300</i>	57,7	58,6	58,8	60,0	60,9	57,7
	<i>450</i>	57,8	59,2	58,3	60,0	60,7	55,8
	<i>600</i>	58,0	58,6	58,4	61,6	60,6	57,0
<i>900</i>	59,2	59,5	59,4	60,2	59,6	55,8	

Tableau A5-2 : Données de la Figure 49, $\%_{Vol}$ en fonction de la vitesse et de la durée d'agitation pour des particules CF

		<i>Vitesse agitation (rpm)</i>					
		<i>6000</i>	<i>9000</i>	<i>12000</i>	<i>15000</i>	<i>18000</i>	<i>21000</i>
<i>Temps agitation (s)</i>	<i>Volume émulsion (%)</i>						
	<i>60</i>	39,9	65,9	68,5	71,0	70,9	71,4
	<i>120</i>	39,5	68,0	69,5	70,7	72,6	72,3
	<i>150</i>	44,7	67,9	65,5	71,4	72,1	73,0
	<i>300</i>	48,2	69,7	70,6	70,6	71,3	71,6
	<i>450</i>	66,6	69,8	69,3	70,8	72,9	69,9
	<i>600</i>	65,6	70,4	70,3	71,1	70,7	71,9
<i>900</i>	68,7	69,0	70,3	71,9	72,5	76,1	

Tableau A5-3 : Données de la Figure 52, $\%_{Vol}$ en fonction de la vitesse et de la durée d'agitation pour des particules NCF.

	Volume émulsion (%)	Vitesse agitation (rpm)					
		6000	9000	12000	15000	18000	21000
Temps agitation (s)	60	1,9	5,7	9,5	15,2	15,2	19,0
	120	5,7	7,6	11,4	19,0	26,6	19,0
	150	5,7	7,6	11,4	19,0	26,6	19,0
	300	3,8	11,4	11,4	20,9	28,5	19,0
	450	5,7	11,4	15,2	20,9	28,5	22,8
	600	5,7	11,4	17,1	19,0	30,4	20,9
	900	5,7	11,4	19,0	22,8	30,4	26,6

Tableau A5-4 : Données de la Figure 53, %_{Vol} en fonction de la vitesse et de la durée d'agitation pour des particules CF.

	Volume émulsion (%)	Vitesse agitation (rpm)					
		6000	9000	12000	15000	18000	21000
Temps agitation (s)	60	7,6	11,4	26,6	30,4	30,4	30,4
	120	7,6	15,2	26,6	28,5	34,2	28,5
	150	7,6	17,1	19,0	22,8	34,2	38,0
	300	7,6	22,8	26,6	22,8	34,2	34,2
	450	9,5	22,8	30,4	34,2	45,6	30,4
	600	9,5	20,9	26,6	38,0	38,0	34,2
	900	13,3	22,8	19,0	34,2	57,0	38,0

Tableau A5-5 : Données de la Figure 54, %_{Vol} après centrifugation en fonction de la vitesse et de la durée d'agitation pour des particules CN-NCF.

Annexe 6 : Tableaux de données pour les études multiparamètres de l'émulsification par la technologie US

		<i>Intensité agitation (%)</i>				
		20	25	30	35	40
<i>Temps agitation (s)</i>	<i>E_v (kJ.L⁻¹)</i>					
	60	510	530	582	612	687
	120	1020	1061	1164	1224	1374
	300	2550	2652	2909	3060	3436
	600	5099	5304	5818	6120	6872
900	7649	7957	8727	9181	10308	

Tableau A6-1 : Données de la Figure 55, E_v en fonction de l'intensité et de la durée d'agitation.

		<i>Intensité agitation (%)</i>				
		20	25	30	35	40
<i>Temps agitation (s)</i>	<i>Volume émulsion (%)</i>					
	60	8,5	21,0	33,7	50,9	47,0
	120	9,0	37,8	34,0	56,4	55,6
	300	10,9	39,7	55,3	55,8	56,6
	600	16,1	34,0	57,1	56,3	56,8
900	10,3	37,6	48,2	57,8	57,6	

Tableau A6-2 : Données de la Figure 57, %_{vol} en fonction de l'intensité et de la durée d'agitation pour des particules CN-CF.

		<i>Intensité agitation (%)</i>				
		20	25	30	35	40
<i>Temps agitation (s)</i>	<i>Volume émulsion (%)</i>					
	60	4,3	5,5	2,7	2,8	1,3
	120	23,7	11,7	20,8	22,2	6,6
	300	13,7	14,4	19,6	20,3	21,7
	600	14,7	18,6	22,8	20,5	22,6
900	15,8	17,9	21,7	23,4	25,7	

Tableau A6-3 : Données de la Figure 58, %_{vol} après centrifugation en fonction de l'intensité et de la durée d'agitation pour des particules CN-CF.

Annexe 7 : Tableaux de données pour l'étude de l'influence de la fraction volumique de phase dispersée φ^{ORG} et de la concentration en particules, par étude multiparamètres

		φ^{ORG}					
		$0,1$	$0,25$	$0,5$	$0,6$	$0,75$	$0,9$
Concentration [s] (g.L ⁻¹)	W_p/W_o (%)						
	$0,01$	0,0123	0,0041	0,0014	0,0009	0,0005	0,0002
	$0,06$	0,0688	0,0229	0,0076	0,0051	0,0025	0,0008
	$0,31$	0,3850	0,1283	0,0428	0,0285	0,0143	0,0048
	$0,46$	0,5693	0,1898	0,0633	0,0422	0,0211	0,0070
	$0,89$	1,1022	0,3674	0,1225	0,0816	0,0408	0,0136
$2,37$	2,9185	0,9728	0,3243	0,2162	0,1081	0,0360	

Tableau A7-1 : Données de la Figure 61, W_p/W_o en fonction de φ^{ORG} et la concentration [s] en particules CF.

		φ^{ORG}					
		$0,1$	$0,25$	$0,5$	$0,6$	$0,75$	$0,9$
Concentration [s] (g.L ⁻¹)	W_p/W_o (%)						
	$0,41$	0,50	0,17	0,06	0,04	0,02	0,01
	$1,22$	1,50	0,50	0,17	0,11	0,06	0,02
	$3,65$	4,50	1,50	0,50	0,33	0,17	0,06
	$5,48$	6,75	2,25	0,75	0,50	0,25	0,08
	$10,95$	13,50	4,50	1,50	1,00	0,50	0,17
$32,85$	40,50	13,50	4,50	3,00	1,50	0,50	

Tableau A7-2 : Données de la Figure 62, W_p/W_o en fonction de φ^{ORG} et la concentration [s] en particules CN-NCF.

		φ^{ORG}					
		$0,1$	$0,25$	$0,5$	$0,6$	$0,75$	$0,9$
Concentration [s] (g.L ⁻¹)	Volume émulsion (%)						
	$0,01$	13,9	30,8	44,6	38,0	11,3	>5
	$0,06$	18,6	31,7	51,5	43,5	11,7	>5
	$0,31$	21,5	36,1	57,3	66,8	12,7	>5
	$0,46$	21,0	37,8	56,7	65,9	14,1	>5
	$0,89$	20,5	39,7	58,9	67,9	13,5	>5
$2,37$	20,7	40,5	67,8	72,0	14,9	12,0	

Tableau A7-3 : Données de la Figure 63, %_{vol} en fonction de φ^{ORG} et la concentration [s] en particules CN-CF.

		φ^{ORG}					
		0,1	0,25	0,5	0,6	0,75	0,9
Concentration [\varnothing] (g.L ⁻¹)	Volume émulsion (%)	0,41	1,22	3,65	5,48	10,95	32,85
	0,41	20,3	33,1	54,0	63,9	13,7	6,8
	1,22	23,4	39,5	57,0	65,4	37,9	6,6
	3,65	23,5	40,2	68,6	75,5	78,4	6,1
	5,48	23,5	40,8	70,3	79,0	81,6	7,6
	10,95	23,3	41,4	70,8	81,0	84,5	9,0
	32,85	32,4	47,5	68,8	76,6	90,4	15,7

Tableau A7-4 : Données de la Figure 66, %_{Vol} en fonction de φ^{ORG} et la concentration [\varnothing] en particules CN-NCF.

		φ^{ORG}					
		0,1	0,25	0,5	0,6	0,75	0,9
Concentration [\varnothing] (g.L ⁻¹)	Volume émulsion (%)	0,01	0,06	0,31	0,46	0,89	2,37
	0,01	3,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,0
	0,06	3,8	5,7	5,7	3,8	3,8	1,9
	0,31	7,6	19,0	5,7	5,7	3,8	1,9
	0,46	7,6	20,0	5,7	7,6	3,8	1,9
	0,89	5,7	20,9	17,1	11,4	7,6	5,7
	2,37	1,9	11,4	20,0	28,5	22,8	3,8

Tableau A7-5 : Données de la Figure 69, %_{Vol} après centrifugation en fonction de φ^{ORG} et la concentration [\varnothing] en particules CN-CF.

		φ^{ORG}					
		0,1	0,25	0,5	0,6	0,75	0,9
Concentration [\varnothing] (g.L ⁻¹)	Volume émulsion (%)	0,41	1,22	3,65	5,48	10,95	32,85
	0,41	1,9	7,6	11,4	8,0	7,6	1,0
	1,22	22,8	15,2	12,0	11,4	7,6	1,9
	3,65	19,0	19,0	13,0	11,4	11,4	1,9
	5,48	19,0	26,6	15,2	11,4	11,4	1,9
	10,95	19,0	22,8	17,1	15,2	7,6	1,9
	32,85	22,8	19,0	19,0	19,0	15,2	7,6

Tableau A7-6 : Données de la Figure 70, %_{Vol} après centrifugation en fonction de φ^{ORG} et la concentration [\varnothing] en particules CN-NCF.

Annexe 8 : Tableaux de données pour l'étude de l'influence de la salinité et du pH par étude multiparamètres

Diamètre \varnothing (nm)	Concentration [NaCl] (g.L ⁻¹)							
	0	0,1	0,5	1	2	5	10	
pH	3	147,1	143,5	146,2	146,7	151,0	157,1	346,7
	4	150,8	146,7	149,8	149,7	150,2	158,8	354,0
	5	150,1	146,1	151,3	148,6	151,7	151,6	260,9
	6	158,9	145,2	146,7	145,6	141,0	144,2	248,4
	7	152,6	159,9	145,2	137,0	128,0	122,7	199,6
	8	156,6	162,8	151,5	130,7	117,2	89,4	145,5
	9	157,1	162,7	148,0	95,5	113,4	65,8	127,0

Tableau A8-1 : Données de la Figure 72, diamètre des nanoparticules CN-CF en fonction du pH et de la concentration en [NaCl].

Pdl	Concentration [NaCl] (g.L ⁻¹)							
	0	0,1	0,5	1	2	5	10	
pH	3	0,170	0,199	0,189	0,181	0,215	0,198	0,497
	4	0,162	0,174	0,197	0,194	0,198	0,215	0,388
	5	0,166	0,188	0,176	0,210	0,219	0,223	0,354
	6	0,222	0,183	0,189	0,276	0,217	0,271	0,304
	7	0,254	0,210	0,247	0,321	0,322	0,455	0,399
	8	0,245	0,216	0,249	0,347	0,427	0,538	0,223
	9	0,248	0,208	0,301	0,556	0,376	0,202	0,962

Tableau A8-2 : Données de la Figure 72, valeurs du Pdl des nanoparticules CN-CF en fonction du pH et la concentration en [NaCl].

DCR (kcps)	Concentration [NaCl] (g.L ⁻¹)							
	0	0,1	0,5	1	2	5	10	
pH	3	26802	24796	29542	15265	8411	3052	7603
	4	27873	36608	27912	14578	8010	2968	477
	5	25089	34636	25017	8222	7009	2365	975
	6	21065	28461	21531	2053	3278	1642	1969
	7	1678	3724	2482	943	784	578	7681
	8	1179	2635	1968	714	563	490	7829
	9	961	1976	1340	670	652	5877	2560

Tableau A8-3 : Données de la Figure 73, DCR des dispersions de nanoparticules CN-CF en fonction du pH et la concentration en [NaCl].

Volume émulsion (%)	Concentration [NaCl] (g.L ⁻¹)							
	0	0,1	0,5	1	2	5	10	
pH	3	58,8	58,9	59,2	67,6	56,0	30,0	13,4
	4	58,7	58,8	60,4	58,1	50,2	33,3	13,6
	5	58,5	58,9	60,9	64,3	51,2	50,0	63,5
	6	56,5	58,0	60,0	61,8	46,9	46,7	66,9
	7	57,0	58,2	60,3	53,0	48,9	56,7	66,8
	8	55,8	58,7	59,1	49,9	41,4	36,7	17,6
	9	55,5	57,3	59,8	52,7	37,3	26,7	15,0

Tableau A8-5 : Données de la Figure 76, %_{vol} en fonction du pH et la concentration en [NaCl] pour des particules CF.

Volume émulsion (%)	Concentration [NaCl] (g.L ⁻¹)							
	0	0,1	0,5	1	2	5	10	
pH	3	38,0	45,6	49,4	60,8	22,8	11,4	0,9
	4	34,2	45,6	49,4	38,0	34,2	26,6	3,8
	5	53,2	47,5	49,4	45,6	30,4	30,4	3,8
	6	53,2	47,5	45,6	45,6	30,4	30,4	15,2
	7	49,4	49,4	49,4	26,6	34,2	30,0	11,40
	8	38,0	45,6	49,4	22,8	30,4	30,4	3,8
	9	30,4	45,6	57,0	15,2	22,8	22,8	0,4

Tableau A8-6 : Données de la Figure 77, %_{vol} après centrifugation en fonction du pH et la concentration en [NaCl] pour des particules CN-CF.

Annexe 9 : Conditions détaillées des mesures de granulométrie par DLS

Le paramétrage de l'appareil Malvern Zetasizer Nano ZS avec le software Zetasizer 7.11 (Malvern Instruments Ltd.) est présenté dans le Tableau ci-dessous. Ce granulomètre utilise une source d'irradiation laser de 4.0 mW He-Ne de 4,0 mW avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm.

Echantillon		
Matériel	Particules lignocellulosiques	
	Indice de réfraction	1,56
Dispersant	Absorption	0,3
	Eau (à 25 °C)	
	Viscosité	0,8872 cP
	Indice de réfraction	1,33
Paramètres de Mark Houwink	A	0,428
	K	$7,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Température	Température d'analyse	25 °C
	Temps d'équilibre	60 s
Cuvette	ZEN0112 "Low volume disposable sizing cuvette"	PMMA
	Volume	1 mL
Mesure		
Angle de détection	NIBS default	173° Backscatter
Durée de la mesure	Nombre d'analyses	10
	Durée analyse	10 s
Mesures	Nombre de mesures	3
	Délais entre mesures	10 s
Avancé	Eteindre duration pour particules	Non
	Méthode de positionnement	Position optimale
	Sélection d'atténuation automatique	Oui
Traitement de données		
Propos général		

Paramètres de mesure de la granulométrie de dispersions de particules nanométriques par DLS.

Annexe 10 : Caractérisation des particules de bois fonctionnalisées avec MG-C11:1 et DG-C11:1

Analyses IR en réflectance diffuse (DRIFTS)

Les analyses infrarouges par réflectance diffuse (DRIFTS) ont été effectuées sur les poudres avec un spectromètre ThermoNicolet 6700 muni d'un accessoire DRIFT Perkin Elmer. Les spectres ont été tracés à une résolution de 4 cm^{-1} à partir de 32 scans recueillis par un détecteur DTGS.

Sur les spectres de la Figure 115 et Figure 116, on retrouve les bandes typiques caractéristiques du bois reportées dans la littérature [272]. Les fonctions hydroxyles vers $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ainsi que les liaisons C-H à 2900 cm^{-1} . Aux alentours de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, on remarque que l'apparition de pics à 1656 et 1457 cm^{-1} après fonctionnalisation qui pourraient provenir de la présence de MG-C11:1. Ces variations de spectres sont cependant peu intenses et méritent d'être confirmées par d'autres méthodes.

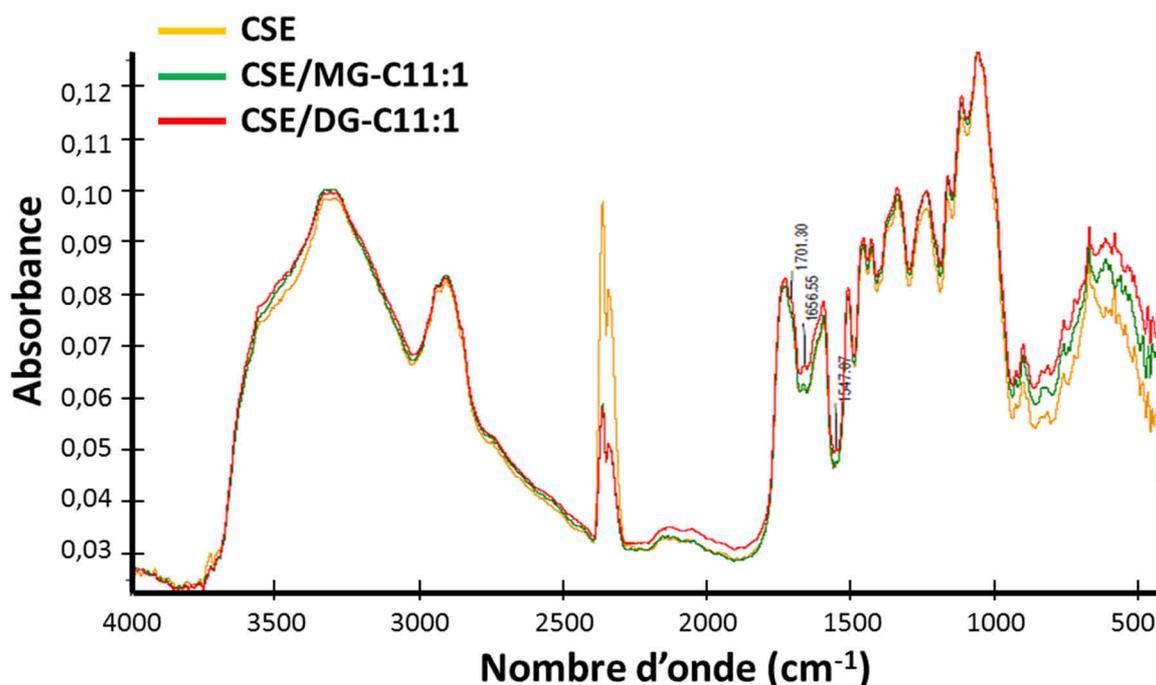


Figure 115 : Spectres infrarouge DRIFT de particules CSE-CF, CSE-CF/MG-C11:1, CSE/DG-C11:1.

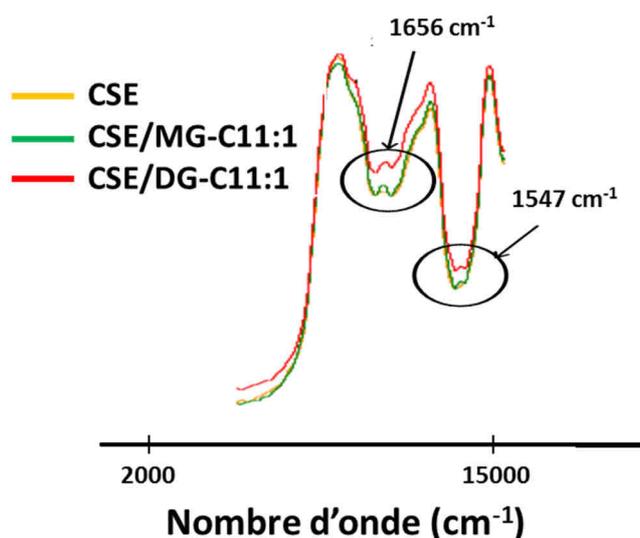


Figure 116 : Zoom entre 2000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} des spectres infrarouge DRIFT de particules CSE-CF, CSE-CF/MG-C11:1, CSE-CF/DG-C11:1

Analyses de surface par spectroscopie XPS

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) a été utilisée pour caractériser l'état élémentaire de surface des particules de bois. Ces analyses ont été effectuées sur l'appareil K-Alpha du fabricant ThermoScientific (USA) avec une anticathode d'aluminium ($K\alpha\text{Al}$, $I=1486.6$ eV) comme source monochromatique. Un spectre de balayage est tracé dans un premier temps pour identifier les composés présents de manière générale, puis une augmentation en résolution permet la focalisation sur des pics élémentaires spécifiques. Les spectres de balayage ont été collectés dans une plage entre 0 et 1350 eV à une résolution de 1 eV/pas. La taille du spot est comprise entre 50 et 400 μm .

Les pics de haute résolution de concentration atomique des différents éléments ont été tracés en faisant la moyenne de 5 scans avec un pas de 0,1 eV/pas pour les pics de C1s, N1s, O1s et Si2p. Les déconvolutions pour le pic du carbone sont réalisées à partir d'une étude réalisée sur le pin [273], présentant quatre déconvolutions caractéristiques des liaisons : C-C, C-H, C-O, C=O et C-O-C, O=C-O.

Afin de quantifier la fonctionnalisation, des essais de caractérisation de surface par spectrométrie XPS ont été réalisés. Ainsi, des mesures sur des échantillons avant et après fonctionnalisation par MG-C11:1 ont été réalisées. Un spectre global, appelé « survey

spectra » a d'abord été effectué (*Figure 117*). Ce « survey spectra » permet d'identifier les composés présents à la surface de l'échantillon.

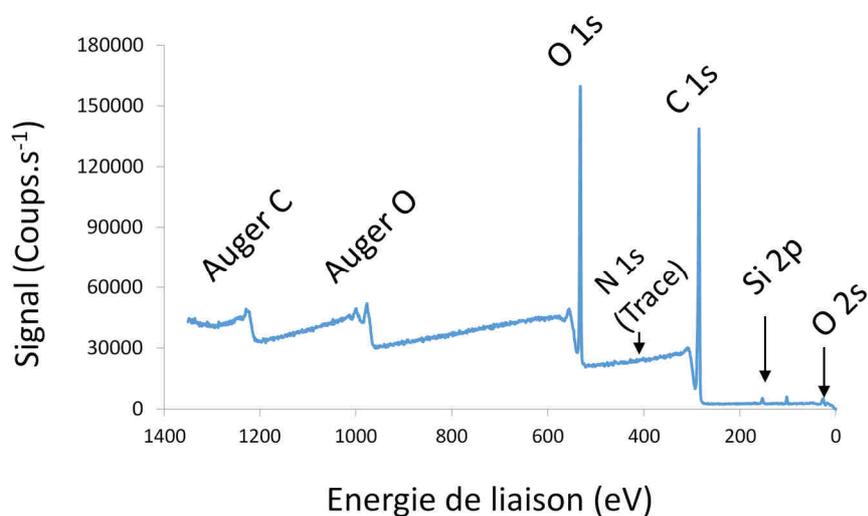


Figure 117 : Spectre XPS « survey spectra » de particules de châtaignier dépourvues de composés extractibles non fonctionnalisés CN-CSE.

On retrouve ainsi les pics caractéristiques du carbone 1s à $284,6 \pm 0,1\text{eV}$, de l'oxygène à $532,6 \pm 0,1\text{eV}$, ainsi que des pics moins intenses de silicium (naturellement présent dans le bois) et d'azote (traces). Le « survey spectra » de l'échantillon CN-CSE-CF/MG-C11:1 a été comparé avec celui de l'échantillon non fonctionnalisé CN-CSE-CF. Des spectres à haute résolution sont ensuite réalisés pour quantifier les éléments présents et pouvoir accéder aux informations de fonctionnalisation et d'environnement chimique. Plusieurs balayages sont effectués sur les pics du carbone 1s et de l'oxygène 1s, avec les déconvolutions présentées sur la *Figure 118* ci-dessous :

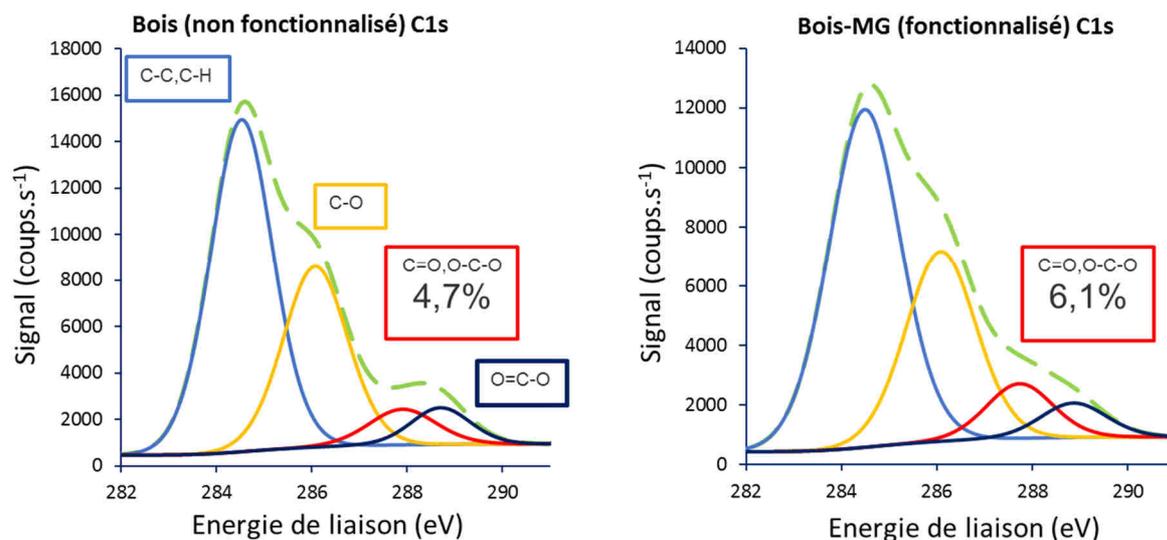


Figure 118 : Spectre XPS haute résolution du pic C1s de CN-CSE-CF et CSE-CF/MG.

Les déconvolutions sont réalisées à partir d'une étude réalisée sur le pin [273], présentant donc quatre déconvolutions caractéristiques des liaisons : alkyles C-C, C-H, des liaisons C-O, des liaisons C=O et C-O-C puis des liaisons O=C-O. On remarque une augmentation du taux de liaison C=O, O-C-O pour le composé CN-CSE-CF/MG-C11:1 par rapport à l'échantillon de départ CN-CSE-CF. Cette augmentation de 29,8% est cependant discutable vu l'imprécision de 15% sur les valeurs relevées qui sont inhérentes à la méthode (Tableau 25). Cependant, la molécule de MG-C11:1 possède de liaisons C=O par sa fonction ester. Ce résultat, si confirmé, indiquerait la présence de MG-C11:1 adsorbé de façon non covalente en surface des particules de bois CN-CSE-CF. Ces résultats sont à confirmer analytiquement par d'autres méthodes.

	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Composition (%)	Ecart-type (±)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Composition %	Ecart-type (±)
Si2p	101,7± 0,1	1,8	1,6	0,24	101,7± 0,1	2,0	1,3	0,20
C1s : CC, CH	284,5± 0,1	1,5	40,8	6,12	284,5± 0,1	1,8	41,1	6,17
C1s : C-O	286,1± 0,1	1,6	23,0	3,45	286,1± 0,1	1,7	22,6	3,40
C1s : C=O, C-O-C	287,9± 0,1	1,6	4,7	0,71	287,7± 0,1	1,6	6,1	0,92
C1s : O=C-O	288,7± 0,1	1,5	4,3	0,645	288,9± 0,1	1,6	3,9	0,59
O1s	532,5± 0,1	2,3	25,6	3,84	532,6± 0,1	2,4	25,0	3,75

Tableau 25 : Quantification des éléments par XPS en surface des particules avant (CSE-CF) et après fonctionnalisation (CSE-CF/MG-C11:1).

ÉMULSIONS DE PICKERING STABILISÉES PAR DES PARTICULES DE BOIS

Résumé : La valorisation de la biomasse pour des applications de haute valeur ajoutée est un véritable défi scientifique, technologique et environnemental. Valoriser le bois et stimuler son usage industriel vers des applications durables est un enjeu climatique : le bois et la forêt sont des puits de carbone. Les fonctionnalités natives du bois lui confèrent des propriétés hydrophiles et hydrophobes pour se placer aux interfaces et stabiliser des émulsions. Ces recherches constituent donc une réponse aux questions de substitution de surfactifs issus de la pétrochimie par des matériaux naturels, renouvelables et biodégradables.

Des études multiparamètres ont permis de comparer l'efficacité d'émulsification et de stabilisation d'émulsions en fonction des paramètres de procédé (technologie Ultra-Turrax UT, technologie Ultra-Sons US), et de formulation. Des émulsions stables sont générées à partir de dépenses énergétiques qui dépendent de la technologie mise en place (3000 kJ.L⁻¹ par sonde à US et 6000 kJ.L⁻¹ par UT). En formulation, des bornes ont été déterminées, en concentration en particules (0,31 g.L⁻¹ à 2,37 g.L⁻¹), en fraction volumique d'huile (0,1 à 0,6), en pH (3 à 9) et en salinité (< 2 g.L⁻¹) pour délimiter les zones de meilleure stabilité des émulsions directes et utiles pour des changements d'échelles de travail (> TRL 4). Des voies de modification des propriétés de surface des particules de bois ont été abordées pour obtenir des émulsions inverses et multiples.

Les particules de bois sont des nouveaux candidats performants pour la stabilisation des émulsions.

Mots Clés : Émulsions de Pickering, bois, particules biosourcées, déconstruction mécanique, études multiparamètres, procédé et formulation.

PICKERING EMULSIONS STABILIZED BY WOOD PARTICLES

Summary : The valorization of biomass for high value-added applications is a real scientific, technological and environmental challenge. Valuing wood and stimulating its industrial use towards sustainable applications is a climatic issue: wood and the forest are carbon sinks. The native features of the wood give it hydrophilic and hydrophobic properties for interfacing and stabilizing emulsions. This research is therefore an answer to the question of substitution of surfactants from petrochemicals by natural, renewable and biodegradable materials.

Multiparameter studies have made it possible to compare the emulsification and emulsion stabilization efficiency as a function of process (Ultra-Turrax UT technology, Ultra-Sound US technology) and formulation parameters. Stable emulsions are generated from energy expenditure that depends on the technology implemented (3000 kJ.L⁻¹ for the US probe and 6000 kJ.L⁻¹ for UT). In formulation, limits were determined, in particle concentration (0,31 g.L⁻¹ to 2,37 g.L⁻¹), in volume fraction of oil (0,1 to 0,6), in pH (3 to 9) and in salinity (< 2 g.L⁻¹) to delimit zones of better stability of direct emulsions, useful for upscaling studies (> TRL 4). Pathways for modifying the surface properties of wood particles have been addressed to obtain inverse and multiple emulsions.

Wood particles are new and powerful candidates for the stabilization of emulsions.

Keywords : Pickering emulsions, wood, biosourced particles, mechanical deconstruction, multiparameter studies, process and formulation.