

# Thèse de Doctorat

Fanch CHERHAL

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : VENAM Végétal, Environnement, Nutrition, Agroalimentaire, Mer

Discipline : Biotechnologies agroalimentaires, Sciences de l'aliment

Spécialité : Physico-chimie des émulsions

Unité de recherche : INRA Centre Angers-Nantes – Equipe Assemblages Nanostructurés

Soutenue le 14 janvier 2014

## Emulsions stabilisées par des nanocristaux de cellulose : élaboration et propriétés fonctionnelles

### JURY

Rapporteurs :	<b>Laurent HEUX</b> , Directeur de recherche, CERMAV-CNRS, Grenoble <b>Arnaud SAINT-JALMES</b> , Directeur de recherche, CNRS, Institut de Physique de Rennes
Examineurs :	<b>Fabrice COUSIN</b> , Ingénieur/Chercheur, CEA, Saclay <b>Olivier CHAUVET</b> , Professeur, IMN, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	<b>Bernard CATHALA</b> , Directeur de recherche, INRA, Nantes
Co-directeur de Thèse :	<b>Isabelle CAPRON</b> , Chargée de recherche, INRA, Nantes
Membre invité	<b>Véronique SCHMITT</b> , Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux



## Remerciements

---

Cette thèse a été réalisé dans l'unité biopolymère interactions et assemblages du centre INRA Angers-Nantes, et plus particulièrement dans l'équipe assemblages nanostructurés dirigée par Bernard Cathala, que je tiens à remercier pour m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier par la suite, Isabelle Capron, mon encadrante, pour m'avoir permis de faire ce travail et de découvrir le milieu si passionnant qu'est la recherche. Je suis ravi d'avoir travaillé en leurs compagnies car outre leurs appuis scientifiques, ils ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

D'autre part, je remercie Laurent Heux et Arnaud Saint Jalmes d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

Bien évidemment, je remercie Olivier Chauvet de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et également, Véronique Schmitt et Emmanuel Belamie, pour toutes les connaissances scientifiques et humaines qu'ils ont pu m'apporter lors des différents comités de pilotage.

Au cours de ces années j'ai fait partie de l'équipe « Assemblages nanostructurés ». Les discussions que j'ai pu avoir avec Hervé Bizot, Denis Renard, Céline Moreau, Mélanie Marquis m'ont beaucoup apporté.

Je tiens également à remercier les collègues de l'équipe ISD, et surtout Geneviève Llamas pour toute l'aide technique qu'elle a pu m'apporter sur les différents appareils

Je ne peux oublier de remercier Joëlle et Émilie pour tout l'aide apporté en microscopie et surtout Emilie, qui a été ma collègue de paillasse avec qui j'ai pu échanger plein de conseils en puériculture.

J'exprime également ma gratitude à Fabrice Cousin, en tant que collaborateur et contact locale du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay et surtout pour son aide à tout le dépouillement des données neutronique.

Je remercie aussi les collègues du bâtiment Loire pour l'ensemble des repas de laboratoire effectués toujours avec bonne humeur.

Je tiens aussi à remercier mes différents collègues de bureau. Les titulaires, Nadège et Mélanie, et tous les non titulaires, (doctorant, post doc et stagiaires) pour m'avoir supporté tous les jours depuis plusieurs années.

Je ne peux oublier de citer mes collègues de tennis pour ces magnifiques rencontres ADAS où les rires ont permis d'oublier les expériences non abouties. Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE 1 - Etude Bibliographique</b>	<b>12</b>
I    La cellulose	12
I.1    Historique	12
I.2    La structure chimique	13
I.3    La structure cristalline	14
I.4    La morphologie des microfibrilles	16
I.5    Les nanocristaux de cellulose (NCC)	18
I.5.1    Elaboration des NCC	18
I.5.2    Dimensions des nanocristaux en fonction de la source	18
II   Processus d'agrégations	20
II.1   Auto-organisation des NCC dans un milieu salin	20
II.2   Processus d'agrégations auto-similaires	21
III  Physico-chimie des interfaces et les émulsions	23
III.1  Historique des émulsions de Pickering	23
III.2  Physico-chimie des Interfaces	24
III.2.1  Adsorption des particules solides	24
III.2.2  Angle de contact	24
III.2.3  L'énergie d'ancrage	26
III.3  Mécanisme de déstabilisation des émulsions	28
III.3.1  La coalescence	29
III.3.2  Le crémage	30
III.3.3  La floculation	31
III.3.4  Le mûrissement d'Ostwald	31
III.4  Mécanisme de formation des émulsions de Pickering	32
III.5  Exemples d'émulsions de Pickering	33
III.5.1  Différents types de particules	33
III.5.2  Modifications de la surface des particules	34
III.5.3  Emulsions stabilisées par des particules solides biodégradables	35
III.5.4  Emulsion de Pickering stabilisées par des NCC	37
III.5.5  Domaines d'application des émulsions de Pickering	41
III.6  Les HIPE	42
III.6.1  Généralité sur les poly-HIPE	42
III.6.2  Poly-HIPE avec des particules biosourcés	42
III.6.3  HIPE stabilisée avec des NCC	43
<b>CHAPITRE 2 -Matériaux et méthodes - Techniques de caractérisation</b>	<b>45</b>
I    Matériaux et méthode	45
I.1    Les nanocristaux de cellulose (NCC)	45
I.1.1    Suspensions de NCC chargés	45

I.1.1.a	Principe de la méthode	45
I.1.1.b	Equipements nécessaires	45
I.1.1.c	Repulpage de la cellulose	46
I.1.1.d	Hydrolyse des linters de Coton	46
I.1.1.e	Purification et dispersion en milieu aqueux	47
I.1.2	Suspensions de NCC avec des densités de charges de surface différentes	47
I.1.2.a	Suspensions de NCC très chargés	48
I.1.2.b	Suspensions de NCC non-chargés	48
I.2	Les émulsions stabilisées par les NCC	49
I.2.1	Matériaux	49
I.2.2	Equipements	49
I.2.3	L'émulsification	50
I.3	Les émulsions à haute phase interne	51
I.4	Marquage de l'hexadécane	52
II	Techniques de caractérisation	52
II.1	Détermination de la concentration	52
II.2	Dosage des groupements sulfates par conductimétrie	52
II.3	Le Potentiel Zeta	54
II.4	Caractérisations microscopiques	56
II.4.1	Microscopie optique	56
II.4.2	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	57
II.4.3	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	59
II.4.4	Microscopie à Force Atomique (AFM)	61
II.5	La diffraction des rayons X	63
II.6	Distribution de tailles de particule par granulométrie laser	64
II.7	Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)	67
II.7.1	Principes des mesures	67
II.7.2	Equipement	67
II.7.3	Paramètres des expériences en diffusion des neutrons aux petits angles	68
II.7.4	Le traitement des données brutes	69
II.7.5	Le contraste neutronique	70
II.7.6	Traitement des données normalisées	71
II.7.7	Modélisation des données traitées	72
II.7.7.a	Influence de la polydispersité	73
II.7.7.b	Influence des valeurs des paramètres a, b et c	74
II.7.8	Etude des émulsions : variations de contraste	76
II.7.9	Rugosité générée par les NCC à l'interface	80
II.7.9.a	La rugosité de la surface de la goutte d'huile	80
II.7.9.b	La rugosité de la goutte d'huile recouverte de NCC	81
<b>CHAPITRE 3 - Les nanocristaux de cellulose (NCC)</b>		<b>82</b>
I	Caractérisation de la densité de charge de surface	82
I.1	Dosage des groupements sulfates par conductimétrie	82
I.2	Effet de la force ionique par mesure du potentiel Zeta	83
I.3	Caractérisation structurale des NCC	84
II	Observation et dimensions des NCC par microscopie	86

II.1	NCC dans l'eau	86
II.1.1	Observation des NCC par MET	86
II.1.2	Observation par AFM	88
II.2	L'agrégation des NCC après 4 jours dans l'eau	91
II.3	Agrégation des NCC en fonction de la force ionique	93
II.4	Bilan de l'observation et dimensions des NCC par microscopie après séchage	95
III	Dimensions des NCC en suspension par diffusion des neutrons aux petits angles	97
III.1	Dimensions des NCC chargés dans l'eau	97
III.2	Dimensions des NCC chargés dans du NaCl.	99
III.3	Dimensions fractales pour les NCC chargés	101
III.4	Nombre d'agrégation des NCC chargés	103
III.5	Les NCC Neutres	104
III.6	Les NCC après 4 jours	106
III.7	Bilan des NCC en suspension	109
<b>CHAPITRE 4 - Les NCC à l'interface eau/huile Recouvrement des gouttes, structure et morphologie de la couche cellulosique</b>		<b>110</b>
I	Fraction Volumique huile/eau	110
II	Les émulsions stabilisées avec des NCC chargés à $0,16 \text{ e/nm}^2$	111
III	Influence de la densité de charge de surface.	114
IV	Influence de la salinité sur le diamètre des gouttes	117
V	Observation de la surface des gouttes par microscopie électronique à balayage	118
VI	Evaluation de l'épaisseur de la couche cellulosique	120
VI.1	Observation de la couche cellulosique par cryo-MEB	120
VI.2	Etude de la couche cellulosique par DNPA	121
VII	La rugosité de la couche cellulosique	126
VII.1	La rugosité des gouttes d'huile : NCC éteints	126
VII.2	La rugosité de la goutte d'hexadécane avec les NCC non éteints	127
VII.3	Le caractère hydrophile majoritaire des NCC	129
VIII	Evaluation du taux de recouvrement des gouttes	130
VIII.1	Les NCC chargés	130
VIII.2	Les NCC Neutres	133

---

IX	Bilan de la caractérisation de l'interface	133
<b>CHAPITRE 5 - Les émulsions à haute phase interne</b>		<b>135</b>
I	Caractérisation de l'émulsion lors d'un ajout de phase interne	135
II	Dimensions des gouttes d'émulsion après l'ajout d'hexadécane	136
III	Diffusion de l'hexadécane :	138
III.1	Ajout d'hexadécane marqué à une émulsion	139
III.2	Mélange de 2 émulsions : marquée / non marquée	139
IV	Le recouvrement des émulsions gonflées	142
V	Caractérisation des émulsions à haute phase interne : les HIPE	147
V.1	Caractéristiques générales des HIPE	147
V.2	La stabilité d'un HIPE	148
V.3	Texture des HIPE	150
VI	Bilan du gonflement des gouttes	152
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>		<b>153</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>157</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les émulsions sont largement utilisées dans des domaines aussi divers que l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, peinture, bâtiment. La connaissance des mécanismes de stabilisation des émulsions et le développement de nouveaux matériaux sont alors d'une grande importance. Les études physico-chimiques permettent la caractérisation des propriétés fonctionnelles des émulsions.

Les émulsions peuvent être stabilisées par des molécules tensioactives, des assemblages de polymères ou bien par des particules colloïdales. Ces dernières années de nombreuses études ont montré que les tensioactifs pouvaient être avantageusement remplacés par des particules solides formant les émulsions dites de Pickering. Un des avantages de ces émulsions est leur très grande stabilité parce que les particules sont adsorbées à l'interface eau/huile de façon irréversible. Elles nécessitent donc peu de matériau pour stabiliser une émulsion efficacement.

L'utilisation de matériaux biosourcés est actuellement un des grands enjeux internationaux pour remplacer des particules issues de la synthèse organique dans des applications existantes. De nombreux travaux de recherches sur les émulsions de Pickering sont réalisés avec des particules issues de la pétrochimie comme les asphaltènes. Mais depuis quelques années, un essor sur le développement et la caractérisation d'émulsions à partir de particules colloïdales biosourcées a vu le jour. Notamment, les cristaux de polysaccharides, tels que la cellulose pour la stabilisation d'émulsions, sont une opportunité pour un large panel d'applications.

Des travaux précédents <sup>1-3</sup> ont mis en évidence la capacité qu'ont les nanocristaux de cellulose non modifiés à stabiliser une interface hydrophile/hydrophobe pour former une émulsion dite de Pickering huile-dans-eau sans tensioactifs. L'origine végétale des nanocristaux confère aux émulsions formées un caractère renouvelable et non toxique pour l'environnement. Ces différents travaux n'avaient toutefois pas permis d'obtenir une bonne compréhension de la structuration des nanocristaux à l'interface eau/huile ainsi que l'influence de la densité de charge de surface et de la force ionique.

D'autres travaux <sup>4</sup> ont montré qu'il était possible de réaliser des matériaux innovants à partir des émulsions de Pickering, pour lesquelles on stabilise plus de 80% de phase interne hydrophobe, sous la forme d'un gel. Ces émulsions s'appellent des émulsions à haute phase interne (HIPE pour High Internal Phase Emulsion). Il a donc été montré qu'il était possible de réaliser des émulsions déformables pouvant conduire à des structures mésoporeuses gélifiées

sans avoir identifié la structuration des nanocristaux à l'interface pouvant modifier les propriétés du gel formé.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré majoritairement à un état de l'art sur les deux principaux mots clés de ce sujet de thèse ; la cellulose et les émulsions de Pickering. Cette partie a pour but de rappeler les connaissances actuelles sur la cellulose et les nanocristaux qui en sont issus, leurs caractéristiques, leurs propriétés. La seconde partie de ce chapitre est basée sur les émulsions et plus particulièrement sur les émulsions de Pickering. Cette partie décrit brièvement les questions relatives à l'adsorption des particules aux interfaces. Les émulsions de Pickering seront abordées de plusieurs manières, avec des généralités sur les émulsions stabilisées par des particules colloïdales, le moyen de déstructuration des émulsions, les types de particules pouvant stabiliser les interfaces et une partie sur les émulsions à haute phase interne (HIPE) qui sont également des émulsions de Pickering mais avec un pourcentage de phase interne dépassant 74% sans inversion de phase.

Dans le deuxième chapitre, les protocoles expérimentaux de préparation des substrats et les techniques de caractérisation employées seront détaillés. La partie expérimentale est présentée en trois chapitres. Le fil rouge des différentes expériences est l'influence de la densité de charges de surface et de la salinité.

Dans le troisième chapitre, les nanocristaux de cellulose seront observés et caractérisés. Deux approches ont été étudiées ici. Des études en microscopie ont été réalisées pour déterminer les dimensions des NCC et visualiser les agrégats formés à partir de différents paramètres après séchage. Puis une étude en diffusion des neutrons aux petits angles a permis de caractériser les agrégats de NCC directement en suspension.

Dans le quatrième chapitre, on passera à une échelle supérieure, avec la caractérisation des émulsions de Pickering. Une étude sur les diamètres de gouttes et les différents domaines de recouvrements a été réalisée, puis on se focalisera sur la couche cellulosique, son épaisseur et l'organisation des NCC à l'interface huile/eau

Le dernier chapitre présentera l'étude d'émulsion avec une structure mésoporeuse gélifiée, les émulsions à haute phase interne (HIPE). Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'étape d'intégration de la phase interne à l'émulsion de départ décrite dans le chapitre 4. Puis nous relierons les caractéristiques décrites dans les chapitres précédents aux textures observées pour ces HIPE.

## CHAPITRE 1 - Etude Bibliographique

Dans la première partie, il sera rappelé les connaissances actuelles sur la cellulose, sa structure chimique, la structuration de son organisation et quelques généralités sur les nanocristaux de cellulose (NCC).

Dans une deuxième partie, on évoquera la tension interfaciale, quelques généralités sur les émulsions et plus particulièrement sur les émulsions stabilisées par des particules solides.

La dernière partie introduira brièvement les émulsions à haute phase interne (HIPEs) et les polyHIPEs.

### **I La cellulose**

#### **I.1 Historique**

La cellulose est un des polymères naturels les plus importants. C'est un biopolymère biodégradable, qui représente plus de la moitié de la biomasse terrestre. On estime la production de cellulose entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$  tonnes chaque année <sup>5</sup>. Elle est l'élément principal des organismes photosynthétiques et permet d'assurer la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Le pourcentage en cellulose n'est pas identique dans tous les organismes. On trouve la plus forte proportion dans la fibre de coton (supérieure à 90%) et dans les fibres de lin (environ 80%). Dans le bois, elle représente entre 40 et 50% de la masse sèche. La cellulose est présente également dans des organismes vivants tel que certaines algues (*Valonia*)<sup>6</sup>, quelques champignons (*Allomyces*, *oomycètes (Saprolegnia)*), des bactéries et certains protozoaires (*Dyctostelium discoideum*). Elle est présente aussi dans le monde animal. On la retrouve dans la tunique d'animaux marins comme les tuniciers <sup>7</sup> ou les salpes <sup>8</sup>.

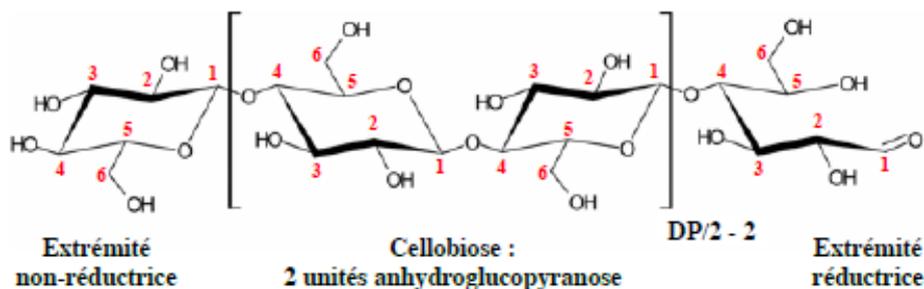
A la différence des polymères de synthèse, la cellulose est produite par un processus enzymatique, dans lequel les précurseurs glycosidiques sont assemblés. Dans les êtres vivants, produisant de la cellulose, les enzymes de synthèse sont regroupées dans des complexes terminaux. Ces complexes sont des filières enzymatiques qui coordonnent l'extrusion et la cristallisation qui est quasi-simultanée, d'un nombre déterminé de molécules de cellulose. Cela donne naissance à des microfibrilles cristallines <sup>8-10</sup>. Grace à ce processus spécifique, la cellulose possède une structure très ordonnée et une morphologie absente dans des polymères de synthèse.

## I.2 La structure chimique

La cellulose a été découverte, en tant que substance chimique, en 1838 <sup>11</sup> par Anselme Payen qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse qui résiste à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Les travaux de Willtatter et Zechmeister ont permis de déterminer la formule brute de la cellulose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) en 1913 <sup>12</sup>. La structure chimique de la cellulose fut caractérisée à partir des années 20 avec comme exemple la détermination de la structure polymérique de la cellulose par Staudinger <sup>13</sup>.

Les travaux de Irvine et Hirst en 1922 <sup>14</sup>, d'Howorth et Learner en 1928 <sup>15</sup>, ont permis de révéler qu'il s'agit d'un homopolymère constitué d'unités d'anhydroglucopyranose reliées par des liaisons glycosidiques β(1-4). L'unité de répétition de la chaîne cellulosique est le cellobiose constitué de deux motifs de glucose autour de la liaison C1-O-C4 (*Figure 1*). Chu et Jeffrey en 1968 <sup>16</sup> ont montré que les cycles D-glucopyranose avaient une conformation chaise <sup>4</sup>C<sub>1</sub>.

Les chaînes de cellulose possèdent deux extrémités qui ne sont pas identiques : une des extrémités est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère est engagé dans une liaison glycosidique et possède une fonction alcool secondaire libre sur le C4, l'autre extrémité est aussi une unité D-glucopyranose mais dont le carbone anomère est libre. Cette extrémité, dite "réductrice" a la capacité de réduire des ions cuivre II (Cu<sup>2+</sup>) présent dans une solution de Fehling. Cela confère à la cellulose une polarité chimique.



**Figure 1** : Structure chimique de la cellulose

Le nombre de D-glucopyranose par chaîne de cellulose est le degré de polymérisation (DP). Il est inconnu dans la cellulose native. Dans la plupart des sources, il y a une large distribution de masses molaires. En fonction des différentes sources, les DP moyens varient de 8000 à 27000 unités anhydroglucose (voir *Tableau 1*). Un motif glucose mesure 0,515 nm de long, les molécules de cellulose peuvent donc avoir des longueurs moyennes allant jusqu'à 14 μm <sup>17</sup>.

Tableau 1 : Degré de polymérisation de la cellulose provenant de différentes espèces végétales<sup>18</sup>

Espèce	DP
Algue <i>Valonia</i>	27000
Coton	20000
Bouleau	10000
Chanvre, Lin, Ramie	9500
Epicéa	8000

### I.3 La structure cristalline

Les groupements hydroxyles présents sur les molécules de cellulose permettent la formation de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, donnant naissance à une structure très organisée.

La connaissance sur la structure cristalline de la cellulose est liée à l'évolution des techniques de caractérisation comme par exemple la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la spectroscopie RMN <sup>13</sup>C à l'état solide et la diffraction des neutrons. Avec la RMN <sup>13</sup>C à l'état solide, on a identifié deux allomorphes pour la cellulose native : l'allomorphe I $\alpha$  et le I $\beta$ .

La proportion des allomorphes I $\alpha$  et I $\beta$  est différente suivant les espèces. La phase I $\alpha$  se retrouve en majorité dans la cellulose produite dans les algues ou les bactéries, alors que la cellulose I $\beta$  se trouve majoritairement dans la cellulose produite dans le bois, le coton et dans l'enveloppe du tunicier <sup>19</sup>.

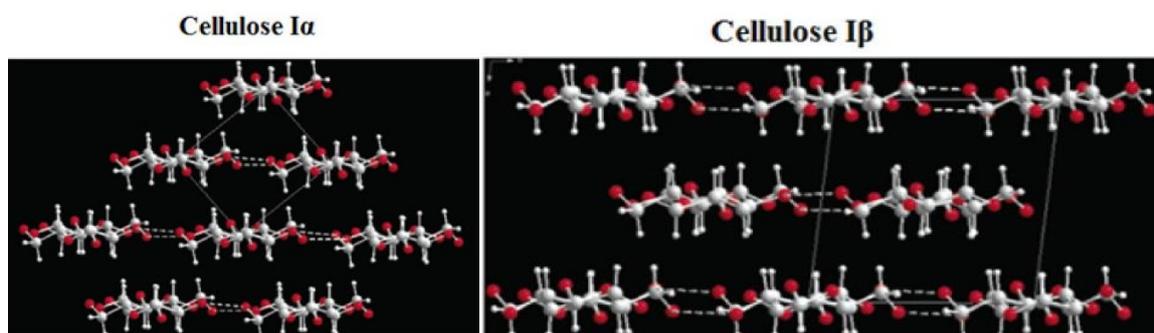
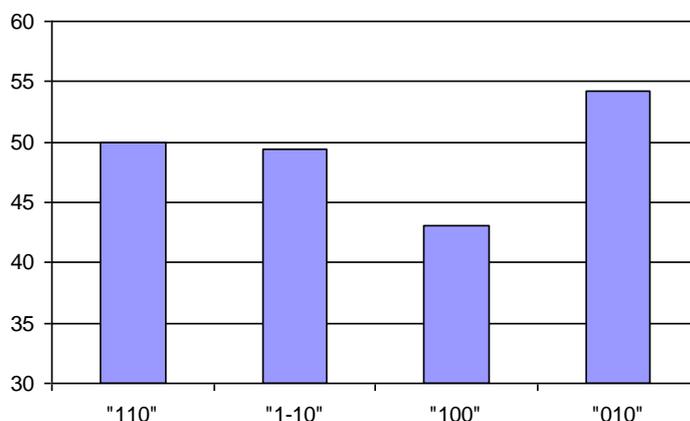


Figure 2 : Les projections des structures cristallines de la cellulose I $\alpha$  et I $\beta$ . Les atomes de C, O et H sont représentés respectivement comme des boules grises, rouges, et blanches. Les liaisons covalentes et d'hydrogène sont représentés respectivement comme des bâtons pleins et pointillés. Seuls les principaux éléments de liaisons hydrogène sont représentés<sup>20</sup>.

Nishiyama *et al.* <sup>21</sup> ont étudié les structures cristallines des deux phases I $\alpha$  et I $\beta$  (Figure 2) afin de déterminer les réseaux de liaisons hydrogènes, en utilisant conjointement la diffraction des rayons X et des neutrons sur des fibres orientées, hydrogénées et deutérées. Ces

auteurs ont ainsi déterminé avec précision les paramètres des mailles, les positions des atomes ainsi que la géométrie des liaisons hydrogène intra et interchaînes des deux structures. Le cristal présente quatre plans cristallins distincts dont la nomenclature varie pour les allomorphes I $\alpha$  et I $\beta$ . Cependant on retrouve les mêmes caractéristiques pour ces quatre plans.

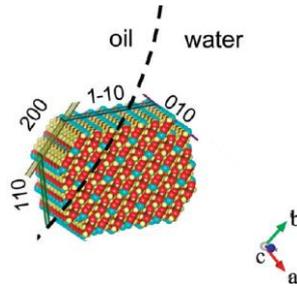
Mazeau a fait une étude de modélisation mettant en évidence que les différents plans cristallins pouvaient être divisés en trois familles *Figure 3*. La famille la plus exposée en surface présente des surfaces hydrophiles ; les plans (1-10) et (110). Les deux autres familles très minoritaires sont localisées en bords de cristal cellulosique : la première à caractère plus hydrophobe et lisse (plan 200 ou 100 dans la figure) ; l'autre à caractère plus hydrophile et rugueuse (plan 010).



**Figure 3** : Accessibilité des groupes hydrophiles (%) de 4 différentes surfaces d'après K. Mazeau<sup>22</sup>

La présence de ce plan hydrophobe avait déjà été mise en évidence par différentes études. Notamment par l'étude en modélisation d'adsorption de composés aromatiques<sup>23</sup> ou le suivi de marqueurs<sup>24, 25</sup>. Ces expériences démontraient que des parties du cristal exposent des groupements moins polaires à la surface.

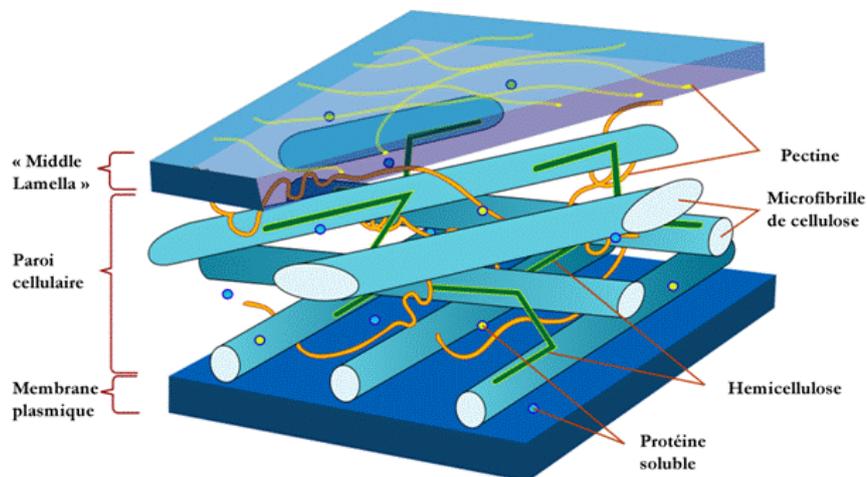
Kalashnikova *et al.* ont proposé que le caractère amphiphile à l'origine de la stabilisation d'interfaces eau/huile réside à cette échelle de l'organisation cristalline. Le plan hydrophobe 200 semble alors responsable de l'adsorption des NCC à l'interface huile / eau (*Figure 4*).



**Figure 4 :** Représentation schématique de la stabilisation des nanocristaux de coton de cellulose  $I\beta$  à l'interface huile/eau, exposant le plan hydrophobe (200) par rapport à l'huile.

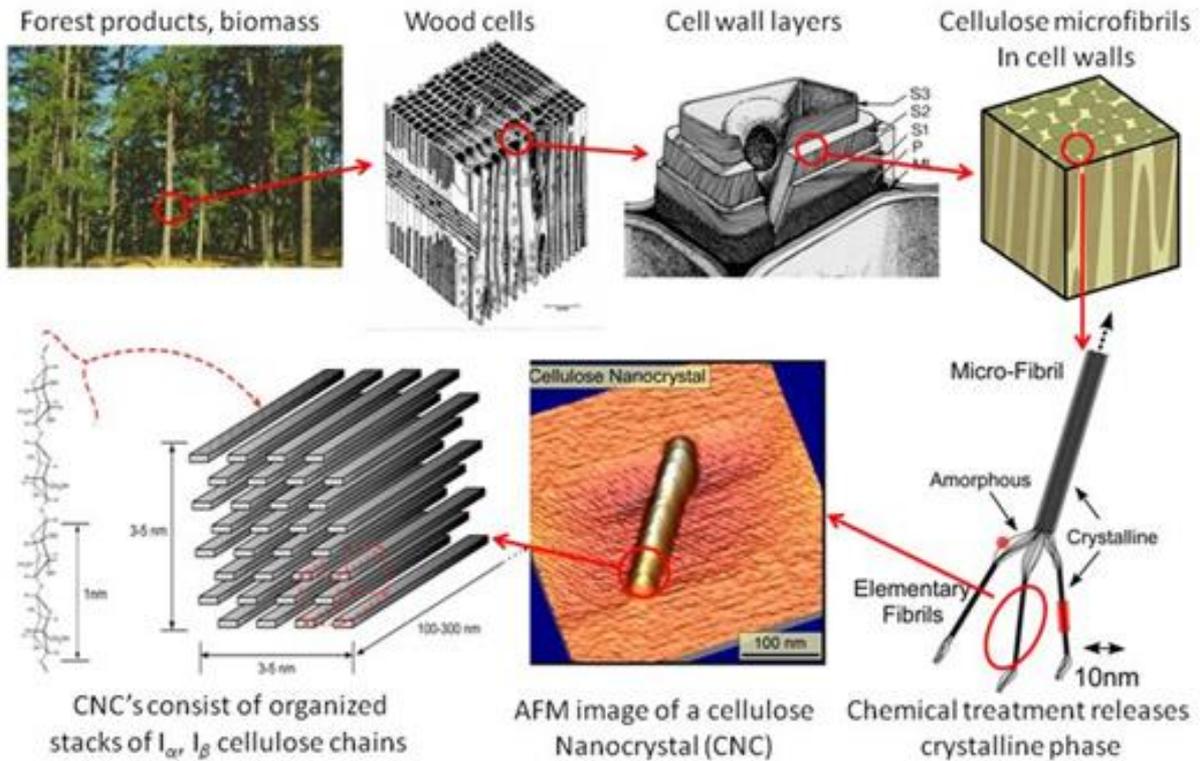
#### I.4 La morphologie des microfibrilles

Les parois des cellules végétales (Figure 5) se composent d'un enchevêtrement de microfibrilles de cellulose, incorporées dans une matrice d'hémicelluloses, de pectines, de lignine, de protéines et de minéraux. Les hémicelluloses sont liées aux microfibrilles de cellulose par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et van der Waals. Dans la paroi primaire, il n'y a pas d'arrangement des microfibrilles alors que dans les parois secondaires, elles sont orientées. La paroi primaire est fine (0,1  $\mu\text{m}$ ), extensible, fortement hydrophile et de faible densité, ce qui lui confère une résistance mécanique relativement faible.



**Figure 5 :** Représentation schématique de la paroi primaire des cellules végétales<sup>26</sup>

Les chaînes de cellulose associées de façon parallèle via des liaisons hydrogène constituent des microfibrilles qui sont à la base des structures cristallines ordonnées. French *et al.*<sup>27</sup> ont montré qu'un réseau de liaisons de van der Waals est établi entre les feuillets de chaînes. La hiérarchisation de la structure dans une fibre cellulosique est schématisée dans la Figure 6.

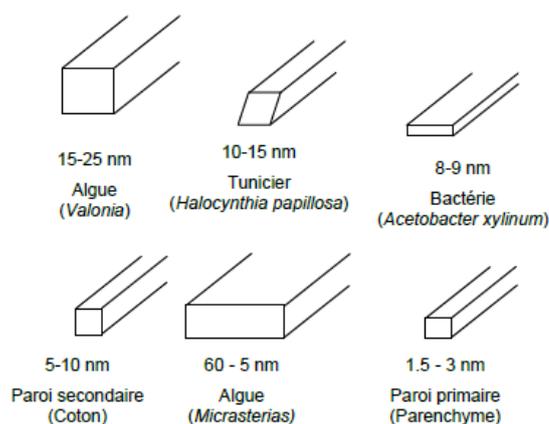


**Figure 6 :** Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique constituant une paroi de cellule végétale<sup>28</sup>

Des régions cristallines et des régions amorphes alternent tout au long de la microfibrille. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement des chaînes à l'intérieur de la microfibrille <sup>29</sup>.

Un modèle microfibrillaire de la cellulose considère un cœur très cristallin entouré de chaînes de surface moins organisées. La proportion de chaînes de surface, dont le signal en RMN du solide est différent de celui du cœur cristallin, dépend directement des dimensions de la microfibrille <sup>30,31</sup>.

Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré que les microfibrilles présentent des morphologies, des dimensions et des cristallinités variables suivant l'origine de la cellulose <sup>32, 33</sup>. Le rapport d'aspect peut également varier de façon importante. La largeur peut varier de 2-3 nm dans la paroi primaire des plantes à 60 nm chez certaines algues. Les sections des microfibrilles de cellulose peuvent varier. La section des microfibrilles de *Valonia* est carrée et de l'ordre de 20 nm de côté alors que la section des tuniciers a une forme de losange qui devient biaisé après hydrolyse. Les morphologies de microfibrilles de différentes origines sont représentées en *Figure 7*.



**Figure 7 :** Morphologie des microfibrilles selon l'origine de la cellulose et ordre de grandeur des largeurs<sup>32</sup>

## I.5 Les nanocristaux de cellulose (NCC)

### I.5.1 Elaboration des NCC

Les NCC sont obtenus par hydrolyse acide des fibres cellulosiques. L'acide le plus couramment utilisé est l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ .

Plusieurs paramètres sont cruciaux comme le temps, la température et la concentration en acide. Le contrôle de ces paramètres est nécessaire pour préparer des suspensions stables de NCC. Le traitement à l'acide sulfurique permet d'introduire des groupes ester sulfates à la surface des nanocristaux. Ces charges négatives à la surface induisent des forces de répulsion électrostatique qui facilitent l'individualisation et la bonne dispersion des nanocristaux dans l'eau. La densité de charge augmente avec la concentration en acide, la durée d'hydrolyse et la température <sup>34-36</sup>. Cette densité peut être calculée par titration conductimétrique <sup>37,38</sup>. La densité de charge peut-être exprimée en  $e/nm^2$  et varie généralement entre 0 et  $0,6 e/nm^2$ .

Ces suspensions sont stables et ne présentent aucune précipitation ou sédimentation. A l'inverse, les traitements de la cellulose avec l'acide chlorhydrique ne sont généralement pas stables et flocculent à cause de l'absence de charges de surface. Cependant, une suspension stable peut être obtenue par post-sulfatation avec l'acide sulfurique <sup>39</sup>. D'autres acides ont également été utilisés, comme l'acide hydrobromique <sup>40</sup> et l'acide phosphorique <sup>41</sup>.

### I.5.2 Dimensions des nanocristaux en fonction de la source

Le degré de cristallinité de la cellulose dans les organismes ainsi que les dimensions des nanocristaux peuvent varier d'une espèce à l'autre <sup>42</sup>. Pour des NCC produits à partir de coton, Dong *et al.* <sup>36</sup> ont montré que si on augmente le temps d'hydrolyse de 10 à 240 min alors la longueur des NCC diminue de 390 à 180 nm. L'effet de la température d'hydrolyse sur les

dimensions des NCC issus de linters de coton a été étudié par Elazzouzi-Hafraoui *et al* <sup>38</sup>. Pour des températures allant de 45°C à 72°C, les longueurs mesurées varient de 141 à 105 nm.

Les microfibrilles d’algues et de tuniciers sont très cristallins (80 à 95 %) et donnent des nanocristaux de quelques micromètres de long <sup>38</sup>. Au contraire, les nanocristaux de bois ont une cristallinité plus faible (60 à 70 %) et sont plus courts <sup>35</sup>. Ceci provient de l’important degré de cristallinité de la cellulose de tunicier comparée à celle du bois, qui réduit la quantité de cellulose amorphe dégradée par l’acide. Des dimensions pour des NCC issus de différentes sources de cellulose sont présentées dans *Tableau 2*.

La morphologie et les dimensions des nanocristaux sont déterminées en utilisant différentes techniques comme la MET, la microscopie à force atomique (AFM), la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, rayons X aux grands angles et la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

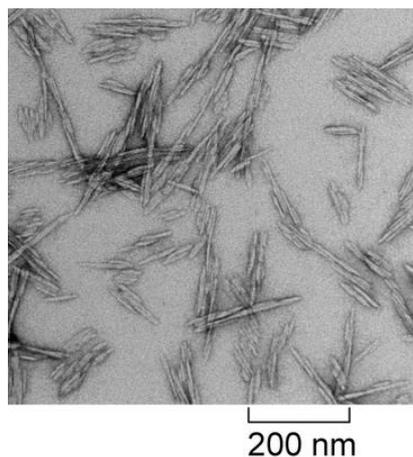
**Tableau 2:** Dimensions des NCC de sources diverses

	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Technique	Auteur
Coton	100-200	5-10	MET	Araki <i>et al.</i> <sup>43</sup>
	70-170	7	MET	Dong <i>et al.</i> <sup>37</sup>
	200-300	8	MET	Heux <i>et al.</i> <sup>44</sup>
	255	15	DLS	De Souza Lima <i>et al.</i> <sup>45</sup>
	150-210	5-11	AFM	Miller <i>et al.</i> <sup>46</sup>
	150	27	MET	Elazzouzi <i>et al.</i> <sup>38</sup>
	138	13	AFM	Rusli <i>et al.</i> <sup>47</sup>
	200-400	<10	MET-AFM	Hsieh <sup>48</sup>
Linters de Coton	100-200	10-20	MET	Roohani <i>et al.</i> <sup>49</sup>
Bois	140-150	4-5	AFM	Beck <i>et al.</i> <sup>35</sup>
Tunicier	1160	16	DLS	De Souza Lima <i>et al.</i> <sup>50</sup>
	1000-3000	15-30	MET	Kimura <i>et al.</i> <sup>51</sup>
	1073	28	MET	Elazzouzi <i>et al.</i> <sup>38</sup>
Bactéries	100-1000	10-50	MET	Araki <i>et al.</i> <sup>52</sup>
<i>Valonia</i>	>1000	10-20	MET	Revol <i>et al.</i> <sup>53</sup>

Les valeurs du *Tableau 2* montrent que les dimensions des NCC sont très inégales en fonction de la source. On peut alors en déduire que le rapport d'aspect des NCC qui est le rapport de la longueur sur la section est alors très différent et peut avoir des valeurs variant entre 10 et 100. En fonction des propriétés envisagées, il est alors possible de choisir la source de cellulose et les conditions d'hydrolyse pour produire des NCC au rapport d'aspect qui convient le mieux.

On peut noter que dans certains cas les cristallites élémentaires ne sont pas isolés pour les différentes conditions expérimentales d'hydrolyse. Les NCC pourraient être constitués de 2 à 3 cristallites élémentaires associées latéralement, comme dans le cas des NCC issus de coton ou de bambou <sup>38</sup>.

Dans ce travail une seule source de cellulose a été utilisée, les linters de coton. Dans la littérature, des mesures de diffraction des rayons X montrent que la section des cristallites est d'environ 6 nm X 20nm<sup>38</sup>. Par MET, les NCC apparaissent formés d'un ou plusieurs cristallites élémentaires accolés latéralement (*Figure 8*). Ces cristallites ne sont séparées ni au cours de l'hydrolyse ni après un traitement aux ultrasons.



**Figure 8** : NCC chargés de coton déposés sur un film de carbone observés par MET après coloration négative.

## **II Processus d'agréations**

### **II.1 Auto-organisation des NCC dans un milieu salin**

Les NCC présentant des charges de surface sont sensibles à la présence de force ionique dans le milieu. Ces charges induisent une répulsion qui résulte en forces électrostatiques qui s'exercent entre les surfaces des NCC. Le potentiel d'interaction entre deux colloïdes, tenant compte des interactions de van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques a été décrit par Derjaguin et Landau puis par Verwey et Overbeek, dans le cadre du modèle DLVO. La double couche électrique, formée par les groupements sulfates à la surface des NCC, limite les

interactions entre les nano-objets. L'addition d'électrolytes diminue l'épaisseur de la double couche électrique par écrantage des interactions électrostatiques, ce qui entraîne une diminution du volume exclu, conduisant à une agrégation des particules <sup>37</sup>.

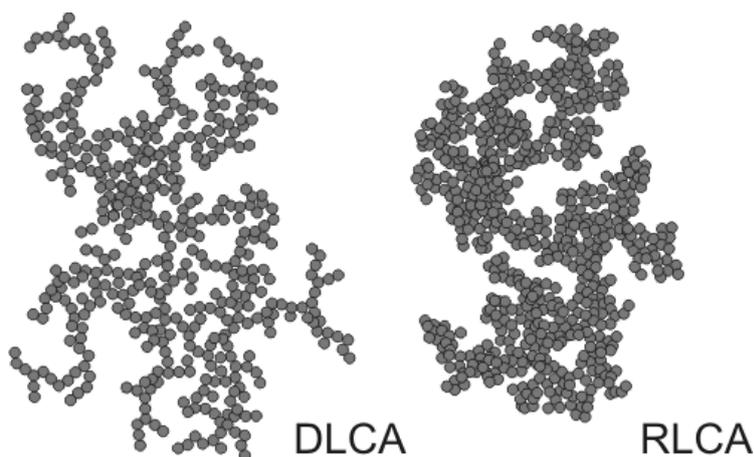
La plupart des études concernent les effets de la force ionique sur les processus aux faibles forces ioniques, généralement entre 0 et 5 mM <sup>52, 54-57</sup>. Certaines études effectuées à des concentrations supérieures ont montré une déstabilisation du système. Cette concentration en électrolytes a été estimée à 10 mM de NaCl par Boluk *et al.* <sup>56</sup> et à 20 mM par Araki *et al.* <sup>58</sup> conduisant à un processus d'agrégation. Cependant aucune étude systématique n'a été réalisée.

## II.2 Processus d'agrégations auto-similaires

De nombreux travaux ont porté sur les processus d'agrégation de particules colloïdales en général. Lorsqu'ils ne mènent pas à des processus de floculation induisant une précipitation, ils peuvent être décrits par un processus d'agrégation auto-similaire. Les études existantes concernent très largement des particules sphériques. Souvent, un modèle de type cluster-cluster permet de décrire les mécanismes de croissance des agrégats. Deux types de croissance d'agrégation peuvent être rencontrés (*Figure 9*): le processus d'agrégation dominé par la diffusion (DLCA : Diffusion-Limited Clusters Aggregation) et le processus de croissance dominé par la réaction (RLCA : Reaction-Limited Clusters Aggregation). Selon ces modèles, les mécanismes de diffusion et l'hydrodynamique sont en compétition et le phénomène dominant impose le processus d'agrégation <sup>59</sup>.

- DLCA : le mécanisme de diffusion domine. Dans ce cas, on suppose que la probabilité de collage entre les particules est élevée et que la cinétique est limitée par le temps de diffusion. Ainsi, dès qu'une particule est en contact avec une particule ou un amas de particules, elle se colle. Généralement la croissance des agrégats selon un mécanisme DLCA est caractérisée par une dimension fractale plutôt faible de l'ordre de 1,7 - 1,8.

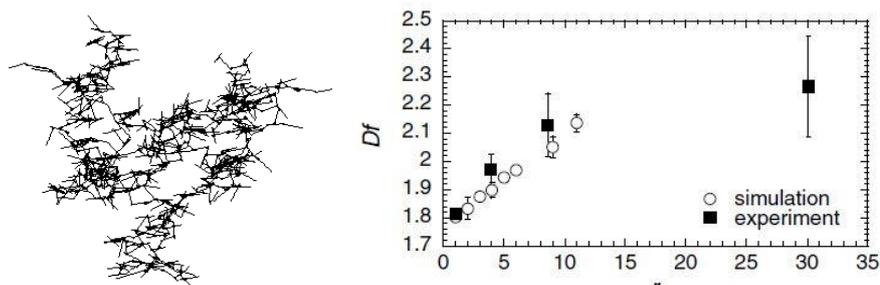
- RLCA : la diffusion ne domine plus, c'est le temps de "réaction" ou de collage de deux particules qui est limitant dans le processus d'agrégation. La probabilité de collage des particules est alors plus faible à cause d'une barrière de potentiel, conduisant à la formation d'agrégats plus denses. Les dimensions fractales  $D_f$  sont alors plus élevées et de l'ordre de 2,1.



**Figure 9 :** Représentation schématique des processus DLCA et RLCA

*Structure fractale de bâtonnets colloïdaux*

Quelques travaux se sont portés sur la connaissance de l'agrégation de particules en bâtonnets <sup>60, 61</sup>. Mohraz *et al.* ont suivi l'impact du rapport d'aspect de la particule sur Df. Partant d'un rapport d'aspect proche de 1 (sphères), ils observent un Df proche de 1,8, ce qui correspond au processus DLCA. Avec le même monomère mais pour un rapport d'aspect de 10, le Df obtenu est proche de 2,1, ce qui correspond cette fois ci au processus RLCA et pour un rapport d'aspect de 30, le Df atteint 2,3. Ils en concluent que le rapport d'aspect est un paramètre primordial qui élimine la distinction structurale entre ces deux processus d'agrégation. Ils confortent ces résultats en montrant qu'ils coïncident numériquement et expérimentalement (*Figure 10*).



**Figure 10 :** Représentation de la simulation de Monte Carlo pour des particules assimilables à des bâtonnets ( $Df=2,1$  et  $r=11$ ) à gauche et comparaison de la dimension fractale mesurée par rapport aux facteurs de forme de particules pour des expériences et des simulations à droite Mohraz *et al.* 2004 <sup>60</sup>

### III Physico-chimie des interfaces et les émulsions

Une émulsion est généralement décrite comme étant un mélange métastable de deux liquides non miscibles entre eux. Elles sont macroscopiquement homogènes mais microscopiquement hétérogènes. Une émulsion est constituée d'une phase dispersée et d'une phase continue. La phase dispersée est contenue dans la phase continue sous la forme de gouttes sphériques. La dimension de ces gouttes varie de 0,1 à quelques centaines de micromètre. On peut retrouver les émulsions dans d'innombrables domaines d'application car les émulsions peuvent offrir de réels avantages technologiques. On les retrouve dans l'alimentaire (mayonnaise, sauces,...), le bâtiment (peinture, vernis,...), travaux publics (revêtement routiers), génie pétrolier (émulsion d'hydrocarbures,...) ou encore les produits cosmétiques, la pharmacie (lait et crèmes,...).

Dans un premier temps, quelques concepts généraux relatifs à la physicochimie des interfaces adaptée aux particules sont rappelés. Les interactions spécifiques entre particules solides adsorbées sont également développées. Par la suite, il sera évoqué quelques informations dans le domaine des émulsions stabilisées par des particules colloïdales et plus particulièrement les particules biosourcées, et enfin, quelques généralités sur les HIPEs.

#### III.1 Historique des émulsions de Pickering

Les émulsions sont généralement stabilisées par des molécules amphiphiles. Un cas particulier de stabilisation est lorsque ces émulsions sont stabilisées par des particules solides colloïdales. Ces émulsions sont appelées émulsions de Pickering d'après les travaux de S.U. Pickering dont l'article <sup>62</sup> a été considéré comme le premier rapport à propos des émulsions huile/eau stabilisées par des particules solides.

En réalité, Ramsden <sup>63</sup> a signalé quatre ans auparavant, l'adsorption des particules solides à l'interface air/eau, la formation de mousse à partir de particules et le recouvrement des particules solides adsorbés en tant que couche rigide à la surface du liquide. Les particules organiques citées par Ramsden : «proteid», pourraient être par exemple de l'albumine. Mais ces particules ne sont pas réellement solides. Elles pourraient être plus considérées comme des «particules molles». Ramsden a affirmé qu'une telle adsorption peut également avoir lieu à l'interface huile-eau, mais il n'a pas donné de preuves expérimentales pour soutenir cette idée.

L'article de Pickering <sup>62</sup> a décrit la formation d'émulsions stable avec de l'huile de paraffine et stabilisées par des particules solides adsorbées à la surface des gouttelettes d'huile, et il décrit les caractéristiques les plus importantes d'émulsions huile/eau stabilisées par des

particules solides. Il a montré l'amélioration de la stabilité de ces émulsions par rapport à des émulsions à base de tensioactifs et la possibilité de stabiliser l'émulsion avec différentes sortes de particules solides.

### **III.2 Physico-chimie des Interfaces**

Une émulsion est constituée par une très grande quantité d'interfaces thermodynamiquement instables. Une augmentation de l'énergie libre totale du système apparaît lors d'une augmentation de la quantité d'interface entre la phase continue et la phase dispersée. Les propriétés physiques et l'évolution cinétique des émulsions sont dépendantes des propriétés de l'interface.

#### **III.2.1 Adsorption des particules solides**

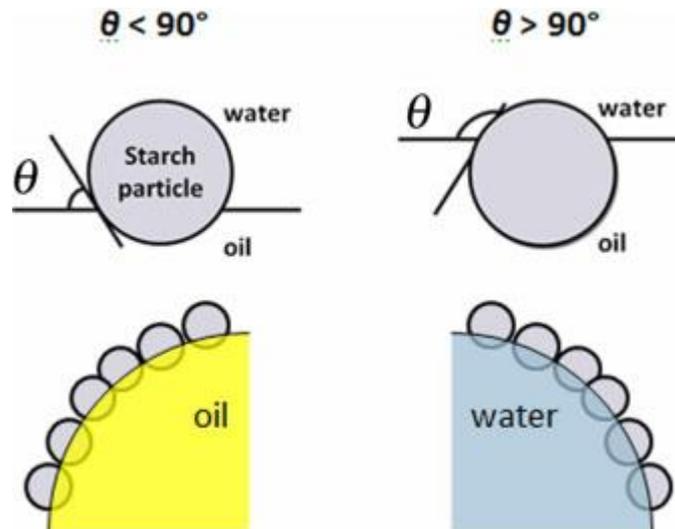
La loi empirique de Bancroft qui peut être énoncée de la façon suivante : « la phase continue est celle qui solubilise préférentiellement le tensioactif » permet de prévoir la nature de l'émulsion (huile dans l'eau ou eau dans l'huile) en fonction de la balance hydrophile-lipophile (HLB) de la molécule utilisée.

Les particules solides, suivent globalement la règle de Bancroft. Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, Finkle *et al.*<sup>64</sup> furent les premiers en 1923, à essayer d'établir une relation entre la nature des particules colloïdales et le type d'émulsion obtenu préférentiellement. Ils ont conclu que dans une émulsion de Pickering, la phase qui mouille préférentiellement les particules solides sera la phase continue.

Le mécanisme d'adsorption est très différent des tensioactifs. La surface des particules solides mouille partiellement les deux phases, ce qui est à l'origine de l'ancrage fort des particules solides à l'interface.

#### **III.2.2 Angle de contact**

L'adsorption de particules sphériques est caractérisée par l'angle de contact  $\theta$  entre la phase aqueuse, la phase huile et la particule solide (*Figure 11*). Dans le cas où les forces de gravité sont négligeables devant les forces capillaires, l'angle de contact détermine le positionnement de la particule sur l'interface.



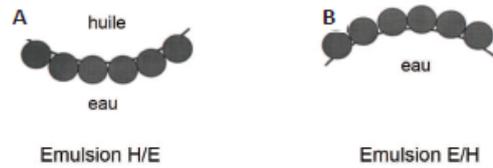
**Figure 11 :** Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact  $\theta$  inférieur à  $90^\circ$  (à gauche) et supérieur à  $90^\circ$  (à droite) <sup>65</sup>

Pour des particules hydrophiles, l'angle de contact  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ . La particule sera majoritairement mouillée par la phase aqueuse et stabilise des émulsions directes (Huile/Eau) (Démonstré par Schulman et Leja <sup>66-70</sup>). En revanche, pour des particules hydrophobes,  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$  et la majeure partie de la particule sera au contact de la phase huileuse. L'émulsion obtenue sera inverse (Eau/Huile) (Figure 12). Une stabilité optimale des émulsions de Pickering est assurée lorsque l'angle de contact est proche de  $90^\circ$ . Pour des particules d'hydrophobicité « intermédiaire », les deux types d'émulsions sont stables, à des proportions en eau et huile différentes. Il est donc possible de stabiliser avec un même type de particules à la fois des émulsions directes et des émulsions inverses.

La mesure expérimentale de l'angle de contact est de façon générale problématique en raison de la petite taille des particules. Les méthodes fondées sur des observations directes des angles de contacts à l'interface entre deux milieux fluides sont limitées à des particules dont la taille est suffisamment grande afin de résoudre correctement le positionnement de la ligne de contact.

La détermination de l'angle de contact est aussi possible à partir de relation force-distance mesurée par la microscopie à force atomique (AFM) mais son applicabilité est limitée par la taille de la particule accrochée à l'extrémité de la pointe <sup>71, 72</sup>.

L'inversion de phase peut être déclenchée par des modifications du comportement de mouillabilité <sup>66-69</sup>, et le milieu dans lequel les particules solides ont été initialement dispersées. Il existe une forte hystérésis dans les phénomènes d'inversion de phase qui ne peuvent pas se produire avec des émulsions à base de tensioactifs.

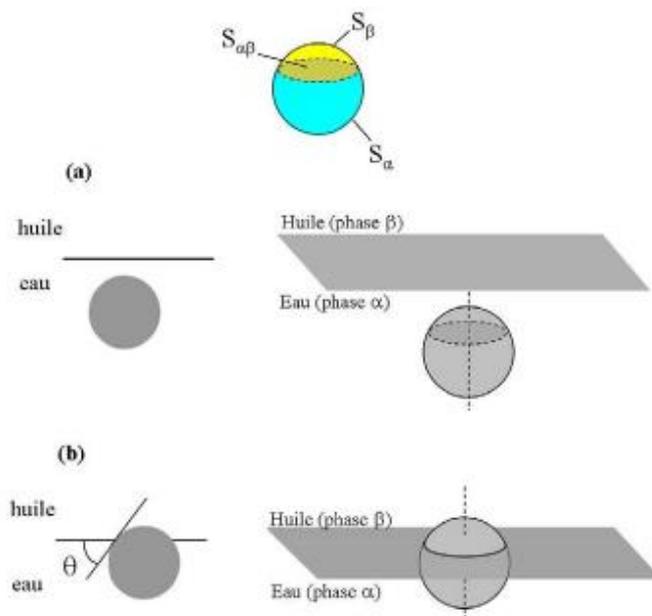


**Figure 12** : Courbure spontanée d'une interface recouverte de particules sphériques en fonction de leur angle de contact  $\theta$  : inférieur (A) ou supérieur à  $90^\circ$  (B)

### III.2.3 L'énergie d'ancrage

Les particules colloïdales sont souvent irréversiblement adsorbées à l'interface eau/huile. Il est intéressant de pouvoir remonter à l'énergie d'ancrage pour des particules sphériques pour comprendre pourquoi il y a cette irréversibilité. La méthode de calcul est la suivante :

On considère une particule (p) de rayon  $a$ , préalablement dispersée dans une phase liquide ( $\alpha$ ), puis adsorbée à l'interface  $\alpha\beta$  entre les liquides ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ). Les interfaces  $p\alpha$ ,  $p\beta$ , et  $\alpha\beta$  sont caractérisées par les tensions interfaciales  $\gamma_{p\alpha}$ ,  $\gamma_{p\beta}$  et  $\gamma_{\alpha\beta}$ , respectivement. On admet que les forces de gravité sont négligeables. L'adsorption de la particule (p) se traduit par la réduction de la surface de contact  $p\alpha$ , au profit de la surface  $p\beta$ . De plus, la présence de la particule sur l'interface provoque la réduction du contact  $\alpha\beta$  (fonction de l'angle de contact  $\theta$ ) sur l'interface plane qui sépare les deux liquides (Figure 13).



**Figure 13** : (a) : particule dispersée dans la phase  $\alpha$  (b) : particule adsorbée à l'interface  $\alpha\beta$ . On notera  $S_\alpha$  et  $S_\beta$  les surfaces immergées dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans la situation (b).  $S_{\alpha\beta}$  est la surface de contact entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui est occupée par les particules après adsorption.

Lorsque la particule est dispersée dans la phase  $\alpha$  (situation (a)), l'énergie totale s'écrit :

$$E_a = \gamma_{\alpha\beta}S + \gamma_{p\alpha}(S_\alpha + S_\beta) \quad \text{équation 1}$$

Où  $S$  est l'aire totale de l'interface  $\alpha\beta$  lorsque aucune particule n'est adsorbée.

Lorsque la particule est adsorbée (situation (b)), l'énergie totale du système devient :

$$E_b = \gamma_{\alpha\beta}(S - S_{\alpha\beta}) + \gamma_{p\alpha}S_\alpha + \gamma_{p\beta}S_\beta \quad \text{équation 2}$$

La variation  $\Delta E$  (passage de (b) à (a)), dite énergie d'ancrage, est donnée par :

$$\Delta E = E_a - E_b = \gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - (\gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha}) S_\beta \quad \text{équation 3}$$

L'équation d'Young traduit l'équilibre des forces s'exerçant au niveau de la ligne de contact particule-interface, soit :

$$\gamma_{\alpha\beta}\cos\theta = \gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha} \quad \text{équation 4}$$

En combinant (équation 3 et 4), on obtient :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta}S_\beta \cos\theta \quad \text{équation 5}$$

Compte tenu de la géométrie sphérique de la particule, on peut écrire :

$$S_{\alpha\beta} = \pi(a \sin \theta)^2 \text{ et } S_\beta = 2\pi a^2 (1 - \cos\theta) \quad \text{équation 6}$$

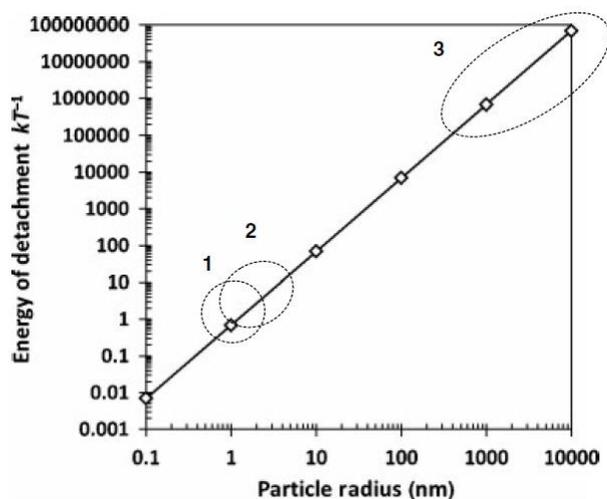
D'où en substituant dans l'équation (Eq.1.3) :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta}\pi a^2 (1 - \cos\theta)^2 \quad \text{équation 7}$$

De façon symétrique, l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface vers la phase  $\beta$  est donnée par :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta}\pi a^2 (1 + \cos\theta)^2 \quad \text{équation 8}$$

On remarque que cette énergie est toujours positive et varie comme le carré du rayon de la particule.



**Figure 14 :** Evolution de l'énergie nécessaire pour désorber une particule sphérique adsorbée à une interface plane eau/huile (angle de contact 35°, tension interfaciale de 27 mN). Pour comparaison, la taille relative des autres agents de stabilisation de gouttelettes sont indiquées par des cercles en pointillés telles que : 1 => molécules tensioactives (~ 1 nm); 2=> molécules de protéines (~1-5 nm); 3. Grain d'amidon (500 nm à 30 μm ou plus)<sup>73</sup>

La Figure 14 représente l'évolution de l'énergie  $\Delta E$  nécessaire pour désorber une particule de l'interface. La zone 3 montre l'énergie nécessaire pour désorber des particules sphériques de plus de 0,5 μm de rayon de l'interface. Dans ce cas, l'adsorption des particules est quasi irréversible. Ceci constitue une différence majeure avec les molécules de tensioactif (zone 1) et protéines globulaires (zone 2), qui s'adsorbent ou se désorbent réversiblement en continu.

Les grandes particules ayant une plus grande surface de contact avec l'huile et l'eau, ont alors une énergie d'adsorption plus grande. On peut signaler que, l'énergie libre d'adsorption est toujours beaucoup plus importante que l'énergie thermique, même lorsque les particules solides sont très petites. Même une particule avec un diamètre de 1 nm seulement, qui correspond à la limite inférieure de la taille des nanoparticules (il s'agit d'une taille moléculaire typique) donne une énergie libre d'adsorption bien plus importante par rapport à l'énergie thermique.

Cette différence est à l'origine des propriétés originales des émulsions de Pickering.

### III.3 Mécanisme de déstabilisation des émulsions

La majorité des émulsions sont stabilisées par des tensio-actifs ayant une affinité pour les deux phases non miscibles. Les tensioactifs sont continuellement adsorbés et désorbés de l'interface. Il se produit alors une compétition entre l'adsorption et la coalescence. Au cours des dernières années, les particules solides ont été utilisées pour remplacer des molécules tensioactives. Ces types d'émulsions ont été d'un intérêt croissant, notamment pour leur grande stabilité et aussi du fait que peu de particules sont nécessaires pour les stabiliser <sup>74</sup>. Les

particules étant adsorbées de façon irréversible, la coalescence est alors stoppée par gêne stérique, ce qui constitue le mécanisme majeur responsable de la stabilité des gouttes.

Ces émulsions présentent donc des spécificités, elles peuvent être déstabilisées de façon réversible ou irréversible. Parmi les différents mécanismes, certains applicables à toutes sortes d'émulsion doivent, dans le cas de l'émulsion de Pickering, être modulés, car ils n'engendrent pas une déstructuration de l'émulsion.

### III.3.1 La coalescence

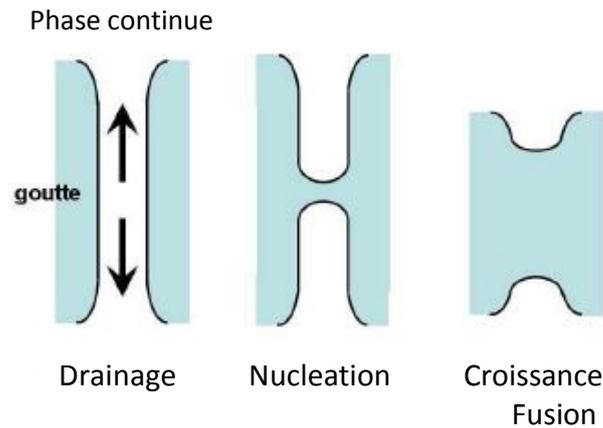
La coalescence est un mécanisme par lequel deux substances identiques, mais dispersées, ont tendance à se réunir de façon irréversible. La destruction des émulsions et en particulier les émulsions de Pickering, est due à un phénomène de coalescence. Le principal phénomène qui entre en jeu est que le matériau optimise sa surface sous l'action de la tension superficielle, de manière à atteindre un minimum d'énergie. La coalescence se produit généralement dans des fluides mais peut également unir des particules solides. Elle implique donc la rupture du film séparant ces deux gouttes.

La destruction des films liquides peut être décomposée en trois étapes (*Figure 15*) :

- Lorsque deux gouttes sont proches l'une de l'autre, les deux interfaces se mettent en contact et forment un film par drainage du liquide séparant les deux phases et les deux interfaces s'aplatissent localement;

- Un canal/un trou de taille relativement importante se forme spontanément entre les gouttes. Le contenu des gouttes est alors en communication;

- Le diamètre du trou s'agrandit jusqu'à fusion complète entre les deux gouttes. Il y a alors la formation d'une seule goutte de volume plus grand que les gouttes de départ.



**Figure 15 :** Etapes du processus de coalescence

Si le film est instable, en raison d'une quantité très faible de tensio-actif, le temps de vie du film est alors gouverné par la vitesse de drainage. La coalescence est un phénomène activé thermiquement. Si le canal atteint une taille critique  $r$ , il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes. Explication du modèle :

$E(r)$  est l'énergie pour atteindre un trou de taille  $r$ . Un maximum d'énergie apparaît à une taille critique  $r^*$ .  $E(r^*)=Ea$  qui est l'énergie d'activation de nucléation du trou entre les gouttes.  $Ea$  dépend des forces de surface ainsi que des propriétés thermodynamiques des interfaces (tension interfaciale statique et dynamique, propriétés rhéologiques des interfaces, courbure spontanée).

### III.3.2 Le crémage

Dans le cas d'une émulsion pour laquelle la phase dispersée est moins dense que la phase continue, cette différence de densité provoque la migration des gouttes d'huile formées vers le haut provoquant une concentration des gouttes souvent suivie par une destabilisation de l'émulsion par coalescence. La vitesse de migration peut-être diminuée en réduisant la taille des gouttes, en diminuant la différence de densité entre les deux phases ou en augmentant la viscosité de la phase continue. Dans le cas des émulsions de Pickering cependant, la gêne stérique liée à la présence de particules en surface limite considérablement la coalescence. Il est alors possible d'observer un crémage de la phase dispersée sans changer la quantité d'interface entre les deux phases. Si on agite le système, cela permet généralement de redisperser les gouttes.

### III.3.3 La floculation

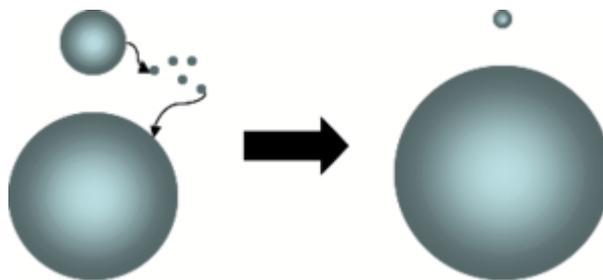
La floculation est le processus physico-chimique au cours duquel, des matières en suspension dans un liquide, s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, généralement très poreuses, nommées floccs. Les floccs sédimentent généralement beaucoup plus rapidement que les particules primaires dont ils sont formés. La floculation peut avoir lieu naturellement ou peut être accélérée par l'ajout d'un flocculant. Dans le cas de particules chargées dans un milieu polaire tel que l'eau, les paires d'ions se dissocient et les contre-ions forment avec les surfaces chargées une double couche électrique. Dans le cas des émulsions de Pickering, cette notion de floculation sera liée à l'attraction relative des particules stabilisées en surface.

### III.3.4 Le mûrissement d'Ostwald

Il existe toujours une solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase continue. A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. Il y a alors transfert de matière depuis les petites gouttes vers les plus grosses via la phase continue ce qui provoque l'augmentation de la taille des gouttes (voir la Figure 16). Le murissement est effectif jusqu'à ce que la population de petites gouttes disparaisse complètement. Le mûrissement d'Ostwald est une conséquence de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  existant entre deux milieux non miscibles. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte de rayon R, appelée pression de Laplace  $P_l$ , est donnée par

$$P_l = \frac{2\gamma_{int}}{R} \quad \text{équation 9}$$

La pression étant supérieure dans les gouttes de faible rayon, la matière va donc naturellement diffuser des plus petites gouttes vers les des gouttes avec un plus fort diamètre. Le transfert de matière entre les gouttes de la phase dispersée s'effectue à travers la phase continue.



**Figure 16** : Schéma de principe du murissement d'Ostwald

Mais, le processus à tendance à s'auto-ralentir généralement. En pratique, le mûrissement d'Ostwald devient très lent dès que le diamètre moyen des gouttes dépasse 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Lors de ce processus, la distribution granulométrique de taille des gouttes est étroite <sup>75</sup>.

Le mûrissement d'Ostwald est un mécanisme de destruction des émulsions très peu fréquent dans les émulsions de Pickering pour deux raisons essentielles :

- L'adsorption des particules est irréversible. Au cours du mûrissement, la densité surfacique des particules augmente au niveau des plus petites gouttes jusqu'à un point où la rigidité interfaciale bloque le phénomène <sup>76</sup>.

- La majorité des émulsions stabilisées par des particules colloïdales ont des diamètres moyens initiaux très largement supérieurs au micromètre.

### **III.4 Mécanisme de formation des émulsions de Pickering**

Lors de la formation d'une émulsion, des gouttes de petite taille sont formées. Dans les émulsions stabilisées par des tensioactifs, leur très large excès en solution conduit à des gouttes de petites tailles qui coalescent progressivement. Dans le cas d'émulsions de Pickering, un processus spécifique intervient, le phénomène de « **coalescence limitée** ». Décrit pour la première fois par Wiley <sup>77</sup> en 1954 (voir schéma en *Figure 17*), il a été plus précisément étudié par V. Schmitt et ses collaborateurs <sup>76, 78-81</sup>. Ce qui explique que les émulsions de Pickering soient plus résistantes que les émulsions classiques, vient du fait que la couche de particules colloïdales est ancrée par adsorption irréversible à la surface des gouttes telle une barrière. La stabilité des émulsions est acquise lorsque le taux de couverture défini comme le pourcentage de surface occupée par les particules adsorbées atteint la valeur minimum de recouvrement nécessaire à la stabilité des gouttes. La coalescence des gouttes peut se produire, tant que la couverture reste inférieure à cette valeur. Lorsque la couverture est suffisante, la coalescence peut devenir extrêmement lente voire arrêtée. Certaines émulsions ont ainsi un temps de vie de plusieurs années.

Dans le cas d'une faible quantité de particules solides, lorsque l'agitation mécanique est terminée, la quantité d'interface huile/eau est alors plus importante que la surface susceptible d'être couverte par les particules colloïdales. Il existe donc des surfaces de gouttes qui ne sont pas recouvertes par des particules colloïdales. Les gouttes vont alors pouvoir coalescer pour diminuer la quantité de surface disponible et alors former des gouttes avec un diamètre plus important <sup>81</sup>.

Ainsi la vitesse de coalescence dépend de la taille et du taux de couverture des gouttes <sup>82</sup>. Une fois formées, les gouttes avec un diamètre important seront mieux protégées de la coalescence que la population avec un diamètre moyen. En effet, elles proviennent de la fusion d'un nombre plus important de gouttes et ont de ce fait engendré à leur surface une quantité plus élevée de particules solides. Ainsi, on peut s'attendre à ce que les gouttes de grande taille croissent à des vitesses plus faibles que les autres.

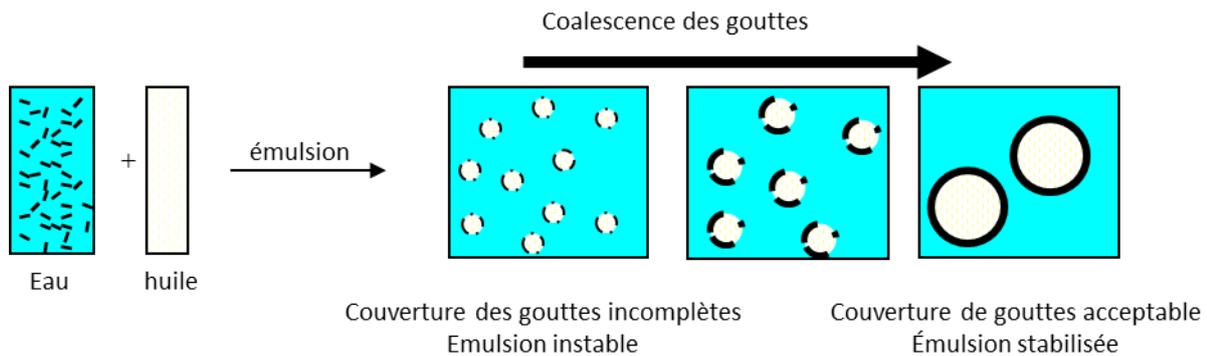


Figure 17 : Schéma du principe de la coalescence limitée

L'une des particularités de ce phénomène est qu'il engendre des distributions de taille très étroites. Dans un système où les gouttes sont en forte concentration, les gouttes voisines sont en contact permanent. Les grosses gouttes ont une aire de contact plus importante avec les gouttes voisines. Ce qui provoque une croissance plus rapide.

Arditty *et al.* <sup>76</sup> ont travaillé sur le phénomène de coalescence limitée pour l'élaboration d'une grande variété de matériaux, de nature très variée et des distributions de diamètres de gouttes modulés.

### III.5 Exemples d'émulsions de Pickering

#### III.5.1 Différents types de particules

Une interface huile/eau peut être stabilisée par diverses espèces. Ces dernières années une augmentation de l'utilisation des particules pour stabiliser des émulsions est apparue dans la littérature. Le *Tableau 3* rapporte une liste non exhaustive de particules pouvant stabiliser l'interface eau/huile:

**Tableau 3:** Différents type de particules pouvant stabilisées une interface huile/eau

Particules pouvant stabilisées une émulsion de Pickering	(article) Auteur
Carbonate de calcium	Levine <sup>83</sup>
Sulfate de baryum	Levine <sup>83</sup>
Montmorillonite	Levine, Abend <sup>83</sup>
Laponite	Ashby <sup>84</sup>
Le noir de carbone	Gelot <sup>85</sup>
Latex	Binks - Gautier <sup>66 86</sup>
Des particules magnétiques	Melle - Qiao <sup>87 88</sup>
Les nanotubes de carbone	Wang <sup>89</sup>
Des micelles de copolymères séquencés	Laredj <sup>90</sup>
Des particules catanioniques	Schelero <sup>91</sup>
Spores	Binks <sup>92</sup>
Bactéries	Dorobantu - Wongkongkatep <sup>93 94</sup>
Les particules poly thermosensible (N-isopropylacrylamide )	Tsuji <sup>95</sup>
Particules sensibles au pH	Fujii - Gautier <sup>96 86</sup>
Protéines	Fujii - van Rijn <sup>97 98</sup>
Dioxyde de titane	Stiller <sup>99</sup>
Cristaux de matière grasse	Lucassen – Rousseau <sup>100 101</sup>
Amidon	Rayner <sup>73</sup>
Nanocristaux de Cellulose	Kalashnikova <sup>1-3</sup>
Chitine	Tzoumaki - Perrin et al. <sup>102, 103</sup>
Particules revêtues d'hydroxyapatite	Fujii <sup>104</sup>
Particules alimentaire	<sup>105</sup> Dickinson <sup>105</sup>
La mosaïque du niébé CPMV	Russell <sup>106</sup>

### III.5.2 Modifications de la surface des particules

Il est possible de modifier la surface des particules solides, pour les rendre plus hydrophobes par exemple, afin de satisfaire les conditions de mouillabilité partielle par l'eau et l'huile <sup>107</sup>. Il existe plusieurs stratégies pour le faire comme le greffage chimique ou l'adsorption de molécules organiques de différents types.

Une fois que les conditions sont appropriées, l'adsorption de molécules sur la surface permet de la transformer en une surface hydrophile ou hydrophobe. Cela permet ainsi une bonne mouillabilité des particules à l'interface <sup>108, 109</sup>.

Le greffage chimique est préféré à l'adsorption du fait que les greffons de nature organique sont fixés à la surface de la particule par l'intermédiaire de liaisons chimiques et que les molécules adsorbées sur la surface des particules peuvent en fonction de certaines conditions être désorbées (dilution, l'addition d'huile, changement de pH ou la force ionique....). Le problème pour le greffage chimique est la technique de greffage elle-même. Il est souvent réalisé avec des poudres sèches ou avec des particules en suspension dans un solvant organique

sec, car la plupart des réactions chimiques ne sont pas compatibles avec un milieu aqueux. De plus l'élimination des réactifs résiduels et non greffés est en générale assez laborieuse.

Ce qui donne la nature plus hydrophobe ou hydrophile aux particules utilisées est donc bien la nature chimique des molécules adsorbées. Ces molécules sont souvent des tensioactifs. On en trouve avec des liaisons électrostatiques de natures différentes comme des cationiques <sup>110</sup> qui s'accrochent sur des particules avec des charges négatives et des anioniques <sup>111</sup> qui s'accrochent sur des particules avec des charges positives. Mais il est important de souligner qu'avec ce genre d'accroche, il est possible qu'il reste des tensioactifs dans la phase aqueuse et que l'émulsion puisse être au final stabilisée comme une émulsion avec des tensioactifs. Le caractère avantageux d'élaborer des émulsions sans tensioactif est alors perdu. On peut noter que, les phospholipides (lécithines) ne sont pas solubles dans l'eau et dans la plupart des huiles, mais s'adsorbent facilement à l'interface huile/eau <sup>109</sup>.

Au lieu d'intégrer des tensio-actifs à la surface des particules solides, on peut également utiliser des chaînes de polymères organiques <sup>112</sup> ou encore l'adsorption d'ions multivalents comme des cations trivalent lanthane sur de la silice <sup>113</sup>.

La silice, fréquemment rencontrées dans la littérature, a sa surface, facilement rendue hydrophobe par greffage d'organosilanes. Les particules de silice sont des nanoparticules primaires (diam  $\sim$  10-20 nm)<sup>114</sup>. Il est important de rappeler que des particules de silice nues sont généralement incapables de stabiliser des émulsions de Pickering à base d'huiles classiques car la silice est très hydrophile et donc totalement mouillée par l'eau. Cependant, des émulsions de Pickering stabilisées par de la silice nue pourraient être préparées avec des «huiles polaires» <sup>115</sup> qui sont des liquides organiques portant des fonctions chimiques polaires, mais avec une solubilité limitée dans l'eau. Pour exemple, l'émulsification a été réussie avec de la silice nue avec des huiles polaires ayant une tension interfaciale huile/eau inférieure à 15 mN.m<sup>-1</sup>. Elles sont donc systématiquement modifiées en surface pour obtenir des propriétés amphiphiles.

### III.5.3 Emulsions stabilisées par des particules solides biodégradables

Les efforts de recherche ces dernières années sont axés sur le développement de matériaux respectueux de l'environnement et de procédés verts, de matériaux renouvelables ayant une faible empreinte carbone <sup>94</sup>. Les émulsions de Pickering avec des particules solides biodégradables sont donc attrayantes.

La cellulose est l'un des biopolymères les plus répandus et est un bon candidat pour sa durabilité, la biodégradabilité et la non-toxicité, qui permet une potentielle large gamme d'applications. Les NCC ont l'avantage de stabiliser efficacement les interfaces huile-eau et d'être respectueux de l'environnement.

Il a été démontré que d'autres particules d'origine biologique telles que des spores, des bactéries <sup>92</sup>, le virus de la mosaïque du niébé CPMV <sup>106</sup>, sont aptes à stabiliser des émulsions. Certaines de ces particules comme le CPMV peuvent s'auto assembler aux interfaces pour constituer des couches d'une grande rigidité.

Depuis quelques années, les travaux sur des émulsions de Pickering à base de matériaux biodégradables ont connu une forte expansion. Les travaux décrits dans cette partie ici constituent une liste non exhaustive de tout ce que l'on peut trouver aujourd'hui. Il a été choisi de parler des particules biodégradables modifiées ou non.

Sur l'ensemble des résultats que l'on peut trouver dans la littérature, celui que l'on retrouve le plus souvent est que plus la concentration est importante et plus le diamètre des gouttes est petit <sup>65</sup>, et plus il y a la formation d'un réseau <sup>103</sup>. Ce résultat a été trouvé pour des particules modifiées ou non. Un autre effet, est que la stabilité est accrue également avec une augmentation de la concentration.

Peu de sources de particules non modifiées ont été traitées par les auteurs. Outre la cellulose qui sera mieux détaillée par la suite, on peut citer les grains d'amidon <sup>116</sup> ou bien les nanocristaux de chitine <sup>102, 117</sup>.

Pour les grains d'amidon, la concentration utilisée est très importante par rapport aux autres émulsions de Pickering. On trouve des concentrations allant de 30 à 450 g/L et les diamètres de goutte allant de 50 à 850  $\mu\text{m}$ . Les diamètres des gouttes sont donc également très importants diminuant la surface interfaciale. Mais toutes les sources d'amidon ne permettent pas de stabiliser les émulsions. C'est l'amidon de riz qui a donné les meilleurs résultats.

Pour les nanocristaux de chitine, les concentrations peuvent aller de 0,1 à 1 g/L et les diamètres vont de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . Ce sont des résultats similaires à ceux trouvés avec les NCC de coton.

Pour les émulsions stabilisées par des particules biodégradables modifiées, les travaux sont un peu plus importants. On peut trouver des modifications **chimiques** comme par réaction avec des anhydrides acétiques et phtaliques <sup>118</sup>. On trouve alors **des greffages** qui sont soit d'origine pétrolière ou biosourcés.

Différents greffages de particules ont été montrées, par exemple la chitine avec une protéine modèle laitière : la  $\beta$ -lactoglobuline <sup>103, 119</sup>, la gomme arabique recouvert de  $\beta$ -lactoglobuline <sup>120</sup>, des cellules bactériennes recouvertes de chitosan <sup>94</sup>, l'amidon de quinoa modifié avec l'anhydride octenyl succinique <sup>65</sup> ou des nanocristaux de cellulose de ramie auxquels on a greffé des chaînes de polymère thermo-responsive (du poly(NIPAM)) <sup>121</sup>.

Les caractérisations les plus courantes effectuées sur des émulsions de Pickering sont : la tenue aux différentes températures, la variation de la salinité et du pH. En majorité, l'augmentation de ces paramètres permet une meilleure stabilité des émulsions. Mais il est possible également de réaliser des émulsions qui se stabilisent et se dé-émulsionnent en fonction du pH du milieu et de la température. Le greffage d'un polyélectrolyte comme le (Poly[2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate] sur des NCC permet d'obtenir ce genre d'émulsion<sup>122</sup>.

Pour des particules thermosensibles, l'effet a bien été démontré par des tests où la viscosité des émulsions de Pickering augmente à l'approche de basse température. L'effet de la température peut être compensé dans certains cas par l'ajout de sel, par la réduction des interactions électrostatiques et stériques. Mais il arrive que lors d'un test en température, les modifications de comportement de l'émulsion soient irréversibles.

Certains travaux ont montré qu'il était possible, par modification chimique des particules, de changer le type d'émulsion réalisable. En fonction du volume d'huile ou du pH des systèmes, on forme des émulsions huile dans l'eau ou eau dans l'huile <sup>118</sup>.

Il est noté souvent qu'il est impossible de désorber la particule grâce au greffage avec une quelconque modification de l'environnement (chimique, températures, pH....)

Dans la plupart des cas, lorsque l'on modifie la surface des particules, on améliore alors la stabilité des émulsions dans le temps. Mais il arrive parfois, que la modification améliore les propriétés mécaniques du système ou autre, mais en contrepartie, alors on déstabilise l'émulsion plus rapidement. <sup>120</sup>.

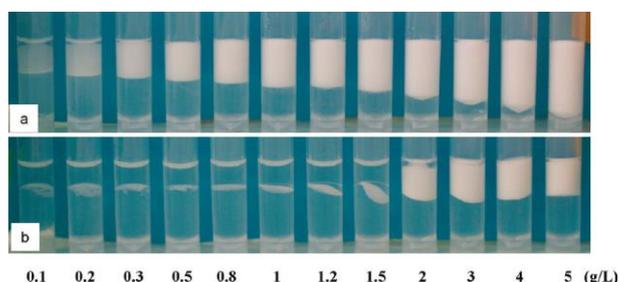
#### III.5.4 Emulsion de Pickering stabilisées par des NCC

Des essais ont été faits à partir de différentes sources de NCC. Les NCC sont dans une grande majorité issue de coton ou du bois. Les études présentées par la suite illustrent quelques travaux réalisés sur les émulsions de Pickering stabilisées par les NCC.

Une des premières études que l'on peut signaler est l'étude d'Ougiya de 1997, sur la cellulose bactérienne. Il remarque qu'il est déjà possible de réaliser des émulsions ultra stables

avec de la cellulose bactérienne neutre<sup>123</sup>. Des travaux similaires ont ensuite été effectués par Oza et al. sur des celluloses microcristallines<sup>124</sup>. Mais étant donné la longueur des MFC au regard des tailles de gouttes, ils produisent des réseaux plutôt que des systèmes d'émulsion contrôlée. D'autres études existent sur la stabilisation d'émulsions eau dans huile, elles font alors appel à du matériau cellulosique modifié hydrophobiquement<sup>125,126</sup>.

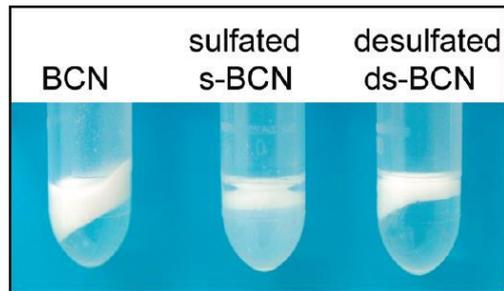
Les travaux effectués par Kalashnikova *et al.* en 2011<sup>1</sup>, ont porté sur la cellulose bactérienne hydrolysée par de l'acide chlorhydrique. Les particules solides résultantes présentent une forme allongée et une faible densité de charge de surface, formant une suspension colloïdale dans l'eau. Ces nanocristaux peuvent stabiliser des interfaces eau/huile et former des gouttes d'émulsion monodisperse d'environ 4 $\mu$ m qui peuvent être stables pendant plusieurs mois tant qu'aucune centrifugation n'est réalisée. Les auteurs ont remarqué qu'au-dessus d'une limite évaluée à 5,2 mg de NCC pour stabiliser 1 ml d'hexadécane, une émulsion pouvait résister à une centrifugation de 4000g (*Figure 18*). Le diamètre des gouttes est gouverné par la coalescence limitée. Les gouttelettes présentent une couverture de surface constante de 60%, ce qui représente pour le système le minimum nécessaire pour stabiliser l'émulsion. Aucune trace de NCC ne fut trouvée dans la phase aqueuse prouvant que l'intégralité des NCC est à l'interface huile/eau jusqu'à une certaine concentration. La grande stabilité des gouttelettes a été attribuée à l'adsorption irréversible des particules associée aux plus hautes concentrations à la formation d'un réseau 3D.



**Figure 18** : Emulsions [Hexadécane/phase aqueuse NCB Huile/eau] stabilisées (a) avant la centrifugation et (b) après centrifugation à 4000 g pour une concentration croissante de NCB dans la phase aqueuse de 0,1 à 5 g/l

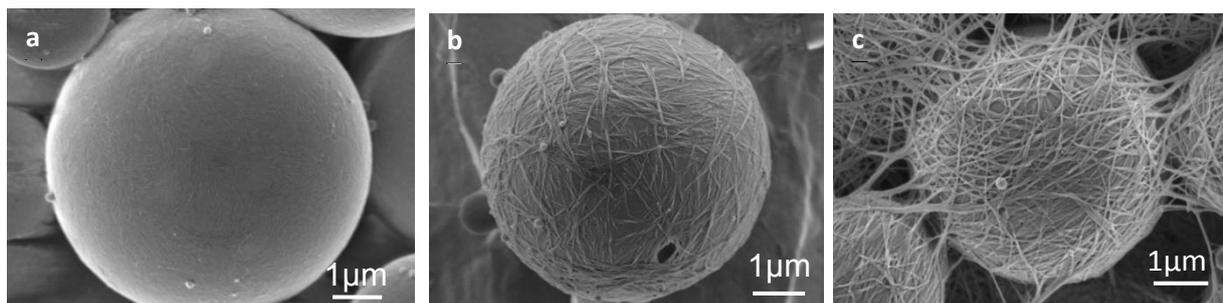
La propriété amphiphile est nécessaire pour stabiliser une émulsion de Pickering. La cellulose non modifiée étant fortement hydrophile, elle ne peut stabiliser que des émulsions huile-dans-eau. Des émulsions eau dans l'huile, ne peuvent être réalisées que s'il y a modification hydrophobe des NCC. Dans une autre étude, deux autres types de nanocristaux issus de la cellulose bactérienne et la cellulose de coton sont comparés. Ils ont été choisis car ils présentent des différences structurales : l'organisation cristalline (allomorphe I $\beta$  pour le coton et I $\alpha$  pour la cellulose bactérienne), la morphologie (en forme d'aiguilles et un aspect en forme de ruban, les

dimensions sont également différentes), la nature des charges présentes et la densité de charge de surface. Les auteurs ont constaté que indépendamment de l'origine des NCC, l'interaction électrostatique joue un rôle majeur dans le contrôle de l'interface grâce à des traitements de post sulfatation ou de désulfatation. Les NCC avec une densité de charge de surface supérieure à  $0,03 \text{ e/nm}^2$  n'étaient pas en mesure de stabiliser efficacement l'interface huile/eau, alors que lorsque l'on diminue la densité de charge de surface cela conduit à des émulsions stables (Figure 19).



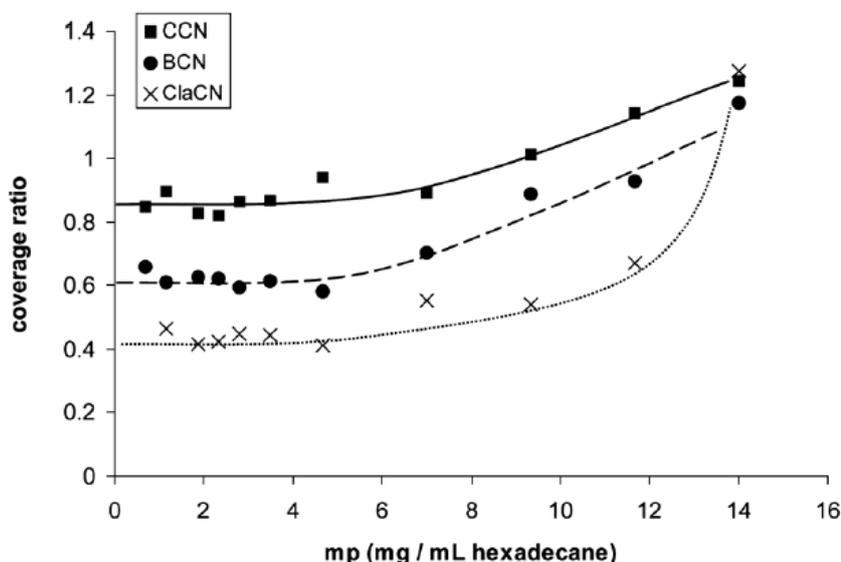
**Figure 19** : Test de stabilité (centrifugation à  $4000 \text{ g} / 10 \text{ min} / 20^\circ \text{ C}$ ) d'une émulsion hexadécane/eau stabilisée par de la NCB native et après deux post-traitements successifs avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (s-NCB) et  $\text{HCl}$  (ds-NCB) <sup>2</sup>.

Ces différentes sources de cellulose peuvent conduire à des émulsions avec un comportement différent. Si le rapport d'aspect est faible, comme pour les NCC de coton, alors l'émulsion sera constituée de gouttes totalement dispersées dans la phase continue. En revanche, si les NCC ont un rapport d'aspect élevé, comme pour les cristaux issus de l'algue *Cladophora* (NCCLa), alors les gouttes d'émulsions seront interconnectées (Figure 20). Ainsi les propriétés macroscopiques peuvent être modulées.



**Figure 20** : Images de microscopie électronique à balayage d'émulsions de styrène polymérisé/eau stabilisées par des NCC de coton (a), Nanocristaux de cellulose bactérienne (b), et NCCLa (c) révélant la couverture des gouttes en fonction de la source <sup>3</sup>.

Toutes ces particules cellulosiques solides sont en forme de bâtonnets rigides dont la longueur moyenne varie de  $200 \text{ nm}$  à  $4 \mu\text{m}$ , ce qui conduit à un rapport d'aspect variant de 13 à 160. Le taux de couverture des gouttes peut varier de 40% pour *Cladophora* à 85% pour le coton (Figure 21).



**Figure 21** : Evolution du pourcentage calculé de la couverture de la surface de la gouttelette avec la masse de nanocristaux introduits dans la phase aqueuse pour stabiliser un ml d'hexadécane pour les trois sources de cellulose: NCC, NCB et NCCla. <sup>3</sup>

Aujourd'hui, les travaux sur les émulsions de Pickering stabilisées par de la cellulose, sont de plus en plus nombreux. On peut citer quelque exemples comme la réalisation d'émulsion de Pickering à partir de la dissolution de MCC régénérée dans de l'acide phosphorique à froid montrée par Jia <sup>127</sup>. Il est alors possible de stabiliser des émulsions avec des concentrations allant de 6 à 10,6 g/L <sup>128</sup>. Il a démontré qu'il était possible de stabiliser une émulsion à partir de nanofibres de cellulose bactérienne <sup>127</sup>. L'influence de la teneur en fibres, le pH et un procédé de désintégration de la stabilité des émulsions ont été étudiée. Il montre que l'émulsion est plus stable lorsque la charge et le pH (pH 12) sont plus élevés. Les fibres obtenues par homogénéiseur haute pression étaient également plus stables que les fibres réalisées par ultra son.

Les NCC peuvent stabiliser des émulsions avec d'autres huiles que de l'hexadécane comme du cyclohexane mais aussi des familles d'huile très différentes comme avec du D-Limonène. Wen *et al.* ont montré que des NCC de 450 nm obtenus par hydrolyse au persulfate d'ammonium formaient des émulsions stables avec des diamètres de gouttes allant de 4 à 8  $\mu\text{m}$  pour des concentrations de 0,5 à 2 g/L avec un rapport huile/eau de 10/90 <sup>74</sup>.

### III.5.5 Domaines d'application des émulsions de Pickering

Plusieurs chercheurs ont travaillé avec des émulsions de Pickering sans le savoir réellement. Ils travaillaient dans le domaine de l'alimentaire où ils arrivaient à stabiliser des gouttes d'émulsions grâce à des cristaux de graisses <sup>100</sup>.

Un autre exemple d'application avec les émulsions de Pickering est la démulsi-fication. En effet, l'eau est présente dans le pétrole brut sous forme de gouttelettes d'émulsion eau / huile. L'élimination de l'eau par le biais de la démulsi-fication est un problème technique difficile parce que l'émulsion w/o est stabilisée par des particules solides adsorbées de façon quasi irréversible<sup>129</sup>. Le pétrole brut contient plusieurs molécules aromatiques polycycliques qui agissent comme agents tensio-actifs comme les asphaltènes qui sont des espèces insolubles présentes sous forme de suspension colloïdale <sup>130</sup>. En raison de la forte résistance à la coalescence des émulsions de Pickering, la démulsi-fication de l'eau du pétrole brut méritait un effort de recherche important dans le monde entier <sup>131</sup>.

Dans certains domaines, la présence de tensioactif n'est pas souhaitable, comme les sciences de la vie car pour certaines applications, ils provoquent des irritations et sont responsables de la cytotoxicité par exemple. Le revêtement dense des gouttelettes par des particules solides peut construire une barrière à la diffusion des molécules de médicament, de sorte que les gouttelettes de l'émulsion de Pickering peuvent se comporter en tant que système d'encapsulation <sup>132</sup>.

L'administration du médicament composé d'une émulsion de Pickering par la peau est également une belle illustration du potentiel de ces émulsions. En effet la comparaison de l'absorption cutanée de médicaments à base d'émulsions de Pickering et les émulsions à base de tensioactifs a révélé des différences notables qui peuvent être utiles dans des applications de délivrance de médicaments.

Des expériences de diffusion de la caféine avec des émulsions stabilisées par des particules solides et des émulsions stabilisées par des tensioactifs ont été réalisées et comparées. Les résultats montrent qu'il y a une meilleure diffusion de la caféine et surtout beaucoup plus rapide avec les émulsions de Pickering qu'avec des émulsions stabilisées avec des tensioactifs. L'explication de cette pénétration plus rapide a été attribuée à une plus forte adhérence de la silice à la surface des gouttes par rapport à la couverture de tensioactifs, ce qui aurait permis un transfert plus rapide de la caféine à travers des gouttelettes d'eau sur la peau. La pénétration de nanoparticules de silice dans la peau a été écartée par des expériences en

microscopie électronique à balayage montrant que la silice a pénétré seulement dans la moitié de l'épaisseur de la couche cornée pour 24 h d'exposition.

#### *Autre type d'émulsions de Pickering*

De nouveaux types d'émulsions ont pu également être réalisées. Il y a la formation d'émulsion double avec des NCC et NFC modifiés <sup>133</sup>. Des auteurs ont cherché un moyen permettant de réaliser des capsules à base de produits respectant l'environnement et surtout permettant d'augmenter la résistance mécanique de leurs capsules. Des capsules ont alors été réalisées à base de NCC et de NFC. Le couplage des deux a permis de réaliser des capsules avec un module élastique de 4,8 GPa, alors que leur procédé de base avec du polyurée, le module ne dépassait pas les 0,0074 GPa <sup>134</sup>

### **III.6 Les HIPE**

Les HIPE sont formées par une émulsification d'un mélange d'huile et d'eau, avec un rapport en volume de phase interne ( $\varphi$ ) supérieur à 74%. On peut trouver des émulsions à haute phase interne (HIPE) dans diverses applications comme la formulation de cosmétiques, dans l'alimentaire, l'administration de médicaments, la formation de matériaux poreux <sup>135-137</sup>. Des matériaux poreux appelés polyHIPE (polymerized High Internal Phase Emulsions) peuvent être obtenus en utilisant des émulsions de Pickering comme précurseur.

#### III.6.1 Généralité sur les poly-HIPE

Si l'une des phases d'un HIPE est polymérisable ou contenant un prépolymère qui peut être solidifié de manière indéformable, alors ce polymère macroporeux, est appelé polyHIPE. Ces polymères macroporeux sont créés une fois que les phases liquides sont supprimées <sup>138</sup>. Les PolyHIPEs sont des polymères de très haute porosité, qui sont explorés pour une myriade d'applications, comme supports de catalyseurs, médias de filtration, récupération du pétrole, distribution de médicaments et l'ingénierie tissulaire, pour lesquels une porosité élevée et une structure poreuse interconnectée est fortement souhaitée. Une revue de 2014 sur les polyHIPEs peut permettre de connaître les avancées majeures dans ce domaine <sup>138</sup>.

#### III.6.2 Poly-HIPE avec des particules biosourcés

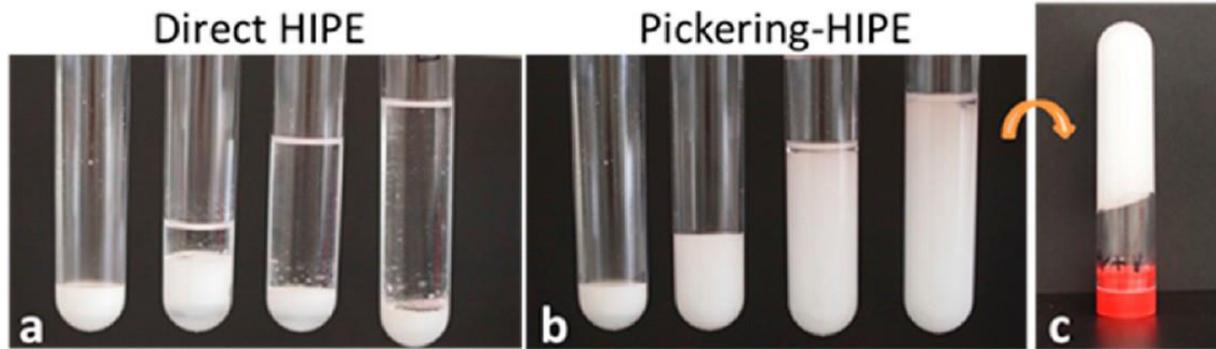
Les polyHIPEs permettent de produire des mousses de polymère à haute porosité avec, une structure de pores adaptée, la taille des pores et la porosité calibrée. Généralement, ce procédé nécessite l'utilisation d'une grande quantité de tensioactifs pour stabiliser les phases liquides non miscibles entre elles. Cela entraîne la présence de monomères polymérisables couplés à des agents de réticulation présents dans la phase minoritaire après polymérisation, ce

qui peut ne pas être souhaitable dans de nombreuses applications. Dans ses travaux, Bismark <sup>139</sup> montre que des polyHIPEs avec une porosité de 73% peuvent être formées uniquement à l'aide d'un copolymère de chitosan - greffé - PNIPAM - greffé - oligoproline (CSN-PRO), qui agit simultanément comme émulsifiant et gélifiant thermosensible, et forme lors du retrait des phases liquides, la structure résultante du polyHIPE. Ils arrivent à stabiliser avec seulement une petite quantité d'agent stabilisant (1% v/v dans la phase aqueuse). Et en faisant varier la concentration de polymère et le rapport des phases huile/eau, ils élaborent différents polyHIPEs avec des porosités allant jusqu'à 99%. Ils montrent que les polyHIPEs formés sont également thermosensibles et sont restés intacts lorsqu'ils sont immergés dans l'eau avec une température supérieure à 34°C, ce qui est utile pour des applications telles que l'administration de médicaments.

Un autre article de Bismark prouve qu'il est possible de réaliser un matériau mesoporeux à partir uniquement de nano fibrilles de cellulose bactérienne hydrophobe. Deux techniques ont été utilisées par les auteurs : la silylation et l'estérification à l'acide acétique. La deuxième technique permet d'obtenir un matériau beaucoup plus « vert »<sup>140</sup>.

### III.6.3 HIPE stabilisée avec des NCC

Des travaux antérieurs ont prouvé que l'on pouvait stabiliser les émulsions à haute phase interne avec des NCC <sup>141</sup>. Il a été montré qu'il y avait la possibilité de former des gels d'émulsion à partir de seulement 5g/L de particules dans la phase aqueuse. Ces travaux montrent également que la réalisation de HIPE ne peut se faire qu'en deux étapes. Tout d'abord, la formation d'une émulsion de Pickering qui permet aux NCC d'être adsorbés de façon irréversible à l'interface huile/eau, puis l'ajout d'hexadécane avec un rotor stator pour permettre la formation d'un gel ultra-stable (*Figure 22*). Une partie du travail de ce mémoire sera sur la compréhension de leur structuration, car elle n'est toujours pas bien décrite notamment en ce qui concerne le processus de gonflement des gouttes.



**Figure 22** : Émulsions Hexadécane/eau, de gauche à droite: émulsions de Pickering avec des rapports huile/ eau de 10/90, 50/50, 80/20, 90/10 et, préparés par (a) le mélange direct d'une suspension aqueuse de NCC + huile ; (b) par un processus en deux étapes : Pickering émulsion + addition d'huile permettant d'obtenir une émulsions à 64%, 77% et 86% de phase interne; et (c) lors de l'inversion du tube Pickering-HIPE contenant 86% de phase interne.

## CHAPITRE 2 –Matériaux et méthodes - Techniques de caractérisation

### I Matériaux et méthode

#### I.1 Les nanocristaux de cellulose (NCC)

##### I.1.1 Suspensions de NCC chargés

Les seuls types de fibres utilisées pour la fabrication des NCC sont des linters de cotons constitués majoritairement de fibres courtes.

##### *I.1.1.a Principe de la méthode*

Les NCC ont été préparés selon un protocole similaire à celui proposé par Revol *et al*<sup>142</sup>. La cellulose est composée de zones cristallines et amorphes. Ces dernières peuvent être hydrolysées par des acides. L'hydrolyse de la cellulose par l'acide sulfurique permet d'obtenir une suspension colloïdale composée de cristaux de taille nanométrique et présentant des charges  $SO_3^-$  à leur surface.

##### *I.1.1.b Equipements nécessaires*

L'élaboration des NCC requière de la verrerie, des thermomètres, agitateurs magnétiques qui ne seront pas détaillés dans ce mémoire. Voici simplement deux équipements majeurs pour la réalisation des NCC.

##### *Centrifugeuse*

Au cours de la préparation des NCC, les suspensions sont centrifugées à l'aide d'une centrifugeuse JOUAN KR25i. Le rotor utilisé possède une accélération maximum de 32210 g. La centrifugation est réalisée à 20°C. Le volume de centrifugation maximum est de 1500 mL.

##### *Sonde à ultrasons*

Pour obtenir des suspensions de NCC dispersées et homogènes, un sonicateur QSonica Sonicator Q700 a été utilisé, à une puissance de 700 W et une fréquence de 20 kHz.

La sonde utilisée a un diamètre de 12,7 mm. La référence de la sonde est la 4406 de chez QSonica.

*1.1.1.c Repulpage de la cellulose*

Une feuille de papier Whatman de type 20Chr, d'environ 6 g, est découpée en petits morceaux et mélangée à 250 mL d'eau ultra pure. Ce mélange reste environ 40 heures sous agitation en chambre froide à 4°C pour éviter une contamination bactérienne. Le mélange obtenu est une pâte visqueuse blanche. Le tout est mixé au Blender jusqu'à obtenir un ensemble homogène. La concentration en cellulose est d'environ 24 g/L. Le mélange obtenu est alors prêt à être hydrolyser.

*1.1.1.d Hydrolyse des linters de Coton*

Environ 240 mL d'acide sulfurique à 95% sont ajoutés au goutte-à-goutte aux 250 ml de cellulose repulpée, sous agitation à 600 tr/min et dans un bain de glace pour que cette première partie de la réaction d'hydrolyse se fasse à seulement 10°C et qu'elle soit assez lente pendant l'incorporation de l'acide sulfurique. La concentration finale en acide sulfurique est d'environ 58% en volume. Le temps, la température et la concentration en acide sont les trois paramètres primordiaux à la réalisation des NCC.

La solution, avec sa verrerie, est ensuite déplacée dans un bain d'éthylène glycol à 70°C laissée sous agitation à 1500 t/min pendant environ 20 minutes. La suspension change de couleur au cours de cette étape d'hydrolyse et passe du blanc à une teinte ivoire pour évoluer vers une couleur jaune foncé en fin d'hydrolyse (Figure 23). Ensuite, il faut sortir la solution acide/cellulose repulpée et sa verrerie et la placer dans de la glace pour stopper la réaction puis la solution est ensuite diluée 4 fois avec de l'eau ultra pure (environ 2L au final).



**Figure 23 :** Montages expérimentaux utilisés pour la préparation de NCC par hydrolyse acide à l'acide sulfurique de linters de coton. a) Incorporation de l'acide sulfurique dans la cellulose repulpée b) Aspect de la suspension après 20 min d'hydrolyse à 70°C.

*I.1.1.e Purification et dispersion en milieu aqueux*

Les 2 litres de solution de cellulose hydrolysée obtenus sont centrifugés à 9500 tr/min (soit 15000 g) pendant 20 minutes à 20°C. Le surnageant est enlevé et on conserve le culot. On incorpore ensuite de l'eau ultra pure (18M $\Omega$ ) dans les récipients de la centrifugeuse pour laver les culots en redispersant bien les nanocristaux. Les suspensions sont centrifugées à 7800 tr/min (soit 10000g). On répète l'opération jusqu'à ce que les NCC restent en suspensions dans l'eau ultra pure après centrifugation.

On soumet ensuite les suspensions aux ultra-sons pour permettre la dispersion des nanocristaux de cellulose. Les paramètres aux ultra-sons dépendent du volume de suspension obtenu à la fin de la centrifugation. La plupart du temps, le volume obtenu est de 700 mL. Des pulses on/off de 1 seconde sont utilisés pendant 2 minutes pour limiter l'échauffement de la suspension. On observe à la fin du temps d'ultra-sons, une augmentation de la transparence de la suspension.

La suspension est ensuite placée dans plusieurs membranes de dialyse avec un seuil de coupure de 14000 kD (4 spectra/Por dialysis Membrane MWCO : 12-14000 de chez SpectrumLabs), préalablement lavée à l'eau déionisée. Les dialyses sont effectuées dans l'eau ultra pure (18M $\Omega$ ) jusqu'à ce que la conductivité du bain de dialyse soit stable et proche de celle de l'eau ultra pure. Cette étape de dialyse dure 6 à 7 jours.

Pour permettre l'élimination d'ions résiduels et les dernières traces d'acide sulfurique, un traitement par ajout de résine échangeuse d'ions (Sigma TMD-8, environ 2 g pour 350 g de suspension) est effectué. La résine est préalablement lavée à l'eau ultra pure. Elle est déposée au fond du flacon contenant la suspension passée en dialyse. La suspension est laissée sous agitation au maximum 48h, puis la résine est éliminée par passage sur un fritté n°1.

La suspension est ensuite soniquée une deuxième fois.

La suspension est filtrée sous pression à l'aide d'un système Holder de chez Millipore sur des membranes en nitrate de cellulose de diamètre de pores de 5 à 1,2  $\mu$ m.

Les rendements des hydrolyses sont stables d'une suspension à l'autre, aux alentours de 20%.

**I.1.2 Suspensions de NCC avec des densités de charges de surface différentes**

Un des objectifs de ce travail de thèse est de voir l'influence de la densité de charge de surface NCC sur les émulsions. Différents lots de NCC ont donc été réalisés.

*I.1.2.a Suspensions de NCC très chargés*

Pour la réalisation de NCC très chargés, la même démarche que pour les NCC chargés a été suivie. La seule différence vient du volume d'acide sulfurique à 95% incorporé dans la suspension de cellulose repulpée. Le volume d'acide incorporé au goutte-à-goutte est d'environ 300 mL, ce qui permet d'avoir une concentration en acide de 64% en volume.

*I.1.2.b Suspensions de NCC non-chargés*

Dans la littérature, pour la réalisation des NCC non-chargés, on utilise généralement de l'acide chlorhydrique. Or il est difficile d'obtenir des nanocristaux bien isolés avec une seule hydrolyse à l'acide chlorhydrique. On procède donc à une hydrolyse en deux étapes, une première hydrolyse à l'acide sulfurique (explicité précédemment), puis une deuxième hydrolyse, à l'acide chlorhydrique cette fois qui permet de désulfater. Cette technique présente l'avantage de comparer les mêmes NCC chargés et non chargés.

Lors de la préparation de la deuxième hydrolyse, la suspension de cellulose chargée est dispersée dans l'acide chlorhydrique 2,5N. L'incorporation de l'acide dans la suspension de cellulose chargée s'effectue sous agitation en limitant l'échauffement.

Lorsque l'incorporation de l'acide est réalisée, la suspension est ensuite déplacée dans un bain d'éthylène glycol à 100°C pendant 3 heures sous agitation à 1500 t/min<sup>2, 58</sup>. Il n'y a aucun virage de couleur visible lors de cette étape (*Figure 24*).

La réaction est stoppée en mettant le ballon dans un bain de glace puis la suspension est diluée 4 fois avec de l'eau ultra pure.



**Figure 24 :** Aspect de la suspension après 3 heures d'hydrolyse à l'acide chlorhydrique.

*Purification et dispersion en milieu aqueux pour les non-chargés*

La suspension de cellulose hydrolysée obtenue, comme pour les NCC chargés, est centrifugée à 9500 tr/min (soit 15000 g) pendant 20 minutes à 20°C.

On lave ensuite les culots à l'eau ultra pure (18M $\Omega$ ) en les redispersant. Pour la dispersion, une aide avec les ultra-sons est parfois nécessaire. (Amplitude 20 avec pulse on/off de une seconde avec la sonde 4406 de chez QSonica). Les suspensions sont alors centrifugées à 5000 tr/min (soit 6500g). Cette étape est réalisée trois fois. On ne répète pas l'opération jusqu'à ce que les NCC restent en suspensions dans l'eau ultra pure après centrifugation car il est impossible d'avoir une suspension stable après centrifugation. Mais au bout de trois passages en centrifugeuse, si on redisperse, alors la suspension est quasi-stable.

Ensuite, les étapes de dispersion, dialyse, dispersion et passage en résine échangeuse d'ions sont identiques à celles des NCC chargés. Malgré l'absence de sulfate à la surface des NCC, la suspension reste stable sans précipitation sur plusieurs mois.

## **I.2 Les émulsions stabilisées par les NCC**

Les émulsions sont, dans cette étude, stabilisées par des NCC, matériau principalement hydrophile. Les émulsions sont alors des émulsions huile-dans-eau.

### **I.2.1 Matériaux**

Pour l'élaboration des émulsions de Pickering stabilisées par des NCC, quatre matériaux ont été utilisés :

- De l'eau ultra pure (18M $\Omega$ )
- De l'hexadécane de chez Sigma
- NaCl de chez Sigma
- Des nanocristaux de cellulose en suspension

### **I.2.2 Equipements**

Les deux équipements utilisés au laboratoire sont le sonicateur et l'ultra-turrax.

Sonicateur QSonica Sonicator Q700, à une puissance de 700 W et une fréquence de 20 kHz.

Ultra-turrax SilentCrusher M de chez Heidolph (diamètre du stator : 12mm et diamètre du rotor 9 mm), l'espace entre le rotor et le stator est de 0,6 mm.

Le premier a été choisi pour la réalisation de la majorité des émulsions de Pickering car c'est l'équipement qui permettait d'obtenir les courbes granulométriques avec le moins de polydispersité (Figure 25).

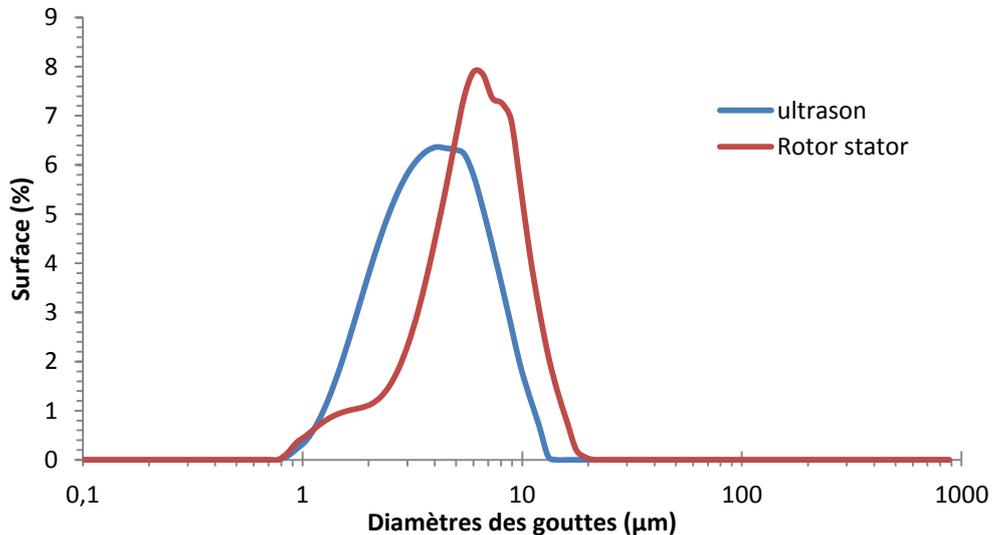


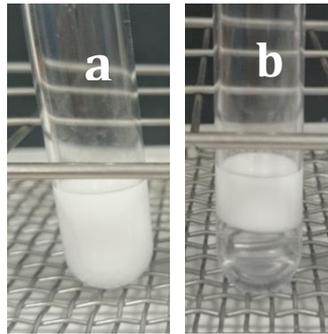
Figure 25 : Comparaison entre deux émulsions de Pickering réalisées avec les ultrasons et avec l'ultra-turrax

### 1.2.3 L'émulsification

Lorsque l'on veut réaliser une émulsion en fonction du volume total de l'émulsion, les paramètres « temps et amplitude » du sonicateur peuvent être différents.

La majorité des émulsions réalisées lors de cette étude avaient un volume de 3 mL. Les contenants des émulsions sont des tubes en polypropylène (SARSTEDT) de 13 mL. Lors de la réalisation d'une émulsion, on verse la suspension de nanocristaux à la concentration voulue puis la solution de NaCl pour avoir la molarité en NaCl souhaitée. Lors de la thèse, la molarité variait de 0 à 200 mM. Le NaCl est ajouté après l'eau et la suspension en nanocristaux pour limiter le contact des NCC avec une concentration en NaCl trop importante pouvant favoriser l'agrégation. L'hexadécane est ajouté en dernier. La phase huile, forme la phase supérieure car sa densité est de 0,77 g/mL à 25°C.

On passe ensuite le système aux ultra-sons pour l'obtention des émulsions. Le générateur d'ultra-son est utilisé en mode pulsé pendant 7 secondes à l'amplitude 2. L'émulsion au départ est homogène sur tout le volume puis le système crème. Au bout de 4 heures, on se retrouve avec un système biphasique : une phase crème et une phase aqueuse transparente (Figure 26).

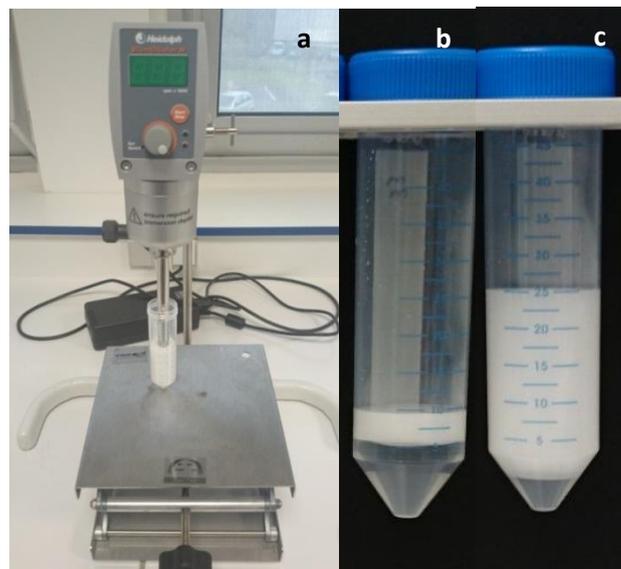


**Figure 26 :** Emulsions de Pickering à 5 g/L et 50 mM de NaCl stabilisées par des nanocristaux de cellulose en sortie des ultrasons (a) et après 4 heures de repos (b)

### I.3 Les émulsions à haute phase interne

La réalisation de ces émulsions se fait en deux étapes. Il faut dans un premier temps réaliser une émulsion de Pickering stabilisée par des NCC comme expliquée précédemment. Par la suite, on incorpore de l'hexadécane à cette première émulsion. Pour des émulsions avec un pourcentage de phase interne allant jusqu'à 60% l'émulsion se faisait dans le même contenant de 13 mL. Au-delà de 60 %, l'incorporation d'huile est réalisée dans un tube Falcon de 50 mL.

L'équipement utilisé pour l'élaboration de cette nouvelle émulsion n'est plus les ultrasons car sinon on réalise toujours une émulsion comme illustré précédemment mais avec un ultra-turrax. (Figure 27). La différence entre les deux équipements provient de l'énergie dispensée (source, intensité,...).



**Figure 27 :** (a) Montage expérimental utilisé pour l'élaboration d'une émulsion à haute phase interne. (b) Emulsion à moyen phase interne (33% de phase interne). (c) Emulsion à haute phase interne (74% de phase interne).

## **I.4 Marquage de l'hexadécane**

Lors de l'observation des gouttes d'émulsion en microscopie confocale, il fallait au préalable marquer l'hexadécane. Le bodipy 655 a été choisi car c'est le seul marqueur testé qui ne formait pas de cristaux dans l'hexadécane de taille importante qui aurait pu perturber l'observation au microscope.

Pour incorporer le bodipy 655 dans de l'hexadécane, il fallait le faire en deux étapes. La première étape est de dissoudre complètement le bodipy dans du dichlorométhane. Pour être sûr que la dissolution soit totale, on a attendu 24 heures. Ensuite, on vient ajouter de l'hexadécane dans le mélange. On agite la préparation pour mélanger le tout. Puis, on attend que le dichlorométhane se volatilise. Pour que le dichlorométhane se volatilise plus vite, on a mis la préparation dans un bain d'éthylène glycol à 40°C qui est le point d'ébullition du dichlorométhane et qui est très loin du point éclair de l'hexadécane qui est de 135°C. La préparation a été ensuite rangée dans un contenant complètement à l'abri de la lumière.

## **II Techniques de caractérisation**

### **II.1 Détermination de la concentration**

La concentration des suspensions préparées est obtenue par mesure de masses sèches. On détermine la masse de NCC dans l'eau via trois pesées : celle du cristalliseur vide, celle du cristalliseur avec 2mL de suspension et le cristalliseur avec la suspension après 2 heures dans une étuve à 103°C. Les concentrations sont ainsi déterminées à chaque lot sur la moyenne de trois prélèvements différents.

### **II.2 Dosage des groupements sulfates par conductimétrie**

Les groupements sulfates, se trouvant à la surface des nanocristaux, peuvent être dosés par conductimétrie. Par ce dosage, on peut obtenir le degré de substitution  $d_s$  qui représente le nombre de groupements sulfates par unité de glucose. Les concentrations mesurées pour l'ensemble des suspensions préparées dans les mêmes conditions vont de 5 g/L à 20 g/L. Pour une meilleure lisibilité des résultats avec le conductimètre, une concentration de NCC vers les 7 g/L est souhaitable.

Le conductimètre utilisé est un conductimètre Metter Lab de type CDM 230 équipé avec une électrode CDC749 qui est une cellule de titration venant de chez Radiometer aux Danemark.

La titration est réalisée à l'aide d'une solution de NaOH. Pour une meilleure lisibilité des résultats, la concentration en NaOH est adaptée en fonction de la densité de charges de surface

des NCC. Pour des NCC chargés à 0,6 e/nm<sup>2</sup>, la concentration en NaOH est de 10<sup>-2</sup> M, pour des NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup> et les NCC neutres, la concentration en NaOH est de 10<sup>-3</sup> M.

La titration réalisée à l'aide d'une solution de NaOH permet de déterminer dans un premier temps un volume équivalent  $V_{eq}$  via un changement de pente (*Figure 28*), pour lequel les moles d'hydroxyde de sodium et de sulfate sont égales. Cette égalité s'écrit :

$$V_{eq} \times C_{NaOH} = n_{cellulose} \times d_s \quad \text{équation 10}$$

Avec  $V_{eq}$  le volume équivalent de NaOH,  $C_{NaOH}$  la concentration en NaOH,  $n_{cellulose}$  la quantité de résidus de glucose et  $d_s$  le degré de substitution, c'est-à-dire le nombre d'atomes de soufre par unité glucose.

On sait que :

$$n_{cellulose} = \frac{m_{cellulose}}{M_{glucose\ moyen}} \quad \text{équation 11}$$

A partir des équations 10 et 11, on déduit :

$$V_{eq} \times C_{NaOH} = \frac{m_{cellulose}}{M_w} \times d_s \quad \text{équation 12}$$

$m_{cellulose}$  est la masse sèche de NCC dosés et  $M_w$  la masse molaire moyenne d'un résidu de glucose substitué. Cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$M_w = 162(1 - d_s) + 242 d_s = 162 + 80 d_s \quad \text{équation 13}$$

Où 162 g/mol et 242 g/mol sont respectivement les masses molaires d'une unité de glucose seule et d'une unité de glucose sulfatée.

$M_w$  peut aussi s'écrire à partir des équations 12 et 13 :

$$M_w = \frac{162}{1 - 80 \times \frac{V_{eq} \times C_{NaOH}}{m_{cellulose}}} \quad \text{équation 14}$$

A partir des résultats déterminés dans les différentes équations, on peut déterminer le  $d_s$ .

$$d_s = \frac{V_{eq} \times C_{NaOH} \times M_{glucose\ moyen}}{m_{cellulose}} \quad \text{équation 15}$$

A partir des dimensions de la maille cristalline et de celles des nanocristaux définis par MET et DNPA, on peut convertir le degré de substitution en degré de substitution de surface  $DS_s$ <sup>143</sup> et ainsi calculer le nombre de charges par unité de surface.

Le degré surfacique de substitution ( $DS_s$ ) a été calculé selon l'expression adaptée de Goussé *et al.*<sup>144</sup>, en tenant compte de la distance séparant deux unités de sucre. On a alors cette expression :  $DS_s = DS / 0,25$  pour des NCC. Alors la surface moyenne d'un sucre est de  $0,28 \text{ nm}^2$ , et les résultats sont donnés en une quantité moyenne de charge élémentaire par  $\text{nm}^2$  ( $e/\text{nm}^2$ ).

Les résultats obtenus sur les différentes suspensions de nanocristaux de cellulose préparées dans les mêmes conditions sont relativement proches et montrent la reproductibilité du protocole. Pour ces suspensions, on détermine une densité de charge de surface proche de  $0,16 e/\text{nm}^2$ .

Les différents lots ont été systématiquement caractérisés. Aucune différence n'a été observée ni en dosage conductimétrique ni en morphologie d'un lot à l'autre.

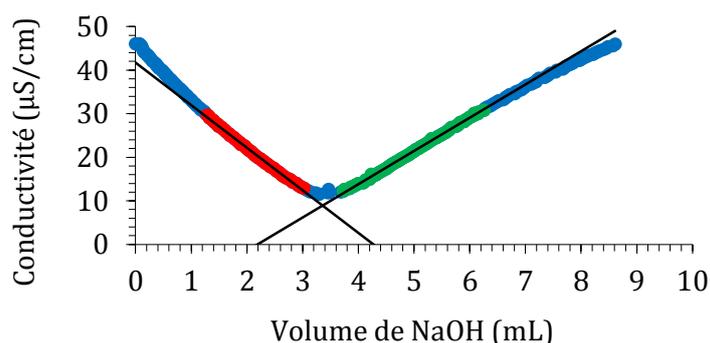


Figure 28 : Courbe de dosage conductimétrique d'une suspension de NCC de coton par une solution de NaOH

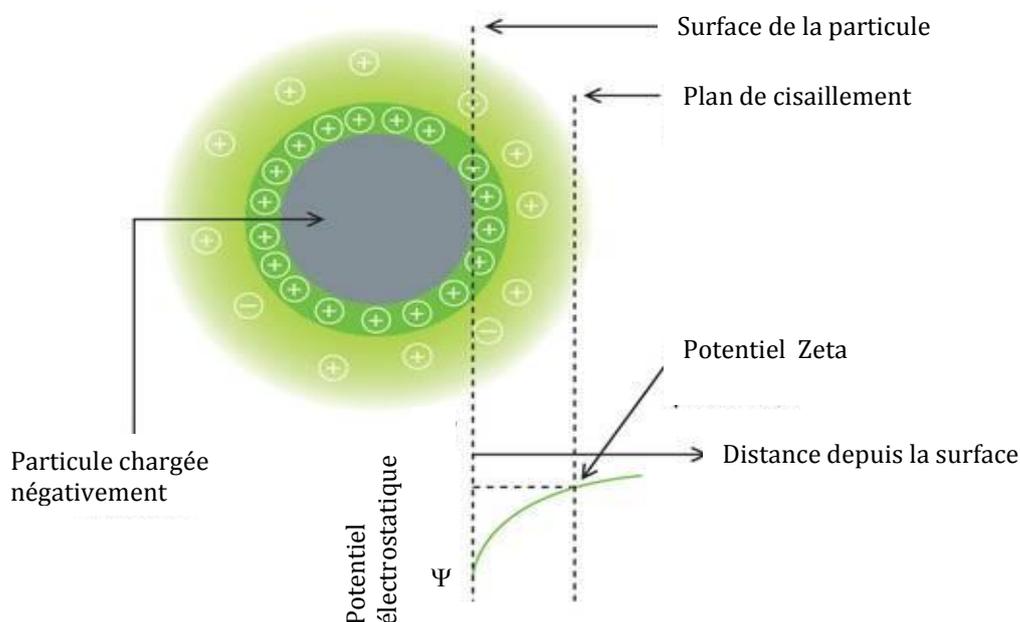
### II.3 Le Potentiel Zeta

Lorsqu'une particule chargée se déplace dans un liquide en présence de courants ou champs électriques externes, on parle du phénomène d'électrophorèse. La vitesse à laquelle se déplace cette particule est connue comme la vitesse électrophorétique ( $v_e$ ). De même, on définit le rapport de l'amplitude de cette vitesse et l'amplitude du champ électrique comme la mobilité électrophorétique notée  $u_e$  ( $\text{m}^2/\text{V.s}$ ). L'électrophorèse fait partie des phénomènes électrocinétiques.

Lorsqu'une particule se déplace, elle déplace solidairement sa couche de Stern (la première couche) et une partie de sa couche diffuse. Il existe alors un plan situé entre la couche

de Stern et la couche diffuse qui marque une différence en termes de vitesse du fluide, ce plan est nommé plan de cisaillement (*Figure 29*) (ou plan de glissement). Le fluide compris entre la surface de la particule et ce plan de cisaillement possède une vitesse nulle (par rapport à une sphère) tandis que le fluide situé au-delà de ce plan possède une vitesse non nulle. Ainsi, le déplacement et donc la vitesse de la particule seront liés à la viscosité, la constante diélectrique du fluide, et au potentiel électrique au niveau de ce plan de cisaillement. Donc en mesurant cette vitesse il est possible de mesurer le potentiel du plan de cisaillement. La valeur moyennée du potentiel au niveau de la surface du plan de cisaillement n'est autre que le potentiel zêta noté  $\xi$ . La valeur du potentiel zêta est comprise entre le potentiel associé à la couche de Stern et le potentiel de la couche diffuse.

La position du plan de cisaillement pour une sphère ayant une surface lisse est proche du plan définissant la couche de Stern alors que pour une sphère sur la surface de laquelle on a greffé une structure polymérique, le plan de cisaillement se situe plus loin et  $\xi \ll \Psi$  (plan de cisaillement)



**Figure 29 :** Représentation schématique des couches électriques entourant une particule chargée et définition du potentiel Zêta

Les mesures de potentiel zêta ont été utilisées pour caractériser les charges de surface des NCC. Les mesures ont été réalisées dans l'eau avec un ajustement du pH à 7 avec de l'HCl ou du NaOH, avec des suspensions, diluées puis soniquées, à 0,2% (m/m) tandis que la force

ionique a varié de 0 à 50 mM de NaCl. La valeur moyenne a été obtenue après une série de 3 mesures. Ces dernières ont été réalisées sur l'appareil Zetasizer Nano ZS de chez MALVERN.

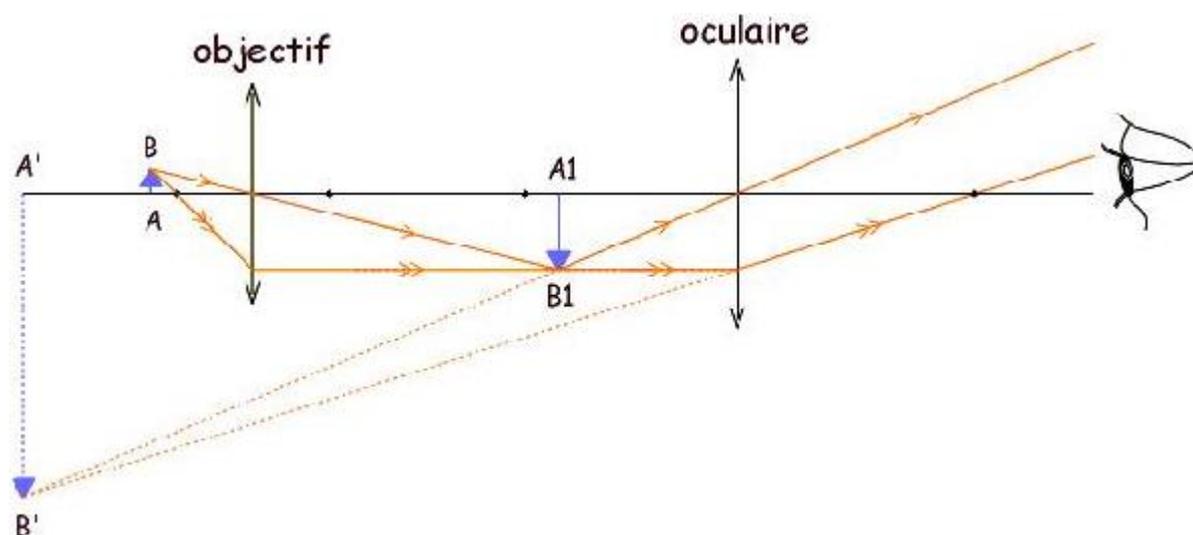
## II.4 Caractérisations microscopiques

### II.4.1 Microscopie optique

Le microscope optique est un des plus vieux appareils d'observation. Son utilisation est certifiée dès le XIV<sup>ème</sup> siècle. Il est constitué d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (*Figure 30*). Généralement, on dispose ces deux lentilles convergentes de façon à ce qu'elles soient alignées. Cela s'appelle un doublet. Il permet de visualiser l'intérieur d'un échantillon transparent ou semi-transparent de faible épaisseur ou la surface d'échantillons réfléchissants.

#### *Principe du microscope optique de base*

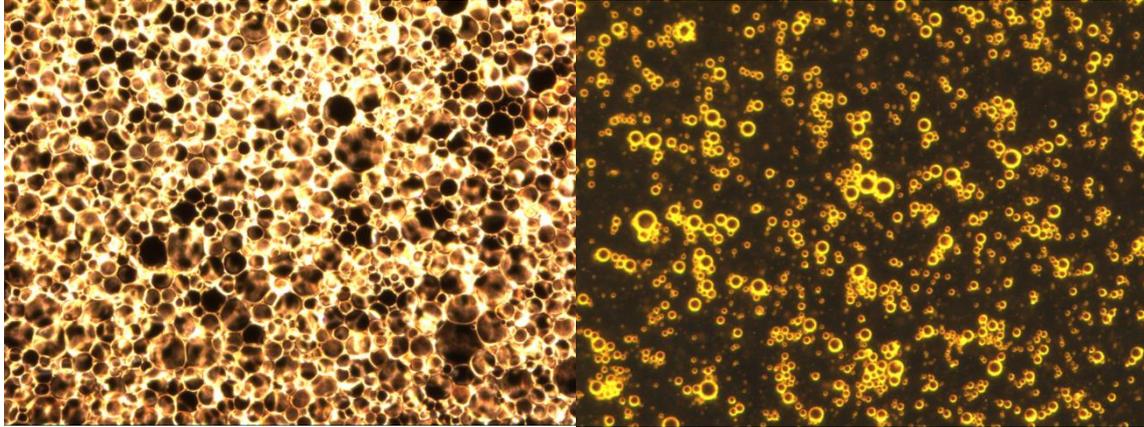
Les oculaires sont placés à l'intérieur d'une colonne pointant vers une platine porte-échantillon généralement munie des deux mouvements de translation dans le plan (x,y) qui permettent de déplacer la zone de l'échantillon observée. La mise au point se fait par un déplacement relatif de la platine et de la colonne selon l'axe de cette dernière (z).



**Figure 30 :** Principe d'un microscope simplifié

Pour cette étude, l'observation de gouttes d'émulsion dans son ensemble peut être réalisée par microscopie optique. Les objectifs disponibles au laboratoire sont X4, X10, X20 et X40. Le grossissement par 4 permet de voir un grand nombre de gouttes, et visualiser la polydispersité de l'émulsion. Le X40 permet de visualiser une goutte, voire quelques gouttes. Le microscope utilisé est Olympus BX51 couplé à une caméra SONY XCD SX90CR.

Pour observer l'émulsion, si on prend une goutte d'émulsion directement du tube et que l'on observe la préparation alors on observe une immense quantité de gouttes (*Figure 31*). Pour observer correctement, il faut diluer une goutte d'émulsion dans 2 mL d'eau ultra pure, agiter à la main, puis prélever 1 goutte de la dilution.



**Figure 31 :** Image en microscopie optique d'une émulsion à 5 g/L 50mM de NaCl avec un grossissement X20 sans dilution (à gauche) et avec dilution (à droite).

#### II.4.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

##### *Principe*

Un faisceau d'électrons générés, fortement accélérés par un canon à électron (typiquement 200 keV) traverse un échantillon très mince (quelques centaines de nm d'épaisseur au maximum). Avec un microscope électronique à transmission (MET), on peut donc observer des échantillons à l'échelle nanométrique. Un système de lentilles électromagnétiques permet de contrôler la trajectoire des électrons et de former sur un écran fluorescent une image très agrandie du volume projeté de l'échantillon. Le cliché de diffraction obtenue est transformée en image photonique, et ensuite, cette image photonique est traitée de la même façon que dans un microscope photonique, avec la possibilité d'un enregistrement sur un film photographique ou, depuis la fin du XX<sup>e</sup> siècle, un capteur CCD. L'interaction des électrons avec la matière conduit à différents phénomènes d'absorption, de diffusion ou de diffraction qui sont à l'origine de contrastes dans les images :

- *le contraste de diffusion*. Les objets épais ou composés d'atomes lourds diffusent plus fortement les électrons que les spécimens minces ou légers. L'insertion d'un diaphragme, qui ne laisse passer que les électrons transmis par l'échantillon, et élimine une certaine proportion d'électrons diffusés génère des contrastes dans l'image. Les objets lourds/épais apparaîtront alors sombres, et ceux minces/légers seront plus clairs.

- *le contraste de diffraction*. Certains électrons incidents sont déviés par les plans atomiques des échantillons cristallins selon des angles définis par la loi de Bragg. Le diaphragme ne sélectionnant que les électrons transmis par l'échantillon, les objets cristallins seront plus sombres en position de Bragg.

- *le contraste de phase*. Des interférences sont générées aux interfaces entre des zones de l'échantillon qui ont différents indices de réfraction des ondes électroniques. L'intensité, le contraste (sombre ou clair) et la distribution des franges de Fresnel ainsi formées dépendent de la focalisation de la lentille objectif, contrôlée par l'opérateur.

Dans le cas des NCC, aucun de ces contrastes n'est suffisant pour obtenir des images satisfaisantes. Une méthode dite de « coloration négative » sera alors appliquée aux échantillons.

### *Equipement*

L'observation est réalisée à l'aide d'un microscope électronique en transmission de type cryo-microscope de chez JEOL (JEM-1230) (*Figure 32*) opérant à une tension de 80 keV. Les grilles utilisées sont en cuivre et recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe transparent aux électrons (200 mesh, Delta Microscopies).



**Figure 32 : MET de la plateforme BIBS (INRA – Nantes)**

### *Préparation des échantillons*

Les NCC, sous la forme de suspensions avec des concentrations allant de 0,4 (pour les NCC neutre) à 0,8 g/L (pour les NCC chargés) sont déposées sur les grilles.

Pour permettre une meilleure lecture des images, la surface en cuivre carbonée est légèrement chargée par ionisation de l'air environnant dans une enceinte sous basse pression. Ce traitement s'appelle l'effluvage. C'est une étape très rapide (environ 30 secondes). 2 mL de suspension sont ensuite déposés sur la surface, maintenus 2 min, puis l'excès de suspension est retiré par aspiration à l'aide de papier filtre.

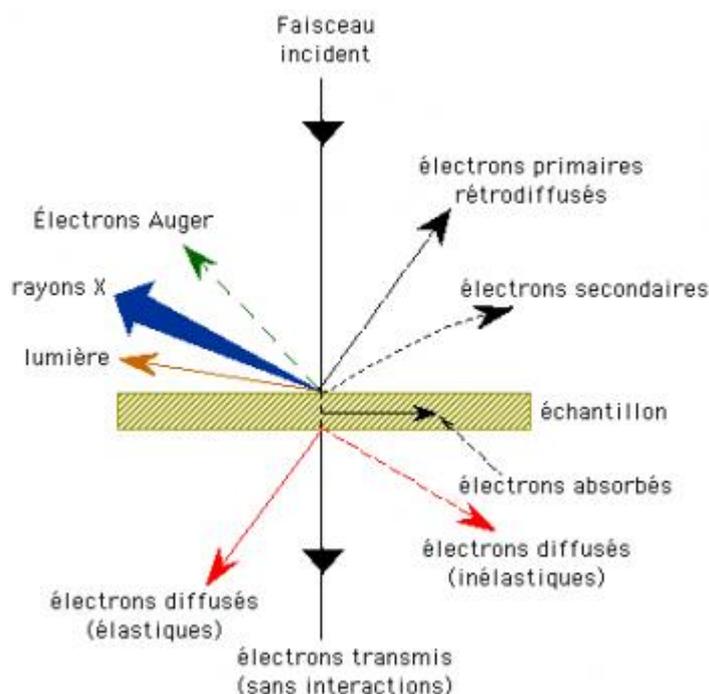
Etant donné la nature organique des nanocristaux, ils n'engendrent qu'un contraste très faible vis-à-vis du support de carbone. On peut noter qu'ils sont sensibles à l'irradiation électronique et se dégradent rapidement dès lors qu'ils sont observés à fort grossissement.

Pour limiter ces problèmes, et renforcer le contraste, on applique, une goutte d'une solution aqueuse d'un sel d'atomes lourds à 2%, comme l'acétate d'uranyle et l'excès est aspiré. Ensuite, le tout est séché. Cette technique est rapide à mettre en œuvre. Au final, un mince dépôt de métaux lourds s'est formé sur le carbone et vient souligner les contours des objets. Ceux-ci apparaissent donc en clair sur un fond plus foncé d'où le nom de coloration "négative".

#### II.4.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

En microscopie électronique à balayage (MEB), la source est la même que pour la microscopie électronique en transmission (MET), c'est à dire un faisceau d'électrons. Mais c'est la seule similitude entre les deux techniques. En effet, en MEB, ce ne sont pas les électrons transmis ou diffusés qui sont analysés mais les électrons secondaires émis, les électrons rétrodiffusés ou les photons X (*Figure 33*).

La surface de l'échantillon est analysée « ligne par ligne » et de nombreux détecteurs synchronisés avec le balayage de la source récoltent les différents signaux. On obtient une image reconstituée dont les variations de contrastes traduisent des différences d'intensité des signaux. L'origine des contrastes est multiple et peut être regroupée en deux catégories qui sont les contrastes de topographies et les contrastes de composition chimique.



**Figure 33 :** Schéma des interactions Faisceau électronique incident et l'échantillon

#### Equipement

L'appareil utilisé est un Microscope Jeol JSM 7600F opérant avec une tension d'accélération comprise entre 2 kV et 10 kV (Appareil à l'Institut des Matériaux de Nantes).

#### Préparation des échantillons

La chambre d'observation étant sous vide, les émulsions eau/hexadécane ne peuvent être observées au MEB. Un type d'émulsion similaire est formulé. C'est une émulsion eau/polystyrène stabilisée par des NCC

Le styrène, en remplacement de la phase huile, a été choisi car il est incompatible avec l'eau, présentant une tension de surface proche de l'hexadécane (27,5 mN/m, pour l'hexadécane<sup>145</sup> et de 32 mN/m pour le styrène<sup>146</sup>) et polymérise par simple chauffage.

Les émulsions sont préparées dans les mêmes conditions qu'avec l'hexadécane. Le styrène est couplé à de l'AIBN pour amorcer la polymérisation. Le mélange AIBN/styrène est incorporé dans le volume correspondant à la phase aqueuse de l'émulsion. Un dégazage à l'azote est effectué pour limiter les réactions secondaires. L'ensemble est alors soniqué. Comme les volumes sont de 1,5 mL, on utilise une amplitude de 1 avec le Q700 en pulses pendant 6 secondes. Une fois que l'émulsion est réalisée, il faut de nouveau dégazer. La polymérisation du système est ensuite effectuée pendant 24 heures à 50°C.

Les émulsions sont ensuite nettoyées pour supprimer des résidus de polystyrène non recouverts de NCC pour être observé en MEB. Pour cela, on centrifuge l'émulsion. La densité du polystyrène (1,05 g/cm<sup>3</sup>) et des nanocristaux étant plus élevée que l'eau, les gouttes d'émulsions sédimentent. Le surnageant est alors prélevé et de l'eau ultra pure est ajoutée. Le culot est alors dispersé dans l'eau, et une nouvelle centrifugation peut avoir lieu. Cette étape est renouvelée tant que des résidus de polystyrène sont présents dans le surnageant.

Ensuite les billes d'émulsions sont placées sur les plots en cuivre avec de la laque d'argent pour établir un pont conducteur car les échantillons doivent respecter les conditions de conductibilité électrique pour faciliter l'écoulement des charges superficielles, et de résistance au faisceau incident.

#### II.4.4 Microscopie à Force Atomique (AFM)

##### *Principe*

Le microscope à force atomique (AFM pour *atomic force microscope*) est un des microscopes à sonde locale qui permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones d'un échantillon allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés.

Le microscope à force atomique permet de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique.

Les forces d'interactions (attraction ou répulsion) entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon induisent une flexion et/ou une torsion au micro-levier qui supporte la pointe. Ces déplacements sont mesurés grâce à un faisceau laser dont la réflexion sur le dos de la pointe vers une photodiode est enregistrée. L'ensemble pointe + micro-levier peut-être comparé à un ressort mis en résonance. La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux, dépendant de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée, qui sont :

##### *Le mode contact*

On se met dans des conditions de sorte que l'on utilise des forces répulsives. La pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. A très courte distance entre la pointe et l'échantillon, la force totale devient très grande comprenant des forces d'adhésion et de friction. L'endommagement rapide de la pointe (et/ou

de l'échantillon) est le principal inconvénient de ce mode. Ce mode est le plus simple à utiliser et donne une très bonne résolution.

*Le mode non contact ou modulation de fréquence*

Dans ce mode, la pointe est placée à une distance correspondant à l'utilisation de force attractive et le levier est mis en résonnance par application d'un champ électrique. C'est l'amplitude de déflexion qui est fixée ici et la boucle d'asservissement gère la hauteur de l'échantillon pour que cette amplitude reste constante. Il n'y a donc jamais de contact entre la pointe et l'échantillon. Ce mode n'offre pas une aussi bonne résolution que le mode contact, et il n'est pas souvent utilisé pour les mesures topographiques. En revanche, il permet l'analyse des forces longue portée et peut donc être utilisé de manière complémentaire avec des pointes électriques ou magnétiques.

*Le mode contact intermittent (= tapping)*

Pour ce mode, la consigne fixée est la même que dans le mode non contact (amplitude de déflexion) mais elle est plus grande et la distance pointe/échantillon est légèrement plus faible. La pointe vient parfois en contact avec l'échantillon mais toujours de manière très brève (pas de forces d'adhésion ni de friction). Ce mode est très utile pour l'analyse topographique d'échantillons fragiles (biologiques par exemple) ou mous tels que les polymères. Il peut également apporter des informations supplémentaires sur les propriétés viscoélastiques par mesure de la phase du système. C'est ce mode qui a été utilisé pour analyser les échantillons.

*Equipement*

Les images ont été obtenues en mode « *tapping* » sur un microscope INNOVA de chez Bruker. Les supports échantillon sont du mica fraîchement clivé (G250-2 de chez Agarscientific)

*Préparation des échantillons*

Pour l'observation des nanocristaux de cellulose la concentration utilisée a été de 0,01 g/L pour les NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup> et de 0,01 à 0,1 g/L pour les NCC neutres. La concentration de stockage en chambre froide au préalable a été de 0,1 g/L. Les suspensions ont été filtrées sur 1,2 µm. Avant chaque dépôt de suspension sur le mica, une étape de sonication permet de disperser les NCC.

Une couche de chlorhydrate de polyallylamine hydrochloride (PAH) cationique est déposée sur le mica fraîchement clivé. Il s'agit d'un polyélectrolyte chargé positivement à pH neutre grâce à son groupement amine. Après rinçage à l'eau et séchage à l'azote, une goutte de suspension, diluée ou non, est déposée au centre du mica. Le temps de dépôt de la goutte est de 30 secondes pour les NCC chargés et il est de 1 minute 30 pour les NCC neutres.

Les NCC sont adsorbés sur la surface de PAH par interaction électrostatique entre les groupements sulfates chargés négativement à la surface des nanocristaux et les groupements amine de la PAH. Le temps de dépôt est plus long pour les NCC neutres car la très faible présence de groupements chargés négativement ne permet pas une bonne accroche sur la couche de PAH.

On enlève par la suite la goutte d'eau par glissement sur le mica et on rince l'échantillon par de l'eau ultra pure éliminant les sels résiduels. Pour les NCC neutres, il n'y a pas de rinçage car les NCC pourraient être emportés dans l'eau de rinçage. Ensuite, le mica avec l'échantillon est placé dans une boîte de Pétri pour éviter qu'une quantité importante de poussière pollue l'échantillon.

## **II.5 La diffraction des rayons X**

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'a lieu que sur la matière cristalline. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. Ces études sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre (*Figure 34*).

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X (cathode en cuivre) qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Les rayons X sont produits par un tube composé d'une cathode et d'une anode, entre lesquelles une haute tension est appliquée (généralement de 40 kV). Un courant d'électron entre ces électrodes excite les atomes de l'anode. La désexcitation des atomes de cuivre produit des rayons X de différentes longueurs d'ondes. Après filtrage, seuls les rayons avec les deux longueurs d'ondes suivantes sortent de la source :  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha_2} = 1,544 \text{ \AA}$ .

Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques et d'autres informations.



**Figure 34 :** Photographies d'un diffractomètre de laboratoire

#### *Préparation des échantillons*

Chaque échantillon, pour un passage dans le diffractomètre, doit contenir entre 75 et 100 mg de NCC sous forme solide. Les suspensions, lyophilisées au préalable, sont placées dans un emporte-pièce pour la réalisation de pastilles de NCC (pastille de 1cm de diamètre) et conservées dans un dessiccateur avec du gel de silice Chameleon pour éviter une reprise d'humidité.

#### *Conditions sur équipement*

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur un diffractomètre D8 Discover de Bruker-axs (Karlsruhe, Allemagne). Il y a eu une acquisition de 12 heures par échantillon. La radiation ( $\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$ ), produite dans un tube cuivre scellé à 40 kV et 40mA, a été sélectionnée et parallélisée par l'utilisation de miroirs de Gobel croisés et collimatés pour produire un faisceau de 500 $\mu\text{m}$ . Les données de diffraction de rayons X ont été recueillies en utilisant un détecteur deux dimensions GADDS. Les échantillons sont placés entre deux feuilles de rubans adhésifs afin de prévenir une perte d'humidité. Une fois que les acquisitions ont été réalisées, les données brutes ont été traitées avec les logiciels Origin et Kaleidagraph.

## **II.6 Distribution de tailles de particule par granulométrie laser**

#### *Principe*

Les distributions en taille de gouttes d'émulsions ont été déterminées par granulométrie laser. La granulométrie a pour objet la mesure de la taille et la répartition statistique des particules qui, selon le critère choisi pourra s'exprimer en pourcentage massique, volumique, surfacique ou encore en nombre.

Cette technique est basée sur le principe de diffraction et de diffusion de la lumière : lorsqu'un faisceau rencontre une particule, il se produit un phénomène de diffraction. L'angle et l'intensité du rayonnement diffracté sont fonction du diamètre des particules (théorie de Fraunhofer). La théorie à la base de cette technique repose sur plusieurs hypothèses fortes :

- les particules sont sphériques, opaques et non poreuses.
- Les particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde
- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille

La théorie de Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules inférieures à 100  $\mu\text{m}$ . Pour des particules de forme irrégulière, le diamètre mesuré est un diamètre équivalent qui correspond au diamètre de la particule sphérique présentant un motif de diffraction comparable.

### *Équipement*

Le granulomètre laser utilisé est le Malvern Mastersizer S (*Figure 35*). On peut déterminer trois parties dans l'appareil.

- Une partie optique qui comprend la source lumineuse (un laser He-Ne de 2 mW et de longueur d'onde 633 nm), un banc optique et un récepteur. Le faisceau du laser est collimaté. Il y a la présence de trois focales disponibles (45, 100, 300 mm). La focale choisie fixe les limites de la gamme de travail de l'appareil (respectivement 0,1 - 80  $\mu\text{m}$  ; 0,5 - 180  $\mu\text{m}$  ; 1,2 - 600  $\mu\text{m}$ ).

- Une cuve de 100 mL munie d'une hélice à pale destinée à stocker l'échantillon avec le solvant. Un circuit de circulation amène la suspension à analyser vers la cellule de mesure traversée par le faisceau laser.

- Une partie correspondant au traitement du signal qui comprend le logiciel permettant de choisir la théorie utilisée pour le traitement du signal (Mie ou Fraunhofer) et le choix des indices de réfractions.

L'appareil fournit une distribution volumique des tailles de particules par défaut. Plusieurs diamètres peuvent être déduits des mesures : le diamètre médian ( $D(0,5)$ ) qui sépare la population en 2 (50% des particules observées ont un diamètre inférieur au  $D(0,5)$ , le

diamètre moyen volumique  $D(4,3)$  et le diamètre moyen en surface  $D(3,2)$  (diamètre de Sauter). Pour des particules parfaitement sphériques et mono-dispersées, ces 3 diamètres sont égaux.



**Figure 35:** *Granulomètre laser Mastersizer de chez Malvern – INRA Nantes*

L'échantillon à mesurer traverse le faisceau d'analyse dans une cellule de mesure. Il existe plusieurs types de cellules adaptés à différents types de matériaux. Trois types de cellules existent : cellule à agitation, cellule à air et cellule à recirculation. C'est cette dernière qui a été utilisée. C'est une cellule pour des échantillons dispersés dans de l'eau. L'échantillon et le dispersant sont maintenus en suspension par un accessoire externe, qui pompe alors la solution pour lui faire traverser la cellule à recirculation.

La théorie utilisée pour le traitement des données est la théorie de Mie car les gouttes d'émulsion ont des diamètres inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ .

#### *Préparation de l'échantillon*

Les émulsions sont préparées la veille pour être sûr qu'elles soient stabilisées (que le crémage soit terminées) et que la mesure est représentatif de l'échantillon.

#### *Conditions de mesures*

Pour les émulsions de Pickering 10/90, lorsque la concentration dans la phase aqueuse est au-delà de 3 g/L, alors une à deux gouttes suffisent pour avoir une valeur correcte (obturation compris entre 10 et 20). Lorsque la concentration est inférieure, il faut augmenter le nombre de gouttes jusqu'à ce que l'obturation soit satisfaisante. Les paramètres importants sur lesquels on peut ajuster sont les indices de réfraction des constituants. Pour la goutte d'hexadécane, l'indice est de 1,43 et pour l'eau 1,33. L'indices pour l'hexadécane a été ajusté à partir d'une étude réalisée en microscopie optique pour valider la méthode.

Les mêmes opérations ont été réalisées sur les émulsions gonflées.

## II.7 Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)

### II.7.1 Principes des mesures

Une expérience de DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons, de longueur d'onde  $\lambda$  à travers un échantillon et de mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . Cette technique est intéressante et riche de possibilités car le neutron est une particule neutre et qui donc n'interagit pas avec les champs électriques dont celui dû aux électrons. L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur de diffusion par :

$$\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad \text{équation 16}$$

Où  $\vec{k}_d$  et  $\vec{k}_i$  sont, respectivement, les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé, ayant un module  $k = 2\pi/\lambda$  dans le vide, si on ne prend en compte que la diffusion élastique.

Le module du vecteur de diffusion  $Q$  vaut  $Q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$  et il a pour dimension l'inverse d'une longueur. L'évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $Q$  permet d'obtenir des informations sur les corrélations de l'échantillon aux échelles  $Q^{-1}$ .

Le module du vecteur de diffusion va permettre de regrouper sur une même courbe les données obtenues pour un couple  $(\lambda, \theta)$ . Pour faire varier les valeurs de  $Q$ , il est possible de changer la distance échantillon-détecteur et/ou la longueur d'onde.

Cette technique est adaptée à l'étude des systèmes de la matière molle en général, car les longueurs d'onde des neutrons incidents permettent de sonder des tailles caractéristiques allant de 0,5 à 200 nm. Un des autres avantages importants de cette technique est qu'elle est non destructive.

### II.7.2 Equipement

#### *Le spectromètre*

Avec un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles, on peut sonder la matière pour observer des objets qui ont des dimensions comprises entre 0,5 et 200 nm. La *Figure 36* présente un schéma de principe d'un appareil de diffusion aux petits angles. Un spectromètre à neutrons est constitué d'un monochromateur (qui peut-être mécanique ou optique) qui sert à sélectionner les neutrons d'une longueur d'onde choisie et d'éliminer les autres, d'un guide de neutrons (très souvent à réflexion totale pour ne pas perdre de flux) qui sert à amener les neutrons à l'endroit souhaité : l'échantillon, d'un dispositif de collimation qui sert à réduire la divergence angulaire à la sortie du guide de neutrons, de l'échantillon et d'un

détecteur. Très souvent, la partie comprise entre l'échantillon et le détecteur est placée dans un cylindre (un bidon) sous vide ou rempli d'un gaz inerte tel que l'hélium pour éviter les interactions avec des neutrons (cela peut-être de l'absorption ou de la diffusion)

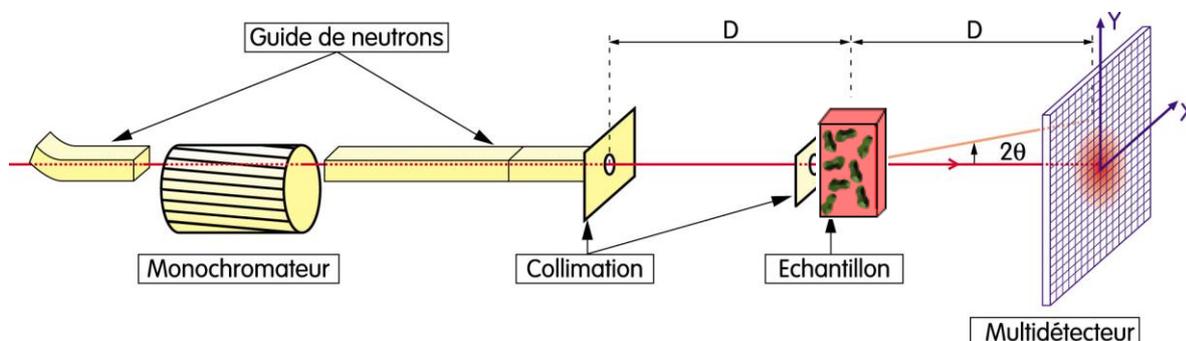


Figure 36 Schéma de principe d'un spectromètre à la diffusion isotrope aux petits angles

Il existe également un spectromètre pour les très petits angles. Il a été créé pour observer des objets de taille similaire à ceux observables par la lumière. Les objets observés ont une taille caractéristique comprise entre 5 et 500 nm.

#### Les cellules

Les émulsions ou les suspensions sont introduites dans des cuves en quartz Hellma d'épaisseur 1 ou 2 mm en fonction de la configuration souhaitée. La cellule en cadmium à une épaisseur de 5 mm.

#### II.7.3 Paramètres des expériences en diffusion des neutrons aux petits angles

Les mesures de DNPA ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS) à Saclay en collaboration avec Fabrice Cousin, sur le spectromètre PACE. Deux configurations ont été utilisées :

- 6 Å - 2 mètres et 2 Å - 4,7 mètres. Ces configurations ont permis d'avoir accès à une gamme de  $Q$  allant de  $3,5 \cdot 10^{-3}$  à  $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à des distances dans l'espace réelle entre 3,5 et 180 nm.  
Donnant peu de données aux petits angles, une nouvelle combinaison a été utilisée.
- 5 Å - 1 mètres, 5 Å - 4,7 mètres et 17 Å - 4,7 mètres. Cette configuration a permis d'avoir accès à une gamme de  $Q$  allant de  $2,4 \cdot 10^{-3}$  à  $0,44 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui correspond à des distances dans l'espace réelle entre 1,4 et 262 nm.

Les mesures de DNTPA ont été réalisées sur le spectromètre TPA. Une configuration a été utilisée.

- 6 Å – 4mètres. Le spectromètre a un design particulier qui permet d'obtenir des petits  $Q$  : Il est composé d'un détecteur avec des pixels fins et un système permettant une très bonne collimation. Cette configuration a permis d'avoir accès à une gamme de  $Q$  allant de  $0,8 \cdot 10^{-3}$  à  $8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à des distances dans l'espace réelle entre 79 et 785 nm.

#### II.7.4 Le traitement des données brutes

Une fois la mesure de l'échantillon réalisée, certaines contributions doivent être soustraites à l'intensité brute afin d'obtenir la contribution de l'échantillon. Il faut soustraire la contribution que peut apporter la cellule (on considère que les cellules sont toutes identiques et ont alors la même contribution). L'intensité brute doit être normalisée par l'épaisseur  $e$  de l'échantillon et la transmission  $T$  qui correspond à l'atténuation du faisceau direct qui traverse l'échantillon. L'efficacité du détecteur doit ensuite être corrigée en mesurant le spectre de diffusion d'un échantillon incohérent de référence. Une cellule Hellma de 1mm d'épaisseur avec de l'eau légère ( $H_2O$ ) est alors utilisée. Du cadmium a été utilisé pour l'obtention de l'intensité du bruit de fond ( $I_{\text{bruit de fond}}$ ). L'eau a été utilisée également pour l'obtention du facteur de normalisation permettant d'accéder à des valeurs absolues en intensité (en  $cm^{-1}$ ).

L'intensité absolue s'exprime alors selon l'expression suivante :

$$I(cm^{-1}) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} \frac{e_{H_2O}}{e_{\text{echantillon}}} \frac{\frac{I_{\text{echantillon}} - I_{\text{bruit de fond}}}{Tr_{\text{Echantillon}}^{EB}} - \frac{I_{\text{cellule vide}} - I_{\text{bruit de fond}}}{Tr_{\text{Cellule vide}}^{EB}}}{\frac{I_{H_2O} - I_{\text{bruit de fond}}}{Tr_{H_2O}^{EB}} - \frac{I_{\text{cellule vide}} - I_{\text{bruit de fond}}}{Tr_{\text{Cellule vide}}^{EB}}}$$

Où  $e_{H_2O}$  vaut 0,1 cm ;  $d\Omega = s/D^2$  est l'angle solide d'une cellule de détection.

$I$  correspond à des intensités et  $Tr$  à des transmissions.

Différents types de mesures ont été effectués : des mesures sur les NCC à 5,4 et 7,8 g/L dispersés dans du  $D_2O$ . Les NCC ont subi une deuxième dialyse contre de l'eau lourde et il a été considéré que les NCC étaient plongés dans 100% de  $D_2O$ . La présence de  $D_2O$  permet de maximiser le terme  $\Delta\rho^2$  et évite la diffusion incohérente générée par  $H_2O$ . Des suspensions de NCC avec du NaCl (dans du  $D_2O$ ) à différentes molarités ont également été réalisées. Ces suspensions ont été réalisées pour la détermination des dimensions des NCC, et des mesures de variation de contraste sur les émulsions pour la détermination de l'épaisseur de la

couche cellulosique et la caractérisation de la surface spécifique de cette couche cellulosique.

### II.7.5 Le contraste neutronique

Pour pouvoir mesurer le signal d'un objet, il est nécessaire de connaître le contraste dans le milieu dans lequel il se trouve. Le contraste se définit par une différence de densité de longueur de diffusion. Les valeurs de longueur de diffusion de différents constituants sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$Nb = \frac{(\sum bi)}{V} = \frac{\sum bi}{\frac{M}{N_{\text{avogadro}} \cdot d}} \quad \text{équation 17}$$

Où  $b$  est la longueur de diffusion cohérente. Elle varie irrégulièrement d'un élément à l'autre contrairement à celles des rayons X. Elles sont de l'ordre de  $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et sont positives ou négatives.  $M$  est la masse molaire et  $d$  la densité de l'élément.

La particularité de la DNPA réside dans la possibilité de modifier le contraste entre les différents constituants d'un système. Le principe de la variation de contraste repose sur le remplacement d'un noyau par l'un des isotopes. 99 % des cas concernent le couple H/D. Cette substitution n'engendre pas de perturbation chimique significative sauf dans les cas où les effets des liaisons hydrogène sont importants. Lorsque l'on mélange deux solvants isotopiques, la longueur de diffusion moyenne du mélange devient :

$$\rho_{\text{moy}} = x_D \rho_D + (1 - x_D) \rho_H$$

Où  $x_D$  est la fraction volumique du solvant deutéré,  $\rho_D$  est la densité de longueur de diffusion du solvant deutéré et  $\rho_H$  celle du solvant hydrogéné.  $\rho_{\text{moy}}$  doit avoir la même valeur que la densité de longueur de diffusion de l'élément en question. Cette méthode sera utilisée dans le chapitre 4.

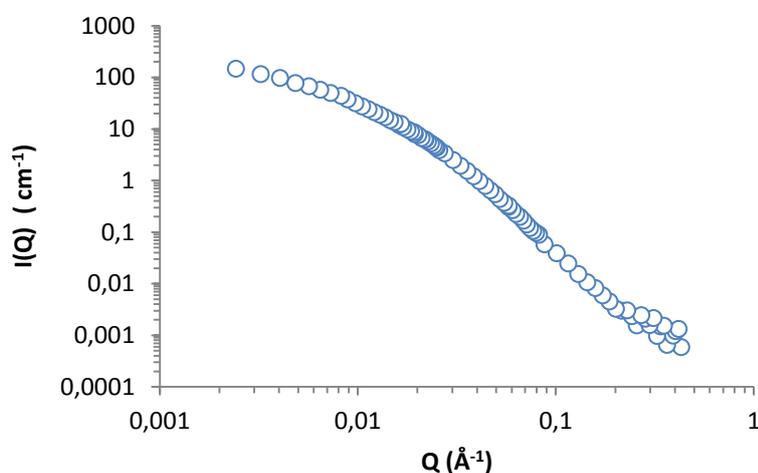
Dans le *Tableau 4*, sont rassemblées les densités de longueur de diffusion de chacun des constituants des différents systèmes.

**Tableau 4** Densités de longueur de diffusion des différentes composantes des émulsions

Composant	Densité de longueur de diffusion ( $10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ )
H <sub>2</sub> O	-0,56
D <sub>2</sub> O	6,37
Hexadécane - hydrogéné	-0,43
Hexadécane - deutéré	6,85
NCC - hydrogéné	1,9

### II.7.6 Traitement des données normalisées

Pour caractériser les NCC individuels, les suspensions étaient au départ dans du H<sub>2</sub>O. Pour maximiser le terme  $\Delta\rho^2$  et éviter la diffusion incohérente générée par H<sub>2</sub>O, les suspensions ont été dialysées dans de l'eau lourde (D<sub>2</sub>O). Les différentes suspensions ont été insérées dans des cellules en quartz Hellma de 2 mm. Le traitement des données est réalisé avec le logiciel Pasinet 2. Une fois que l'on a les données brutes, il faut d'abord les normaliser, puis en fonction des configurations du paragraphe du chapitre 2 II.7.3, il faut ajuster les courbes de chaque configurations pour ne former qu'une seule courbe sur l'ensemble de la gamme de Q étudiée et pour finir il faut soustraire l'incohérent. On obtient alors la courbe de la *Figure 37*.



**Figure 37** : Courbe de DNPA d'une suspension de NCC sulfatés à 7,8 g/L avec 2 mM de NaCl. Représentation  $I=f(Q)$

En fonction de ce que l'on observe, on peut utiliser soit le facteur de Forme ou bien un facteur de structure. Le facteur de forme rend compte de la forme et de la taille de l'objet diffusant. Il existe différentes expressions du facteur de forme selon l'objet considéré (cylindre, sphère, chaîne Gaussienne etc...). Le facteur de structure permet lui de caractériser l'état de

dispersion des objets dans le milieu où ils se trouvent et de connaître l'état d'agrégation ou de répulsion ainsi que l'intensité des interactions. Dans un système dilué, le facteur de structure est fixé comme égal à 1, ce qui permet de mesurer directement le facteur de forme de l'objet. Le lecteur désireux d'obtenir plus d'informations sur le principe de la diffusion des neutrons aux petits angles sera invité à consulter ces quelques ouvrages <sup>147, 148</sup>. Pour l'étude des NCC individuels, dans ces conditions, le facteur de structure est négligeable.

On peut extraire différents régimes à partir de l'analyse du facteur de forme. On peut déterminer le régime de Guinier et le régime de Porod. Le régime de Guinier se réfère à un domaine de petits  $Q$  de la courbe de dispersion pour laquelle on sonde des échelles spatiales suffisamment grandes de sorte que  $Q^{-1}$  est beaucoup plus grand que la taille de l'objet. Le régime de Porod se réfère à un domaine de grands  $Q$  de la courbe de dispersion. C'est un régime où seules les échelles locales sont sondées. Cette fois-ci,  $Q^{-1}$  est beaucoup plus petit que la taille de l'objet. A  $Q$  intermédiaire, On peut sonder les deux échelles (spatiale et locale)

#### II.7.7 Modélisation des données traitées

Une fois que les données sont traitées sur Pacinet 2, les données sont retraitées dans un autre logiciel, Sasview. Dans ce logiciel, différents modèles sont incorporés pour la détermination des dimensions des paramètres. Pour déterminer les dimensions des NCC isolés, il a fallu donc ajuster les courbes par le facteur de forme le plus adéquates. Après avoir testé différents catégories de modèles comme par exemple le modèle pour un cylindre, c'est le modèle pour un parallélépipède qui a donné les meilleurs résultats (ajustements) comme cela avait été réalisé par Bonini *et al.* <sup>149</sup>. L'expression du facteur de forme  $P(Q)$  peut alors se faire à partir de l'équation :

$$P(Q, a, b, c) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(Qa \sin \alpha \cos \beta)}{Qa \sin \alpha \cos \beta} \frac{\sin(Qb \sin \alpha \sin \beta)}{Qb \sin \alpha \sin \beta} \frac{\sin(Qc \cos \alpha)}{Qc \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta$$

A partir du facteur de forme  $P(Q)$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  représentent respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur du parallélépipède.

Le régime de Guinier étant très court sur la courbe obtenue en DNPA, des expériences aux très petits angles (DNTPA) ont été aussi réalisés, cela permet d'élargir la gamme de  $Q$  étudiée. Mais les données en DNTPA sont très bruitées. Le premier traitement à faire, pour l'obtention d'un ajustement correct est de supprimer les points aberrants pour obtenir des résiduels dans SASVIEW les plus faibles possible. On passe alors d'un résiduel à plus de 1000 à

80 en valeur normalisée. Il est difficile d'avoir des valeurs plus faibles en résiduel avec des données obtenues en DNTPA.

Il faut ensuite rentrer certains paramètres dans Sasview. Le bruit de fond, la fraction volumique des NCC, la densité de longueur de diffusion d'un NCC et celui du solvant ici l'eau pure.

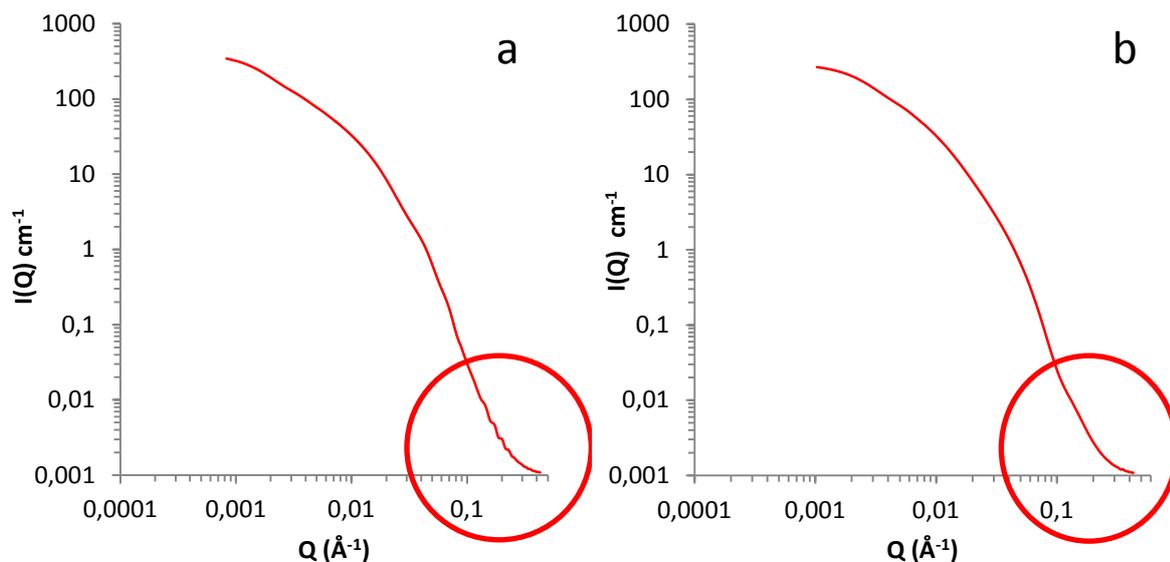
Dans la littérature et après une étude en AFM et en MET, on avait une idée des dimensions caractéristiques que pouvaient avoir les bâtonnets de NCC. Par la suite, les valeurs de  $a$ ,  $b$  et  $c$ , correspondant à la largeur, l'épaisseur et la longueur, ont été ajustées, pour que la courbe modèle de SASVIEW et les données expérimentales se superposent.

Pour les trois paramètres de dimensionnement dans cette étude, des barres d'erreur de ces paramètres sont à rentrer également dans Sasview pour borner les valeurs lors de la réalisation du ajustement. Un paramètre de polydispersité peut-être rentré. Une fois que l'on a toute ces données, on peut lancer la création du ajustement.

Au vu des résultats en TEM et en AFM, on constate que les NCCs individuels n'ont pas tous les mêmes dimensions. Il a donc fallu incorporer un indice de polydispersité dans les conditions de modélisation.

#### *II.7.7.a Influence de la polydispersité*

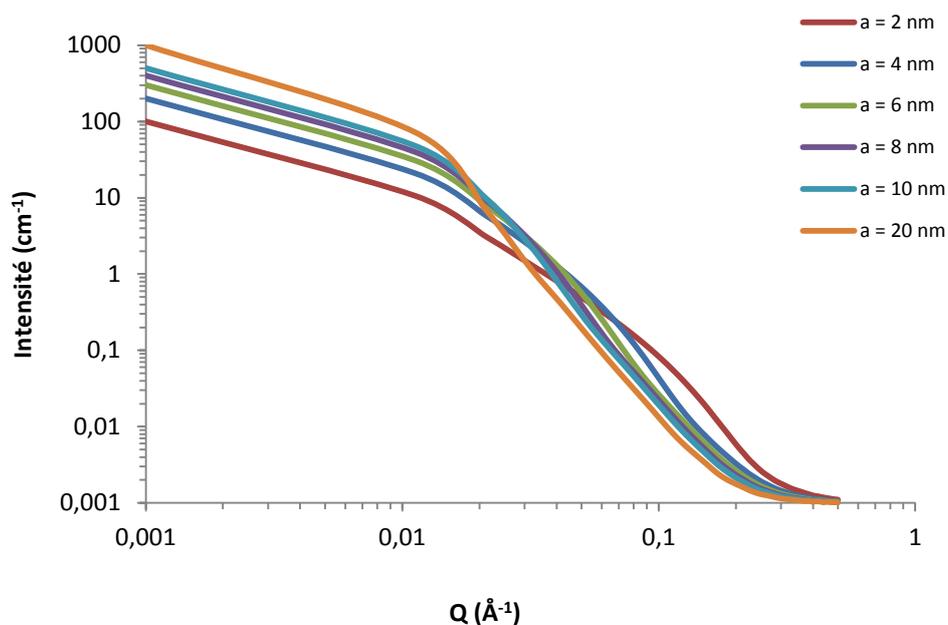
L'indice de polydispersité a été varié de 0,1 à 0,9 sur le paramètre  $a$  uniquement dans un premier temps. Lorsque l'on fait varier plusieurs paramètres en même temps, alors on arrive vite à une limite machine significative. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une polydispersité proche de 0,4 pour le paramètre  $a$ . Avec cette valeur, il a été possible d'avoir des ajustements très convenables pour toutes les courbes. Mais pour les grands  $Q$ , des oscillations étaient présentes. Pour obtenir alors l'ajustement le plus lisse possible, il a été ajouté un indice de polydispersité sur le paramètre  $b$ . Le temps de calcul était alors beaucoup plus important, mais cela permet d'obtenir un ajustement lisse sur la gamme de  $Q$  étudiée. (*Figure 38*)



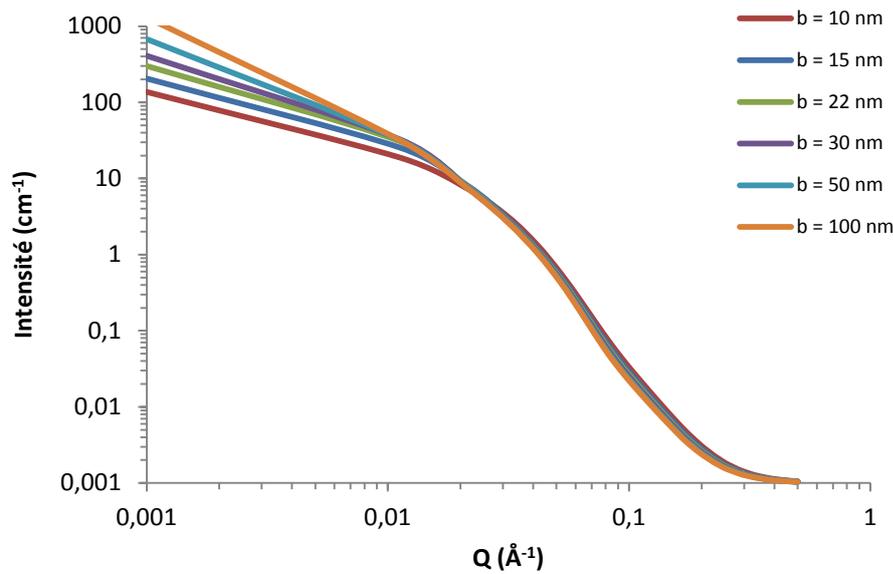
**Figure 38 :** Ajustement de s DNPA avec un seul indice de polydispersité (a) et 2 indices de polydispersité (b)

#### II.7.7.b Influence des valeurs des paramètres a, b et c

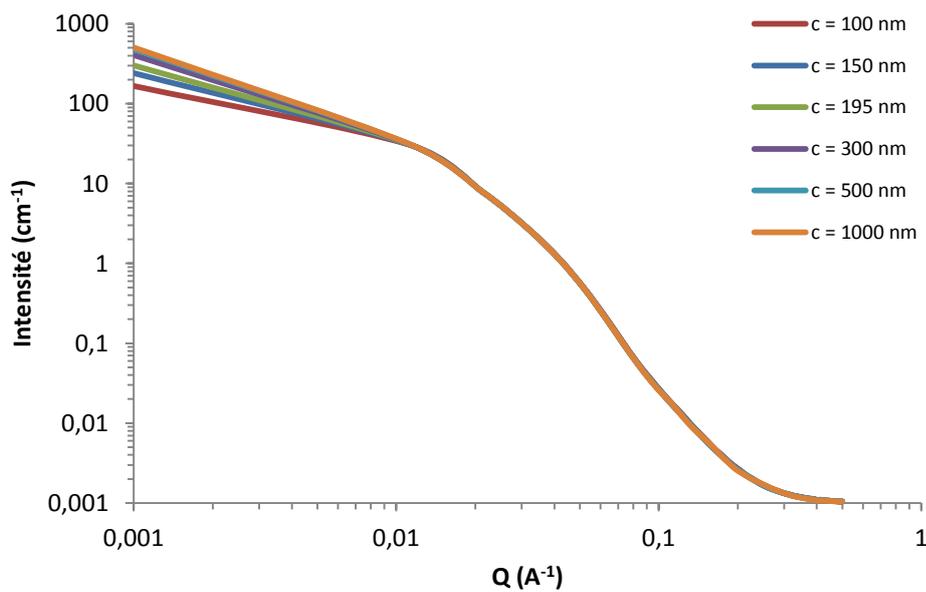
Pour déterminer les valeurs des dimensions des NCC les plus probables, il a fallu voir comment l'ajustement évoluait en fonction des paramètres *a*, *b* et *c*. Pour une meilleure lisibilité des courbes, une polydispersité de 0,4 en *a* et en *b* a été appliquée. Les courbes représentées sur les figures 39,40 et 41 sont les courbes modèles du logiciel SASVIEW.



**Figure 39 :** Courbes obtenues à partir du modèle parallélépipédique en faisant varier le paramètre *a* et en fixant les paramètres *b* et *c*



**Figure 40 :** Courbes obtenues à partir du modèle parallélépipédique en faisant varier le paramètre  $b$  et en fixant les paramètres  $a$  et  $c$



**Figure 41 :** Courbes obtenues à partir du modèle parallélépipédique en faisant varier le paramètre  $c$  et en fixant les paramètres  $a$  et  $b$

Au regard des courbes des figures 39,40 et 41, on remarque qu'il n'y a pas un lissage de la courbe sur tout le domaine de  $Q$ . Ces variations de courbures sont présentes car il manque des points, en particulier à petits  $Q$ , pour avoir une courbe lisse.

On constate que les différents paramètres n'ont pas le même poids sur la déviance des ajustements. Pour le paramètre  $a$ , représentant l'épaisseur, lorsque l'on varie ce paramètre, on

joue sur la hauteur du plateau pour l'obtention du régime de Guinier et sur la pente de la courbe à moyen  $Q$ . Pour le paramètre  $b$ , représentant la largeur, c'est la même chose mais dans des proportions moindres. Le paramètre  $c$ , représentant la longueur, n'a qu'une déviation aux très petits  $Q$ . On considère donc qu'il n'y a aucun ajustement dépendant des valeurs du paramètre  $c$ .

L'ajustement dépend essentiellement des valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  correspondant à l'épaisseur et la largeur du nanocristal.

#### II.7.8 Etude des émulsions : variations de contraste

Dans cette technique, la possibilité de faire varier le rapport isotopique, les contrastes de phases, en mélangeant des solvants deutérés et hydrogénés, a permis d'isoler les différentes contributions à la diffusion des émulsions étudiées. Par exemple, en égalant les densités de longueur de diffusion des deux phases liquides (continue et dispersée), il est possible d'avoir accès à la contribution résiduelle de diffusion de l'interface, et obtenir des informations sur l'épaisseur de la couche. Autre exemple, en ajustant le signal de la phase continue l'eau, à celui des nanocristaux de cellulose, on peut obtenir la contribution à la diffusion des gouttelettes d'hexadécane et ainsi accéder à la quantité totale d'interface (*limite de Porod*).

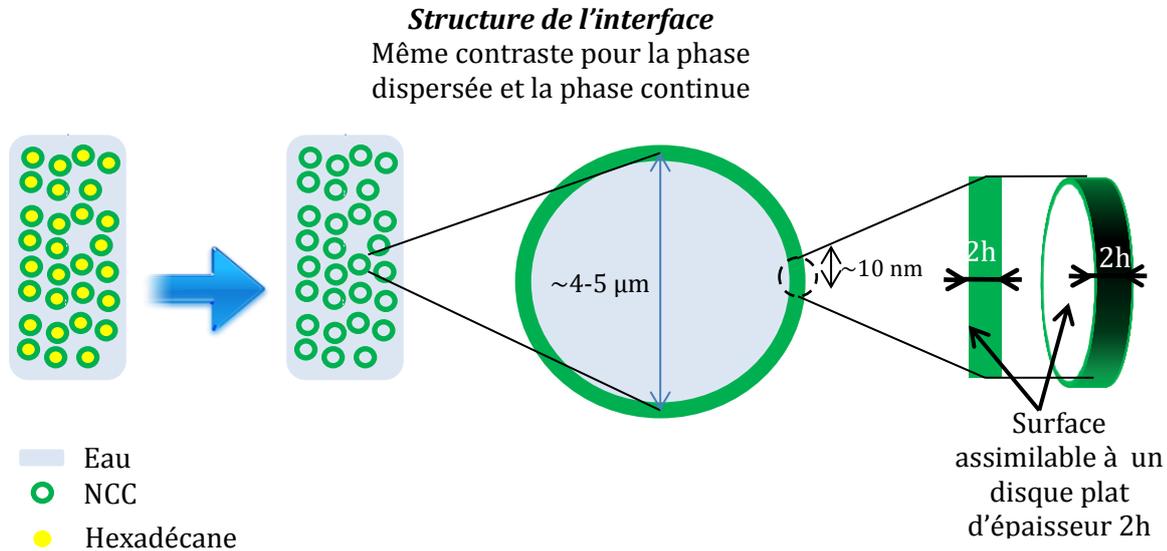
##### *Méthode pour la détermination de la couche cellulosique d'une émulsion de Pickering*

Des travaux antérieurs ont déjà permis de remonter à l'épaisseur de la couche interfaciale d'une émulsion par DNPA. Notamment, les travaux de Jestin *et al.* se sont focalisés sur l'organisation des asphaltènes à l'interface et à la description structurale en relation avec la stabilité des émulsions<sup>150</sup> et Verruto *et al.* ont travaillé sur la composition et l'épaisseur de la couche d'asphaltène dans des émulsions de Pickering en modifiant le modèle utilisé par Jestin *et al.* en rajoutant un paramètre de polydispersité dans les modèles<sup>151</sup>.

La détermination de l'épaisseur de la couche cellulosique s'est faite en supprimant le contraste entre les deux phases liquides (eau et hexadécane) à partir des calculs de densités de longueur de diffusion en utilisant de l'hexadécane et de l'eau deutérés. ( $D_2O$  et mélange de 6,4% d'hexadécane hydrogéné et 93,6% d'hexadécane deutéré). Il n'existe alors plus qu'un seul contraste entre les phases liquides du milieu et les NCC, ce qui permet de sonder la seule surface des gouttes assimilables alors à un film cellulosique (*Figure 42*).

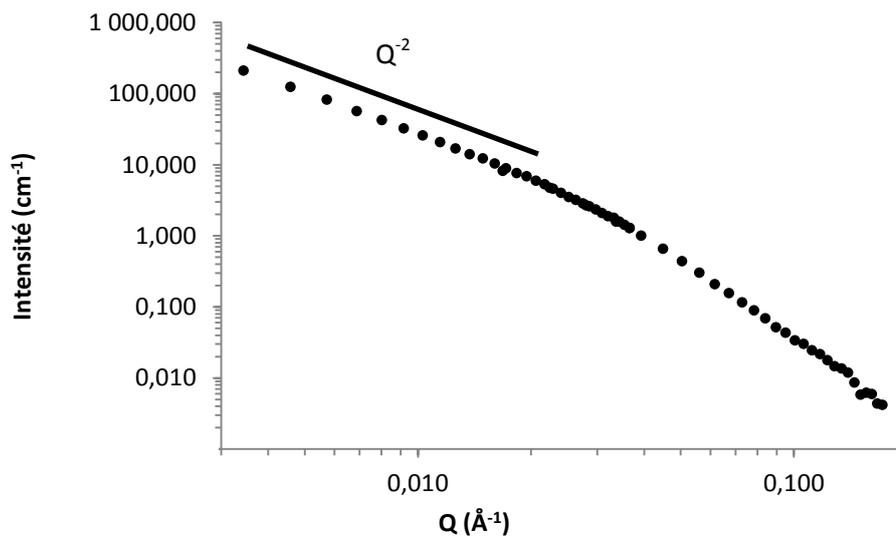
Comme la taille des gouttelettes est de l'ordre de quelques microns, leur facteur de forme  $P(Q)$  n'est pas accessible dans la gamme de  $Q$  étudiée par le neutron, donc l'intensité de diffusion provient de la surface des gouttelettes.

Cette dépendance est observée car on n’observe pas la goutte dans son intégralité mais uniquement une fraction de la surface permettant d’assimiler la surface à une surface plane (Figure 42). On sonde ainsi uniquement l’épaisseur moyenne de la couche cellulosique.



**Figure 42 :** Schéma de la configuration en DNPA pour la détermination de l’épaisseur de la couche cellulosique.

Les courbes expérimentales obtenues ont une dépendance en  $Q^{-2}$  aux petits  $Q$ , ce qui est une caractéristique des objets à deux dimensions (Figure 43). On a la présence d’une dépendance en  $Q^{-2}$  pour toutes les émulsions réalisées dans cette partie. A grand  $Q$ , la dépendance est plus importante, on a donc la possibilité de voir les NCC.



**Figure 43 :** Représentation du signal d’interface des courbes de DNPA de  $I$  en fonction de  $Q$  pour une émulsion stabilisée par des NCC chargés, à 50 mM NaCl et avec une concentration de 5 g/L dans la phase aqueuse

L'épaisseur de l'interface peut être obtenue par modélisation de la fraction de la surface des gouttelettes qui contribue à la diffusion avec un facteur de forme d'un disque plat et d'épaisseur  $2h$  (Figure 42). Pour remonter à l'épaisseur de la couche cellulosique, on utilise le facteur de forme suivant :

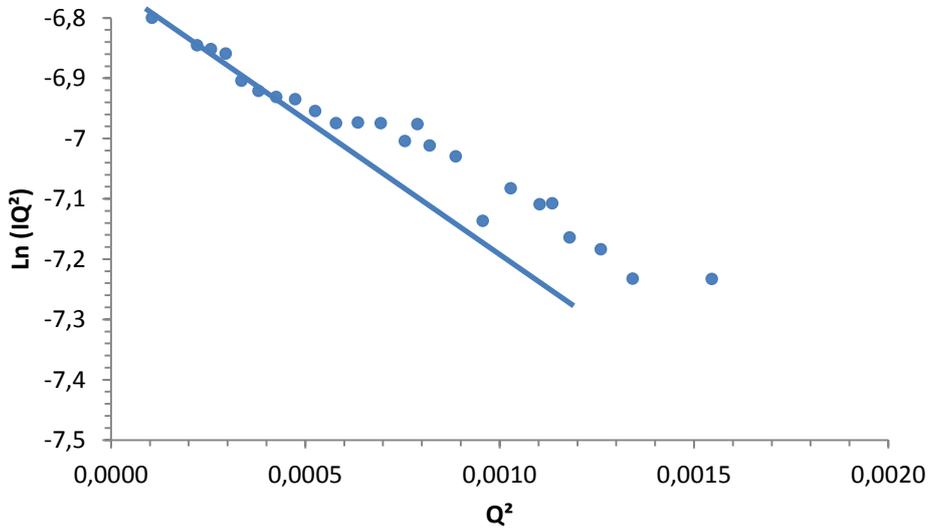
$$P(Q) \approx \frac{2}{(QR)^2} \exp\left(-\frac{(Qh)^2}{3}\right) \quad Qh \leq 1 \text{ et } QR \gg 1 \quad \text{équation 18}$$

En développant et en faisant des approximations, on arrive à cette équation :

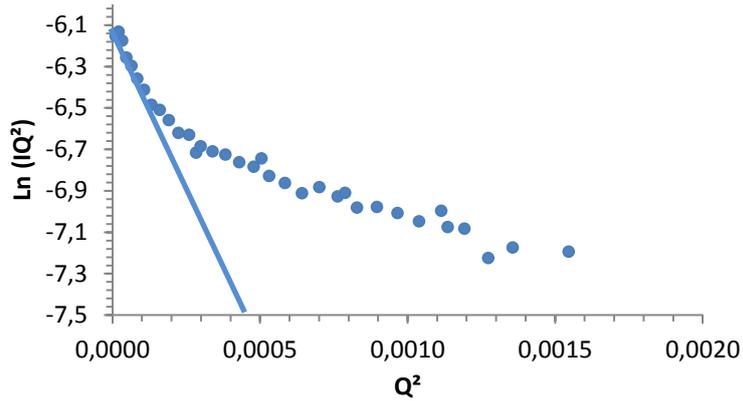
$$\ln(IQ^2) \approx \ln\left(\frac{2}{R^2}\right) - Q^2 \frac{h^2}{3} \quad \text{équation 19}$$

On obtient alors une équation du premier ordre de la forme  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  dont la pente à l'origine donne l'épaisseur ( $h^2/3$ ) dans le domaine de  $Q$  permettant de valider les conditions expérimentales de l'équation  $Qh \leq 1$  correspondant à une approximation du régime de Guinier. La valeur de l'épaisseur de la couche cellulosique peut alors être déduite.

Les courbes  $\ln(IQ^2)$  en fonction de  $Q^2$  sont représentées sur les Figure 44 et Figure 45 à titre d'exemple. Il a été possible de réaliser ce genre de courbes pour toutes les émulsions de cette partie.



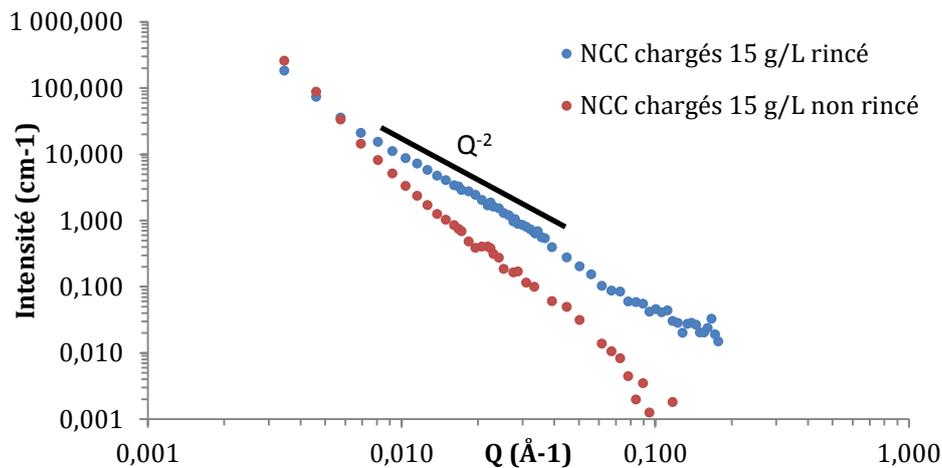
**Figure 44 :** Représentation du signal d'interface des courbes de  $\ln(IQ^2)$  en fonction de  $Q^2$  en DNPA pour une émulsion stabilisée par des NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$   $50 \text{ mM}$  de  $\text{NaCl}$  et une concentration de  $0,8 \text{ g/L}$  de NCC dans la phase aqueuse.



**Figure 45 :** Représentation du signal d'interface des courbes de  $\ln(IQ^2)$  en fonction de  $Q^2$  en DNPA pour une émulsion stabilisée par des NCC Neutres à 50 mM de NaCl, concentration de 0,8 g/L NCC dans la phase aqueuse.

*Evaluation des limites de la méthode pour les émulsions stabilisées par des NCC*

Pour la détermination de l'épaisseur de la couche cellulosique, on prend pour hypothèse qu'aucun NCC n'est relargué dans la phase aqueuse après émulsification. Pour tester cela, on a mesuré le signal en présence d'un excès de NCC. A 15 g/L de NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$ , la phase aqueuse est opaque mettant clairement en évidence que des NCC non adsorbés sont dispersés dans la phase aqueuse. La courbe de  $I(Q)$  en fonction de  $Q$  a été comparée à celle obtenue lorsque cette même émulsion a été rincée à plusieurs reprises par crémage et redispersion dans un grand volume d'eau ultra pure afin de ne plus avoir de NCC dispersés dans la phase continue (voir Figure 46). En effet, il a été montré que les NCC sont adsorbés de façon irréversibles à interface huile/eau et les gouttes peuvent donc être crémées puis redispersées sans variation de leur diamètre, donc sans coalescence.



**Figure 46 :** Représentation des courbes de DNPA en  $I$  en fonction de  $Q$  (a) pour des émulsions stabilisées avec 15 g/L de NCC dans la phase aqueuse avant et après rinçage.

On constate que pour les émulsions non rincées, il est impossible d’avoir une dépendance en  $Q^{-2}$ . Comme il n’y a pas de dépendance en  $Q^{-2}$ , alors on ne peut pas appliquer l’équation et donc, avec cet échantillon, il est impossible de remonter à une épaisseur de la couche cellulosique. On est en présence d’un signal où il y a probablement l’addition du signal provenant de la couche cellulosique et celui des NCCs présent dans la phase aqueuse.

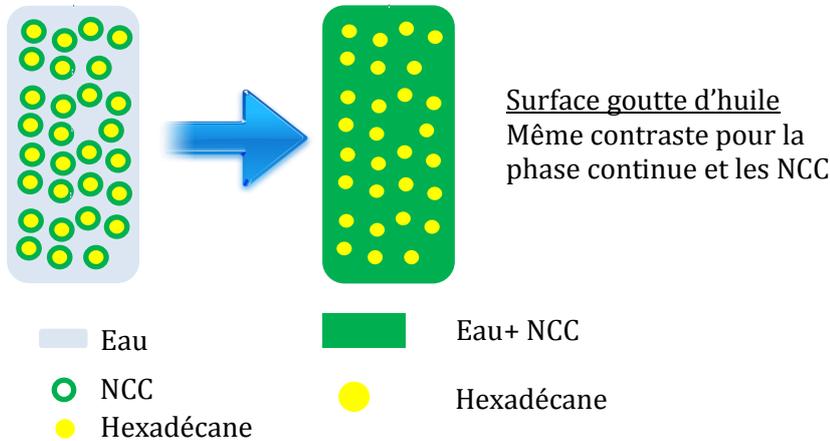
Le signal de l’émulsion non rincée représente alors l’addition du signal des gouttes avec le signal des NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$ . Il apparaît donc qu’en présence d’un excès de NCC il est impossible de définir une épaisseur.

En revanche, après rinçage de l’émulsion à  $15 \text{ g/L}$ , on observe bien une dépendance en  $Q^{-2}$  aux petits  $Q$ . Ceci conforte l’absence de NCC dans la phase continue lorsque la pente de 2 est observée.

## II.7.9 Rugosité générée par les NCC à l’interface

### II.7.9.a La rugosité de la surface de la goutte d’huile

En choisissant les densités de longueur de diffusion pour éteindre sélectivement les différentes phases de l’émulsion, la DNPA permet également de déterminer les surfaces spécifiques des échantillons.



**Figure 47 :** Schéma de la configuration en DNPA pour la détermination de la rugosité de la goutte d’huile seule.

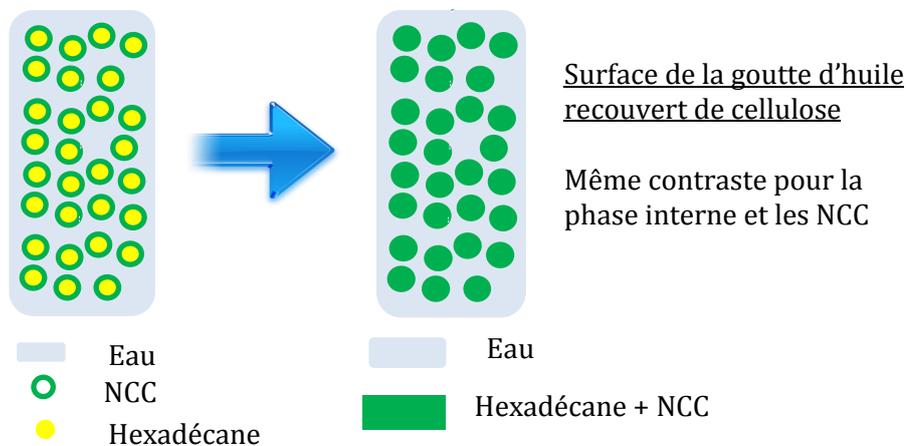
En utilisant de l’eau dont le contraste est le même que celui du film de cellulose ( $64,5\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $35,5\%$  de  $\text{D}_2\text{O}$ ), on éteint le signal lié au film cellulosique pour n’obtenir que le signal lié aux gouttelettes d’huile (Figure 47). Aux grand  $Q$ , la loi de Porod permet d’obtenir le rapport surface sur volume  $S/V$  des gouttelettes d’huile selon l’équation suivante :

$$\lim I(Q) = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} Q^{-4} \quad \text{équation 20}$$

Où  $\lim I(Q)$  correspond à la valeur en  $IQ^4$  lorsque les données forment un plateau,  $\Delta\rho^2$  qui correspond à la différence des longueurs de diffusion au carré ( $\Delta\rho^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2$ ) où  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les densités de longueur de diffusion des éléments à considérer (les NCC et la phase aqueuse => eau).

II.7.9.b La rugosité de la goutte d'huile recouverte de NCC

En modulant les densités de longueur de diffusion, on obtient de l'huile dont la densité de longueur de diffusion est la même que celle du film de cellulose (68% de hexadécane hydrogéné et 32% de hexadécane deutéré). On obtient alors le signal diffusé par les gouttelettes d'huile recouvertes cette fois de NCC.



**Figure 48 :** Schéma de la configuration au DNPA pour la détermination de la rugosité de la goutte d'hexadécane recouvert de NCC.

## CHAPITRE 3 - Les nanocristaux de cellulose (NCC)

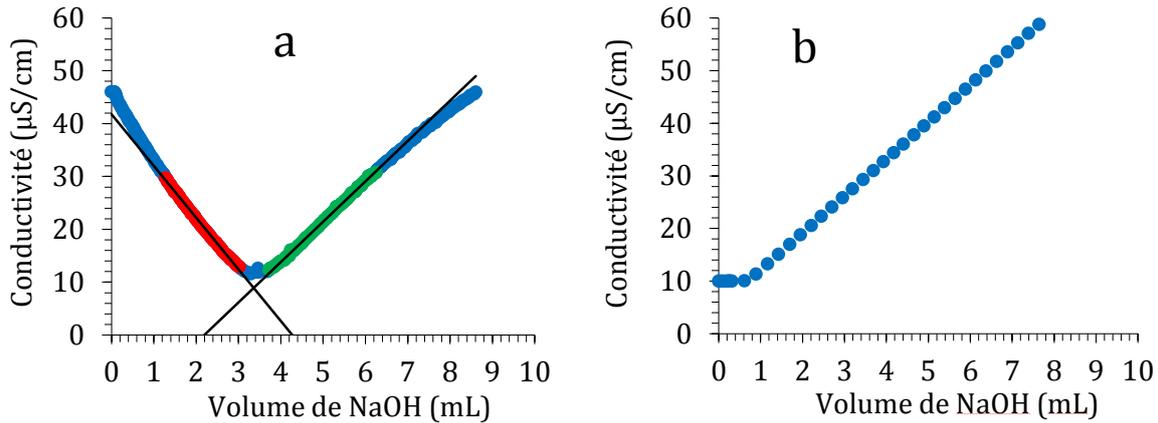
Ce chapitre a pour but de caractériser les nanocristaux de cellulose qui ont été utilisés pour stabiliser les émulsions de Pickering. Dans un premier temps, les caractéristiques se feront sur les NCC dans l'eau puis, comme la stabilisation des émulsions de Pickering ne peut se faire qu'en milieu salin, on étudiera le comportement des NCC dans un milieu salin jusqu'à 200mM en NaCl.

### I Caractérisation de la densité de charge de surface

Dans le chapitre précédent, il a été expliqué que les NCC ont été obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique de linters de coton. Ce procédé permet de ne conserver que les parties cristallines de la fibre mais induit la présence de groupements sulfates sur leur surface. Etant donné que les parties amorphes et une partie des régions cristallines sont hydrolysées, une grande partie de l'échantillon est perdue et les rendements obtenus sont très faibles, de l'ordre de 20% à 45 %. De nombreux batchs ont été réalisés. Chacun de ces batchs a été caractérisé et montrent une bonne reproductibilité de l'étape d'hydrolyse.

#### I.1 Dosage des groupements sulfates par conductimétrie

La titration conductimétrique avec NaOH permet de mesurer la quantité de charges. Connaissant la concentration et le rapport surface/volume des particules, on obtient une densité de charge de surface des particules titrées. Tous les lots de NCC chargés ont donné une courbe similaire à la *Figure 49a* avec un volume équivalent clairement identifié. Sur la courbe de titration de la *Figure 49b*, on remarque que pour les NCC neutres, il n'y a pas de diminution de la conductivité ni de point d'équivalence aussi marqué, ce qui permet de dire que les NCC neutres n'ont pas de groupements sulfate détectables à leur surface ( $<0,01 \text{ e/nm}^2$ ). Il y a cependant un plateau au début de la courbe de titration. Cela est attribué à la présence de quelques charges négatives probablement de nature carboxylique comme cela a déjà été montré par électrophorèse.<sup>152</sup>



**Figure 49** : Courbes de titration conductimétrique d'une suspension de NCC avec une densité de charge de surface de  $0,16 \text{ e/nm}^2$  (a) et d'une suspension de NCC neutres (b).

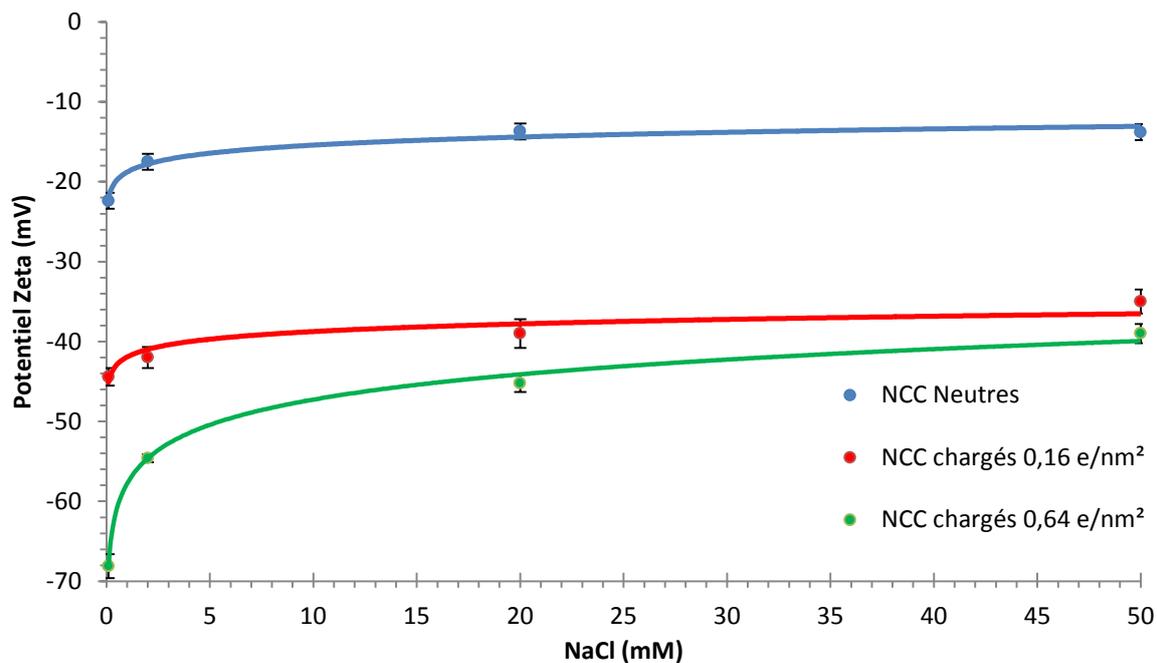
Pour vérifier les observations faites en titrage en conductimétrie, des essais complémentaires ont été réalisés par la mesure du potentiel Zeta en milieu neutre (pH 7). Ces valeurs ont confirmé que les deux lots de NCC ont bien des différences de densité de charges de surfaces (Tableau 5). Les valeurs déterminées sont très proches de la littérature qui donne des valeurs allant de -20 à -45 mV pour du coton en fonction du traitement chimique réalisé. La valeur du potentiel Zeta pour les NCC neutres de -22mV est proche d'un domaine considéré de neutralité au sens large. La valeur négative est toutefois attribuée aux groupements carboxyliques sans doute présents.

**Tableau 5** Tableau corrélant les valeurs de densité de charges de surface avec celles obtenue en potentiel Zeta pour des NCC chargés et neutres.

	NCC neutres	NCC 0,16	NCC 0,64
Densité de charge de surface ( $\text{e/nm}^2$ )	<0,01	0,16	0,64
Potential Zeta (mV)	$-22 \pm 0,5$	$-43 \pm 1$	$-60 \pm 0,7$

### 1.2 Effet de la force ionique par mesure du potentiel Zeta

Le potentiel Zeta des particules de NCC a été testé, pour les trois charges de surface, pour mesurer la stabilité des suspensions avec différentes concentrations en électrolytes. La présence de charges de surface négative a bien été confirmée par les mesures de potentiel Zeta. On peut voir les différents résultats sur Figure 50.

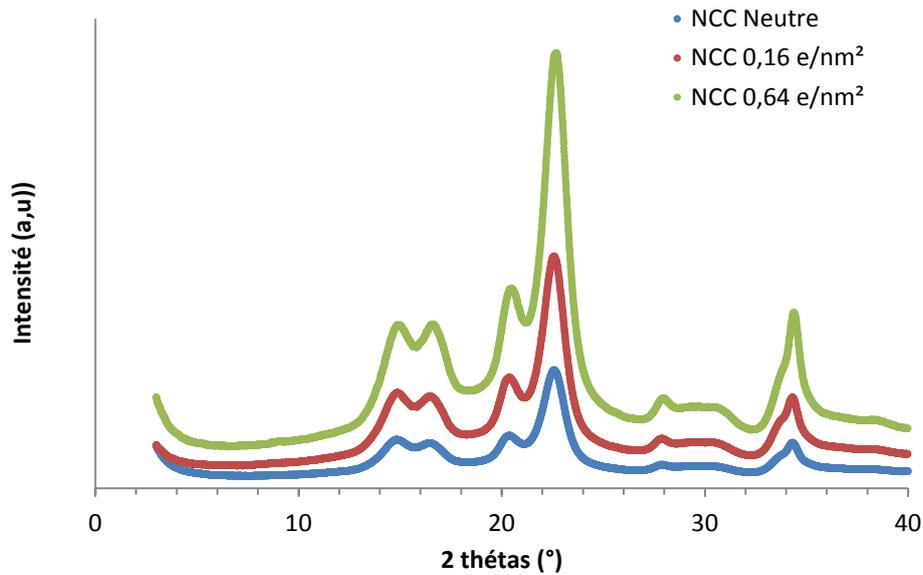


**Figure 50 :** Potentiel Zeta de NCC avec différentes densités de charge de surface à 2 g/L en fonction de la concentration en NaCl à pH7.

Les expériences ont été réalisées à quatre salinités à pH neutre : 0 mM, 2 mM, 20 mM et 50 mM de NaCl. Les différents points de la *Figure 50* sont une moyenne de 3 échantillons. La présence de NaCl abaisse la valeur absolue du potentiel Zeta des particules pour les trois densités de charges de surface. Ceci est dû à l'adsorption des contre-ions Na<sup>+</sup> sur les surfaces chargées négativement des NCC, en plus de la compression de la double couche électronique qui les entoure. On constate que les courbes pour les trois densités de charges de surface ont une allure exponentielle. Cette tendance exponentielle a déjà été mise en évidence pour d'autres systèmes <sup>56</sup>

### I.3 Caractérisation structurale des NCC

La diffraction des rayons X aux grands angles a été utilisée pour déterminer les dimensions latérales des cristallites élémentaires en fonction des différents traitements.



**Figure 51 :** Spectres de diffraction aux rayons X aux grands angles pour les trois densités de charges de surface.

Globalement, au vue des spectres (Figure 51), il n’y a pas de différences majeures entre les trois échantillons. On retrouve sensiblement les mêmes spectres pour les trois densités de charges de surface.

**Tableau 6 :** Dimensions (en nm) des mailles cristallites et cristallinités (en %) pour les trois échantillons.

Tableau de synthèse				
	14,8°	16,5°	22,6°	Cristallinité (%)
Plan	(1, -1, 0)	(1, 1, 0)	(2, 0, 0)	
Neutres	4,3	5,7	6,2	85
0,16 e/nm <sup>2</sup>	4,4	6,6	6,4	82
0,64 e/nm <sup>2</sup>	4,1	5,7	6,3	89

Si on compare les taux de cristallinité (Tableau 6), on s’aperçoit que la différence est faible et que les trois types de NCC présentent une forte cristallinité, de 82% à 89%. Les dimensions sont également très proches pour les différents plans. Dans le cas des mailles cristallines, les dimensions calculées à partir des plans (1, -1, 0) et (1, 1, 0), qui donnent une dimension de la longueur et de la hauteur de cristallite, sont proches de 4 nm et 6 nm respectivement. La taille déduite du pic à 22,6°, qui représente les plans diagonaux en (2, 0, 0), est légèrement inférieure à celle attendue pour un calcul d’une section carrée à partir des 2 plans (1, -1, 0) et (1, 1, 0). Ce qui confirme que les coins sont tronqués comme cela est attendu<sup>153</sup>. Selon des travaux en modélisation<sup>22</sup>, cette face (2, 0, 0) présente un caractère plus hydrophobe dû à la répétition des liaisons CH<sub>2</sub>. La présence de ces plans (2, 0, 0) plutôt

hydrophobes par opposition à des plans plus hydrophiles, sont considérées responsable du caractère amphiphile des nanocristaux à l'origine de leur stabilisation à l'interface eau/huile.

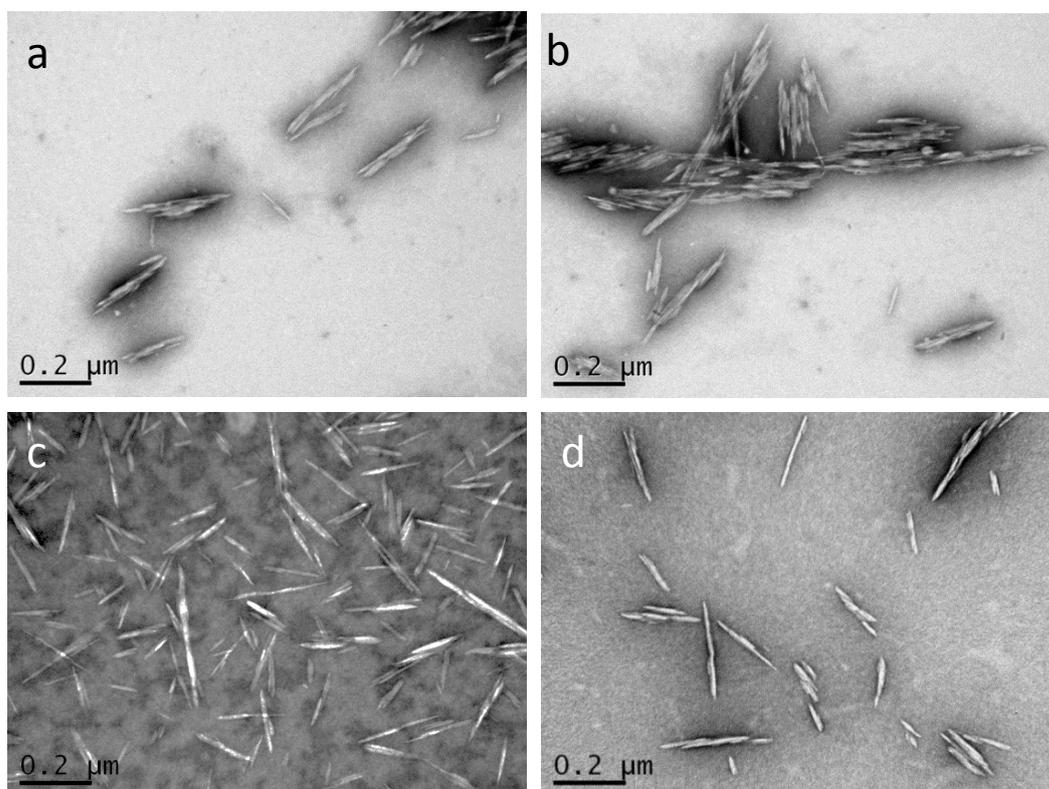
Il n'y a donc pas d'effet de la concentration en  $H_2SO_4$  ou de la post-hydrolyse (HCl) sur la cristallinité.

## II Observation et dimensions des NCC par microscopie

Il est connu que la répulsion électrostatique de groupements esters de sulfate sur la surface des NCC est à l'origine de la formation de suspensions de NCC très stables dans l'eau. Avec l'étape de désulfatation, il y a la formation de NCC neutres. Pour déterminer les dimensions caractéristiques des différents échantillons (NCC chargés et neutres), on a utilisé la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie à force atomique (AFM). Les suspensions de NCC sont alors séchées sur un support avant d'être observées (technique décrites dans le chapitre 2).

### II.1 NCC dans l'eau

#### II.1.1 Observation des NCC par MET



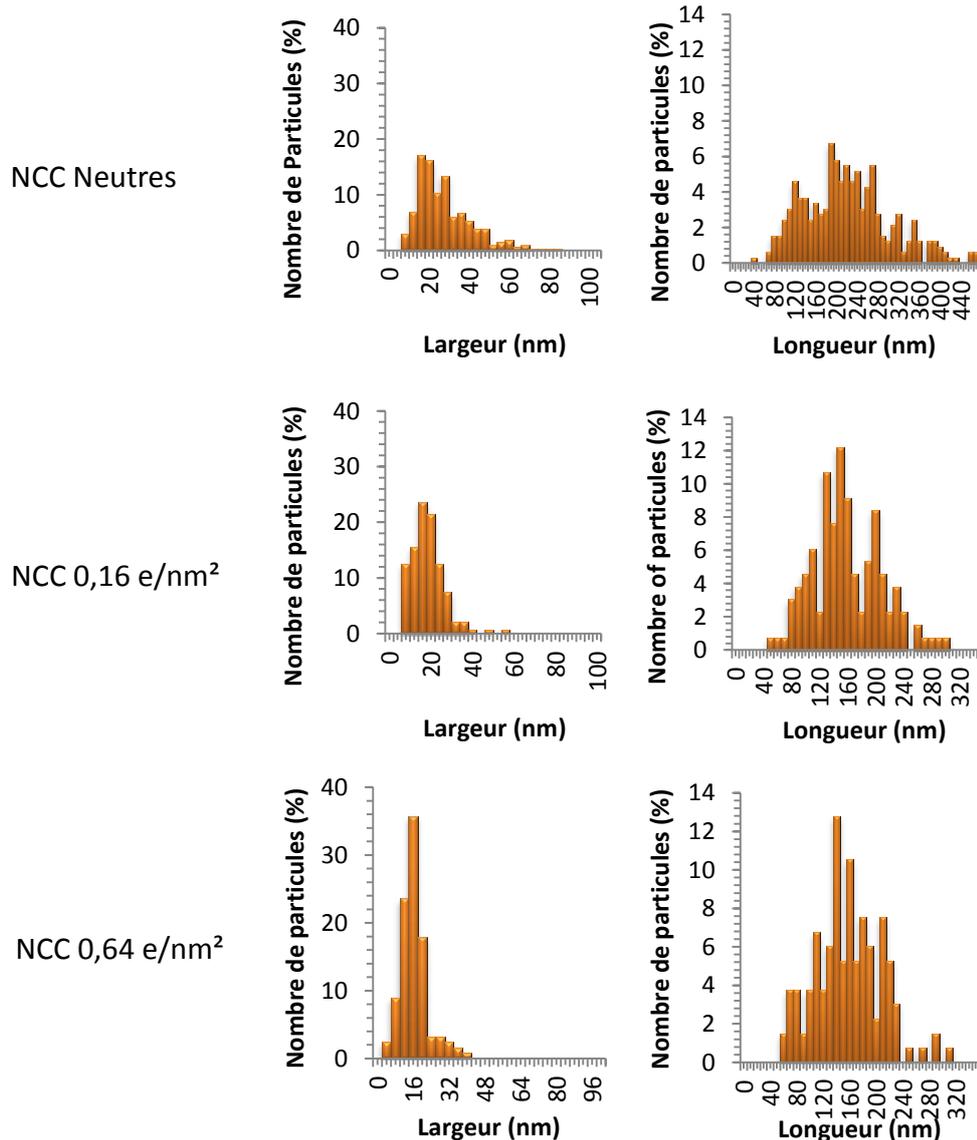
**Figure 52 :** Images MET de NCC neutres (a-b) et chargés à  $0,16 e/nm^2$  (c) et  $0,64 e/nm^2$  (d)

Pour comparaison, le protocole de réalisation des grilles pour le passage en MET est exactement le même pour chaque échantillon. Les suspensions à  $0,8 g/L$  dans l'eau,

préalablement soniquées, sont déposées sur les grilles, puis marquées par coloration négative avant séchage.

Pour des nanocristaux neutres, il y a une forte présence de structures agrégées (*Figure 52a*). On trouve également plus rarement quelques associations de ces petits agrégats qui forment des structures de plus grandes dimensions (*Figure 52 b*).

Pour les nanocristaux avec une densité de charge de surface de  $0,16 \text{ e/nm}^2$  (*Figure 52 c*) comme pour les  $0,64 \text{ e/nm}^2$  (*Figure 52d*), les NCC sont visiblement plus isolés. On ne note pas la présence de structures agrégés de grandes dimensions.



**Figure 53 :** Histogrammes de distribution en largeur (colonne de gauche) et en longueur (colonne de droite) des suspensions de trois lots avec des densités de charges de surface différentes, obtenus à partir de la mesure des largeurs et des longueurs sur des micrographies MET en coloration négative.

Différentes zones de la grille ont été étudiées afin d'avoir un échantillonnage représentatif. La longueur et la largeur d'un certain nombre de particules ont ensuite été

mesurées en utilisant le logiciel ImageJ. Pour les suspensions de NCC chargés, la longueur et la largeur d'environ 500 particules ont été mesurées, et pour les NCC neutres, environ 200 particules ont été mesurées car moins de particules étaient présentes par cliché. Les histogrammes obtenus traduisent la polydispersité des échantillons. (Figure 53).

Les NCC ont une largeur variant de 5 à 80 nm et une longueur qui varie de 50 à 500 nm. Quelques rares particules avec une valeur proche du micron n'ont pas été prises en compte car attribuées à une agrégation potentiellement liée au séchage.

Pour les largeurs, le pic le plus important à 13 nm est le même pour les trois densités de charges de surface. Il y a juste une différence de largeur de distribution. Les distributions pour les NCC neutres sont plus larges que pour les NCC chargés montrant des structures particulièrement agrégées. Ainsi des largeurs moyennes de 16 nm et 14 nm pour les NCC chargés passent à 26 nm pour des neutres (Tableau 7).

De même pour la longueur, il y a un écart entre les NCC chargés et neutres. Si on compare la valeur du pic le plus représenté pour les trois échantillons, les NCC chargés ont un pic majoritaire vers les 150 nm alors que pour les NCC neutres la valeur est proche de 215 nm avec toujours une plus grande polydispersité (Figure 53). On en déduit alors que le fait de supprimer les charges de surface conduit à des agrégats de nanocristaux agrégés par association latérale et élongation des nanocristaux.

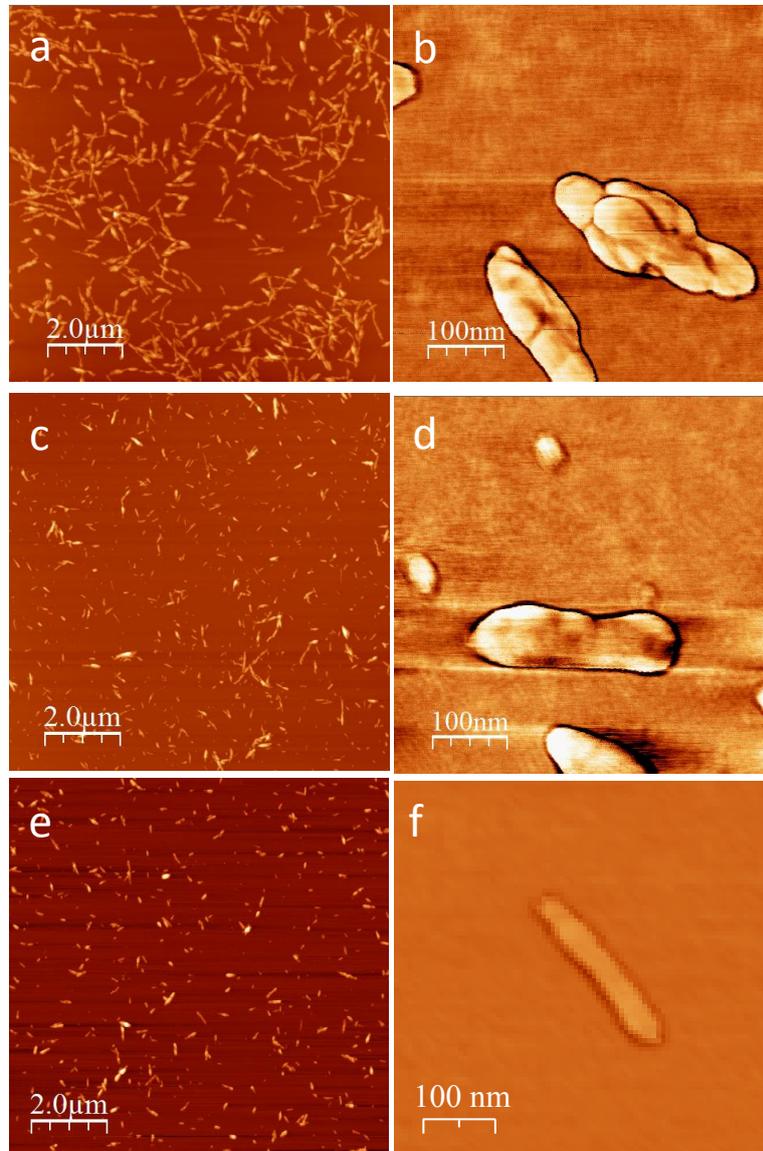
**Tableau 7 :** Longueurs et largeurs moyennes des NCC avec les trois densités de charges de surface obtenue en MET

	Neutres	0,16 e/nm <sup>2</sup>	0,64 e/nm <sup>2</sup>
Largeur moyenne	26 ± 15 nm	16 ± 8 nm	14 ± 6 nm
Longueur moyenne	215 ± 84 nm	156 ± 53 nm	152 ± 50 nm

### II.1.2 Observation par AFM

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour déterminer les épaisseurs des NCC. Selon le protocole utilisé, pour chaque suspension de NCC chargés ou neutres, une étape de sonication juste avant le dépôt permet de partir du même état de départ. Les NCC chargés sont déposés sur une couche positive (PAH) puis rincés à l'eau pure en éliminant les sels résiduels et séchés à l'air ambiant dans une boîte de Pétri, alors que les NCC neutres sont également déposés sur une couche de PAH puis séchés sans rinçage pour ne pas entraîner les NCC neutres dans l'eau de rinçage. En effet, la trop faible quantité de charges de surface des NCC neutres ne permet pas une bonne accroche sur la couche de PAH.

Afin d'évaluer la technique de dépôt, différentes conditions en volume de dépôt et de concentration ont été testées pour les NCC et les mêmes objets ont systématiquement été observés. Cependant la meilleure visualisation a été obtenue pour des concentrations de 0,1 g/L pour les NCC neutres et de 0,01 g/L pour l'échantillon à 0,16 e/nm<sup>2</sup>.

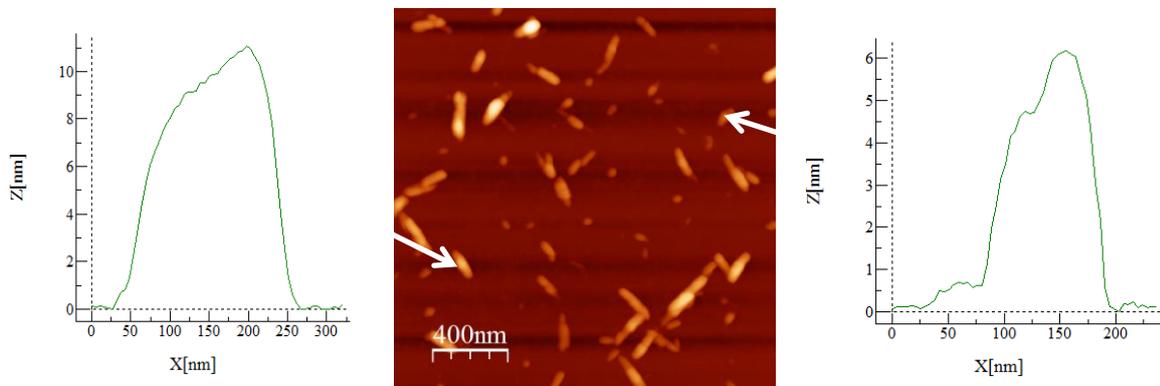


**Figure 54:** Images AFM de NCC neutres (a-b), avec une densité de charge de surface de 0,16 e/nm<sup>2</sup> (c-d), avec une densité de charge de surface de 0,64 e/nm<sup>2</sup> (e-f), dilué dans de l'eau à plusieurs grossissements.

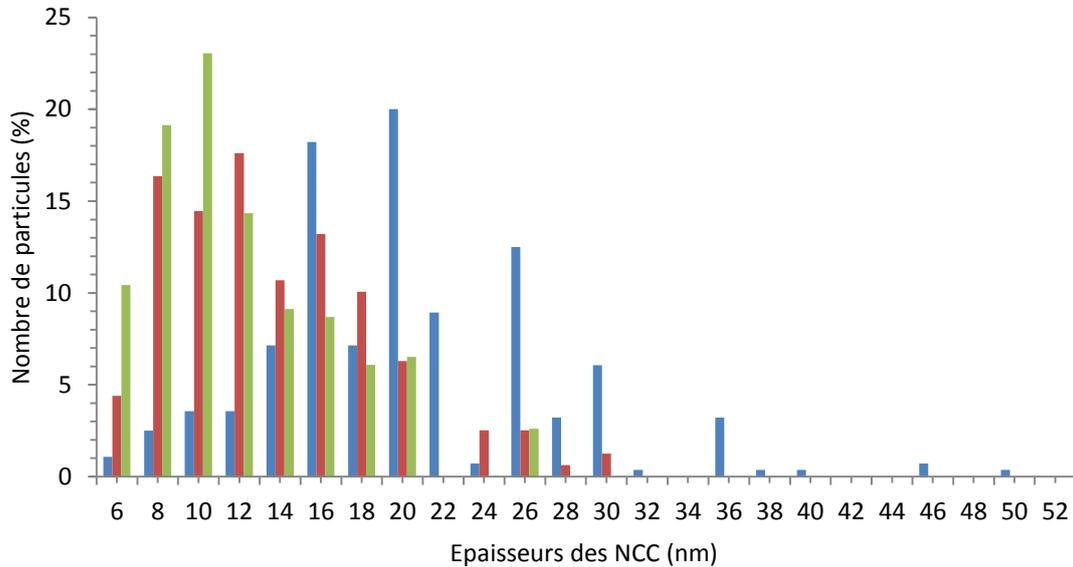
Les NCC neutres ont une structure systématiquement agrégée, avec des formes assez irrégulières (Figure 54 a-b). Par contre, pour les deux types de NCC chargés, comme pour la MET, on observe, dans une très grande majorité, des particules isolées (NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup> (Figure 54 c-d); NCC chargés à 0,64 e/nm<sup>2</sup> (Figure 54 e-f)).

Des mesures moyennes d'épaisseur des NCC neutres donnent une épaisseur moyenne de 20 nm à partir des profils longitudinaux en AFM alors qu'une épaisseur moyenne de 12 à 13 nm a été déterminée pour les chargés à 0,12 e/nm<sup>2</sup> ou 0,64 e/nm<sup>2</sup>.

On retrouve fréquemment dans la littérature que l'épaisseur d'un nanocristal est proche de 6 nm<sup>3, 38</sup>. Quand on a tracé les profils longitudinaux, deux épaisseurs distinctes sont régulièrement mesurées, une en très grande majorité de 12-15 nm et une autre minoritaire d'environ 6 nm (voir exemples de profils obtenus pour les deux épaisseurs en *Figure 55*). La dimension minimum est donc de 6 nm, mais la dimension moyenne de 12 nm semble indiquer qu'ils ne se déposent pas à plat sur la surface du mica.



**Figure 55 :** Profils longitudinaux de NCC chargés pour deux épaisseurs caractéristiques des échantillons.



**Figure 56 :** Histogramme de distribution en épaisseur pour les trois densités de charges de surfaces dans de l'eau. (NCC neutres bleue ; NCC 0,16 e/nm<sup>2</sup> rouge et NCC 0,64 e/nm<sup>2</sup> vert)

La distribution en épaisseur réalisée pour les trois échantillons confirme des épaisseurs bien plus importantes pour les NCC neutres. L'épaisseur moyenne est de 20 nm mais on observe des épaisseurs allant jusqu'à 50 nm (*Figure 56*). Ces NCC neutres ont subi la même première hydrolyse que les NCC à 0,16 e/nm<sup>2</sup> ; ils sont à ce stade identiques. On a, pour les neutres, supprimé les charges par une seconde hydrolyse à l'acide chlorhydrique. Par ailleurs, on observe une longueur d'environ 200 nm pour les NCC chargés et d'environ 1 µm pour les agrégats de NCC neutres. C'est bien l'absence de charge qui est à l'origine de cette agrégation et non une variation de l'échantillon. Ces nouveaux agrégats s'associent de façon latérale provoquant une augmentation de la largeur (26 nm en TEM) et de l'épaisseur (20 nm en AFM) et une élongation notable des particules jusqu'à plusieurs microns de long.

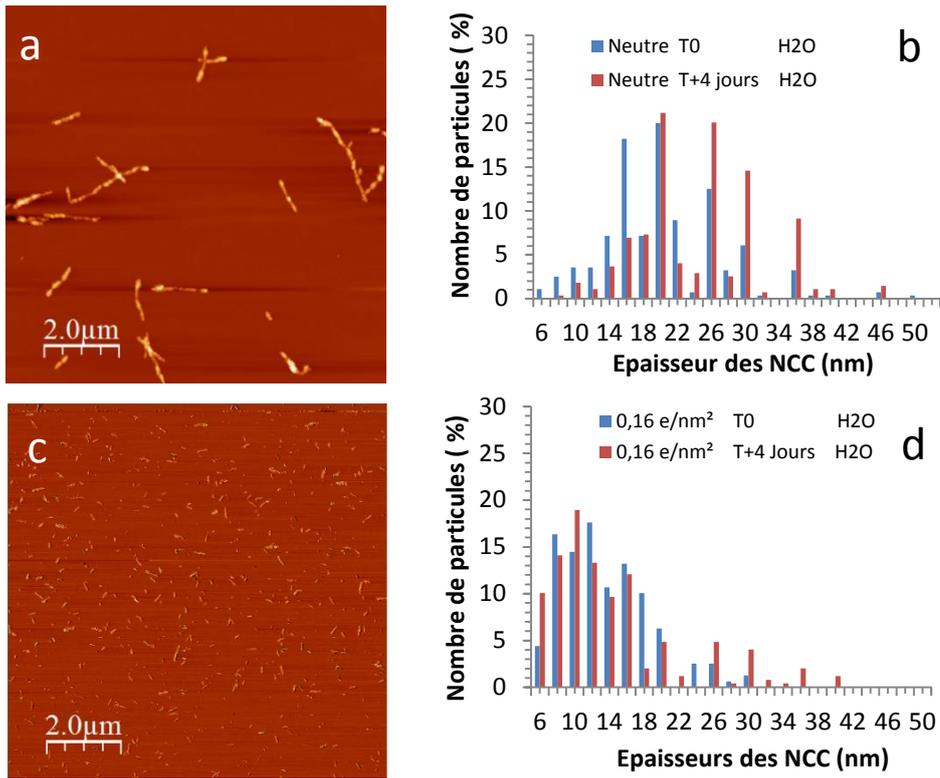
Pour les deux NCC chargés, à 0,16 e/nm<sup>2</sup> et 0,64 e/nm<sup>2</sup>, des comportements très similaires ont été observés avec des particules isolées d'une épaisseur proche de 13 nm. Seuls les NCC à 0,16 e/nm<sup>2</sup> ont donc été étudiés par la suite.

## **II.2 L'agrégation des NCC après 4 jours dans l'eau**

Pour évaluer la possibilité de variations de dimension des NCC dans le temps, des suspensions de NCC à 0,1 g/L, chargés ou non, ont été stockées pendant 4 jours puis caractérisées.

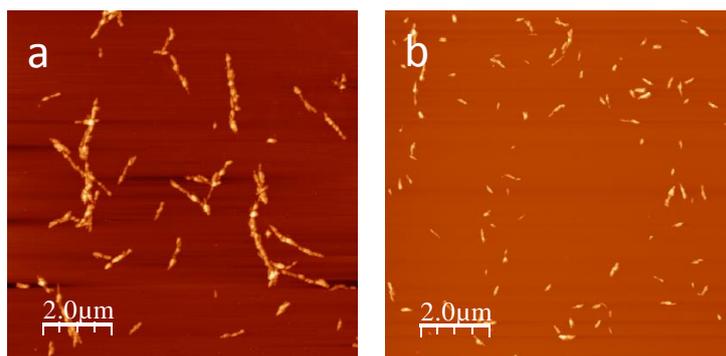
Pour les NCC neutres, une agrégation notable est visible avec une épaisseur moyenne qui passe de 20 nm juste après sonication à 24 nm après 4 jours de stockage (*Figure 57b*). Les histogrammes comparant les épaisseurs mettent en évidence une disparition des NCC isolés au profit de particules plus largement associées. En l'absence des groupements ester sulfate, la double couche électrique est supprimée, ce qui permet l'agrégation des NCC. Cependant, en plus de l'association latérale, il y a une nette augmentation de la longueur des agrégats, formant des structures allongées proches du micron (*Figure 57a*).

En revanche, aucune variation significative n'a été observée sur les images en AFM (*Figure 57c*) pour les échantillons chargés. Pour l'échantillon à 0,16 e/nm<sup>2</sup> une épaisseur moyenne de 14 nm est mesurée. On voit sur l'histogramme de distribution quelques pics au-delà de 25 nm, mais sur la totalité de l'échantillon, cette population est marginale (*Figure 57d*).



**Figure 57 :** Images AFM après 4 jours à 0,01 g/L dans de l'eau et les histogrammes de distributions comparant les épaisseurs juste après sonication et après 4 jours pour les NCC neutres (a-b) et les NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup> (c-d)

Un autre essai à 30 jours a été réalisé sur les NCC neutre pour suivre le processus d'agrégation. Les épaisseurs moyennes sont passées de 20 à 24 nm. Mais des agrégats similaires à ceux observés au bout de 4 jours ont été observés et les longueurs des agrégats étaient cette fois de quelques microns (Figure 58a)



**Figure 58 :** Image AFM de NCC neutres avec un stockage de 30 jours à 0,1 g/L (a) et de 0,01g/L(b)

Ce processus d'agrégation est relativement lent et dépend de la concentration dans la suspension car ces longs agrégats n'ont pas été observés à une concentration de 0,01 g/L (Figure 58b). Seules quelques rares associations en alignement des NCC neutres ont pu être observées. Toutefois, ce processus a conduit à une taille finie des agrégats dans le temps. Sur toutes les

images AFM de NCC neutres, on retrouve des dimensions et des formes similaires. On est en présence d'agrégats, avec un facteur de forme assez important, constitués de plusieurs nanocristaux individuels. Les dimensions des NCC après un stockage de 4 jours sont exprimées dans le *Tableau 8*.

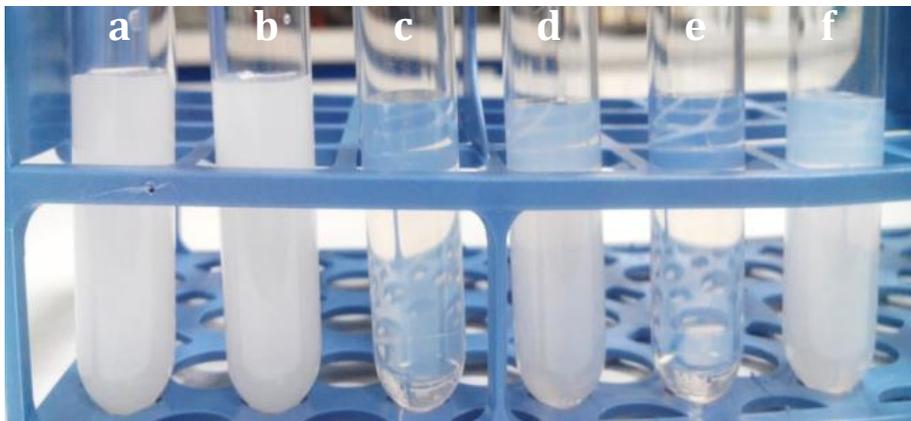
**Tableau 8** : Epaisseurs moyennes des NCC dans l'eau avec les trois densités de charges de surface obtenue en AFM à T0 et 4 jours après sonication.

	Neutres	0,16 e/nm <sup>2</sup>	0,64 e/nm <sup>2</sup>
Epaisseur à T0	20 ± 7 nm	13 ± 6 nm	12 ± 5 nm
Epaisseur à 4 jours	24 ± 7 nm	14 ± 7 nm	12 ± 5 nm
Epaisseur à 30 jours	26 ± 11 nm		

### II.3 Agrégation des NCC en fonction de la force ionique

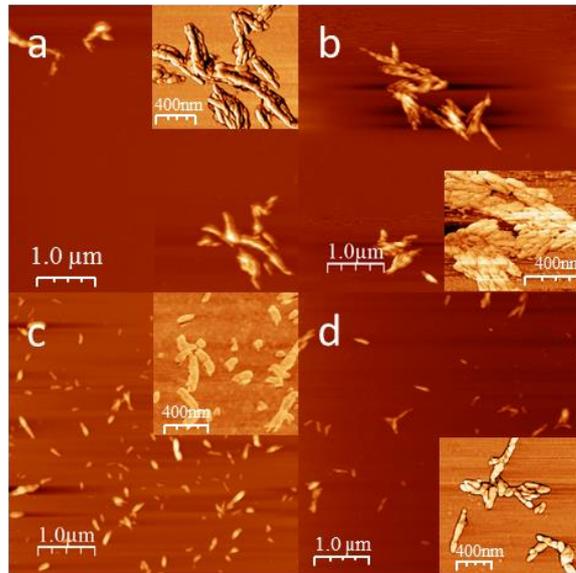
La force ionique est un paramètre clé pour l'agrégation de polyélectrolytes.

Sur la *Figure 59*, en comparant des suspensions de NCC à 5 g/L, on constate que l'absence de charges dans l'eau conduit à une suspension opaque alors qu'en présence de particules chargées la suspension est limpide. Lorsque l'on ajoute du sel dans les suspensions de façon à atteindre une force ionique de 50 mM, les NCC neutres restent opaques et toujours en suspension même après 30 jours. En revanche, pour les NCC chargés, on passe d'une suspension limpide à une suspension légèrement opaque sans l'observation d'une sédimentation et cela pour les deux échantillons à 0,16 e/nm<sup>2</sup> et 0,64 e/nm<sup>2</sup> après 30 jours de stockage.

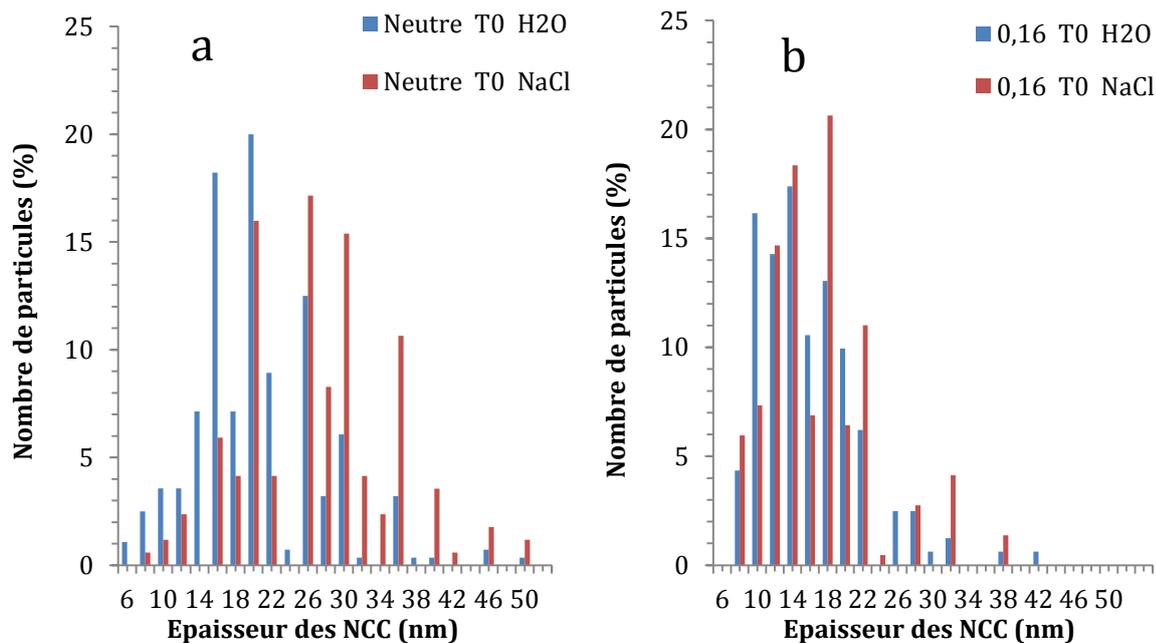


**Figure 59** : Suspension colloïdale de coton à 5 g/L (a-b) neutres; (c-d) 0,16 e/nm<sup>2</sup> et(e-f) 0,64 e/nm<sup>2</sup> dans de l'eau (a; c; e) et avec 50 mM de NaCl (b; d; f) après un stockage à 30 jours.

Il est connu qu'une molarité en NaCl entre 10 et 20 mM<sup>37, 50, 52</sup> conduit à des systèmes cinétiquement instables<sup>154</sup>. Dans cette étude, des particules de taille supérieure ont en effet visiblement été obtenues dans 50 mM de NaCl, confirmant cette instabilité mais sans promouvoir une association rapide avec précipitation. L'observation d'images AFM à T0 et à 4 jours confirme la présence de petits agrégats pour les NCC neutres alors que les NCC chargés semblent également associés mais de façon moindre.



**Figure 60 :** Images AFM de NCC dans 50 mM de NaCl avec différente densité de charge de surface : (a-b) NCC Neutre et (c-d) les NCC à 0,16 e/nm<sup>2</sup>, après sonication (a et c) et après 4 jours (b et d)



**Figure 61 :** Histogramme de distribution des épaisseurs pour les NCC neutres (a) et chargé à 0,16 e/nm<sup>2</sup> (b) dans de l'eau et dans le NaCl.

L'épaisseur moyenne des NCC Neutres, déterminée à partir de plusieurs images AFM, varie de 20 nm dans de l'eau à 26 nm dans du NaCl à 50 mM (*Figure 60a-b*). Une agrégation globale a été observée avec plus d'agrégats de grosse taille tels que représenté sur *Figure 61a*.

Pour les NCC chargés, dans de l'eau ou dans le NaCl, on a une distribution en épaisseur quasi identique avec un nombre de particule maximum à 18 nm dans du NaCl à 50 mM (*Figure 61b*). A cette faible concentration de 0,01 g/L, l'agrégation n'est pas très importante, et le processus est plus lent. Une légère agrégation a été observée mais n'était pas significative. (*Figure 60c-d*).

#### **II.4 Bilan de l'observation et dimensions des NCC par microscopie après séchage**

Selon les résultats de diffraction des rayons-X, les cristallites élémentaires ont une section pratiquement carrée de 5 nm de côté. Les dimension obtenues montrent des valeurs de 12 à 15 nm, même les NCC portant une densité de charge de surface de 0,64 e/nm<sup>2</sup> ne sont donc que rarement complètement isolés mais ils sont généralement constitués d'un ensemble de 2 ou 3 cristallites élémentaires comme cela a déjà été observé <sup>155</sup>.

Les NCC neutres ont été élaborés à partir des NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup> et ont ensuite subi une hydrolyse à l'HCl. Cette hydrolyse a pour but de désulfater les nanocristaux et ne devrait pas modifier les dimensions des NCC. Il était donc attendu que les dimensions de ces nanocristaux soient identiques à celles des NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup>. D'après les observations MET, il est clair que la deuxième hydrolyse à l'acide chlorhydrique, provoque une agrégation spontanée des NCC. N'ayant plus de charges en surface, les cristallites peuvent former des agrégats de grandes dimensions. Même si la technique de séchage peut accentuer le phénomène d'agrégation, il semblerait que l'absence de charge induit une modification structurale.

Les NCC chargés présentent un état colloïdal stable par répulsion électrostatique. Les NCC neutres présentent vraisemblablement quelques charges négatives en surface permettant que les suspensions soient stables car, si seules les forces de van der Waals agissaient, on pourrait s'attendre à ce que toutes les particules précipitent en masse. Cependant, la petite fraction ionisée ne peut pas expliquer l'absence complète de précipitations.

En conséquence, les NCC neutres présentent des forces d'interactions de nature différentes, probablement des répulsions de volume exclus. L'association est alors rendue possible mais ralentie, elle se fait de façon différente selon les faces cristallines exposées, et peut conduire à un autre état d'équilibre. On observe alors des structures allongées avec un facteur de forme qui augmente et l'apparition d'agrégats de type fibrillaire <sup>156</sup>.

Ce processus lent permettrait aux particules de se réorganiser dans leur configuration avec la plus basse énergie cinétique. Ceci est confirmé par l'organisation plus rapide et moins fibrillaire en présence de NaCl.

Les dimensions déterminées par AFM et TEM pour les trois types de NCC sont regroupées dans le *Tableau 9*.

**Tableau 9 :** Bilan des dimensions moyennes obtenues pour les NCC dans l'eau et dans le sel avec les trois densités de charges de surface obtenue en MET et en AFM à T0 et 4 jours après sonication.

	Neutres	0,16 e/nm <sup>2</sup>	0,64 e/nm <sup>2</sup>
<i>Largeur dans l'eau</i>	26 ± 15 nm	16 ± 8 nm	14 ± 6 nm
<i>Longueur dans l'eau</i>	215 ± 84 nm	156 ± 53 nm	152 ± 50 nm
<i>Epaisseur dans l'eau</i>	20 ± 7 nm	13 ± 6 nm	12 ± 5 nm
<i>Epaisseur dans le NaCl 50 mM</i>	26 ± 8 nm	14 ± 6 nm	ND
<i>Epaisseur dans l'eau à 4 jours</i>	24 ± 7 nm	14 ± 7 nm	14 ± 6 nm
<i>Epaisseur dans le NaCl à 4 jours</i>	29 ± 9 nm	18 ± 7 nm	ND

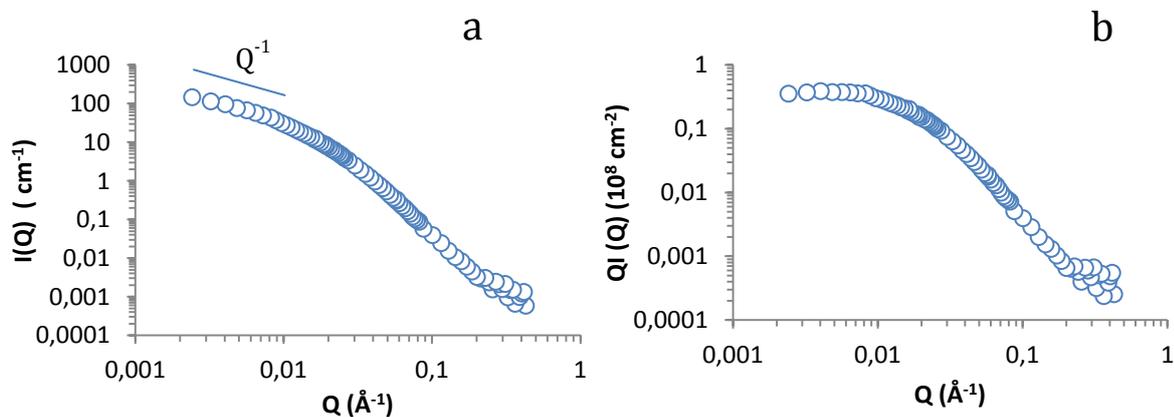
### III Dimensions des NCC en suspension par diffusion des neutrons aux petits angles

Les NCC ont été caractérisés précédemment en AFM et en MET. Ces deux techniques permettent d'observer et de caractériser les NCC. Mais pour pouvoir les observer, la préparation a dû être séchée. Il est possible que cette étape de séchage puisse modifier les objets à observer et fausser leurs dimensions. La technique de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) permet de déterminer les dimensions des NCC mais cette fois directement en suspension.

#### III.1 Dimensions des NCC chargés dans l'eau

Des courbes de DNPA de suspensions de NCC chargés avec une concentration de 7,8 g/L dans 2 mM NaCl sont présentées sur la *Figure 62*. Étant donné les faibles concentrations des échantillons, on peut considérer que l'intensité diffusée donne accès au facteur de forme qui rend compte de la forme de NCC isolés. Les données expérimentales représentent une décroissance en  $Q^{-1}$  aux petites valeurs de  $Q$  qui peut être mieux visualisée par un plateau, toujours pour les faibles valeurs de  $Q$  en représentation  $QI = f(Q)$  sur la *Figure 62b*.

Le régime de Guinier est atteint pour la section de cet échantillon, les neutrons ne voient plus qu'un bâtonnet rigide à cette échelle et donc diffuse en  $Q^{-1}$ . On peut donc considérer que les objets observés ne sont que des NCC isolés.



**Figure 62** : Courbes de DNPA d'une suspension de NCC sulfatés à 7,8 g/L avec 2 mM de NaCl. Représentation  $I=f(Q)$  (a) et représentation  $QI=f(Q)$  (b).

Pour déterminer les dimensions des NCC, à partir des courbes de DNPA, il a fallu alors ajuster les courbes par le facteur de forme le plus adéquate. Après avoir testé différents modèles, c'est le modèle d'un parallélépipède qui a donné les meilleurs résultats comme cela avait été réalisé par Bonini *et al.*<sup>149</sup>.

L'expression du facteur de forme  $P(Q)$  peut alors se faire à partir de l'équation :

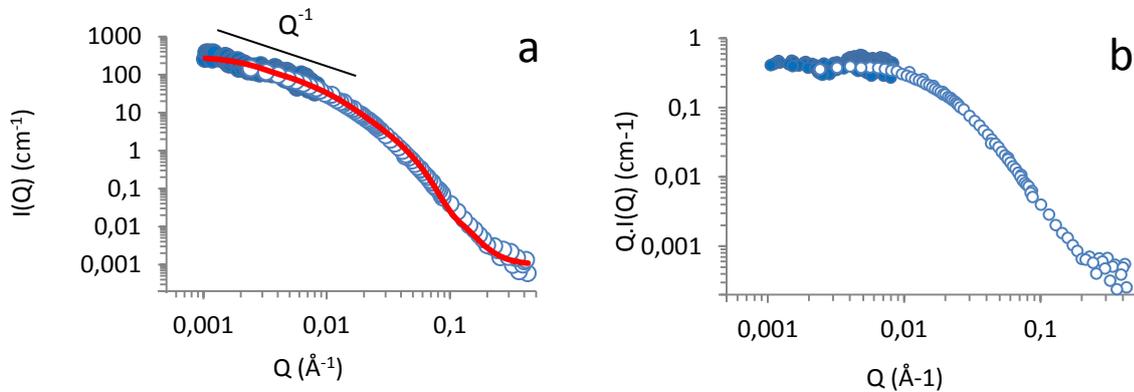
$$P(Q, a, b, c) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(Qa \sin \alpha \cos \beta)}{Qa \sin \alpha \cos \beta} \frac{\sin(Qb \sin \alpha \sin \beta)}{Qb \sin \alpha \sin \beta} \frac{\sin(Qc \cos \alpha)}{Qc \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta$$

A partir du facteur de forme  $P(Q)$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  représentent respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur du parallélépipède.

L'ajustement dépend essentiellement des valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  correspondant à l'épaisseur et la largeur du nanocristal. Pour lisser les courbes modèles, un coefficient de polydispersité a été ajouté à ces deux paramètres. Cela permet un meilleur ajustement au niveau des grands  $Q$ . On peut noter également qu'une distribution de taille Gaussienne sur les valeurs est nécessaire à l'ajustement des données. Cette remarque avait déjà été faite par Terech *et al.*<sup>157</sup> avec des dimensions de section transverse des NCC de tunicier.

Pour les NCC chargés en absence totale de NaCl, il y a une structure dans l'échantillon du fait des interactions électrostatiques à longue portée et le signal ne se réduit donc pas à un seul facteur de forme. On mesure dans ce cas aussi le facteur de structure de l'échantillon qui rend compte des interactions entre les NCC. Même pour des suspensions diluées, les interactions électrostatiques non négligeables entre les NCC induisent l'apparition de pics de corrélation. Un ajout de 2 mM de NaCl, permet d'écranter les interactions longues portées et ainsi de ne plus affecter le régime de Guinier.

Le régime de Guinier étant très court sur la courbe obtenue en DNPA, des expériences aux très petits angles (DNTPA) ont été alors réalisées. On passe alors d'une gamme de  $Q$  allant de  $0,0024 \text{ \AA}^{-1}$  à  $0,44 \text{ \AA}^{-1}$  à une gamme allant de  $0,00083 \text{ \AA}^{-1}$  à  $0,44 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure 63 :** Superposition des courbes de DNTPA (symboles pleins) et DNPA (symboles vides) d'une suspension de NCC chargés à 7,8 g/L dans 2 mM de NaCl. Représentation  $I=f(Q)$  (a) et représentation  $Q \cdot I(Q)=f(Q)$  (b).

Sur la *Figure 63*, on constate que la superposition des deux signaux en DNTPA et DNPA se fait parfaitement. On a donc pu obtenir les paramètres a, b, c regroupés dans le *Tableau 10*.

**Tableau 10** : Dimensions issues du meilleur ajustement des données de DNPA et DNTPA de NCC à 0,16 e/nm<sup>2</sup> pour un facteur de forme de parallélépipèdes.

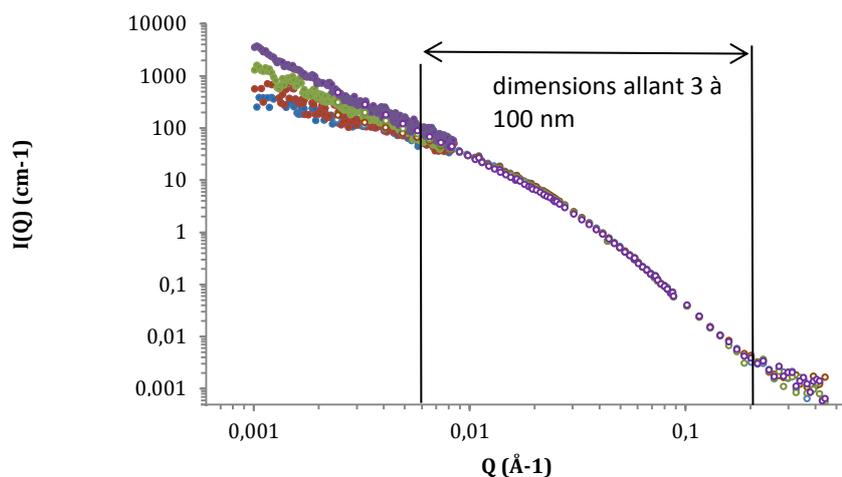
	Epaisseur (nm)	Largeur (nm)	Longueur (nm)	Polydispersité
NCC chargé à 2 mM NaCl : DNTPA+DNPA	6 ± 0,2	22 ± 3	195 ± 30	0,4

Les dimensions moyennes obtenues sont en très bon accord avec les observations de microscopie électronique en transmission pour lesquelles on obtenait une largeur de 16 ± 8 nm et une longueur de 156 ± 53 nm. Toutes les dimensions sont comprises dans la barre d'erreur. La section d'un cristallite définie par RX est proche de 6 nm. On retrouve bien cette dimension en épaisseur. Par contre, comme observé en TEM et AFM, on retrouve que les NCC sont formés de l'association de plusieurs cristallites individuels. Au vu des résultats en DNPA, on constate que la largeur moyenne est de 22 nm, ce qui correspond a une moyenne de 3 à 4 cristallites élémentaires associés latéralement.

### III.2 Dimensions des NCC chargés dans du NaCl.

On a suivi l'influence de l'augmentation de la force ionique sur les dimensions des NCC.

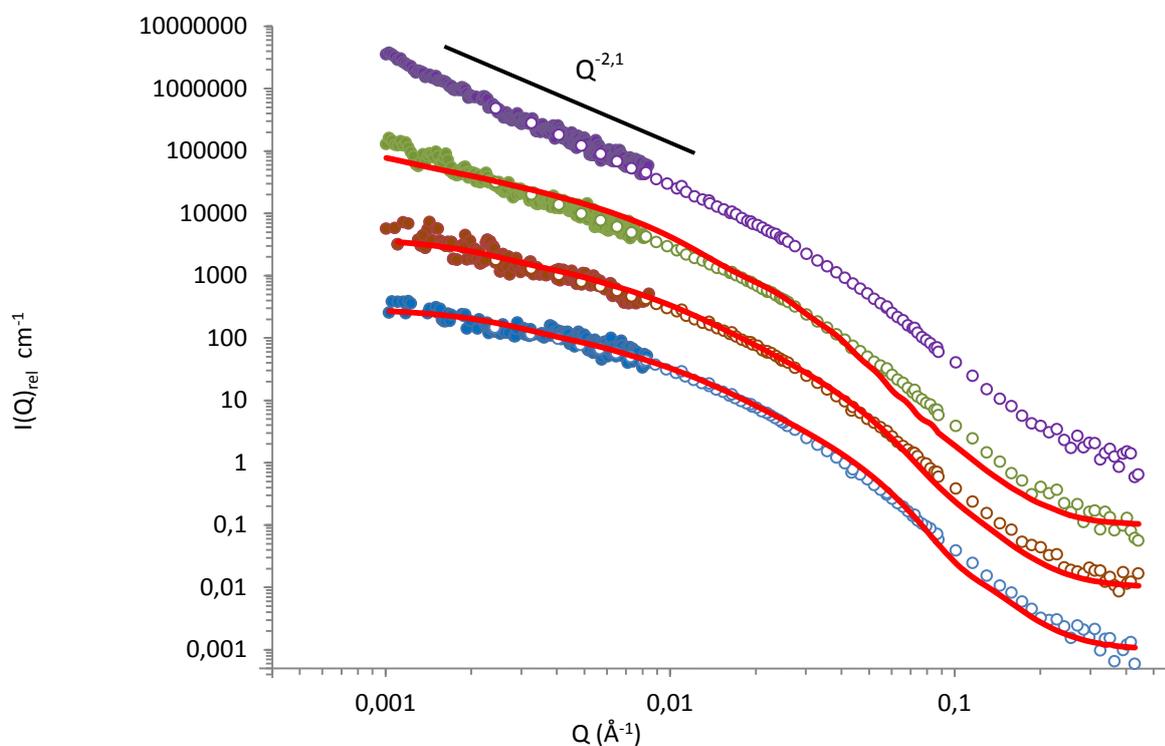
Les concentrations en NaCl dans le D<sub>2</sub>O pour cette étude sont de 2, 10, 50 et 200 mM de NaCl pour les NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup>.



**Figure 64** : Courbes de DNPA et DNTPA pour les NCC chargés avec 4 molarités en NaCl différentes (bleu : 2mM ; marron 10 mM ; vert 50 mM et violet 200mM). Aucun facteur correctif n'a été utilisé.

Sur les courbes de la *Figure 64*, pour les NCC chargés avec différentes molarités en NaCl, on remarque que les quatre spectres se superposent à moyens et grands  $Q$ . On est donc en présence de NCC qui sont parfaitement identiques à l'échelle des NCC isolés puisque le domaine de  $Q$  correspond à des tailles caractéristiques de 3 à 100 nm.

Le modèle parallélépipédique a été effectué sur les différentes courbes. Lors de l'étude sur l'influence des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  (voir chapitre 2 II.7.7.b), correspondant respectivement à l'épaisseur, la largeur et la longueur, on s'était aperçu que des variations du paramètre  $a$  dans le software SASVIEW, modifiaient tout le domaine de  $Q$ , si on modifiait le paramètre  $b$ , alors les petits  $Q$  variaient, et si on modifiait le paramètre  $c$ , alors il y avait très peu de variation. Or on s'aperçoit que la variation de salinité ne modifie que les petits  $Q$ . On s'attend donc à une faible variation de la section de l'échantillon lorsque l'on fait varier la salinité de la suspension.



**Figure 65 :** Courbes de DNPA (symboles ouverts) et DNTPA (symboles fermés) pour les NCC chargés avec 4 molarités en NaCl différentes (bleu : 2mM ; marron 10 mM ; vert 50 mM et violet 200mM) décalées d'une décade pour une meilleure visibilité. De 2 à 50 mM les ajustements associés aux données expérimentales sont représentés en rouge.

Les courbes sont décalées volontairement d'une décade en intensité pour pouvoir les comparer visuellement (*Figure 65*). Aux petits  $Q$ , pour les NCC à 2 mM et 10 mM, il y a une dépendance en  $Q^{-1}$ . On a donc bien la possibilité de remonter aux paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  avec l'expression d'un facteur de forme car cela signifie que l'on a toujours la présence de bâtonnets

isolés. Pour les NCC à 50 mM, il est difficile d'obtenir un ajustement correct. On a une dépendance qui commence à s'éloigner de  $Q^{-1}$ . A 200 mM en NaCl, on n'a plus une dépendance en  $Q^{-1}$ , mais une augmentation constante du signal. Cela signifie que l'on n'observe plus des objets individuels mais un ensemble cohérent d'objets. On observe un système où il y a un couplage entre le facteur de forme et le facteur de structure. Le signal est modifié par un terme de facteur de structure.

Les valeurs pour les dimensions des NCC chargés de 2 mM à 50 mM sont données dans le *Tableau 11*.

**Tableau 11:** Paramètres issus du meilleur ajustement des données de DNPA et DNTPA pour des NCC à différentes salinités avec le facteur de forme de parallélépipèdes.

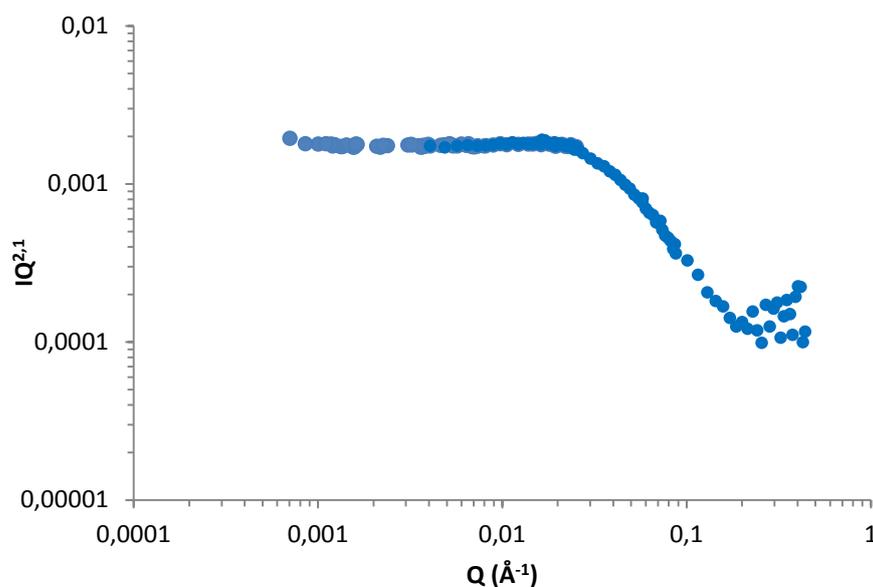
Force ionique	Epaisseur (a)	Largeur (b)	Longueur (c)
2 mM	$6 \pm 0,2$	$22 \pm 3$	$195 \pm 30$
10 mM	$6 \pm 0,2$	$25 \pm 3$	$250 \pm 30$
50 mM	$6 \pm 0,2$	$75 \pm 5$	$400 \pm 50$

L'épaisseur des NCC pour les trois molarités en NaCl est parfaitement identique. Cela signifie que l'agrégation se fait de façon latérale. On a donc un résultat similaire à celui obtenu en microscopie AFM car l'épaisseur variait seulement de 13 nm à 14 nm à 0 et 50 mM NaCl. L'épaisseur plus importante pour les résultats en AFM, peut être attribuée à un effet de séchage qui provoquerait des contraintes induisant un twist de la particule. Cela est à rapprocher des twists déjà observés sur les NCC plus longs et plus réguliers comme sur le tunicier<sup>38,52</sup>.

### III.3 Dimensions fractales pour les NCC chargés

A 2 mM et 10 mM, les dimensions obtenues sont proches. Il y a une légère augmentation en largeur et longueur qui reste dans la barre d'erreur. A partir de 50 mM, la largeur et la longueur sont beaucoup plus importantes. Les NCC se sont donc associés de façon latérale tout en induisant une élongation. Mais comme on atteint un plateau aux petits Q, on a bien la présence d'agrégat que l'on voit dans la fenêtre de diffusion.

Avec des NCC à 200 mM, on observe une augmentation continue de l'intensité vers les petits Q avec une pente de 2,1 qui indique la présence d'association tridimensionnelle.



**Figure 66 :** Courbe de DNPA représentant  $IQ^{2,1}$  en fonction de  $Q$  pour des NCC chargés à 200 mM

Cette valeur est plus visible lorsque l'on représente  $I(Q)^x = f(Q)$ , avec X correspondant à 2,1, alors on est en présence d'un plateau à petit  $Q$  (Figure 66). Elle correspond à la dimension fractale  $D_f$ <sup>158</sup> qui caractérise la croissance de ces agrégats. Cette valeur évoque un système RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation)<sup>159</sup>. Le processus d'agrégation RLCA est généralement le résultat d'interactions répulsives entre les particules, pour laquelle seule une petite fraction des collisions entraîne une agrégation. Généralement, ces interactions répulsives sont caractérisées par la présence d'une barrière de potentiel qui empêche l'agrégation d'avoir lieu. Seulement les contacts avec une énergie supérieure à la barrière d'énergie aboutissent à la percolation de particule de façon irréversible<sup>60, 160</sup>. Dans ce processus RLCA, généralement décrit pour des particules sphériques, on peut alors estimer que cette suspension possède le même comportement. Et l'assemblage fractal n'apparaît qu'à partir d'une dimension suffisante d'observation d'objets autosimilaires donc à partir du moment où la taille des agrégats est suffisamment grande. Dans notre cas, il s'agit de bâtonnets dont le rapport d'aspect est de 9 (valeurs obtenue avec les valeurs de DNPA : 195 nm/22nm). Une étude d'agrégation du type DLCA a été réalisée sur des particules colloïdales de boehmite dont le rapport d'aspect varie de 4 à 30 et comparée à des résultats en simulation (Monte Carlo)<sup>60</sup>. Les résultats ont mis en évidence que l'augmentation du rapport d'aspect, supprime la distinction entre les processus RLCA et DLCA qui donnent alors la même valeur de pente.

Le processus d'agrégation observé est assez rapide et conduit à des agrégats avec une faible distribution. Il s'agit ici plutôt d'un processus de type DLCA mais présentant une compacité plus forte que ce qui est généralement décrit pour les sphères.

### III.4 Nombre d'agrégation des NCC chargés

On a remarqué qu'à concentration identique en NCC, l'intensité absolue de la limite de diffusion quand  $Q$  tend vers zéro augmentait avec l'augmentation de la force ionique.

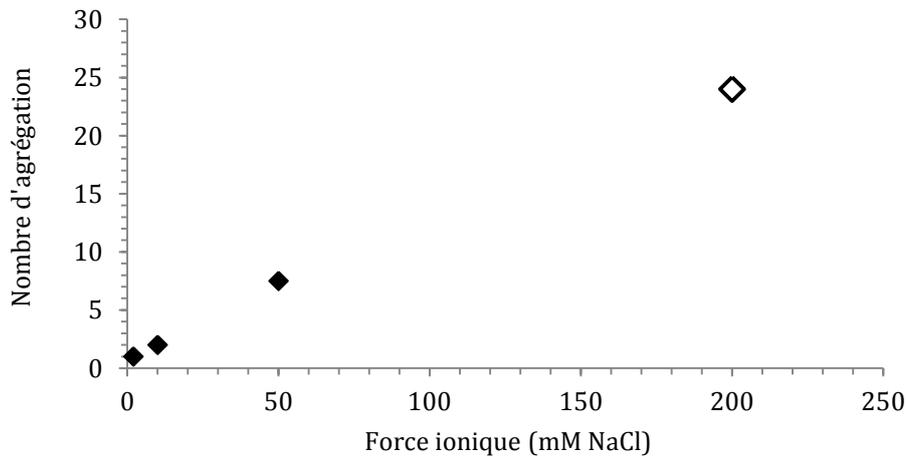
La valeur d'intensité, pour la suspension à 2 mM de NaCl, correspond à la valeur pour un objet isolé pour lequel  $V_{obj} = N_{agré} V_{NCC}$ . Cette intensité est proportionnelle au volume de l'objet tel que  $I(Q)_{q \rightarrow 0} (cm^{-1}) = \Phi \Delta \rho V_{obj}$  pour laquelle  $\Phi$  est la fraction volumique de l'objet et  $\Delta \rho$  la différence de densité de longueur de diffusion entre l'objet et le solvant. Lorsque l'intensité quand  $Q$  tend vers zéro augmente,  $V_{obj} = N_{agré} V_{NCC}$  où  $N_{agré}$  est le nombre d'agrégation moyen. On a ainsi pu déterminer le nombre d'agrégation moyen  $N_{agré}$  pour chaque molarité en NaCl directement à partir de l'intensité diffusée et indépendamment de l'ajustement par l'équation :

$$N_{agg} = I(Q, \text{échantillon})_{q \rightarrow 0} (cm^{-1}) / I(Q, \text{échantillon à 2mM})_{q \rightarrow 0} (cm^{-1}). \text{ équation 21}$$

A 200 mM, il n'est pas possible d'obtenir  $I(Q)_{Q \rightarrow 0} (cm^{-1})$  car l'intensité de diffusion correspondant au facteur de structure est non négligeable. Cependant, il est possible de faire une estimation de la valeur minimale du nombre d'agrégation moyen avec les données expérimentales à petit  $Q$ , car l'intensité obtenue quand  $Q$  tend vers 0 est forcément inférieure à celle de l'agrégat au plateau selon:

$$N_{agré} > I(Q_{min}) (cm^{-1}) / I(Q, \text{échantillon à 2 mM})_{q \rightarrow 0} (cm^{-1}).$$

On peut voir les différentes valeurs sur la *Figure 67*.



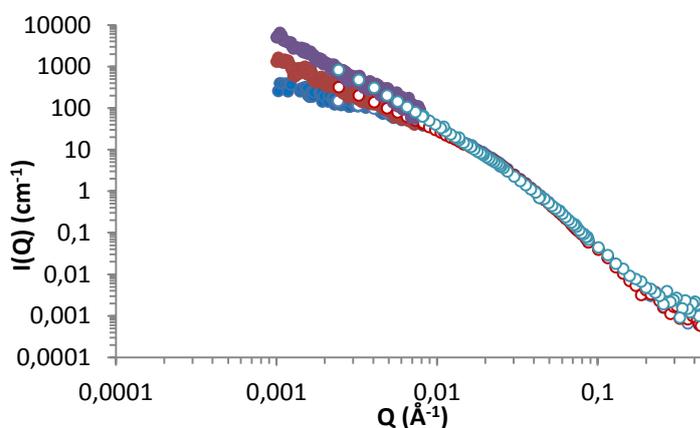
**Figure 67 :** Nombre d'agrégation des NCC en fonction de la molarité en NaCl du milieu de 2 à 50 mM (signe plein) à partir de  $I(Q)_{q \rightarrow 0} (cm^{-1})$ . La valeur de 200 mM de NaCl est la valeur limite minimal de ce nombre d'agrégation moyen (200 mM (signe vide)).

Le nombre d'agrégation augmente régulièrement pour les différentes forces ioniques. Les nombres d'agrégations obtenus varient de 1,7 à 7,8 pour les 10 et 50 mM respectivement. On obtient un nombre d'agrégation minimum de 24 pour l'échantillon à 200 mM de NaCl. Cette valeur de 24 peut-être une valeur proche de la réalité comme une valeur sous-évaluée.

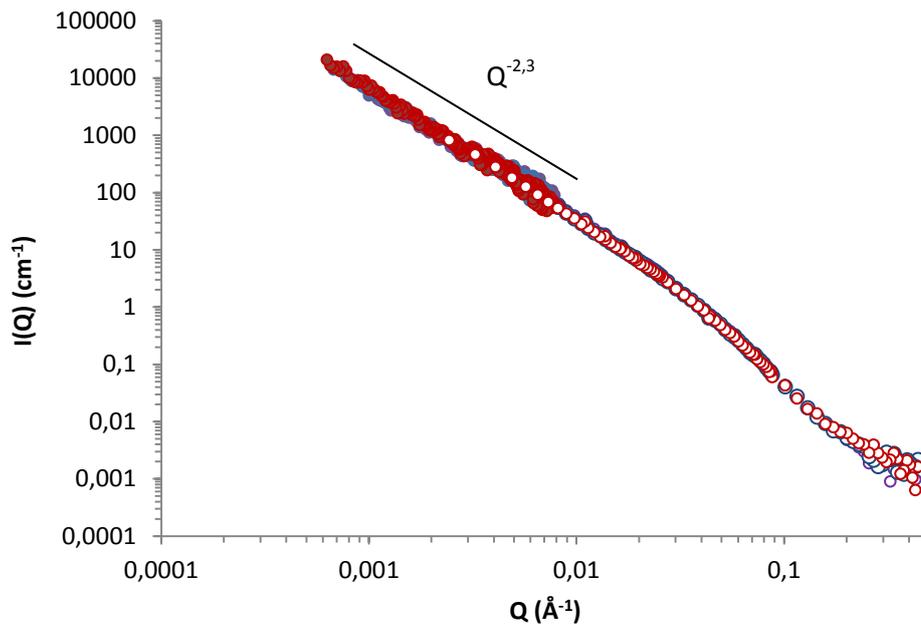
En utilisant les dimensions du *Tableau 11*, déterminées et ajustées avec le modèle d'un parallélépipède, des volumes équivalents peuvent être calculés. Ces dimensions obtenues de l'ajustement conduisent à des volumes d'agrégats de 37 500 nm<sup>3</sup> et 180 000 nm<sup>3</sup> pour 10 mM et 50 mM respectivement, donnant des valeurs calculées du nombre d'agrégation de 1,5 et 7,2 respectivement par rapport aux 25 080 nm<sup>3</sup> des NCC à 2 mM. Ceci est en parfaite concordance avec le nombre d'agrégation déterminé directement à partir des variations d'intensité. La similitude entre les deux résultats (intensité directe et la valeur ajustée par un modèle) conforte les valeurs obtenues pour les dimensions des agrégats mesurées.

### III.5 Les NCC Neutres

Pour les NCC neutres, les courbes de DNPA représentées sur la *Figure 68* sont similaires aux courbes avec les NCC chargés à 200 mM. Les pentes à petit  $Q$  sont même plus fortes pour les NCC neutres car on a une pente de -2,3. Pour permettre une comparaison des données neutroniques entre les NCC neutres et les NCC chargés, seul un coefficient correctif pour avoir la même fraction volumique entre les deux échantillons a été utilisée. Les deux suspensions avaient des concentrations de 5,4 g/L pour les NCC neutres et 7,8 g/L pour les chargés. Il y a une différence de concentration car il a été impossible d'avoir une concentration plus élevée pour les NCC neutres, et pour ne pas diluer ou concentrer la suspension de NCC chargés, elle a été utilisée tel qu'elle.

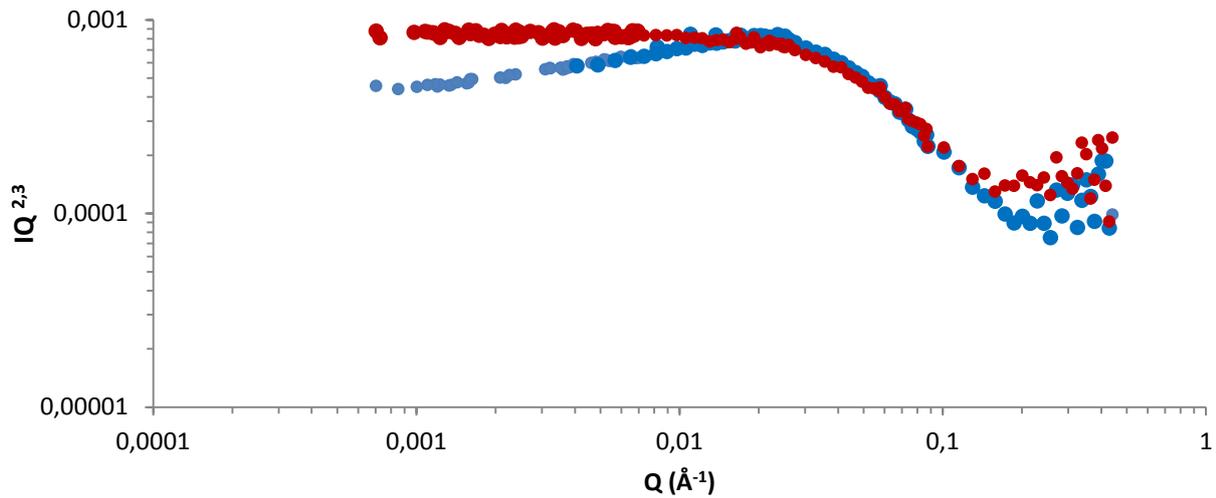


**Figure 68** : Courbes de DNPA pour des NCC chargés à 2 mM de NaCl (bleu), 200 mM de NaCl (rouge) et des NCC neutres à 0 mM de NaCl (Violet). Un facteur correctif est appliqué aux NCC Neutres pour comparer entre les deux densités de charges de surface.



**Figure 69 :** Courbes de DNPA pour les NCC neutres avec 3 molarités en NaCl (violet : 0 mM ; bleu 10 mM ; Marron 50 mM)

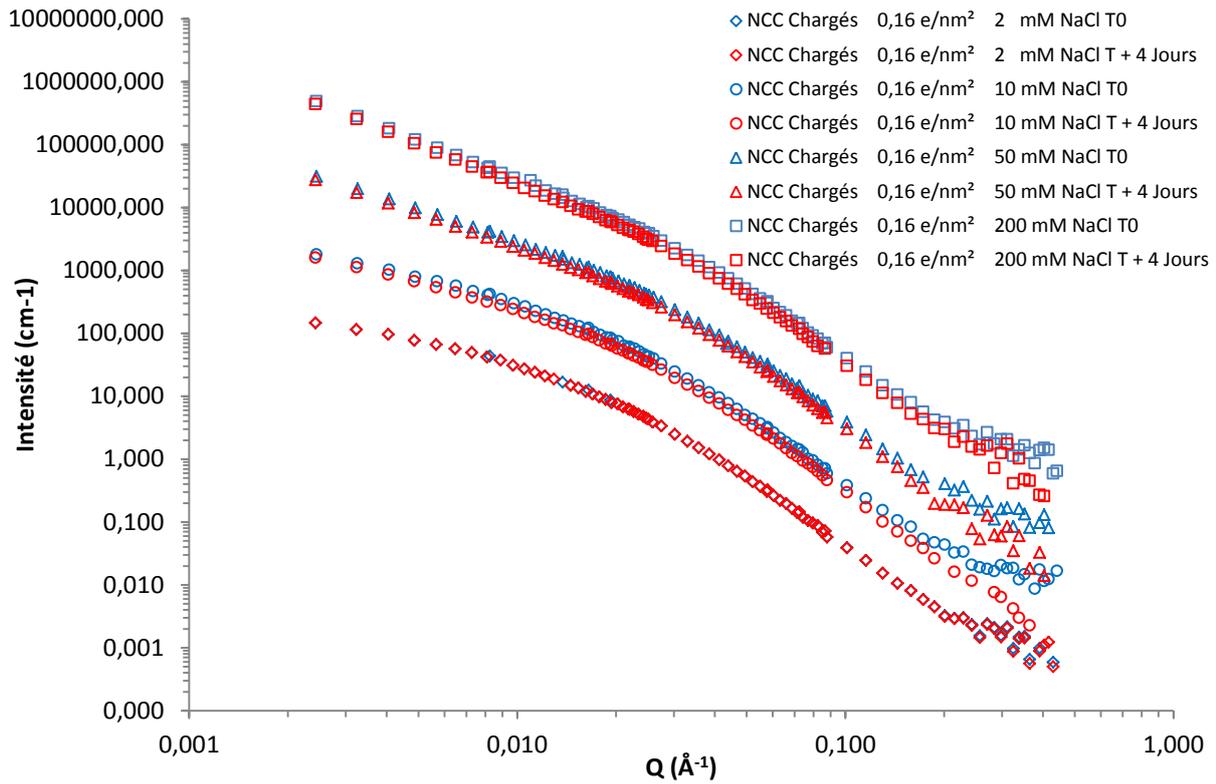
Pour les échantillons neutres, aucune différence entre les trois salinités n'est observée (*Figure 69*) sur l'ensemble du domaine de  $Q$  et plus particulièrement sur le domaine à petit  $Q$ . Sur tout le domaine de  $Q$  étudié, on n'atteint jamais la pente de -1. Cette fois, quelle que soit la force ionique, on obtient une pente de -2,3 (*Figure 69*) bien visible sur la *Figure 70* avec la représentation des données en  $IQ^{2.3}$  en fonction de  $Q$ . On remarque très distinctement que les NCC chargés n'ont pas du tout le même comportement que les neutres. Le mode d'agrégation reste donc assimilable au modèle RLCA mais avec des objets plus denses. Un nombre d'agrégation minimum de 53 a été déterminé, en sachant que cette valeur est sous-évaluée. Ce nombre est beaucoup plus important que pour les NCC chargés. Tout indique que les agrégats formés sont alors bien plus denses que pour les agrégats des NCC chargés.



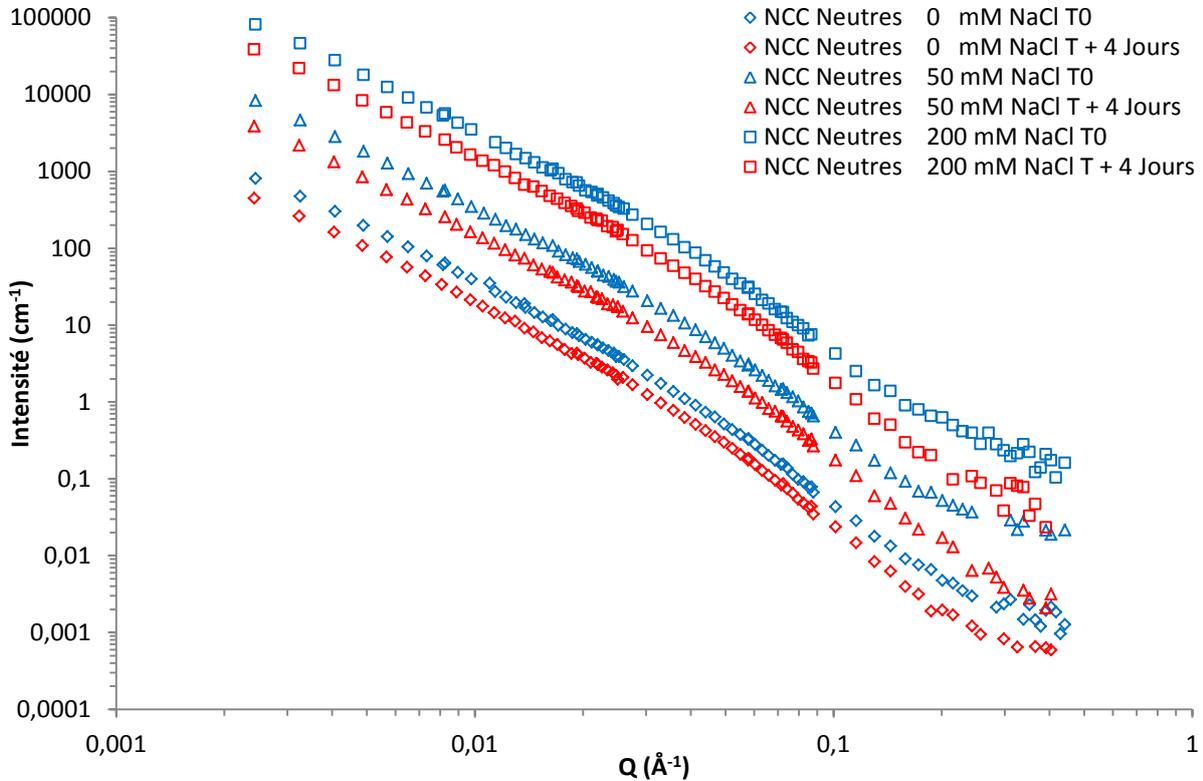
**Figure 70** : Courbes de DNPA représentant  $IQ^{2,3}$  en fonction de  $Q$  pour des NCC neutres à 200 mM en rouge et les NCC chargés à 200 mM en bleu.

### III.6 Les NCC après 4 jours

Comme pour les essais en microscopie, les suspensions de NCC chargés et neutres ont été conservées 4 jours aux différentes salinités à température ambiante dans les mêmes cellules fermées que pour les essais juste après sonication (cellules Hellma avec l'échantillon). Les échantillons ont été mesurés uniquement en DNPA. Les *Figure 71* *Figure 72* représentent les courbes de variation d'intensité en fonction de  $Q$  pour les NCC chargés et neutres en DNPA. Pour pouvoir comparer les essais à T0 (juste après sonication) et à T + 4 jours, les courbes T0 et T+4 jours à une salinité donnée ont été décalées d'une décade en intensité.



**Figure 71:** Courbes de DNPA pour les NCC 0,16 e/nm<sup>2</sup> à différentes salinité (2, 10, 50 et 200 mM de NaCl) en fonction du vieillissement à 4 jours



**Figure 72:** Courbes de DNPA pour les NCC Neutres à différentes salinités (0 ; 50 et 200 mM de NaCl) en fonction du vieillissement à 4 jours

Les courbes obtenues à  $T_0$  et à  $T_{4j}$  pour les NCC chargés à 2 mM de NaCl se superposent parfaitement (*Figure 71*). A plus forte salinité, ils ont des intensités à  $T_{4j}$  plus faibles que les échantillons mesurés juste après sonication. Ceci rejoint le phénomène d'agrégation déjà observé en présence de NaCl. Cependant, pour les 3 salinités données (10, 50 ou 200 mM), en appliquant un facteur correctif identique de 1,2, les courbes se superposent parfaitement sur toute la gamme de Q étudiée. On peut donc dire que outre la perte de signal, on a conservé les mêmes objets puisque les signaux se superposent. Par contre, et de façon surprenante, il y a une perte d'intensité identique pour les NCC à 4 jours. On peut estimer par le facteur correctif, la perte de masse à 17% pour les trois salinités. Cette fraction de la suspension subit la sédimentation avec une cinétique identique sur 4 jours quelle que soit la force ionique, à partir d'une salinité de 10 mM. On observe moins d'agrégats car lors de la mesure, on tape au milieu de la cellule, et alors, la sédimentation de certains agrégats n'est donc plus observable. La sédimentation peut avoir lieu aussi car la densité de la cellulose est de 1,6. Et même si la salinité de 10 mM est faible, on a donc une même perte de signal, donc les agrégats formés sont de même forme.

Pour les NCC neutres, dans tous les cas, on a une diminution marquée du signal sur toute la gamme de Q étudiée entre  $T_0$  et à  $T_{4j}$  (*Figure 72*). On peut estimer par les facteurs correctifs de 1,8 et 2,15, la perte de masse à 44% pour les NCC neutres dans l'eau et de 53% pour les NCC neutres avec 50 et 200 mM de NaCl. Ces valeurs sont beaucoup plus importantes que pour les NCC chargés. On a donc la présence de plus d'agrégats avec une importante agrégation de NCC isolés avec un nombre d'agrégation plus important qui, au bout de 4 jours, ont du sédimenter. Si on compare avec les résultats obtenus en AFM, on a vu dans l'eau la formation d'agrégats allongés de type fibrillaires, et en présence de sel des agrégats beaucoup plus denses.

Globalement, pour les NCC chargés, il y a une sédimentation estimée à 17% de l'échantillon en conditions de répulsions électrostatiques insuffisantes. Alors que pour les NCC neutres, cette sédimentation est estimée à 44% en absence de sel et 53% que ce soit à 50 mM ou 200 mM NaCl. On retrouve ici pour les 2 types de NCC, chargés ou neutres, une différence marquée en présence et en absence de sel, mais pas de différence en fonction de la salinité sur le nanocristal isolé. Les nombres d'agrégation sont plus importants également avec le temps car il y a la présence de la perte d'intensité.

### III.7 Bilan des NCC en suspension

On peut donc envisager le processus global d'association des NCC (Figure 73).

En présence de fortes répulsions électrostatiques, c'est à dire en présence de charges de surface et en dessous de 10 mM NaCl, la double couche électronique empêche l'association des NCC et seules quelques associations latérales subsistent après hydrolyse: 3-4 NCC associés en moyenne.

En absence de répulsion, c'est-à-dire en présence de charges de surface et de NaCl au-delà de 50 mM, ou en absence de charge, l'association d'agrégats autosimilaires se fait selon un processus d'agrégation limitée avec une dimension fractale de 2,1 ou 2,3 selon la densité des agrégats. Cette variation de densité peut venir du nombre d'interactions par objet et/ou d'une variation du rapport d'aspect.

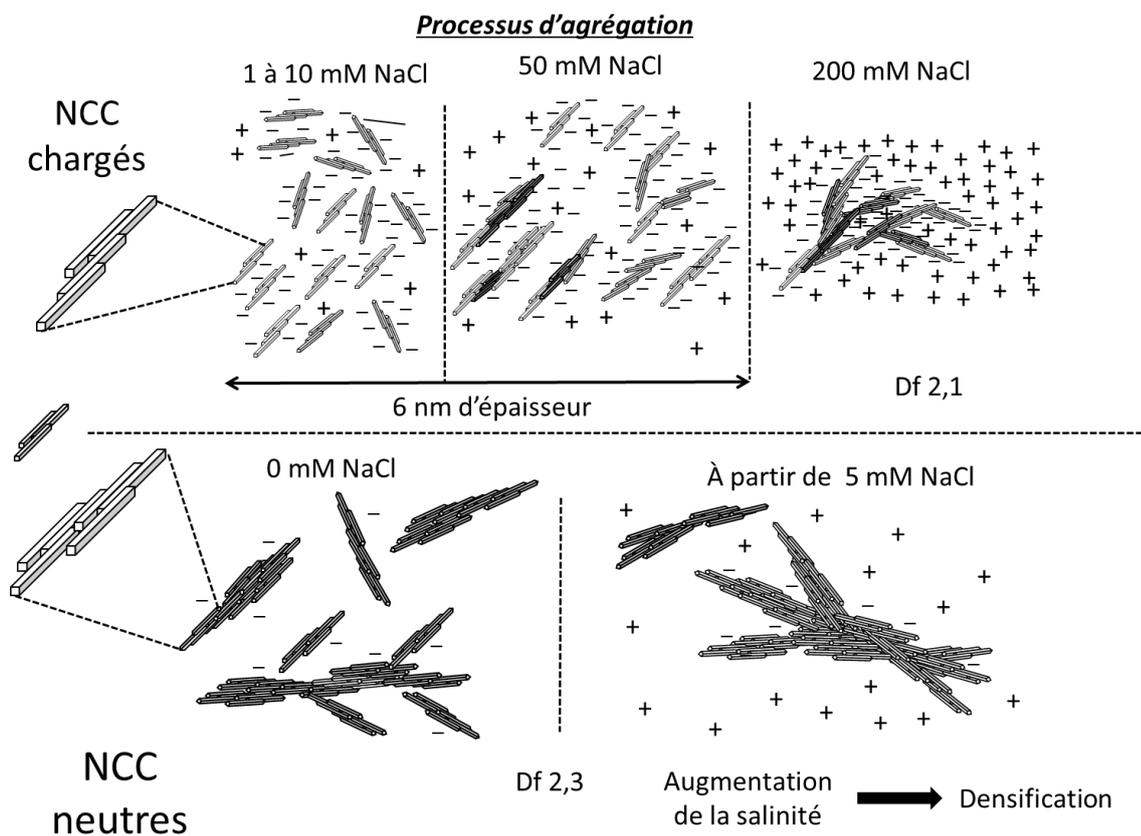


Figure 73 : Schématisation du processus d'agrégation

## CHAPITRE 4 - Les NCC à l'interface eau/huile Recouvrement des gouttes, structure et morphologie de la couche cellulosique

Il a déjà été montré que les NCC pouvaient stabiliser efficacement des émulsions huile-dans-eau <sup>1-3</sup>. Dans ce chapitre, les émulsions obtenues sont caractérisées en fonction des différentes densités de charge de surface. Des études sur l'influence de la concentration en NCC sur le diamètre des gouttes ont été réalisées. L'influence de la force ionique est aussi un point crucial dans la compréhension de la stabilisation de la couche cellulosique à l'interface. Des essais en granulométrie laser, en microscopie électronique à balayage et en diffusion des neutrons aux petits angles, permettront de mieux comprendre la structure de la couche cellulosique.

### I Fraction Volumique huile/eau

Les émulsions dites classiques ont en général un pourcentage de phase interne inférieur à 50%. Pour évaluer l'effet de la quantité de la phase huile par rapport à la phase aqueuse, les diamètres des gouttes d'émulsions (le D [3,2]) ont été mesurés par granulométrie laser. Les diamètres de gouttes d'émulsions préparées avec une concentration en NCC de 3 g/L, une molarité en NaCl de 50 mM et une densité de charge de surface de  $0,16 \text{ e/nm}^2$ , ont été comparés pour des fractions volumiques huile/eau de 10/90; 20/80 et 30/70 (Figure 74)

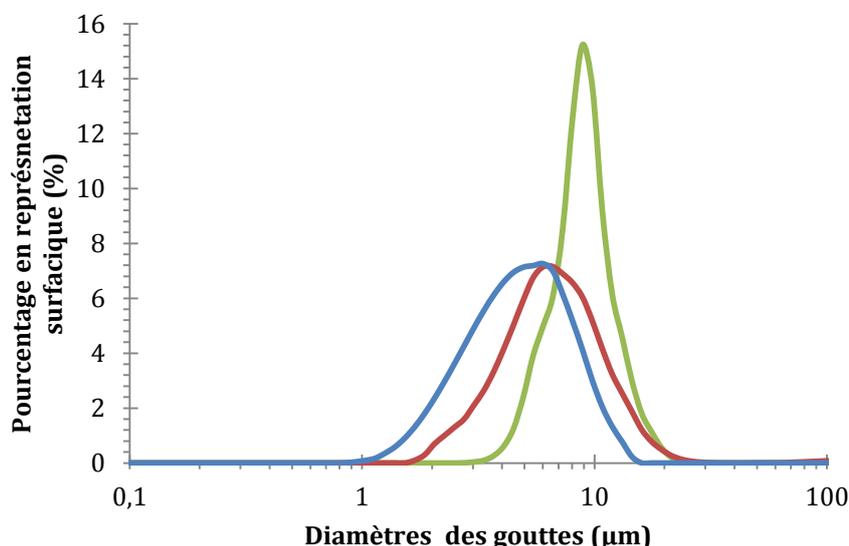


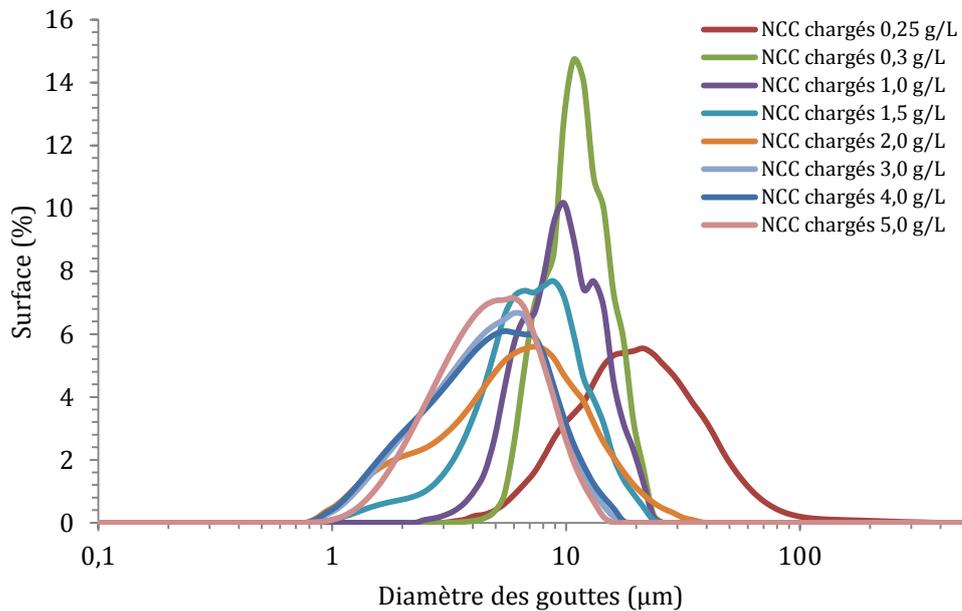
Figure 74 : Courbes granulométriques d'émulsions de Pickering stabilisée par des NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  avec différentes fractions volumiques (10/90 en bleu; 20/80 en rouge et 30/70 en vert)

Au vu des résultats en granulométrie, la fraction 10/90 présente la meilleure répétabilité et la distribution avec la polydispersité la plus faible. Les essais avec la fraction 30/70, ont parfois donné une double population. C'est donc un rapport avec des résultats assez variables.

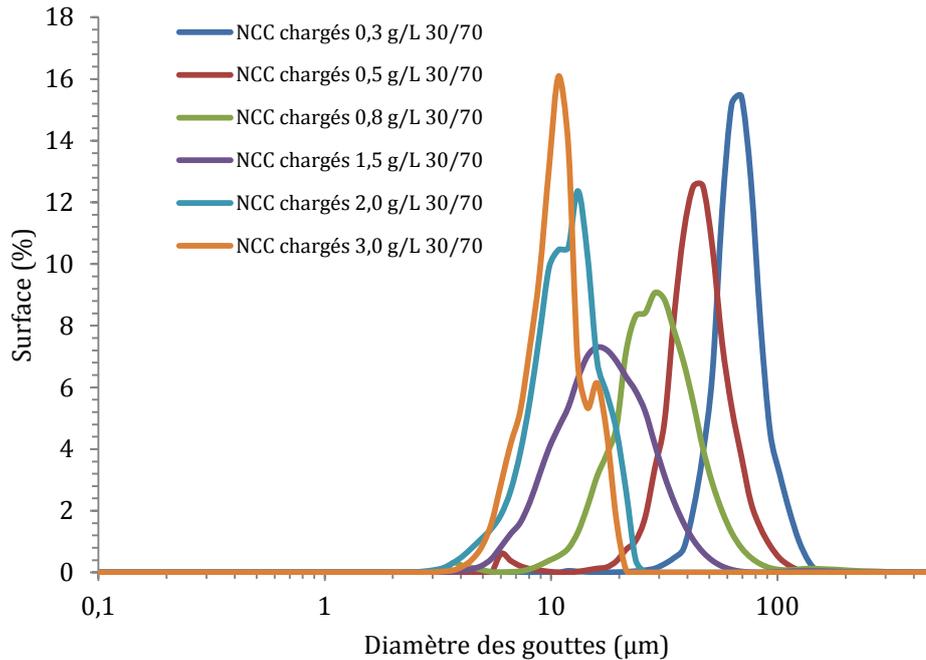
C'est donc un rapport de 10/90 qui sera utilisé pour la majorité des résultats exprimés par la suite.

## II Les émulsions stabilisées avec des NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup>

Les émulsions stabilisées par des NCC chargés ayant une densité de charge de surface de 0,16 e/nm<sup>2</sup> ont été caractérisées à différentes concentrations variant de 0,25 à 5 g/L. Des essais avec des fractions volumiques huile/eau de 10/90 et 30/70 ont permis de suivre l'influence de la fraction d'eau sur le diamètre des gouttes.



**Figure 75** : Courbes granulométriques d'émulsion avec des NCC chargés avec une fraction volumique de 10/90, une salinité de 50 mM de NaCl, avec des concentrations en NCC dans la phase aqueuse allant de 0,25 à 5 g/L

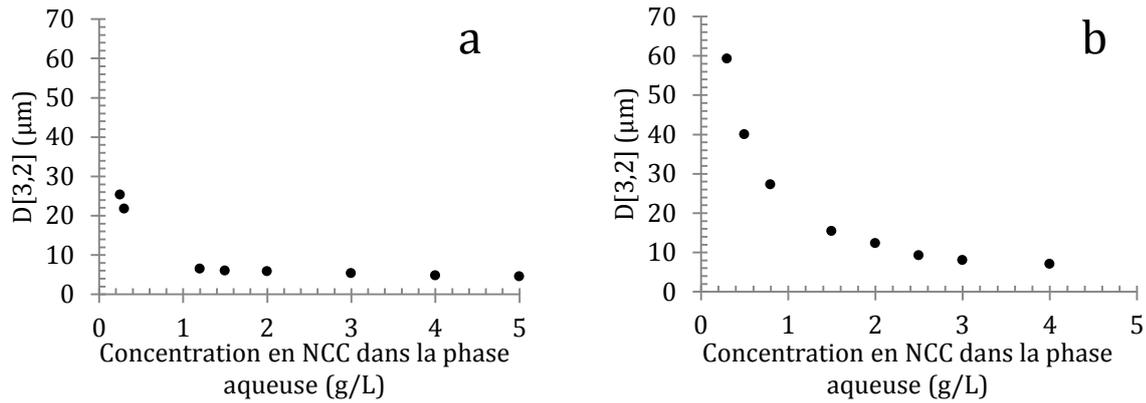


**Figure 76** : Courbes granulométriques d'émulsion avec des NCC chargés avec une fraction volumique de 30/70, avec une salinité de 50 mM de NaCl, avec des concentrations en NCC dans la phase aqueuse allant de 0,3 à 3 g/L

Les Figure 75 et Figure 76 montrent des courbes représentant ces différentes fractions volumiques pour des concentrations en NCC comprises entre 0,25 et 5 g/L dans la phase aqueuse. Pour un rapport de 10/90 entre l'huile et l'eau, et des concentrations inférieures à 1 g/L, la polydispersité est plus importante. Les diamètres de gouttes peuvent aller de 4 à plus de 100 μm.

Pour les rapports de 30/70, il y a également une évolution décroissante de la polydispersité avec l'augmentation de la concentration en NCC dans la phase aqueuse.

Par la suite, on reporte l'évolution du diamètre de Sauter, qui est un diamètre moyen en représentation surfacique, par rapport à la concentration de NCC dans la phase aqueuse.

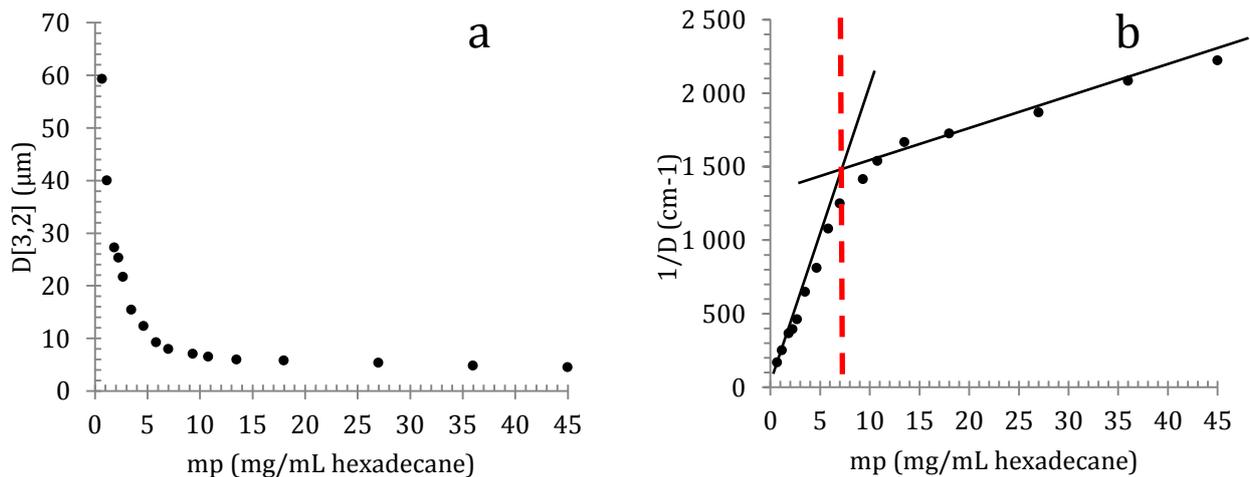


**Figure 77 :** Evolution du diamètre de Sauter en fonction de la concentration en NCC-0,16  $e/\text{nm}^2$  dans NaCl 50 mM pour des fractions volumiques de 10/90 (a) et 30/70 (b)

Sur les Figure 77 a et b, on s'aperçoit que le diamètre des gouttes en fonction des différentes quantités de NCC introduites diminue rapidement puis arrive à un « plateau ». Pour des fractions volumiques huile/eau de 10/90 et 30/70, le même comportement est observé. Le « plateau » apparaît pour les concentrations de NCC dans la phase aqueuse les plus élevées.

Les diamètres sont par la suite portés en fonction de  $m_p$ , la masse de NCC par mL d'huile incorporé dans l'émulsion. Les deux courbes se superposent, montrant qu'il n'y a pas d'influence de la fraction volumique. Les seuls paramètres pertinents étant la quantité de NCC et le volume d'huile.

On a ainsi pu obtenir une courbe unique pour les deux rapports (Figure 78 a).



**Figure 78 :** Deux représentation de l'évolution du diamètre de Sauter en fonction de la quantité de NCC-0,16  $e/\text{nm}^2$ , dans NaCl 50 mM, par mL d'hexadécane : (a) D en fonction de  $m_p$ , (b) L'inverse du diamètre en fonction de la quantité de NCC par mL d'hexadécane

Si les particules sont absorbées de façon irréversible, la masse de particules solides  $m_{NCC}$  doit être directement proportionnelle au diamètre moyen des gouttelettes ( $D$ ) comme cela a déjà été proposé auparavant selon l'équation :

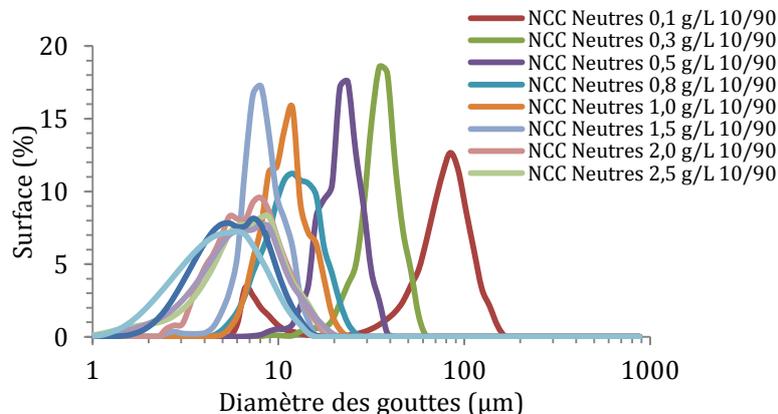
$$\frac{1}{D} = \frac{m_{NCC}}{6hV_{goutte}C} \quad \text{équation 22}$$

Où  $C$  est le taux de recouvrement, qui est le pourcentage de surface de la goutte recouvert par des NCC,  $h$  est l'épaisseur de la couche cellulosique, et  $V_{goutte}$  est le volume total de la phase dispersée.

L'évolution de l'inverse du diamètre pour les différentes quantités de NCC introduites montre une augmentation linéaire pour de faibles  $mp$  (Figure 78b), suivie d'une déviation de ce comportement linéaire. La courbe présente donc deux domaines distincts. Le domaine avec les concentrations en NCC les plus faibles est un domaine gouverné par la coalescence limitée. La taille des gouttes est contrôlée par la quantité de nanocristaux disponibles pour stabiliser les gouttes. Au-delà d'une concentration critique de 7 mg/mL d'huile, on atteint un plateau où le diamètre des gouttes diminue très lentement de 8  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  pour un  $mp$  de 45 mg/mL (Figure 78a) mais les NCC sont toujours stabilisés à l'interface. Le mode de recouvrement des gouttes est donc apparemment différent. La valeur de la concentration critique est en adéquation avec les résultats trouvés dans les travaux de Kalashnikova *et al.* <sup>3</sup>

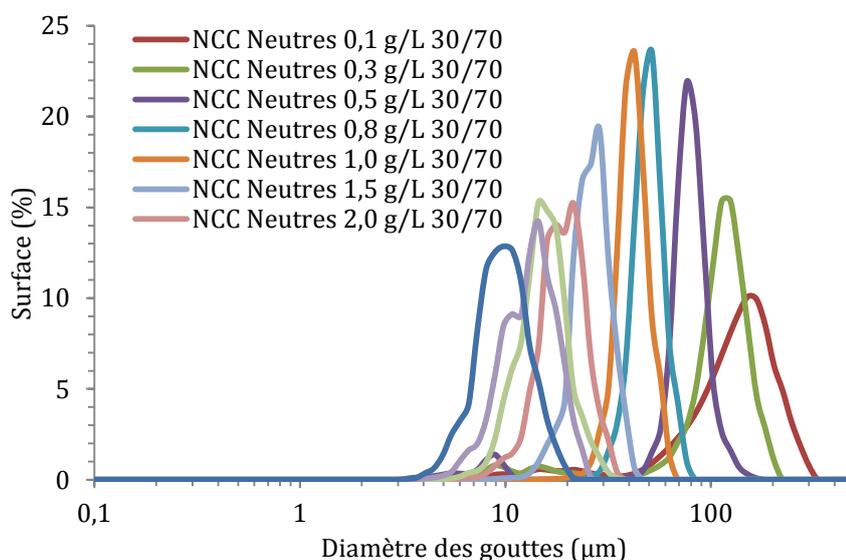
### III Influence de la densité de charge de surface.

Pour suivre l'influence de la densité de charges de surface, les NCC neutres ont été étudiés dans les mêmes conditions que pour les NCC chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup>.



**Figure 79** : Courbes granulométriques d'émulsion avec des NCC neutres avec une fraction volumique de 10/90, 50 mM NaCl, avec des concentrations en NCC dans la phase aqueuse allant de 0,1 à 5 g/L

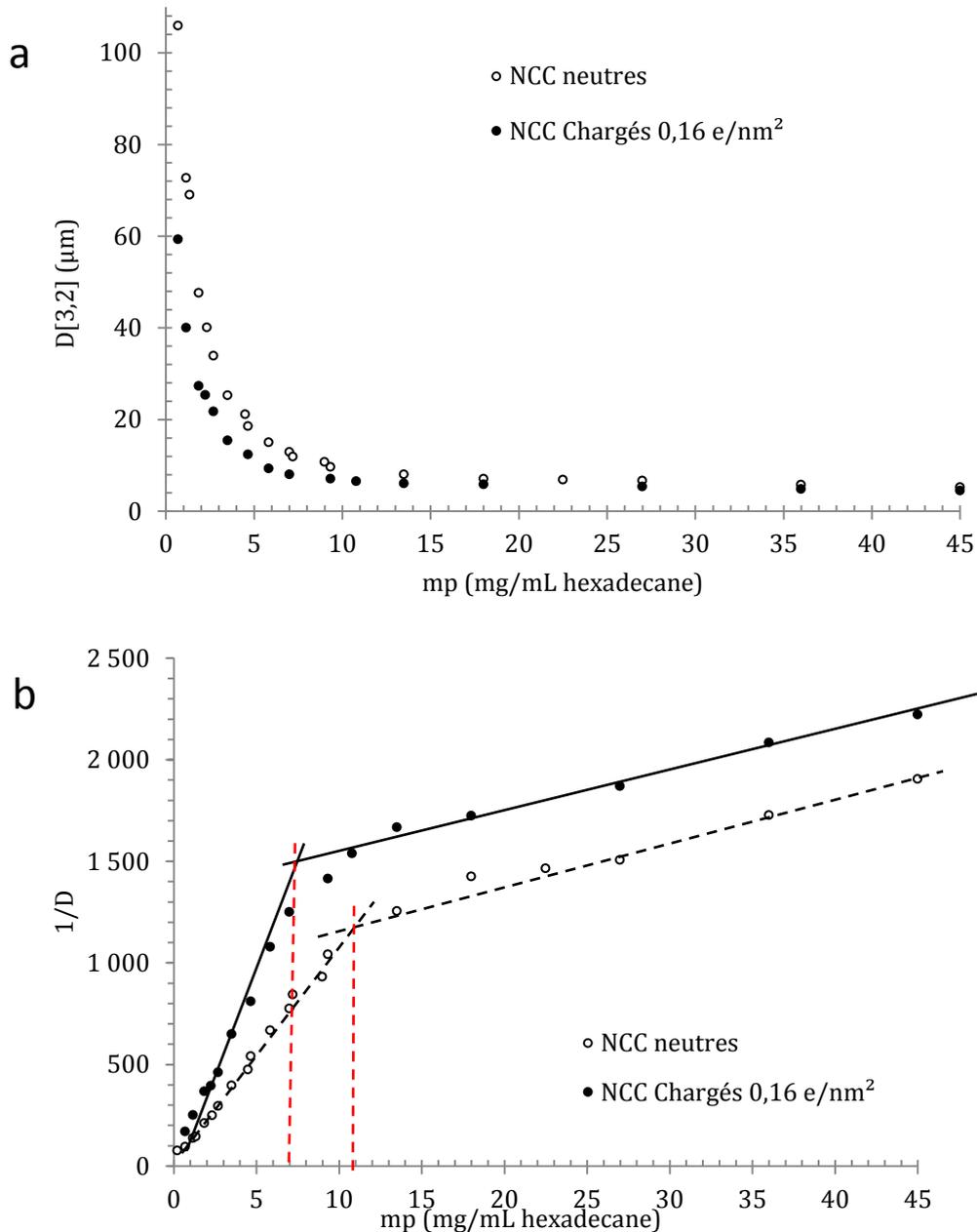
Pour les NCC neutres, avec un rapport de 10/90, on s'aperçoit que l'on a deux types de courbes observables (*Figure 79*). De 0,1 à 1,5 g/L, il y a la présence de populations avec une forte polydispersité. A partir de 2 g/L, les courbes se superposent quasiment. Les diamètres de gouttes évoluent donc assez fortement de 0,1 à 1,5 g/L de NCC dans la phase aqueuse car on passe d'un diamètre de Sauter de 85  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$ . Pour des concentrations plus importantes, on est plus proche de 5 à 7  $\mu\text{m}$ . Entre 1,5 et 2 g/L de NCC dans la phase aqueuse, il y a donc un changement de régime. Jusqu'à 2 g/L, on est dans le domaine de coalescence limitée et après, on est dans un régime où les NCC s'organisent différemment à la surface.



**Figure 80** : Courbes granulométriques d'émulsion avec des NCC neutres avec une fraction volumique de 10/90 avec des concentrations en NCC dans la phase aqueuse allant de 0,3 à 4 g/L

Avec le rapport 30/70, la polydispersité est de plus en plus faible, lorsque la concentration en NCC neutres dans la phase aqueuse est de plus en plus importante et sur l'ensemble des concentrations étudiées (*Figure 80*). Cela signifie que toutes les courbes étudiées sont dans le domaine gouverné par la coalescence limitée.

Comme pour les NCC chargés, par la suite, une évolution du diamètre de Sauter, a été étudiée.



**Figure 81** : Le diamètre de Sauter (a) et l'inverse du diamètre (b) en fonction de la masse de NCC par mL d'huile pour les deux densités de charge de surface.

Sur la Figure 81a, on remarque que les courbes ne se superposent pas sur les deux domaines. Pour les faibles  $mp$ , les diamètres de gouttes d'émulsion stabilisées avec des NCC neutres sont plus importants que pour des NCC chargés. Aux forts  $mp$ , les diamètres sont stabilisés à des valeurs de l'ordre de 4-5  $\mu\text{m}$  pour les deux densités de charges de surfaces. La concentration critique qui délimite les deux domaines est différente pour les types de NCC. Elle est proche de 7  $\text{mg/mL}$  d'hexadécane pour les émulsions stabilisées par des NCC chargés et de 11  $\text{mg/mL}$  d'hexadécane pour les émulsions stabilisées par des NCC neutres (Figure 81b).

Comme vu précédemment, ces résultats indiquent que, quand une faible quantité de NCC est introduite par rapport au volume d'huile, les gouttelettes individuelles ont un diamètre qui dépend de la quantité de NCC disponibles selon le processus de coalescence limitée. On a vu dans *le chapitre 3* que les NCC neutres sont plus agrégés avec des épaisseurs proches de 26 nm alors que les NCC chargés ont des épaisseurs proches du 6 nm pour des NCC isolés et 14 nm pour une majorité d'agrégats. L'agrégation des nanocristaux diminue alors la quantité de NCC effectivement disponibles pour stabiliser l'interface eau/huile ce qui conduit à des diamètres de gouttes plus importants. Lorsque la quantité de NCC est suffisamment importante dans la phase aqueuse, alors les gouttes formées ont un diamètre proche même si la densité de charge de surface est différente.

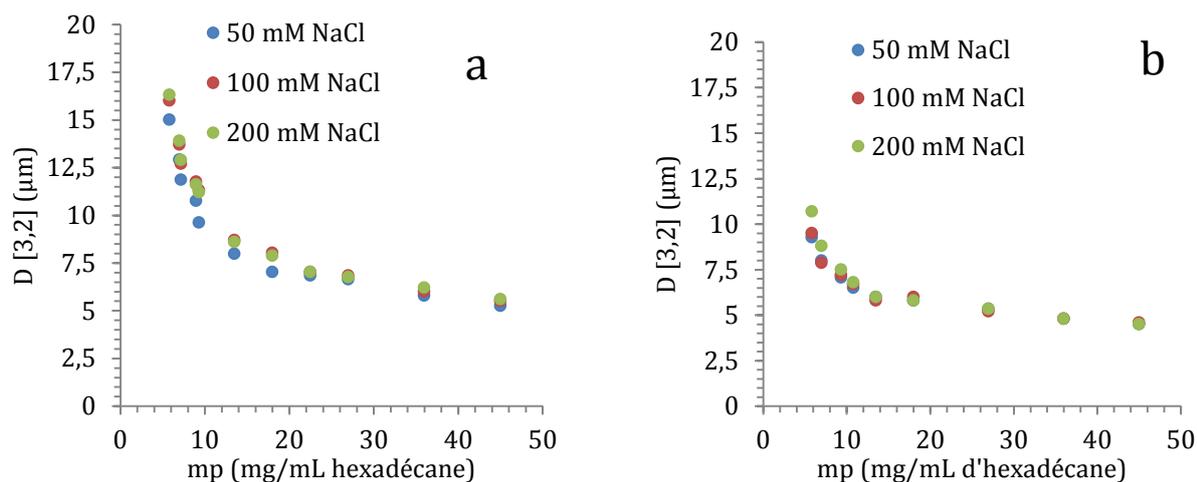
#### **IV Influence de la salinité sur le diamètre des gouttes**

La plupart des essais réalisés avec les émulsions de Pickering stabilisées avec des NCC ont été réalisés avec une molarité de 50 mM en NaCl. On a cette fois suivi l'influence de la quantité de NaCl sur le diamètre des gouttes d'émulsion.

Des émulsions ont donc été réalisées en faisant varier quatre paramètres : la salinité, le rapport huile/eau, la concentration en NCC dans la phase aqueuse et la densité de charge de surface des NCC. Les différentes molarités sont : 50 mM, 100 mM et 200 mM. Les rapports utilisés sont 10/90; 20/80; 30/70. Les concentrations en NCC dans la phase aqueuse vont de 1,5 à 5 g/L et les densités de charges de surface sont neutres et chargés à 0,16 e/nm<sup>2</sup>.

Comme dans le paragraphe II, pour superposer les courbes obtenues pour une salinité donnée et une densité de charge de surface donnée, on a utilisé  $m_p$  en abscisse. Les trois fractions volumiques ont été comparées dans les mêmes conditions de salinité et de concentration. L'ensemble des courbes se superposent sur une même courbe confirmant qu'il n'y a pas d'influence de la fraction volumique.

L'évolution du D [3,2] en fonction de la masse de NCC par mL d'hexadécane a été suivie afin de former plusieurs courbes uniques avec les trois rapports huile/eau. (*Les Figure 82a et Figure 82b*)



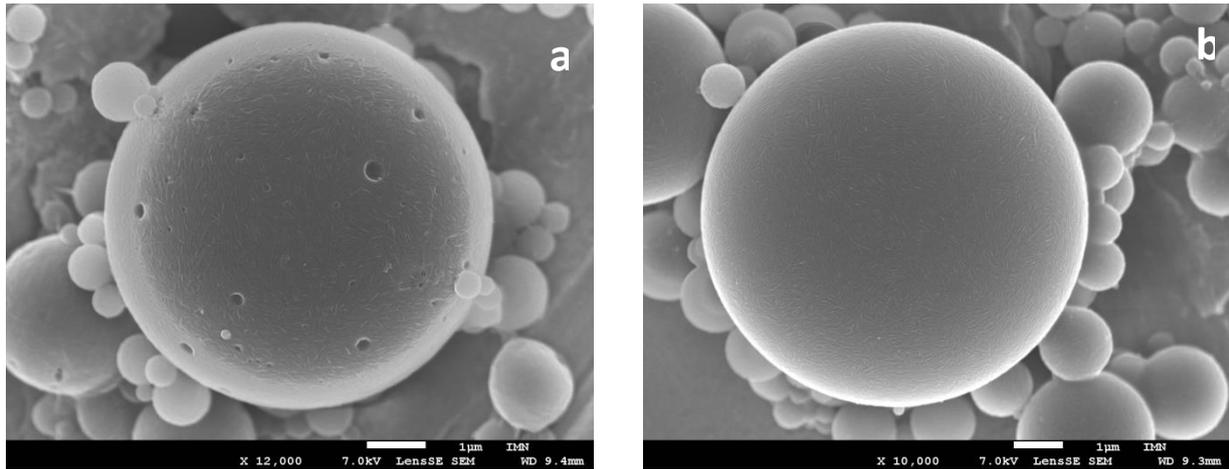
**Figure 82** : Courbes de l'évolution du  $D [3,2]$  en fonction de la quantité de NCC par mL d'hexadecane, de la salinité et de la densité de charge de surface (a : Neutre; b :  $0,16 \text{ e/nm}^2$ )

Les courbes montrent que la taille moyenne  $D [3,2]$  évolue à peu près de la même façon quelle que soit la quantité de NaCl dans l'émulsion. Elles sont similaires car le processus de sonication sépare les agrégats et limite donc l'effet de la force ionique.

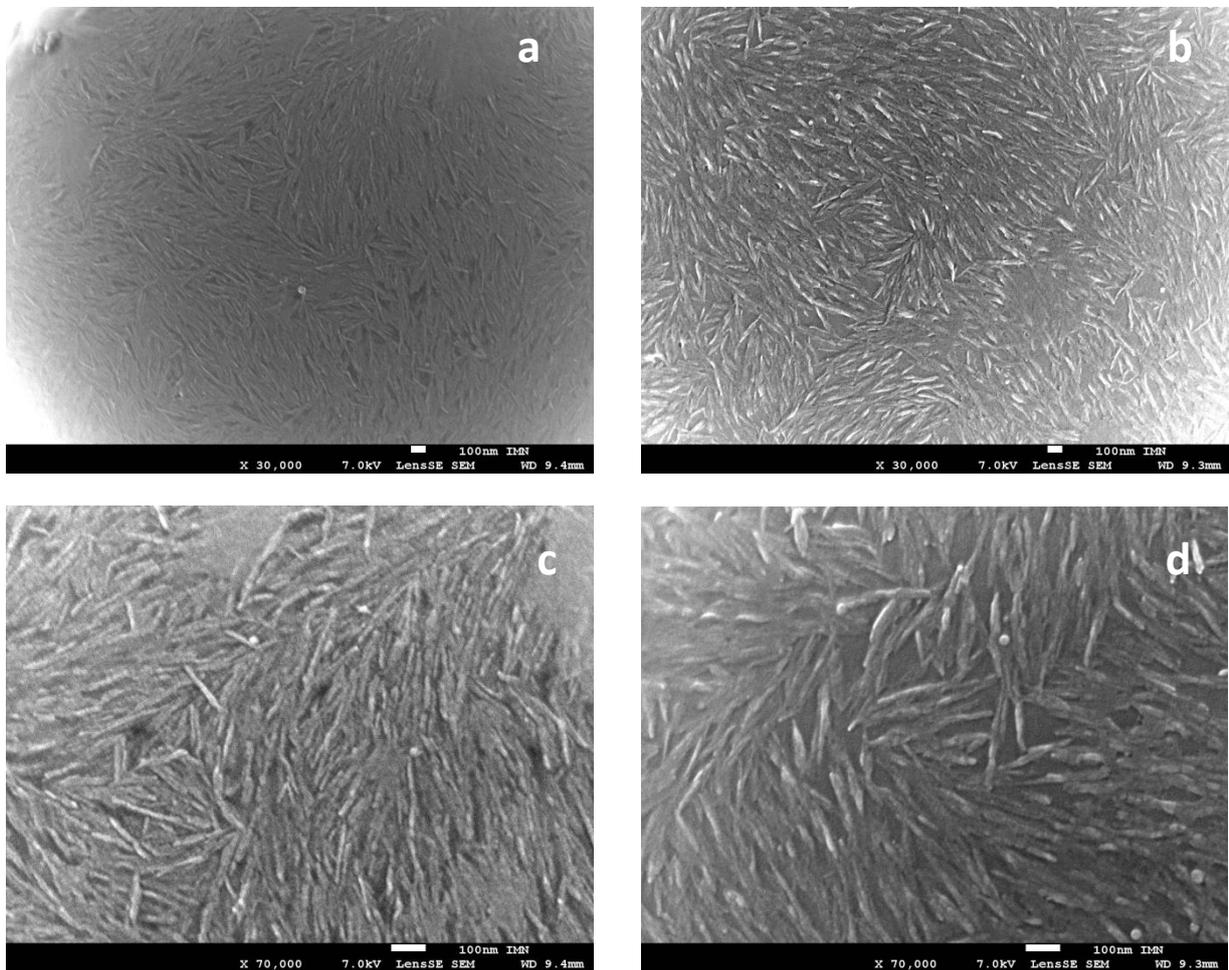
On a dans cette étude, comme pour l'étude précédente, la présence de deux domaines de gouttes, et des diamètres plus importants avec les NCC neutres qu'avec les NCC chargés.

## V Observation de la surface des gouttes par microscopie électronique à balayage

Des images en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour visualiser la couche cellulosique en fonction de la densité de charge de surface. L'observation des gouttes d'émulsion n'est pas possible lorsque la phase huile est liquide. Il a donc fallu remplacer l'hexadécane par un matériau solide ayant des propriétés en tension de surface équivalente. L'hexadécane est alors remplacé par du styrène pour l'élaboration de l'émulsion puis polymérisé pour former des billes solides de polystyrène recouvert de NCC. La concentration en NCC dans la phase aqueuse est de 3 g/L et la salinité est de 50 mM pour les NCC chargés et de 2 mM pour les NCC neutres. Le protocole de réalisation des gouttelettes de polystyrène est décrit dans le *chapitre 2*.



**Figure 83 :** Images de microscope électronique à balayage de gouttes d'émulsion de Pickering en polystyrène stabilisées par des NCC en fonction de la densité de charge de surface (a : Chargés ; b : Neutres). La barre de mesure correspond à 1µm.



**Figure 84 :** Images de microscope électronique à balayage de gouttes d'émulsion de Pickering en polystyrène stabilisées par des NCC en fonction de la densité de charge de surface (a et c : NCC chargés ; b et d : NCC neutres) La barre de mesure correspond à 100 nm. (a-b => X30000, c-d => X70000)

Les *Figure 84* montrent des images de MEB des gouttes de polystyrènes couvertes par des NCC à plusieurs grossissements. Sur les *Figure 83* et *Figure 84*, on voit que les NCC sont courbés à la surface quelle que soit la densité de charge de surface.

Les images, en plus fort grossissement, illustrent que les nanocristaux ne sont pas ordonnés spécifiquement à la surface pour les deux densités de charges de surface. Mais, on constate la présence de quelques surfaces non recouvertes. Les surfaces non recouvertes sont plus importantes pour les gouttes recouvertes de NCC neutres que pour les gouttes recouvertes de NCC chargés. Cependant, il n'est pas possible, avec cette technique, d'évaluer le pourcentage de couverture des gouttes de manière assez précise.

## **VI Evaluation de l'épaisseur de la couche cellulosique**

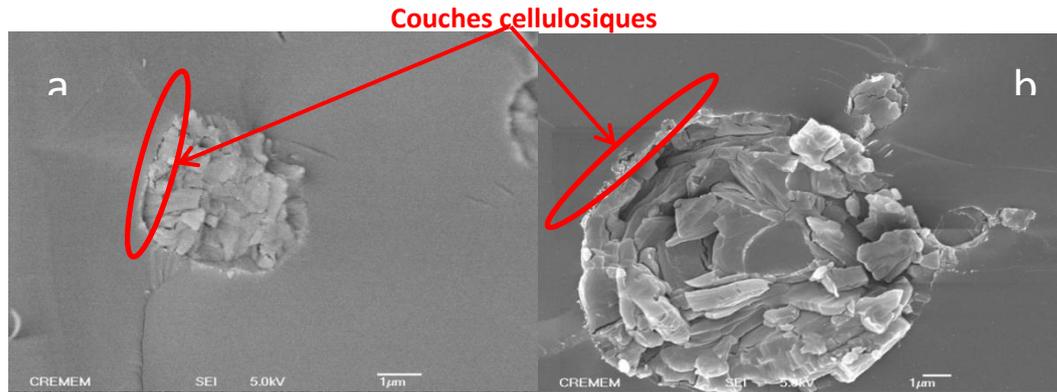
Après avoir vu que le MEB permet de distinguer des différences de recouvrement entre les deux techniques, deux techniques ont été utilisées pour caractériser, en épaisseur cette fois-ci, la couche cellulosique : la Cryo-MEB et la diffusion des neutrons aux petits angles.

### **VI.1 Observation de la couche cellulosique par cryo-MEB**

Le MEB classique ne permet pas d'observer la couche cellulosique dans le système liquide. Avec le styrène polymérisé, aucune observation de l'épaisseur de la couche de NCC n'a pu être réalisée car on ne peut observer que la surface de la goutte. Pour cela, des essais de visualisation de gouttes d'émulsions eau/NCC/hexadécane en Cryo-MEB ont été réalisés au CRPP de Bordeaux.

Une coupe réalisée à très basse température (-173°C) suivie de la microscopie cryo-MEB devait permettre d'observer la couche de cellulose sur le système: hexadécane/eau et NCC neutres et chargés (rapport 10/90).

Les essais sont effectués sur des émulsions stabilisées par des NCC neutres et chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  avec une concentration de 5 et 10 g/L dans la phase aqueuse et une molarité de 50 mM de NaCl.



**Figure 85** : Images Cryo-MEB de gouttes d'émulsion de Pickering stabilisées par de NCC neutre (a) et  $0,16 \text{ e/nm}^2$  (b) à  $10 \text{ g/L}$

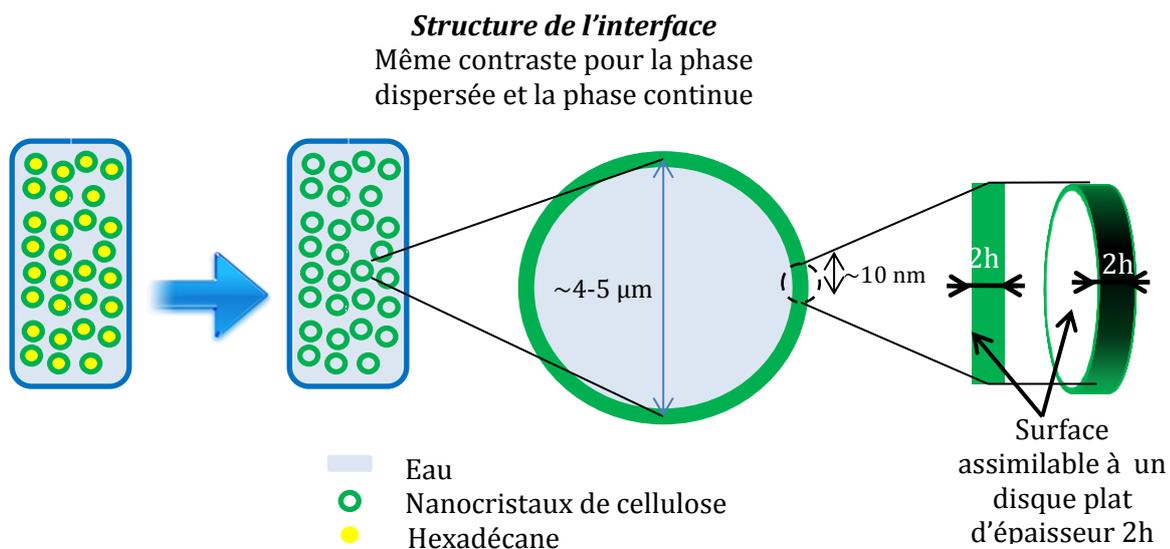
Les clichés obtenus en cryo-MEB (*Figure 85*) permettent de distinguer la phase interne très cristalline et la phase externe mais la couche cellulosique n'est pas visible que ce soit avec des NCC chargés ou neutres.

Cette voie a donc été abandonnée pour évaluer l'épaisseur de la couche cellulosique.

## VI.2 Etude de la couche cellulosique par DNPA

Détermination de l'épaisseur de la couche cellulosique :

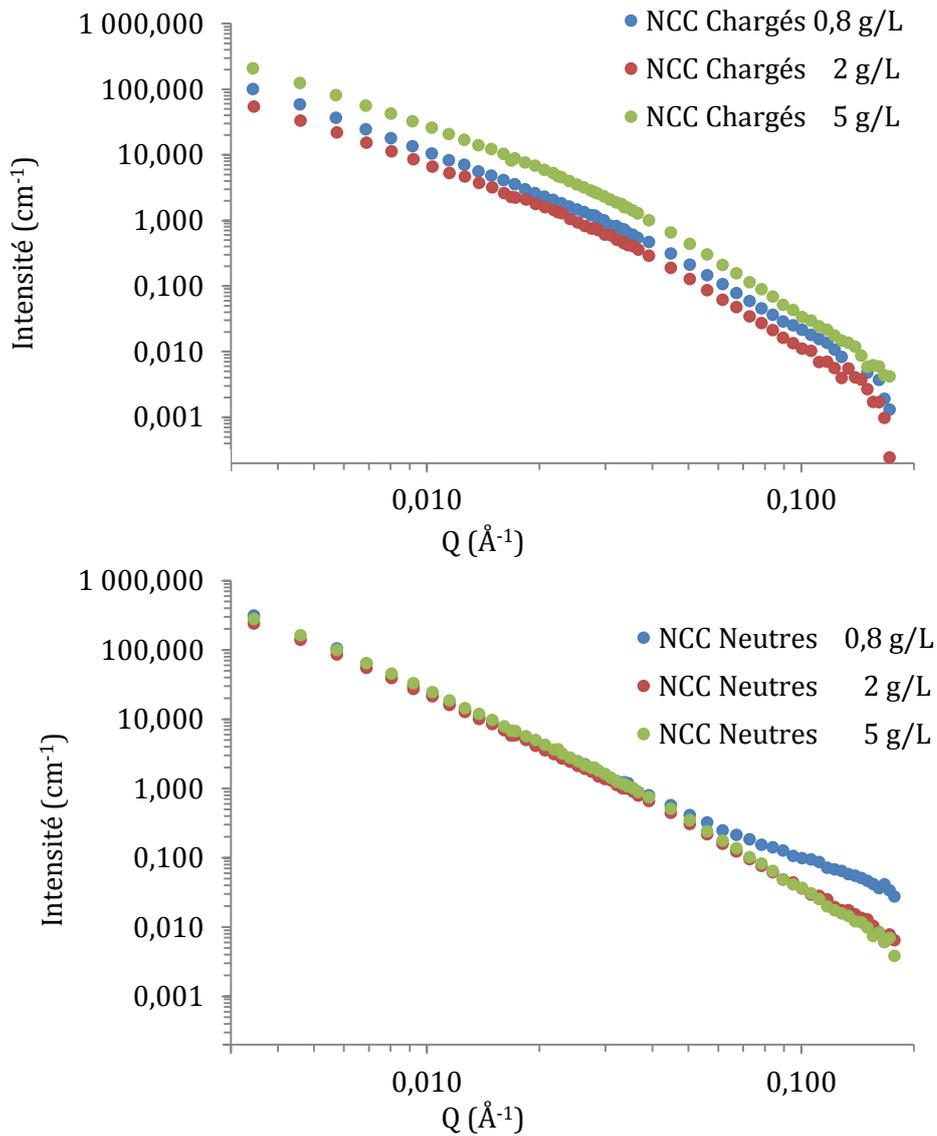
L'étude en diffusion des neutrons aux petits angles permet d'étudier les gouttes d'hexadécane directement dispersées dans l'eau. L'ajustement des phases continue et dispersée a été réalisé avec des produits deutérés afin d'obtenir un seul contraste différent de celui des NCC. On ne visualise alors que le film de NCC à l'interface (voir schéma de la *Figure 86*



**Figure 86** : Schéma de la configuration en DNPA pour la détermination de l'épaisseur de la couche cellulosique.

Les émulsions de Pickering choisies pour les expériences sont :

- Emulsion avec un rapport de 10/90
- Densité de charge de surface : NCC neutres ou chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$
- Salinité de 5, 50 et 200 mM en NaCl
- Les concentrations : 0,8 g/L ; 2 g/L, 5g/L et 15 g/L



**Figure 87** : Représentation du signal d'interface des courbes de DNPA de  $I$  en fonction de  $Q$  pour des émulsions stabilisées par des NCC chargés et neutres , à 50 mM NaCl et des concentrations de 0,8 ; 2 et 5 g/L dans la phase aqueuse

Toutes les courbes obtenues à partir de l'ensemble des données expérimentales pour la détermination de l'épaisseur de la couche cellulosique ont une dépendance en  $Q^{-2}$  pour les petits  $Q$ , ce qui est une caractéristique des objets à deux dimensions.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche cellulosique, toutes les données ont été traitées de façon à obtenir les courbes comme les exemples de la *Figure 87*. La détermination de l'épaisseur s'est faite en suivant les indications du *chapitre 2*. Les épaisseurs ont été déterminés est respectant à chaque fois l'hypothèse du régime de Guinier ( $Qh < 1$ )

L'ensemble des valeurs obtenues pour l'épaisseur de la couche cellulosique sont regroupées dans le *Tableau 12*.

**Tableau 12** : Epaisseur de la couche cellulosique en fonction de la concentration de NCC dans la phase aqueuse, la densité de charge de surface et la salinité. (ND : Non Déterminé)

	Concentration en g/L	Epaisseur de la couche cellulosique (nm)
Chargés à 50 mM de NaCl	0,8	7 ± 2
	2	7 ± 0,5
	5	7 ± 0,5
	15 (avant rinçage)	ND
	15 (après rinçage)	8 ± 1,5
Chargés à 200 mM de NaCl	0,8	9 ± 2
	2	9 ± 1
	5	9 ± 1,5
Neutre 5 mM de NaCl	0,8	18 ± 0,5
	2	19 ± 0,5
	5	18 ± 0,5
Neutre 50 mM de NaCl	0,6	22 ± 0,5
	0,8	21 ± 0,5
	1,4	21 ± 0,5
	2	22 ± 0,5
	3,5	22 ± 0,5
	5	23 ± 0,5
Neutre 200 mM de NaCl	0,8	27 ± 0,5
	2	27 ± 0,5
	5	31 ± 0,5

L'écart type pour les données avec les NCC neutres est plus faible que pour les NCC chargés car les données traitées permettent d'avoir des coefficients de corrélation plus élevés pour les NCC neutres que pour les NCC chargés avec la vérification de l'hypothèse du régime de Guinier. La valeur indiquée dans le tableau est donc une valeur acceptable d'écart type minimum. Lorsque l'on trace la pente à l'origine, il y a une très faible déviation de la pente possible pour les NCC neutres. Pour l'ensemble des résultats, de très bonnes statistiques ont été obtenues. On a eu la même épaisseur pour les NCC neutres à 50 mM pour les trois concentrations, pour deux sessions effectuées à Saclay (Voir *Tableau 13*). On remarque sur la *Figure 87*, que l'intensité est plus grande pour les agrégats les plus importants, les NCC neutres, car on a un volume d'objets analysé plus important.

**Tableau 13 : Vérification de la reproductibilité de l'expérience avec les NCC neutres**

	Session 1 : 09/2013	Session 2 : 02/2014
NCC Neutres 0,8g/L 50 mM	20,9 ± 0,5	20,7 ± 0,5
NCC Neutres 2g/L 50 mM	21,2 ± 0,5	22 ± 0,5
NCC Neutres 5g/L 50 mM	22,1 ± 0,5	23,9 ± 0,5

L'épaisseur de la couche cellulosique d'une émulsion stabilisée par des NCC chargés avec une salinité de 50 mM est d'environ 7 nm pour toutes les concentrations testées.

Cette épaisseur correspond à l'épaisseur d'un cristallite, unité élémentaire des NCC issus du coton définie par RX. On a donc bien la présence d'une monocouche de NCC à la surface de l'émulsion et non pas un empilement de NCC. Lorsque la salinité augmente de 50 mM à 200 mM pour les émulsions stabilisées par des NCC chargés, l'épaisseur de la couche cellulosique augmente de 7 à 9 nm. Dans le *chapitre 3*, on a pu observer que l'augmentation de la concentration en NaCl induit une agrégation des NCC. La couche cellulosique est également une monocouche de NCC à l'interface, mais il s'agit cette fois d'une monocouche d'agrégats.

Pour les NCC neutres, l'épaisseur dans 5 mM NaCl est de 18 nm ce qui indique une épaisseur beaucoup plus importante qu'en présence de NCC chargés. Cela corrobore les résultats du chapitre 3 pour lequel les NCC neutres présentent dans toutes les conditions de salinité des structures agrégées. Cependant l'absence de variation de cette épaisseur, avec la concentration, montre que l'on ne constitue pas cette fois encore de multicouches qui devrait être plus importante à 5 g/L qu'à 0,8 g/L. Il s'agit donc également d'une monocouche mais cette fois ce sont des agrégats de taille supérieure qui sont déposés. De même, dans 50 mM et 200 mM, les épaisseurs passent à 22 nm et 27 nm respectivement. Cela correspond comme pour les NCC chargés à une agrégation liée à la présence de sel. On dépose des agrégats de plus en plus gros en surface.

Dans tous les cas étudiés, l'épaisseur ne varie quasiment pas avec la concentration. Il y a densification des NCC isolés à l'interface. Pour les émulsions avec des NCC neutres à 5 g/L et une salinité au minimum de 50 mM, on observe une légère augmentation de l'épaisseur de la couche cellulosique attribuée à l'entassement de tels agrégats.

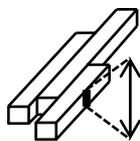
On peut donc conclure que globalement, la concentration n'a pas d'influence sur l'épaisseur, par contre en conditions agrégeantes (diminution de la densité de charges de surface/augmentation de la salinité), on mesure une augmentation de l'épaisseur de la couche

interfaciale. On comprend également qu'il y ait une différence marquée entre le diamètre des gouttes stabilisées avec des NCC chargés et neutres alors qu'elle est faible pour les chargés à différentes salinités.

Si on compare les dimensions mesurées en DNPA pour les suspensions (*résultats DNPA chapitre 3*) et les émulsions (*Tableau 12*), les NCC chargés présentent la même épaisseur de 6-7 nm en suspension et à l'interface. Cette valeur est cependant différente de celle mesurée par AFM pour laquelle des épaisseurs de 13-14 nm étaient trouvées. Ce qui confirme que l'observation à sec donne une valeur moyenne différente de la valeur en milieu hydraté (*résultats DNPA chapitre 3*) ou à la surface des gouttes. On peut penser que cela va dans le sens de particules twistées à l'état sec. On retrouve également, en AFM, la même augmentation des épaisseurs dues à l'agrégation dans les mêmes conditions (augmentation de la force ionique et suppression de la charge de surface). Les valeurs obtenues en AFM sont plus importantes passant de 13 nm à 14 nm pour les NCC chargés et de 20 nm à 26 nm pour les NCC neutres, entre des NCC dans l'eau et dans 50mM de NaCl. (*Tableau 14*). Ce qui va dans le sens que l'augmentation de l'épaisseur de la couche cellulosique provient bien de l'agrégation des NCC résistants à l'étape de sonication.

**Tableau 14 :** Bilan de dimensions obtenues en AFM et DNPA : pour les NCC dans l'eau et dans le sel, Epaisseur de la couche cellulosique, avec deux densités de charges de surface

	NCC neutres dans 2 mM NaCl	NCC neutres dans 50 mM NaCl	NCC 0,16 e/nm <sup>2</sup> dans 2 mM NaCl	NCC 0,16 e/nm <sup>2</sup> dans 50 mM NaCl
Épaisseur des NCC obtenus en AFM	20 ± 7 nm	26 ± 8 nm	13 ± 6 nm (0mM NaCl)	14 ± 6 nm
Épaisseur des NCC en suspension DNPA	ND	ND	6 ± 0,2 nm	6 ± 0,2 nm
Épaisseur de la couche cellulosique des émulsions en DNPA	18 ± 0,5 nm (dans 5 mM NaCl)	22 ± 0,5 nm	ND	7 ± 1 nm



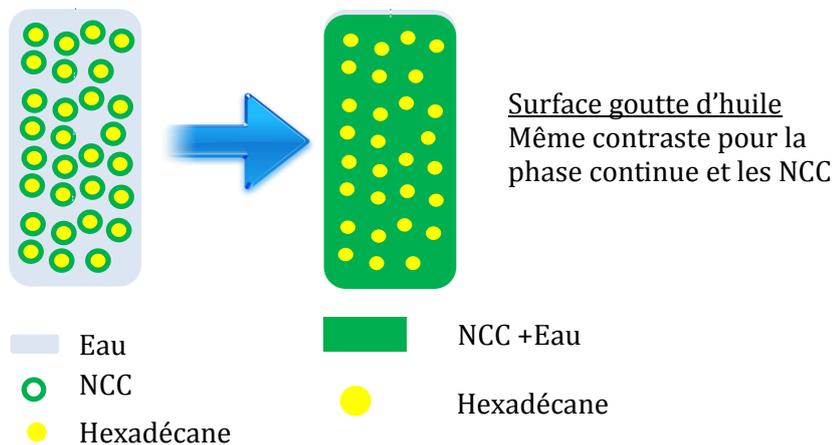
## VII La rugosité de la couche cellulosique

Après avoir déterminé l'épaisseur de la couche cellulosique, on s'est intéressé à la rugosité de la surface des gouttes en jouant sur les contrastes des différentes phases. Deux configurations ont été étudiées :

- La rugosité de la goutte d'huile seule : la contribution des NCC est éteinte
- La rugosité de la goutte d'huile avec les NCC, la contribution des NCC n'est pas éteinte.

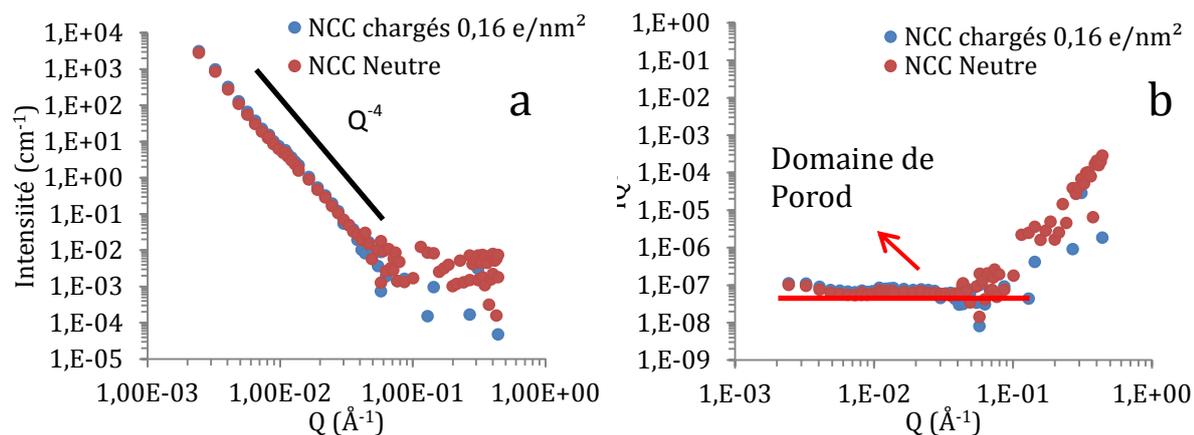
### VII.1 La rugosité des gouttes d'huile : NCC éteints

Les émulsions testées dans cette partie sont les mêmes que celles testées précédemment. Seules les longueurs de diffusion sont modulées pour varier les contrastes. La phase continue et les NCC ont la même longueur de diffusion. On éteint le signal lié au film cellulosique pour n'obtenir que le signal lié aux gouttelettes d'huile (voir schéma *Figure 88*).



**Figure 88** : Schéma de la configuration au DNPA pour la détermination de la rugosité de la goutte d'hexadécane seule.

Voici un exemple de courbe obtenue en DNPA pour la détermination de la rugosité de la goutte d'hexadécane.



**Figure 89:** Représentation du signal DNPA : (a) en  $I(Q)$  et (b) en  $I(Q) \times Q^4$  en fonction de  $Q$  pour des émulsions stabilisées par des NCC neutres et chargés à 2 g/L dans NaCl 50mM quand la contribution des NCC est éteinte.

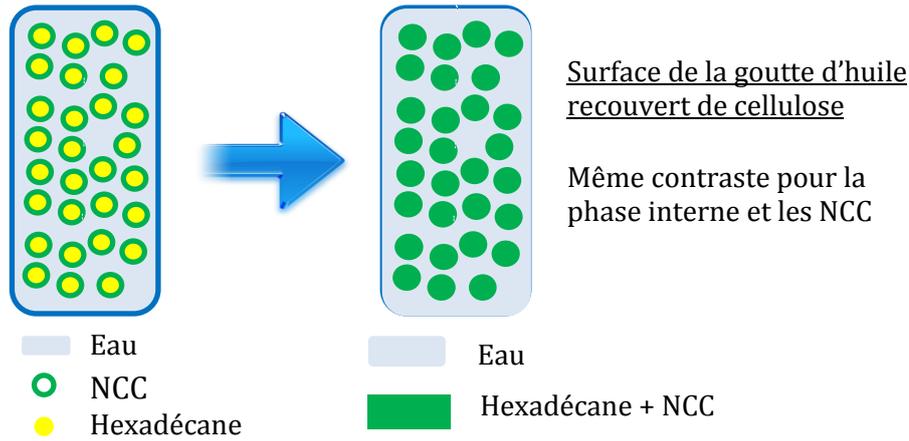
Les courbes obtenues en présence et en absence de charge se superposent parfaitement, l'état d'aggrégation des NCC n'a pas d'influence sur la goutte d'huile. (Figure 89a). De plus, le signal de l'interface décroît en  $Q^{-4}$  sur tout le domaine de  $Q$  étudié. Les valeurs à grands  $Q$  ne sont plus en  $Q^{-4}$ . Au-delà de  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ , la loi de Porod n'est plus applicable car on sonde l'intérieur de l'interface (échelle  $< h$ ).

Comme la dépendance en  $Q^{-4}$  est observé sur tout le domaine de  $Q$  étudié, on peut affirmer que la rugosité de l'interface huile/NCC est très faible. On est en présence d'une interface très lisse.

## VII.2 La rugosité des NCC, non éteint, de la goutte d'hexadécane

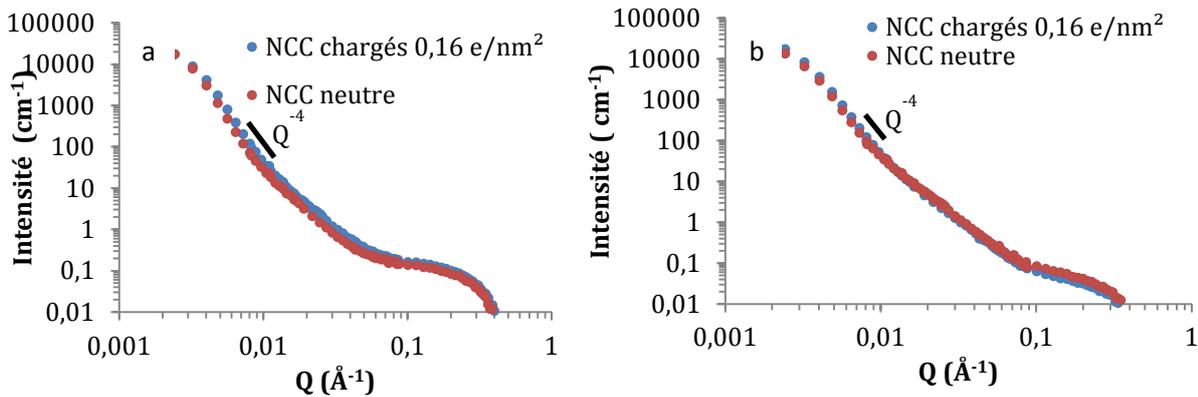
Les émulsions testées dans cette partie sont les mêmes que celles testées précédemment. Seules les longueurs de diffusion sont modulées pour varier les contrastes mais de façon différente.

La phase dispersée et les NCC ont la même longueur de diffusion cette fois-ci. On n'éteint pas le signal lié au film cellulosique pour obtenir le signal lié aux gouttelettes d'huile avec les NCC (voir schéma Figure 90)



**Figure 90 :** Schéma de la configuration au DNPA pour la détermination de la rugosité de la goutte d'hexadécane recouvert de NCC.

Figure 91, on trouve un exemple de courbe obtenue en DNPA pour la détermination de la rugosité de la goutte d'hexadécane recouvert de NCC chargés et neutres.



**Figure 91 :** Représentation du signal DNPA : en  $I(Q)$  en fonction de  $Q$  pour des émulsions stabilisées par des NCC neutres et chargés à  $0,8 \text{ g/L}$  (a) et  $2 \text{ g/L}$  (b) dans  $\text{NaCl } 50\text{mM}$  quand la contribution des NCC n'est pas éteinte.

Les deux courbes, pour les NCC chargés et les NCC neutres, se superposent également sur tout le domaine de  $Q$ . Par contre, dans ces conditions de contraste neutronique, le domaine en  $Q^{-4}$  est très restreint (Figure 91). On n'est donc plus en présence d'une surface lisse comme dans la configuration précédente. Lorsque le profil observé ne correspond pas à une surface lisse, il y a déviation à la loi de Porod. Lorsque l'interface n'est plus lisse mais rugueuse ou diffuse, ou lorsque les deux supports sont interpénétrés, ce  $Q^{-4}$  peut être multiplié par la transformée de Fourier d'un profil de longueur de diffusion à l'interface. L'analyse de la diffraction peut permettre de déterminer un tel profil. Mais cette étape n'a pas été réalisée lors de cette thèse.

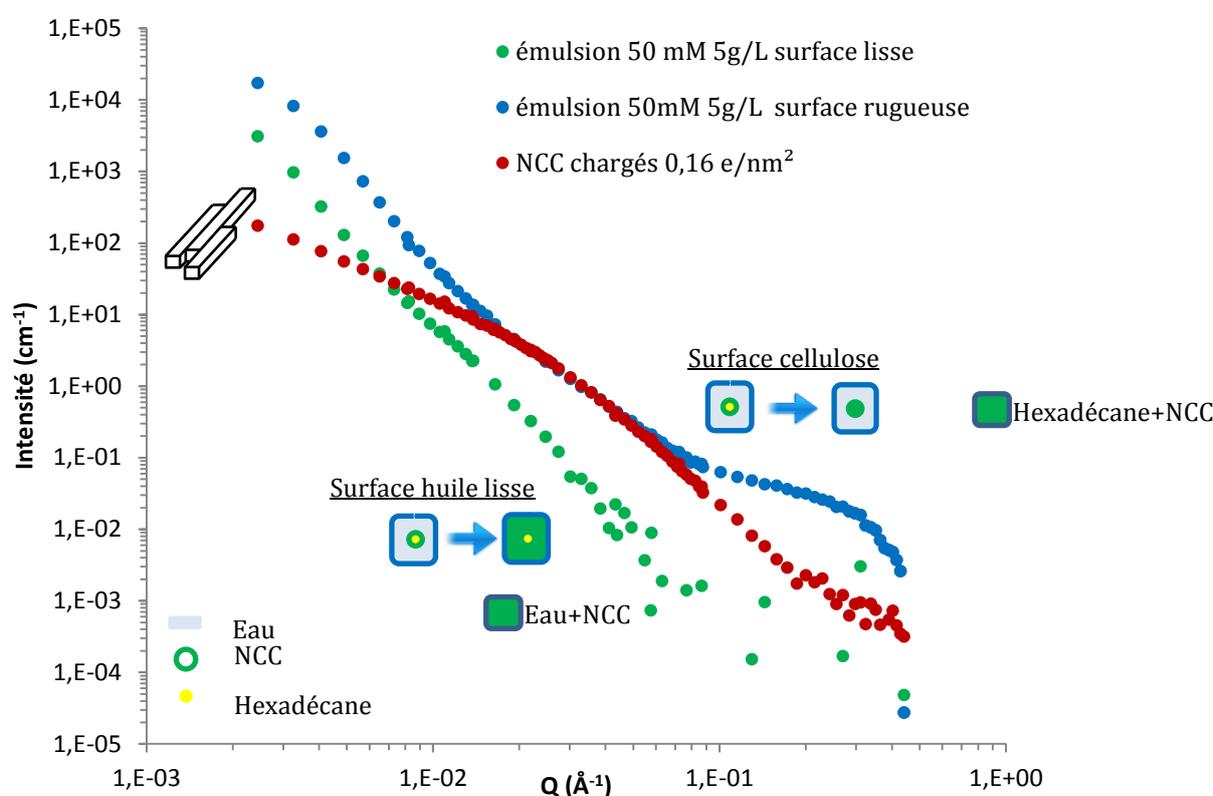
### VII.3 Le caractère hydrophile majoritaire des NCC

Par la suite, on a comparé les courbes  $I(Q) = f(Q)$  obtenues avec les différentes densités de longueur de diffusion modulées :

- La phase continue et les NCC ont la même longueur de diffusion. On éteint le signal lié au film cellulosique pour n'obtenir que le signal lié aux gouttelettes d'huile (eau=NCC) (surface lisse)

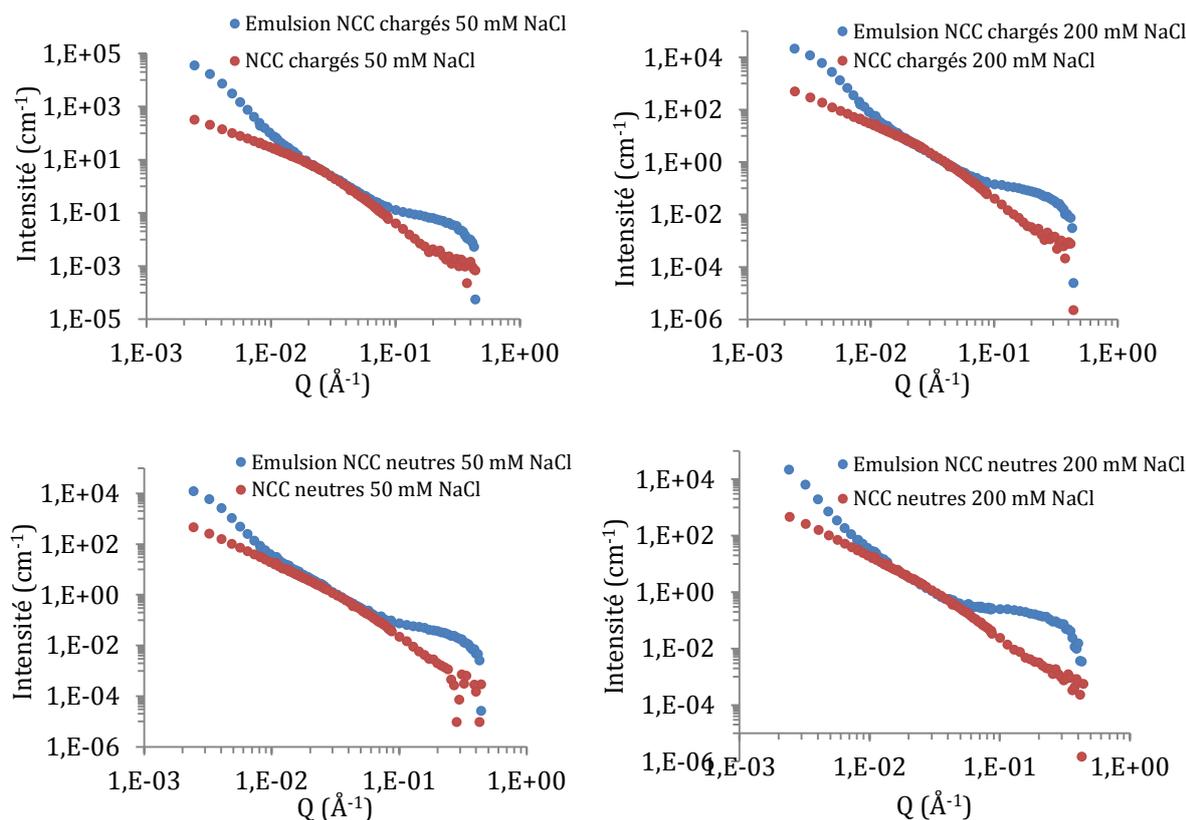
- La phase dispersée et les NCC ont la même longueur de diffusion. On conserve le signal lié au film (huile = NCC) (surface rugueuse)

- Pour les NCC chargés dispersés dans NaCl 50 mM (donc en absence d'huile, résultats issus du chapitre 3).



**Figure 92** : Comparaison entre les NCC chargés à 50 mM NaCl et deux émulsions de Pickering stabilisée par des NCC chargés avec une salinité de 50 mM : la goutte d'huile et les NCC sont éteints (surface lisse) et la goutte d'huile quand les NCC ne sont pas éteints (surface rugueuse)

La Figure 92 montre la superposition des trois courbes. Le seul facteur correctif appliqué correspond à la variation de fraction volumique de NCC chargés dans les suspensions et les émulsions. On remarque que la configuration correspondant à la surface rugueuse, se superpose parfaitement à la courbe correspondant aux NCC chargés en suspension sur un domaine de Q intermédiaire (0,01 Å<sup>-1</sup> à 0,1 Å<sup>-1</sup>). On retrouve donc le facteur de forme des NCC posés sur l'interface.



**Figure 93 :** Comparaison des suspensions de NCC chargés et neutres à 50 mM et 200 mM de NaCl (Rouge) et une émulsion de Pickering stabilisée par des nanocristaux de cellulose chargés ou neutres avec une salinité de 50 mM ou 200 mM de NaCl(bleu)

On peut voir sur la Figure 93, que ce résultat se retrouve pour les autres conditions testées ; que ce soit en variant la densité de charge de surface ou la force ionique.

Le domaine où le signal correspond aux NCC correspond à des dimensions dans l'espace réel de 6 nm à 60 nm, dimension où on retrouve la largeur et l'épaisseur des NCC isolés. Dans le cas de la goutte lisse la dépendance en  $Q^{-4}$ , déjà observée au paragraphe précédent, illustre l'absence de rugosité à la surface de l'huile. Cela montre que les NCC mouillent la phase aqueuse et non la phase huile, ce qui laisse sous-entendre que seule la surface du nanocristal est en contact avec l'interface.

## VIII Evaluation du taux de recouvrement des gouttes

### VIII.1 Les NCC chargés

L'étude du diamètre en fonction de la concentration a montré que le pourcentage de surface recouverte devait probablement varier entre le domaine aux faibles concentrations dominé par le principe de coalescence limitée et le domaine aux plus fortes concentrations. Avec les données obtenues en DNPA on a calculé le taux de recouvrement pour les émulsions préparées avec différentes concentrations de NCC.

Le taux de recouvrement de la goutte « C » est défini comme le rapport de la surface ( $S_{particule}$ ) qui pourrait être couverte par les particules (longueur X Largeur X Quantité de particules) et la superficie totale calculée des gouttes d'huile ( $S_{goutte}$ ), en tenant compte du D[3,2] avec une variation de la concentration en NCC, selon l'équation suivante 1:

$$C = S_{particule}/S_{goutte} \quad \text{équation 23}$$

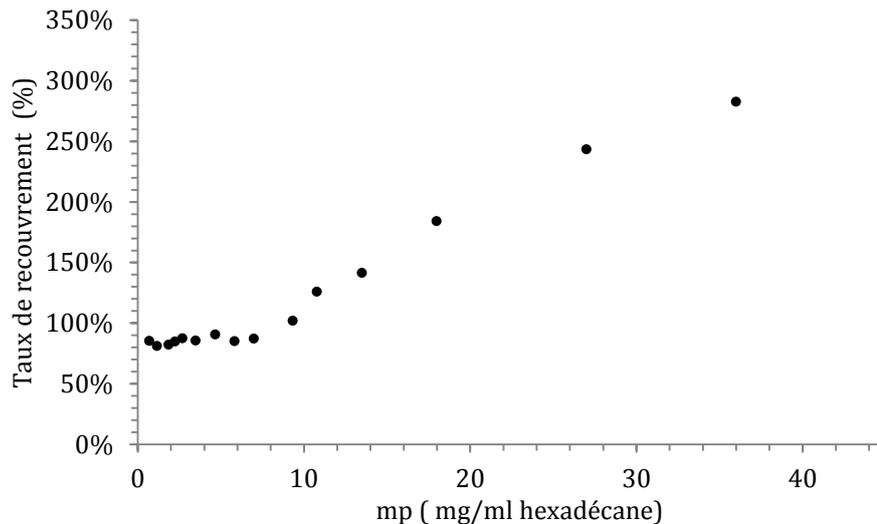
Où 
$$S_{particule} = N_{particule}Ll = \frac{m_{particule}}{h\rho_{particule}} \quad \text{équation 24}$$

Et 
$$S_{goutte} = 4\pi R^2 \frac{3V_{hexadécane}}{4\pi R^3} = \frac{3V_{hexadécane}}{R} \quad \text{équation 25}$$

$$C = \frac{m_{particule}D}{6h\rho V_{hexadécane}} \quad \text{équation 26}$$

Où  $C$  est le taux de recouvrement, qui est le pourcentage de surface de la goutte recouvert par des NCC,  $m_{particule}$  est la masse totale de NCC,  $N_{particule}$  est le nombre de particules de NCC,  $L$ ,  $l$  et  $h$ , qui sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur d'un NCC isolé,  $\rho_{particule}$  qui est la densité des NCC et  $V_{hexadécane}$  est le volume total de la phase dispersée.

Les essais en DNPA ont donné une épaisseur de 7 nm pour la couche cellulosique. Le taux de recouvrement  $C$  a été tracé en fonction de la masse de NCC par mL d'hexadécane (Figure 94). Sur le premier domaine, aux  $mp$  faibles, le taux de recouvrement est constant.



**Figure 94 :** Evolution du pourcentage de couverture de la surface de la goutte en fonction de la masse de NCC par mL d'hexadécane introduits dans la phase aqueuse pour des NCC chargés.

Le plateau de recouvrement est vers les 85%. Cette valeur définie par l'arrêt de la coalescence limitée correspond au recouvrement minimum pour obtenir une goutte stable.

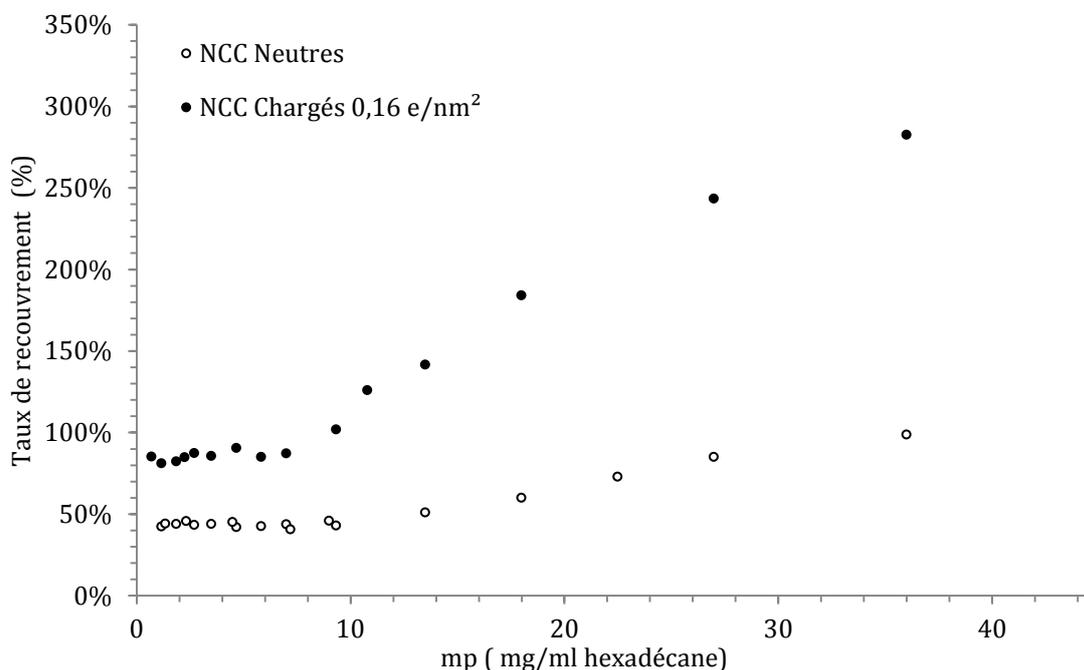
Au-dessus de 7 mg/mL d'huile, le pourcentage de couverture augmente jusqu'à plus de 300 %. Dans ce domaine, le diamètre des gouttes n'évolue plus mais on ne retrouve pas de NCC dans la phase aqueuse. Il y a donc une densification des NCC à l'interface mais sans l'apparition de multicouches.

Si on regarde, les clichés de MEB, on n'a pas l'impression d'avoir de multicouche, mais il y a, à de nombreux endroits, des NCC enchevêtrés. On observe également des surfaces non recouvertes. La concentration de la phase aqueuse des émulsions des clichés en MEB est de 3g/L avec une fraction volumique de 10/90 en rapport eau/huile, qui correspond à un  $mp$  de 27 mg/mL d'hexadécane. Et l'image de la *Figure 94*, devrait présenter un taux de recouvrement de 250%. On a donc vraisemblablement une incohérence entre les deux résultats. On ne peut expliquer comment atteindre une valeur supérieure à 300% alors que l'épaisseur mesurée ne varie pas. Les mesures en DNPA ont été répétées sur plusieurs sessions et validées à chaque fois. Il y a donc bien une densification de la surface mais les approximations du calcul du recouvrement ne sont plus valables aux plus hautes concentrations.

On peut donc juste affirmer que le taux de recouvrement est fixe sur une gamme de  $mp$  allant de 0 à 7 mg/mL (valeur proche de 85%) pour les émulsions stabilisées avec des NCC chargés. Ce domaine gouverné par la coalescence limitée a donc une valeur fixe car le diamètre des gouttes est dépendant de la quantité de NCC disponible dans la phase aqueuse. Puis lorsque l'on dépasse cette valeur critique de  $mp$ , alors on commence à densifier les NCC à la surface localement maintenant une épaisseur d'un seul nanocristal ou agrégats.

Si on compare, les images MEB (*Figure 84*), et la valeur du taux de recouvrement calculé avec un  $mp$  identique (un  $mp$  de 27 mg/mL d'huile : ce qui donne un  $C$  de 243%), on s'aperçoit qu'il y a aussi une incohérence. Donc le domaine, où le diamètre des gouttes est presque invariant, ne s'applique pas au calcul. L'utilisation de ce calcul ne s'applique que sur le domaine gouverné par la coalescence limitée pour la détermination du taux de recouvrement minimum pour obtenir une goutte stable.

## VIII.2 Les NCC Neutres



**Figure 95 :** Evolution du pourcentage de couverture de la surface de la goutte en fonction de la masse de NCC par mL d'huile introduits dans la phase aqueuse pour des NCC avec les deux densités de charges de surface. (NCC chargés et neutres)

La même équation a été utilisée pour les émulsions stabilisées par des NCC neutres avec la valeur de  $h$  de 22 nm définie par les mesures en DNPA sur l'épaisseur de la couche cellulosique. La Figure 95 montre les courbes de recouvrement pour les NCC aux deux densités de charge de surface. On s'aperçoit que le plateau aux faibles  $mp$  est de 45% pour les émulsions stabilisées par des NCC neutres, ce qui correspond à peu près à la moitié du recouvrement calculé pour les NCC chargés. On suppose que la couche cellulosique est plus hétérogène et poreuse.

## IX Bilan de la caractérisation de l'interface

Dans ce chapitre, la caractérisation d'émulsions de Pickering stabilisées par des NCC a pu être réalisée. Différentes échelles de l'émulsion ont été caractérisées.

Dans un premier temps, les diamètres de gouttes en fonction de la concentration en NCC, la concentration en NaCl et la densité de charge de surface ont pu être caractérisées. Dans tous les cas, il y a deux domaines bien distincts en fonction de la concentration en NCC dans la phase aqueuse.

- Aux faibles concentrations, il y a une diminution importante du diamètre des gouttes avec l'augmentation de NCC. On est dans le domaine gouverné par la coalescence limitée. Les petites gouttes pas assez recouvertes coalescent jusqu'à ce que la couverture soit suffisante pour stabiliser les gouttes. Cette couverture calculée en tenant compte des épaisseurs obtenues par DNPA est de 85% pour les NCC chargés et de 45% pour les NCC neutres. La taille des gouttelettes est alors contrôlée par la quantité de NCC dans la phase aqueuse.

- Dans le deuxième domaine, lorsque la quantité de NCC est importante il y a une diminution très faible des diamètres des gouttes avec une densification de la couche cellulosique sans apparition de multicouches. Cette densification ne peut pas être quantifiée car le calcul utilisé n'est pas applicable dans ce domaine.

Il est impossible de réaliser une émulsion stable avec des NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  sans une présence de NaCl qui écranter les répulsions électrostatiques et permet un bon recouvrement de la surface. Pour les neutres, en absence de charges de surface, il est alors possible de réaliser des émulsions stables sans sel ou avec l'ajout de seulement 2mM de NaCl pour écranter les charges résiduelles. On a cependant montré que la salinité, entre 50 et 200 mM de NaCl, n'a pas d'influence sur le diamètre des gouttes.

La visualisation de la couche cellulosique par images MEB sur un système styrène/eau puis polymérisation, à fort grossissement, montre que le taux de recouvrement des gouttes n'est pas identique en fonction de la densité de charges de surface. Les gouttes avec des NCC neutres sont moins recouvertes que celles avec des NCC chargés. A faible grossissement, on observe que les NCC sont courbés le long de la surface de la goutte.

Les mesures en DNPA montrent que l'épaisseur de la couche cellulosique n'évolue pas en fonction de la concentration en NCC pour toutes les conditions de salinité ou de densité de charge de surface testées. Par contre l'épaisseur de la couche cellulosique dépend des dimensions des particules avant émulsion. Plus les conditions sont agrégantes (augmentation de la salinité et diminution de la densité de charges de surface) et plus l'épaisseur de la couche cellulosique est importante. On est en présence d'une monocouche de NCC à l'interface huile/eau mais on peut moduler son épaisseur en fonction des conditions agrégantes des NCC au départ.

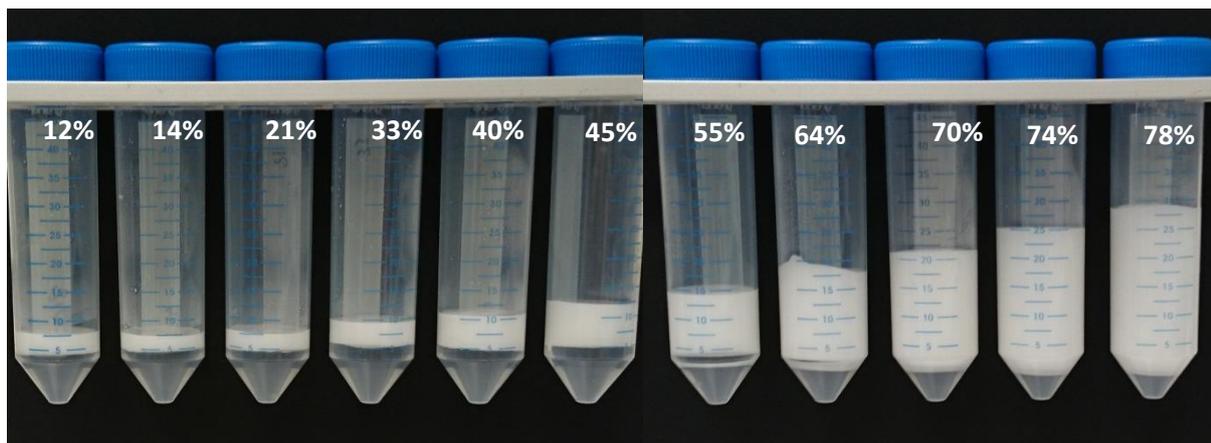
Lorsque l'on compare les courbes des expériences en DNPA qui éteint la phase huile avec les NCC avec l'expérience en DNPA pour la détermination des dimensions des NCC en suspension, on a pu superposer les deux courbes sur un certain domaine. Ce résultat met en évidence la présence des NCC dans la phase eau et non dans la phase huile.

## CHAPITRE 5 - Les émulsions à haute phase interne

Lors de l'ajout de phase interne, les émulsions stabilisées par les NCC ont montré une capacité à former des gels. Si ces émulsions dites à haute phase interne (HIPE) ont déjà été observées<sup>141</sup> leur structuration n'est toujours pas bien décrite notamment en ce qui concerne le processus de gonflement des gouttes et comment ces NCC peuvent se réorganiser sur cette nouvelle interface. Dans ce chapitre, les émulsions seront caractérisées lors d'un ajout d'huile au rotor stator dans le cas d'émulsions à phase interne moyenne (MIPE) avec un pourcentage de phase interne allant jusqu'à 74% en hexadécane. Ensuite, les HIPE seront étudiées en fonction de la densité de charge de surface, la salinité et la concentration en NCC dans la phase aqueuse.

### I Caractérisation de l'émulsion lors d'un ajout de phase interne

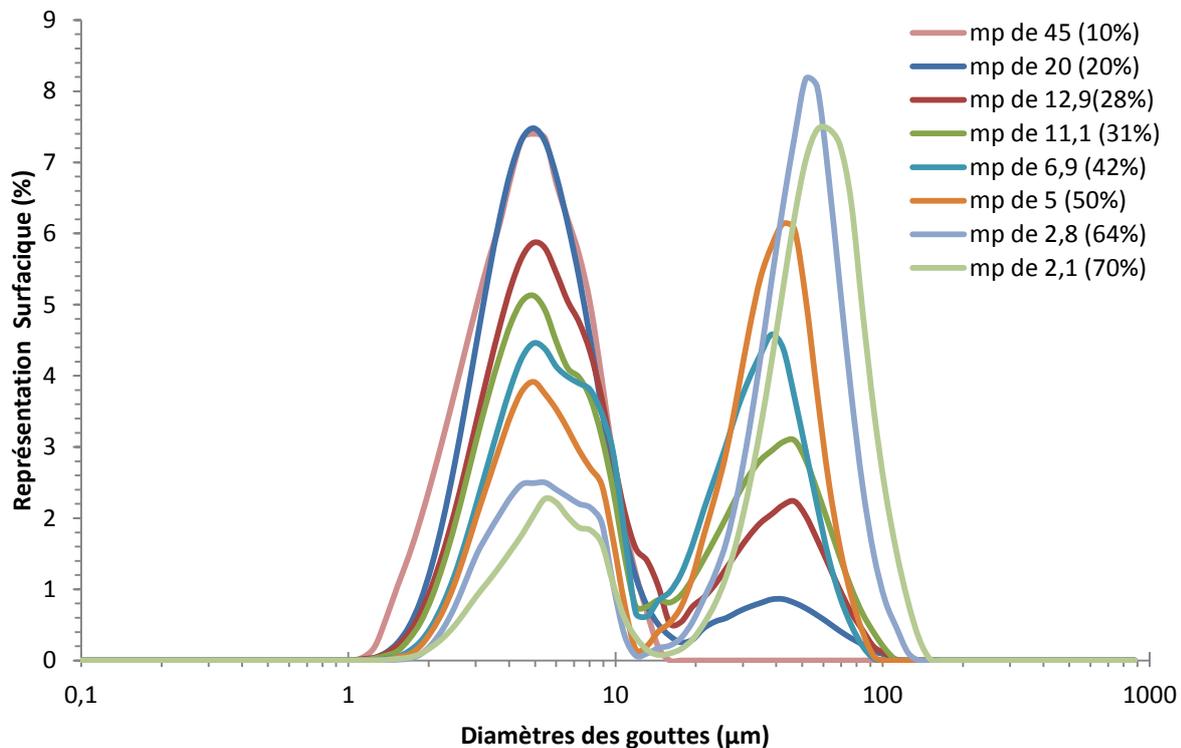
Partant d'émulsions stabilisées par des NCC avec un recouvrement dense (5g/L dans la phase aqueuse, 10/90 en rapport huile/eau), lors d'un ajout d'huile sous agitation au rotor stator avec un ultra turrax, on observe une structuration progressive de l'émulsion pour obtenir un gel. L'ajout se fait selon le procédé décrit au *chapitre 2* en deux étapes. Pour la deuxième étape, un rotor stator est utilisé et non un sonicateur, comme pour les émulsions du *chapitre 4*, car il permet d'avoir un apport d'énergie inférieur à celui des ultrasons. Si on avait utilisé un sonicateur, cela aurait conduit à la formation d'une nouvelle émulsion comme celle du *chapitre 4* ou à une destruction totale de l'émulsion avec une séparation de phase. On a suivi les différentes étapes d'introduction de l'hexadécane. (*Figure 96*)



**Figure 96:** Emulsions avec des pourcentages de phase interne allant de 12 à 78 %, avec des NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$ , 50 mM de NaCl.

## II Dimensions des gouttes d'émulsion après l'ajout d'hexadécane

Dans un premier temps, le diamètre des gouttes est suivi lors d'un ajout d'hexadécane. Les expériences ont été faites avec des émulsions avec des NCC neutres et chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  à  $5 \text{ g/L}$  dans la phase aqueuse, avec un rapport huile/eau de 10/90 (soit 10% de phase interne), avec une salinité de  $50 \text{ mM}$  de NaCl. Ces émulsions qui serviront d'émulsion de départ pour toutes les émulsions à moyenne et haute phase interne présente un *mp* de  $45 \text{ mg/mL}$  d'hexadécane. Afin de suivre l'évolution des diamètres de gouttes, différents volumes d'hexadécane ont été ajoutés permettant d'obtenir des pourcentages de phase interne en hexadécane de 20 à 70 %. Les courbes de la Figure 97 représentent les distributions en pourcentage surfacique du diamètre des gouttes pour des émulsions stabilisées avec des NCC chargés.



**Figure 97 :** Courbes granulométriques d'émulsions stabilisées avec des NCC chargés avec des ajouts d'hexadécane pour atteindre 10% à 74% de phase interne.

La courbe de distribution de l'émulsion de départ est monomodale centrée vers  $5 \mu\text{m}$  comme il est illustré dans le chapitre 4. Le fait d'ajouter de l'hexadécane sous agitation n'augmente pas la polydispersité du pic. Il n'y a pas une augmentation progressive de la taille des gouttes avec un déplacement du pic mais il apparait une seconde population bien distincte

de la première vers les grands diamètres. La population avec le plus petit diamètre sera appelé par la suite Pic 1 et la population avec les plus forts diamètres sera appelé Pic 2.

Le Pic 2 apparaît dès les premiers ajouts avec l'absence totale de gouttes pour un diamètre allant de 13 à 20 $\mu\text{m}$ . Dans le chapitre 4, sur les courbes montrant la distribution des diamètres de gouttes pour des  $mp$  supérieurs à la concentration critique de 7 mg/mL avec les NCC chargés, la distribution des diamètres des gouttes faisait apparaître des diamètres maximums d'une vingtaine de micromètre. Cela correspond au domaine où les diamètres de Sauter ne varient quasiment plus en fonction de la quantité de NCC.

L'allure générale des courbes est différente pour les NCC neutres et chargés. Pour les courbes avec des NCC chargés, il faut avoir un pourcentage de phase interne supérieur à 74 % pour que la représentation surfacique du Pic 2 soit supérieure à celui du Pic 1, alors que pour les émulsions stabilisées avec des NCC neutres, le Pic 1 est toujours majoritaire par rapport au Pic2. La Figure 98 présente une partie seulement des courbes pour une meilleure visibilité. Dans les deux cas, on retrouve pour le Pic 1, des diamètres allant de 1 à 20  $\mu\text{m}$  environ comme on l'avait observé pour les émulsions sans ajout supplémentaire d'hexadécane. Les émulsions qui servent de base à la formation des émulsions gonflées sont appelées émulsion 10/90.

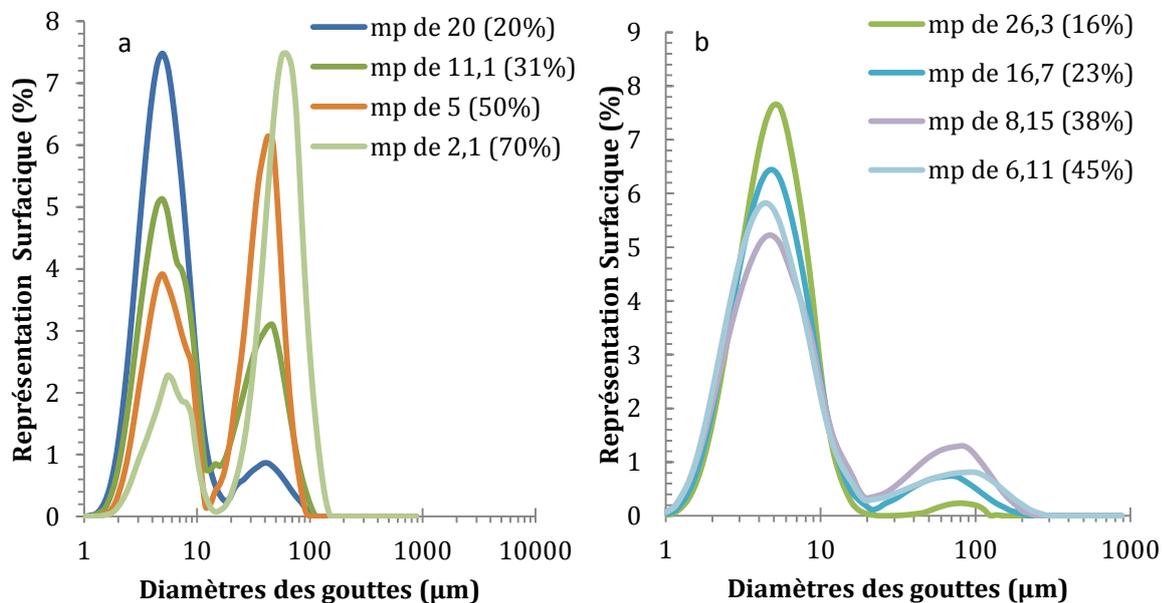


Figure 98 : Courbes granulométriques d'émulsions contenant 10 à 74% de phase interne stabilisées avec des NCC chargés à  $0,16 \text{ e}/\text{nm}^2$  (a) et NCC neutres (b)

Les diamètres des Pics 1, pour les deux densités de charges de surface, ont une distribution qui n'évolue pas avec les ajouts d'hexadécane. Pour les émulsions avec les NCC chargés, la distribution du diamètre varie de 1 à 15  $\mu\text{m}$  et pour les émulsions stabilisées avec des

NCC neutres, la distribution varie de 1 à 20  $\mu\text{m}$ . La grande différence entre les deux densités de charges de surface est le fait que la quantité en représentation surfacique pour les NCC chargés diminue beaucoup plus rapidement que pour les émulsions avec les NCC neutres lors d'ajout plus important en hexadécane. Les diamètres des gouttes pour les émulsions avec les NCC neutres sont plus importants (pour les deux pics) car la quantité de NCC effective disponible est plus faible.

Si on analyse cette fois le Pic 2, sur la *Figure 98*, les diamètres de gouttes vont de 13 à 100  $\mu\text{m}$  pour les NCC chargés et 20 à 150  $\mu\text{m}$  pour les NCC neutres. Pour des pourcentages de phase interne allant de 12% à environ 50%, les surfaces de pic augmentent mais les distributions des diamètres de gouttes sont similaires avec un diamètre maximum fixe. Pour des volumes d'hexadécane ajoutées correspondant à des pourcentages de phase interne allant de 50 à 74 %, les Pics 2 s'élargissent progressivement vers les grands diamètres. Il semblerait qu'un processus en 2 étapes s'établisse. Dans tous les cas, l'ajout de 50 mM de NaCl limite l'influence de la densité de charges de surface. Les émulsions avec les NCC neutres auraient pu ne pas avoir cet ajout de NaCl. On a vérifié que les mêmes résultats sont observés en présence et absence de sel.

Pour suivre la diffusion de l'hexadécane dans l'émulsion, une étude en microscopie confocale a été réalisée.

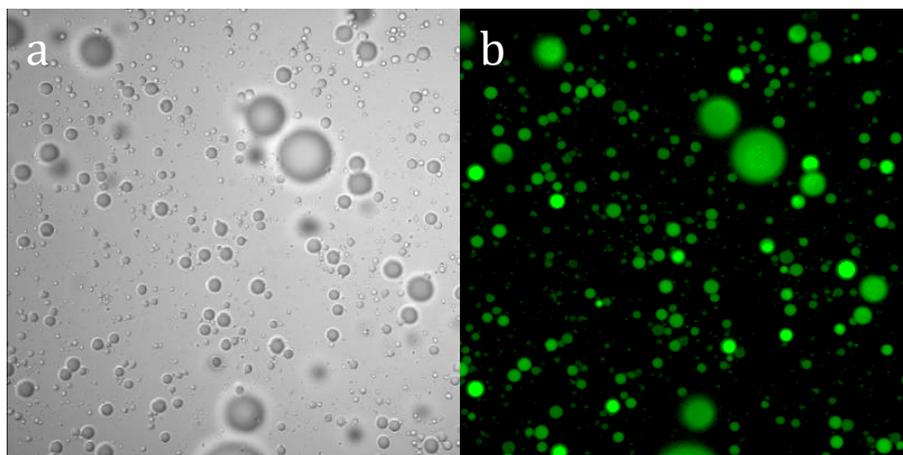
### **III Diffusion de l'hexadécane :**

On distingue deux principes fondamentaux pour la déstructuration d'une émulsion : (i) le principe de coalescence avec la disparition de gouttes de diamètre identique pour la création de gouttes de plus grandes dimensions, et (ii) le mûrissement d'Oswald, où les petites gouttes se vident dans les autres par la différence de pression entre ces gouttes. Il y a donc une population de petites gouttes qui disparaît au profit de plus grosses.

Dans les deux cas, on a donc l'apparition d'une population de gouttes de plus grande taille et la disparition d'une population. Ayant toujours la présence des deux populations, une analyse sur la diffusion de l'huile a été effectuée.

### III.1 Ajout d'hexadécane marqué à une émulsion

Afin de suivre la diffusion de la phase huile lors du mélange au rotor stator, on a visualisé par microscopie confocale une émulsion gonflée avec un pourcentage de phase interne de 30% (en deux étapes : ultra-son puis rotor stator). A une émulsion 10/90, contenant de l'hexadécane non marqué, on a ajouté de l'hexadécane marqué de bodipy 655 au rotor stator.



**Figure 99** : Images d'une émulsion gonflée stabilisée par des NCC chargés avec 30% de phase interne : a) microscopie optique en fond clair ; b) microscopie confocale

Sur la *Figure 99*, on remarque qu'après agitation l'ensemble des gouttes de l'émulsion est marqué par le bodipy 655. Ce qui signifie que dans toutes les gouttes de l'émulsion, il y a eu une diffusion de l'hexadécane ajouté au rotor stator. On est en présence de gouttes qui n'ont pas une couverture totale de NCC, comme vu au *chapitre 4* avec le calcul du taux de recouvrement à 85%. L'hexadécane diffuse alors à travers toutes les gouttes de l'émulsion.

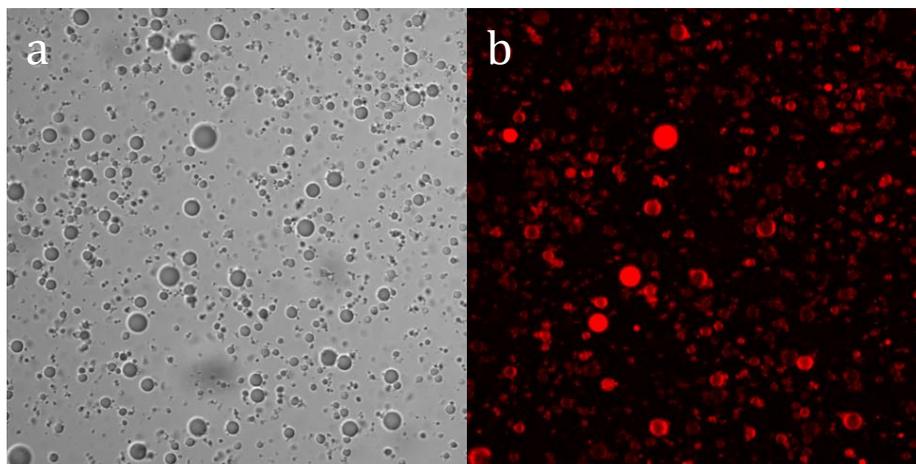
### III.2 Mélange de 2 émulsions : marquée / non marquée

Des émulsions 10/90 avec un *mp* de 45 mg/mL (5g/L) avec de l'hexadécane marqué ont également été mélangées avec des gouttes identiques mais non marquées. Ce sont des conditions où le recouvrement est le plus important comme vu dans *le chapitre 4*. Ces deux mêmes émulsions très recouvertes, l'une avec la phase huile marquée et l'autre non marquée, ont été mises au contact par agitation au rotor stator avec cette fois une vitesse de rotation à faible vitesse (inférieure à 5000 rpm). Lorsque les gouttes sont seulement mises en contact par agitation manuelle, alors les deux émulsions, sans ajout d'huile, ne se mélangent pas.

Lorsqu'elles sont passées au rotor stator à faible vitesse, toutes les gouttes sont marquées pour les deux émulsions (*Figure 100*). Il y a bien eu échange d'hexadécane entre les gouttes des deux émulsions. Il a été remarqué que par rapport au témoin, l'intensité lumineuse obtenue était divisée par deux avec les émulsions mélangées. Cela confirme qu'il y a eu un

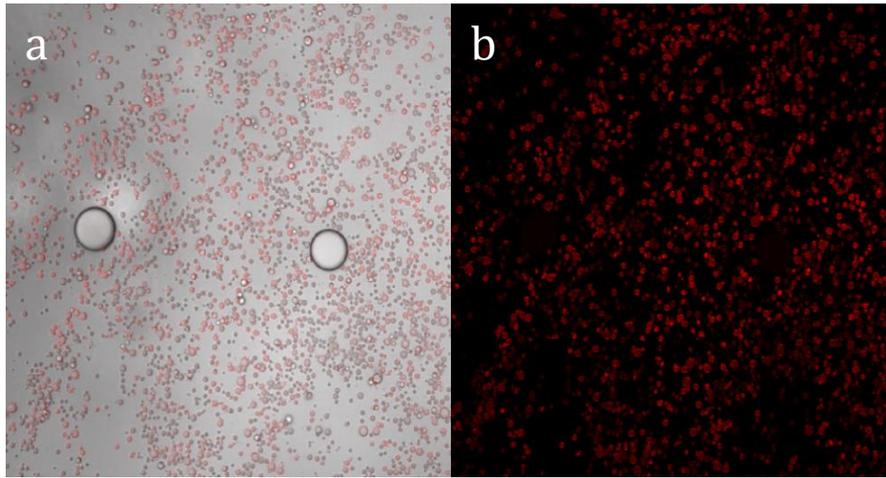
partage de l'huile, quasiment toutes les gouttes sont alors marquées à peu près de la même manière.

Lorsque les gouttes ont des diamètres quasiment identiques, même avec un fort recouvrement, l'hexadécane diffuse librement. Ce n'est donc pas un phénomène d'ajout d'hexadécane, au rotor stator, qui est responsable de cette diffusion de l'huile car plus on ajoute de l'huile et plus le recouvrement peut être faible donc facilité, ni du murissement d'Oswald, car ce n'est pas un transfert de matière depuis les petites gouttes vers les plus grosses via la phase continue, mais plus une diffusion de l'hexadécane à travers les gouttes lors de l'étape au rotor stator.

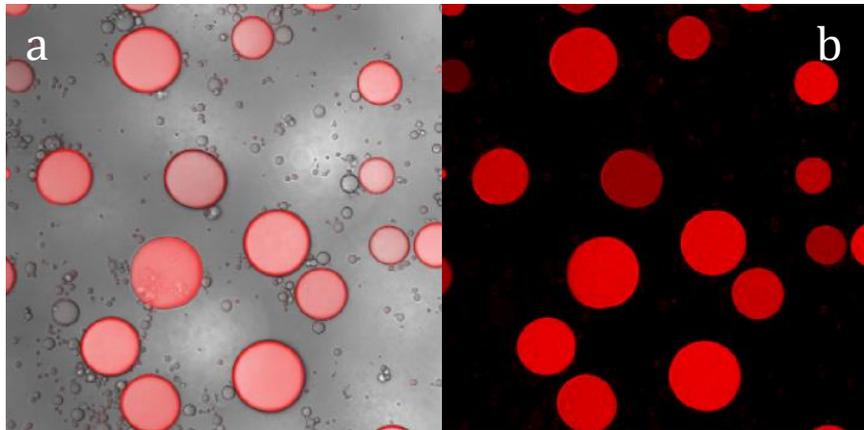


**Figure 100** : Images d'un mélange de deux émulsions 10/90 (une marquée et une non marquée) à 5 g/L avec des NCC chargés au rotor stator : a) microscopie optique en fond clair; b) microscopie confocale

Différents mélanges d'émulsions de Pickering ont été réalisées : Emulsion 10/90 à 5g/L, MIPE (Emulsion gonflée), marquée ou non marquée. Et dans toutes les configurations testées, toutes les gouttes sont marquées.



**Figure 101** : Images en microscopie confocale d'un contact entre une émulsion gonflée à 30% de phase interne non marquée et une émulsion 10/90 marquée au bodipy 665.



**Figure 102** : Images en microscopie confocale d'un contact entre une émulsion 10/90 et une émulsion gonflée à 30% de phase interne marquée au Bodipy 665.

Sur les *Figure 101* et *Figure 102*, une émulsion, sans ajout, est mélangée à une émulsion gonflée, avec 30% de phase interne, au rotor stator. Sur la *Figure 101*, l'émulsion, sans ajout, est marquée alors que pour la *Figure 102*, c'est l'hexadécane de l'émulsion gonflée qui est marqué. Mais à la différence des autres clichés qui avaient été préparés 24 heures auparavant, le temps entre le mélange et la prise de la photo est de seulement 5 minutes. On peut distinguer que les deux émulsions sont encore visibles. L'ensemble des gouttes est marqué au bout de 24 heures.

### **Conclusion**

L'ensemble des expériences réalisées dans cette étude montre qu'il y a une diffusion de l'hexadécane d'une goutte à une autre (*Figure 103*). Il y a la confirmation qu'il n'y a pas désorption des NCC de l'interface mais gonflement des gouttes. La présence de NCC empêche la coalescence mais ne bloque pas la diffusion de l'hexadécane quel que soit le diamètre des gouttes.

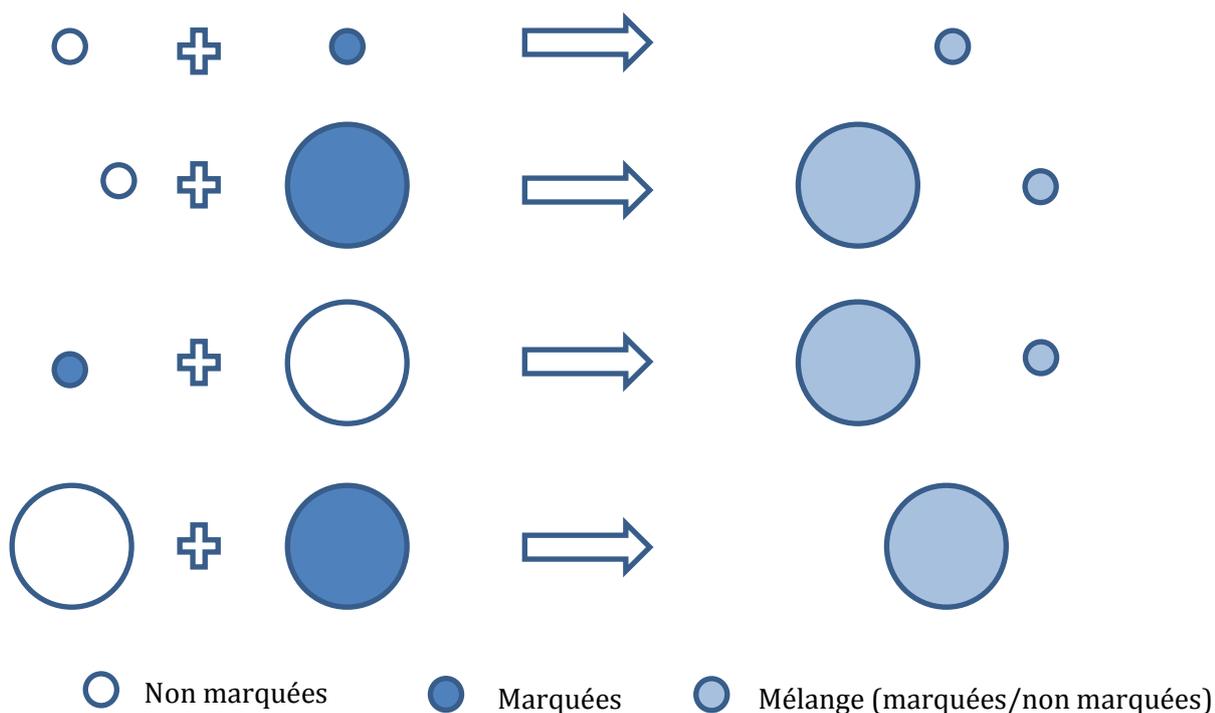


Figure 103 : Bilan des mélanges d'émulsions, sans ajout et gonflées, marquées ou non

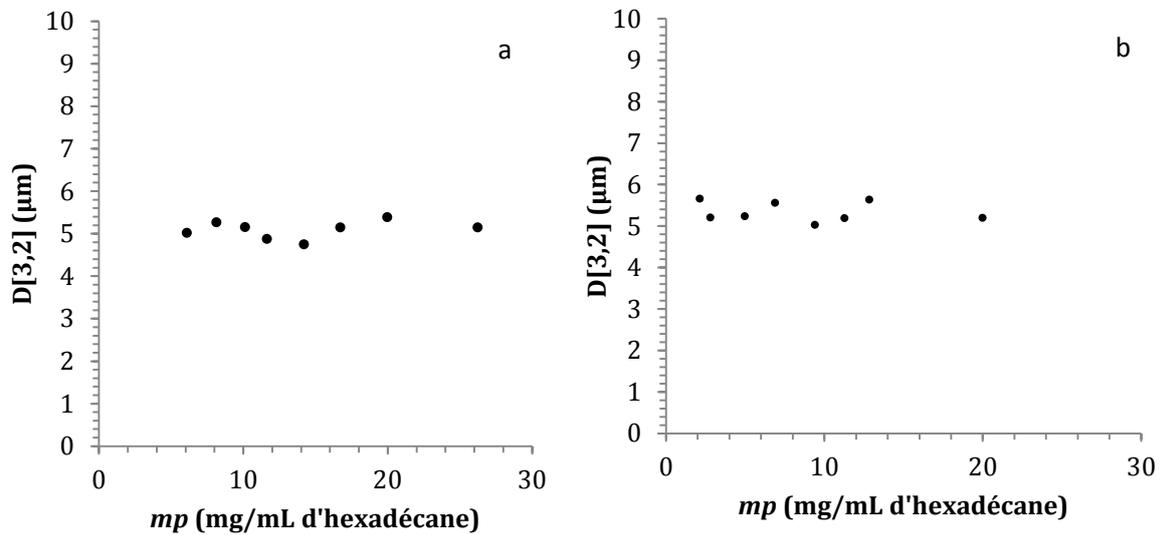
#### IV Le recouvrement des émulsions gonflées

Il y a une diffusion de l'hexadécane à l'ensemble des gouttes de l'émulsion. Cela peut provenir du fait que les couvertures des gouttes sont différentes. Le calcul du taux de couverture effectué dans le *chapitre 4* n'est applicable que pour une population monomodale. Or, lorsque l'on rajoute de l'hexadécane avec un rotor stator, il y a la formation d'une deuxième population. Il n'a pas été possible de remonter à la quantité de NCC utilisée pour la formation d'une population spécifique (Pic 1 et Pic 2). On ne peut donc faire que des hypothèses sur le recouvrement des NCC à la surface.

Au vu des résultats en DNPA du *chapitre 4*, la concentration en NCC dans la phase aqueuse n'a pas d'influence sur l'épaisseur de la couche cellulosique, seule une monocouche peut être déposée à l'interface. Toutes les gouttes d'une émulsion gonflée, ont donc a fortiori la même épaisseur, c'est donc la densité de la couche cellulosique qui peut évoluer. Dans le *chapitre 4*, lorsque l'on représente le  $1/D$  en fonction du  $mp$ , alors on a défini une concentration critique entre ces deux domaines. L'un aux faibles concentrations en NCC gouverné par la coalescence limitée, avec une couverture minimum où le diamètre des gouttes dépend de la quantité de NCC. Et l'autre, où il y a une couverture importante avec densification de la couche cellulosique.

L'évolution des  $1/D$  ou du diamètre de Sauter, pour des Pics 1 et 2, et en le reportant en fonction de la quantité totale de NCC par mL d'hexadécane, les  $mp$ , ont été analysés. On peut voir

les différentes configurations sur les courbes des *Figures 104 à 106*. Pour le Pic 1, il n'y a pas de variation du diamètre moyen pour les deux densités de charges de surface. On retrouve un diamètre de 5  $\mu\text{m}$  pour les deux densités de charges de surface. On est donc en présence d'une population qui n'évolue pas lors des différents ajouts d'hexadécane que ce soit en représentation  $D$  ou  $1/D$  en fonction du  $mp$ . Il n'y a qu'une diminution de la quantité de ces gouttes.



**Figure 104 :** Diamètre de Sauter moyen pour le pic 1 en fonction du  $mp$  global (a=chargés; b=neutres)

Pour le Pic 2, la variation de  $1/D$  en fonction du  $mp$ , montre que l'on est présence de deux domaines pour les deux densités de charges de surface. Pour les émulsions stabilisées avec les NCC chargés, la concentration critique est d'environ de 8  $\text{mg/mL}$  d'hexadécane et pour les émulsions stabilisées avec des NCC neutres, la concentration critique est proche de 10. On a la même observation que pour les émulsions 10/90. Et si on analyse les diamètres de Sauter moyen de l'émulsion, alors on retrouve également les mêmes concentrations critiques. Environ 7  $\text{mg/mL}$  d'hexadécane pour les émulsions stabilisées avec des NCC chargés et 11  $\text{mg/mL}$  d'hexadécane pour celle avec des NCC neutres.

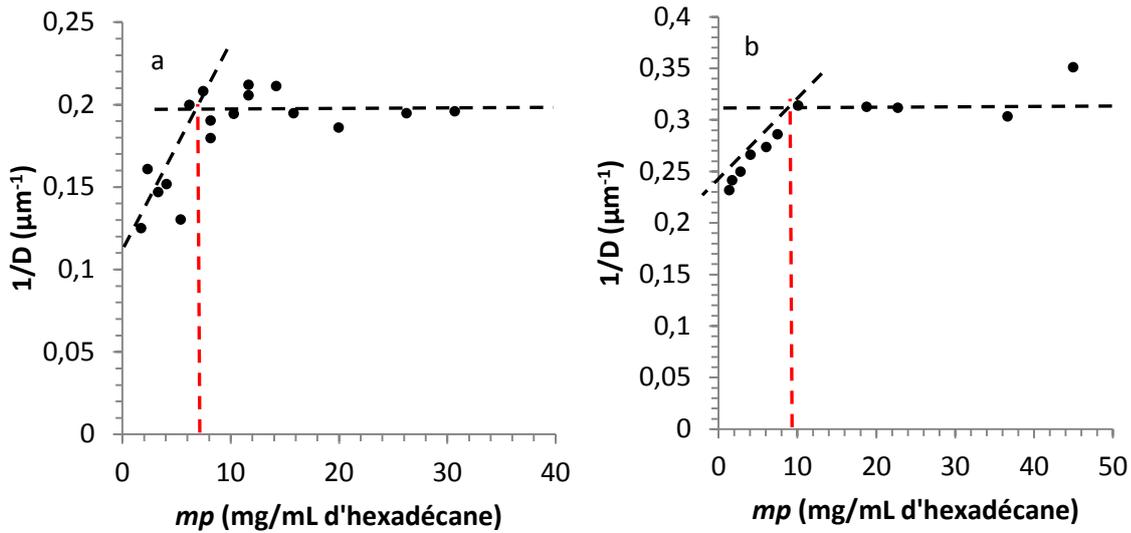


Figure 105 :  $1/D$  moyen pour le pic 2 en fonction du  $mp$  (a=chargés, b= neutres)

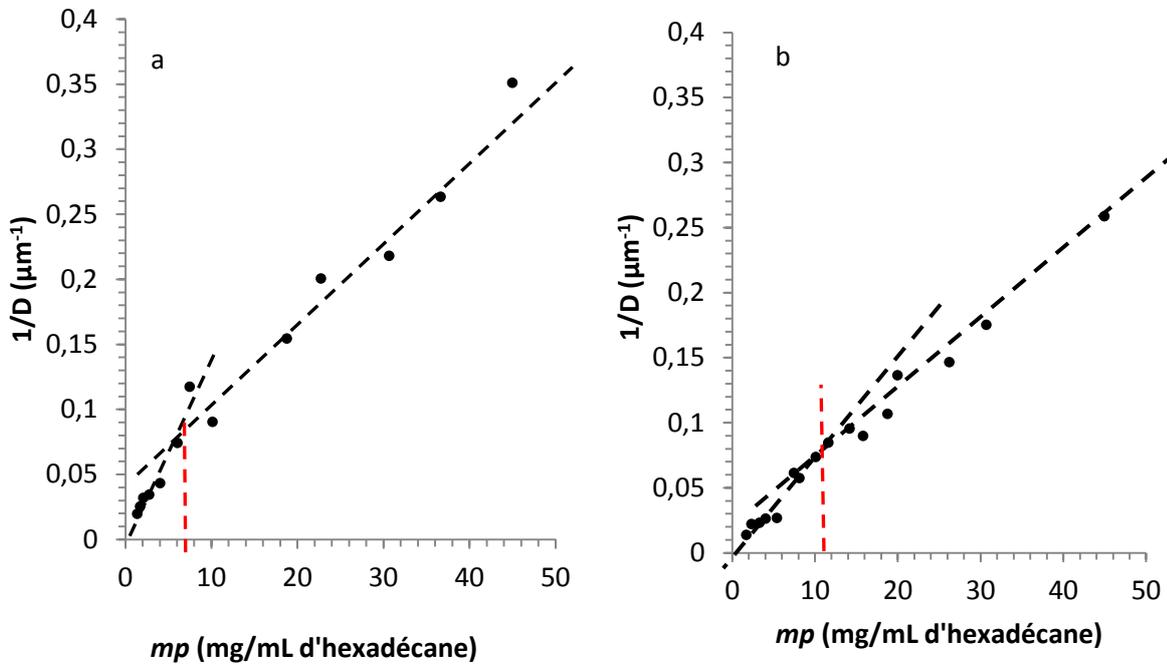


Figure 106 :  $1/D$  moyen pour les pics 1et 2 en fonction du  $mp$  (a=chargés, b= neutres)

On peut donc faire une hypothèse par analogie à ce qui était observé dans le chapitre 4 où la diminution de la concentration en NCC dans la phase aqueuse induisait une diminution de la quantité de NCC à volume d'émulsion constant. Ici, l'ajout d'hexadécane de 12 à 50% de phase interne ( $mp$  global diminuant de 45 à 6-7  $\text{mg/mL}$ ) fait gonfler certaines gouttes. Etant donné l'adsorption irréversible des NCC, cela s'établit à nombre de NCC constant, conduisant à une diminution de couverture des gouttes gonflées. Lorsque le taux de couverture devient trop faible il y a coalescence entre des gouttes de taille similaire. Cette taille critique correspondrait à 20

$\mu\text{m}$  de diamètre (absence de gouttes de ce diamètre) et à environ 85% de recouvrement (recouvrement minimum défini dans le chapitre précédent).

De 50 à 74% (*mp* de 6-7 à 1 mg/mL), il apparaît une nouvelle coalescence progressive de grosses gouttes. On retrouve alors le cas d'émulsions stabilisées par des particules colloïdales, où la fréquence de coalescence dépend de la taille et du taux de couverture des gouttes. L'état de surface des gouttes variant au cours du processus (le taux de couverture augmente).

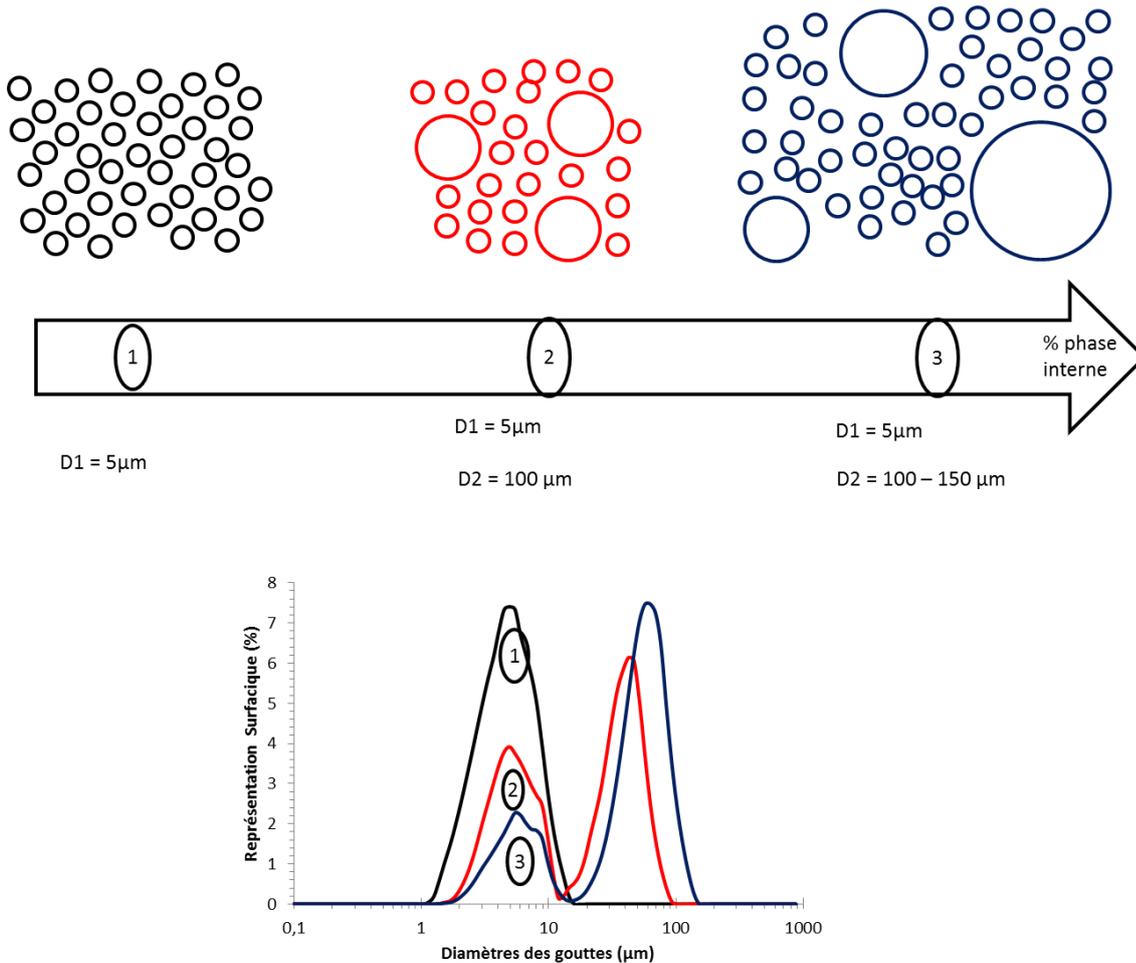
Pour les NCC neutres, on retrouve le même comportement que pour les NCC chargés. La valeur de concentration critique de séparation des deux domaines est proche de 12 mg/mL d'hexadécane.

Ces résultats confirment la valeur de la concentration critique observée pour les émulsions 10/90. Cela montre que le processus de gonflement est lié à la notion de recouvrement des gouttes. On retrouve des valeurs de l'ordre de 7 mg de NCC par mL d'huile pour les NCC chargés et de 12 mg/mL pour les NCC neutres. Cette valeur permet de distinguer deux domaines de comportement : (i) aux forts *mp* où il y a une couche dense, très stable qui absorbe le volume d'huile ajouté progressivement à nombre de gouttes constants et (ii) un domaine en dessous du *mp* critique où la goutte est insuffisamment recouverte conduisant à de la coalescence et des diamètres de gouttes qui varient en fonction de la quantité de NCC disponible.

### Conclusion

Dans la partie III de ce chapitre, il a été constaté que si l'on mélange une émulsion 10/90 avec de l'hexadécane marqué au bodipy 655 avec une émulsion 10/90 avec de l'hexadécane non marqué alors toutes les gouttes du mélange sont marquées. On a donc une diffusion de l'hexadécane à travers les couches cellulose. Lorsque l'on ajoute de l'hexadécane à une émulsion 10/90 avec une énergie différente des ultra-sons, alors on a l'apparition d'une nouvelle population (émulsion correspondant à la courbe rouge sur la *Figure 107*). Avec une quantité d'hexadécane plus importante, alors on a une diminution du Pic 1, sans en changer la distribution. On a donc une diminution de cette population. Le Pic 2 apparaît dès les premiers ajouts d'hexadécane, alors la représentation surfacique des gouttes indique une nette augmentation de la quantité de gouttes sans changer la distribution des diamètres. A partir de 50% de phase interne pour les émulsions avec des NCC chargés, la quantité de gouttes du Pic 2 est supérieure au Pic 1 et la distribution des diamètres de gouttes du Pic 2 augmente (voir la courbe bleu sur la *Figure 107*). On constate que la concentration critique de NCC, où l'on observe cette augmentation de la distribution du pic 2, est très proche de celle vue avec les émulsions

10/90 pour séparer les deux domaines : celui de la coalescence limitée (*mp* faibles) et celui où il y a une monocouche cellulosique dense (*mp* forts). On retrouve là le même processus qu'au chapitre précédent par rapport à l'évolution du diamètre et de la distribution, en fonction du recouvrement. Quand la quantité de NCC par ml d'hexadécane est trop faible, alors la distribution du Pic 2 est importante. Plus le *mp* de l'émulsion est important, plus la distribution du Pic 2 diminue, pour arriver à une distribution stable qui n'évolue pas lorsque le *mp* augmente.



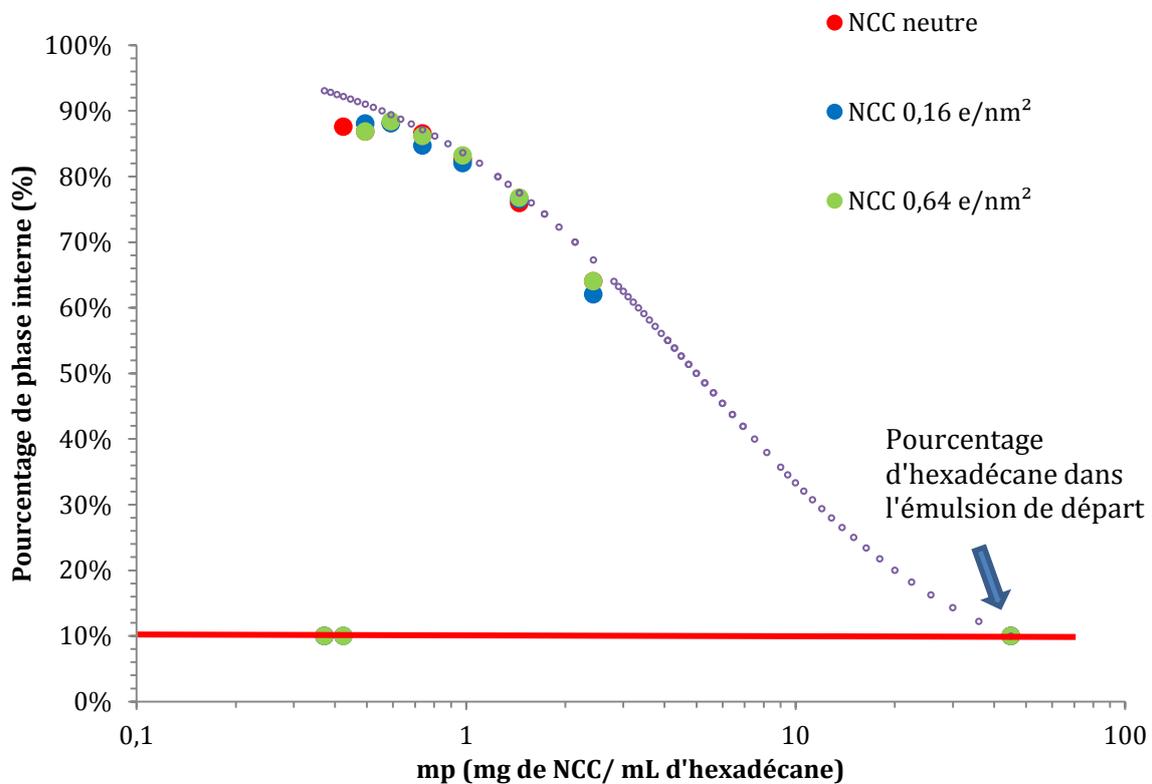
**Figure 107 :** Illustration synthétique du gonflement des gouttes lors de l'ajout d'hexadécane. Les émulsions de départ sont présentes quel que soit le volume d'hexadécane ajouté. La fraction de gouttes de grosses tailles augmente D1 et D2 sont les diamètres moyens des pics 1 et 2 respectivement.

## V Caractérisation des émulsions à haute phase interne : les HIPE

### V.1 Caractéristiques générales des HIPE

Les HIPE sont des émulsions dont la fraction volumique de phase interne est supérieure à 74 %. Les NCC peuvent stabiliser les émulsions à haute phase interne huile-dans-eau <sup>141</sup>. Pour cette thèse, on a vérifié l'impact de la densité de charges de surface sur l'élaboration d'un HIPE.

Les trois types de NCC variant en densité de charge de surface ont été testés (NCC neutres, NCC chargés avec des densités de charges de surface de  $0,16 \text{ e/nm}^2$  et  $0,64 \text{ e/nm}^2$ ) avec une salinité de 50 mM de NaCl.



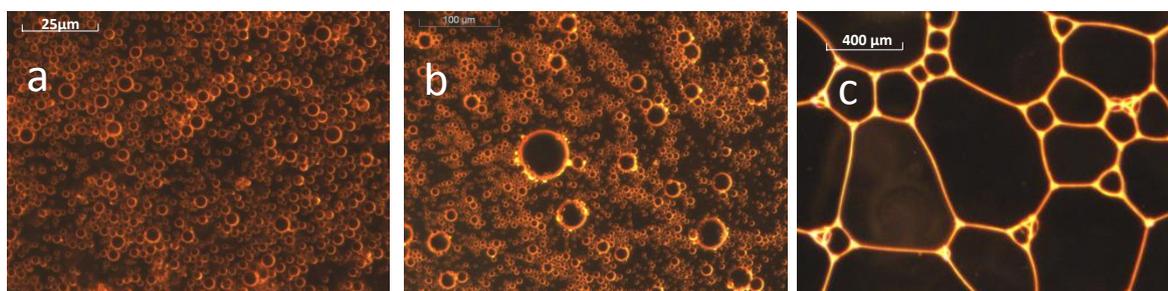
**Figure 108 :** Représentation du pourcentage de phase interne d'une émulsion stable en fonction de la quantité de NCC par mL d'hexadécane pour les 3 NCC variant en charge de surface. La courbe violette correspond à un calcul théorique considérant que la totalité de l'huile est incluse dans l'émulsion.

Les différents ajouts d'hexadécane effectués de 3 mL à 24 mL montrent qu'il est possible d'élaborer une émulsion avec un pourcentage de phase interne supérieur à 80%, donc un HIPE, avec les trois densités de charges de surface.

La Figure 108 présente l'évolution du pourcentage de phase interne pour les trois types de NCC en fonction du *mp*. Les résultats sont très proches. On a au maximum 2% d'écart entre les trois types de NCC pour chaque ajout d'hexadécane. Pour un *mp* en-dessous de 0,6 mg/mL

d'hexadécane, il n'est plus possible d'augmenter le pourcentage de phase interne des émulsions. On atteint un plateau correspondant à 89% de phase interne. L'hexadécane ne pénètre plus dans l'émulsion et on le retrouve en surnageant. Au-delà de cette limite, il y a rupture de l'émulsion.

Jusqu'à 89% de phase interne, il y a augmentation de la taille des gouttes jusqu'à la formation d'un gel, il y a passage d'une organisation sous forme de goutte sphérique à un réseau tridimensionnel de gouttes déformées (*Figure 109*). Cela induit une réorganisation des NCC à l'interface huile/eau lorsque le volume de la phase interne augmente. Ainsi, on parvient à stabiliser une émulsion sous la forme d'un gel avec moins de 0,3% de NCC dans la phase aqueuse du départ et donc moins de 0,03% dans l'émulsion.



**Figure 109 :** Images au microscope optique d'une émulsion 10/90 (a), d'un MIPE à 30 % de phase interne (b) et d'un HIPE à 80% (c). Les émulsions sont stabilisées avec des NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  et 50 mM de NaCl

## V.2 La stabilité d'un HIPE

On constate qu'il est très difficile de prélever un échantillon de HIPE sans qu'il y ait une destruction partielle de l'émulsion. On a toujours libération d'hexadécane avec le prélèvement. De plus, les HIPE ne peuvent rester à l'air libre. La couche d'eau est faible sous forme d'un film fin à l'interface des gouttes d'émulsions sous contrainte, son évaporation est alors plus aisée.

Lorsque le stockage des HIPE est contrôlé alors elles sont stables plusieurs années (plus de trois ans).

On a vérifié l'influence de la densité de charge de surface sur la stabilité des HIPE.

Des HIPE, ont été réalisées à partir d'une émulsion 10/90 à 5 g/L et 50 mM de NaCl. Les pourcentages de phase interne ont été évalués de 66 à 89% de phase interne. Ce sont les valeurs de pourcentage de phase interne en considérant que l'intégralité de l'hexadécane est dans l'émulsion car au vu des résultats de la *Figure 108*, la quantité de surnageant pour les différentes expériences était négligeable. Les tests de stabilité sont effectués par centrifugation pendant 30 minutes à différentes vitesses allant de 140 à 3030 g. Les émulsions sont jugées instables

lorsqu'une émulsion a perdu plus de 50% de son volume d'émulsion de départ. Voici les tableaux de résultats.

**Tableau 15 :** Volume d'huile rejetée sur le volume d'huile totale pour les NCC à 0,16 e/nm<sup>2</sup> en fonction de la vitesse de centrifugation.

Pourcentage de phase interne	mp	Vitesse de centrifugation					
		140 g	570 g	895 g	1460 g	2290 g	3030 g
67%	2,4	0%	0%	0%	0%	0%	0%
70%	2,1	0%	0%	0%	0%	0%	24%
77%	1,5	0%	11%	11%	25%	44%	75%
82%	1,1	18%	26%	40%	55%	61%	75%
83%	1	7%	25%	42%			
86%	0,8	10%	12%	21%			
87%	0,7	19%	20%	29%			
89%	0,6	14%	31%	57%			

**Tableau 16 :** Volume d'huile rejetée sur le volume d'huile totale pour les NCC neutres en fonction de la vitesse de centrifugation.

Pourcentage de phase interne	mp	Vitesse de centrifugation					
		140 g	570 g	895 g	1460 g	2290 g	3030 g
67%	2,4	0%	0%	0%	0%	0%	0%
70%	2,1	0%	0%	0%	0%	0%	5%
77%	1,5	0%	0%	0%	0%	8%	8%
82%	1,1	0%	0%	5%	0%	18%	18%
83%	1	0%	0%	7%	7%	11%	35%
86%	0,8	0%	6%	16%	ND	ND	ND
87%	0,7	0%	5%	23%	23%	30%	70%
89%	0,6	14%	19%	49%			

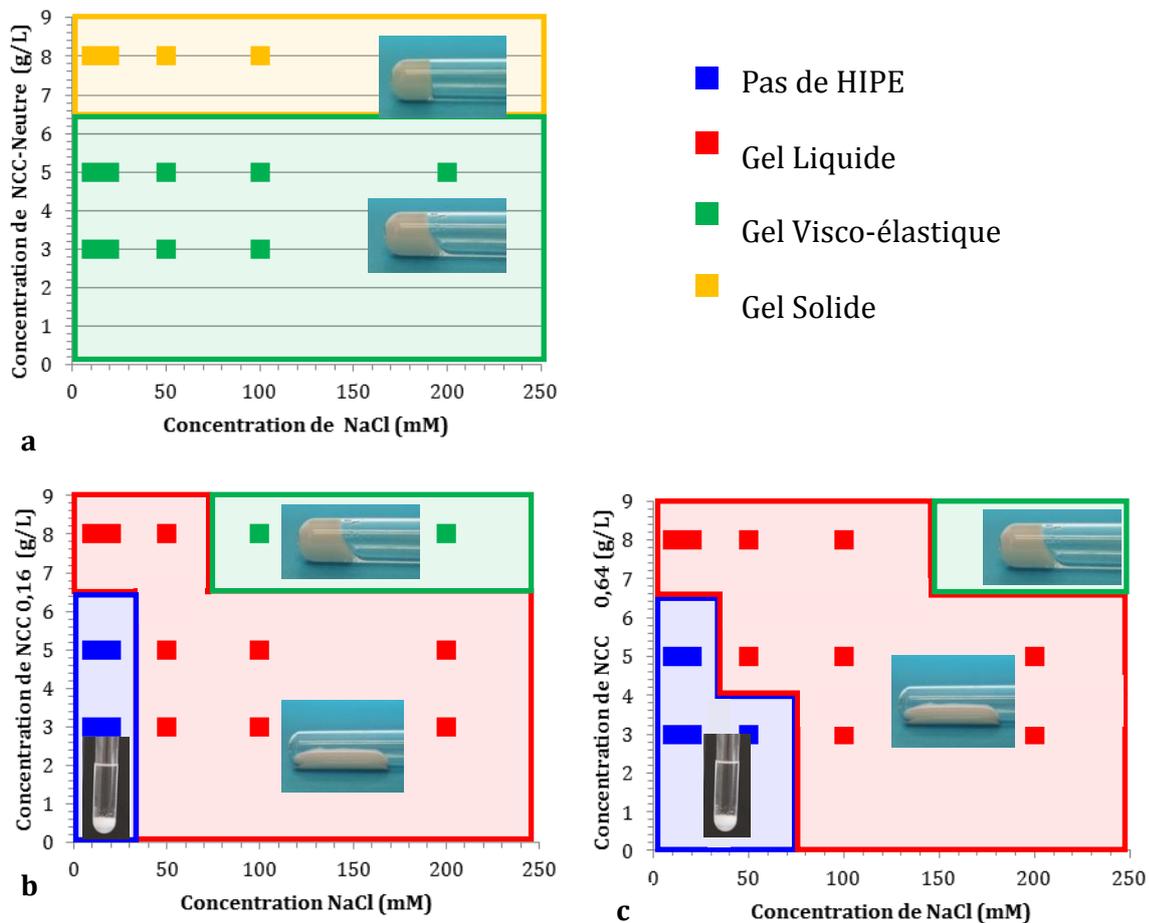
 Lorsqu'il y a plus 50 % d'huile en surnageant

On peut remarquer que les émulsions avec les NCC neutres sont plus stables que celles stabilisées par les NCC chargés (Tableau 15 Tableau 16). Cette meilleure stabilité montre qu'une épaisseur plus importante de la couche cellulosique provoquée par la présence de structures agrégées à l'interface comme cela a été déterminé dans le chapitre 4 pour des émulsions 10/90 a une influence sur les propriétés de l'émulsion. L'observation faite à ce stade est que la viscosité des émulsions stabilisées avec des NCC neutres est plus élevée. On a alors essayé d'évaluer cette viscosité.

### V.3 Texture des HIPE

Les gels obtenus avec les différents NCC varient en viscoélasticité. Le comportement rhéologique des HIPE préparés avec trois types de NCC a été testé. Malheureusement, lors du cisaillement, (test en cône/plan et en plan/plan sablé), il y a rupture de l'interface et formation d'un surnageant d'hexadécane. Les essais en rhéologie n'ont par la suite pas été optimisés.

Une étude qualitative de différents HIPE fut alors réalisée en fonction de trois paramètres : la concentration en NaCl (de 10 à 200 mM), la concentration en NCC dans la phase aqueuse (de 3 à 8 g/L) et la densité de charge de surface (Neutre, 0,16 et 0,64 e/nm<sup>2</sup>). Le pourcentage de phase interne de tous les HIPE de cette étude est d'environ 80%. Il y avait parfois un peu de surnageant mais tous les HIPE des diagrammes des phases de la *Figure 110* avaient un pourcentage de phase interne minimum de 74% pour être sûr de caractériser un HIPE. Les différents diagrammes sont montrés sur la *Figure 110*.



**Figure 110 :** Diagramme de phase en fonction de la charge de surface. (a: NCC neutre ; b : NCC 0,16 e/nm<sup>2</sup> et c : NCC 0,64 e/nm<sup>2</sup>)

Pour l'étude de la texturation des HIPE, le tube est incliné à 90° et on observe le comportement du gel. On a distingué quatre états différents (voir clichés dans les diagrammes

de phase de la *Figure 110*). Lorsque l'on incline le tube, l'émulsion ne coule pas et reste au fond. Cet état a été appelé « gel solide ». L'émulsion coule directement dans le tube. Cet état est considéré « gel liquide ». Lorsque qu'elle coule plus lentement dans le tube, cet état est appelé « gel visco-élastique ». Certains paramètres ne permettaient pas l'élaboration d'un HIPE, il n'y a alors « pas de HIPE ». Il est à noter qu'à aucun moment, le Pickering de base ne fut détruit lors de la réalisation d'un HIPE. Si l'incorporation de l'hexadécane ne pouvait se faire, alors il restait au fond du tube la présence du Pickering de base avec l'hexadécane ajouté en surnageant. (Cliché sur la *Figure 110* dans la zone « pas de HIPE »). L'agitation au rotor stator étant relativement faible, le cisaillement provoqué par le rotor ne suffit pas pour détruire l'émulsion de départ.

On remarque que plus la concentration en NaCl et/ou en NCC est importante, plus on a une « texturation » importante de l'échantillon. On constate également que plus la densité des charges de surface est importante, plus on tend vers un « gel liquide ». Cela peut s'expliquer par le fait que la couche cellulosique formée de NCC neutres est plus épaisse car les NCC neutres, n'ayant pas de charge répulsive à la surface peuvent s'agréger entre eux formant une couche de 22 nm d'épaisseur alors que la couche cellulosique avec les NCC chargés présentent une épaisseur de 7 nm (résultat du *chapitre 3*). Pour les émulsions de Pickering, il y a une densification de la couche cellulosique lorsque l'on augmente la concentration en NCC dans la phase aqueuse (remarque vu dans le *chapitre 4*). Cette densification permet aux gouttes qui sont sous contraintes de mieux résister à la pression dans le tube.

On n'a pas remarqué de différence marquée entre les NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  et les NCC chargés à  $0,64 \text{ e/nm}^2$ . On remarque simplement un décalage vers les plus fortes salinités pour les NCC avec une charge de surface de  $0,64 \text{ e/nm}^2$  en lien avec l'écrantage des charges de surface. Les NCC chargés à  $0,16 \text{ e/nm}^2$  et  $0,64 \text{ e/nm}^2$  ont des morphologies similaires (voir *chapitre 3*). Ce qui fait que les épaisseurs de la couche cellulosique sont les mêmes pour les deux types de NCC chargés conduisant à des caractéristiques similaires.

On note cependant une différence marquée entre les diagrammes de phase obtenus pour les NCC neutres et chargés quelle que soit la concentration en NaCl. Les NCC neutres présentent des agrégats plus denses que les NCC chargés, et les couches cellulosiques formées sont à la fois plus épaisses et plus robustes ce qui change les propriétés des émulsions. On a donc deux familles de matériaux : les émulsions stabilisées avec des NCC chargés avec une épaisseur de 7 nm et les NCC neutres avec une épaisseur de 22 nm. Cette « triple » épaisseur est à l'origine de cette différence de texturation.

## **VI Bilan du gonflement des gouttes**

L'ajout d'hexadécane à une émulsion 10/90 permet d'augmenter son pourcentage de phase interne. Il a été montré que lorsque l'on ajoute de l'hexadécane sous agitation, on forme une émulsion avec deux populations en diamètre de goutte très distinctes.

Les émulsions de Pickering, qu'elles soient gonflées ou 10/90, possèdent une valeur critique de quantité de NCC par mL huile pour chaque densité de charges de surface déterminé à partir des diamètres de gouttes de l'émulsion. Cette valeur distingue le domaine où il y a une densification de la surface et un domaine où le diamètre des gouttes est gouverné par la quantité de NCC disponible.

Il y a une diffusion de l'hexadécane d'une goutte à une autre sans coalescence et confirmation qu'il n'y a pas désorption de l'interface mais gonflement des gouttes.

La faisabilité d'un HIPE avec des NCC a déjà été montrée auparavant. On a montré maintenant que d'élaborer un HIPE avec différentes densités de charges de surface est également possible et que l'on pouvait obtenir le même pourcentage de phase interne pour les trois densités de charge.

Et si on compare leur texture, les NCC neutres permettent d'obtenir des gels solides, alors que pour les HIPE stabilisées avec des NCC chargés, on ne peut obtenir que des gel visco-élastiques. A épaisseur constante de la couche cellulosique, l'ajout de NCC induit une densité plus importante, d'où une meilleure tenue du gel. En revanche, la présence de NaCl n'a pas d'influence sur les HIPE avec des NCC neutres et joue sur l'écrantage des interactions pour les NCC chargés et permet d'avoir quelques associations de NCC, permettant d'obtenir des agrégats légèrement plus important pour une meilleure tenue du gel. Les HIPE, avec des NCC neutres, ont une meilleure tenue qu'avec des NCC chargés car la couche cellulosique formée de NCC neutres est plus épaisse que pour des NCC chargés. Les NCC neutres, n'ayant pas de charge répulsive à la surface peuvent s'agréger entre eux formant une couche de 22 nm d'épaisseur alors que les chargés présentent une épaisseur de 7 nm.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, les émulsions de Pickering stabilisées par des NCC ont été caractérisées pour suivre l'influence de différents paramètres, comprendre les phénomènes responsables de la stabilisation des NCC à l'interface eau/huile. Ces travaux se sont focalisés sur l'influence de la densité de charges de surface des NCC, sur la concentration et sur la salinité du milieu. Pour cela, on a étudié les phénomènes à différentes échelles.

Dans un premier temps, on s'est focalisé sur les NCC eux-mêmes. Le procédé le plus courant pour obtenir les NCC est l'hydrolyse à l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Ce traitement permet d'introduire des groupements ester sulfates à la surface des nanocristaux. Comme la densité de charge de surface augmente avec la concentration en acide, la durée d'hydrolyse et la température, deux types de NCC chargés avec des densités de charges de surface différentes ont été réalisés. Pour compléter l'éventail des NCC produits, des NCC neutres ont été élaborés à partir des NCC chargés qui ont subi une seconde étape de désulfatation par hydrolyse à HCL. Tous les NCC présentent un état colloïdal stable par répulsion électrostatique.

Une étude en microscopie a mis en évidence des différences morphologiques, les NCC neutres faisant 20 à 30 nm de large alors que les NCC chargés étaient de 12 à 16 nm sans modification notable de la longueur. La deuxième hydrolyse à l'acide chlorhydrique, conduit donc à une agrégation des NCC.

Un processus d'agrégation lent en absence de charges permettrait aux particules neutres de se réorganiser dans l'eau dans leur configuration avec la plus basse énergie sous une forme allongée alors que l'association est plus rapide et moins fibrillaire en présence de NaCl.

Cependant les techniques d'observations des NCC par microscopie utilisées requièrent un séchage de l'échantillon. Cette étape de séchage peut modifier les objets à observer et fausser leurs dimensions. Alors, la technique de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) a été utilisée pour déterminer les dimensions des NCC directement en suspensions.

Pour la détermination des dimensions des NCC, les courbes de DNPA ont été ajustées par le facteur de forme d'un parallépipède. L'épaisseur moyenne obtenue pour les NCC chargés est de 6 nm, la largeur de 22 nm et la longueur de 195 nm. Comme pour l'étude en microscopie, les NCC ont été étudiés dans différents milieux salins. L'augmentation de la salinité induit une augmentation de la taille des agrégats par associations latérales; la largeur est de 25 nm à 10 mM de NaCl et à 75 nm dans 50 mM. Au-delà d'une concentration en NaCl de 50 mM, on est en présence d'un facteur de structure aux petits  $Q$  et la pente de  $I(Q)$  en fonction de  $Q$  permet de

déterminer une dimension fractale  $D_f$  de 2,1 pour les NCC chargés et de 2,3 pour les NCC neutres. Dans le cas d'associations auto-similaires, on distingue deux principaux processus d'agrégation qui sont le RLCA ( $D_f=2,1$ ) et le DLCA ( $D_f=1,8$ ). Les NCC semblent suivre un processus DLCA alors que les  $D_f$  mesurés indiquent une structure plus dense. En accord avec des résultats présentés par Mohraz *et al.*<sup>60</sup>, une déviation au processus relevé pour les sphères est observé lorsque le rapport d'aspect augmente supprimant la distinction entre RLCA et DLCA pour des rapports d'aspect proches de 10. Les résultats obtenus vont dans ce sens avec la formation d'agrégats plus denses pour les NCC neutres que pour les chargés.

En deuxième étape, on s'est focalisé sur les émulsions de Pickering huile-dans-eau. La mesure des diamètres de gouttes par granulométrie en fonction de la concentration en NCC dans la phase aqueuse aux différents rapports eau/huile montre que les deux paramètres importants pour calculer le taux de recouvrement des gouttes sont la quantité de NCC et le volume d'huile indépendamment de la fraction volumique. On obtient alors deux domaines bien distincts séparés par une valeur critique de la quantité de NCC par volume d'huile. Cette concentration critique varie en fonction de la densité de charges de surface. Aux faibles concentrations en NCC, la taille des gouttes décroît fortement, le diamètre est contrôlé par la quantité de nanocristaux disponibles pour stabiliser les gouttes. C'est un domaine gouverné par la coalescence limitée. Aux fortes concentrations en NCC, le diamètre des gouttes varie très peu, allant de 8 à 5  $\mu\text{m}$ .

Par la technique de DNPA avec les contrastes de phase, on a déterminé une épaisseur de l'interface de 7 nm, qui est l'épaisseur d'un NCC isolé, indépendamment de la concentration en NCC pour un volume d'huile inchangé. Il y a donc la mise en place d'un système monocouche, avec une densification de la couche cellulosique lorsque la concentration en NCC augmente sans mise en place d'un système multicouche. Par contre en conditions non répulsives (diminution de la densité de charges de surface/augmentation de la salinité), l'épaisseur de la couche interfaciale atteint 30 nm pour une interface constituée de NCC neutres à 200mM de NaCl toujours indépendamment de la concentration. On est donc toujours en présence d'une monocouche de NCC à l'interface, mais l'épaisseur varie en fonction de la présence ou non de répulsions en surface des NCC.

Selon les conditions de salinité et de densité de charges de surface testées, il a été montré que les NCC mouillent la phase aqueuse et non la phase huile, faisant apparaître une surface d'huile extrêmement lisse. Ce qui laisse penser que seule la surface du nanocristal est en contact avec l'interface via le plan cristallin 200.

Le calcul du taux de recouvrement pour les différentes densités de charges de surface a montré que le recouvrement minimum est de 85% pour des gouttes avec des NCC chargés et

seulement de 45% pour les gouttes avec des NCC neutres. Cela est attribué aux différentes morphologies observées pour les NCC chargés et neutres.

Par la suite, on s'est concentré sur la répartition de l'hexadecane lorsque celui-ci est ajouté à une émulsion existante (10/90) sous agitation. On obtient alors des émulsions à moyenne phase interne (MIPE). De 10 à 74 % de phase interne, on est en présence de deux populations de gouttes donnant deux pics bien distincts, définissant une masse critique de NCC de 7 mg/mL d'huile pour les NCC chargés et 12 mg/mL d'huile pour les NCC neutres. Pour les deux densités de charge de surface, la population avec des diamètres de gouttes allant jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ , a une distribution qui ne varie pas notablement. Par contre l'observation de l'évolution de la distribution des gouttes de plus grand diamètre permet de distinguer deux domaines :

- jusqu'à 50% de phase interne la surface de pic augmente sans variation de la distribution des gouttes.
- Au-delà de 50% et jusqu'à 74% de phase interne, la distribution du diamètre des gouttes augmente, et on est dans un domaine où le diamètre des gouttes est gouverné par le taux de recouvrement minimum et donc fonction de la quantité de NCC disponible.

Une étude réalisée en microscopie confocale pour suivre la diffusion de l'huile dans les émulsions a montré qu'il y avait une diffusion de l'huile dans l'ensemble de l'émulsion. On en déduit que lorsque la quantité d'huile augmente, les gouttes gonflent à nombre de NCC constant à la surface de la goutte. La couverture des gouttes diminue alors pour atteindre le recouvrement minimum pour que les gouttes soient stables. Il y a alors coalescence et augmentation de la distribution en diamètre.

En dernière partie, les HIPE, avec un pourcentage de phase interne supérieur à 74% ont été étudiées. Les HIPE formés présentent un gel uniforme avec toutes les densités de charges de surfaces testées (neutre, 0,16  $\text{e}/\text{nm}^2$  et 0,64  $\text{e}/\text{nm}^2$ ). Il est possible d'atteindre un pourcentage de phase interne de 90% avec des deux densités de charges de surface. On a une meilleure tenue avec les NCC neutres. Ce résultat est attribué au fait que l'interface est constituée d'agrégats de plus grande dimension, et résiste mieux à la contrainte dans le tube. Cette épaisseur plus importante permet également de mieux résister à la centrifugation. Les NCC chargés, mieux dispersés sont également plus sujets à la rupture de l'interface.

Au final, ce travail montre qu'il est possible de moduler la texture des HIPE selon la caractéristique des NCC à l'interface. Les émulsions réalisées avec les NCC neutres permettent d'obtenir des gels solides, alors que pour les HIPE stabilisées avec des NCC chargés, on obtient

des gels visco-élastiques. Les NCC neutres élaborent des interfaces plus épaisses que les NCC chargés, ce qui permet d'avoir des textures plus résistantes. La présence de NaCl n'a pas d'influence notable sur les HIPE formés avec des NCC neutres. Par contre, la salinité joue sur l'écrantage des interactions pour les NCC chargés induisant leur agrégation, mais les épaisseurs formées ne permettent pas d'avoir des propriétés identiques aux HIPE formés par des NCC neutres qui forment les structures les plus agrégées.

Pour approfondir la compréhension des mécanismes d'adsorption, les interactions entre particules aux interfaces et les propriétés des HIPE, il sera nécessaire de caractériser le comportement rhéologique des HIPE. Ces données expérimentales, couplées aux diagrammes de phases établis lors de cette étude devraient susciter un travail de modélisation afin de valider la pertinence des paramètres clefs.

Les émulsions de Pickering ont pu être caractérisées en DNPA, et cela a permis d'obtenir des informations sur la couche cellulosique. Il sera intéressant de caractériser de la même manière les émulsions gonflées (les MIPE et les HIPE). Cela permettrait de valider les hypothèses effectuées sur les épaisseurs de la couche cellulosique.

On pourra également profiter des avantages de la stabilité de ces systèmes pour envisager d'autres plus complexes en association avec des molécules à activité spécifique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I., New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7471-7479.
2. Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I., Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (1), 267-275.
3. Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Bertoncini, P.; Cathala, B.; Capron, I., Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions. *Soft Matter* **2013**, *9* (3), 952-959.
4. Cameron, N. R.; Sherrington, D. C., Non-aqueous high internal phase emulsions - Preparation and stability. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, *92* (9), 1543-1547.
5. Hon, D. N. S., *Cellulose - a random-walk along its historical path*. **1994**, *1* (1), 1-25.
6. Shibasaki, H.; Kuga, S.; Onabe, F.; Brown, R. M., Acid hydrolysis behaviour of microbial cellulose II. *Polymer* **1995**, *36* (26), 4971-4976.
7. Khandelwal, M.; Windle, A. H., Self-assembly of bacterial and tunicate cellulose nanowhiskers. *Polymer* **2013**, *54* (19), 5199-5206.
8. Brown, R. M., The biosynthesis of cellulose. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **1996**, *A33* (10), 1345-1373.
9. Haigler, C. H.; Rao, N. R.; Roberts, E. M.; Huang, J. Y.; Upchurch, D. R.; Trolinder, N. L., *Cultured ovules as models for cotton fiber development under low-temperatures* *Plant Physiology* **1991**, *95* (1), 88-96.
10. Williamson, R. E.; Burn, J. E.; Hocart, C. H., Towards the mechanism of cellulose synthesis. *Trends in Plant Science* **2002**, *7* (10), 461-467.
11. Payen, A., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1838**.
12. Willstätter, R., *Zur kenntnis der hydrolyse von cellulose*. **1913**.
13. Staudinger, H., *Berichte Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **1920**.
14. Irvine, J. C. a. H., E.L. , *Journal of the Chemical Society* **1923**.
15. Howorth, W. N., Hirst, E.L. and Thomas, H.A., *Nature* **1930**, *126* (24).
16. Chu, S. S. C. J., G. A. , *Acta Crystallographica, Section B* **1968**, *24*, 830.
17. Conner, A. H., *Handbook of Size exclusion Chromatography* **1995**.
18. BERLIOZ, S. Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites. Université Joseph Fourier, **2007**.
19. Belton, P. S.; Tanner, S. F.; Cartier, N.; Chanzy, H., *High-resolution solid-state C-13 nuclear magnetic-resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose*. *Macromolecules* **1989**, *22* (4), 1615-1617.
20. Wada, M.; Chanzy, H.; Nishiyama, Y.; Langan, P., Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Macromolecules* **2004**, *37* (23), 8548-8555.
21. Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Langan, P., Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose 1(alpha), from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (47), 14300-14306.
22. Mazeau, K., On the external morphology of native cellulose microfibrils. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *84* (1), 524-532.
23. Perez, D. D.; Ruggiero, R.; Morais, L. C.; Machado, A. E. H.; Mazeau, K., Theoretical and experimental studies on the adsorption of aromatic compounds onto cellulose. *Langmuir* **2004**, *20* (8), 3151-3158.
24. Inglesby, M. K.; Zeronian, S. H., Direct dyes as molecular sensors to characterize cell substrates. *Cellulose* **2002**, *9* (1), 19-29.
25. Haigler, C. H.; Malcolmbrown, R.; Benziman, M., Calcofluor white st alters the invivo assembly of cellulose microfibrils *Science* **1980**, *210* (4472), 903-906.
26. Sticklen, M. B., Plant genetic engineering to improve biomass characteristics for biofuels. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2006**, *17*, 315-319.

27. French, A. D.; Miller, D. P.; Aabloo, A., *Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates. International Journal of Biological Macromolecules* **1993**, *15* (1), 30-36.
28. <https://engineering.purdue.edu/RamanLab/>.
29. Mühlethaler, K., *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1969**, *28*, 305.
30. Heux, L.; Dinand, E.; Vignon, M. R., Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by C-13 CP-MAS NMR. *Carbohydrate Polymers* **1999**, *40* (2), 115-124.
31. Newman, R. H., Estimation of the lateral dimensions of cellulose crystallites using C-13 NMR signal strengths. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1999**, *15* (1), 21-29.
32. Chanzy, H., Cellulose Sources and Exploitation. Industrial Utilization, Biotechnology and Physico-chemical properties. *Ellis Horwood* **1990**, 3-12.
33. Chanzy, H., *Cellulose Sources and Exploitation*. Horwood ed.; Ellis Horwood: **1990**; p p.3-12.
34. Hamad, W. Y.; Hu, T. Q., *Structure process yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. Canadian Journal of Chemical Engineering* **2010**, *88* (3), 392-402.
35. Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D. G., Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (2), 1048-1054.
36. Dong, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G., Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* **1998**, *5* (1), 19-32.
37. Dong, X. M.; Kimura, T.; Revol, J. F.; Gray, D. G., Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir* **1996**, *12* (8), 2076-2082.
38. Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (1), 57-65.
39. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T., Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2413-2415.
40. Sadeghifar, H.; Filpponen, I.; Clarke, S. P.; Brougham, D. F.; Argyropoulos, D. S., Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *Journal of Materials Science* **2011**, *46* (22), 7344-7355.
41. Pagliaro, M., New iodination of cellulose in phosphoric acid. *Carbohydrate Research* **1999**, *315* (3-4), 350-353.
42. Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Walter, N. M., Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature* **1959**, *184* (4686), 632-633.
43. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S., Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir* **2001**, *17* (1), 21-27.
44. Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C., Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir* **2000**, *16* (21), 8210-8212.
45. Lima, A. M. D.; Wong, J. T.; Paillet, M.; Borsali, R.; Pecora, R., Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. *Langmuir* **2003**, *19* (1), 24-29.
46. Miller, A. F.; Donald, A. M., Imaging of anisotropic cellulose suspensions using environmental scanning electron microscopy. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (3), 510-517.
47. Rusli, R.; Shanmuganathan, K.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Eichhorn, S. J., Stress Transfer in Cellulose Nanowhisker Composites-Influence of Whisker Aspect Ratio and Surface Charge. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (4), 1363-1369.
48. Hsieh, Y. L., Cellulose nanocrystals and self-assembled nanostructures from cotton, rice straw and grape skin: a source perspective. *Journal of Materials Science* **2013**, *48* (22), 7837-7846.
49. Roohani, M.; Habibi, Y.; Belgacem, N. M.; Ebrahim, G.; Karimi, A. N.; Dufresne, A., Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal* **2008**, *44* (8), 2489-2498.
50. Lima, M. M. D.; Borsali, R., Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25* (7), 771-787.

51. Kimura, F.; Kimura, T.; Tamura, M.; Hirai, A.; Ikuno, M.; Horii, F., Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension. *Langmuir* **2005**, *21* (5), 2034-2037.
52. Araki, J.; Kuga, S., Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals. *Langmuir* **2001**, *17* (15), 4493-4496.
53. Revol, J. F.; Gancet, C.; Goring, D. A. I., Orientation of cellulose crystallites in the S2 layer of spruce and birch wood cell-walls *Wood Science* **1982**, *14* (3), 120-126.
54. Hirai, A.; Inui, O.; Horii, F.; Tsuji, M., Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment. *Langmuir* **2009**, *25* (1), 497-502.
55. Boluk, Y.; Danumah, C., Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *16* (1), 7.
56. Boluk, Y.; Lahiji, R.; Zhao, L.; McDermott, M. T., Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *377*, 297-303.
57. Zhong, L.; Fu, S.; Peng, X.; Zhan, H.; Sun, R., Colloidal stability of negatively charged cellulose nanocrystalline in aqueous systems. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *90* (1), 644-649.
58. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T., Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *142* (1), 75-82.
59. Ragueh, M. Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, **2011**.
60. Mohraz, A.; Moler, D. B.; Ziff, R. M.; Solomon, M. J., Effect of monomer geometry on the fractal structure of colloidal rod aggregates. *Physical Review Letters* **2004**, *92* (15).
61. Solomon, M. J.; Spicer, P. T., Microstructural regimes of colloidal rod suspensions, gels, and glasses. *Soft Matter* **2010**, *6* (7), 1391-1400.
62. Pickering, S. U., **1907**; Vol. 91, pp 2001-2021.
63. Ramsden, W., *Proc. R. Soc ed.*; **1903**; Vol. 72, pp 156-164.
64. Finkle, P., **1923**, *45*, 2780-2788.
65. Rayner, M.; Sjo, M.; Timgren, A.; Dejmek, P., Quinoa starch granules as stabilizing particles for production of Pickering emulsions. *Faraday Discussions* **2012**, *158*, 139-155.
66. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size. *Langmuir* **2001**, *17* (15), 4540-4547.
67. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir* **2000**, *16* (23), 8622-8631.
68. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures. *Langmuir* **2000**, *16* (8), 3748-3756.
69. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica. *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2539-2547.
70. Adelman, H.; Binks, B. P.; Mezzenga, R., Oil Powders and Gels from Particle-Stabilized Emulsions. *Langmuir* **2012**, *28* (3), 1694-1697.
71. Yakubov, G. E.; Vinogradova, O. I.; Butt, H. J., Contact angles on hydrophobic microparticles at water-air and water-hexadecane interfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2000**, *14* (14), 1783-1799.
72. Preuss, M.; Butt, H. J., Measuring the contact angle of individual colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *208* (2), 468-477.
73. Rayner, M.; Timgren, A.; Sjo, M.; Dejmek, P., Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2012**, *92* (9), 1841-1847.
74. Wen, C. X.; Yuan, Q. P.; Liang, H.; Vriesekoop, F., Preparation and stabilization of D-limonene Pickering emulsions by cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *112*, 695-700.

75. Kabalnov, A. S.; Gervits, L. D.; Makarov, K. N., *Ostwald ripening in emulsions of fluorocarbons. Colloid Journal of the Ussr* **1990**, 52 (6), 915-921.
76. Arditty, S.; Schmitt, V.; Giermanska-Kahn, J.; Leal-Calderon, F., Materials based on solid-stabilized emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 275 (2), 659-664.
77. Wiley, R., *Journal Colloid Sci* **1954**, 9, 427-437.
78. Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechezelles, J.-F.; Giermanska, J.; Heroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9 (48), 6455-6462.
79. Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., Solid-stabilized emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008**, 13 (4), 217-227.
80. Leal-Calderon, F., emulsion science. **2007**, 227p.
81. Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *European Physical Journal E* **2003**, 11 (3), 273-281.
82. Whitesides, T. H.; Ross, D. S., *Experimental and theoretical-analysis of the limited coalescence process - stepwise limited coalescence. Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, 169 (1), 48-59.
83. Levine, S.; Sanford, E., *Stabilization of emulsion dropels by fine powders. Canadian Journal of Chemical Engineering* **1985**, 63 (2), 258-268.
84. Ashby, N. P.; Binks, B. P., Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, 2 (24), 5640-5646.
85. Gelot, A.; Friesen, W.; Hamza, H. A., *Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents. Colloids and Surfaces* **1984**, 12 (3-4), 271-303.
86. Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechezelles, J. F.; Giermanska, J.; Heroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9 (48), 6455-6462.
87. Melle, S.; Lask, M.; Fuller, G. G., Pickering emulsions with controllable stability. *Langmuir* **2005**, 21 (6), 2158-2162.
88. Qiao, X.; Zhou, J.; Binks, B. P.; Gong, X.; Sun, K., Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 412, 20-28.
89. Wang, H.; Hobbie, E. K., Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants. *Langmuir* **2003**, 19 (8), 3091-3093.
90. Laredj-Bourezg, F.; Chevalier, Y.; Boyron, O.; Bolzinger, M. A., Emulsions stabilized with organic solid particles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 413, 252-259.
91. Schelero, N.; Lichtenfeld, H.; Zastrow, H.; Mohwald, H.; Dubois, M.; Zemb, T., Single particle light scattering method for studying aging properties of Pickering emulsions stabilized by catanionic crystals. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 337 (1-3), 146-153.
92. Binks, B. P.; Clint, J. H.; Mackenzie, G.; Simcock, C.; Whitby, C. P., Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions. *Langmuir* **2005**, 21 (18), 8161-8167.
93. Dorobantu, L. S.; Yeung, A. K. C.; Foght, J. M.; Gray, M. R., Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **2004**, 70 (10), 6333-6336.
94. Wongkongkatep, P.; Manopwisedjaroen, K.; Tiposoth, P.; Archakunakorn, S.; Pongtharangkul, T.; Suphantharika, M.; Honda, K.; Hamachi, I.; Wongkongkatep, J., Bacteria Interface Pickering Emulsions Stabilized by Self-assembled Bacteria-Chitosan Network. *Langmuir* **2012**, 28 (13), 5729-5736.
95. Tsuji, S.; Kawaguchi, H., Thermosensitive pickering emulsion stabilized by poly(N-isopropylacrylamide)-carrying particles. *Langmuir* **2008**, 24 (7), 3300-3305.

96. Fujii, S.; Read, E. S.; Binks, B. P.; Armes, S. P., Stimulus-responsive emulsifiers based on nanocomposite microgel particles. *Advanced Materials* **2005**, *17* (8), 1014-1018.
97. Fujii, S.; Aichi, A.; Muraoka, M.; Kishimoto, N.; Iwahori, K.; Nakamura, Y.; Yamashita, I., Ferritin as a bionano-particulate emulsifier. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *338* (1), 222-228.
98. van Rijn, P.; Mougin, N. C.; Franke, D.; Park, H.; Boeker, A., Pickering emulsion templated soft capsules by self-assembling cross-linkable ferritin-polymer conjugates. *Chemical Communications* **2011**, *47* (29), 8376-8378.
99. Stiller, S.; Gers-Barlag, H.; Lergenmueller, M.; Pflucker, F.; Schulz, J.; Wittern, K. P.; Daniels, R., Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *232* (2-3), 261-267.
100. Lucassen-Reynders, E. H.; Tempel, M. V. D., *Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles1*. *The Journal of Physical Chemistry* **1963**, *67* (4), 731-734.
101. Rousseau, D., Fat crystals and emulsion stability - a review. *Food Research International* **2000**, *33* (1), 3-14.
102. Tzoumaki, M. V.; Moschakis, T.; Kiosseoglou, V.; Biliaderis, C. G., Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles. *Food Hydrocolloids* **2011**, *25* (6), 1521-1529.
103. Tzoumaki, M. V.; Moschakis, T.; Biliaderis, C. G., Mixed aqueous chitin nanocrystal-whey protein dispersions: Microstructure and rheological behaviour. *Food Hydrocolloids* **2011**, *25* (5), 935-942.
104. Fujii, S.; Okada, M.; Nishimura, T.; Maeda, H.; Sugimoto, T.; Hamasaki, H.; Furuzono, T.; Nakamura, Y., Hydroxyapatite-armored poly(epsilon-caprolactone) microspheres and hydroxyapatite microcapsules fabricated via a Pickering emulsion route. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *374*, 1-8.
105. Dickinson, E., Food emulsions and foams: Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2010**, *15* (1-2), 40-49.
106. Russell, J. T.; Lin, Y.; Boker, A.; Su, L.; Carl, P.; Zettl, H.; He, J. B.; Sill, K.; Tangirala, R.; Emrick, T.; Littrell, K.; Thiyagarajan, P.; Cookson, D.; Fery, A.; Wang, Q.; Russell, T. P., Self-assembly and cross-linking of bionanoparticles at liquid-liquid interfaces. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44* (16), 2420-2426.
107. Chevalier, Y.; Bolzinger, M. A., Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *439*, 23-34.
108. Drelich, A.; Gomez, F.; Clause, D.; Pezron, I., Evolution of water-in-oil emulsions stabilized with solid particles Influence of added emulsifier. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *365* (1-3), 171-177.
109. Eskandar, N. G.; Simovic, S.; Prestidge, C. A., Interactions of hydrophilic silica nanoparticles and classical surfactants at non-polar oil-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *358* (1), 217-225.
110. Binks, B. P.; Rodrigues, J. A.; Frith, W. J., Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant. *Langmuir* **2007**, *23* (7), 3626-3636.
111. Binks, B. P.; Rodrigues, J. A., Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation. *Langmuir* **2007**, *23* (14), 7436-7439.
112. Midmore, B. R., Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *213* (2), 352-359.
113. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (12), 3007-3016.
114. Ulrich, G. D.; Rieh, J. W., Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames. *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, *87* (1), 257-265.
115. Frelichowska, J.; Bolzinger, M. A.; Chevalier, Y., Pickering emulsions with bare silica. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *343* (1-3), 70-74.
116. Li, C.; Li, Y.; Sun, P.; Yang, C., Pickering emulsions stabilized by native starch granules. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *431*, 142-149.

117. Perrin, E.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I., Chitin Nanocrystals for Pickering High Internal Phase Emulsions. *Biomacromolecules* **2014**.
118. Tan, Y.; Xu, K.; Liu, C.; Li, Y.; Lua, C.; Wang, P., Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize pickering emulsion. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *88* (4), 1358-1363.
119. Gulseren, I.; Corredig, M., Interactions of chitin nanocrystals with beta-lactoglobulin at the oil-water interface, studied by drop shape tensiometry. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **2013**, *111*, 672-679.
120. Bouyer, E.; Mekhloufi, G.; Le Potier, I.; de Kerdaniel, T. D.; Grossiord, J. L.; Rosilio, V.; Agnely, F., Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by beta-lactoglobulin and gum arabic. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *354* (2), 467-477.
121. Zoppe, J. O.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J., Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *369*, 202-209.
122. Tang, J. T.; Lee, M. F. X.; Zhang, W.; Zhao, B. X.; Berry, R. M.; Tam, K. C., Dual Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Grafted Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (8), 3052-3060.
123. Ougiya, H.; Watanabe, K.; Morinaga, Y.; Yoshinaga, F., Emulsion-stabilizing effect of bacterial cellulose. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry* **1997**, *61* (9), 1541-1545.
124. Oza, K. P.; Frank, S. G., *Microcrystalline cellulose stabilized emulsions* *Journal of Dispersion Science and Technology* **1986**, *7* (5), 543-561.
125. Wege, H. A.; Kim, S.; Paunov, V. N.; Zhong, Q. X.; Velev, O. D., Long-term stabilization of foams and emulsions with in-situ formed microparticles from hydrophobic cellulose. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9245-9253.
126. Blaker, J. J.; Lee, K. Y.; Li, X. X.; Menner, A.; Bismarck, A., Renewable nanocomposite polymer foams synthesized from Pickering emulsion templates. *Green Chemistry* **2009**, *11* (9), 1321-1326.
127. Jia, Y.-Y.; Wan, T.; Huo, M.-M.; Yan, M.-M.; Jia, S.-R.; Chen, H.; Zhou, Y.-L., Stabilization of Oil/Water Emulsions by Microfibrillized Bacterial Cellulose. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* **2012**, *34* (6), 1475-1482.
128. Jia, X. J.; Chen, Y. W.; Shi, C.; Ye, Y. F.; Wang, P.; Zeng, X. X.; Wu, T., Preparation and Characterization of Cellulose Regenerated from Phosphoric Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61* (50), 12405-12414.
129. Tambe, D. E.; Sharma, M. M., The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability *Advances in Colloid and Interface Science* **1994**, *52*, 1-63.
130. Spiecker, P. M.; Gawrys, K. L.; Trail, C. B.; Kilpatrick, P. K., Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *220* (1-3), 9-27.
131. Eley, D. D.; Hey, M. J.; Symonds, J. D., Emulsion of water in asphaltene-containing oils.1. droplet size distribution and emulsification rates *Colloids and Surfaces* **1988**, *32* (1-2), 87-101.
132. Simovic, S.; Hui, H.; Song, Y.; Davey, A. K.; Rades, T.; Prestidge, C. A., An oral delivery system for indomethacin engineered from cationic lipid emulsions and silica nanoparticles. *Journal of Controlled Release* **2010**, *143* (3), 367-373.
133. Cunha, A. G.; Mougel, J. B.; Cathala, B.; Berglund, L. A.; Capron, I., Preparation of Double Pickering Emulsions Stabilized by Chemically Tailored Nanocelluloses. *Langmuir* **2014**, *30* (31), 9327-9335.
134. Svagan, A. J.; Musyanovych, A.; Kappl, M.; Bernhardt, M.; Glasser, G.; Wohnhaas, C.; Berglund, L. A.; Risbo, J.; Landfester, K., Cellulose Nanofiber/Nanocrystal Reinforced Capsules: A Fast and Facile Approach Toward Assembly of Liquid-Core Capsules with High Mechanical Stability. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (5), 1852-1859.
135. Babak, V. G.; Stebe, M. J., Highly concentrated emulsions: Physicochemical principles of formulation. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2002**, *23* (1-3), 1-22.
136. Jager-Lezer, N.; Tranchant, J. F.; Alard, V.; Vu, C.; Tchoreloff, P. C.; Grossiord, J. L., Rheological analysis of highly concentrated w/o emulsions. *Rheologica Acta* **1998**, *37* (2), 129-138.

137. Cejkova, J.; Stepanek, F., Compartmentalized and Internally Structured Particles for Drug Delivery - A Review. *Current Pharmaceutical Design* **2013**, *19* (35), 6298-6314.
138. Silverstein, M. S., PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39* (1), 199-234.
139. Oh, B. H. L.; Bismarck, A.; Chan-Park, M. B., High Internal Phase Emulsion Templating with Self-Emulsifying and Thermoresponsive Chitosan-graft-PNIPAM-graft-Oligoproline. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (5), 1777-1787.
140. Dong, X.; Sun, D.; Liu, G.; Cao, C.; Jiang, X., Aqueous foam stabilized by hydrophobically modified cellulose and alkyl polyoxyethyl sulfate complex in the presence and absence of electrolytes. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *345* (1-3), 58-64.
141. Capron, I.; Cathala, B., Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (2), 291-296.
142. Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G., *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. International Journal of Biological Macromolecules* **1992**, *14* (3), 170-172.
143. Gousse, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E., Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer* **2002**, *43* (9), 2645-2651.
144. Gousse, C.; Chanzy, H.; Cerrada, M. L.; Fleury, E., Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer* **2004**, *45* (5), 1569-1575.
145. Prak, D. J. L.; Trulove, P. C.; Cowart, J. S., Density, Viscosity, Speed of Sound, Surface Tension, and Flash Point of Binary Mixtures of n-Hexadecane and 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane and of Algal-Based Hydrotreated Renewable Diesel. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2013**, *58* (4), 920-926.
146. Wu, S., Surface and Interfacial Tensions of Polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and Polystyrene. **1970**, *74*, 632-638.
147. Svergun, D. K. M., Small Angle X-Ray and Neutron Scattering from Solutions of Biological Macromolecules. *OUP* **2013**.
148. Auvray, L. B., A., *Diffusion de neutrons aux petits angles appliquée aux études d'interfaces et de systèmes confinés*. **2014**.
149. Bonini, C.; Heux, L.; Cavaille, J. Y.; Lindner, P.; Dewhurst, C.; Terech, P., Rodlike cellulose whiskers coated with surfactant: A small-angle neutron scattering characterization. *Langmuir* **2002**, *18* (8), 3311-3314.
150. Jestin, J.; Simon, S.; Zupancic, L.; Barre, L., A small angle neutron scattering study of the adsorbed asphaltene layer in water-in-hydrocarbon emulsions: Structural description related to stability. *Langmuir* **2007**, *23* (21), 10471-10478.
151. Verruto, V. J.; Kilpatrick, P. K., Water-in-Model Oil Emulsions Studied by Small-Angle Neutron Scattering: Interfacial Film Thickness and Composition. *Langmuir* **2008**, *24* (22), 12807-12822.
152. Hermans, J., Flow of gels of cellulose microcrystals. I. Random and liquid crystalline gels. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1963**, *2* (1), 129-144.
153. Vandaele, Y.; Revol, J. F.; Gaill, F.; Goffinet, G., Characterization and supramolecular architecture of the cellulose-protein fibrils in the tunic of the sea peach (halocynthia-papillosa, ascidiacea, urochordata) *Biology of the Cell* **1992**, *76* (1), 87-96.
154. Boluk, Y.; Lahiji, R.; Zhao, L.; McDermott, M. T., Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **377** (1-3), 297-303.
155. Olivier, C.; Moreau, C.; Bertoncini, P.; Bizot, H.; Chauvet, O.; Cathala, B., Cellulose Nanocrystal-Assisted Dispersion of Luminescent Single-Walled Carbon Nanotubes for Layer-by-Layer Assembled Hybrid Thin Films. *Langmuir* **2012**, *28* (34), 12463-12471.
156. Cherhal, F.; Cathala, B.; Capron, I., Surface charge density variation to promote structural orientation of cellulose nanocrystals. *Nordic Pulp&Paper Research Journal* **accepted**.

157. Terech, P.; Chazeau, L.; Cavaille, J. Y., A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 1872-1875.
158. Mellema, M.; Heesakkers, J. W. M.; van Opheusden, J. H. J.; van Vliet, T., Structure and scaling behavior of aging rennet-induced casein gels examined by confocal microscopy and permeametry. *Langmuir* **2000**, *16* (17), 6847-6854.
159. Carpineti, M.; Giglio, M., Transition from semioorder to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions *Physical Review Letters* **1993**, *70* (24), 3828-3831.
160. Moncho-Jorda, A.; Martinez-Lopez, F.; Quesada-Pérez, M.; Cabrerizo-Vilchez, M. A.; Hidalgo-Alvarez, R., Colloidal Aggregation in Two-Dimensions. In *Surface and Colloid Science*, Springer US: **2004**; Vol. 17, pp 113-209.



# Thèse de Doctorat

Fanch CHERHAL

**Emulsions stabilisées par des nanocristaux de cellulose  
Elaboration et propriétés fonctionnelles**

**Emulsions stabilized by cellulose nanocrystals  
Preparation and functional properties**

## Résumé

Ces dernières années, un essor sur le développement et la caractérisation d'émulsions stabilisées par des particules colloïdales biosourcées a vu le jour. Notamment, les cristaux de polysaccharides tels que la cellulose, constituent des particules plus respectueuses de l'environnement. Un des travaux de cette thèse concernait la caractérisation des nanocristaux de cellulose (NCC) à l'interface eau/huile. Pour cela, trois lots de NCC avec des densités de charges de surfaces variables ont été préparés et caractérisés. Des études en AFM, en MET et en diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ont permis de visualiser les différentes morphologies et déterminer les dimensions des NCC dans différents milieux salins. Un processus d'agrégation auto-similaire avec des dimensions fractales de 2,1 et 2,3 a été déterminées. Des émulsions de Pickering ont été réalisées avec ces différentes particules. L'évolution des diamètres de gouttes en fonction de la concentration et de la densité de charge de surface des NCC met en évidence deux domaines bien distincts. L'un, gouverné par la coalescence limitée, à recouvrement constant, et l'autre, où il y a une densification de l'interface à diamètre de gouttes constant. L'étude structurale par DNPA a permis de déterminer des épaisseurs de la couche cellulosique de 6 nm à 22 nm selon la densité de charge de surface et la force ionique. Lors d'un ajout de phase interne, on obtient une augmentation des émulsions gels. Ces émulsions ont été caractérisées en granulométrie laser et en microscopie confocale. On constate, qu'en réalisant un ajout d'huile à l'émulsion de départ, il y a apparition d'une deuxième population de goutte aux grands diamètres. En fonction de la quantité de NCC par ml d'hexadécane, on observe une variation de la polydispersité. Cela explique, par le recouvrement de la surface, l'apparition de coalescence au-delà d'une valeur critique de la concentration. Enfin, la texturation des émulsions à haute phase interne (HIPE) formées peut être modulée en fonction de la concentration en NCC, la salinité et la densité de charge de surface.

## Mots clés

**Cellulose de coton – HIPE – Stabilisation - Interface  
Nanocristal de cellulose – Emulsion de Pickering –  
particules colloïdales - Morphologie**

## Abstract

The last decade, an increasing interest in the development and characterization of emulsions stabilized by colloidal bio-based particles, the so-called Pickering emulsions, has emerged. Notably, nanocrystals of polysaccharides such as cellulose, are of particular interest since they are more respectful of the environment. This thesis concerns the understanding of the parameters responsible for the stabilization of cellulose nanocrystals (CNC) at the water/oil interface. Therefore, three CNC batches with variable surface charge densities were prepared and characterized. AFM, TEM and small angles neutron scattering (SANS) were used to visualize the different morphologies and determine the dimensions of isolated and aggregated CNC. A fractal aggregation process with fractal dimensions of 2.1 to 2.3 was determined. Pickering emulsions were produced with various CNC. The evolution of drop diameters of emulsions stabilized by CNC depending on the concentration and surface charge density of the CNC shows two distinct areas. One, at the low concentrations, governed by the limited coalescence process at constant drop coverage, and another, at the higher concentrations, where a densification of the interface is observed at a constant drops diameter. The structural study by SANS defined thicknesses from 6 nm to 22 nm of the cellulose layer. Adding internal phase led to high internal phase emulsions (HIPE). These emulsions were characterized by confocal laser scanning microscopy and drop diameters distribution. It is observed that by including additional oil to the starting emulsion, a second population of large diameter drop arises. Depending on the amount of CNC, a variation of the drop distribution is observed. This is explained by the variable coverage of the surface, leading to coalescence beyond a critical value of concentration. Finally, texture of the HIPE was tuned based on the concentration of CNC, the salinity and surface charge density.

## Key Words

**Cotton cellulose – HIPE – Stabilization – Interface –  
Cellulose nanocrystal – Pickering emulsion – Colloidal  
particles - Morphology**