

Thèse de Doctorat

Audrey ARNOULD

*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 : *Végétal, Environnement, Nutrition, Alimentaire, Mer (VENAM)*

Discipline : *Chimie des matériaux*

Spécialité : *Physico-chimie des colloïdes*

Unité de recherche : *INRA de Nantes, UR 1268
Rue de la Géraudière BP 71627
44316 Nantes Cedex 3*

Soutenue le *12 octobre 2015*

Thèse N° :

Dispersions acide myristique-hydroxyde de choline : de la compréhension des mécanismes d'auto-association à l'étude des propriétés moussantes et émulsifiantes

JURY

Rapporteurs : **Catherine AMIEL**, Professeur, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est
Laurence NAVAILLES, Directrice de Recherche, Centre de Recherche Paul Pascal

Examineurs : **Olivier DIAT**, Directeur de Recherche, ICSM
David CARRIERE, Chargé de Recherche, CEA Saclay
Agnès MONTILLET, Professeur, Université de Nantes, GEPEA
Anne-Laure FAMEAU, Chargée de Recherche, INRA de Nantes

Directeur de Thèse : **Marc ANTON**, Directeur de Recherche, INRA de Nantes

Thèse de Doctorat

Audrey ARNOULD

*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 : *Végétal, Environnement, Nutrition, Alimentaire, Mer (VENAM)*

Discipline : *Chimie des matériaux*

Spécialité : *Physico-chimie des colloïdes*

Unité de recherche : *INRA de Nantes, UR 1268
Rue de la Géraudière BP 71627
44316 Nantes Cedex 3*

Soutenue le *12 octobre 2015*

Thèse N° :

Dispensions acide myristique-hydroxyde de choline : de la compréhension des mécanismes d'auto-association à l'étude des propriétés moussantes et émulsifiantes

JURY

Rapporteurs : **Catherine AMIEL**, Professeur, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est
Laurence NAVAILLES, Directrice de Recherche, Centre de Recherche Paul Pascal

Examineurs : **Olivier DIAT**, Directeur de Recherche, ICSM
David CARRIERE, Chargé de Recherche, CEA Saclay
Agnès MONTILLET, Professeur, Université de Nantes, GEPEA
Anne-Laure FAMEAU, Chargée de Recherche, INRA de Nantes

Directeur de Thèse : **Marc ANTON**, Directeur de Recherche, INRA de Nantes

Remerciements

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie Mme Catherine Amiel (Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est - Paris) et Mme Laurence Navailles (CRPP - Bordeaux) pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi que pour leurs remarques et leurs conseils. Je remercie aussi M. David Carrière (CEA - Saclay) et M. Olivier Diat (ICSM – Marcoule) pour avoir examiné ce travail de recherche et pour leurs commentaires. J'adresse une profonde reconnaissance à Mme Agnès Montillet (GEPEA – Saint Nazaire) pour avoir présidé ce jury.

J'adresse mes remerciements à M. Marc Anton, directeur de l'unité Biopolymères Interactions Assemblages (BIA) de l'INRA de Nantes et à M. Alain Riaublanc, responsable de l'équipe Interface et Systèmes Dispersés (ISD) pour m'avoir accueillie au sein de l'unité et du laboratoire.

Je remercie chaleureusement M. Marc Anton, mon directeur de thèse et Mme Anne-Laure Fameau, mon encadrante pour la confiance témoignée au cours de ces trois ans de doctorat, pour l'autonomie accordée et pour leur aide dans ce travail. Merci à vous deux pour les connaissances que vous m'avez transmises à travers nos discussions et qui m'ont permis de faire avancer ce projet.

Je tiens à remercier également M. Fabrice Cousin (CEA – Saclay) et Mme Anniina Salonen (LPS – Orsay) qui ont accepté d'être membres de mon comité de suivi de thèse et pour leurs conseils au cours de ces trois ans. Je remercie également M. Arnaud Saint-Jalmes (IPR – Rennes) pour ses conseils et son aide.

Je remercie aussi M. Thomas Zemb et M. Johann Ravaux de l'ICSM de Marcoule pour leur aide au cours de ce projet.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui ont contribué à ce projet de thèse. Tout d'abord, je tiens à remercier Jean-Paul Douliez (INRA – Bordeaux) pour son aide dans la mise en place des expériences de RMN. Je remercie également les membres de la Plateforme BIBS de l'INRA de Nantes suivants : Loïc Foucat et Xavier Falourd pour leur disponibilité et leur aide durant les analyses de RMN, Bruno Pontoire pour sa disponibilité et son savoir-faire dans les expériences de DRX, Cédric Gaillard pour sa ténacité et son implication dans la réalisation des expériences de microscopie. Je tiens à remercier Fabrice Cousin et Annie Brûlet (Laboratoire Léo Grillouin – CEA Saclay) pour leur aide dans la réalisation des expériences de diffusion des neutrons aux petits et aux

très petits angles. Mes remerciements s'adressent également à Bénédicte Bakan et Didier Marion pour leur aide et leurs conseils pour les expériences relatives à la spectroscopie infra-rouge. Je remercie enfin Bérénice Houinsou-Houssou pour son aide au quotidien dans les laboratoires de l'INRA.

Je remercie l'ensemble des personnes de l'équipe ISD pour leur accueil, leur sympathie et leur soutien au cours de cette aventure. Je vous remercie pour vos discussions et vos commentaires constructifs sur mon projet de recherche, pour vos sourires et vos paroles réconfortantes qui m'ont remonté le moral durant ces trois années.

Mes remerciements vont également aux doctorants et stagiaires que j'ai rencontrés au cours de ces trois ans, pour les conversations scientifiques ou non et pour les bons moments passés en leur compagnie. Mes remerciements vont en particulier à Léa Chabas, pour la qualité et la quantité de travail accompli au cours de son stage.

Enfin, mes remerciements les plus profonds s'adressent à mes parents et ma sœur pour leurs encouragements et leur soutien constant. Un immense merci à Bertrand pour avoir toujours répondu présent et pour m'avoir soutenue sans faillir au cours de cette expérience.

Avant-propos

L'unité Biopolymères Interactions et Assemblages (BIA) de l'INRA de Nantes axe ses projets de recherches sur les paramètres déterminant la qualité des produits alimentaires et non alimentaires issus de l'agriculture et la valorisation de matières premières ou de co-produits.

Au sein de cette unité, l'équipe Interface et Systèmes Dispersés (ISD) a pour objectif de comprendre le rôle des assemblages de biomolécules dans les systèmes dispersés tels que les mousses, les gels et les émulsions sur leur structuration, leur stabilité et leur déconstruction lors notamment de la digestion. Ce projet de thèse a eu lieu au sein de l'équipe ISD de l'unité BIA et a pu être réalisé grâce à un co-financement de l'INRA et de la Région des Pays de la Loire.

Tables des matières

Remerciements	i
Avant-propos	iii
Tables des matières.....	v
Symboles et abréviations	ix
Introduction générale	1
Chapitre 1: Etude bibliographique et démarche expérimentale	5
1. Les tensioactifs	7
1.1. Définition et classification des tensioactifs	7
1.2. Solubilité des tensioactifs	10
1.3. Formation d'assemblages supramoléculaires	17
1.4. Les acides gras : description et propriétés fonctionnelles	18
2. Effet du contre-ion sur les dispersions d'acide gras	24
2.1. Influence de la nature du contre-ion sur la température de Krafft	25
2.2. Influence de l'hydrophobie du contre-ion aminé	28
2.3. Effet du rapport molaire entre l'acide gras et son contre-ion	30
3. Contrôler les propriétés des dispersions d'acide gras par modification des conditions environnementales	37
3.1. Contrôle de la morphologie des assemblages supramoléculaires par le pH	37
3.2. Contrôle de la morphologie des assemblages supramoléculaires par la température	40
3.3. Contrôle des propriétés interfaciales et moussantes par les conditions environnementales	42
4. Conclusions et démarche scientifique	48
4.1. Conclusions et enjeux	48
4.2. Stratégie et démarche expérimentale	49
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	51
1. Préparation des solutions d'acides gras et de contre-ions	53
1.1. Matières premières	53

1.2.	Protocole de dispersion des acides gras en solution aqueuse	54
1.3.	Diagramme de phases des systèmes acides gras/contre-ion.	55
2.	Caractérisation multi-échelle des assemblages d'acide gras en solution.....	56
2.1.	Diffusion des neutrons aux petits angles (de 0.5 à 100 nm).....	56
2.2.	Microscopies (10 nm à plusieurs micromètres).....	59
3.	Etude des interactions dans le système.....	61
3.1.	Etat d'ionisation de l'acide gras.....	61
3.2.	Interactions acide gras-acides gras : comportement thermique des bicouches.	62
4.	Caractérisation des propriétés interfaciales, moussantes et émulsifiantes des solutions d'acides gras.....	66
4.1.	Caractérisation des propriétés interfaciales.....	66
4.2.	Caractérisation des propriétés moussantes.....	69
4.3.	Caractérisation des propriétés émulsifiantes.....	71
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....		75
<i>Partie 1 : Compréhension fine des phénomènes d'auto-association.....</i>		<i>77</i>
<i>des acides gras.....</i>		<i>77</i>
1.	Caractérisation multi-échelle d'assemblages d'acide myristique en présence d'hydroxyde de choline : effet du rapport molaire et de la température	79
1.1.	Echelle macroscopique : détermination du diagramme de phase	79
1.2.	Echelle microscopique : caractérisation par DNPA et microscopie	80
1.3.	Echelle moléculaire : caractérisation par FT-IR, DSC et RMN	88
1.4.	Discussion.....	96
2.	Influence de la structure chimique du contre-ion sur la dispersion des acides gras	99
2.1.	Caractérisation des assemblages selon la structure chimique du contre-ion.....	100
2.2.	Influence du contre-ion à l'échelle moléculaire	110
2.3.	Discussion.....	118
<i>Partie 2 : Propriétés fonctionnelles des dispersions d'acide gras.....</i>		<i>125</i>
1.	Caractérisation des propriétés moussantes des dispersions d'acide gras.....	127
1.1.	Etude des propriétés moussantes.....	127
1.2.	Mécanismes de stabilisation des mousses d'acide gras.....	140

1.3. Discussion	146
2. Détermination des propriétés émulsifiantes des dispersions acide myristique/hydroxyde de choline	150
2.1. Fabrication et caractérisation des émulsions.	150
2.2. Influence de la température et du pH sur les propriétés des émulsions	153
2.3. Discussion	156
<i>Partie 3 : Construction raisonnée d'un système photosensible à base d'acide gras</i>	159
1. Stratégie d'obtention d'un système photosensible à base d'acides gras	161
2. Caractérisation des systèmes avant et après irradiation UV	164
2.1. A l'échelle microscopique	164
2.2. A l'échelle moléculaire.....	168
3. Caractérisation des propriétés moussantes avant et après UV.	170
4. Discussion	173
Conclusion et perspectives	177
Valorisation des travaux de thèses	181
Références bibliographiques.....	183

Symboles et abréviations

α : degré d'ionisation d'un tensioactif
BIA : Biopolymères Interactions Assemblage
CAC : Concentration d'agrégation critique
CMC : Concentration micellaire critique
CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium
CTAC : chlorure de cetyltriméthylammonium
CTAOH : hydroxyde de cetyltriméthylammonium
DRX : Diffraction des Rayons X
DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles
 ΔH : enthalpie de fusion (kJ/mol)
HLB : équilibre hydrophile - lipophile
ISD : Interfaces et systèmes dispersés
L= ion laurate
 λ : longueur d'onde
 L_α : état fluide des chaînes carbonées
 L_β : état gel des chaînes carbonées
P(q) : facteur de forme
R : rapport molaire entre l'acide gras et son contre-ion
S(q) : Facteur de structure
T : température de l'échantillon
TKrafft : Température de Krafft
TTA⁺ : ion triméthyltétradécylammonium
TTAOH : hydroxyde de triméthyltétradécylammonium
Tween 20 : monolaurate de polyéthylène glycol sorbitan

Introduction générale

Au début du 21^{ème} siècle, le volume de production de tensioactifs a été estimé à 11 millions de tonnes dans le monde dont 2.4 millions en Europe [1]. Les tensioactifs sont employés dans de nombreux domaines comme les produits ménagers, les produits cosmétiques ou l'industrie pétrolière. Ils jouent un rôle fondamental pour l'emploi de produits formulés : sans eux, les mousses et les émulsions ne pourraient être stabilisées. Les propriétés moussantes, émulsifiantes ou détergentes des tensioactifs viennent de leur aptitude à s'adsorber aux interfaces, due à leur structure chimique amphiphile. Tous domaines d'applications confondus, seulement 20 % des tensioactifs utilisés sont d'origine végétale, la grande majorité restant issue de la pétrochimie [1]. Pour contribuer au développement durable et protéger ainsi l'environnement, l'utilisation de molécules issues de la pétrochimie doit être limitée et des alternatives à faible impact environnemental sont nécessaires.

Les acides gras constituent une de ces alternatives : ce sont des molécules naturellement tensioactives que l'on peut extraire en grande quantité des huiles végétales ou des graisses animales [1–4]. Utilisés depuis des siècles sous la forme de sels de sodium ou de potassium appelés savons, on les emploie avant tout aujourd'hui comme matière première dans la production de tensioactifs synthétiques. Deux raisons peuvent expliquer leur faible emploi direct en tant que tensioactif. Tout d'abord, les acides gras, de par la taille limitée de leur tête hydrophile et la longueur de leur chaîne carbonée, présentent une faible solubilité dans l'eau à température ambiante. L'augmentation de la longueur de leur chaîne hydrophobe accroît leur activité de surface mais s'accompagne également d'une part d'une augmentation de la température de Krafft, température en dessous de laquelle le tensioactif cristallise, et d'autre part d'une réduction de leur solubilité, limitant par conséquent leur utilisation [5–10]. Par ailleurs, la tête hydrophile des acides gras est constituée d'un groupement carboxylique ce qui en fait des molécules sensibles au pH [11]. Afin de disperser efficacement les acides gras à longues chaînes et d'éviter la formation de cristaux en solution, le pH du milieu doit être suffisamment basique pour que ces derniers jouent leur rôle de tensioactif. Selon le domaine d'application souhaité, cette sensibilité au pH ou l'environnement basique nécessaire pour leur utilisation peut constituer un frein à leur emploi. Pour pouvoir utiliser ces acides gras et valoriser leurs propriétés tensioactives, il est nécessaire d'améliorer leur dispersion dans l'eau et donc de diminuer significativement leur température de Krafft.

Plusieurs stratégies sont développées actuellement. La première stratégie consiste à modifier chimiquement la nature de la tête polaire en vue d'augmenter l'hydrophilie des acides gras [3]. Cette stratégie est coûteuse et nécessite des étapes de synthèse chimique peu respectueuse de l'environnement ou avec de faibles rendements ce qui n'est pas la voie la plus rentable industriellement. La seconde stratégie consiste à modifier la composition en ajoutant une molécule

chargée positivement en association avec l'acide gras. Cette molécule joue le rôle de contre-ion et peut être un tensioactif cationique ou une molécule organique soluble dans l'eau. Les mélanges acide gras-tensioactif cationique, appelé système catanionique, ont fait l'objet d'un nombre important d'études dans lesquelles il a été montré que le rapport molaire R entre l'acide gras et le tensioactif cationique était un paramètre clé contrôlant de nombreuses propriétés du mélange comme la morphologie des assemblages, leur structure, et leur rigidité [12,13]. Cependant, seulement quelques travaux se sont intéressés à leurs propriétés fonctionnelles, et aucune corrélation n'a été établie avec ce rapport R . L'utilisation de contre-ions organiques aminés comme les alkylammonium s'est révélée très efficace dans la diminution de la température de Krafft des acides gras [5,6,14–18]. Malheureusement, certains de ces ions comme les tétraalkylammonium ont une toxicité supposée ce qui rend leur utilisation limitée. Dernièrement, l'efficacité de la choline, un contre-ion aminé naturel, a été prouvée dans la dispersion d'acide gras à longue chaîne en solution [18]. A notre connaissance, contrairement aux systèmes catanioniques, seulement quelques travaux récents se sont intéressés à l'influence du rapport molaire entre le contre-ion organique aminé et l'acide gras [12,19]. D'un point de vue fondamental et au vu des résultats obtenus sur les systèmes catanioniques, la compréhension du lien entre le rapport molaire et la morphologie des assemblages supramoléculaires dans les systèmes acides gras/contre-ions aminés est primordial pour ensuite pouvoir contrôler leurs propriétés fonctionnelles. En effet, d'un point de vue appliqué, le contrôle des propriétés moussantes et émulsifiantes d'un tensioactif vert comme l'acide gras par l'application d'un stimulus physique ou chimique est un sujet d'actualité dans de nombreux domaines et répond aux besoins des industriels [20,21]. Ces systèmes dits stimulables et intelligents sont de plus séduisant pour les consommateurs.

Ainsi, l'objectif de ce projet de thèse est de comprendre l'influence du rapport molaire R entre l'acide gras et le contre-ion organique aminé ainsi que plusieurs paramètres physico-chimiques (structure chimique du contre-ion, température et pH) sur les propriétés d'auto-assemblages, leur comportement en milieu aqueux et leurs propriétés fonctionnelles, dans le but de pouvoir les contrôler en fonction de stimuli.

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à répondre à plusieurs interrogations :

- Le rapport molaire entre l'acide gras et son contre-ion organique contrôle-t-il l'ensemble des propriétés d'auto-association des acides gras (morphologie des assemblages, structure, rigidité, etc.), comme dans le cas des systèmes catanioniques ? Quelle est l'influence de la structure chimique du contre-ion aminé sur la morphologie des assemblages formés ?
- Les propriétés moussantes des acides gras peuvent-elles être modulée par le rapport molaire R et la température et donc par la morphologie et la rigidité des assemblages ? Quel rôle jouent-ils dans la stabilisation de la mousse ? Qu'en est-il des propriétés émulsifiantes ?
- Quels sont les stimuli permettant de moduler les propriétés moussantes et/ou émulsifiantes de ces systèmes ?

Pour répondre à ces questions, nous avons utilisé comme système modèle l'acide myristique comme acide gras, puisqu'il a été largement étudié dans les systèmes catanioniques, et l'hydroxyde de choline comme contre-ion organique, au vu de ses propriétés et de sa faible toxicité. Ce manuscrit de thèse comporte cinq chapitres.

Le premier chapitre, bibliographique, présente un rappel de la structure des tensioactifs et plus particulièrement des acides gras et de leurs applications. L'effet des conditions environnantes (la nature et l'hydrophobie du contre-ion, la quantité de contre-ion ajoutée, la température et le pH) sur les systèmes à base d'acide gras à l'échelle moléculaire est décrit et relié à la possibilité d'obtenir des propriétés fonctionnelles (interfaciales, moussantes et émulsifiantes) modulables.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales avec leurs protocoles spécifiques mis en œuvre lors de cette thèse.

Le troisième chapitre, divisé en trois parties, présente l'ensemble des résultats acquis au cours de ce travail de thèse.

La première partie concerne l'étude des mécanismes d'auto-assemblage de l'acide myristique en solution. Tout d'abord, l'influence du rapport molaire entre l'acide myristique et l'hydroxyde de choline ainsi que l'influence de la température sur les mécanismes d'auto-association en solution ont été étudiées. Une stratégie de caractérisation multi-échelle a été mise en place en couplant différentes méthodes afin de faire le lien entre l'état moléculaire de l'acide gras, la morphologie des assemblages supramoléculaires formés et le comportement macroscopique observé. Ensuite, nous avons déterminé le rôle joué par la choline sur la nature et les propriétés des assemblages d'acide myristique en faisant légèrement varier la nature du contre-ion aminé.

La deuxième partie de ces travaux concerne la caractérisation des propriétés moussantes et émulsifiantes des dispersions d'acide gras en lien avec la morphologie des assemblages précédemment décrits.

La dernière partie est dédiée au développement d'un système photosensible à base d'acide gras mélangé à une molécule photosensible pouvant modifier le pH sous irradiation UV en se basant sur les résultats obtenus dans les parties précédentes.

Chapitre 1: Etude bibliographique et démarche expérimentale

Ce chapitre constitue une étude bibliographique pour introduire le contexte scientifique nécessaire à la compréhension des objectifs et de la stratégie adoptée lors de cette thèse. Dans la première partie, les tensioactifs et leurs propriétés d'auto-assemblages sont décrits. En particulier, nous décrirons les acides gras comme molécules tensioactives avec leurs avantages et leurs inconvénients. Dans une deuxième partie, l'influence du contre-ion utilisé pour disperser l'acide gras sera détaillée. Nous montrerons que les propriétés du contre-ion (nature, taille, hydrophobie) et la composition du système (rapport molaire entre le contre-ion et l'acide gras) jouent un rôle important sur les propriétés des dispersions d'acide gras. Enfin, la troisième partie traitera des propriétés des dispersions d'acide gras et de leur modulation par les conditions de milieu. Enfin, une conclusion repositionnant les enjeux de cette thèse au regard de la bibliographie existante et la stratégie mise en place pour atteindre nos objectifs seront explicitées dans la dernière partie de ce chapitre.

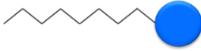
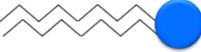
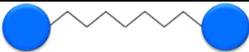
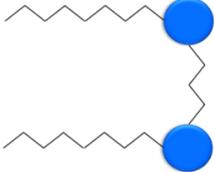
1. Les tensioactifs

1.1. Définition et classification des tensioactifs

1.1.1. Définition des tensioactifs

Un tensioactif est une molécule amphiphile c'est-à-dire qu'elle possède deux parties distinctes présentant des affinités différentes pour l'eau : l'une est hydrophile et l'autre est lipophile (ou hydrophobe) [22]. Les tensioactifs peuvent présenter des structures très différentes (**Tableau 1**).

Tableau 1: Structure des tensioactifs classés selon le nombre de chaînes hydrophobes, le nombre de têtes hydrophiles, et la présence d'espaceur.

Schéma du tensioactif	Structure
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne
	Géminé

Ils peuvent être composés d'une ou plusieurs chaînes carbonées pour une seule tête polaire. On parle alors de tensioactif monocaténaire quand il y a une chaîne carbonée, bi-caténaire lorsqu'il y en a deux, etc. La chaîne carbonée peut également posséder deux têtes polaires à chacune de ses extrémités : ce sont des bolaformes. Ils peuvent être à simple ou à double chaîne. Lorsque deux tensioactifs sont reliés par un segment hydrophobe appelé espaceur, ils sont considérés comme un tensioactif dimère et appelés géminés [23]. Le tensioactif peut également posséder sur sa chaîne carbonée, des groupements chimiques hydrophobes comme une ramification à la chaîne principale ou hydrophiles comme des groupements hydroxyles. La présence de ces groupements au niveau de la chaîne carbonée influence les propriétés du tensioactif (cf. partie 1.2) [22]. La partie hydrophile, ou tête polaire est constituée d'un groupement polaire, ionique ou non ionique présentant une affinité pour les milieux polaires tels que l'eau.

1.1.2. Classifications des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés selon :

- La nature de leur tête polaire
- L'équilibre hydrophile-lipophile (HLB)

1.1.2.1. Classification selon la nature de la tête polaire

Les tensioactifs peuvent être classés selon la nature de la tête polaire qui peut être, anionique, cationique, non ionique ou amphotère.

Les tensioactifs anioniques constituent la classe de tensioactif la plus importante ($\approx 60\%$ de la production mondiale [1]). Ils sont notamment utilisés dans le domaine de la détergence. Lorsqu'ils sont en solution, ils se dissocient pour former des amphiphiles chargés négativement [23]. Le plus connu d'entre eux est le dodécylsulfate de sodium (SDS), employé généralement dans les produits détergents et d'hygiène (**Figure 1**).

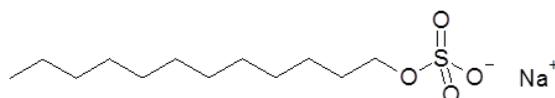


Figure 1: Exemple de tensioactif anionique - le dodécylsulfate de sodium.

Les tensioactifs non ioniques représentent environ 30% de la production mondiale [1]. Cette classe comprend une large variété d'espèces chimiques. Les tensioactifs non ioniques peuvent porter une tête polaire non ionique telle qu'une fonction ester ou amide ou être polyéthoxylés. Les esters de sorbitan tel que le monolaurate de polyéthylène glycol sorbitan (Tween 20) font partie de cette classe de tensioactifs et sont employés dans les cosmétiques, la détergence ou l'agroalimentaire (**Figure 2**).

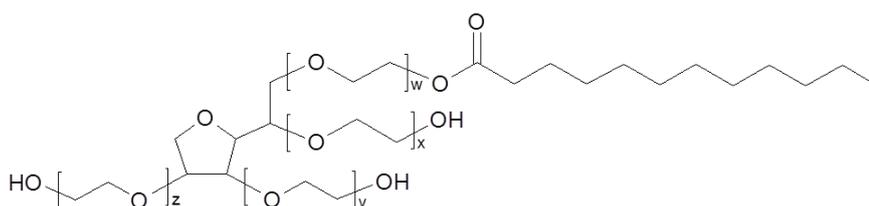


Figure 2: Exemple de tensioactif non ionique – le Tween 20.

Les tensioactifs cationiques constituent avec les amphotères les plus petites classes de tensioactifs ($\approx 10\%$ de la production mondiale à elles deux [1]). Les cationiques sont généralement des sels d'ammoniums quaternaires [23]. Ils sont le plus souvent employés dans la détergence, le traitement de surface ou dans les formulations de biocides et désinfectants. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en est un exemple et est souvent employé dans les désinfectants (**Figure 3**).

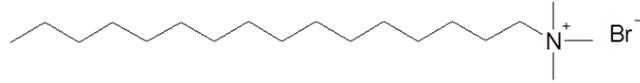


Figure 3: Exemple de tensioactif cationique - le bromure de cétyltriméthylammonium.

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques possèdent une tête polaire qui comporte à la fois une charge positive et une charge négative [23]. Selon les conditions dans lesquelles ils se trouvent, ces tensioactifs peuvent devenir cationiques, anioniques ou électriquement neutre. Ils sont employés dans la détergence ou la cosmétique car ils sont moins irritants que les tensioactifs ioniques. Le cocamidopropylbétaine (CAPB), employé en cosmétique fait partie de cette classe de tensioactifs (**Figure 4**).

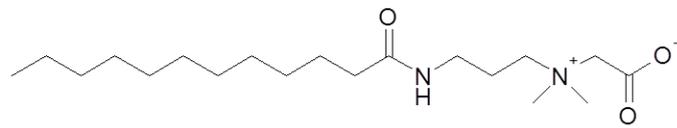


Figure 4: Exemple de tensioactif zwitterionique - le cocamidopropylbétaine.

1.1.2.2. Classification selon l'équilibre HLB

D'autres classifications des tensioactifs existent. Griffin, en 1949, a mis au point un calcul permettant de comparer les tensioactifs selon leur équilibre hydrophile-lipophile, nommé HLB (Hydrophile-Lipophile Balance). Ce calcul est valable uniquement pour des tensioactifs non ioniques (**Équation 1**) [24]. Cette méthode repose sur le rapport entre la masse molaire de la tête polaire et la masse molaire totale du tensioactif.

Équation 1: Equation du HLB selon Griffin.

$$HLB = 20 \cdot \frac{\text{masse molaire de la tête hydrophile}}{\text{masse molaire totale du tensioactif}}$$

Le HLB varie de 0 à 20, 0 correspondant à un tensioactif très lipophile et 20 à un tensioactif très hydrophile et permet de classer les tensioactifs selon leurs propriétés souhaitées (**Figure 5**). Cette méthode est très utilisée afin de définir les propriétés tensioactives des molécules et comparer deux tensioactifs ayant des structures chimiques différentes.

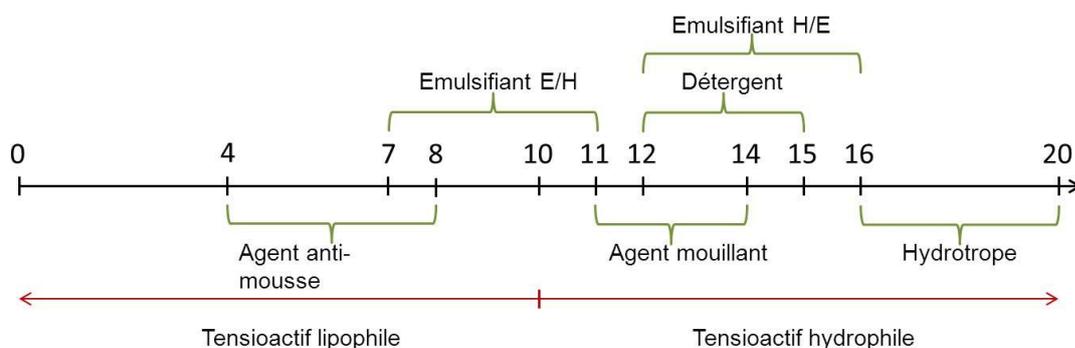


Figure 5: Echelle HLB obtenue à partir des calculs de Griffin qui classe les tensioactifs selon leur valeur de HLB et leurs propriétés.

En 1957, Davies propose une méthode de calcul du HLB basée sur les groupements chimiques qui composent le tensioactif (**Équation 2**). Une valeur est attribuée aux groupements hydrophiles et lipophiles qui constituent le tensioactif, cette valeur correspondant à la valeur de l'énergie libre de transfert des groupements au niveau de l'interface. Grâce à l'**Équation 2**, il est aisé de calculer le HLB de la molécule [25].

Équation 2: Equation du HLB selon Davies.

$$HLB = 7 + \sum \text{effets des groupements hydrophiles} + \sum \text{effets des groupements lipophiles}$$

Par exemple, le HLB de l'oléate de sodium, de formule chimique $C_{17}H_{33}COONa$, est de 18 car le groupement COO^-Na^+ possède une valeur de 19.1, et les groupements CH_2 , $-CH=$ et CH_3 prennent chacun une valeur de -0.475.

1.2. Solubilité des tensioactifs

Les solutés sont généralement solubles dans l'eau et leur solubilité croit linéairement avec la température. Ils sont présents sous deux états : sous la forme d'un précipité ou sous la forme hydratée dispersée dans l'eau. A l'inverse des solutés, les tensioactifs présentent une structure amphiphile qui leur donne à la fois une affinité et une répulsion pour l'eau. Ils peuvent présenter divers états intermédiaires à cause de ce caractère amphiphile. Deux paramètres physico-chimiques influencent l'état dans lequel le tensioactif se trouve : la température de Krafft (ou le point de trouble pour les tensioactifs non-ioniques) et la Concentration d'Agrégation Critique (CAC).

1.2.1. Définition de la température de Krafft et du point de trouble

La température de Krafft (TKrafft) est la température à partir de laquelle un tensioactif ionique devient soluble dans l'eau. Pour des températures inférieures à la TKrafft, le tensioactif ionique est faiblement soluble dans l'eau. La solubilité du tensioactif est déterminée par l'énergie associée à l'état

cristallin (l'énergie réticulaire du cristal) et les énergies d'hydratation des espèces ioniques qui le constituent c'est-à-dire le tensioactif et son contre-ion [9]. La stabilité du cristal est d'autant plus grande que l'énergie réticulaire est importante. A faible température, les interactions entre les molécules tensioactives (hydrophobes et tensioactifs/contre-ion) sont telles que l'état cristallin est favorable (**Figure 6**). La concentration de tensioactif sous forme monomérique est alors très faible et la solubilité de celui-ci est alors inférieure à la concentration d'agrégation critique (CAC), concentration à partir de laquelle les tensioactifs s'auto-assemblent en solution. Pour des températures supérieures à la TKrafft, la solubilité du tensioactif croît très rapidement et les assemblages de tensioactifs deviennent alors la forme la plus favorable thermodynamiquement.

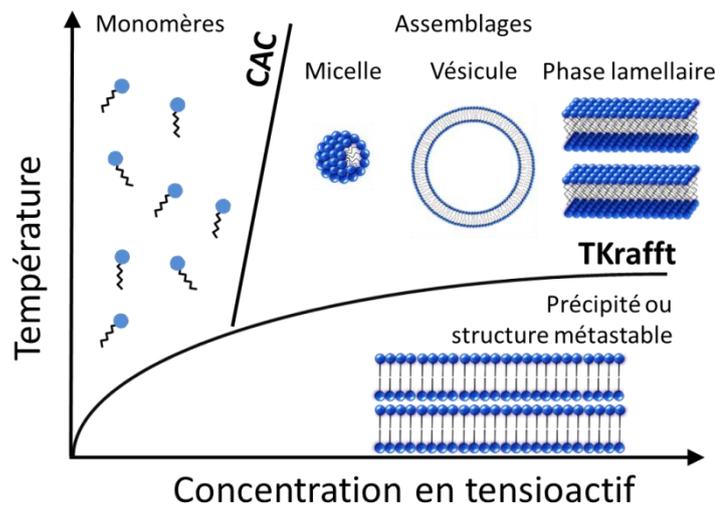


Figure 6 : Etat d'agrégation des tensioactifs ioniques en fonction de la concentration et la température. Selon ces deux paramètres, le tensioactif est présent sous la forme de monomères, de cristaux ou d'assemblages.

Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, on ne parle pas de température de Krafft mais de température de Point de Trouble. A l'inverse des tensioactifs ioniques, il ne s'agit pas de la température à partir de laquelle le tensioactif devient soluble dans l'eau mais de la température à partir de laquelle le tensioactif précipite [9]. Les têtes polaires des tensioactifs non-ioniques (ester, oxyéthylène, etc.) assurent la solubilisation du tensioactif grâce aux liaisons hydrogènes qu'ils peuvent faire avec les molécules d'eau environnantes. Lorsque la température augmente, ces liaisons hydrogènes sont rompues. Le tensioactif n'est alors plus hydraté et précipite. Dans le cadre de ce projet de thèse, nous nous limiterons à l'étude des tensioactifs ioniques et donc à la TKrafft.

La TKrafft dépend principalement de la structure du tensioactif : la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la nature de la tête polaire et la nature du contre-ion [9,10,26]. Le **Tableau 2** donne les valeurs de TKrafft en fonction de la structure du tensioactif.

Tableau 2: Evolution de la TKrafft des tensioactifs ioniques en fonction de la structure du tensioactif

Tensioactif	Conditions	TKrafft (°C)	Références
<i>Effet de la longueur de la chaîne carbonée</i>			
$C_{12}H_{25}SO_3Na^+$	H_2O	38	[9]
$C_{14}H_{29}SO_3Na^+$		48	
$C_{16}H_{33}SO_3Na^+$		57	
<i>Effet de la nature de la tête polaire</i>			
$C_{12}H_{25}SO_3Na^+$	H_2O	38	[9]
$C_{12}H_{25}OSO_3Na^+$		16	
$C_{12}H_{25}CH(CH_3)C_6H_4SO_3Na^+$		46	
$C_{12}H_{25}COOC(CH_2)_2SO_3Na^+$		24	
<i>Effet de la taille de la tête polaire</i>			
$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2OSO_3Na^+$	H_2O	36	[9]
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na^+$		24	
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_3OSO_3Na^+$		19	
<i>Effet de la nature du contre-ion</i>			
$n-C_7F_{17}SO_3Li^+$	H_2O	<0	[9]
$n-C_7F_{17}SO_3Na^+$		75	
$n-C_7F_{17}SO_3K^+$		80	
$n-C_7F_{17}SO_3NH_4^+$		41	

La TKrafft augmente fortement avec la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif [9]. En augmentant le nombre de carbone dans la chaîne, les interactions hydrophobes deviennent de plus en plus importantes. Il faut donc fournir plus d'énergie pour dissocier les molécules de tensioactives entre elles avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée d'où l'augmentation de la TKrafft. Les tensioactifs qui possèdent un squelette carboné ramifié présentent un état cristallin moins stable que leur homologue non ramifié [9]. La ramification empêche les molécules de s'empiler les unes par rapport aux autres de manière ordonnée ce qui entraîne une énergie réticulaire plus faible et donc une TKrafft plus faible. Il en va de même pour les tensioactifs possédant une insaturation ou un groupement polaire dans la chaîne hydrophobe.

La TKrafft dépend de la nature et la taille de la tête polaire [9,10,26]. Les petites têtes polaires induisent une plus grande stabilité du cristal ce qui implique une TKrafft élevée. A l'inverse, la présence de gros groupes polarisables en guise de tête hydrophile défavorisent l'état cristallin. La TKrafft est alors plus faible. Il a été également observé que la nature du contre-ion associé au tensioactif ionique influençait de manière significative la TKrafft [9,10,26]. Il n'y a pas de tendance

particulière sur la dépendance de la TKrafft avec la nature du contre-ion. La TKrafft dépend surtout de la nature du contre-ion, de la nature de la tête polaire et des interactions entre les deux. Par exemple pour les alkali alkanoates, la TKrafft augmente quand le numéro atomique du contre-ion diminue. Le comportement inverse a été observé pour les alkali-sulfates (**Tableau 2**).

1.2.2. La concentration d'agrégation critique

La concentration d'agrégation critique (CAC) est la concentration à partir de laquelle le tensioactif s'assemble en solution. La CAC peut être déterminée par diverses techniques telles que la tensiométrie, la spectroscopie de fluorescence, la conductimétrie ou encore par turbidimétrie. Le phénomène d'assemblage est ici présenté du point de vue de la tensiométrie.

La zone de contact entre deux milieux non miscibles, comme l'air et l'eau, est appelée une interface. En solution, une molécule d'eau interagit avec plusieurs molécules voisines dans toutes les directions de l'espace dans lequel elle se situe (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals). A l'interface air-eau, une partie des molécules d'eau va se retrouver au contact de l'air. Compte tenu que l'air est un milieu apolaire, les molécules d'eau présentes à l'interface ne peuvent interagir qu'avec leurs voisines présentes en solution. Ainsi, les forces induites par ces interactions sont principalement orientées vers l'intérieur de la solution, ce qui veut dire qu'une molécule d'eau présente à l'interface est attirée vers la solution. Il faut donc fournir de l'énergie pour apporter et maintenir une molécule à l'interface. Cette énergie en excès est appelée tension de surface.

Lorsqu'un tensioactif est dispersé dans l'eau, la chaîne carbonée hydrophobe de celui-ci se retrouve en contact avec des molécules d'eau. Les liaisons hydrogènes qui structurent habituellement le milieu sont rompues par la présence du tensioactif. Ces molécules d'eau vont s'organiser pour minimiser leur contact avec la chaîne carbonée du tensioactif ce qui se traduit par une perte d'entropie. Le réseau de molécules d'eau devient distordu et l'organisation du milieu continu est énergétiquement défavorable. Afin de minimiser son contact avec la chaîne carbonée, le tensioactif est expulsé de la solution et migre vers l'interface. Le tensioactif se retrouve donc à l'interface, avec la tête hydrophile orientée vers l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'air [10]. En augmentant la concentration en tensioactif en solution, l'interface air-eau se retrouve donc progressivement peuplée de tensioactifs. La dissimilarité qui existait entre les deux milieux non miscibles, à l'interface air-eau et l'énergie à fournir pour y placer une molécule diminuent. Une augmentation de la quantité de tensioactif à l'interface va entraîner une diminution de la tension de surface (**Figure 7**). Une fois que l'interface est saturée, la tension de surface atteint alors sa valeur minimale et n'évolue plus.

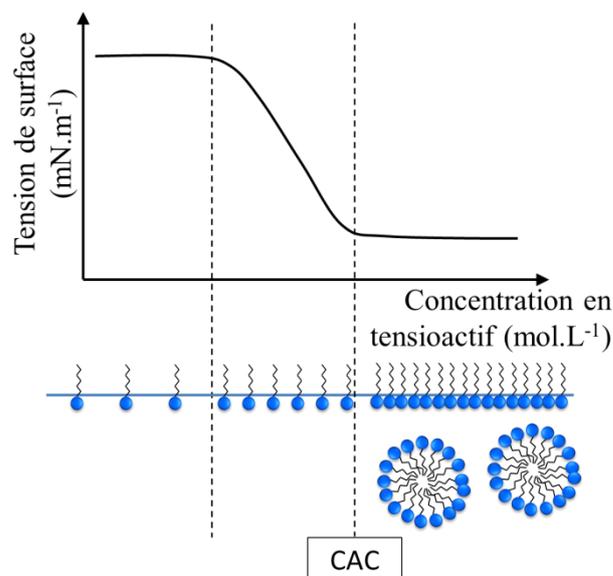


Figure 7: Illustration du phénomène d'adsorption et d'agrégation. En augmentant la concentration en tensioactif, la tension de surface diminue jusqu'à une certaine valeur de concentration, correspondant à la CAC, au-delà de laquelle les tensioactifs s'assemblent pour former des assemblages.

Les tensioactifs en solution s'assemblent alors spontanément sous la forme d'assemblages afin de minimiser leur contact avec les molécules d'eau. L'assemblage des tensioactifs avec les chaînes carbonées orientées vers l'intérieur de l'assemblage et les têtes polaires orientées vers l'eau entraîne une libération des molécules d'eau qui s'organisaient initialement autour de la chaîne hydrophobe. La formation de ces assemblages n'entraîne alors plus de distorsion de la structure aqueuse ce qui est énergétiquement favorable. La micelle est le type d'assemblage le plus fréquemment rencontré pour les tensioactifs monocaténaux. On parle alors de concentration micellaire critique (CMC) au lieu de CAC.

La CMC dépend principalement de la structure du tensioactif, de la salinité et de la température. Dans un milieu aqueux, la nature de la tête polaire et l'aire qu'elle occupe influencent la CMC. Les tensioactifs ioniques ont en générale une CMC plus élevée que les tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques. Comme le montre le **Tableau 3**, pour des tensioactifs possédant la même longueur de chaîne carbonée, un tensioactif ionique a une valeur de CMC environ 100 fois plus grande que celle de son homologue non-ionique [10]. De même, la CMC augmente avec la taille de la tête polaire du tensioactif.

Dans le cas des tensioactifs ioniques, la nature du contre-ion associé au tensioactif a un impact sur la CMC de ce dernier. Le degré d'ionisation α mesure la proportion de contre-ions complètement hydratés c'est à dire éloignés de l'assemblage de tensioactif. Ce degré d'ionisation dépend du rayon d'hydratation du contre-ion, de sa polarisabilité et de sa valence [10]. Un contre-ion présentant un faible rayon d'hydratation, une polarisabilité ou une charge importante entraîne un faible degré d'ionisation ce qui implique de fortes interactions entre le tensioactif et le contre-ion et favorise la

formation d'assemblages peu ionisés. Dans ce cas, l'écrantage des charges des têtes polaires induit par le contre-ion réduit l'aire occupée par la tête polaire ce qui diminue la CMC. Par exemple, pour le laurylsulfate, la CMC diminue selon l'ordre des contre-ions suivant $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, c'est-à-dire lorsque leur polarisabilité augmente (**Tableau 3**). En outre lorsque le contre-ion est une amine, la CMC diminue fortement avec l'augmentation de la longueur des chaînes hydrophobes [10].

Tableau 3: Evolution de la CMC en fonction de la nature de la tête polaire, de la taille pour un tensioactif non-ionique, de la nature du contre-ion et de la concentration en électrolyte pour un tensioactif ionique.

Tensioactif	Conditions (solvant, température)	Concentration micellaire critique (M)	Référence
<i>Effet de la nature de la tête polaire du tensioactif sur la CMC</i>			
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-\text{Na}^+$	H ₂ O 25°C	$2,8 \cdot 10^{-3}$	[10]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$		$1,24 \cdot 10^{-2}$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$		$2,0 \cdot 10^{-2}$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$		$3,3 \cdot 10^{-5}$	
<i>Effet de la nature du contre-ion d'un tensioactif ionique sur la CMC</i>			
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{Li}^+$	H ₂ O	$8,9 \cdot 10^{-3}$	[10]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	25°C	$8,2 \cdot 10^{-3}$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{K}^+$	H ₂ O 40°C	$7,8 \cdot 10^{-3}$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	H ₂ O	$5,5 \cdot 10^{-3}$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$	25°C	$2,2 \cdot 10^{-3}$	
<i>Effet de la concentration en électrolyte (KCl) sur la CMC</i>			
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-\text{K}^+$	$\text{C}_{\text{KCl}} = 0\text{M}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	[27]
	$\text{C}_{\text{KCl}} = 1,68 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	
	$\text{C}_{\text{KCl}} = 5,47 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	
	$\text{C}_{\text{KCl}} = 0,104\text{M}$	$8,44 \cdot 10^{-3}$	
	$\text{C}_{\text{KCl}} = 0,241\text{M}$	$5,47 \cdot 10^{-3}$	

La présence d'électrolyte dans la solution peut également influencer la CMC d'un tensioactif. L'effet des électrolytes sur la CMC est d'autant plus prononcé pour les tensioactifs ioniques que pour les tensioactifs non-ioniques [27]. La diminution de la CMC observée en présence de sel s'explique par la diminution l'aire occupée par la tête polaire du tensioactif et de l'épaisseur de la couche d'eau entourant la tête polaire. Les ions composant le sel sont attirés par les charges portées par le tensioactif ionique ce qui entraîne une déshydratation de la tête polaire. Les interactions électrostatiques entre les têtes polaires d'une part et entre les têtes polaires et l'eau d'autre part, diminuent ce qui entraîne la

formation de micelles à des concentrations plus faibles en tensioactifs. La CMC du laurate de potassium diminue d'un facteur trois lorsque la concentration en KCl en solution passe de $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à $0,241 \text{ M}$ (**Tableau 3**) [27].

De manière générale, la CMC d'un tensioactif diminue avec le nombre de carbones qui constituent la partie hydrophobe [9,10,26]. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée mobilise d'autant plus de molécules d'eau autour des chaînes hydrophobes. Le réseau de liaisons hydrogènes structurant l'eau est alors d'autant plus distordu et le système énergétiquement défavorable que la longueur de la chaîne du tensioactif est importante. La micellisation a donc lieu à des concentrations plus faibles afin de minimiser l'énergie du système. Pour des tensioactifs ioniques, lorsque la chaîne carbonée comporte moins de 16 carbones, la CMC est réduite de moitié pour chaque groupement méthylène ajouté à la chaîne carbonée [10]. Au-delà de 18 carbones, la CMC ne semble plus être influencée par le nombre de carbones qui constituent la partie hydrophobe. Dans le cas des tensioactifs non-ioniques et zwitterioniques, lorsque deux groupements méthylènes sont ajoutés à la chaîne carbonée, la CMC diminue d'un facteur 10 [10]. Klevens a établi une loi empirique linéaire qui permet de relier le logarithme de la CMC au nombre de carbones qui constitue la chaîne carbonée pour un tensioactif monocaténaire [28]. Dans le cas où la chaîne carbonée est ramifiée, les atomes de carbones qui constituent la ramification influencent également la CMC. La présence de deux groupements méthylène dans la ramification équivaut à l'augmentation de la longueur de la chaîne principale d'un atome de carbone supplémentaire: le phénomène d'assemblage intervient à des concentrations plus faibles en tensioactif [10]. A l'inverse, la présence d'une insaturation dans la chaîne carbonée entraîne une augmentation de la CMC par rapport au tensioactif saturé. L'isomère *cis* a généralement une CMC plus élevée que l'isomère *trans* dû à un effet stérique lors de la formation de la micelle [10]. Enfin, lorsque la chaîne présente des groupements polaires de type hydroxy ou éther, la CMC augmente de manière significative. Les atomes de carbone qui sont compris entre la tête hydrophile du tensioactif et le groupement polaire présent sur la chaîne carbonée, semblent influencer deux fois moins la CMC que si le groupement polaire était absent [10]. La présence de ce type de groupement entraîne une meilleure hydratation du tensioactif et par conséquent, le phénomène de micellisation intervient à des concentrations plus importantes.

L'effet de la température sur la CMC est très complexe [9,10,26]. La CMC passe par exemple par un minimum pour les tensioactifs ioniques quand la température augmente. Pour les tensioactifs non-ioniques ou zwitterioniques, l'effet de la température est difficile à prédire. D'une part, la température influence le degré d'hydratation de la tête polaire du tensioactif. En augmentant la température, les liaisons eau-tête polaire sont rompues ce qui entraîne la déshydratation du tensioactif et donc une micellisation qui intervient à des concentrations plus faibles. D'autre part, cet effet de déshydratation réduit également l'énergie associée à l'organisation des molécules d'eau autour des chaînes hydrophobes du tensioactif. L'entropie du système augmente alors ce qui entraîne un état thermodynamiquement plus favorable et donc une micellisation intervenant à des concentrations plus

élevées. L'effet de la température sur la CMC dépend donc de ces deux phénomènes qui tendent à s'opposer et de la prédominance de l'un sur l'autre selon la gamme de température dans laquelle on se trouve.

1.3. Formation d'assemblages supramoléculaires

Au-delà de la CAC et pour une température supérieure à T_{Krafft} , les tensioactifs s'assemblent sous la forme d'assemblages supramoléculaires. La taille et la morphologie de l'assemblage varient selon la structure du tensioactif. Les principales forces qui gouvernent la nature de l'assemblage formé sont les forces hydrophobes entre les chaînes carbonées et les interactions (répulsives ou attractives) entre les groupements hydrophiles. Israelachvili a défini un paramètre p , appelé paramètre d'empilement, qui dépend du volume v du corps hydrophobe du tensioactif, de l'aire a_0 occupée par sa tête hydrophile et de la longueur critique l_c de la chaîne carbonée (**Figure 8**) [29].

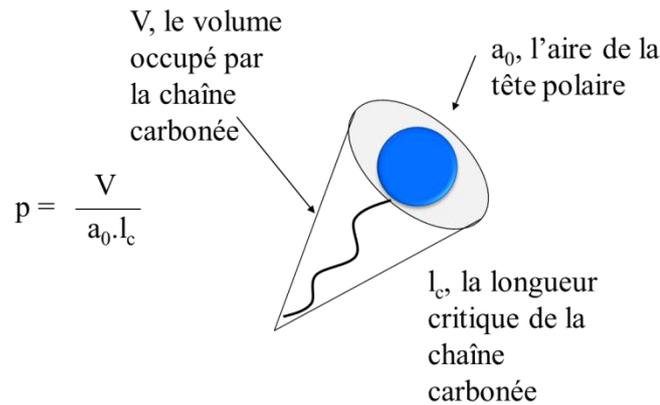


Figure 8: Paramètre d'empilement p défini par Israelachvili qui est égal au rapport entre le volume de la partie hydrophobe et l'aire occupée par la tête polaire multipliée par la longueur de la chaîne carbonée [29].

Basé sur des considérations géométriques, le paramètre d'empilement p permet de prédire la morphologie de l'assemblage à partir de la structure du tensioactif (**Figure 9**) [29]. Lorsque l'aire occupée par la tête polaire est très importante et que la partie hydrophobe est peu volumineuse, le volume occupé par le tensioactif peut s'apparenter à un cône ($p < 1/3$). Le tensioactif forme alors des micelles sphériques en solution. Lorsque le volume de la partie hydrophobe est plus important, le paramètre p augmente et est alors compris entre $1/3$ et $1/2$. Le tensioactif peut alors être représenté par un cône tronqué et forme des micelles cylindriques. Lorsque $1/2 < p < 1$, la partie hydrophobe occupe un volume important et le tensioactif est représenté par un cône tronqué. Il forme alors des vésicules en solution. Des phases lamellaires peuvent être obtenues lorsque le paramètre d'empilement vaut 1, c'est-à-dire lorsque le tensioactif peut être schématisé par un cylindre. Enfin, les tensioactifs peuvent former des micelles inverses si $p > 1$ et que le tensioactif possède une partie hydrophobe très volumineuse et une petite tête polaire.

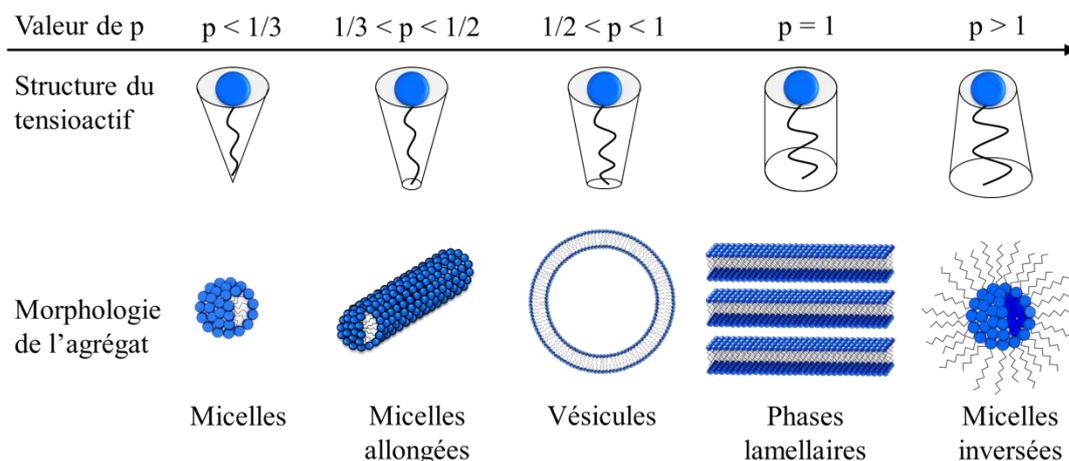


Figure 9: Evolution de la morphologie de l'assemblage supramoléculaire formé par le tensioactif en fonction de son paramètre d'empilement selon Israelachvili [29].

A des concentrations supérieures à la CAC, le tensioactif forme spontanément un type d'assemblage donné en fonction de son paramètre d'empilement. Il est cependant possible de modifier la nature de l'assemblage formé par le tensioactif en jouant sur divers paramètres comme le pH, la force ionique et la température [21,30].

1.4. Les acides gras : description et propriétés fonctionnelles

1.4.1. Description

Un acide gras est un acide carboxylique à chaîne aliphatique faisant parti de la famille des corps gras (**Figure 10**) [31]. Ces molécules sont naturellement tensioactives, constituées d'une partie hydrophobe représentée par la chaîne aliphatique et d'une partie hydrophile, la tête carboxylique.

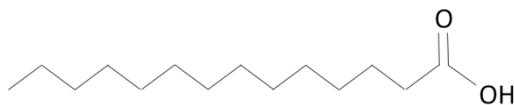


Figure 10: Structure chimique d'un acide gras : l'acide tétradécanoïque.

Les acides gras sont couramment désignés par la nature et la longueur de la chaîne aliphatique [31]. Parmi les acides gras, il est usuel de distinguer les acides gras saturés de formule brute $C_nH_{2n}O_2$ des acides gras insaturés présentant une ou plusieurs insaturations dans la chaîne aliphatique. Ces derniers, à cause de la présence d'une insaturation, sont sensibles aux phénomènes d'oxydation ce qui les rend délicats à utiliser. Parmi les acides gras saturés, il existe les acides gras possédant une chaîne carbonée linéaire et ceux possédant une chaîne ramifiée. Les acides gras ramifiés sont caractérisés par la présence d'un groupement méthyle fixé sur le pénultième ou l'antépénultième carbone de la chaîne principale. Ces derniers sont présents en faible quantité dans certaines graisses animales [31]. Les acides gras saturés à chaîne linéaire peuvent comporter, soit un nombre impair d'atomes de carbone,

soit un nombre pair d'atomes de carbones dans la chaîne, ces derniers étant les plus abondants toutes sources confondues [31]. Les acides gras dits à courtes chaînes comportent entre 4 et 8 carbones. Les acides gras à moyennes et longues chaînes possèdent entre 10 et 18 carbones tandis que les acides gras à très longues chaînes possèdent plus de 20 atomes de carbone (**Tableau 4**).

Tableau 4: Tableau regroupant les noms chimiques et communs des acides gras les plus fréquemment employés

Nombre de carbone	Nom chimique	Nom commun
12	Acide dodécanoïque	Acide laurique
14	Acide tétradécanoïque	Acide myristique
16	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique
18	Acide octadécanoïque	Acide stéarique

Les acides gras peuvent être extraits à partir de ressources renouvelables comme les graisses animales, les huiles végétales ou la résine d'arbre [32]. Les graisses animales et les huiles végétales constituent des sources riches en triglycérides, molécules constituées de glycérides dans lesquels les trois groupements hydroxyles du glycérol sont estérifiés par des acides gras. L'obtention des acides gras se fait par la réaction de saponification de ces triglycérides : les graisses ou les huiles sont mélangées avec une base forte généralement de la soude ou de la potasse ce qui entraîne la libération des acides gras et la formation de glycérol. Les acides gras ainsi obtenus sont ionisés sous la forme de sels d'acide gras.

La structure des acides gras est principalement liée à l'origine de l'huile à partir de laquelle ils sont extraits [4,33]. Les lipides d'origine animale donnent généralement des acides gras saturés. Les sources d'huiles marines comme l'huile de poisson sont principalement composées de triglycérides avec des acides gras insaturés à très longues chaînes. Les acides gras issus d'huiles végétales dépendent principalement du type et de l'origine de la plante. Les huiles de tournesol, de soja ou de lin sont fréquemment employées depuis ces dernières années.

1.4.2. Propriétés tensioactives des acides gras et limites d'utilisation

Les acides gras ont été historiquement les premiers tensioactifs employés toute application confondue. Dès l'Antiquité, ils étaient avant tout utilisés dans la fabrication de savons ou de lubrifiants [9,34]. Aujourd'hui, on retrouve toujours les acides gras dans ce type de produits formulés ainsi que dans certains cosmétiques en association avec d'autres tensioactifs [32,35]. Dans les cosmétiques, les acides gras à courtes chaînes (nombre de carbone ≤ 12) sont fréquemment employés que ce soit dans les crèmes ou les shampoings. Les acides stéarique et oléique sont également employés dans les savons ou les colorations capillaires. Correctement dispersés, les acides gras se révèlent être de très

bons agents moussants [36–40]. De fortes quantités de mousses sont généralement obtenues à des concentrations supérieures à leur CAC [36–40]. De même, dispersés dans des conditions adéquates, certains acides gras comme l'acide 12-hydroxystéarique, peuvent se révéler être d'excellents agents stabilisants. Des mousses préparées à partir de cet acide gras se sont révélés stables sur des durées supérieures à 6 mois [40]. Des émulsions stabilisées avec des acides gras comme tensioactifs ont également été préparées [37,39,41–43]. Les acides gras sont toutefois moins employés dans la formulation de ce type de structure. Bien que les émulsions produites avec des acides crèment au cours du temps, leur stabilité s'est révélée bonne [37,39,41–43].

Les acides gras sont avant tout utilisés dans la fabrication de tensioactifs synthétiques. La faible taille de leur tête polaire et la longue chaîne carbonée entraîne une TKrafft élevée, en dessous de laquelle, les acides gras sont présents sous la forme d'une phase cristalline dont la structure dépend du pH, de la concentration de l'acide gras en solution et de la longueur de la chaîne carbonée [5–8,44–46]. Le **Tableau 5** présente les valeurs de TKrafft des sels d'acides gras communément employés.

Tableau 5 : Evolution de la TKrafft avec la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras et de la nature du contre-ion.

Acide gras	Contre-ion	TKrafft	Référence
Acide laurique	Na ⁺	25°C	[12]
	K ⁺	10°C	
Acide myristique	Na ⁺	45°C	
	K ⁺	30°C	
Acide palmitique	Na ⁺	60°C	
	K ⁺	46°C	
Acide stéarique	Na ⁺	71°C	
	K ⁺	57°C	

Comme nous l'avons montré précédemment (partie 1.2), la TKrafft augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras: elle est de 25°C pour le laurate de sodium et 71°C pour le stéarate de sodium (**Tableau 5**). En augmentant la longueur de la chaîne carbonée, les forces hydrophobes sont plus importantes ce qui stabilise l'organisation du cristal d'où l'augmentation de la TKrafft. De même, la nature du contre-ion influence significativement la TKrafft : pour une même longueur de chaîne, cette température est de 60°C pour le palmitate de sodium et de 46°C pour le palmitate de potassium (**Tableau 5**). La TKrafft est un paramètre important régissant le comportement des acides gras et peut être modulée à la fois par la longueur de la chaîne carbonée et la nature du contre-ion. Au-dessus de la TKrafft et de la CAC, les acides gras s'assemblent sous la forme d'assemblages supramoléculaires variés. Le **Tableau 6** rapporte les valeurs de CMC pour les sels d'acide gras les plus fréquents [28,47,48].

Tableau 6: Concentration d'agrégation critique des solutions aqueuses d'acides gras de différentes longueurs de la chaîne carbonée, en présence de divers contre-ions et à diverses températures.

Acide gras	Contre-ion	Température	Concentration micellaire critique (mmol/L)	Référence
Acide laurique	Na ⁺	25°C	25 ± 2	[48]
		30°C	26 ± 2	
		35°C	25 ± 2	
		40°C	25 ± 2	
		50°C	25 ± 2	
	K ⁺	25°C	24 ± 2	[47]
		30°C	24 ± 2	
		35°C	23 ± 4	
		45°C	25 ± 5	
		55°C	28 ± 8	
Acide myristique	Na ⁺	21°C	6 ± 0.1	[48]
		25°C	6,9 ± 0.1	
		35°C	6.9 ± 0.1	
		50°C	7.3 ± 0.2	
	K ⁺	25°C	6.1 ± 0.5	[47]
		35°C	7	
		45°C	6.5 ± 0.9	
		55°C	6.5 ± 1	
Acide palmitique	Na ⁺	50°C	2,1	[48]
		60°C	3,2 ± 0.8	
	K ⁺	35°C	1,8	[47]
		45°C	1.9	[48]
		50°C	2.2	
Acide stéarique	Na ⁺	50°C	1,8	[48]
	K ⁺	55°C	0.45	[28]
		60°C	0.5	

Les valeurs de CMC données dans le tableau sont une moyenne des valeurs obtenues par différentes techniques de mesures. Ces valeurs ont été prises dans des conditions similaires (solution aqueuse sans ajout d'additif). Comme cela a été montré précédemment pour les tensioactifs en général (partie 1.2.2.), la CMC de l'acide gras diminue avec la longueur de la chaîne carbonée de celui-ci à cause de l'augmentation de son hydrophobicité. Par exemple à 50°C, la CMC diminue d'un facteur 10 entre le laurate de sodium qui comporte 12 carbones et le palmitate de sodium qui compte 16 carbones. Dans le cas des sels d'acides gras cités ci-dessous, la nature du contre-ion ne semble pas influencer de

manière significative la valeur de la CMC. Par exemple, les CMC mesurées pour le palmitate de sodium et le palmitate de potassium sont sensiblement les mêmes à la même température [47,48]. Enfin, comme mentionné précédemment (partie 1.2), la CMC est faiblement influencée par la température.

Les acides gras sont également sensibles au pH car il influence l'état d'ionisation de la tête polaire de l'acide gras qui peut être protonée (COOH) ou ionisée (COO⁻). Le changement de l'ionisation de l'acide gras a lieu pour une valeur particulière de pH qui est le pKa, valeur de pH pour laquelle la moitié des acides est sous forme protonée et l'autre moitié sous forme ionisée. Le pKa apparent de l'acide gras dépend de la longueur de la chaîne carbonée [49–51]. Pour les acides à faible longueur de chaîne comme l'acide propionique, butyrique ou hexanoïque, le pKa apparent est proche de celui de l'acide carboxylique, mesuré à 4.8. Les acides gras à plus longue chaîne présentent un pKa plus élevé. Le pKa apparent des acides laurique, myristique, palmitique et stéarique a été mesuré à 7.5, 8.1, 8.6 et 10 respectivement [49,50]. Les valeurs de pKa apparent plus élevées pour les acides gras à longues chaînes sont dues aux interactions entre acides gras au sein des assemblages supramoléculaires et de l'activité du proton à la surface des assemblages [51]. Ces interactions limitent l'accessibilité au proton ce qui induit un décalage de la dissociation de l'acide vers des pH plus élevés. En fonction du pH, le comportement de l'acide gras varie [7,8]. Quand $\text{pH} > \text{pKa}$, l'acide gras est présent sous forme ionisée et s'assemble alors sous la forme de micelles. Lorsque $\text{pH} \approx \text{pKa}$, les deux formes de l'acide gras, protonée et ionisée coexistent en solution ce qui induit la formation d'assemblage sous la forme de bicouches [11]. Lorsque le $\text{pH} < \text{pKa}$ de l'acide gras, celui-ci est présent sous la forme protonée. La dispersion des acides gras n'est alors plus possible, ceux-ci agissant comme une phase huileuse ou comme un précipité. Ainsi, les acides gras peuvent être utilisés en tant que tensioactif pour une gamme définie de pH qui dépend de la structure chimique de l'acide gras.

Les acides gras sont des tensioactifs capables de migrer vers les interfaces permettant la formation de mousse ou d'émulsion. Le **Tableau 7** présente les valeurs de tension de surface mesurées pour des solutions de sels de sodium dont la longueur de la chaîne de l'acide gras varie. Les mesures de tension de surface présentées dans le tableau ont été faites à des concentrations inférieures à la CAC pour tous les acides gras. Dans ces conditions, l'interface n'est pas totalement saturée en acide gras ce qui veut dire que les valeurs de tension de surface données sont plus élevées que lorsque la concentration en acide gras est supérieure à la CAC [10]. Il est important de noter que les expériences n'ont pas été réalisées à la même température. Pour le laurate de sodium, les mesures ont été faites à une température supérieure à la TKrafft tandis que pour les autres acides gras, les mesures ont été faites à une température inférieure à leur TKrafft.

Tableau 7: Evolution de la tension de surface de solution de sels d'acide gras.

Acide gras	Contre-ion	Conditions (concentration en acide gras, pH, solvant...)	Température	Tension de surface	Références
<i>Acide laurique</i>	Na ⁺	C _{AG} = 4mM, pH=7, Force ionique : 0.467 mol/L	37°C	26 mN/m	[52]
		C _{AG} = 10mM Eau	37°C	23 mN/m	[53]
		C _{AG} =5.2mM 0.1N NaOH	37°C	49 mN/m	
<i>Acide myristique</i>	Na ⁺	C _{AG} <4mM, pH=7 Force ionique : 0.467 mol/L	37°C	30 mN/m	[52]
		C _{AG} =0.5mM pH=8	25°C	34 mN/m	[54]
		C _{AG} =0.5mM pH=12	25°C	53 mN/m	
<i>Acide palmitique</i>	Na ⁺	C _{AG} <4mM, pH=7 Force ionique : 0.467 mol/L	37°C	48 mN/m	[52]
<i>Acide stéarique</i>	Na ⁺	C _{AG} <4mM, pH=7 Force ionique : 0.467 mol/L	37°C	51 mN/m	

Les mesures de tension de surface ont été réalisées dans diverses conditions pour le laurate de sodium et le myristate de sodium [52–54]. A pH=8, la tension de surface a été évaluée à 34 mN/m pour le myristate de sodium alors que pour un pH de 12, la tension de surface est de 53 mN/m [53,54]. Le pH de la solution entraîne donc une modification de la tension de surface dû à une modification de la nature des molécules d'acides gras à l'interface air-eau et des interactions entre les têtes polaires des acides gras. A $\text{pH} > \text{pKa}$, l'acide gras est présent sous forme ionisée et les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires maintiennent les molécules à une certaine distance les unes des autres ce qui induit une faible densité de molécules à l'interface et une forte tension de surface [54]. Lorsque le pH est proche du pKa, l'acide gras est présent sous deux formes, protonée et ionisée et la coexistence des deux molécules à l'interface permet la réduction des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires, la diminution de la distance intermoléculaire à l'interface entraînant une forte densité de molécule à l'interface et une tension de surface plus faible [54].

Dans l'eau, l'hydrolyse de l'acide entraîne la protonation partielle de celui-ci. Il est alors présent sous la forme ionisée et protonée ce qui est à l'origine de la faible tension de surface mesurée. Le contrôle du pH de la sous-phase est donc un paramètre important à prendre en compte pour l'étude des propriétés interfaciales. De plus, il est important de préciser que l'ion sodium a un caractère kosmotrope qui peut entraîner la précipitation du tensioactif. La concentration en monomère est alors

plus faible en solution ce qui entraîne une faible quantité de molécule à l'interface et donc une tension de surface élevée [53].

La longueur de chaîne carbonée influence les mesures de tension de surface effectuées dans des conditions identiques (pH, force ionique...). L'activité de surface des acides gras est connue pour augmenter avec la longueur de la chaîne carbonée de ce dernier [53]. L'augmentation de l'hydrophobie du tensioactif entraîne une meilleure disposition à migrer et à stabiliser l'interface [9]. Cependant, au-delà d'une certaine longueur de chaîne, la solubilité de l'acide gras décroît fortement à cause de l'augmentation de la T_{Krafft} [9]. A une $T > T_{Krafft}$, la concentration en monomères dans la solution est inférieure à la solubilité du tensioactif ce qui signifie qu'une partie des acides gras est présente sous la forme de cristaux. Les molécules agrégées ne peuvent pas migrer vers l'interface et contribuer à la diminution de la tension de surface. Les mesures effectuées à des températures très éloignées de la T_{Krafft} comme c'est le cas pour le palmitate de sodium ou le stéarate de sodium entraînent la présence d'une faible quantité de monomères en solution et donc des valeurs de tensions de surface élevées.

L'utilisation des acides gras reste donc limitée par leur T_{Krafft} et le pH de la solution. Afin de pouvoir exploiter les propriétés tensioactives et les propriétés d'assemblages des acides gras à température ambiante, il est nécessaire de diminuer leur T_{Krafft} . La nature du contre-ion jouant un rôle important sur les propriétés des tensioactifs, il est nécessaire de comprendre son effet sur la dispersion des acides gras.

2. Effet du contre-ion sur les dispersions d'acide gras

Nous avons évoqué dans la partie précédente l'influence de la nature du contre-ion du tensioactif anionique sur de nombreuses propriétés de ces molécules telles que la CMC et la T_{Krafft} . Dans cette partie, nous allons détailler l'influence du contre-ion (nature, hydrophobicité et rapport molaire entre le contre-ion et l'acide gras) sur les dispersions d'acide gras. Afin d'étudier uniquement l'influence du contre-ion, nous nous sommes focalisés sur les contre-ions qui n'entraînent pas la formation d'un sel résiduel lors de leur dispersion dans l'eau et leur association avec l'acide gras car cela peut influencer les propriétés des solutions de tensioactif comme cela a été décrit précédemment (partie 1.2.2.). Nous avons regroupé les données concernant les contre-ions sous la forme de sels d'hydroxyde ou d'amine. Dans le cas des contre-ions sous la forme de sels d'hydroxyde, ce groupement hydroxyde qui est une base forte, réagit avec la fonction acide de l'acide gras pour entraîner la formation de molécules d'eau. Dans le cas d'un contre-ion aminé, l'amine, qui est également une base forte, peut réagir avec la fonction carboxylique pour former un ion ammonium. Dans ces deux exemples, le cation et l'acide gras ionisé sont les seuls ions présents en solution.

2.1. Influence de la nature du contre-ion sur la température de Krafft

La concentration, la valence ainsi que le type d'ion sont connus pour influencer des paramètres physico-chimiques lors de la dispersion d'une molécule d'intérêt comme dans le cas des protéines en milieu aqueux [55,56]. Il y a plus d'un siècle, Hofmeister a montré que la nature des ions présents en solution pouvait influencer de nombreuses propriétés de protéines comme la solubilité, les interactions entre protéines ou encore la tension de surface [57]. Il a ainsi établi empiriquement une classification des ions selon leur influence sur les protéines appelée les séries de Hofmeister. Il faut toutefois noter que Hofmeister a étudié l'influence de sels et non d'ion pris individuellement. Il faut donc prendre en considération la présence des deux ions ainsi que des différents groupements sur les protéines ou macromolécules étudiées pour établir des conclusions sur l'influence des ions. C'est la raison pour laquelle Hofmeister a proposé plusieurs séries et non une seule. La **Figure 11** présente un ordre typique de cations et d'anions dans une série de Hofmeister [56].

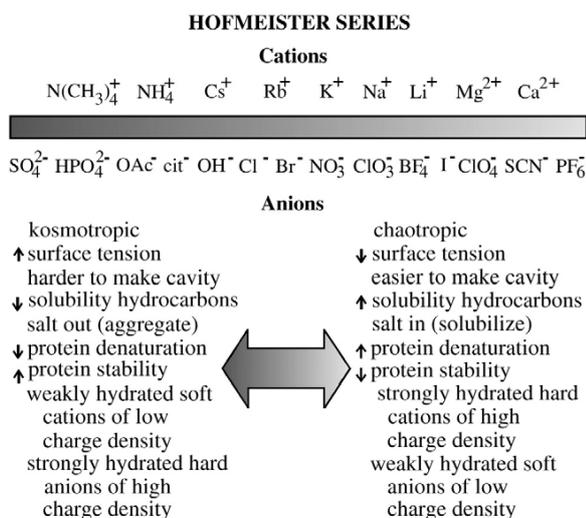


Figure 11: Ordre typique des anions et des cations dans une série de Hofmeister [56].

Sur la **Figure 11**, les espèces à gauche dans la classification précédente sont qualifiées de kosmotropes tandis que celles à droites sont dites chaotropes. Ces termes font références aux propriétés des ions à altérer le réseau de molécules d'eau et par conséquent les interactions eau-protéines. Les kosmotropes favorisent les interactions eau-eau ce qui entraîne la précipitation des protéines tandis que les chaotropes déstabilisent les interactions entre les molécules d'eau et favorisent la solubilisation des protéines. Cependant, ces interactions à longues distances des ions sur la structure de l'eau d'une part, et au voisinage des macromolécules d'autre part, ne semblent pas être dominantes : les ions ne semblent influencer la structure de l'eau que dans leur proche voisinage [55,56]. Les interactions directes ions-macromolécules ou ions-ions semblent être l'hypothèse privilégiée pour expliquer l'effet des ions sur les protéines.

Collins a mis en place un concept permettant de prédire les propriétés macroscopiques observées suite à l'ajout d'un ion dans une solution [58,59]. Ce concept appelé « the law of matching water

affinity » se base sur l'affinité des ions pour le milieu aqueux. Un ion est souvent considéré comme une sphère portant une charge en son centre. Une molécule d'eau quant à elle, est considérée comme un zwitterion. Une sphère présentant un faible rayon possède une forte densité de surface. Les molécules d'eau peuvent dans ce cas interagir aisément avec la charge au centre de la sphère. Ces ions sont définis comme des kosmotropes (**Figure 12.a**). Lorsque le rayon de la sphère augmente, les molécules d'eau à la surface de la sphère interagissent difficilement avec la charge au centre de celle-ci à cause de la distance qui les sépare. Les interactions ion-eau deviennent alors plus faibles que les interactions eau-eau. Dans ce cas, l'ion est un chaotrope (**Figure 12.a**).

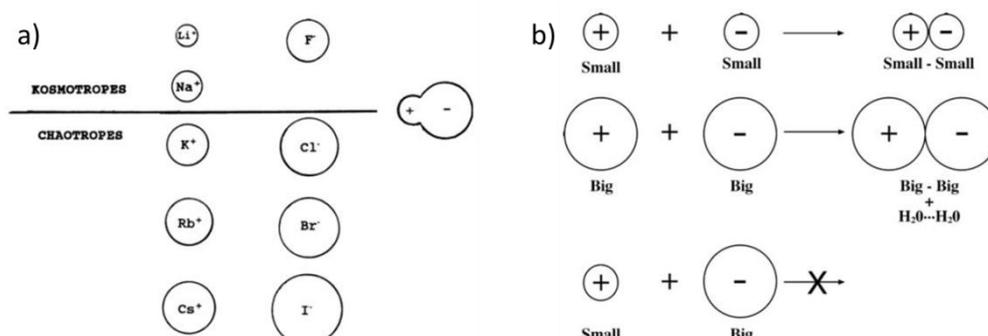


Figure 12: (a) Classification des ions selon leur taille et leur caractère chaotrope ou kosmotrope selon le concept de Collins. Les kosmotropes sont fortement hydratés tandis que les chaotropes ne le sont pas. (b) Formation des paires d'ion de charges opposées selon leur taille. Deux petits ions de charges opposées ou deux ions de tailles importantes de charges opposées forment spontanément une paire d'ions. Deux ions de charges opposées et de taille différente ne forment pas spontanément de paires d'ions [59].

Ce classement selon la taille des ions a permis ainsi d'expliquer les variations d'interactions qui ont été observées (**Figure 12.b**) [59]. Deux ions de charges opposées de mêmes types (deux kosmotropes ou deux chaotropes) s'associent spontanément par des interactions fortes sous la forme de paires d'ions. Dans le cas des kosmotropes, l'attraction entre les charges est importante et les deux ions forment alors une paire d'ion, la distance séparant les charges au centre des ions étant plus faible que la distance entre un ion et une molécule d'eau. Dans le cas de deux chaotropes, les interactions ions-eau sont faibles compte tenu de leur faible affinité. Fonctionnant sur le même principe que les forces hydrophobes, les ions vont former une paire pour libérer les molécules d'eau entourant initialement les ions. Dans le cas de deux ions de charges opposées présentant des affinités différentes (un kosmotrope et un chaotrope), la formation de paires d'ions n'est pas spontanée, le kosmotrope ne se déshydratant pas spontanément pour s'associer avec le chaotrope.

Dans le cas des acides gras, ils peuvent être présents sous deux formes selon le pH, ionisée ou protonée. L'affinité de l'acide gras pour les ions varie selon son degré d'ionisation [60]. La fonction acide carboxylique de l'acide gras est un chaotrope et interagit plus favorablement avec les ions de

même type. A l'inverse, la fonction carboxylate est fortement hydratée : elle se lie en moyenne à deux molécules d'eau en solution aqueuse [58]. Elle fait donc partie de la famille des kosmotropes. Selon la nature du contre-ion de l'acide gras, les interactions entre l'ion et la fonction carboxylate ne seront pas les mêmes. Elles varient dans le sens suivant : $\text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ (**Figure 13**) [56].

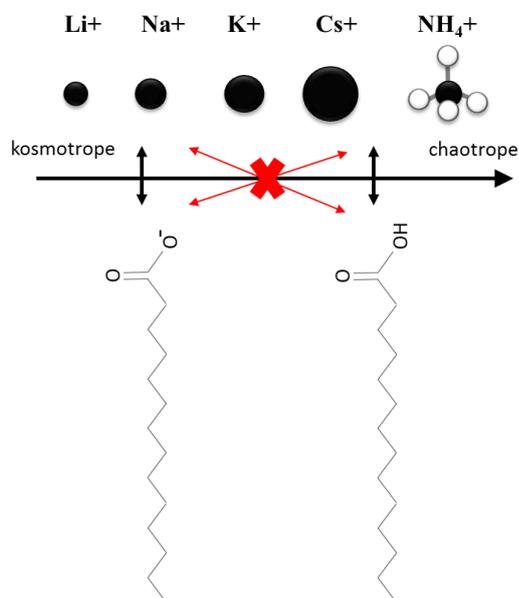


Figure 13: Interactions des ions selon leur caractère chaotrope ou kosmotrope avec l'acide gras. Les kosmotropes comme l'acide gras ionisé, les ions lithium ou sodium interagissent préférentiellement entre eux plutôt qu'avec des chaotropes comme l'ion césium ou l'ammoniac [56].

Ainsi en présence d'ion lithium ou sodium, les interactions électrostatiques entre l'ion et l'acide gras ionisé sont fortes. La présence de l'ion à proximité de la tête polaire induit un écrantage des charges portée par celle-ci ce qui engendre une diminution de l'aire occupée par la tête polaire et une faible hydrophilie de la molécule. L'aire de la tête polaire occupant une faible surface, la TKrafft pour ce type de pair d'ions est élevée.

A l'inverse, lorsque le contre-ion est un ion de grande taille comme le césium, les interactions ion-acide gras sont plus faibles ce qui modifie l'aire occupée par l'acide gras ionisé, l'hydrophilie de la molécule et la TKrafft qui est alors plus faible. La TKrafft diminue fortement en présence de contre-ions organiques aminé [12,61,62]. Plus récemment, la choline, ammonium quaternaire d'origine biologique, s'est révélé très efficace dans la diminution de la TKrafft des sels d'acide gras [18,63]. Pour l'acide palmitique par exemple, la TKrafft est de 60°C pour les sels de sodium, 45°C pour les sels de potassium et 12°C en présence de choline [63]. Les molécules organiques de type amine ou ammonium semblent particulièrement efficace sur la diminution de la TKrafft et c'est donc à ce type de molécule que nous nous sommes intéressés dans cette thèse.

2.2. Influence de l'hydrophobie du contre-ion aminé

Nous venons d'évoquer l'influence de la nature du contre-ion sur les interactions entre le contre-ion et la tête polaire de l'acide gras et par conséquent les propriétés de ce dernier. Il a également été observé que l'hydrophobie du contre-ion aminé influençait les propriétés de l'assemblage formé en solution par les acides gras.

Les acides gras forment en présence de contre-ions organiques aminés des assemblages variés comme des micelles, des vésicules, des fibres, des phases lamellaires ou des cônes selon la structure de l'amine et la longueur de la chaîne de l'acide gras [19,38,43,64–67]. L'acide 12-hydroxystéarique (12-HSA) est un acide gras hydroxylé à longue chaîne. Il possède une chaîne composée de 18 carbones et un groupement hydroxyle sur le douzième carbone de la chaîne. Cet acide gras est connu pour former des tubes multi-lamellaires en solution aqueuse lorsqu'il est mis en présence d'hydroxyalkylamine en quantité équimolaire [68]. Ces tubes ont la particularité de changer de diamètre en fonction de la température. Dans un premier temps, il a été observé que le diamètre des tubes augmentait avec la température pour diminuer ensuite. Au-delà d'une certaine température, les tubes transitent sous la forme de micelles (**Figure 14**). Les mécanismes à l'origine du grossissement des tubes reste encore à éclaircir.

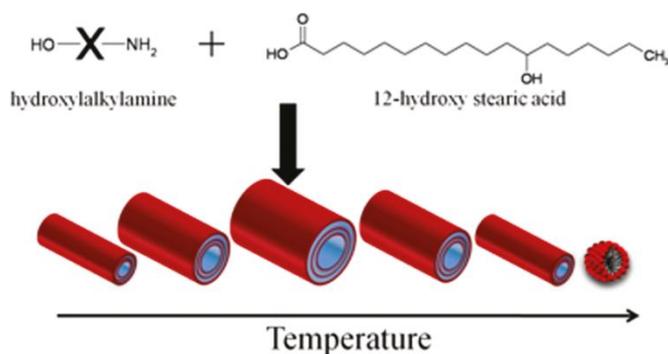


Figure 14: Evolution de la structure de l'assemblage d'acide 12-hydroxystéarique en présence d'hydroxyalkylamine en fonction de la température [69].

La structure chimique de l'hydroxyalkylamine influence la température à laquelle le grossissement des tubes débute [69]. Par exemple, en augmentant le nombre de carbones séparant les groupements amine et alcool dans l'hydroxyalkylamine, c'est-à-dire en augmentant l'hydrophobie du contre-ion, la température pour laquelle le grossissement des tubes a lieu diminue : elle passe de 47°C en présence d'éthanolamine à 32°C en présence de 6-amino-1hexanol [68,69]. L'augmentation de l'hydrophobie du contre-ion modifie les interactions électrostatiques entre la tête polaire de l'acide gras et le contre-ion ce qui entraîne une diminution de la température de grossissement des tubes [69]. Il a également été montré que l'espace interlamellaire dans les tubes variait selon l'hydrophobie du contre-ion et la température : cet espace peut varier de 400 Å à 240 Å selon la structure du contre-ion [69]. Enfin, l'épaisseur de la bicouche d'acide gras varie selon l'hydrophobie du contre-ion [69]. Il est

connu que les bicouches d'acide gras transitent d'un état gel L_{β} à un état fluide L_{α} avec la température. Dans l'état gel, les bicouches présentent une organisation cristalline et leur épaisseur est égale à deux fois la longueur d'un acide gras en conformation étendue. Lorsque ces bicouches transitent à l'état fluide, elles perdent leur organisation cristalline et leur épaisseur diminue. En modifiant l'hydrophobie du contre-ion, les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogènes qui peuvent se former entre les têtes polaires d'une part, et entre les têtes polaires et le contre-ion d'autre part, varient ce qui influence les températures de transitions des bicouches de la phase gel vers la phase fluide [69]. A une température donnée et selon l'hydrophobie du contre-ion, certaines bicouches sont dans un état gel tandis que d'autres sont dans un état fluide, ce qui explique que des différences d'épaisseur aient été observées selon la structure du contre-ion.

Des hydroxydes d'alkylammonium comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium ont été employés comme contre-ion pour faciliter la dispersion des acides gras à température ambiante [16–18,63,70]. A équimolarité, les acides gras mis en présence de ce type de contre-ion forment majoritairement des micelles en solution quelle que soit la longueur de la chaîne de l'acide gras. L'augmentation de l'hydrophobie du contre-ion favorise la formation des micelles en solution [70,71]. A équimolarité, l'acide gras est neutralisé par l'ion hydroxyde. Il est donc présent sous forme ionisé et porte une charge négative. En augmentant l'hydrophobie du contre-ion par exemple en passant de l'hydroxyde de tétraméthylammonium à l'hydroxyde de tétrabutylammonium, les interactions entre l'acide gras et le contre-ion évoluent. L'encombrement stérique dû à l'augmentation de la longueur des chaînes carbonées du contre-ion empêche ce dernier de s'approcher de la charge portée par l'acide gras ionisé. Les répulsions électrostatiques entre les acides gras ionisés ne sont donc pas écrantées ce qui induit la formation d'assemblages à forte courbure comme les micelles.

Il a été montré qu'au-delà d'une certaine longueur de chaîne du contre-ion, celui-ci pouvait s'insérer dans les assemblages supramoléculaires des tensioactifs et pouvait agir eux même en tant que tel [71,72]. La dispersion des acides gras a énormément été étudiée en présence de tensioactif cationique de type alkylammonium quaternaire [12]. Dans le cas d'un mélange d'un tensioactif cationique et d'un tensioactif anionique, on parle de système **catanionique**. Dans le cas des systèmes catanioniques à base d'acide gras, l'acide gras joue le rôle de tensioactif anionique. Le tensioactif cationique et l'acide gras s'associent par interactions électrostatiques et hydrophobes. Ils forment un complexe qui s'apparente à un tensioactif zwitterionique bicaténaire [13]. L'association des deux molécules entraîne une forte réduction de l'aire moléculaire occupée par les deux tensioactifs ce qui permet la formation d'assemblages sous forme de bicouches.

Afin de ne prendre en compte que l'influence de la nature des tensioactifs, nous nous focaliserons sur la description des systèmes catanioniques sans sels c'est-à-dire les systèmes dans lesquels le tensioactif est présent sous forme hydroxyde et l'acide gras sous forme protonée. Dans ce cas, l'ion hydroxyde et le proton de l'acide carboxylique entraîneront la formation d'eau qui n'influencera pas les propriétés du système étudié.

Dans le cas des mélanges de tensioactifs, une asymétrie entre les chaînes carbonées des deux tensioactifs est connue pour influencer de nombreuses propriétés des solutions comme la TKrafft, la stabilité de l'assemblage ou les propriétés macroscopiques comme la moussabilité ou la stabilité des émulsions[72–76]. En augmentant la longueur de chaîne d'un des tensioactifs, les interactions hydrophobes entre les deux molécules augmentent ce qui entraîne un état cristallin plus stable et donc une TKrafft et une température de transition des assemblages de la phase gel vers la phase fluide plus élevées.

Il s'est avéré également que la rigidité des assemblages formés par deux tensioactifs dépendait de la compatibilité des chaînes des deux molécules dans le cas d'un système catanionique à l'équimolarité sans présence de sels [77]. Par simulation, il a été montré que lorsque les deux tensioactifs possédaient la même longueur de chaînes hydrophobes, la rigidité des bicouches composées des deux tensioactifs était maximale. Ce phénomène est lié aux interactions hydrophobes qui sont maximales lorsque les deux chaînes sont de longueur égales. Cette rigidité des chaînes influence la morphologie des assemblages formés [77]. Lorsqu'il y a asymétrie entre les deux chaînes carbonées, les vésicules formées à partir des deux tensioactifs sont sphériques. Les bicouches sont souples ce qui induit une courbure uniforme sur toute la surface de la vésicule. Ces vésicules deviennent polyédriques lorsque les chaînes des deux tensioactifs sont de longueurs égales [77]. La symétrie induit une forte rigidité des bicouches Des segments rigides reliés par des fragments plus souples coexistent alors au sein de la vésicule ce qui donne un aspect facetté.

2.3. Effet du rapport molaire entre l'acide gras et son contre-ion

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit l'influence du contre-ion et de son hydrophobie sur les propriétés des dispersions d'acide gras. Un autre paramètre tout aussi important qui influence de nombreuses propriétés des dispersions d'acide gras est le rapport molaire r entre l'acide gras et son contre-ion [12]. Historiquement, ce rapport est défini dans les systèmes catanioniques comme le pourcentage d'acide gras présent en solution (**Équation 3**).

Équation 3: Equation définissant le rapport molaire r .

$$r = \frac{[\text{acide gras}]}{[\text{acide gras}] + [\text{contre - ion}]}$$

Dans cette partie, nous allons décrire et expliquer l'influence du rapport molaire sur la morphologie des assemblages, leur taille et leur structure. L'effet de r a été largement étudié dans le cas de systèmes catanioniques et relativement peu dans le cas des mélanges acide gras/contre-ion aminé.

2.3.1. Effet de r sur la morphologie et la taille des assemblages

Que le contre-ion soit un tensioactif, un ion ou une amine, une modification de la valeur du rapport molaire entre l'acide gras et le contre-ion influence le pH de la solution [19,76]. Dans le cas de contre-ions sous la forme de sels d'hydroxyde, la quantité d'ions hydroxydes contrôle le pH de la solution. Les amines quant à elles, ont un comportement basique en solution aqueuse : ces molécules se dissocient dans l'eau pour former un ion ammonium et un ion hydroxyde. Une modification du rapport molaire entre l'acide gras et son contre-ion induit une modification de la quantité d'ions hydroxydes en solution et par conséquent du pH [19,76]. Les acides gras étant des molécules sensibles au pH, la variation du pH induite par le rapport r modifie l'état d'ionisation de l'acide gras [76]. Lorsque l'acide gras est en excès, la forme protonée et la forme ionisée vont coexister en solution avec le contre-ion. A l'inverse, la présence en excès du contre-ion implique un excès d'ion hydroxyde et l'ionisation totale de l'acide gras. Une modification du rapport r induit donc une modification des charges portées par les molécules en solution et de la densité de charge à la surface des assemblages. Dans le cas d'un système catanionique, la charge de surface portée par l'assemblage s'écrit selon l'Équation 4 [12].

Équation 4 : Equation de la charge de surface dans les mélanges catanioniques.

$$Q = \frac{|r - 0.5|e}{A}$$

Avec Q , la charge de surface

r , le rapport molaire entre l'acide gras et le contre-ion

e , la charge élémentaire

A , l'aire occupée par une chaîne de tensioactif qui peut être déterminée par Diffraction des Rayons X

Dans de nombreuses publications portant majoritairement sur des mélanges catanioniques, il a été montré que le rapport molaire r entre l'acide gras et son contre-ion influençait la morphologie des assemblages formés quelle que soit la nature du contre-ion [12–14,42,78–81]. L'influence du rapport molaire entre l'acide gras et le contre-ion organique est de plus en plus étudiée actuellement. En présence de lysine, les acides gras s'assemblent sous diverses morphologies en fonction de r et de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras [19]. En excès de lysine ($r \leq 0.5$), l'acide laurique s'assemble sous la forme de micelles [19]. Dans ces conditions, l'acide gras est ionisé et les interactions répulsives entre les têtes polaires induisent la formation d'un assemblage avec une forte courbure. En augmentant le rapport molaire r c'est-à-dire en augmentant la quantité d'acide gras en solution, des vésicules ont été observées. En excès d'acide gras ($0.5 < r$), une fraction du tensioactif reste sous forme protonée. Des liaisons hydrogènes, entre les têtes polaires protonées et ionisées d'une part, et entre la lysine et les acides gras d'autre part, se forment ce qui induit une diminution de l'aire

moléculaire a_0 et une augmentation du paramètre d'empilement p . Ces changements moléculaires sont favorables à la formation de bicouches telle que les vésicules [19,82].

Plusieurs études ont été réalisées sur le système catanionique acide myristique/hydroxyde de cetyltriméthylammonium (CTAOH) [76,83,84]. En fonction de r , diverses morphologies ont été observées (**Figure 15**).

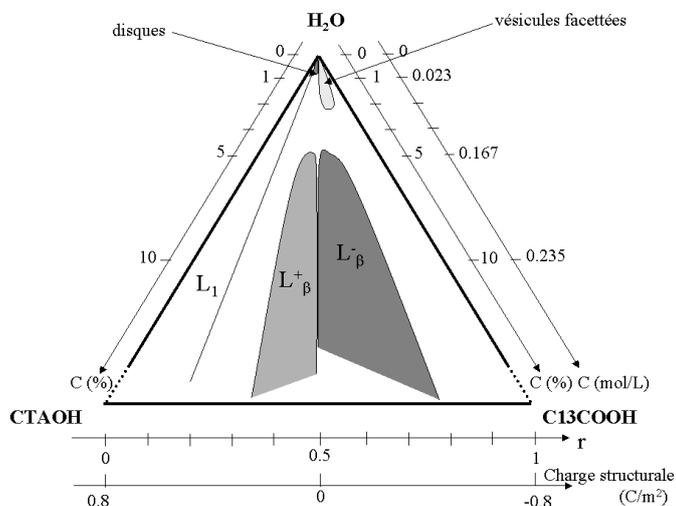


Figure 15 : Diagramme de phase représentant les différentes phases observées dans le mélange acide myristique (C13COOH)/hydroxyde de cetyltriméthylammonium (CTAOH) en fonction du ratio r entre les deux molécules et de la concentration. (L_1 : micelles, L_β^+ : phases lamellaires à chaînes interdigitées, L_β^- : phases lamellaires à chaînes non interdigitées) [76].

En excès de CTAOH ($r < 0.1$), des micelles sont formées en solutions. La forte densité de charge à la surface de l'assemblage due à l'excès de CTA^+ induit la formation d'assemblages à forte courbure comme des micelles. En augmentant la quantité d'acide myristique ($0.1 < r < 0.5$), des disques de tailles nanométriques et des phases lamellaires cristallines chargées positivement ont été observées en fonction de la concentration totale en tensioactif. La taille des disques s'accroît avec l'augmentation du r [84]. En présence d'un excès de CTAOH ($r=0.39$), les disques présentent un diamètre moyen de 30 nm. En augmentant le rapport r c'est-à-dire en augmentant la quantité d'acide myristique ($r=0.447$), le diamètre des disques augmente et passe à 2 μm (**Figure 16**). La taille finale de l'assemblage dépend de l'équilibre entre les entropies de mélange et les interactions électrostatiques au sein du disque [12].

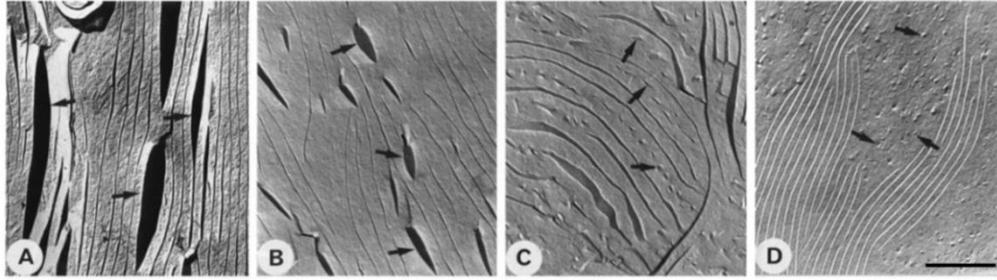


Figure 16 : Evolution de la taille des disques avec le rapport r dans le mélange acide myristique/CTAOH. A) Des phases lamellaires coexistent avec de larges disques (flèches noires) présentant un diamètre d'environ 2 à 3 μm ($r=0.447$). B) A $r=0.43$, les disques rétrécissent et mesurent 250 nm. C) Pour un $r=0.416$, les disques mesurent 40 nm de diamètre environ. D) Les disques ont un diamètre de 30 nm environ et les phases lamellaires ont une périodicité réduite avec la diminution du rapport $r=0.39$. Barre d'échelle = 500 nm [84].

Lorsque l'acide myristique est en excès ($0.5 < r < 0.75$), des vésicules facettées ou des phases lamellaires cristallines chargées négativement ont été observées en fonction de la concentration [83]. Les vésicules facettées appelées aussi icosaèdres présentent des pores à chaque sommet de la morphologie. Le rayon de ces vésicules facettées varie entre 0.7 μm et 2 μm [83].

Le rapport molaire r influence le pH qui en retour module l'état d'ionisation de l'acide gras et la densité de charge présente à la surface des assemblages. Les interactions moléculaires à la surface de l'assemblage s'en retrouvent de ce fait modifiées. En large excès du tensioactif cationique ou du contre-ion, les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires induisent une forte courbure de l'assemblage et des micelles sont obtenues. Les interactions attractives entre la molécule chargée positivement et l'acide gras ionisé induisent la formation d'une paire d'ion qui s'apparente à un tensioactif zwitterionique. Un excès d'acide gras entraîne la formation de liaisons hydrogènes entre l'acide gras ionisé et l'acide gras protoné ce qui induit une diminution de l'aire moléculaire a_0 et par conséquent une augmentation du paramètre d'empilement p [82]. Ces interactions intermoléculaires favorisent la formation de bicouches comme les vésicules, les disques, ou les phases lamellaires. En large excès d'acides gras, une phase huileuse ou un précipité est souvent obtenu, le contre-ion n'étant pas présent en quantité suffisante pour induire la dispersion de l'acide gras [19].

2.3.2. Effet de R sur la structure et rigidité des assemblages

Des assemblages originaux comme les disques et les vésicules facettées ont été obtenus pour une gamme de r pour divers mélanges de catanioniques [81,83,84]. Par exemple, dans le cas du système acide myristique/CTAOH, en excès de CTAOH ($0.1 < r < 0.5$) les tensioactifs s'assemblent sous la forme de disque tandis qu'en excès d'acide gras ($0.5 < r < 0.75$), des vésicules facettées ont été observées [83,84]. La question que l'on peut se poser relève de la manière dont ce type de structure peut se former. Plusieurs courbures sont présentes au sein du même assemblage. Des faces planes

coexistent avec des zones à plus fortes courbures comme les bords des disques ou des vésicules ou encore les pores au sommet de cette morphologie.

Ces morphologies ont été obtenues dans une gamme de rapport r et de température donnée dans la très grande majorité des cas pour des mélanges catanioniques. A haute température, des assemblages sous la forme de vésicules sphériques sont obtenus [81,83,84]. Dans ces conditions, les bicouches sont dans un état fluide L_α dans lequel les molécules n'ont pas d'organisation les unes par rapport aux autres.

La diminution de la température induit la cristallisation des chaînes dans les assemblages. Les bicouches vont transiter de l'état fluide vers un état gel L_β dans lequel les molécules sont dans un état rigide et ordonnées. La température à laquelle a lieu cette transition peut facilement être déterminée par des expériences de diffraction des rayons X ou de calorimétrie. Dans le domaine d'existence des disques d'acide myristique et de CTAOH ($0.1 < r < 0.5$), la température de transition des bicouches est indépendante du rapport r (**Figure 17**) [75,85]. Dans cette gamme de r , les interactions hydrophobes entre les deux tensioactifs régissent la température de transition des bicouches, mesurée vers 30°C . En dessous de cette température, les chaînes carbonées des tensioactifs sont donc dans un état gélifié et l'épaisseur des bicouches des disques a été mesurée aux alentours de 28 nm ce qui suggère que les chaînes sont interdigitées [84]. Lorsque le rapport molaire $r > 0.5$, la température de transition des bicouches augmente avec r dû à la présence d'acide myristique en excès au sein des assemblages (**Figure 17**). Des liaisons hydrogènes sont créées entre l'acide gras ionisé et l'acide gras protoné ce qui engendre une diminution de l'aire occupée par les têtes polaires, une meilleure stabilisation de l'état gélifié et donc une augmentation de la température de transition des bicouches de tensioactifs [85]. Les vésicules facettées et les disques possèdent donc des chaînes de tensioactif dans un état gélifié [81,83,86,87].

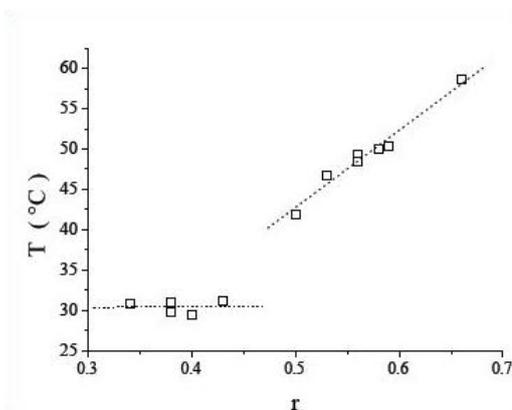


Figure 17: Evolution de la température de transition des bicouches de l'état gel vers l'état fluide dans le système acide myristique/CTAOH en fonction du rapport r [85].

A des températures supérieures à la température de transition des bicouches, les tensioactifs s'assemblent sous la forme de vésicules sphériques dont les bicouches sont dans un état fluide. La diminution de la température induit la transition des bicouches vers un état gel. Au sein de ces

systèmes, l'absence de sel implique que les interactions électrostatiques entre les charges des tensioactifs sont très fortes. Les interactions attractives entre l'acide gras ionisé et le CTA⁺ d'une part, et les interactions répulsives entre les tensioactifs de même charge d'autre part, régissent l'organisation des molécules au sein de l'assemblage [83,88,89].

A l'équimolarité entre les deux tensioactifs ($r=0.5$), l'équilibre entre les charges opposées induit la précipitation des assemblages sous la forme d'une phase cristalline. Lorsque $r \neq 0.5$, l'excès du tensioactif majoritaire se retrouve expulsé des bicouches au cours de la cristallisation [83]. Un phénomène de ségrégation est induit au sein de l'assemblage par le rapport r et la température.

Dans le système catanionique acide myristique/CTAOH où le CTAOH est en excès, des disques sont obtenus et la composition des faces et des bords est différente [86]. Les faces planes du disque sont composées des deux tensioactifs dans des compositions proches de l'équimolarité tandis que les bords courbés sont composés du tensioactif en excès, le CTA⁺ (**Figure 18.a**) [84,86]. Lorsque l'acide gras est en excès, les faces des vésicules sont composées de l'acide gras protoné, de l'acide gras ionisé et de ions CTA⁺ tandis que les pores et les arrêtes sont formées de l'acide gras ionisé (**Figure 18.b**) [83,89]. Au sein de l'assemblage, il y a une ségrégation moléculaire. Il existe donc des bicouches avec des faibles courbures composées des deux tensioactifs et des zones concentrées en tensioactif en excès. Les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif en excès vont induire une courbure de la bicouche et la formation des bords des disques, des facettes dans les vésicules ainsi que des pores aux sommets [88,89].

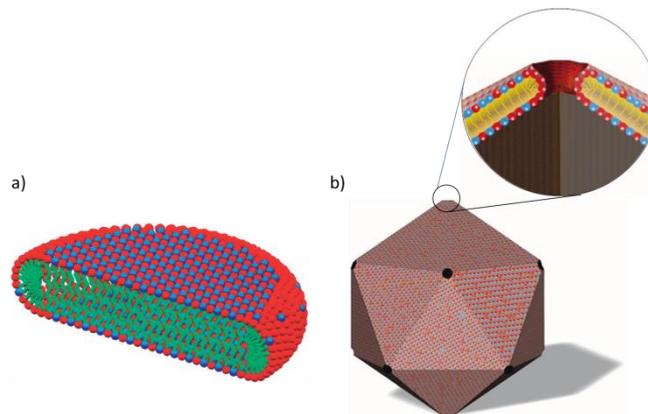


Figure 18 : Ségrégation du tensioactif en excès (représenté en rouge) au sein des assemblages d'acide myristique et de CTAOH a) les arêtes des disques sont composées du CTA⁺ en excès b) les pores aux sommets des icosaèdres sont composés de l'acide gras en excès [83,84].

Pour les vésicules facettées d'acide myristique et de CTAOH, il a été proposé que la contribution élastique à l'énergie libre des vésicules facettées était dominante par rapport aux contributions entropiques ou électrostatiques [83]. De même, la minimisation de l'énergie de courbure est le paramètre déterminant la forme des vésicules. Récemment, les énergies de courbure ont été calculées en fonction de la forme des vésicules [90,91]. Ces études ont montrées que les vésicules facettées avaient des énergies de courbure plus faibles que les vésicules sphériques si et seulement si il y avait

une asymétrie dans la composition des vésicules ($r \neq 0.5$) ainsi qu'un phénomène de ségrégation du tensioactif en excès au sein de l'assemblage [90,91]. Les vésicules facettées deviennent alors la forme énergétiquement la plus favorable pour ce système et dans ces conditions.

Ces assemblages s'avèrent également présenter une forte rigidité [81,83,84,87,92]. Le module d'Young est un paramètre permettant d'évaluer la rigidité d'un matériau. Lorsque le module d'Young est élevé, le matériau est dit rigide. Dans le cas des disques formulés à partir de l'acide myristique et du CTAOH ($0.1 < r < 0.5$), le module élastique d'Young a été mesuré à 200 MPa correspondant à $500 k_bT$ [84,87]. Les vésicules facettées d'acide myristique et de CTAOH présentent un module d'Young de 260 MPa ou $450 k_bT$ [83]. Ces valeurs sont extrêmement élevées, environ deux fois plus élevées que pour des systèmes de phospholipides dont les chaînes carbonées sont dans un état gelé. La température de transition des bicouches étant élevée pour ces systèmes (supérieure à la température ambiante) et contrôlée par le rapport, les chaînes carbonées des tensioactifs sont dans un état cristallisé ce qui augmente la rigidité des assemblages. A des températures supérieures à la température de transition des bicouches, les assemblages transitent sous la forme de vésicules sphériques dont la rigidité est plus faible [12]. Les interactions entre les têtes polaires régies par le rapport r , contribuent également à la rigidité des assemblages. Le module d'Young des vésicules facettées d'acide myristique et de CTAOH ont été déterminée par AFM qui est une méthode efficace pour ce type de mesure [92,93]. Les vésicules ont été immobilisées sur une surface d'octadecyltrichlorosilane (**Figure 19.a**).

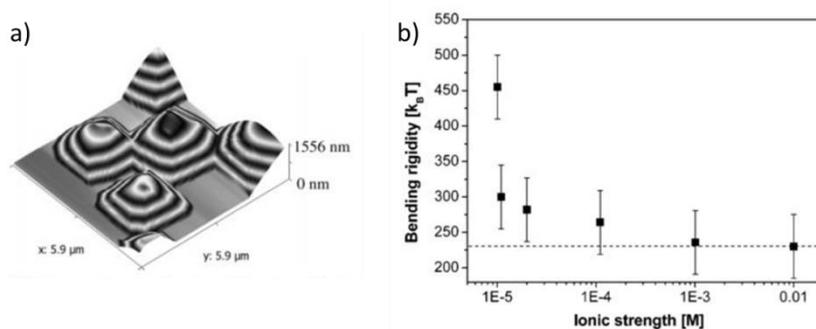


Figure 19: a) Image AFM montrant des vésicules facettées immobilisée sur une surface de OTS (octadecyltrichlorosilane). b) Evolution de la rigidité des vésicules en fonction de la salinité de la solution par ajout de NaCl. La rigidité diminue rapidement avec la salinité jusqu'à une certaine valeur montrant ainsi la contribution électrostatique dans la rigidité des bicouches [92].

En augmentant la force ionique de la dispersion contenant les vésicules facettées, la rigidité à la flexion des assemblages diminue dans un premier temps pour atteindre ensuite un plateau vers $230 k_bT$ (**Figure 19.b**) [92]. Ces expériences ont mis en évidence que les interactions électrostatiques entre les têtes polaires et les liaisons hydrogènes à la surface des vésicules contribuaient à la rigidité des assemblages. La rigidité des bicouches à la flexion n'est pas la même selon si les mesures sont faites

au niveau des faces ou des sommets [93]. La force nécessaire pour induire la flexion des bicouches aux sommets est plus importante que celle nécessaire pour faire plier les faces suggérant que les sommets des vésicules sont plus rigides que les faces. Ces résultats ont été confirmés par simulation Monte Carlo montrant que la formation des facettes avait lieu dans des zones les moins rigides de l'assemblage [94].

3. Contrôler les propriétés des dispersions d'acide gras par modification des conditions environnantes

3.1. Contrôle de la morphologie des assemblages supramoléculaires par le pH

3.1.1.1. Contrôle par ajout d'une base ou d'un acide

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les acides gras sont des molécules sensibles au pH. La tête polaire ionisée possède une aire plus grande que la tête protonée. De ce fait, le paramètre d'empilement p de la forme ionisée de l'acide gras est compris entre 1/2 et 1/3 ce qui favorise la formation d'assemblage sous la forme de micelles sphériques ou allongées [36]. Il a été montré que le pH influence le ratio entre les deux formes possibles de l'acide gras [11,36]. En modifiant ce ratio, il est possible de moduler la charge portée à la surface de l'assemblage, les interactions électrostatiques entre les têtes polaires et la quantité de liaisons hydrogènes formées entre les têtes polaires. Le paramètre d'empilement p est modifié et par conséquent la nature des assemblages en solution [11,95].

Le pH de la dispersion d'acide gras peut être contrôlé manuellement par ajout de NaOH ou d'HCl [95–99]. Dans le cas de l'acide érucique, un acide gras mono-insaturé que l'on retrouve dans les huiles végétales comme l'huile de colza ou les graines de moutarde, il est présent majoritairement sous forme protonée dans un environnement à faible pH ($8 < \text{pH} < 10$) (**Figure 20.a**). [96]. Compte tenu de la longueur de sa chaîne carbonée constituée de 22 carbones, il est faiblement soluble dans l'eau. Sa dispersion dans l'eau se comporte alors comme une émulsion de faible viscosité composée d'acide gras protonée et de quelques micelles sphériques constituées d'acide gras ionisé (**Figure 20.b**) [96]. L'augmentation du pH de la solution par addition de NaOH induit l'ionisation progressive de l'acide érucique sous la forme d'érucate de sodium, qui devient alors soluble dans l'eau et s'assemble sous la forme de micelles sphériques. La dispersion devient alors limpide (**Figure 20.b**). En augmentant progressivement le pH, la concentration en acide gras ionisé en solution augmente et les micelles sphériques deviennent allongées. Ces micelles allongées augmentent la viscosité des solutions en formant un réseau tridimensionnel (**Figure 20.c**) [96]. Cette transition d'assemblage par le biais du pH est complètement réversible [96]. L'addition de HCl au gel de micelles allongées induit la reprotonation de l'acide gras qui redevient insoluble dans l'eau et la transformation du gel sous la forme d'une émulsion de faible viscosité (**Figure 20.d**) [96].

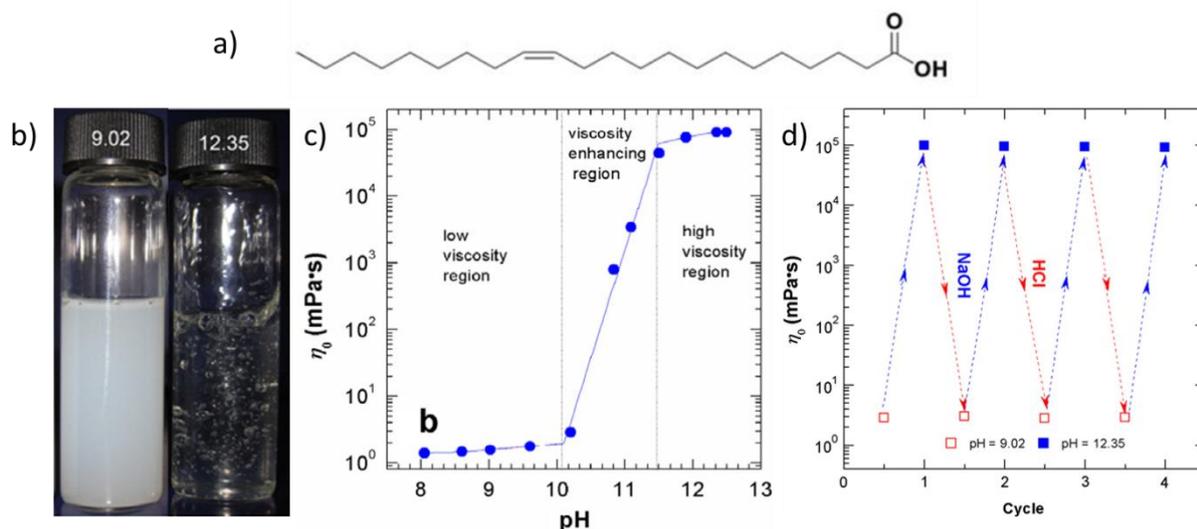


Figure 20: Etude du comportement de l'acide érucique en fonction du pH. a) structure chimique de l'acide érucique. b) Observation macroscopique d'une solution d'acide érucique en fonction du pH. A pH=9.02, la solution est turbide due à la faible solubilité du tensioactif. A pH=12.35, la dispersion est transparente sous forme de gel. c) Evolution de la viscosité de la dispersion en fonction du pH. A faible pH, la solution est peu visqueuse tandis qu'à haut pH, la viscosité est importante. d) Evolution de la viscosité en augmentant et diminuant le pH successivement par ajout de NaOH ou HCl [96].

Dans le cas des mélanges catanioniques sans sel ou acide gras/contre-ion, le pH de la solution est contrôlé par le rapport r entre les deux molécules [12]. L'état d'ionisation de l'acide gras ainsi que les interactions entre les molécules s'en retrouvent modifiés [12]. De nombreuses études ont été effectuées sur les mélanges acides gras/hydroxyde de triméthyltétradécylammonium (TTAOH) [14,15,78–80]. En excès de TTAOH à 25°C ($r < 0.4$), l'acide laurique est présent sous forme ionisée. La densité de charge à la surface des assemblages est alors élevée et des micelles sphériques sont formées [80]. La dispersion présente alors une faible viscosité proche de celle de l'eau. En augmentant r , c'est-à-dire en augmentant la concentration en acide gras dans l'échantillon ($0.48 < r < 0.51$) et donc en diminuant le pH, l'acide gras est présent à la fois sous la forme protonée et sous la forme ionisée. Les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et la densité de charge à la surface de l'assemblage diminuent et des liaisons hydrogènes entre les deux formes de l'acide gras se forment. Le paramètre d'empilement p augmente ce qui induit la transition des micelles sphériques vers des vésicules uni-lamellaires et multi-lamellaires entraînant une augmentation de viscosité [80].

3.1.1.2. Modification du pH par introduction de gaz ou par la lumière

Le pH peut également être contrôlé par d'autres moyens que par l'ajout manuel de base ou d'acide, comme le bullage de CO_2 [36,100–102] ou la lumière [103]. Récemment, le bullage a été employé pour moduler la dispersion des acides gras [102]. L'érucate de sodium, que nous avons décrit précédemment, s'assemble en milieu basique en micelles allongées connues pour former un gel [96]. En faisant buller du CO_2 dans la dispersion de micelles allongées, de l'acide carbonique est formé ce

qui induit une diminution du pH de la dispersion. La diminution du pH induit la protonation de l'acide gras sous la forme d'acide érucique et par conséquent la transition des micelles allongées en acide érucique insoluble dans l'eau [102]. La dispersion initialement limpide devient turbide (**Figure 21**).

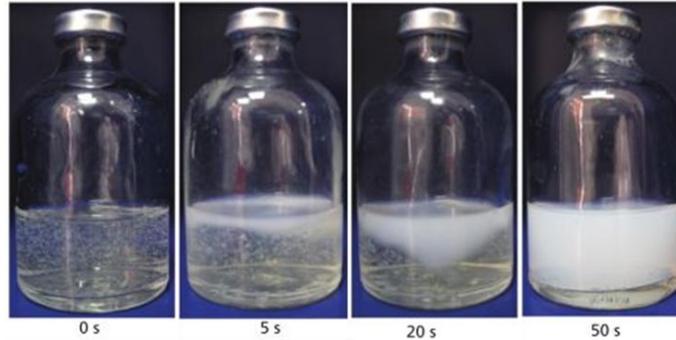


Figure 21: Evolution du comportement macroscopique d'une solution d'erucate de sodium (100 mM) en fonction du temps de bullage de CO₂ [102].

La lumière peut également être employée pour contrôler la nature des assemblages formés par les tensioactifs [20,21]. Ce stimulus présente l'avantage d'être facile à manipuler, non-invasif et avec une précision micrométrique et a déjà été employée pour contrôler la transition d'assemblage de tensioactifs [21,104–110]. Récemment, un système photosensible à base de 12-HSA a été développé [36]. Pour le disperser dans l'eau, l'hydroxyde de choline a été employé comme contre-ion en excès de telle sorte que le pH de la dispersion soit élevé et l'acide gras soit présent sous forme ionisée et s'assemble alors sous la forme de micelles sphériques (**Figure 22.a**).

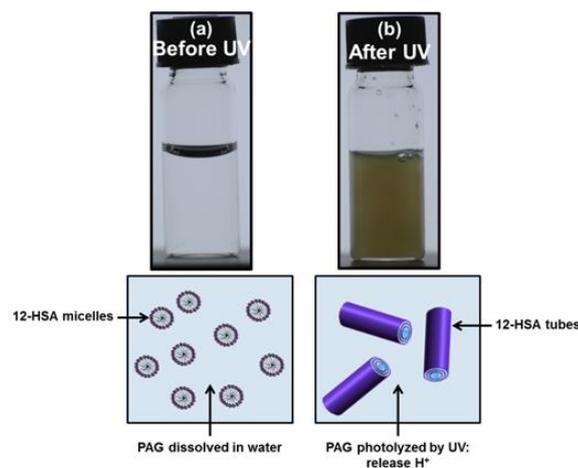


Figure 22: Transition des assemblages d'acide 12-hydroxystéarique et d'hydroxyde de choline grâce à la lumière UV. a) Avant UV, la solution est limpide due à la présence de micelles sphériques de 12-HSA ionisé. b) Après UV, des tubes multi-lamellaires sont formés. Ces tubes sont composés de 12-HSA ionisés et protonés qui coexistent dans l'assemblage [103].

La choline est un ion de grande taille et interagissant peu avec le groupement carboxylate ce qui favorise la formation de micelles en solution. Dans ces conditions, le paramètre d'empilement est d'environ 1/3. Une molécule photosensible, le nitrate de diphényliodonium (DPIN) est ajouté à la dispersion d'acide gras. Cette molécule libère des protons sous un rayonnement UV ce qui induit une diminution du pH [111,112]. L'irradiation sous UV de la dispersion de 12-HSA et de DPIN induit la libération de protons, et par conséquent la reprotonation de l'acide gras. Après UV, l'acide gras est présent sous deux formes, protonée et ionisée. Les interactions entre les têtes polaires (répulsions électrostatiques et liaisons hydrogènes), et la charge de surface sont modifiées. L'aire occupée par la tête polaire de l'acide gras est alors plus faible ce qui induit une augmentation du paramètre d'empilement et la transition des micelles sous la forme de tubes multi-lamellaires (**Figure 22**) [36].

3.2. Contrôle de la morphologie des assemblages supramoléculaires par la température

3.2.1. Effet de la température sur les interactions acide gras/contre-ion

La température est connue pour influencer les interactions entre le contre-ion et la tête polaire de l'acide gras [36]. Par exemple, l'influence de la température a été étudiée dans le mélange catanionique acide laurique/TTAOH [113]. En présence d'un excès de TTAOH ($r=0.47$), l'acide laurique est présent sous la forme d'ion laurate (L) et des ions hydroxydes sont présents en solution. Dans ces conditions, des phases lamellaires, composées d'ions laurates et d'ions TTA⁺, sont formées à cause de la forte attraction entre les deux molécules. Les ions TTA⁺ sont présents en excès dans la phase lamellaire ce qui induit une charge de surface positive et l'adsorption des ions hydroxydes à la surface des phases lamellaires [113]. L'augmentation de la température entraîne la désorption des ions hydroxydes et l'augmentation de la densité de charges à la surface des phases lamellaires ce qui induit la transition des phases lamellaires sous la forme de micelles allongées [113]. L'ion TTA⁺ présente une CMC élevée dans l'eau ce qui indique une forte affinité pour la phase aqueuse. En augmentant encore la température, la désorption de l'ion TTA⁺ des micelles allongées et la dissociation des complexes triméthyltétradécylammonium-laurate (TTA-L) ont lieu. Le TTA⁺ se retrouve alors sous la forme de monomères dans l'eau. La densité de charge à la surface des micelles allongées diminue ce qui entraîne une augmentation du paramètre d'empilement p et la transition des micelles allongées sous la forme de vésicules à haute température [113]. Ainsi, en augmentant la température, trois assemblages supramoléculaires ont été observés successivement : des phases lamellaires, des micelles et des vésicules.

3.2.2. Effet de la température sur les chaînes carbonées des acides gras

La température modifie également l'état des chaînes hydrophobes des tensioactifs et par conséquent la morphologie des assemblages [36]. L'augmentation de la température entraîne la fusion des chaînes carbonées appelée aussi transition de phases des bicouches. A basse température, les

bicouches sont présentes dans un état gel L_β dans lequel les chaînes carbonées sont rigides et organisées. Avec l'augmentation de la température, ces chaînes carbonées transitent dans un état désordonné et fluide L_α [36]. La température à laquelle a lieu cette transition dépend de la structure chimique de l'acide gras, du pH de la solution, de la force ionique et des interactions acide gras/contre-ion [36,85]. Le phénomène de transition peut selon le système avoir lieu à une température précise ou s'étaler sur une large gamme de température.

Les dispersions de 12-HSA en présence d'éthanolamine illustre parfaitement les modifications engendrées par la température sur les propriétés rhéologiques. Le 12-HSA en présence d'éthanolamine en quantité équimolaire, forme des tubes multi-lamellaires avec une épaisseur des bicouches de $40 \pm 1 \text{ \AA}$ à température ambiante [68,69]. Dans le cas de l'éthanolamine, la transition des bicouches de l'état gel L_β à l'état fluide L_α est progressive : elle commence à 47°C et se termine à 70°C [69]. A la fin de la transition des bicouches, leur épaisseur a été mesurée par diffusion des neutrons aux petits angles aux alentours de $23 \pm 1 \text{ \AA}$, caractéristique de bicouches dans un état fluide [69]. Lorsque $T > 70^\circ\text{C}$, des micelles sphériques sont présentes en solution [68]. La viscosité de ce système a été mesurée en fonction de la température (**Figure 23**). [114].

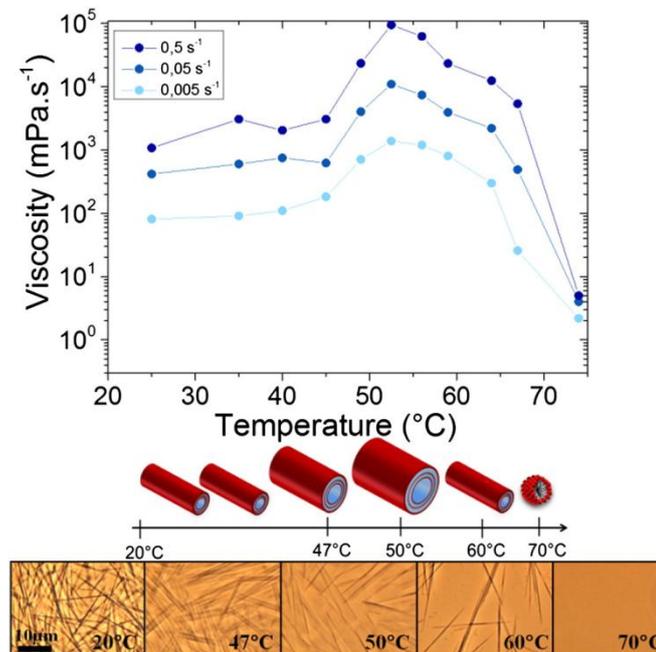


Figure 23: Evolution de la viscosité des solutions de tubes de 12-HSA en fonction de la température à trois taux de cisaillements différents. Le comportement des tubes de 12-HSA avec la température est rappelé dans l'illustration avec les images de microscopie à contraste de phase correspondantes [36].

Au cours de la transition des bicouches, la viscosité des dispersions augmente d'un facteur 10 avec la température. Elle atteint un maximum aux alentours des 50°C , température pour laquelle le diamètre des tubes est maximum (**Figure 23**). La viscosité diminue ensuite pour atteindre ensuite une très faible valeur vers 70°C dû à la transition des tubes sous la forme de micelles (**Figure 23**). La transition des

bicouches dans le cas des tubes de 12-HSA peut être contrôlée par la nature du contre-ion et donc se produire à différentes températures [69].

L'accroissement de la viscosité au cours de la transition des bicouches a également été observé dans le cas du système catanionique acide myristique/CTAOH pour lequel les molécules s'assemblent sous la forme de vésicules facettées dans un état gel L_{β} [83,85]. L'augmentation de la température induit la transition progressive des bicouches de l'état gel vers l'état fluide et une perte de rigidité des bicouches entraînant la transition des vésicules facettées en vésicules sphériques avec la température. Cette transition progressive des bicouches conduit à la coexistence métastable de chaînes dans un état cristallin et d'autres dans un état fluide induisant une réorganisation du système : les vésicules se réorganisent et des points de connections sont créés entre les vésicules ce qui induit un accroissement de la viscosité de la dispersion. Lorsque la transition est terminée et que les vésicules facettées ont totalement disparu, la viscosité du système diminue de nouveau.

3.3. Contrôle des propriétés interfaciales et moussantes par les conditions environnementales

3.3.1. Effet du pH et la température sur les propriétés interfaciales

3.3.1.1. Effet du pH sur la monocouche à l'interface

Le pH est connu pour modifier l'organisation et les propriétés de la monocouche des acides gras à l'interface air-eau [115]. Nous avons montré qu'en solution, le pH influençait l'état d'ionisation de l'acide gras et les interactions intermoléculaires. Le pH modifie également l'état d'ionisation de l'acide gras à l'interface air-eau, la densité de charges des molécules à la surface et par conséquent la tension de surface [54]. Par spectroscopie infra-rouge de réflexion-adsorption (IRRAS) et tensiométrie, le comportement du myristate de sodium a été étudié en fonction du pH [54]. Lorsque le pH de la sous-phase est faible (pH = 8-9), la tension de surface est mesurée à 34 mN/m et la densité de surface évaluée à 8.10^{-6} mol/m² (**Figure 24.a**) [54]. Les spectres d'IRRAS présentent deux bandes à 1552 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹, caractéristiques de la fonction carboxylate et de la fonction carboxylique respectivement, ce qui signifie que la monocouche à l'interface est constituée des deux formes de l'acide gras (**Figure 24.b**). La présence de l'acide gras sous forme protonée à l'interface, écrante les interactions électrostatiques entre les têtes polaires des acides gras ionisés ce qui permet de réduire la distance séparant deux molécules à l'interface, d'augmenter la densité de molécules dans la monocouche d'où la faible tension de surface mesurée.

L'ajout de NaOH dans la solution de myristate de sodium entraîne une augmentation du pH. La tension de surface de la solution de myristate de sodium à pH=12 a été mesurée autour de 56 mN/m et la densité de surface est deux fois plus faible qu'à pH = 8-9 (**Figure 24.a**) [54]. Dans ces conditions, les spectres d'IRRAS sont composés d'une bande à 1552 cm⁻¹ caractéristique de la fonction carboxylate (**Figure 24.b**). La monocouche à l'interface est donc constituée uniquement d'acides gras

ionisés. Les interactions répulsives entre les têtes polaires maintiennent les molécules à une certaine distance les unes des autres ce qui induit une faible densité de molécule à l'interface et une tension de surface élevée. L'ajout de HCl entraîne une diminution du pH et la reprotonation partielle de l'acide gras et le retour de la tension de surface à des valeurs plus faibles. L'ajout d'une plus grande quantité de HCl induit une forte diminution du pH. La tension de surface est mesurée à 50 mN/m (**Figure 24.a**) [54]. A pH=3, l'acide gras est entièrement protoné comme le montre les spectres d'IRRAS avec la présence d'une seule bande à 1700 cm⁻¹ typique de la fonction carboxylique (**Figure 24.b**).

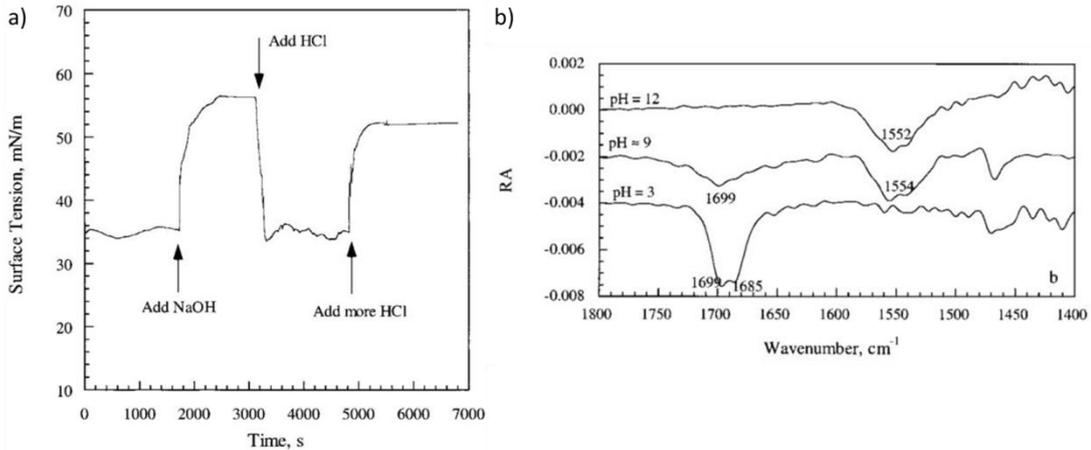


Figure 24: a) Evolution de la tension de surface d'une solution de myristate de sodium à 0.5mM et 25°C en fonction du pH par ajout de NaOH et HCl. Avant l'ajout de NaOH, pH=8. Après l'ajout de NaOH, pH=12. Après l'ajout de HCl, pH=8. L'ajout d'une plus grande quantité de HCl induit une diminution du pH à pH=3. b) Spectres infra-rouge de réflexion-adsorption (IRRAS) de la monocouche d'acides gras adsorbés à l'interface air/D₂O à une concentration de 3 mM [54].

Ce phénomène a également été vérifié à l'interface huile-eau où le pH a été utilisé pour produire des gouttelettes d'huile autopropulsées [116]. Des gouttelettes d'huile composées d'acide oléique anhydre et de nitrobenzène sont déposées à la surface d'une solution d'oléate de sodium à pH=12. A l'interface entre la solution basique et la gouttelette d'huile, l'acide oléique anhydre est hydrolysé sous la forme de deux oléates. Les oléates formés se retrouvent à l'interface huile-eau et les interactions électrostatiques entre les têtes polaires ionisées engendrent un gradient de tension à l'interface de la gouttelette. L'effet Marangoni induit un déplacement des molécules d'acide oléique anhydre à l'interface vers la zone de contact entre la goutte et la solution basique afin de réduire le gradient de tension. Ce mouvement des molécules induit un déplacement de la gouttelette à la surface de la solution basique. Ce déplacement met en contact de nouveaux oléiques anhydres avec la solution basique ce qui assure l'autopropulsion de la gouttelette jusqu'à sa disparition.

3.3.1.2. Effet de la température sur les assemblages adsorbés à l'interface

Les assemblages supramoléculaires peuvent migrer, s'adsorber à l'interface former sous une monocouche à l'interface une couche de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur dont les propriétés peuvent être contrôlées grâce à la température [36,117,118]. Les tubes multi-lamellaires de 12-HSA que nous avons précédemment décrit, migrent vers l'interface air-eau et s'adsorbent sous une monocouche dense d'acide gras sans se détruire. Cette monocouche est rigide due aux fortes interactions (liaisons hydrogènes) entre les molécules à l'interface ce qui empêche la destruction des tubes au contact de l'interface (**Figure 25**) [117]. Les tubes présents à l'interface possèdent le même comportement thermique que les tubes en solution. En dessous de la température de transition, les tubes multi-lamellaires possèdent une taille et un diamètre similaire à ceux présents en solution. Quand la transition des bicouches a lieu à 50°C, le diamètre des tubes augmente. Les tubes présents à l'interface fusionnent sous la forme d'une structure multi-lamellaire (**Figure 25**). Une nouvelle augmentation de la température entraîne la diminution du diamètre des tubes en solution et un nouveau changement du comportement de l'interface. Les tubes à l'interface se reforment et s'adsorbent sous une monocouche d'acide gras. A la fin de la transition des bicouches vers 70°C, les tubes en solution et à l'interface transitent sous la forme de micelles et l'interface est alors constituée d'une simple monocouche d'acide gras.

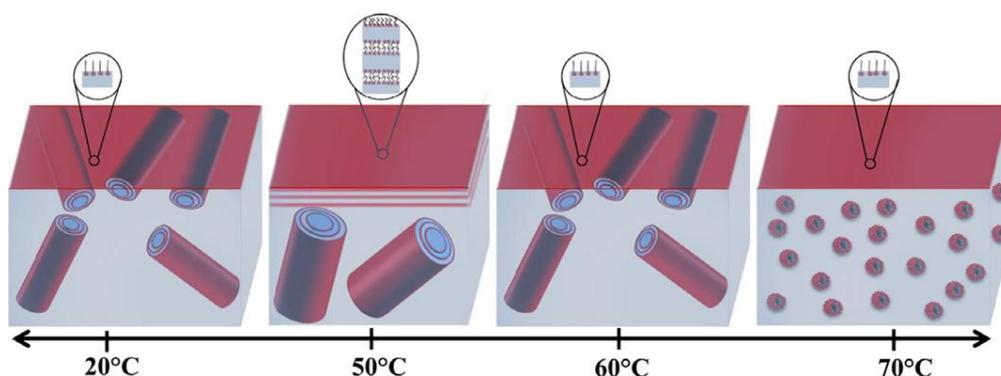


Figure 25: Comportement des tubes de 12-HSA à l'interface air/eau en fonction de la température.

[117]

Ce changement de comportement à l'interface est complètement réversible puisqu'une diminution de la température entraîne la reformation des tubes et leur adsorption à l'interface [117]. Ce changement de comportement à l'interface modifie de ce fait la rhéologie interfaciale [114]. Avant la transition de phases des bicouches, la monocouche à l'interface et les tubes sont dans un état cristallin et l'élasticité de la couche à l'interface est élevée tandis que lorsque la transition a lieu, les tubes et la monocouche transitent dans un état fluide. L'interface perd donc son caractère viscoélastique avec l'augmentation de la température [114].

Ce comportement a également été observé dans les systèmes catanioniques à base d'acide gras [118]. Par microscopie à angle de Brewster, il a été observé que les vésicules d'acide myristique et de

chlorure de cetyltriméthylammonium (CTACl) migraient vers l'interface pour se casser et former une monocouche rigide et dense composée des deux tensioactifs. Les analyses de microscopie confocale ont montré la présence de plusieurs couches de vésicules intactes en dessous de la monocouche à l'interface qui crèment avec le temps. Au bout de plusieurs semaines, les vésicules sous la monocouche se réorganisent sous la forme de couches multi-lamellaires. Par rhéologie interfaciale, il a été montré que les propriétés de l'interface pouvaient être modulées par la température. A température ambiante, les vésicules à l'interface sont dans un état gel cristallin et extrêmement rigides et l'interface est alors rigide. En augmentant la température, cette rigidité de l'interface est perdue suite à la transition des bicouches des vésicules de l'état gélifié vers un état fluide [114].

3.3.2. Contrôle des propriétés moussantes et émulsifiantes par le pH et la température

Les acides gras sont des tensioactifs qui produisent facilement de la mousse [36–40]. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, les propriétés interfaciales des dispersions d'acide gras peuvent être modifiées par le pH. Le changement de ces propriétés interfaciales modifient par conséquent les propriétés moussantes de ces dispersions [36,50]. La nature des assemblages d'acide gras présents dans la dispersion modifie également les propriétés moussantes des solutions [36,40,119]. Certains assemblages de taille importante comme les vésicules, les tubes ou les phases lamellaires peuvent être emprisonnés dans les bords de Plateau dans la mousse au cours de sa formation, augmentant localement la viscosité et ralentissant ainsi voir supprimant le drainage [119]. Un changement dans la nature des assemblages engendré par le pH ou par la température peut donc entraîner une modification de la stabilité des mousses.

3.3.2.1. Mousses d'acides gras sensibles au changement de pH

La moussabilité, la stabilité des bulles et de la mousse et la rhéologie de surface sont optimales lorsque le pH de la dispersion d'acide gras est proche du pKa de celui-ci. Il a été montré qu'une modification du pH changeait les propriétés interfaciales ce qui peut entraîner un changement dans le comportement des mousses d'acide gras [120]. C'est par exemple le cas de l'acide oléique en présence d'hydroxyde de sodium. Pour un $\text{pH} < \text{pKa}$ de l'acide oléique, celui-ci devient insoluble dans l'eau. Les molécules s'assemblent alors sous la forme de gouttelettes d'huiles. L'interface air/eau n'est alors pas couverte de tensioactifs et les gouttelettes d'huiles engendrent la rupture des films minces entraînant la destruction de la mousse. Lorsque $\text{pH} > \text{pKa}$, les acides gras sont présents sous forme ionisée. Les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires entraînent une faible densité de molécules à l'interface ce qui influence la tension de surface et les propriétés moussantes. Enfin lorsque le pH est proche du pKa de l'acide gras, la coexistence des formes protonée et ionisée de l'acide gras à l'interface ainsi que la formation de vésicules en solution permettent la formation de mousse stable [120].

Récemment, une étude portant sur le comportement moussant de l'acide stéarique en présence de différent contre-ions aminés (éthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine) a été publiée [42].

Dans ces conditions, l'acide stéarique s'assemble sous la forme de bicouches de type vésicules ou phases lamellaires. Ces assemblages sont connus pour induire une meilleure stabilisation des mousses que les micelles. En utilisant l'azote comme gaz pour la formation des mousses, les mousses obtenues sont stables sur plusieurs heures. En remplaçant l'azote par du CO_2 , les propriétés moussantes sont complètement modifiées. Les mousses obtenues par bullage de CO_2 ont une faible moussabilité, sont instables et s'effondrent très rapidement. En faisant buller du CO_2 , celui-ci se dissout dans l'eau et acidifie le milieu entraînant une protonation de l'acide gras et la perte des propriétés tensioactives et moussantes de l'acide gras. Ces travaux illustrent comment les propriétés moussantes peuvent être facilement modulées par la nature du gaz qui peut induire un changement de pH des solutions.

3.3.2.2. Mousses thermosensibles à base d'acide gras

Nous avons décrit précédemment que les assemblages d'acides gras peuvent être modifiés par la température. Des mousses sensibles à la température ont ainsi été formées à partir des tubes multi-lamellaires de 12-HSA [40]. Les mousses obtenues à partir de ce système se sont avérées extrêmement stables dans le temps : pendant près de 6 mois, la mousse n'évolue pas (**Figure 26.a**).

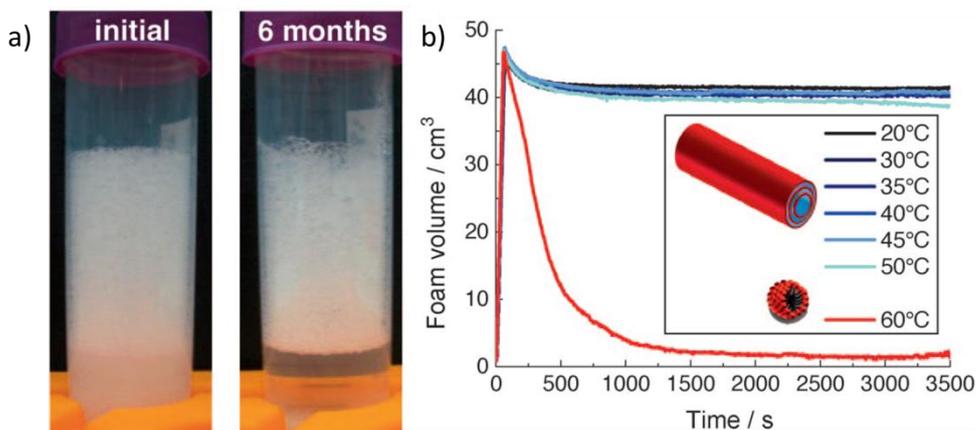


Figure 26: (a) Photographies d'une mousse de 12-HSA à température ambiante après formation et après 6 mois. (b) Evolution de la stabilité des mousses en fonction de la température. En dessous de la température de transition des bicouches ($T < 60^\circ\text{C}$), les mousses sont stables. A 60°C , la mousse s'effondre en quelques minutes [121].

Cette stabilité s'explique par la présence des tubes dans les bords de Plateau bloquant ainsi les phénomènes de drainage du liquide, de coalescence et de mûrissement [40]. Sous l'effet de la température, les tubes transitent en micelles dans les bords de Plateau. Les micelles sont connues pour ne pas stabiliser efficacement les bords de Plateau à cause de leur taille nanométrique. Cette transition entraîne la destruction de la mousse en quelques minutes (**Figure 26.b**). Ce phénomène est complètement réversible. La diminution de la température en dessous de la température de transition entraîne la reformation des tubes et la restabilisation de la mousse [40].

3.3.2.3. Mousses d'acide gras sensibles à la lumière

En se basant sur le comportement des tubes de 12-HSA face à la température, des mousses sensibles à plusieurs stimuli ont été développées [121]. Par exemple, en ajoutant des particules de noir de carbone dans une dispersion de 12-HSA, des mousses photostimulables ont été obtenues. L'ajout de particules de noir de carbone n'engendre aucune modification du comportement des tubes multi-lamellaires formés en solution. Lors de la formation de la mousse à partir des dispersions de 12-HSA et de particules de carbone, les particules se retrouvent piégées dans les bords de Plateau sans modifier ni l'excellente stabilité de la mousse, ni la sensibilité du système à la température (**Figure 27**). En irradiant la mousse par un rayonnement UV ou par la lumière du soleil, les particules de carbone absorbent le rayonnement lumineux pour le convertir en énergie thermique. La température dans les canaux liquides de la mousse augmente lors de l'irradiation lumineuse induisant la transition des tubes en micelles et la destruction de la mousse. En remplaçant les particules de noir de carbone par des particules magnétiques, la mousse peut être détruite par l'application d'un champ magnétique. En appliquant un champ magnétique à proximité de la mousse grâce à un aimant, les particules magnétiques se retrouvent attirées par l'aimant et se déplacent dans la mousse entraînant la rupture des canaux liquides et des films dans lesquels les particules étaient piégées et par conséquent la destruction de la mousse (**Figure 27**).

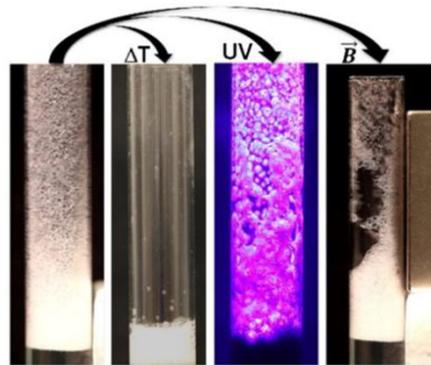


Figure 27 : Illustration du caractère stimuable des mousses de 12-HSA en présence de particules suite à l'application d'une variation de température, à l'application d'un stimulus lumineux et d'un champ magnétique [121].

3.3.2.4. Emulsions stimulables à partir d'acide gras

A notre connaissance, peu de travaux font référence à l'étude d'émulsions produites à partir d'acides gras sensibles à des stimuli contrairement aux mousses [36].

Le comportement des assemblages catanioniques à base d'acide myristique et de chlorure de cetyltriméthylammonium a été étudié à l'interface huile-eau [122]. Ces deux molécules s'assemblent en solution sous la forme de disques sur une large gamme de rapport r ($0.4 < r < 0.7$). Des émulsions H/E ont été produites à partir de ces dispersions de catanioniques et du tétradécane comme huile. Il a été observé que les disques s'agrégeaient entre eux sous la forme de particules. Ces particules,

constituées de plusieurs disques, s'adsorbent à l'interface huile-eau, et stabilisent les émulsions comme dans les émulsions de Pickering. Le rapport molaire entre les deux molécules est connu pour contrôler la taille des disques de catanioniques [12,84]. En changeant le rapport molaire lors de la préparation des dispersions de catanioniques, la taille des disques est modifiée ce qui influence l'angle de contact des particules constituées de disques à l'interface huile-eau, la tension interfaciale et par conséquent la stabilité de l'émulsion [122]. Cependant cette modification n'est pas due à l'utilisation d'un stimulus externe mais à un changement de composition de la dispersion d'acide gras qui entraîne une modification du pH de la dispersion comme décrit dans la partie 2.3.

Les propriétés stimulables d'une émulsion produite à partir d'acide stéarique en présence des différents contre-ions aminés (éthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine) utilisés pour produire des mousses sensibles au pH ont été étudiées [42]. Ces systèmes s'auto-assemblent sous la forme de vésicules ou de phases lamellaires selon la structure de l'amine. Des émulsions produites à partir d'hexadécane et des dispersions d'acide stéarique par ultrasons se sont révélées très stables sur plusieurs mois. Le bullage de CO₂ dans l'émulsion a engendré la déstabilisation de l'émulsion et la séparation de phase de l'huile et de l'eau. Ce comportement peut s'expliquer par l'acidification de l'émulsion par le bullage de CO₂ et par conséquent la modification de l'état d'ionisation de l'acide stéarique. Avec l'introduction de CO₂, l'acide gras qui coexistait initialement sous forme protonée et ionisée à l'interface, se retrouve exclusivement sous la forme protonée, ce qui induit une modification de l'activité de surface de la molécule et la perte des propriétés émulsifiantes de l'acide stéarique.

4. Conclusions et démarche scientifique

4.1. Conclusions et enjeux

Nous venons de décrire l'importance du rapport molaire r dans le cas de systèmes catanioniques qui influence les propriétés des dispersions à différentes échelles allant de l'assemblage supramoléculaire aux propriétés macroscopiques du mélange (rhéologique, interfaciale, moussante et émulsifiante) [12]. A l'inverse, nous avons mis en évidence que peu de travaux font état de l'influence de ce paramètre r sur les propriétés des dispersions dans le cas de mélange acide gras/contre-ion organique aminé [12]. Seulement quelques récentes études s'intéressent à ce sujet de recherche en faisant varier la structure du contre-ion ou son hydrophobicité [19,42].

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'influence du rapport molaire entre l'acide gras et le contre-ion organique aminé ainsi que de plusieurs paramètres physico-chimiques (structure chimique du contre-ion, température et pH) sur la morphologie des assemblages supramoléculaires en solution et sur leurs propriétés fonctionnelles (moussantes et émulsifiantes), dans le but de pouvoir les contrôler en fonction des conditions environnantes.

4.2. Stratégie et démarche expérimentale

Notre stratégie a consisté tout d'abord à sélectionner l'acide gras et le contre-ion à étudier. Notre choix s'est naturellement porté sur l'acide myristique comme acide gras modèle, ce dernier ayant fait l'objet de nombreuses publications dans le cas des mélanges catanioniques [12]. Quant au contre-ion, notre choix s'est porté sur l'hydroxyde de choline, qui est une base forte efficace dans la dispersion des acides gras [18]. Les travaux antérieurs ont mis en évidence que les ions aminés et plus particulièrement la choline permettaient de diminuer efficacement la température de Krafft des acides gras, d'où notre choix de la choline comme contre-ion [61]. Enfin, la choline présente la particularité d'être un ion d'origine biologique contrairement à de nombreux ions aminés qui peuvent être toxiques [123].

Dans une première partie, nous avons caractérisé l'effet du rapport molaire entre l'acide myristique et l'hydroxyde de choline et de la température sur le comportement des dispersions. Ce travail a été effectué en réalisant une caractérisation multi-échelle afin de déterminer le lien entre le comportement moléculaire de l'acide gras et la morphologie de l'assemblage en solution. Pour comprendre précisément le rôle de la choline dans la dispersion de l'acide myristique, nous avons étudié le comportement des dispersions d'acide myristique en présence de deux autres contre-ions aminés dont la structure des ions est proche de celle de la choline. Nous avons utilisé comme contre-ion : l'hydroxyde de tétraméthylammonium et l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium. En se basant sur une caractérisation physico-chimique similaire à celle présentée dans le cas de l'hydroxyde de choline, nous avons pu déterminer l'effet de l'hydrophobicité et de la structure chimique de l'ion ammonium sur le comportement des dispersions d'acide myristique.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés fonctionnelles des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline. Les acides gras présentent en effet des propriétés fonctionnelles prometteuses malgré leur faible utilisation [37–39]. Le but de cette étude est de faire le lien entre la morphologie des assemblages supramoléculaires, qui dépendent du rapport molaire et de la température, et les propriétés moussantes et émulsifiantes.

Enfin, en se basant sur les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés en solution et moussantes, nous avons été en mesure de construire un système à base d'acide gras sensible aux UV. Nous avons combiné la sensibilité des acides gras au pH avec une molécule photosensible ayant la faculté de libérer des protons sous UV dans le but de moduler la morphologie des assemblages d'acide gras sous irradiation UV et par conséquent les propriétés macroscopiques des dispersions.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Nous avons étudié l'influence de la nature chimique du contre-ion, de la composition du système et de la température sur la structure des assemblages d'acides gras formés et les propriétés macroscopiques qui en découlent. Les systèmes acides gras/contre-ion ont été caractérisés d'un point de vue physico-chimique par différentes techniques qui sont présentées dans ce chapitre. La première partie présente les matières premières, le protocole de préparation des échantillons et la méthodologie employée pour établir les diagrammes de phases des systèmes acides gras/contre-ion. Dans la seconde partie, la caractérisation des assemblages d'acide gras en solution par la diffusion des neutrons aux petits angles et par microscopie est présentée. La troisième partie détaille les techniques de caractérisation employées pour l'étude des interactions moléculaires au sein de ces systèmes. Enfin la dernière partie décrit les protocoles employés pour la production et la caractérisation des interfaces, des mousses et des émulsions.

1. Préparation des solutions d'acides gras et de contre-ions

1.1. Matières premières

1.1.1. Les acides gras

Pour réaliser ce projet de thèse, nous avons employé des acides gras de différentes longueurs de chaîne carbonée dont la structure moléculaire est représentée en **Figure 28**. L'acide myristique, l'acide palmitique et l'acide stéarique contiennent respectivement 14, 16 et 18 atomes de carbones. Les acides gras employés présentent une pureté avoisinant les 99% et proviennent de chez Sigma Aldrich (acide myristique : M 3128 ; acide palmitique : P0500 ; acide stéarique : S4751). Ils n'ont subi aucune étape de purification avant utilisation et ils ont été conservés aux températures recommandées par le fournisseur (-20°C pour l'acide myristique, à température ambiante pour l'acide palmitique et 4°C pour l'acide stéarique)

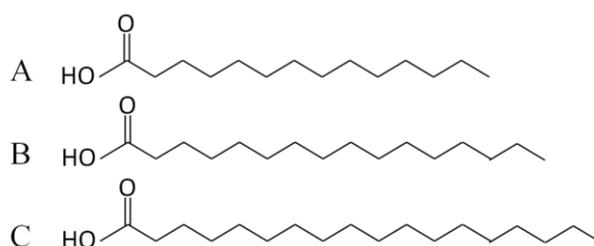


Figure 28: Structure chimique des acides gras employés dans ce projet. A: acide myristique. B: acide palmitique. C: acide stéarique.

1.1.2. Les contre-ions

Trois ammoniums quaternaires ont été employés dont la structure chimique est relativement proche (**Figure 29**). Ils possèdent trois groupements méthyles et seule la nature du quatrième groupement alkyl varie. Les contre-ions employés sont sous la forme de sels d'hydroxyde.

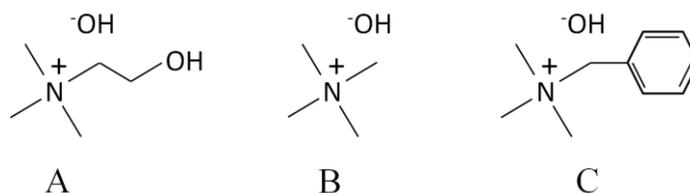


Figure 29: Structure chimique des contre-ions utilisés. A: Hydroxyde de choline. B: hydroxyde de tétraméthylammonium. C: hydroxyde de benzyltriméthylammonium.

La choline possède en plus des trois groupements méthyles, un groupement hydroxyéthyle. La choline est un nutriment essentiel généralement classé parmi les vitamines B (**Figure 29.A.**). L'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) est un sel d'ammonium dans lequel l'ammonium quaternaire

possède 4 groupements méthyles (**Figure 29.B**). Il est principalement employé dans la synthèse de composés organiques en industrie pharmaceutique. L'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (BTAOH) est un sel d'ammonium quaternaire possédant trois groupements méthyles et un groupement benzyl (**Figure 29.C**). Appelé aussi Triton-B, ce sel d'ammonium agit comme une base organique et est employé dans les réactions de déshydratation (condensation aldol). Les solutions de contre-ion employées sont vendues par Sigma Aldrich sous la forme de solution diluées dans l'eau à différents pourcentages massiques : 46% m/m pour l'hydroxyde de choline (Ref : 292257), 10% m/m pour l'hydroxyde de tétraméthylammonium (Ref : 328251) et 40% m/m pour l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (Ref : 246034). Les solutions ont été conservées à 4°C.

1.2. Protocole de dispersion des acides gras en solution aqueuse

Dans un premier temps, la quantité d'acide gras nécessaire a été pesée exactement dans un tube. Des solutions à 1 M en contre-ion sont préparées dans de l'eau ultra-pure (Millipore) à partir des solutions commerciales. Tout au long de ce travail, nous avons défini le rapport molaire R entre l'acide gras et le contre-ion comme le quotient entre le nombre de mole de contre-ion et le nombre de mole d'acide gras (**Équation 5**).

Équation 5: Equation du rapport molaire R entre la choline et l'acide gras.

$$R = \frac{n_{(choline)}}{n_{(acide\ gras)}}$$

Le volume souhaité de solution à 1 M en contre-ion a été ajouté afin d'obtenir une solution avec le rapport molaire désiré entre l'acide gras et le contre-ion. L'eau ultra-pure a ensuite été ajoutée afin que la concentration finale en acide gras soit de 10 mg/mL. Les solutions ont été chauffées à 75°C pendant 5 minutes puis laissées à température ambiante jusqu'à stabilisation. Elles ont par la suite été congelées à -18°C. Ce cycle de chauffage-congélation a été répété jusqu'à la complète dispersion des acides gras et l'obtention d'une solution homogène.

Pour étudier l'effet du rapport molaire entre le contre-ion et l'acide gras, nous avons fait varier R de 0.4 à 2. En dessous de R=0.4, la quantité de contre-ion ajoutée n'était pas suffisante pour disperser l'acide gras. Des cristaux d'acide gras restaient présents en solution (**Figure 30**).

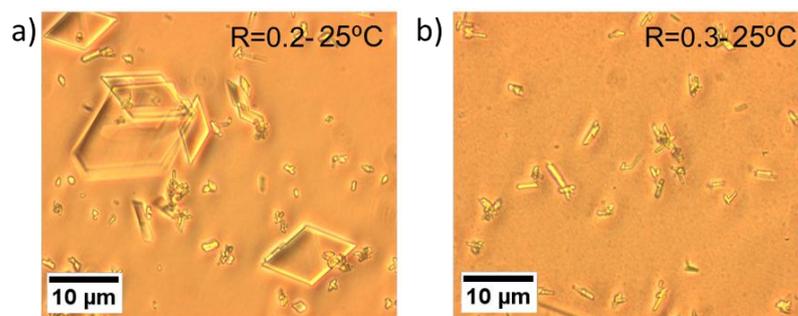


Figure 30: Observation en microscopie optique des solutions d'acide gras à 25°C : (a) R=0.2 et (b) R=0.3. Des cristaux sont observés en solution.

Selon le type d'analyse physico-chimique effectué, la composition des échantillons a été modifiée. Dans le cas des analyses de diffusion des neutrons aux petits angles, les solutions ont été préparées en employant l'acide myristique hydrogéné dispersé dans de l'eau deutérée. A l'inverse, les mesures faites en résonance magnétique nucléaire ont été pratiquées sur des échantillons composés d'acide gras deutéré dispersés dans de l'eau dé-deutérée pour l'étude du comportement des bicouches. De même pour certaines techniques employées comme la résonance magnétique nucléaire ou la diffraction des rayons X, la concentration en acides gras dans les échantillons a été augmentée à 20 mg/mL afin d'accroître le signal mesuré. Cette augmentation de concentration n'a induit aucune modification notable sur le comportement des dispersions (aspect macroscopique, morphologie des assemblages, etc.).

Dans le cas des systèmes photosensibles, nous avons fait varier la longueur de la chaîne de l'acide gras. La concentration finale en acides gras dans les échantillons a été fixée à 8 mg/mL et le rapport molaire entre l'acide gras et l'hydroxyde de choline est de 1 pour l'acide myristique, 1.4 pour l'acide palmitique et de 1.6 pour l'acide stéarique. Afin de préparer les solutions photosensibles, une solution mère contenant une molécule sensible aux rayonnements ultra-violet, le nitrate de diphényliodonium noté DPIN, a préalablement été préparée à 50 mM dans l'eau ultrapure. Le volume souhaité de cette solution à 50 mM en DPIN a ensuite été ajouté aux mélanges acides gras-hydroxyde de choline afin que la concentration finale en DPIN soit de 10 mM. Les échantillons ainsi préparés ont été agités pendant 15 minutes par agitation magnétique. Les échantillons étaient protégés de la lumière par du papier aluminium. Les solutions ont ensuite été versées dans des cuves en quartz de 2 mm et placées sous une lampe UV VL-4.LC 4W (Vilbert Lourmat, France) à une longueur d'onde de 236 nm pendant une heure trente pour l'acide myristique et huit heures pour l'acide palmitique et l'acide stéarique. Les échantillons ayant subi l'irradiation UV ont été conservés à température ambiante.

1.3. Diagramme de phases des systèmes acides gras/contre-ion.

Un diagramme de phase des dispersions d'acide gras a été établi par observation visuelle. La température des échantillons est contrôlée grâce à une étuve ou un bain dont la température varie de 10°C à 50°C. Les échantillons du système acide myristique/hydroxyde de choline ont été conservés au

moins quatre jours à une température donnée tandis que les échantillons des systèmes acide myristique/TMAOH et acide myristique/BTAOH ont été conservés trois jours. Pour le système acide myristique/hydroxyde de choline, les observations au bout de trois jours sont les mêmes que celles obtenue au bout de quatre jours. Des observations sous polariseurs croisés ont également été réalisées afin de déterminer la biréfringence des phases observées. Les différentes phases observées ont ensuite été caractérisées par les techniques présentées dans les parties suivantes afin de déterminer la nature de l'assemblage formé et le comportement des acides gras en solution.

2. Caractérisation multi-échelle des assemblages d'acide gras en solution

2.1. Diffusion des neutrons aux petits angles (de 0.5 à 100 nm)

Principe de la méthode :

La diffusion des neutrons aux petits angles (notée DNPA) est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des informations sur la forme et l'organisation des assemblages supramoléculaires dispersés dans un milieu homogène. Les objets étudiés ont une taille généralement comprise entre 0.5 et 100 nm.

Le rayonnement incident de neutrons est une onde plane se propageant dans la direction donnée par le vecteur d'onde \vec{k} . Lorsque le rayonnement incident entre en contact avec un atome de l'échantillon, celui-ci est diffusé dans toutes les directions de l'espace. Sur la **Figure 31**, une direction particulière est représentée par le vecteur \vec{k}' qui forme avec la direction initiale un angle θ . Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini comme la soustraction vectorielle de \vec{k} et \vec{k}' . La DNPA consiste donc à envoyer un faisceau collimaté de neutrons possédant une longueur d'onde λ sur un échantillon et à analyser la variation de neutrons diffusés suivant un angle de diffusion θ grâce à un détecteur.

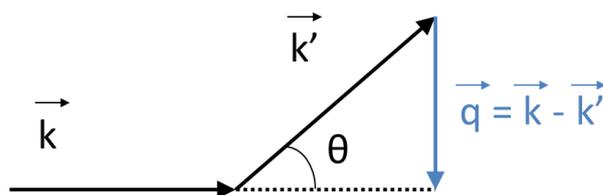


Figure 31: Schéma du principe de la diffusion des neutrons.

Le faisceau de neutrons incident possédant une longueur d'onde λ et une fréquence f est considéré comme une onde plane dont la propagation peut s'écrire :

Équation 6 : Equation de la propagation du faisceau de neutrons incident.

$$\psi_k = e^{-i(kx-2\pi ft)}$$

Une fois que l'onde incidente interagit avec la matière, elle est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Elle devient alors sphérique et s'écrit :

Équation 7 : Equation de la propagation de du faisceau de neutrons diffusé

$$\psi_{kr} = -\frac{K}{r} e^{-i(kx-2\pi ft)}$$

Avec K, l'amplitude de la diffusion.

La probabilité qu'un neutron soit diffusé est proportionnelle à la section efficace de diffusion σ qui caractérise la portée des interactions neutrons-matière. Cette section efficace de diffusion, qui à la dimension d'une surface, est proportionnelle à la longueur de diffusion b de l'atome et est définit par :

Équation 8 : Equation de la section efficace de diffusion

$$\sigma = 4\pi b^2$$

Considérons le flux incident de neutrons $\phi(\lambda)$ qui arrive sur l'échantillon, lequel diffuse un nombre de neutrons $I(\theta)$ sur une surface S située à une distance r (correspondant à un angle solide $\Delta\Omega=S/r^2$). L'intensité diffusée $I(\theta)$ dépend alors du flux incident $\phi(\lambda)$, de la section efficace différentielle de diffusion $\delta\sigma(\theta)/\delta\Omega$, qui représente le nombre de neutrons diffusés par seconde dans l'angle $\Delta\Omega$ et peut s'écrire:

Équation 9 : Equation de l'intensité diffusée

$$I(\theta) = \phi(\lambda) \frac{\delta\sigma(\theta)}{\delta\Omega} \Delta\Omega$$

Mesures et traitement du signal

Les neutrons qui sont générés par un réacteur nucléaire et employées en matière molle sont des neutrons dits froids. Ils sont thermalisés par une source froide d'hydrogène liquide (20K) qui fixe leur longueur d'onde entre 3 et 25 Å. Ces neutrons sont ensuite transmis au spectromètre grâce à un guide à neutrons. Ils vont ensuite passer dans un sélecteur qui va fixer la longueur d'onde choisie par l'expérimentateur. Un faisceau monochromatique est alors obtenu, collimaté et envoyé sur l'échantillon. Les neutrons diffusés par l'échantillon sont ensuite détectés.

L'intensité diffusée dans une direction donnée est ensuite tracée en fonction de vecteur de diffusion q défini plus haut. Ce vecteur q dont l'expression est écrite ci-dessous prend en compte les valeurs de la longueur d'onde λ et de l'angle θ . Pour faire varier q , il est nécessaire de faire varier la

longueur d'onde des neutrons et la distance entre le détecteur et l'échantillon à travers diverses configurations [longueur d'onde, distance échantillon/détecteur].

Équation 10 : Equation du vecteur de diffusion q

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

En pratique, une intensité brute est mesurée grâce à un détecteur. Il est alors nécessaire de la traiter pour en obtenir une intensité absolue. Afin de ne prendre en compte que la diffusion de l'échantillon, il est nécessaire de retirer les contributions de la cellule contenant l'échantillon, du solvant dans lequel sont dispersés les assemblages d'intérêt et le bruit de fond environnant. Il faut également tenir compte de l'efficacité du détecteur qui se mesure par le biais d'un signal incohérent. Pour cela, on mesure le signal diffusé par l'eau légère qui diffuse dans toutes les directions de l'espace de manière aléatoire. En divisant le signal brut mesuré pour l'échantillon par le signal de l'eau, on s'affranchit des imperfections du détecteur. Le signal absolu s'écrit alors sous l'expression suivante :

Équation 11 : Equation de l'intensité diffusée en fonction des intensités et des transmissions mesurées

$$I \propto \frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech} \times e_{ech}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv} \times e_{cv}}}{\frac{I_{H2O}}{T_{H2O} \times e_{H2O}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv} \times e_{cv}}}$$

Où I , T et e sont respectivement les intensités mesurées, les transmissions mesurées et les épaisseurs des cellules contenant l'échantillon (ech), l'eau légère (H_2O) et de la cellule vide (cv).

L'intensité mesurée provient uniquement des objets diffusants. Les objets vont diffuser les neutrons dans des directions données qui dépendent de leur forme et leur structure. A partir de la courbe $I=f(q)$, il est possible d'obtenir ces informations.

L'intensité diffusée est fonction d'un facteur de forme $P(q)$ caractérisant la forme de l'objet isolé et d'un facteur de structure $S(q)$ qui décrit les interactions entre objets. Par le biais de modèle, il est possible d'obtenir les caractéristiques des objets diffusants. Dans le cas où les objets formés par les molécules en solution sont des membranes planes d'épaisseur δ , le facteur de forme $P(q)$ s'exprime de la façon suivante [124]:

Équation 12 : Equation du facteur de forme de membranes

$$P(q) = \frac{\sin^2(\delta q/2)}{q^2}$$

Le facteur de structure $S(q)$ prend en compte les fluctuations thermiques de la membrane ainsi que la résolution de l'expérience de diffusion. L'intensité mesurée s'exprime alors :

Équation 13 : Equation de l'intensité mesurée dans le cas de membranes

$$I(q) \approx \frac{P(q)S(q)}{q^2}$$

L'ajustement des données à l'aide de ce modèle, nous permet de déterminer l'épaisseur des membranes (δ) aux grands vecteurs de diffusion, où $S(q)$ est proche de 1. Dans le cas où des micelles de rayon R sont formées, nous avons utilisé un facteur de forme $P(q)$ correspondant à une sphère de rayon R et qui s'écrit sous la forme de l'équation suivante :

Équation 14 : Equation du facteur de forme de micelles

$$P(q) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2$$

Dans le domaine de Porod, une diffusion en Q^{-4} typique des interfaces abruptes est observée permettant de mesurer le rayon de la micelle à partir de cette expression.

Protocole expérimental

Les mesures de diffusions des neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) sur les spectromètres PACE et TPA (Très Petits Angles) avec l'aide d'Annie Brûlet et Fabrice Cousin [125]. Les échantillons ont été préparés en dispersant l'acide gras hydrogéné et l'hydroxyde de choline dans le D_2O . Pour les expérimentations sur PACE, trois configurations ont été employées afin d'obtenir une gamme de q allant de $5 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ (respectivement 5 \AA à 1 m , 5 \AA à 4.7 m et 13 \AA à 4.7 m) avec un chevauchement entre les trois configurations. Pour les expérimentations sur TPA, la longueur d'onde a été fixée à 6 \AA et la distance détecteur-échantillon à 6 m afin d'obtenir une gamme de q allant de $6 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. La longueur d'onde des neutrons a été sélectionnée à la valeur souhaitée grâce à un monochromateur ($\Delta\lambda/\lambda \approx 0.1$). La température d'analyse, contrôlée grâce à un bain thermostaté avec une précision de $\pm 0.2^\circ\text{C}$, a été fixée à 15°C , 25°C et 35°C . Les échantillons ont été stabilisés pendant une heure à la température souhaitée avant analyse. Le traitement des spectres de diffusion des neutrons obtenus a été réalisé grâce au logiciel PAsiNET [126].

2.2. Microscopies (10 nm à plusieurs micromètres)

Deux techniques de microscopie ont été utilisées pour la caractérisation des assemblages: la microscopie optique à contraste de phase et la microscopie électronique à transmission.

Principe de la méthode

La microscopie optique à contraste de phase est une technique de microscopie fréquemment employée pour des échantillons transparents. Cette technique utilise un mécanisme optique afin de

transformer une différence d'indice de réfraction entre deux structures en différence de contraste (**Figure 32**). La lumière émise par une lampe halogène au tungstène est dirigée à travers une lentille correctrice et concentrée sur un anneau de phase placé dans le condenseur. La lumière sortant de cet anneau est soit diffusée à travers l'échantillon sans être déviée, soit diffractée et retardée par la présence de structures avec un indice de réfraction différent de celui du milieu. La lumière non déviée et diffractée est ensuite collectée à travers un objectif qui contient une plaque de phase qui va atténuer l'amplitude de la lumière non déviée et ainsi accentuer le contraste entre la structure et le milieu.

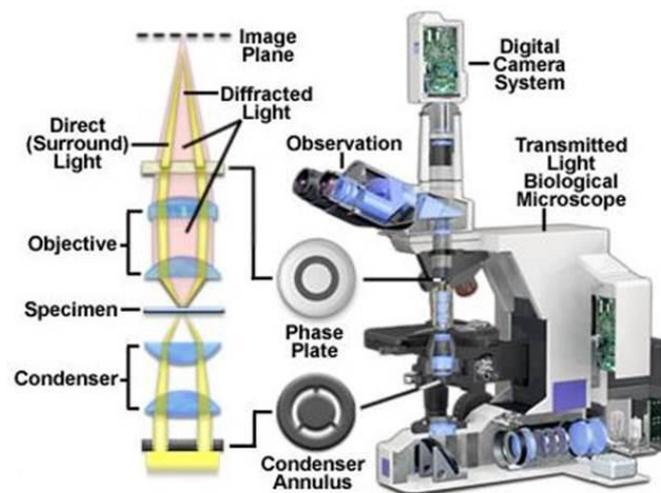


Figure 32: Coupe verticale d'un microscope optique à contraste de phase avec une représentation du chemin lumineux à travers les différents éléments du microscope. [Ref : www.nikoninstruments.com].

La microscopie optique présente cependant des limites en termes de résolution liées notamment de la longueur d'onde des photons. En employant les électrons et leur dualité onde-particule, il est possible d'atteindre une meilleure résolution pour l'observation des échantillons. Dans un microscope électronique, les électrons sont générés par un canon à électrons qui comprend une source d'électrons et un champ électrique produit par une différence de potentiel entre la source et une anode qui les accélère. Les électrons accélérés sont ensuite focalisés sur l'échantillon par un jeu de lentilles et vont ainsi interagir avec l'échantillon. Les électrons transmis sont analysés par un détecteur qui traduit le signal en image contrastée, le contraste résultant d'une différence de composition au sein de l'échantillon. On parle de microscopie électronique à transmission (MET). Dans le cas de la cryo-MET, les échantillons sont préalablement congelés dans de l'éthane liquide refroidi par de l'azote liquide.

Protocole expérimental

Les observations par microscopie optique à contraste de phase ont été effectuées sur le microscope optique Nikon Eclipse E-400 (Nikon, Japon) équipé d'une caméra STC-CM202 USB en

couleur (Sentech, Allemagne) permettant la capture d'images digitales (1600x1200 pixels) à l'aide d'un objectif x40. Une goutte de dispersion d'acide gras (environ 20 μ L) est déposée sur une lamelle en verre de 24x60 mm (Menzel-Glaser) recouverte d'une autre lamelle de 18x18 mm (Menzel-Glaser). Les lames ont été nettoyées à l'éthanol avant utilisation.

Les observations par MET et cryo-MET ont été réalisées grâce au microscope JEM 1230 'Cryo' (Jeol, Japon) opérant à 80kV et équipé d'un filament en LaB6 par Cédric Gaillard de la plateforme BIBS de l'INRA de Nantes. Dans le cas de la MET, une goutte de dispersion est déposée sur une grille de carbone en nid d'abeille (Ted Pella Inc., USA) puis marquée à l'acétate d'uranyl. La grille est laissée sécher à l'air libre. Pour les expériences de cryo-MET, une goutte de dispersion est déposée sur une grille de carbone en nid d'abeille et vitrifiée rapidement en plongeant la grille dans de l'éthane liquide refroidi par de l'azote liquide. Dans les deux types de MET, la grille est ensuite montée sur un support Gatan 910 qui est ensuite inséré dans le microscope grâce à un système de cryo-transfer CT-3500 et refroidi avec de l'azote liquide.

3 .Etude des interactions dans le système

3.1. Etat d'ionisation de l'acide gras

3.1.1. Mesure de pH et de conductivité

Le pH et la conductivité des dispersions ont été mesurés à l'aide d'un phmètre TIM900 Titration Manager (Radiometer Analytical SAS, France) et d'un conductimètre CDM230 (Radiometer Analytical SAS, France). Les mesures ont été réalisées à température ambiante sous agitation magnétique. Pour chaque échantillon, le pH et la conductivité ont été mesurés trois fois afin de s'assurer de la répétabilité des mesures.

3.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformées de Fourier (IR-TF)

Principe de la méthode

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) permet l'identification des espèces chimiques présentes en solution. Cette méthode d'analyse permet plus précisément de détecter par le biais des vibrations des liaisons chimiques, les fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La spectroscopie infrarouge (IR) exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences caractéristiques pour lesquelles les liaisons chimiques qui la composent, vibrent ou tournent. Ces liaisons peuvent subir un phénomène d'élongation symétrique ou antisymétrique (**Figure 33.a**), de déformation angulaire symétrique (bascule) ou antisymétrique (cisaillement) (**Figure 33.b**), ou encore des déformations « hors plans » symétrique (agitation) ou antisymétrique (torsion) qui ont lieu chacune à des longueurs d'onde différentes.

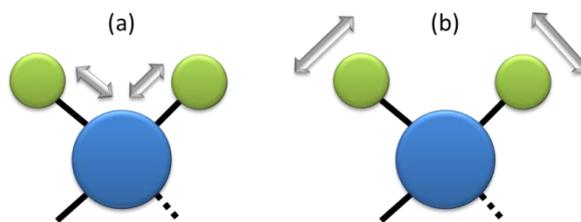


Figure 33: Exemples de vibrations des liaisons chimiques: (a) élongation et (b) déformation angulaires.

Lorsqu'une longueur d'onde apportée par un rayonnement lumineux est proche de la longueur d'onde (ou de l'énergie) de vibration d'une liaison chimique dans une molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité transmise est détectée. Le domaine de longueurs d'onde dans lequel a lieu ces vibrations est le domaine infra-rouge situé entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Dans le cas de la spectroscopie IR classique, la quantité d'énergie absorbée pour une longueur d'onde donnée préalablement sélectionnée par un monochromateur, est enregistrée et il est nécessaire d'effectuer un balayage en longueur d'onde afin d'obtenir le spectre entier. En IR-TF, la lumière IR traverse un interféromètre qui permet de mesurer toutes les longueurs d'onde en même temps. La lumière ainsi décomposée traverse l'échantillon et un interférogramme est obtenu. Le spectre IR-TF est ensuite obtenu par conversion de l'interférogramme grâce aux transformées de Fourier.

Protocole expérimental

Les expériences de IR-TF ont été réalisées grâce au spectromètre Nicolet Magna IR 550 Serie II équipé d'un détecteur au mercure-tellure de cadmium et d'une séparatrice de type KBr. Quelques microlitres d'échantillons sont déposés sur un cristal de sélénure de zinc et 200 scans ont été moyennés pour chaque échantillon avec une précision de 2 cm^{-1} . Une correction de ligne de base a ensuite été effectuée grâce au logiciel GALACTIC GRAM/AI 7.0 (OMNIC) afin d'obtenir le spectre final. Les mesures ont été réalisées à deux reprises sur deux échantillons préparés dans les mêmes conditions afin de s'assurer des résultats.

3.2. Interactions acide gras-acides gras : comportement thermique des bicouches.

3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Principe de la méthode

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer des variations énergétiques dues à des transitions de phases (fusion, cristallisation, etc.).

La calorimétrie se base sur l'échange de chaleur entre un échantillon et un système de mesure. La méthode consiste à chauffer deux cellules de volume fixe, la première contenant l'échantillon à

analyser et la seconde contenant la référence (généralement le solvant) pour laquelle aucune transition de phases n'a lieu dans la plage de température étudiée. Le chauffage ou le refroidissement des échantillons induit une variation linéaire de la température en fonction du temps. Lorsqu'une transition de phases pour l'échantillon survient, l'échange de chaleur se traduit par l'apparition d'un pic sur le thermogramme dont le maximum correspond à la température de transition de phase et l'aire sous le pic est proportionnelle à l'enthalpie de transition. Le sens de cet échange de chaleur dépend de la nature du processus de transition. Lors de la fusion, la transition est endothermique tandis que lors de la cristallisation, la transition est exothermique.

La microcalorimétrie permet de détecter des changements subtils de configuration moléculaire au sein des assemblages. Dans cette thèse, la calorimétrie a été employée afin de déterminer la température de transition des chaînes carbonées des acides gras de l'état gel L_{β} dans lequel les chaînes carbonées des acides gras présentent une organisation cristalline et sont dans un état rigide à l'état fluide L_{α} dans lequel cette organisation cristalline et la rigidité sont perdus. Cette transition de l'état gélifié à l'état fluide est aisément détectable en microcalorimétrie et peut expliquer certains comportements observables avec la température.

Protocole expérimental

Les mesures de calorimétrie ont été réalisées grâce au calorimètre Micro-DSC 7 (Setaram, France). Une masse d'environ 750 mg de dispersion d'acide gras a été placée dans la cellule échantillon tandis que la cellule référence contenait de l'eau millipore. Afin de s'assurer de la validité des résultats, les échantillons ont subi deux cycles successifs de chauffage et de refroidissement de 5°C à 75°C à une vitesse de 0.5°C/min avec des paliers d'une heure à 5°C et 10 minutes à 75°C. Une réponse inchangée entre le premier et le second cycle assure de l'équilibre thermodynamique de l'échantillon.

3.2.2. Résonance magnétique nucléaire

Principe de la méthode

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie qui s'applique à des molécules possédant des atomes ayant un nombre de spin I non nul, c'est-à-dire lorsque le nombre de protons et le nombre de masse ne sont pas tous les deux pairs. Dans ces conditions, un moment magnétique de spin peut être associé à l'atome, qui se comporte comme un moment magnétique. En présence d'un champ magnétique appliqué B_0 , les moments magnétiques des atomes sont animés d'un mouvement de rotation autour de la direction du champ B_0 . Chaque atome possède une fréquence de résonance qui lui est propre, qui dépend de B_0 et du rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié. Dans le cas de la RMN du deutérium, le signal obtenu correspond à la superposition de doublets dont l'écartement en fréquence (appelé éclatement quadripolaire) correspond aux orientations

possibles des liaisons C-D avec le champ magnétique B_0 (**Figure 34**). Dans le cas d'un système anisotrope non orienté, toutes les orientations sont permises. Le spectre obtenu, appelé spectre de poudre, présente deux pics intenses séparés par un éclatement quadripolaire $\Delta\nu$. Les deux pics intenses pour lesquels l'éclatement quadripolaire est noté $\Delta\nu_{90}$ correspond aux liaisons C-D formant avec le champ B_0 un angle de 90° . La présence d'épaulements séparés d'un éclatement quadripolaire $\Delta\nu_0=2x\Delta\nu_{90}$, correspond à une orientation à 0° des liaisons C-D avec le champ B_0 .

Les liaisons C-D présentes dans une chaîne aliphatique sont soumises à divers mouvements qui peuvent modifier l'orientation de ces liaisons, comme par exemple les changements de fluidités des chaînes dans le cas de bicouches en fonction de la température [127]. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés au comportement des bicouches en fonction de la température c'est-à-dire à l'organisation des acides gras présents dans les bicouches. Lorsque le spectre présente un éclatement quadripolaire valant $\Delta\nu_{90}\approx 60$ kHz, les chaînes carbonées portant les atomes de deutérium sont dans un état cristallin gélifié (L_β) avec une conformation *trans* (**Figure 34.a**). Lorsque les chaînes carbonées sont plus mobiles et donc dans un état fluide (L_α), l'éclatement quadripolaire diminue ($\Delta\nu_{90}\approx 30$ kHz) (**Figure 34.b**). Dans le cas d'un système isotrope, le spectre ne possède qu'un seul pic ce qui est caractéristique de micelles ou vésicules présentes en solution (**Figure 34.c**).

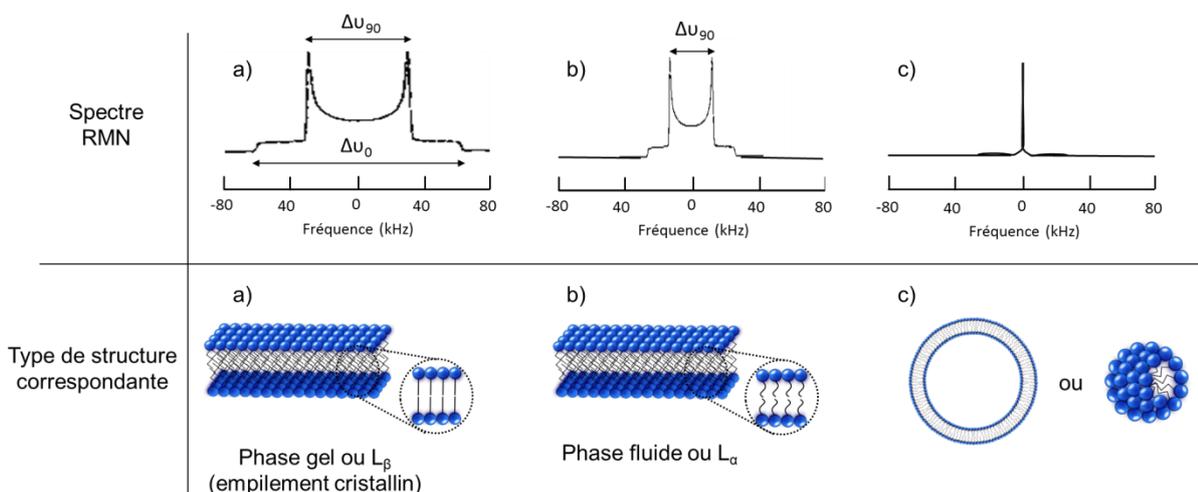


Figure 34: Relation entre le type de structure et le spectre de RMN D.

Protocole expérimental

Les expériences de RMN ont été réalisées sur la plateforme BIBS de l'INRA de Nantes avec l'aide de Loïc Foucat, Xavier Falourd et Jean-Paul Douliez. Les échantillons ont été préparés en utilisant l'acide myristique deutéré à une concentration de 20 mg/mL en suivant le protocole habituel de préparation des solutions d'acide gras (cf. chapitre 2, partie 1.2.).

Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre 400 MHz Bruker (Bruker, France) opérant à 61 MHz pour le deutérium. La bobine de la sonde a été adaptée pour recevoir un rotor de 7 mm de diamètre externe contenant environ 400 μ L d'échantillon. Une séquence quadripolaire Hahn

(ou spin echo) a été employée avec un retard entre les impulsions de 40 μ s. Un total de 4k points avec une accumulation toutes les deux secondes ont été enregistrés. La durée de l'impulsion à 90° est de 6 μ s et la largeur du spectre obtenu est de 500 kHz. Les signaux de décroissance libre d'induction ont été complétés de zéro avant la transformée de Fourier et après une multiplication exponentielle du signal de 100 Hz. La température des mesures est contrôlée et varie de 15°C à 35°C. Avant analyse, les échantillons ont été stabilisés à la température d'étude pendant une heure.

3.2.3. Diffraction des rayons X

Principe de la méthode

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation fondée sur le même principe que précédemment décrit pour la DNPA. Une source de rayons X rencontre la matière ce qui provoque la dispersion des rayons dans des directions spécifiques liées à l'organisation des molécules au sein de l'assemblage. La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur l'état des chaînes carbonées de l'acide gras au sein des assemblages supramoléculaires, la température à laquelle a lieu la transition de l'état gel à l'état fluide et l'organisation des molécules au sein des assemblages, ce qui permet de confirmer et compléter les résultats obtenus par DSC et RMN.

Lorsque les acides gras sont présents dans un état gélifié (L_{β}), les chaînes carbonées présentent une organisation cristalline qu'il est possible de détecter par le biais des rayons X. Dans ce cas, le spectre présentera des pics fins et intenses (**Figure 35.a**). A l'inverse, lorsque la température est élevée, les acides gras perdent leur arrangement cristallin et sont alors dans un état fluide (L_{ω}). Dans ce cas, la matière devient amorphe et aucun pic ne sera observé (**Figure 35.b**). En déterminant le nombre de pic et leur position et en suivant leur évolution en fonction de la température, il est possible de déterminer la température de transition de l'état gel à l'état fluide et l'organisation des chaînes alkyls [128–130]. Par exemple, les molécules peuvent s'organiser sous la forme d'un réseau hexagonal pour lequel un seul pic vers 1.5 \AA^{-1} sera observé en DRX ou sous la forme d'un réseau orthorhombique caractérisé par la présence de deux pics vers 1.49 \AA^{-1} et 1.65 \AA^{-1} sur les diffractogrammes.

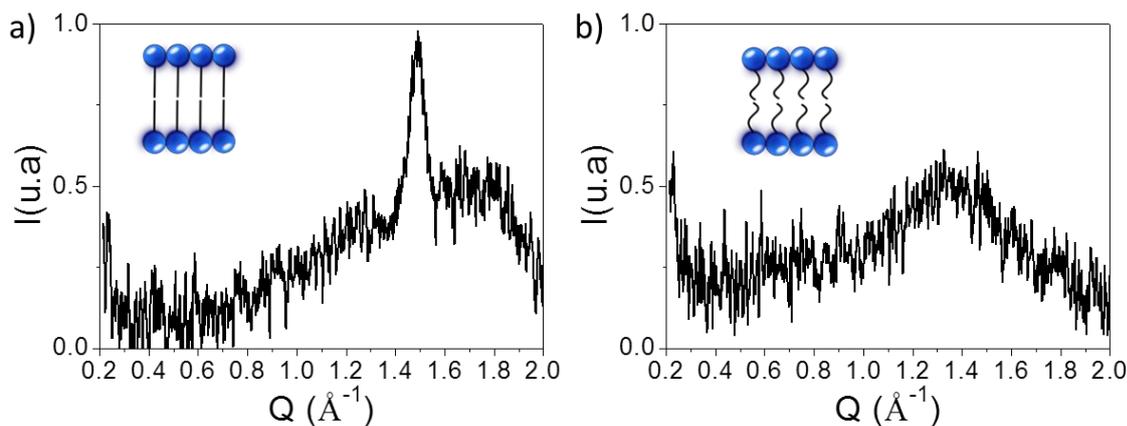


Figure 35: Caractérisation de l'état de chaînes d'acide gras par DRX : a) $T=15^{\circ}\text{C}$: la présence d'un pic intense vers $q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ indique que les chaînes d'acide gras sont dans un état cristallin (L_{β}) et que l'organisation des molécules s'effectue suivant un réseau hexagonal. b) $T=35^{\circ}\text{C}$: L'absence de pic intense indique que les chaînes ne sont plus organisées et qu'elles sont dans un état fluide (L_{α}).

Protocole expérimental

Les mesures de DRX ont été réalisées par Bruno Pontoire, responsable de la diffraction des rayons X sur la plateforme BIBS de l'INRA de Nantes sur un diffractomètre Bruker D8 Discover. Les échantillons ont été préparés à une concentration de 20 mg/mL selon le protocole précédemment décrit afin d'augmenter la résolution du signal de diffraction des rayons X. L'échantillon est ensuite placé dans un capillaire de 1.5 mm de diamètre en quartz qui a ensuite été scellé. Les mesures de diffraction des rayons X ont été faites sur les échantillons après une stabilisation en température de 30 minutes pour les échantillons à base d'hydroxyde de choline et 45 minutes pour ceux à base de TMAOH et BTAOH. La température des échantillons varie de 15°C à 35°C et est contrôlée grâce à une platine chauffante Linkam HFS 91-CAP. Le rayonnement des rayons X est collimaté afin de former un faisceau de 0.5 cm de diamètre qui est détecté par un détecteur 2D GADDS. La configuration employée (longueur d'onde = 1.5405 \AA , distance échantillon-détecteur = 8.6 cm) permet d'obtenir une gamme de q allant de 0.21 à 2.11 \AA^{-1} . L'acquisition des spectres de diffraction des rayons X obtenus a été réalisé grâce au logiciel GADDS et le traitement effectué grâce au logiciel Origin.

4. Caractérisation des propriétés interfaciales, moussantes et émulsifiantes des solutions d'acides gras

4.1. Caractérisation des propriétés interfaciales

4.1.1. Tensiométrie

Principe de la mesure.

La tensiométrie est une technique se basant sur les propriétés des tensioactifs à migrer vers l'interface et à en modifier les propriétés. Cette technique permet de déterminer la tension de surface à l'équilibre d'une solution de tensioactif.

La balance de Wilhelmy est un instrument de mesure permettant de mesurer la tension superficielle. Une lame ou plaque de Wilhelmy est une fine lame de quelques cm² de surface. Cette plaque peut être en verre ou en platine, ayant généralement subi un traitement afin qu'elle soit mouillable par le liquide. Cette plaque est reliée à une balance de précision qui va mesurer une force d'extraction. Dans un premier temps, la plaque est plongée dans la solution dont on souhaite étudier les propriétés interfaciales (**Figure 36**). La plaque va ensuite être lentement retirée du liquide et un film de liquide va se former. La force exercée pour retirer la plaque à l'instant de rupture du film est mesurée grâce à une balance.

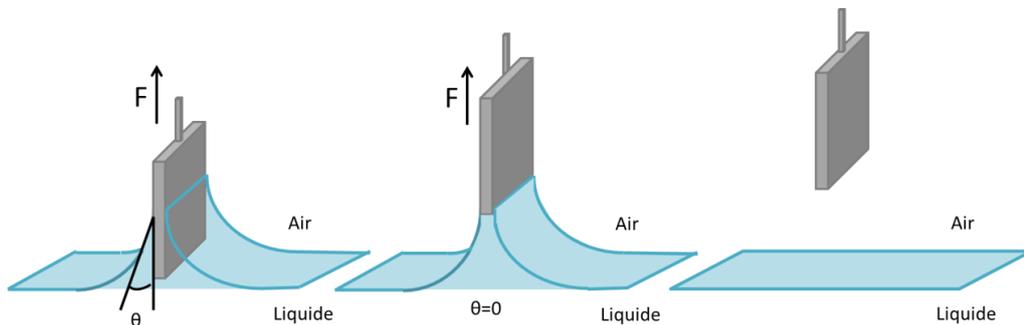


Figure 36: Illustration représentant une plaque de Wilhelmy à l'interface air/liquide

Cette force est proportionnelle à la tension de surface entre l'air et le liquide, au périmètre de mouillage de la lame L , à la tension de surface γ et l'angle de contact θ entre la lame et le liquide selon l'équation de Ludwig Wilhelmy :

Équation 15 : Relation entre la tension de surface et la force exercée pour retirer la lame

$$F = \gamma L \cos(\theta)$$

Au moment de la rupture du film, l'angle de contact θ entre la plaque et le liquide est nul. La force d'extraction de la plaque devient alors égale au produit du périmètre de la plaque L défini par le constructeur et la tension de surface γ .

Protocole expérimental

Les mesures de tensiométrie ont été effectuées grâce un tensiomètre multicanal Delta-8 (Kibron, Finlande). Cet appareil possède huit plaques alignées ce qui permet de mesurer huit tensions

superficielles en même temps. Une calibration est effectuée avec de l'eau Millipore à la température d'analyse. Les solutions sont déposées dans la salle tempérée pendant une heure avant les mesures. Un volume de 30 μL de solution est déposé dans un des puits d'une plaque de 12x8 puits. Un temps d'attente de 20 minutes est fixé afin de s'assurer de l'équilibre à l'interface air/solution. Les mesures ont été réalisées à 20 et 25°C et ont été reproduites trois fois à chaque température. Le nettoyage des plaques se fait par calcination après la calibration et après chaque mesure.

4.1.2. Réflectivité des neutrons

Principe de la méthode

La réflectivité des neutrons est une technique de caractérisation des surfaces et des interfaces. Cette technique permet notamment de mesurer les épaisseurs et la structure d'une ou plusieurs couches minces à une interface. Les épaisseurs mesurables sont comprises entre un et quelques centaines de nanomètres. Le principe de la mesure consiste à mesurer le coefficient de réflexion R d'un faisceau de neutrons envoyé en incidence rasante avec une intensité I_0 et réfléchi avec une intensité I_r (**Figure 37**).

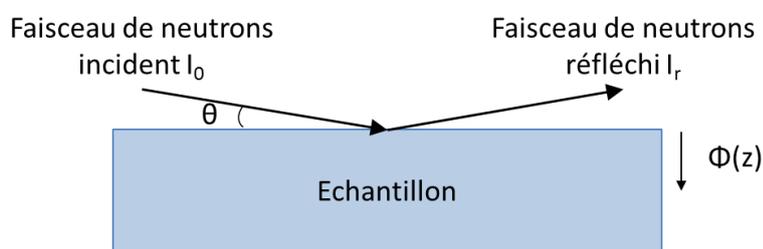


Figure 37: Principe de la réflectivité des neutrons

La réflectivité varie avec le profil de concentration $\Phi(z)$ de la couche mince à l'interface. Par un ajustement numérique, il est possible de déterminer l'épaisseur de chaque couche présente à l'interface, sa composition et la rugosité entre les couches.

Deux types de mesures peuvent être effectués en réflectivité des neutrons :

- La longueur d'onde est fixée et les mesures sont réalisées en faisant varier l'angle d'incidence θ .
- L'angle d'incidence θ est fixé et un faisceau polychromatique est employé. On parle alors de « temps de vol ».

La technique de temps de vol que nous avons employé se base sur la relation liant la longueur d'onde λ avec le temps mis par les neutrons pour parcourir une distance donnée. Le dispositif comprend un hacheur qui permet de former des impulsions de neutrons polychromatiques. Chaque impulsion est formée au temps $t=0$. Le hacheur, constitué de disques en matériau absorbant les neutrons à la périphérie duquel se situe une fente de taille variable, tourne à une fréquence constante

ce qui laisse passer des impulsions de neutrons à intervalles de temps réguliers. Le faisceau est ensuite collimaté par une fente d'entrée et ressort par une fente de sortie dont la taille des fentes fixe la résolution angulaire du faisceau. A la sortie du collimateur, un miroir dévié d'un angle $\theta/2$ par rapport à l'horizontale est placé sur le trajet du faisceau de neutrons. Cela entraîne la déviation des neutrons qui arrive avec un angle θ sur la surface à étudier. Les neutrons sont ensuite réfléchis avec un angle θ puis passent dans un tube sous vide pour éviter une trop grande absorption par l'air pour atteindre le détecteur. Le temps mis par le neutron pour parcourir la distance entre le hacheur et le détecteur permet de déterminer la longueur d'onde. La vitesse de rotation du hacheur est réglée de telle sorte que les neutrons les plus lents d'une impulsion arrivent avant les neutrons les plus rapides de l'impulsion suivante.

Protocole expérimental

Les mesures de réflectivité des neutrons ont été réalisées sur le spectromètre à temps de vol EROS au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay). Les échantillons ont été préparés en dispersant l'acide gras hydrogéné et l'hydroxyde de choline dans le D_2O . Une cuve en téflon ($15\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) est remplie de la solution à étudier et repose sur un support en aluminium. L'ensemble est recouvert de deux couvercles possédant des fenêtres en quartz laissant passer les neutrons. L'angle d'incidence a été fixé à 1.5° et la gamme de Q accessible est comprise entre 0.006 et 0.08 \AA^{-1} . Les mesures ont été effectuées à température ambiante ($20\text{-}25^\circ\text{C}$). Une fois l'échantillon placé dans la cuve en téflon, l'intensité de neutrons réfléchis est mesurée par cycle de deux heures sur une durée de 16 heures pour les échantillons acide myristique/hydroxyde de choline $R=0.4$ et $R=0.5$.

Le traitement des données s'effectue en déterminant le profil de concentration connaissant la réflectivité des couches présentes à l'interface sur le logiciel Mscou. Pour cela, il est nécessaire de déterminer le profil de réflectivité d'un système similaire et d'ajuster ce profil afin que la courbe calculée soit la plus proche possible de la courbe expérimentale. La précision de cet ajustement est caractérisée par une grandeur χ^2 , liée à la somme des carrés des écarts entre la courbe calculée et la courbe expérimentale et qui doit être le plus faible possible. L'ajustement de la courbe calculée par rapport à la courbe expérimentale est parfois compliqué car de nombreux facteurs comme l'épaisseur des couches, la densité de longueur de diffusion de chaque couche et la présence de rugosité entre les couches peuvent induire plusieurs χ^2 minimaux possibles.

4.2. Caractérisation des propriétés moussantes

4.2.1. Production et Caractérisation des mousses grâce au Foamsan

Nous nous sommes intéressés aux propriétés moussantes des solutions d'acides gras en fonction de R d'une part et de la température d'autre part. Pour étudier ces propriétés, nous avons notamment

utilisé le Foamscan (Teclis, France). Cet appareil permet de produire des mousses par bullage et caractériser les mousses en fonction du temps (**Figure 38**).

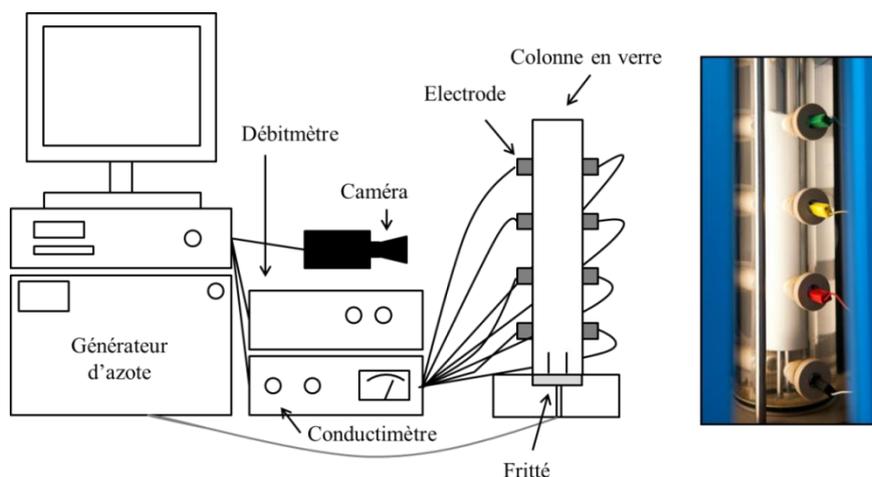


Figure 38: Représentation schématique du Foamscan accompagné d'une photographie d'une mousse prise après formation.

Principe de la mesure

L'appareil est composé d'une colonne en verre disposant à sa base d'un fritté de 20 mm de diamètre (porosité de type 4 : pore de 10 à 16 μm). La colonne en verre est à double enveloppe ce qui permet de contrôler la température de fabrication et d'analyse de la mousse. Sur toute la hauteur de la colonne, quatre paires d'électrodes sont présentes afin de mesurer la conductivité à diverses hauteurs de la mousse. Le fritté est relié à un tube d'injection de gaz alimenté soit par un générateur d'azote, soit par une bouteille d'azote. Un débitmètre fixe le débit d'entrée de gaz dans la colonne en verre. Avant toute mesure, une calibration du système se basant sur la conductivité de la solution à analyser est nécessaire. Le gaz est injecté et une fois que le volume de mousse fixé est atteint, l'injection de gaz s'arrête. Une caméra située dans le même compartiment que la colonne enregistre l'évolution de la mousse en fonction du temps. A partir d'une analyse d'images réalisée par le logiciel fourni avec l'appareil, on enregistre le volume de mousse produit et le volume de liquide dans la mousse en fonction du temps grâce aux électrodes.

Protocole expérimental

Nous avons étudié le pouvoir moussant des solutions d'acide gras en faisant varier R et la température. La calibration a été faite pour chaque échantillon et à chacune des températures. Avant d'effectuer la calibration, les solutions sont laissées pendant une demi-heure environ à la température d'analyse afin de s'assurer de l'équilibre thermique. Les mousses ont été produites à partir d'un volume de 12 mL d'échantillon. Le gaz est injecté avec un débit de 35 mL/min jusqu'à ce qu'un volume de mousse de 45 mL soit obtenu. La température d'étude varie de 15°C à 35°C et est contrôlée

par un bain thermostaté Huber Ministat (Huber, Allemagne). La stabilité des mousses a été étudiée sur une heure.

4.2.2. Production des mousses par agitation manuelle et par seringues

4.2.2.1. Production par agitation manuelle

Afin d'évaluer le comportement des mousses sur un temps plus long et de s'affranchir des phénomènes d'évaporation qui pourraient avoir lieu lors de la fabrication des mousses par le Foamscan, nous avons produit des mousses par agitation manuelle. Un volume de 4 mL de solution à faire mousser est introduit dans un tube en plastique de 15 mL (tube de type FALCON, diamètre = 1.5 cm, hauteur = 11.8 cm). Le tube est agité de façon énergique pendant soixante secondes. L'évolution du volume de mousse en fonction du temps ont été suivi par observation visuelle durant 7 heures. Le comportement des mousses a été observé en fonction de la température grâce à une étuve Votsch VCN 100 (Votsch, Autriche). Les échantillons ont été placés une heure à la température d'étude avant de produire la mousse.

4.2.2.2. Production à l'aide de seringues

Des mousses ont également été produites à l'aide de seringues pour caractériser les mousses par DNPA (**Figure 39**). Deux seringues de 5 mL ont été employées. La première contient 2 mL de solution à faire mousser tandis que la seconde contient 4 mL d'air. Les deux seringues sont connectées l'une à l'autre par le biais d'un petit tuyau en plastique. Vingt mouvements de piston ont été appliqués afin de former la mousse. Ensuite, la mousse draine pendant 5 minutes exactement avant d'être introduite dans la cellule en quartz de 2 mm. Les solutions ayant servies à faire les mousses par ce procédé ont été thermostatées à la température souhaitée avant la fabrication des mousses.

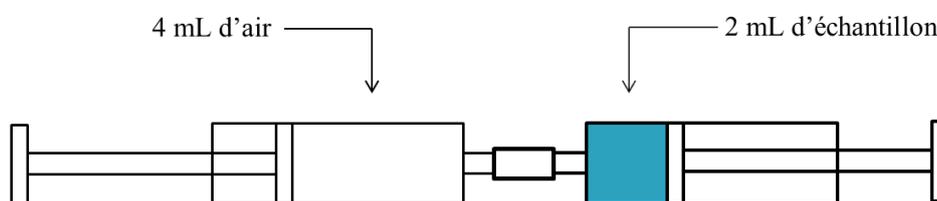


Figure 39: Formation de mousse à l'aide de deux seringues

4.3. Caractérisation des propriétés émulsifiantes

4.3.1. Préparation des émulsions à base d'acide gras

Des émulsions à 30 % m/m H/E ont été préparées en mélangeant du tétradécane (Sigma Aldrich) et les dispersions d'acide gras et d'hydroxyde de choline. Les émulsions ont été préparées sur des petits volumes (environ 30 gr d'émulsion) en faisant varier R afin de voir l'influence de la

morphologie des assemblages sur les propriétés émulsifiantes des acides gras. Les émulsions ont été préparées à l'aide d'un ultraturax SilentCrusher M (Heidolph, Allemagne) muni d'une tige type 12 (\emptyset stator : 12,0 mm, \emptyset Rotor : 9,00 mm) avec une vitesse d'agitation à 20000 tr/min pendant 4 minutes. Ces émulsions ont été fabriquées à température ambiante et à 35°C.

4.3.2. Caractérisation physique des émulsions

4.3.2.1. Stabilité des émulsions

La stabilité des émulsions a été étudiée sur une période de 8 semaines à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

4.3.2.2. Granulométrie laser

Principe de la méthode

L'objectif de la mesure est de déterminer la distribution de taille des gouttelettes d'huile dans les émulsions. La granulométrie laser est une technique reposant sur le principe de diffraction de la lumière. Deux théories sont généralement employées : la théorie de Fraunhofer et la théorie de Mie. Les gouttelettes d'huile sont considérées comme des particules sphériques non poreuses et non opaques animées d'un mouvement aléatoire et dont le diamètre est supérieur à la longueur d'onde de la lumière. Il est supposé que ces particules diffractent la lumière avec la même efficacité quel que soit leur diamètre. Les spectres de diffraction sont généralement constitués de franges de diffractions et l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction dépendent de la taille des particules selon Fraunhofer. Cette théorie de Fraunhofer s'applique lorsque les gouttelettes huile présentent un diamètre supérieur à la longueur d'onde de la lumière. Plus la particule est grosse, plus l'angle de diffraction est faible. Lorsque la particule présente un diamètre inférieur à la longueur d'onde de la lumière, la théorie de Fraunhofer cesse et la théorie de Mie, basée sur les approximations de Rayleigh, est utilisée. Cette théorie prend en compte à la fois les phénomènes de diffraction, de réflexion et diffusion que peut subir la lumière en traversant une émulsion dont la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde de la lumière.

Protocole expérimental

Les mesures de tailles de gouttes ont été réalisées grâce au granulomètre laser HORIBA (HORIBA, Japon). Ce granulomètre laser utilise deux longueurs d'onde à 405 nm et 655 nm. Les indices de réfraction employés sont ceux de l'eau et du tétradécane, respectivement à 1.33 et 1.495. La distribution des tailles des gouttelettes d'émulsions diluées dans l'eau a été déterminée sur les émulsions fraîchement préparées puis toutes les deux semaines sur une période de 8 semaines. Les émulsions ont ensuite été observées en microscopie optique (microscope Nikon E400, objectif x40).

4.3.2.3. Zétamétrie

Principe de la méthode

La présence de particules chargées dispersées en solution induit la formation de couches d'ions autour de la particule dont la concentration est plus élevée que dans la phase continue. Le potentiel Zéta représente la charge de surface acquise par une particule entourée par ses couches d'ions. La mesure du potentiel Zéta consiste à appliquer un champ électrique entre deux électrodes à travers la dispersion dans le but de faire migrer les particules. Les particules migrent donc vers l'électrode qui porte une charge opposée à leur charge de surface. Les théories de Smoluchowski ou de Huckel (qui diffèrent selon la taille des particules et leur charge de surface) permettent d'estimer le potentiel Zéta des particules à partir de la vitesse de migration des particules mesurée par diffusion de la lumière.

Protocole expérimental

Le potentiel Zéta des gouttelettes d'émulsion diluées 2000 fois dans l'eau à 25°C a été évalué grâce au Zetaser Nano (Malvern, Royaume-Uni).

Chapitre 3 : Résultats et discussion

L'objectif de la thèse était de comprendre l'influence du rapport molaire entre le contre-ion et l'acide gras sur les propriétés d'auto-association et fonctionnelles des dispersions d'acide gras. La première partie des travaux a été consacrée à l'étude de l'influence du rapport molaire R entre l'acide gras et le contre-ion, la température ainsi que la structure chimique du contre-ion sur la morphologie des assemblages d'acide gras en vue de comprendre précisément les phénomènes régissant cette auto-association en solution. Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés fonctionnelles (interfaciales, moussantes et émulsifiantes) des dispersions d'acide gras en fonction du rapport molaire R entre l'acide gras et son contre-ion. Enfin en se basant sur les conclusions issues des deux parties précédentes, nous avons construit un système photosensible à base d'acide gras permettant de contrôler les propriétés d'auto-association et moussantes des systèmes acide gras/hydroxyde de choline.

*Partie 1 : Compréhension fine des
phénomènes d'auto-association
des acides gras*

1. Caractérisation multi-échelle d'assemblages d'acide myristique en présence d'hydroxyde de choline : effet du rapport molaire et de la température

Dans cette partie, nous présentons l'influence du rapport molaire R entre l'acide myristique et l'hydroxyde de choline ainsi que de la température sur la morphologie des assemblages d'acides gras formés dans l'eau. Ce rapport molaire R est défini comme le quotient entre le nombre de mole d'hydroxyde de choline et le nombre de mole d'acide myristique (voir **Équation 5**).

1.1. Echelle macroscopique : détermination du diagramme de phase

Afin d'établir l'influence du rapport molaire R entre l'acide gras et le contre-ion et de la température sur le comportement des dispersions à l'échelle macroscopique, nous avons réalisé un diagramme de phase. Ce diagramme a été obtenu par observation visuelle ainsi qu'à l'aide de polariseurs croisés. Les échantillons ont été placés dans un bain thermostaté à une température donnée pendant 4 jours avant observation afin de s'assurer de l'équilibre thermique. Nous avons fait varier la température de 10°C à 50°C et le rapport molaire entre $R=0.4$ et $R=2.0$. Comme mentionné précédemment dans le chapitre 2, en dessous du rapport molaire $R=0.4$, la dispersion des acides gras en présence d'hydroxyde de choline n'est pas possible, de nombreux cristaux étant observés par microscopie (**Figure 30**). Le diagramme de phase obtenu est représenté en **Figure 40.a**. Dans la gamme de température et de rapport molaire étudiée, de nombreuses phases ont pu être observées.

Dans la région I, correspondant à $0.4 \leq R < 0.45$ à toute température et $0.45 \leq R \leq 0.55$ au-dessus de 30°C, les échantillons présentent une seule phase turbide sans biréfringence observée par polariseurs croisés (**Figure 40.b**). Pour $0.45 \leq R < 0.55$ en dessous de 30°C, les échantillons présentent une seule phase turbide et une forte biréfringence a été observée sous polariseurs croisés (Région II, **Figure 40.b**). Lorsque le rapport molaire R est compris entre 0.55 et 0.85, une séparation de phase macroscopique est observée. Pour $T < 30^\circ\text{C}$ (région III), les échantillons présentent deux phases distinctes : la phase supérieure est turbide et biréfringente comme le montre la photographie de cette zone sous polariseurs croisés tandis que la phase inférieure est limpide (**Figure 40.b**). Pour $T \geq 30^\circ\text{C}$ (région IV), la biréfringence de la phase supérieure turbide n'est plus observée tandis que la phase inférieure reste limpide. Dans la région V, les échantillons présentent une seule phase limpide sans biréfringence.

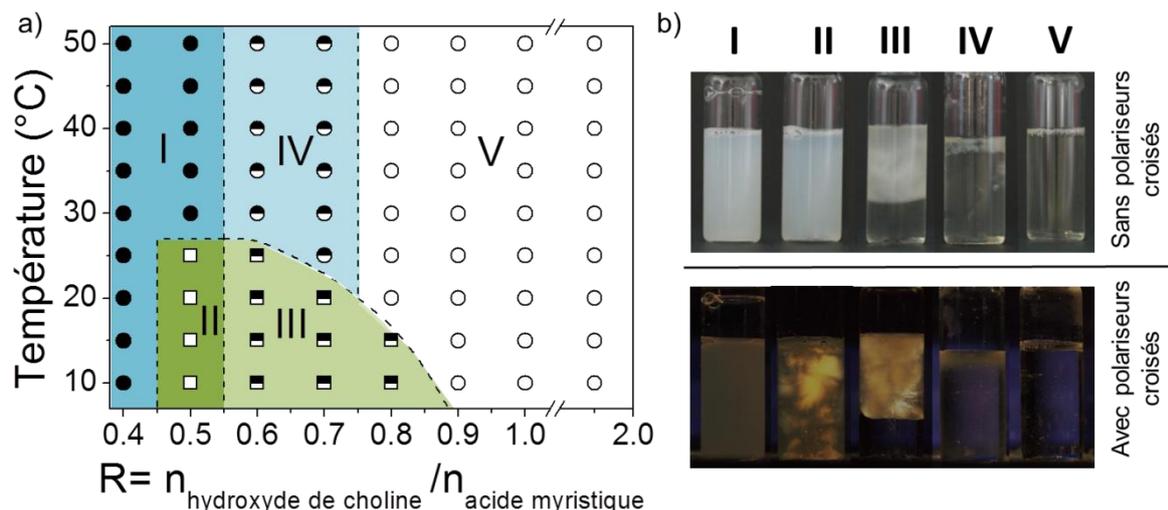


Figure 40 : (a) Diagramme de phase des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline en fonction de R et de la température. (b) Différentes phases ont été observées avec et sans polariseurs croisés. I : phase turbide (cercles noirs), II : phase turbide biréfringente (carrés blancs), III : système biphasique avec une phase supérieure turbide biréfringente et une phase inférieure limpide (carrés noirs et blancs), IV : système biphasique avec une phase supérieure turbide et une phase inférieure limpide (cercles noirs et blancs) et V : une phase limpide (cercles blancs).

1.2. Echelle microscopique : caractérisation par DNPA et microscopie

Afin de déterminer avec précision la morphologie et la structure des assemblages supramoléculaires présents dans les différentes régions du diagramme en fonction de R et de la température, nous avons réalisé des expériences de DNPA et de microscopie.

Les spectres de DNPA représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion Q pour $R=0.4$ dans la région I à 15°C, 25°C et 35°C sont représentés en **Figure 41.a**. Quelle que soit la température, au niveau des petits Q , les spectres de diffusion présentent une pente en Q^{-2} caractéristique d'objets en deux dimensions (**Figure 41.a**). Cette pente en Q^{-2} s'étend sur près de deux décades de $6.8 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ce qui signifie que les objets présents en solution sont d'une taille micrométrique. Aux grands Q dans le régime de Porod, une oscillation peut être visualisée. En utilisant la représentation de Porod (IQ^4 en fonction de Q), la modélisation du signal diffusé par un facteur de forme de bicouche permet d'estimer l'épaisseur des bicouches à $38 \pm 2 \text{ \AA}$ à 15°C, $36 \pm 2 \text{ \AA}$ à 25°C et $30 \pm 2 \text{ \AA}$ à 35°C (**Figure 41.b**) [124]. La longueur de la chaîne de l'acide myristique dans sa conformation étendue est de $18 \pm 1 \text{ \AA}$. L'épaisseur de la bicouche à 15°C et 25°C est environ égale à deux fois la longueur de l'acide myristique dans sa conformation étendue, ce qui suggère la formation de bicouches en solution.

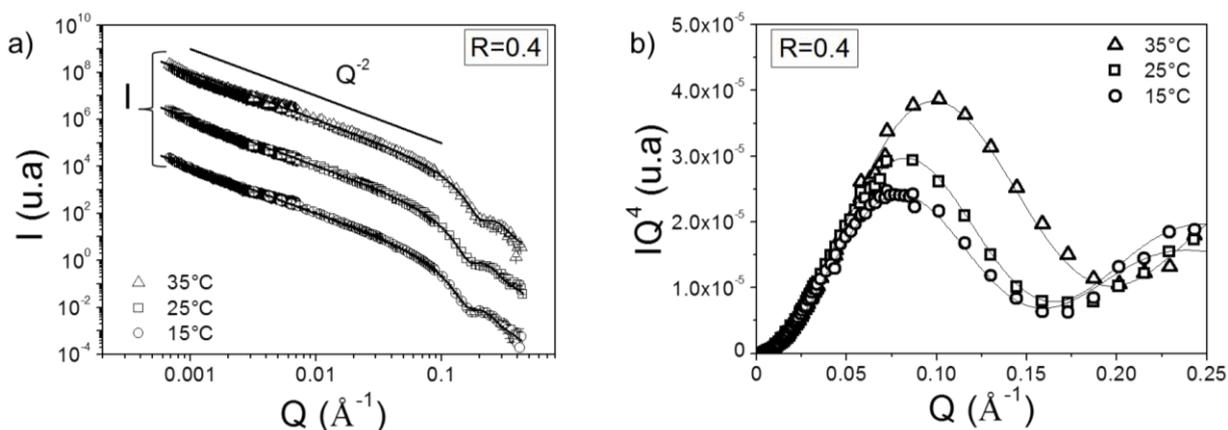


Figure 41 : (a) Spectres de diffusion des neutrons pour le mélange hydroxyde de choline/acide myristique $R=0.4$ dans la région I à 15°C (cercle), 25°C (carré) et 35°C (triangle) et (b) en représentation de Porod.

En couplant de la microscopie optique à contraste de phase et de la cryo-MET, nous avons pu observer la présence d'objets facettés à basse température tels que des vésicules facettées polydisperses, dont le diamètre varie entre 1 et $10\ \mu\text{m}$ (**Figure 42.a**), et des disques facettés de taille micrométrique (**Figure 42.b**).

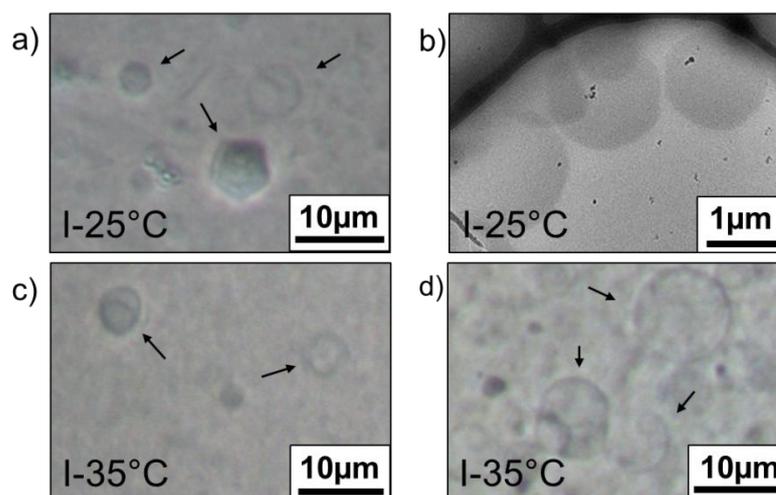


Figure 42 : (a) Photographie de vésicules facettées observées par microscopie optique à 25°C . (b) Photographie de disques facettés observés par cryo-MET à 25°C . (c et d) Photographies de vésicules sphériques observées par microscopie optique à 35°C .

Ces observations sont concordantes avec les résultats obtenus par DNPA montrant la présence d'objets en deux dimensions de tailles micrométriques. A plus hautes températures ($T > 30^{\circ}\text{C}$), ces objets facettés n'ont plus été observés en microscopie et seulement des vésicules sphériques sont présentes en solution (**Figure 42.c-d**). Ces observations concordent avec les résultats de DNPA obtenus pour ce rapport R . En combinant les informations obtenues avec ces deux techniques de caractérisation, nous pouvons conclure que des vésicules sphériques de taille micrométrique avec une

épaisseur de bicouche de $30 \pm 1 \text{ \AA}$ sont présentes en solution à partir de 35°C . Afin d'éviter toute confusion dans le diagramme de phase due à la présence de deux types d'objets possibles en fonction de la température, nous avons délimité la région I en deux sous-régions : la région I.A contenant les objets facettés entre 15°C et 30°C et la région I.B au-delà de 30°C contenant les vésicules sphériques.

Les spectres de DNPA pour $R=0.5$ à 15°C et 25°C dans la région II et à 35°C dans la région I sont représentés sur la **Figure 43.a**. Comme dans le cas précédent, ces spectres présentent une pente en Q^{-2} caractéristique de la présence de structures sous forme de bicouche en solution. A 15 et 25°C , un pic de corrélation suivi de deux harmoniques peut être observé aux Q intermédiaires. La position de ces pics peut être identifiée dans un ratio $1 : 2 : 3$ ($Q_0, 2Q_0, 3Q_0$). La présence de ces pics sur les spectres de diffusion suggèrent la présence de phases lamellaires dans les échantillons ce qui concorde avec la biréfringence observée également caractéristique de ce type de morphologie. L'espace interlamellaire correspondant à une bicouche de lipide et une couche d'eau peut être déterminé à partir de la position du premier pic de corrélation. La valeur de l'espace interlamellaire est égale à $2\pi/Q_0$ et a été estimée autour de $370 \pm 2 \text{ \AA}$. L'épaisseur de la bicouche d'acide gras a été estimée à partir de la modélisation du signal par un facteur de forme de bicouche aux alentours de $31 \pm 2 \text{ \AA}$ à 15°C et 25°C (**Figure 43.b**) [124].

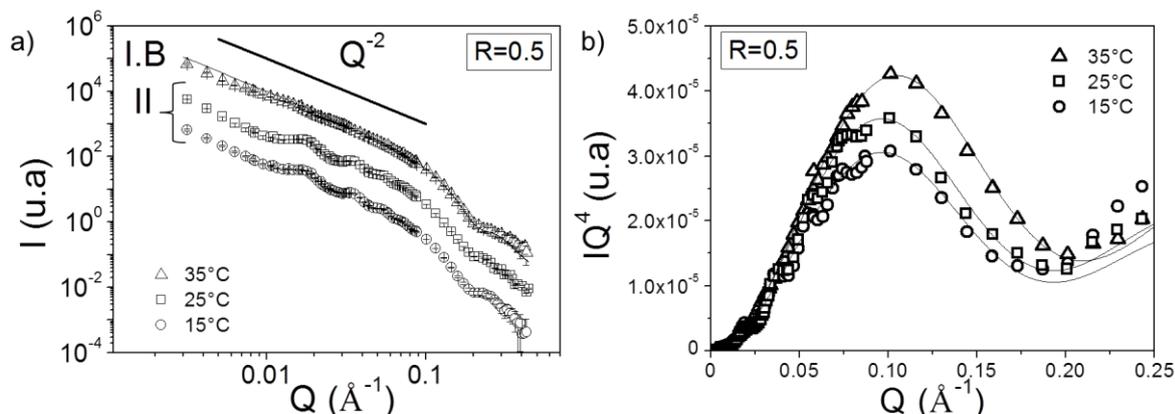


Figure 43 : (a) Spectres de diffusion des neutrons pour le mélange hydroxyde de choline/acide myristique $R=0.5$ à 15°C (cercle), 25°C (carré) dans la région II et à 35°C (triangle) dans la région I.B et (b) en représentation de Porod.

La présence de ces phases lamellaires a été confirmée par microscopie optique et par MET (**Figure 44.a**). Pour $R=0.5$, l'augmentation de la température à 35°C , correspondant au passage de la région I à la région II, induit une modification du spectre de DNPA comme on peut le voir sur la **Figure 43.a**. Les pics caractéristiques de phases lamellaires ne sont plus observés à 35°C et on retrouve un spectre similaire à celui obtenu pour $R=0.4$ dans la région I.B du diagramme de phase présentant une pente en Q^{-2} . Aux grands Q , l'oscillation du facteur de forme permet d'estimer l'épaisseur de la bicouche par modélisation à environ $29 \pm 1 \text{ \AA}$. Comme pour $R=0.4$ à 35°C (Région

I.B), des vésicules sphériques et polydisperses ont été observées par microscopie optique à contraste de phase (**Figure 44.b**). Ces vésicules sont donc formées par des bicouches d'épaisseur $29 \pm 1 \text{ \AA}$.

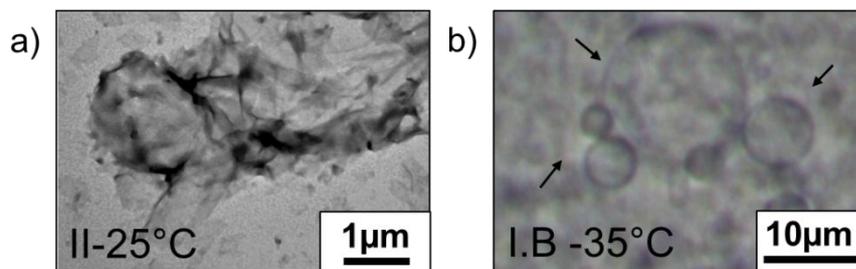


Figure 44 : (a) Photographie de phases lamellaires observées par MET à 25°C dans la région II pour $R=0.5$. (b) Photographie de vésicules sphériques à 35°C observées par microscopie optique à contraste de phase dans la région I.B pour $R=0.5$.

Dans la région III ($0.55 < R < 0.85$, $15^\circ\text{C} < T < 25^\circ\text{C}$), une séparation de phase a lieu : la phase supérieure est turbide biréfringente tandis que la phase inférieure est limpide. Pour l'échantillon $R=0.6$ à 25°C, les phases supérieures et inférieures ont été caractérisées séparément par DNPA et les spectres obtenus sont représentés en **Figure 45**. Sur le spectre de la phase supérieure, trois pics sont observés dans un ratio 1 : 2 : 3, ce qui indique la présence de phases lamellaires en solution. L'espace interlamellaire a été estimé à partir de la position du premier pic de corrélation à 300 Å. Les analyses microscopiques sur les échantillons $R=0.6$ et $R=0.7$ à 25°C confirment la présence de phases lamellaires dans la phase supérieure comme le montrent les photographies de la **Figure 45**.

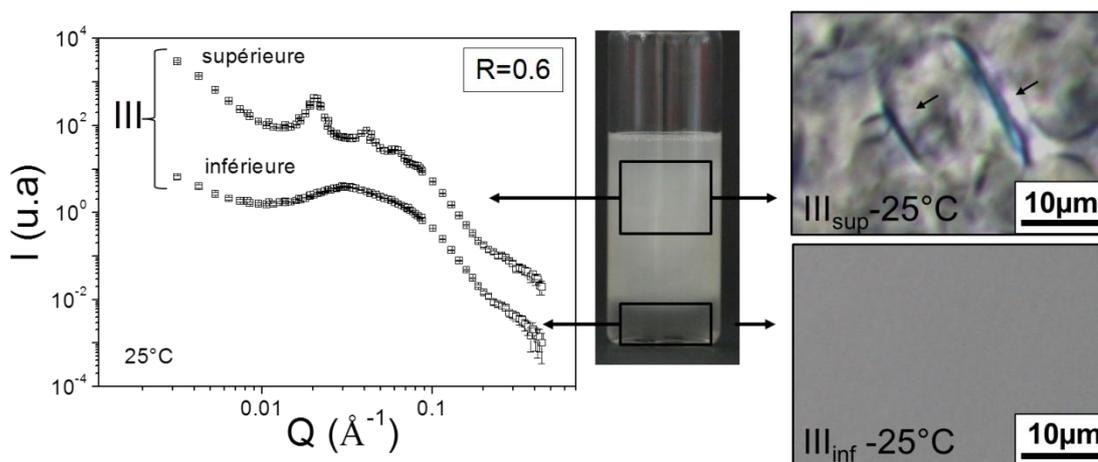


Figure 45 : Spectres de diffusion des neutrons pour le mélange hydroxyde de choline/acide myristique $R=0.6$ à 25°C de la phase supérieure (en haut) et la phase inférieure (en bas) dans la région III avec les photographies correspondantes obtenues par microscopie optique à contraste de phase. La phase supérieure contient des phases lamellaires et la phase inférieure est composée de micelles.

Le spectre de DNPA de la phase inférieure pour $R=0.6$ est complètement différent de ceux déjà observés. Aux grands Q , l'intensité diffusée diminue avec une pente en Q^{-4} . En utilisant la

représentation de Porod, une oscillation apparaît qui peut être modélisée par un facteur de forme de sphères polydisperses. Le rayon des sphères a ainsi été estimé à $22 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 46**). Des micelles sphériques sont donc présentes en solution ce qui est concordant avec la limpidité de la phase inférieure dans cette région du diagramme de phase. Aux petits Q , l'intensité diffusée diminue avec la diminution du vecteur de diffusion démontrant une faible compressibilité de la phase inférieure. Enfin, aux moyens Q , un pic de corrélation peut être observé à $Q_0 = 0.032 \text{ \AA}^{-1}$. A partir de la position de pic de corrélation, nous avons déterminé la distance moyenne entre micelles dans l'espace direct dans la phase inférieure à 196 \AA . Dans la région III, des phases lamellaires sont présentes dans la phase supérieure tandis que des micelles sphériques constituent la phase inférieure limpide.

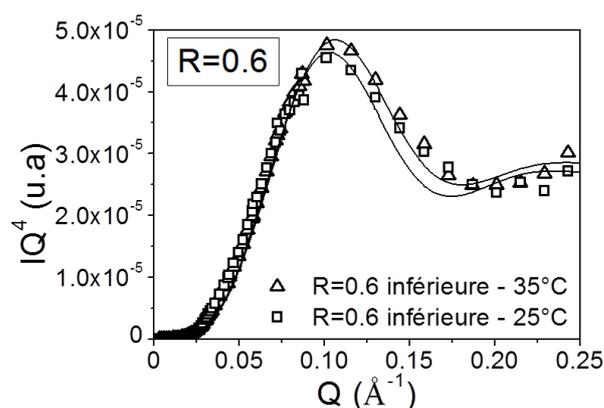


Figure 46 : Spectres de diffusion des neutrons en représentation de Porod pour le mélange hydroxyde de choline/acide myristique $R=0.6$ pour la phase inférieure à 25°C (carré) et 35°C (triangle).

L'augmentation de la température pour $R=0.6$ et $R=0.7$ induit une transition de la région III à la région IV dans laquelle les échantillons sont constitués de deux phases, une phase supérieure turbide sans biréfringence et une phase inférieure limpide. Les deux phases ont été analysées séparément à 35°C par DNPA et microscopie (**Figure 47**). Le spectre de diffusion des neutrons de la phase inférieure des échantillons dans la région IV est similaire à celui obtenu pour la région III. Des micelles sphériques d'un rayon d'environ $21 \pm 1 \text{ \AA}$ constituent cette phase (**Figure 46**). La remontée de l'intensité aux très petits Q selon une pente en Q^{-2} laisse suggérer la présence de quelques assemblages de type phases lamellaires en faible proportion dans cette phase. Le spectre de la phase supérieure est également similaire à celui obtenu dans la région III (**Figure 47**). La présence de pics de corrélation dans la région des moyens Q suggère la présence de structures lamellaires dans cette phase supérieure avec un espace interlamellaire de 320 \AA (**Figure 47**). Cependant, en microscopie des vésicules sphériques polydisperses ont été observées pour les échantillons dans cette région du diagramme de phase (**Figure 47**). Par conséquent, les vésicules sphériques présentent une structure multi-lamellaire. La présence de vésicules explique également la turbidité sans biréfringence observée pour les échantillons de cette région. La région IV correspond à des dispersions biphasiques avec des vésicules sphériques dans la phase supérieure et des micelles sphériques dans la phase inférieure.

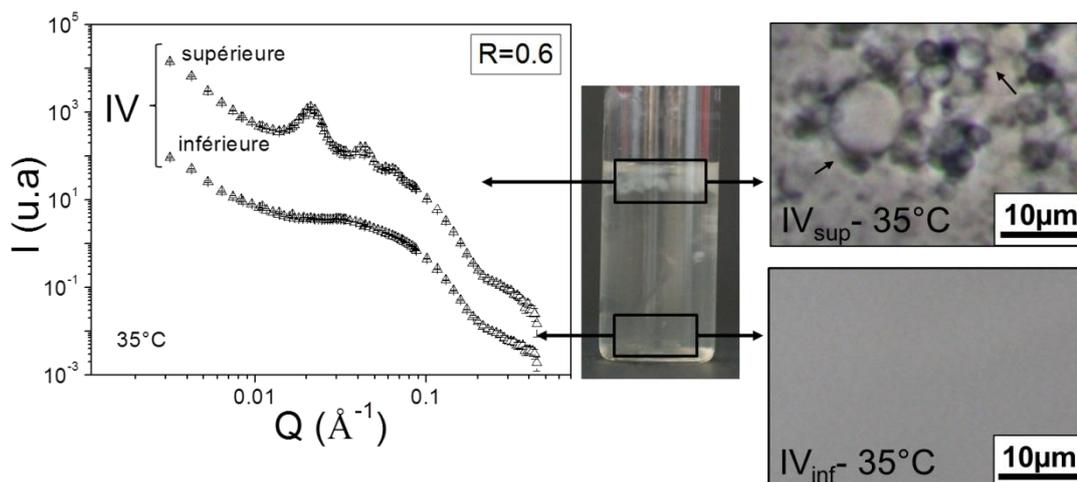


Figure 47 : Spectres de diffusion des neutrons pour le mélange hydroxyde de choline/acide myristique $R=0.6$ à 35°C de la phase supérieure (en haut) et la phase inférieure (en bas) dans la région IV avec les photographies de microscopie optique à contraste de phase correspondantes. La phase supérieure est composée de vésicules sphériques et la phase inférieure contient des micelles.

Nous avons ensuite caractérisé la transition de la région III à la région V pour $R=0.8$. Les spectres de DNPA à 15°C , 25°C et 35°C sont représentés en **Figure 48.a**. Pour cet échantillon, nous n'avons pas été en mesure de séparer correctement les phases supérieures et inférieures compte tenu de la faible proportion de phase supérieure. Les spectres correspondent donc à un mélange de deux signaux.

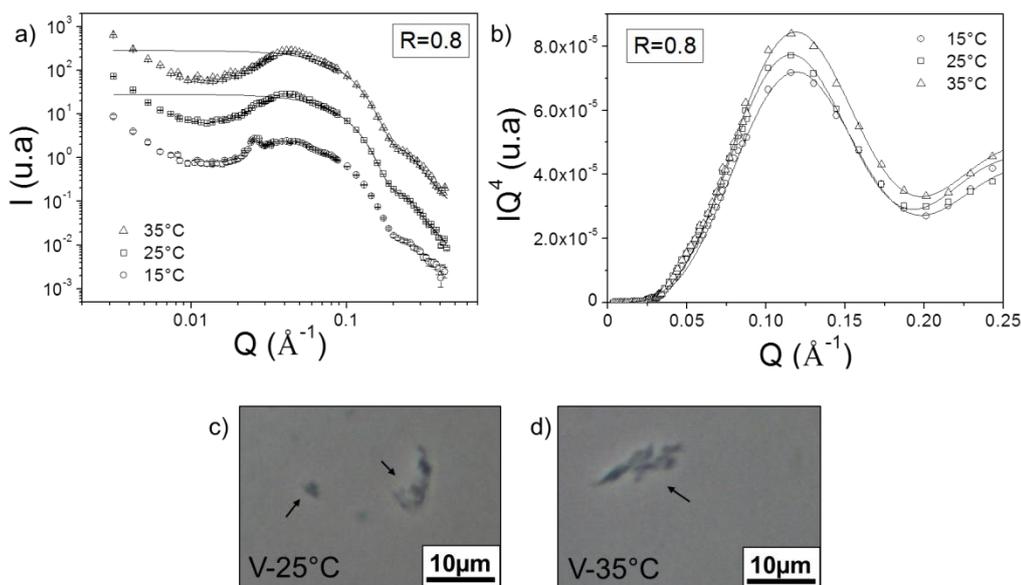


Figure 48 : (a) Spectres de diffusion des neutrons pour le système hydroxyde de choline/acide myristique $R=0.8$ à 15°C (cercle), 25°C (carré) et 35°C (triangle). (b) Spectres de diffusion en représentation de Porod. (c et d) Photographies de microscopie optique à contraste de phase de la dispersion $R=0.8$ à 25°C et 35°C .

Le spectre de DNPA de la dispersion R=0.8 à 15°C présente l'allure d'un spectre de micelles sphériques observé précédemment. Le rayon des sphères a ainsi été estimé à $20 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 48.b**). Des micelles sont donc présentes en solution ce qui est concordant avec la limpidité de la phase inférieure dans cette région du diagramme de phase. Aux petits Q, l'intensité diffusée diminue avec la diminution du vecteur de diffusion Q, qui révèle une faible compressibilité due aux répulsions électrostatiques entre micelles. Aux très petits vecteurs de diffusion, nous pouvons observer une remontée de l'intensité diffusée ce qui suggère la présence d'assemblages en solution. Aux vecteurs de diffusion intermédiaires, un pic de corrélation à $Q_0 = 0.0256 \text{ \AA}^{-1}$ est observé ce qui indique la présence de phases lamellaires en solution. Cela signifie qu'à 15°C dans la région III, des micelles coexistent avec des phases lamellaires pour R=0.8. Ce pic de corrélation est toujours observable à 25°C ce qui signifie que les phases lamellaires et les micelles coexistent encore en solution à cette température. Ces phases lamellaires en faible quantité ont été observées par microscopie à contraste de phase (**Figure 48.c**). Ces observations correspondent à celles précédemment réalisées pour R=0.6 dans la région III. Au vu des résultats de DNPA des échantillons dans la région III, l'augmentation du rapport molaire R induit une augmentation de la fraction de micelles dans les échantillons et donc la diminution de la quantité de phases lamellaires.

Au-delà de 25°C, le pic de corrélation n'est plus observé ce qui indique la disparition des phases lamellaires avec la température. Cependant aux très petits vecteurs de diffusion, on peut toujours observer la remontée de l'intensité diffusée ce qui suggère encore la présence en très faible quantité de quelques assemblages supramoléculaires. Nous avons confirmé ceci par microscopie à contraste de phase comme le montre la photographie de la **Figure 48.d** où des fragments de phases lamellaires peuvent encore être observés. Ainsi, la transition de la région III à la région V correspond à la disparition des phases lamellaires au profit des micelles sphériques.

En effet, dans la région V, tous les échantillons sont limpides. La **Figure 49** représente les spectres de DNPA obtenus pour les mélanges hydroxyde de choline/acide myristique avec $R \geq 0.8$ à 25°C et 35°C. Les spectres de DNPA sont similaires quelle que soit la température et le rapport R. Aux grands Q, le spectre peut être modélisé par un facteur de forme de sphères ce qui indique la présence de micelles en solution. Ces résultats confirment ceux obtenus pour R=0.8 dans la région V : des micelles sphériques sont présentes en solution. Le rayon des sphères diminue légèrement avec le rapport R de $20 \pm 1 \text{ \AA}$ pour R=0.8 à 25°C à $18 \pm 1 \text{ \AA}$ pour $R \geq 1$. Sur les spectres de DNPA aux Q intermédiaires, un pic de corrélation peut être observé. Ce pic correspond à la distance moyenne entre micelles dans l'échantillon. La position varie entre $Q=0.041 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q=0.052 \text{ \AA}^{-1}$ avec l'augmentation du rapport R (**Figure 49, c et d**). Pour des rapports $R \geq 1$, la position du pic ne semble plus évoluer et reste comprise entre $Q=0.049 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q=0.052 \text{ \AA}^{-1}$.

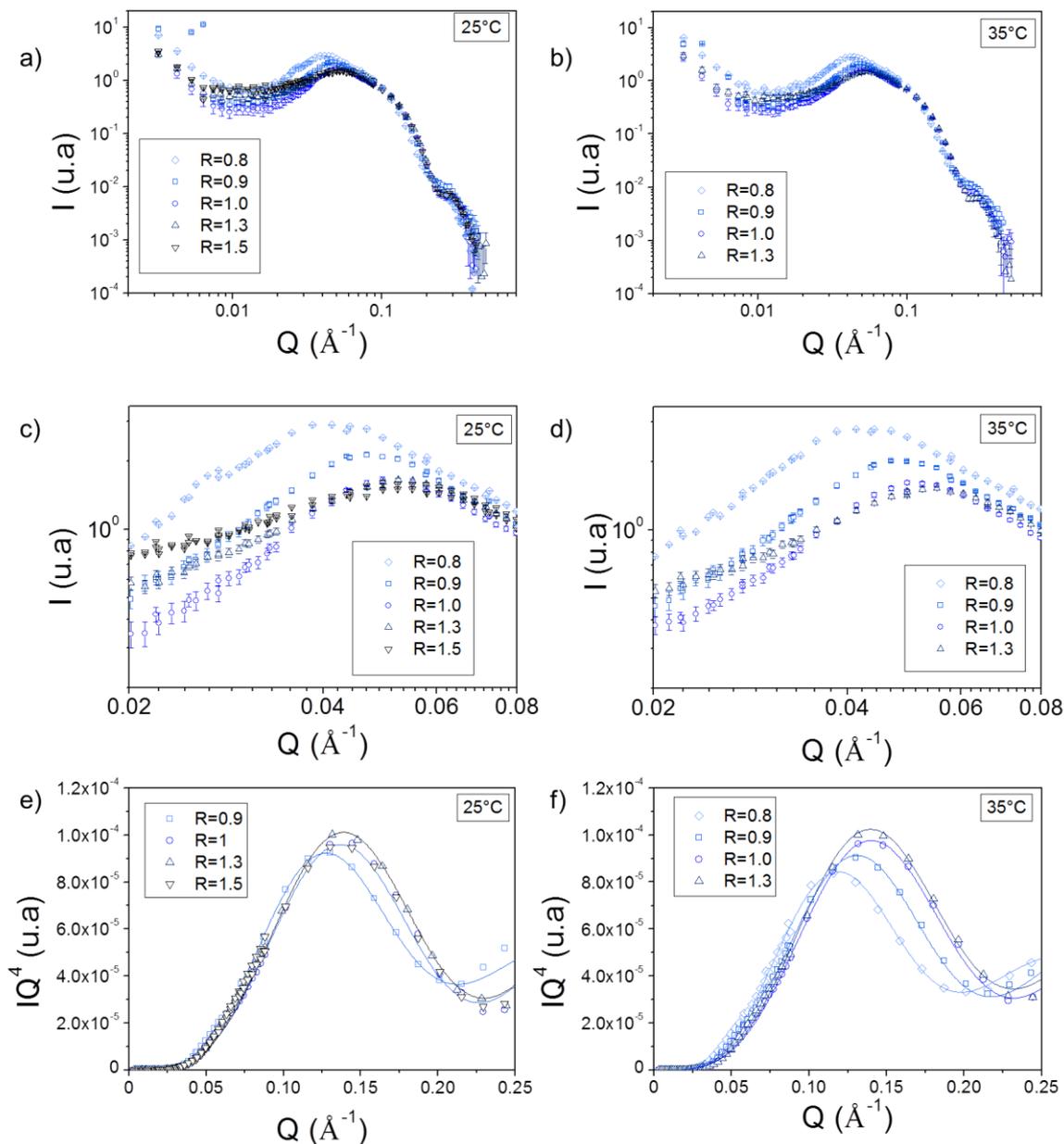


Figure 49 : Spectres de diffusion des neutrons pour les mélanges hydroxyde de choline/acide myristique de $R=0.8$ à $R=1.5$ dans la région V à : (a) 25°C et (b) 35°C . Zoom sur le pic de corrélation entre 0.02 et 0.08\AA^{-1} à (c) 25°C et (d) 35°C . Spectres de diffusion des neutrons en représentation de Porod à : (e) 25°C et (f) 35°C .

La variation de la position du pic de corrélation suggère que la distance moyenne entre micelles diminue de 150\AA à 120\AA avec le rapport R jusqu'à atteindre une valeur limite pour les rapports $R \geq 1$. Or, la concentration totale en acide gras dans les échantillons est constante à 10 mg/mL quel que soit le rapport R . Deux hypothèses peuvent expliquer ce comportement. Pour la première hypothèse, nous supposons que la forme des micelles varie légèrement au sein de la phase V. Pour $R=0.8$ et $R=0.9$, les micelles présenteraient une forme d'ovoides dont le nombre d'agrégation et le rayon sont plus élevés que pour une micelle sphérique. Pour des rapports $R \geq 1$, les micelles présentent

un rayon de $18 \pm 1 \text{ \AA}$ et la distance entre micelles n'évolue plus. Avec la faible augmentation du rapport R, les micelles ovales transiteraient sous la forme de micelles sphériques qui ont un nombre d'agrégation plus faible. Le nombre d'objet en solution serait alors légèrement plus grand ce qui implique une distance entre micelles qui diminue. La seconde hypothèse pour expliquer le déplacement du pic de corrélation des micelles avec R repose sur le fait que sur tous les spectres de DNPA, quel que soit le rapport R, on peut observer une remontée de l'intensité diffusée aux très petits vecteurs de diffusion. Cette remontée de l'intensité signifie qu'une partie des acides gras reste présente sous la forme d'assemblage de grandes tailles ou de cristaux. Avec l'augmentation du rapport molaire R, il serait possible que la concentration en acide myristique dispersé ne soit pas exactement la même pour tous les rapports R ce qui impliquerait une distance entre micelles qui varie d'un échantillon à l'autre. En augmentant R, une partie des acides gras sous la forme de cristaux ou d'assemblages supramoléculaires pourrait se disperser progressivement sous la forme de micelles sphérique augmentant légèrement le nombre de micelles en solution et donc la distance entre micelles diminue.

Diverses morphologies ont été observées dans les régions du diagramme de phase. Des objets facettés (disques et vésicules), des phases lamellaires et des micelles ont successivement été observés avec l'augmentation du rapport molaire R. L'augmentation de la température induit la transition des assemblages de type facettés ou des phases lamellaires en vésicules sphériques.

1.3. Echelle moléculaire : caractérisation par IR-TF, DSC et RMN

Afin de comprendre l'influence du rapport molaire R et de la température sur la nature et la morphologie des assemblages, il a été nécessaire de déterminer à l'échelle moléculaire comment ces deux paramètres modifiaient le comportement de l'acide gras dispersé dans l'eau. Pour cela, nous avons caractérisé d'une part l'influence du rapport molaire R au niveau de la tête polaire de l'acide gras et d'autre part, le changement induit par la température au niveau de la chaîne hydrophobe de l'acide gras au sein des assemblages.

1.3.1. Effet du rapport molaire sur l'état d'ionisation de l'acide gras

Dans un premier temps, nous avons mesuré le pH des dispersions d'acide gras à température ambiante ($20\text{-}25^\circ\text{C}$) en faisant varier le rapport R. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 50**.

Pour des faibles rapports molaires ($0.4 \leq R < 1$), le pH est relativement constant autour de 9.2 ± 0.2 . L'augmentation du rapport R de 1.0 à 1.2 induit un saut du pH de 9.2 à 12. Enfin, pour $R > 1.2$, le pH augmente faiblement autour de 12.2. Le saut de pH autour de l'équimolarité indique un titrage de l'acide myristique par l'ion hydroxyde.

Nous avons également mesuré la conductivité des dispersions d'acide myristique en fonction de R (**Figure 50**). La conductivité augmente faiblement de 0.3 à 1.5 mS/cm^{-1} pour les faibles R ($0.4 \leq R < 1$). Au-delà de $R=1.1$, la conductivité des dispersions croît fortement avec R.

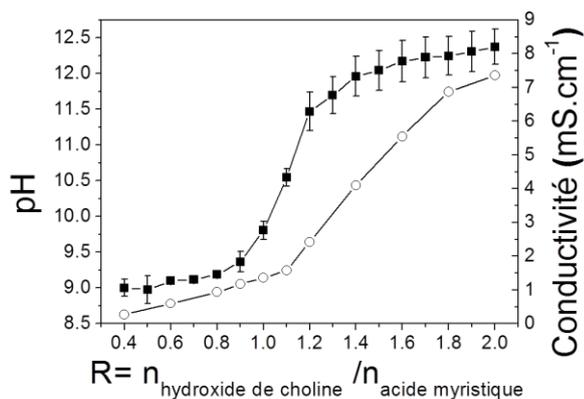


Figure 50 : Evolution du pH (carré noir) et de la conductivité (cercle blanc) en fonction du rapport molaire R à température ambiante sous agitation magnétique.

L'ion hydroxyde est un ion connu pour conduire fortement le courant (conductivité ionique = $19.1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$). La choline et l'acide gras ionisé sont des ions de grandes tailles ce qui implique une faible contribution à la conductivité. La mesure de la conductivité nous renseigne surtout sur la présence de l'ion hydroxyde en solution. La faible conductivité ainsi que la légère évolution du pH aux faibles R ($R < 1$) suggère que l'absence de l'ion hydroxyde en solution. A l'équimolarité, la forte croissance de la conductivité avec R indique la présence de l'ion en solution. Nous supposons ici que l'introduction d'ions hydroxyde induit la neutralisation de l'acide myristique. La rupture de pente de la conductivité ainsi que le saut de pH aux alentours de l'équimolarité indiquent une modification de la nature des espèces acides et basiques présentes en solution. Aux faibles rapports R, l'ion hydroxyde réagirait avec l'acide gras pour former des ions myristates. Au-delà de $R=1$, l'acide gras serait entièrement neutralisé et l'ion hydroxyde serait dispersé dans la solution.

Afin de déterminer précisément l'état d'ionisation de l'acide myristique dans la dispersion en fonction du rapport molaire R, nous avons réalisé des analyses de spectroscopie infra-rouge (IR). La **Figure 51** présente un des spectres obtenus pour le mélange hydroxyde de choline/acide myristique.

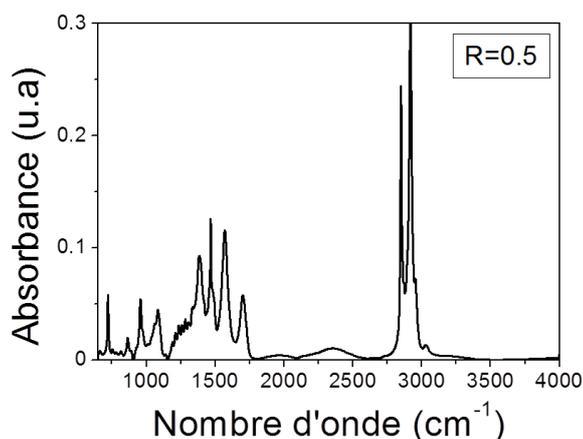


Figure 51 : Spectre Infra-rouge de la dispersion hydroxyde de choline/acide myristique pour $R=0.5$.

Sur le spectre IR dans la région $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, les bandes des groupements CH_2 et CH_3 peuvent être localisés à 2850 et 2913 cm^{-1} , et 2870 et 2950 cm^{-1} , respectivement.

Nous nous sommes intéressés aux bandes présentes entre 1500 et 1800 cm^{-1} , gamme dans laquelle se situent les bandes caractéristiques des acides gras. Plus précisément, nous nous sommes focalisés sur les bandes à 1565 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} caractéristiques de l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ des acides gras ionisés et de l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxyliques respectivement (**Figure 52**). Les graphiques ci-dessous présentent les spectres sans normalisation (**Figure 52.a**) et avec normalisation par rapport au pic à 1565 cm^{-1} (**Figure 52.b**). Cette normalisation permet de mieux voir l'évolution de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} par rapport à celle à 1565 cm^{-1} avec l'augmentation du rapport molaire R .

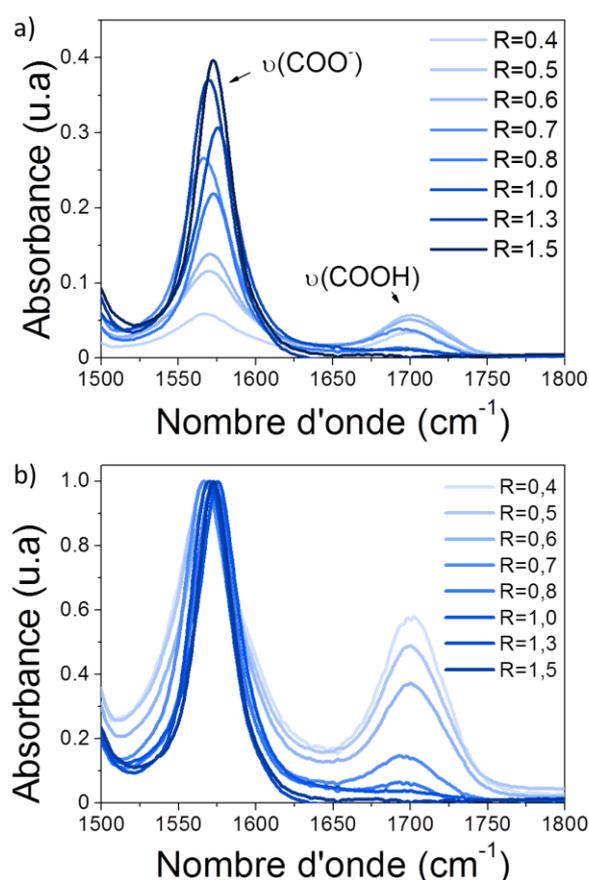


Figure 52 : (a) Spectres infra-rouge des dispersions hydroxyde de choline/acide myristique en fonction du rapport molaire R . (b) Spectres infra-rouge normalisés par rapport au pic à 1565 cm^{-1} .

Pour des dispersions avec $R < 1$, deux pics peuvent être observés vers 1565 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} (**Figure 52.a**). La présence des deux pics indique que l'acide gras est présent sous deux formes dans ces dispersions, la forme protonée et la forme ionisée. Sur la **Figure 52.b**, on peut observer la diminution progressive de l'intensité du pic à 1700 cm^{-1} , ce qui traduit une diminution de la fraction d'acide gras sous forme protonée avec l'augmentation du rapport R . À l'inverse, lorsque $R \geq 1$, un seul pic vers

1565 cm^{-1} est observé ce qui indique que l'acide gras existe uniquement sous la forme ionisée (**Figure 52**). Ces analyses confirment notre hypothèse que l'augmentation de R modifie l'état d'ionisation de l'acide gras et entraîne la disparition progressive de la forme protonée au profit de la forme ionisée. Nous avons également pu observer un déplacement des pics de 1575 cm^{-1} à 1565 cm^{-1} et de 1700 cm^{-1} à 1693 cm^{-1} , selon les valeurs de R. Dans la littérature ce déplacement est attribué à la formation de liaisons hydrogènes entre les formes protonée et ionisée des acides gras [82]. Nous avons également observé une augmentation de l'intensité du pic à 1565 cm^{-1} , caractéristique du groupement carboxylate lorsque $R \geq 1$. L'acide gras est complètement ionisé dans cette gamme de R à cause de l'excès de base en solution et il ne peut donc plus se former de groupement carboxylate. Cette augmentation d'intensité avec l'augmentation du rapport R peut s'expliquer par le fait que l'intensité mesurée dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon qui lui-même dépend de la longueur d'onde d'étude ainsi que du milieu dans lequel se propage l'onde. Avec l'augmentation du rapport R, la composition du milieu et donc l'indice de réfraction change ce qui pourrait induire une légère augmentation de l'intensité.

Nous avons également analysé séparément les phases supérieures et inférieures des dispersions $R=0.6$ et $R=0.7$ dans la région III par spectroscopie infra-rouge. En effet comme mentionné précédemment, les échantillons dans cette région du diagramme de phase présentent deux phases : une phase supérieure turbide biréfringente composée de phases lamellaires et une phase inférieure limpide composée de micelles sphériques. Les spectres infra-rouge obtenus pour ces deux phases sont représentés en **Figure 53**.

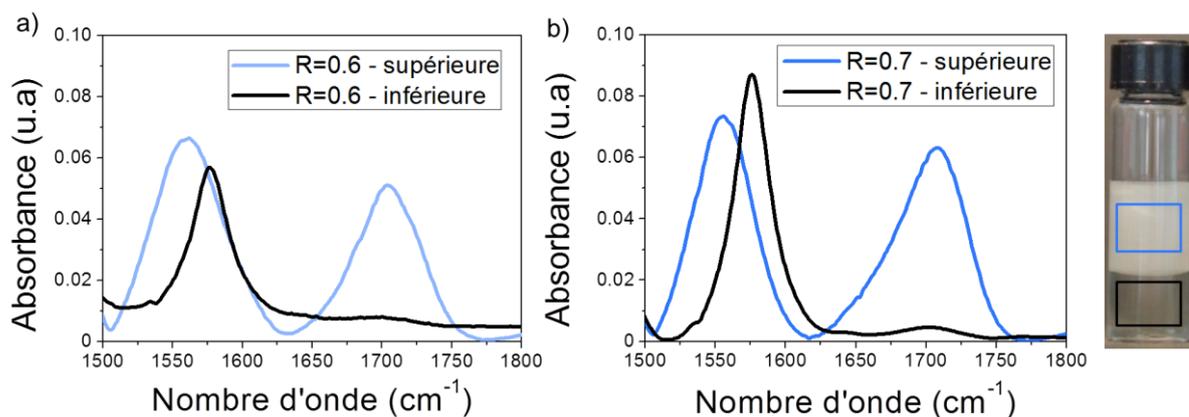


Figure 53 : Spectres infra-rouge des dispersions hydroxyde de choline/acide myristique de la phase supérieure (en bleu) et de la phase inférieure (en noir) pour : (a) $R=0.6$ et (b) $R=0.7$.

Les spectres IR des phases supérieures présentent deux pics à 1565 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} ce qui signifie que l'acide myristique coexiste sous deux formes (protonée et ionisée) dans ces phases. Les spectres IR des phases inférieures présentent quant à eux un seul pic à 1565 cm^{-1} ce qui signifie que l'acide myristique est présent uniquement sous forme ionisée. Il y a donc une ségrégation moléculaire au sein

des mélanges dans la région III où l'acide myristique sous forme protonée ne serait présent que dans la phase supérieure du système biphasique.

Le rapport molaire R modifie donc la quantité d'ions hydroxydes présents en solution et contrôle le pH de la dispersion et l'état d'ionisation de la tête polaire de l'acide myristique en neutralisant progressivement la fonction carboxylique de l'acide gras en fonction carboxylate.

1.3.2. Comportement thermique des bicouches d'acide myristique

Nous avons remarqué que le comportement des dispersions d'acides gras et la morphologie des assemblages varient avec la température. L'augmentation de la température induit la transition des phases lamellaires (régions II et III) en vésicules sphériques (régions I.B et IV) ce qui se traduit macroscopiquement par la perte de la biréfringence. L'augmentation de température induit la transition des vésicules facettées dans la région I.A en vésicules sphériques dans la région I.B. De même, la caractérisation par DNPA a montré que l'épaisseur des bicouches d'acides gras diminuait avec l'augmentation de la température.

Afin de comprendre précisément l'influence de la température sur le comportement macroscopique et la morphologie des assemblages, nous avons tout d'abord réalisé des expériences de calorimétrie. Les thermogrammes obtenus lors de la montée et de la descente en température sont représentés sur la **Figure 54.a**. Selon la convention, nous avons adopté une ordonnée négative pour le sens endothermique et une ordonnée positive pour le sens exothermique.

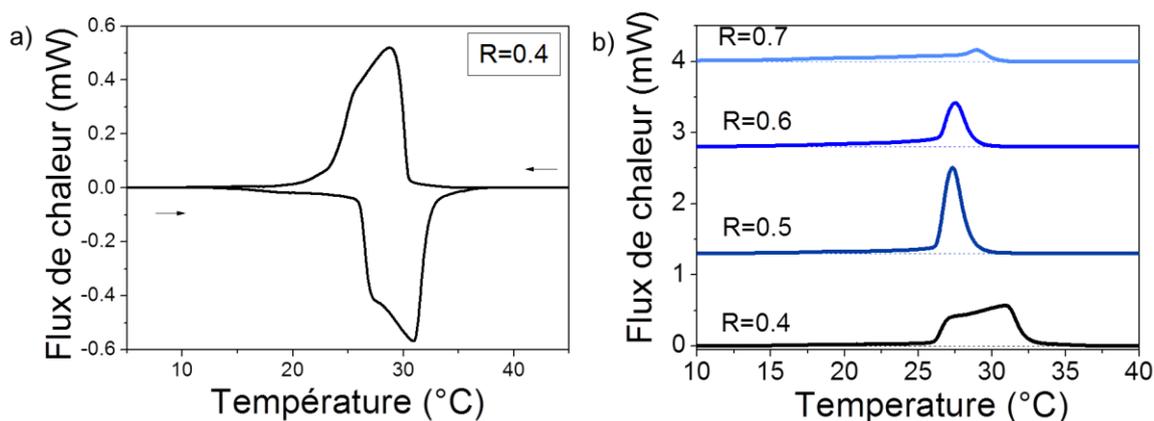


Figure 54 : (a) Thermogramme endothermique et exothermique de la dispersion hydroxyde de choline/acide myristique pour $R=0.4$. (b) Thermogrammes endothermiques des dispersions d'acides gras en fonction de R . Les thermogrammes ont été décalés en intensité pour plus de clarté (pic endothermique vers le haut).

On peut remarquer que les thermogrammes endothermique et exothermique présente une allure similaire. Cependant, on peut noter un léger décalage de la courbe exothermique vers de plus faibles températures par rapport à la réponse obtenue pour la réaction endothermique. Ce décalage, appelé

hystérésis, a déjà été observé dans des systèmes similaires à base d'acide gras [76]. Cette hystérésis d'environ 3°C a été observée sur tous les thermogrammes pour chacune des dispersions. Pour la dispersion à $R=0.4$, un double pic peut être observé et pourrait s'expliquer par la présence d'une faible quantité de cristaux restant dans la dispersion.

Sur tous les thermogrammes de la **Figure 54.b** pour $0.4 \leq R \leq 0.7$, seule la réponse endothermique est tracée et nous avons adopté une ordonnée positive pour la représentation de celle-ci. Un seul pic endothermique est observé ce qui traduit généralement une transition des bicouches d'acide gras avec la température. Pour $R > 1$, aucun pic endothermique n'a été observé dans la plage de température étudiée (5°C-75°C). Le **Tableau 8** regroupe les températures de début et de fin de pic mesurées par DSC et les enthalpies de transitions associées. On peut remarquer que les températures de transition sont légèrement décalées vers des plus faibles valeurs avec l'augmentation du rapport molaire R . Les valeurs d'enthalpie mesurées pour les dispersions hydroxyde de choline/acide myristique sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans des systèmes similaires à base d'acide gras [76]. L'enthalpie de la transition diminue avec l'augmentation de R , car la quantité d'assemblage subissant la transition de phase diminue avec l'augmentation de R . Pour $R \leq 0.5$, des vésicules et des phases lamellaires sont présentes en solution et à partir du rapport $R=0.6$, des micelles sont présentes en solution. Ces micelles étant déjà dans un état fluide, elles ne peuvent pas transiter avec la température. Seule la phase supérieure dans la région III contenant des phases lamellaires peut subir une transition de phase. La quantité de phases lamellaires diminue avec l'augmentation de R au profit des micelles ce qui explique la diminution de l'enthalpie de transition.

Tableau 8 : Valeurs des températures de début et de fin de transition et des enthalpies de transition pour les dispersions hydroxyde de choline/acide myristique en fonction du rapport molaire R

R	T_{début} (°C)	T_{fin} (°C)	Enthalpie (kJ/mol)
0,4	11,2 ± 1,1	39,02 ± 0,4	10,4 ± 0,4
0,5	10 ± 0,5	33,9 ± 0,3	7,7 ± 0,3
0,6	8,9 ± 0,4	34,5 ± 0,1	5,5 ± 0,4
0,7	7,3 ± 0,4	32,6 ± 1	3,6 ± 0,4
0,8	10,2 ± 0,3	31,6 ± 0,6	1,7 ± 0,3
1	pas de transition	pas de transition	pas de transition

Pour déterminer l'origine de cette transition avec la température, nous avons couplés des expériences de RMN et de DRX. Les résultats des analyses RMN sont présentés en **Figure 55** pour R variant de 0.4 à 0.7. Pour rappel, les échantillons utilisés pour les analyses RMN ont été préparés avec de l'acide myristique deutéré à une concentration de 20 mg/mL pour augmenter l'intensité du signal.

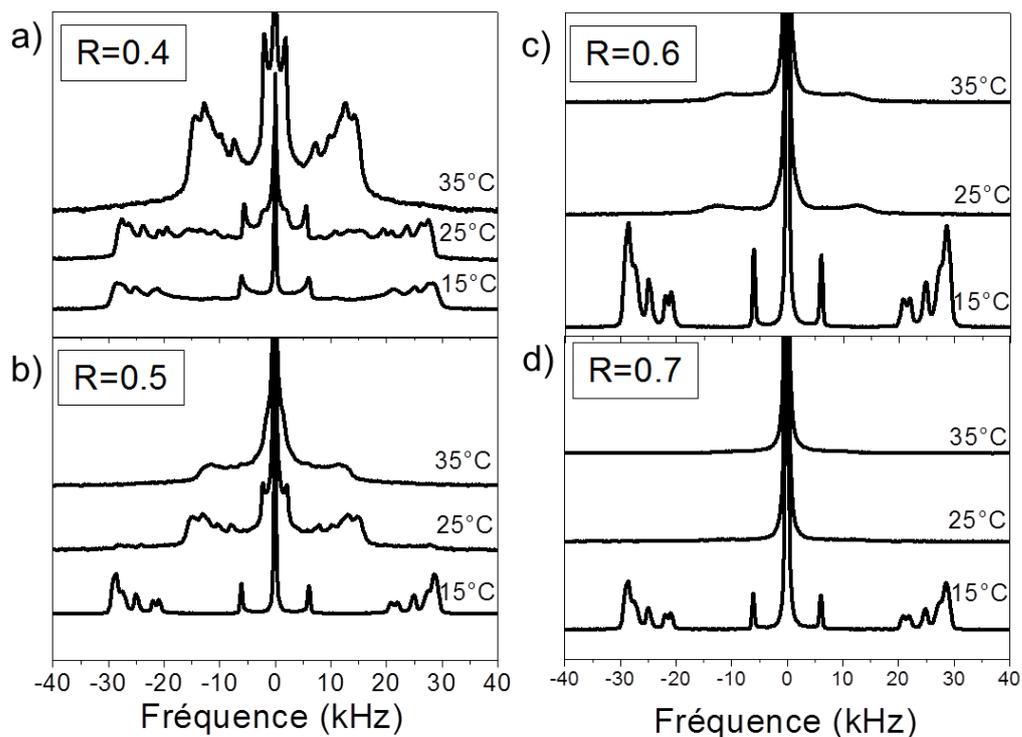


Figure 55 : Spectres RMN du deutérium obtenus pour les dispersions hydroxyde de choline/acide myristique à 15°C, 25°C et 35°C : (a) R=0.4, (b) R=0.5, (c) R=0.6 et (d) R=0.7.

Les spectres obtenus sont qualifiés de spectres de poudres. Ces spectres correspondent aux signaux superposés des deutérons présents dans la chaîne carbonée des acides gras et se présentent comme la superposition de plusieurs doublets entre lesquels on peut mesurer l'éclatement quadripolaire. Quel que soit le rapport molaire R à 15°C, soit en dessous de la transition détectée par DSC, des spectres larges présentant deux éclatements quadripolaires sont observés. Le premier éclatement quadripolaire large ($\Delta\nu \approx 56$ kHz) est attribué aux groupements méthylènes dans la chaîne carbonée et le second à $\Delta\nu \approx 12$ kHz est attribué aux groupements CD_3 [127]. Une raie isotrope ($\nu \approx 0$ kHz) est également observée et est attribuée à l'eau deutérée qui est naturellement présente dans l'eau millipore utilisée pour préparer la solution d'hydroxyde de choline. Ces spectres larges sont caractéristiques de lipides présents sous la forme de bicouches dans un état gel et rigide (L_β) dans lequel les chaînes carbonées sont dans une conformation *trans*. Les vésicules et disques facettés de la dispersion $R=0.4$ et les phases lamellaires dans les dispersions $R=0.5$, $R=0.6$ et $R=0.7$ présentent des bicouches dans un état gel L_β . En augmentant la température on peut observer que les spectres de RMN diffèrent de ceux obtenus à plus basses températures. A 35°C, au-delà de la température de transition détectée en DSC, les spectres de RMN sont composés de doublets dont l'éclatement quadripolaire est plus faible. L'éclatement quadripolaire caractéristique de groupements méthylènes est réduit à $\Delta\nu \approx 25$ kHz, caractéristique de bicouches dans un état fluide (L_α) [127]. A des températures intermédiaires ($15^\circ\text{C} < T < 35^\circ\text{C}$), on peut voir que le spectre de RMN de $R=0.4$ est composé d'une

superposition des spectres à 15°C et 35°C ce qui indique la coexistence des bicouches sous la forme gel et sous la forme fluide dans la dispersion (**Figure 55**).

Le comportement thermique des bicouches d'acide myristique a été confirmé par les résultats obtenus en DRX présentés en **Figure 56**.

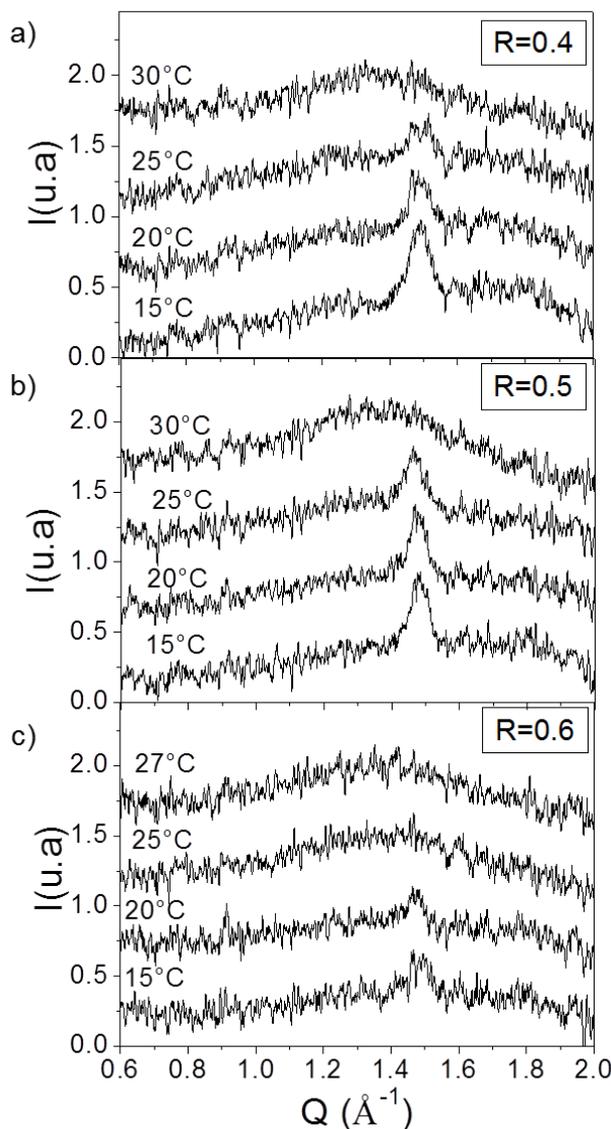


Figure 56 : Diffractogrammes obtenus pour les dispersions hydroxyde de choline/acide myristique pour : (a) R=0.4, (b) R=0.5 et (c) R=0.6.

Sur les diffractogrammes à 15°C, on peut observer la présence d'un pic à 1.5 \AA^{-1} confirmant que les chaînes des acides gras sont dans un état gel (L_{β}). La présence de ce pic indique également que les molécules d'acides gras forment un réseau hexagonal [76]. A hautes températures, le pic initialement observé à 1.5 \AA^{-1} n'est plus visible (**Figure 56**). La disparition du pic traduit la perte du comportement cristallin des bicouches d'acide gras avec l'augmentation de la température vers un état fluide. Sur les diffractogrammes de la **Figure 56** pour les températures intermédiaires, l'intensité du pic à 1.5 \AA^{-1}

diminue progressivement pour ensuite disparaître une fois la transition de la phase gel L_β vers la phase fluide L_α terminée.

Pour les rapports molaires $R=0.7$ et $R=0.8$, les analyses de DRX n'ont pas permis de mesurer la transition de l'état gel vers l'état fluide comme pour les rapports R plus faibles comme le montre la **Figure 57**. L'absence de pic aux faibles températures peut s'expliquer par une trop faible concentration d'assemblage en phase gel dans les échantillons pour être détecté par DRX.

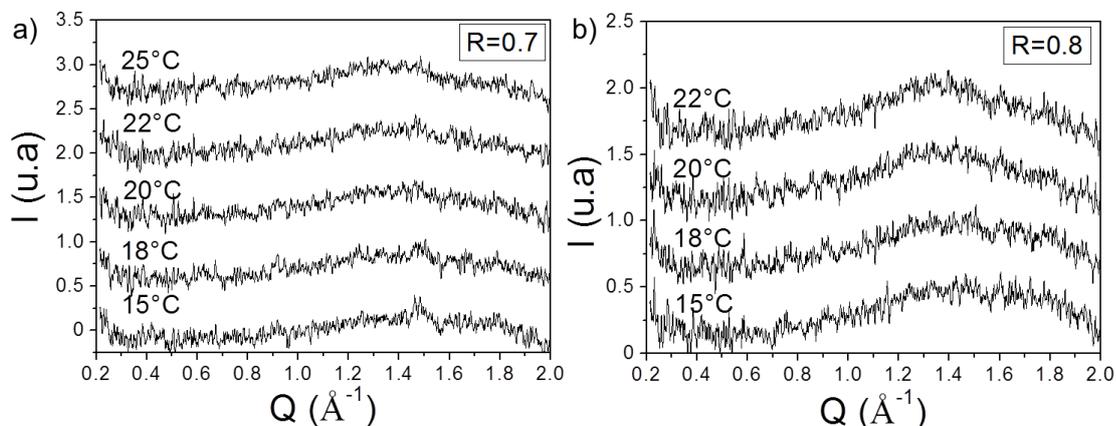


Figure 57 : Diffractogrammes obtenus pour les dispersions hydroxyde de choline/acide myristique pour : (a) $R=0.7$ et (b) $R=0.8$.

Ainsi, les vésicules et les disques facettés dans la région I.A et les phases lamellaires dans les régions II et III sont dans un état gel L_β . L'augmentation de la température induit la transition des bicouches de la phase gel L_β vers la phase fluide L_α . Les vésicules sphériques uni et multi-lamellaires obtenus dans les régions I.B et IV sont donc dans un état fluide L_α .

1.4. Discussion

Nous avons regroupé sous forme de schéma les morphologies déterminées dans les différentes régions du diagramme de phase représentant l'évolution du rapport molaire R entre l'hydroxyde de choline et l'acide myristique et de la température (**Figure 58**). Nous avons observé l'effet du rapport molaire R sur la morphologie des assemblages ainsi que l'effet de la température sur leur structure. Nous avons également observé une séparation de phase macroscopique des échantillons et la formation d'assemblages facettés. Nous avons cherché à identifier les mécanismes à l'origine de ces phénomènes.

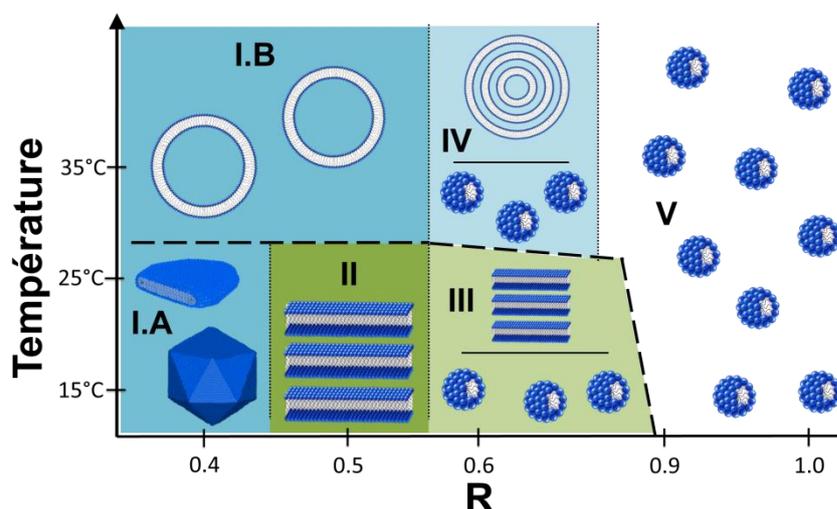


Figure 58 : Schéma récapitulant les différentes morphologies observées dans le diagramme de phase du système hydroxyde de choline/acide myristique en fonction du rapport molaire R et de la température.

Effet du rapport molaire R sur la morphologie des assemblages

La morphologie des assemblages de tensioactif est contrôlée par le paramètre d'empilement p du tensioactif défini comme $p = v/(a_0l_c)$, avec v le volume de la partie de la partie hydrophobe possédant une longueur maximale l_c , et a_0 , l'aire occupée par la tête polaire [29]. Lorsque $p < 1/3$, le tensioactif s'assemble sous la forme de micelles sphériques en solution. Lorsque $1/2 < p < 1$, des assemblages sous la forme de bicouches comme des phases lamellaires ou des vésicules sont obtenues.

En fonction de la valeur du pH et du pKa de l'acide gras, l'état d'ionisation de l'acide gras peut être modulé. Lorsque $\text{pH} < \text{pKa}$, l'acide gras est protoné. A l'inverse, lorsque $\text{pH} > \text{pKa}$, l'acide gras est exclusivement ionisé et l'aire occupée par la tête polaire ionisée est importante. Enfin lorsque $\text{pH} \approx \text{pKa}$, l'acide gras coexiste sous les formes ionisée et protonée. Dans les systèmes à base d'acide gras, le pH et par conséquent le ratio entre l'acide gras protoné et l'acide gras ionisé est connu pour contrôler la morphologie des assemblages formés en solution [11]. Des vésicules peuvent être obtenues à $\text{pH} \approx \text{pKa}$ tandis que des micelles sont formées à $\text{pH} > \text{pKa}$ [11]. Pour l'acide myristique, le pKa est d'environ 8.1 [50].

Nous avons montré que le rapport molaire R entre l'acide myristique et l'hydroxyde de choline contrôlait le pH de la solution et donc l'état d'ionisation de l'acide gras dispersé. Une augmentation de R induit une augmentation du pH suite à l'ajout d'ion hydroxyde en solution. Pour les dispersions avec un rapport $R > 1$ et par conséquent un pH élevé, tous les acides gras sont sous leur forme ionisée. Compte tenu de l'état d'ionisation de l'acide gras, l'aire occupée par la tête polaire a_0 est importante et les interactions répulsives entre les têtes polaires induisent la formation de micelles. De plus, la choline est connue pour interagir faiblement avec la tête polaire de l'acide gras du fait de son caractère chaotrope [18]. Ces faibles interactions entre l'acide gras et la choline favorisent la formation d'assemblage avec une forte courbure comme les micelles. Dans ces conditions, le paramètre

d'empilement p doit être inférieur à $1/3$ caractéristique de micelles ce qui est concordant avec la limpidité observée des solutions et les résultats obtenus pour la région V.

Lorsque $R < 1$, le pH est plus faible et proche du pKa. L'acide gras coexiste sous deux formes (protonée et ionisée) comme l'ont montré les résultats des analyses infrarouges. La coexistence des deux formes de l'acide gras en solution permet la formation de liaisons hydrogènes entre les deux formes. Ces liaisons hydrogènes sont connues pour diminuer l'aire a_0 occupée par la tête polaire [82]. Cette diminution de l'aire a_0 et la densité de charge modérée à la surface des assemblages induisent une augmentation du paramètre d'empilement p ce qui est favorable à la formation d'assemblages à faible courbure comme les bicouches. En solution, nous avons montré la présence de phases lamellaires dans la région II et de vésicules facettées dans la région I.A ce qui est concordant avec la morphologie prédite par le concept du paramètre d'empilement.

En contrôlant précisément le rapport molaire R entre l'acide gras et l'hydroxyde de choline, il est possible de contrôler le pH de la solution et donc l'état d'ionisation de l'acide gras et par conséquent de moduler les interactions intermoléculaires, la densité de charges à la surface des assemblages et leur morphologie en solution.

Séparation de phase pour les rapports molaires intermédiaires

Dans les régions III et IV, nous avons observé une séparation des assemblages présents en solution se traduisant par une phase supérieure turbide et une phase inférieure limpide à l'échelle macroscopique. Dans la région III, les phases lamellaires sont majoritairement présentes dans la phase supérieure tandis que les micelles sont présentes dans la phase inférieure. Dans la région IV, les vésicules sphériques sont principalement présentes dans la phase supérieure et les micelles dans la phase inférieure. Cette séparation de phase se produit au cours du temps. Ce phénomène cinétique peut s'expliquer par la différence de nombre d'agrégation entre les différentes morphologies des assemblages. En moyenne, les micelles possèdent un nombre d'agrégation faible tandis que le nombre de molécules dans les phases lamellaires ou les vésicules est beaucoup plus important. Cette différence de nombre d'agrégation induit une différence de concentration locale en acide gras. La densité des acides gras étant plus faible que celle de l'eau, les phases lamellaires ou les vésicules qui contiennent plus de molécules d'acide gras ont donc une densité plus faible que la phase micellaire ce qui induit un phénomène de crémage et donc la séparation de phase observée [80].

Influence de la température sur le comportement des acides gras

Nous avons observé une différence de comportement des bicouches avec la température. Les vésicules facettées dans la région I.A et les phases lamellaires de la région II transitent sous la forme de vésicules sphériques dans la région I.B avec la température. La température affecte donc la morphologie des assemblages. Nous avons montré par des analyses de DRX et RMN, que les bicouches d'acides gras étaient présentes dans un état gel L_β à basse température dans lesquelles les

chaînes d'acide gras sont dans un état rigide et organisé. L'augmentation de la température induit la transition des chaînes hydrophobes d'un état gel L_β à un état fluide L_α dans lequel l'organisation et la rigidité est perdue. Ce changement de comportement des bicouches d'acide gras avec la température modifie la rigidité des bicouches au sein des assemblages supramoléculaires ce qui induit une modification de la morphologie des vésicules facettées ou des phases lamellaires en vésicules sphériques. Ce comportement thermique des bicouches a déjà été observé dans de nombreux systèmes à base d'acide gras et notamment les systèmes catanioniques [12,36,113].

Obtention d'assemblages supramoléculaires facettés

La présence d'objets facettés a été observée dans la région I.A : des vésicules et quelques disques facettés coexistent dans cette région. Ce type de morphologie a déjà été observé dans le cas du système catanionique formé par le mélange d'hydroxyde de cetyltriméthylammonium et d'acide myristique en excès d'acide gras [83]. Un phénomène de ségrégation des molécules en excès au cours du phénomène de cristallisation est à l'origine de ce type de morphologie [83,88,89,131]. Au cours de la cristallisation, les bicouches de ces vésicules transitent dans un état gel et l'acide gras ionisé se retrouve expulsé des bicouches pour former les arrêtes et les sommets des vésicules. A des températures plus élevées, les vésicules transitent dans un état fluide et deviennent sphériques [83]. Nous supposons que les vésicules facettées obtenues dans la région I.A pourraient également être due à un phénomène de ségrégation des molécules au sein de l'assemblage à basse température. Dans la région I.A, l'acide gras est en excès et coexiste sous deux formes, forme ionisée et forme protonée. Dans cette région, les chaînes d'acide gras sont dans un état gel. Au cours de la cristallisation, nous supposons qu'une partie de l'acide gras ionisé est expulsé des faces pour former les arrêtes et les sommets des vésicules qui sont des zones à fortes courbures [78,89,97,131]. Les faces quant à elles seraient majoritairement composées d'acide gras protoné formant une bicouche rigide dans un état gel L_β . L'augmentation de la température induit la transition des bicouches d'un état gel à un état fluide et par conséquent la transition des vésicules facettées en vésicules sphériques suite à la perte de rigidité des bicouches. Le phénomène de ségrégation au cours de la cristallisation des bicouches serait donc à l'origine des morphologies facettées observées.

2. Influence de la structure chimique du contre-ion sur la dispersion des acides gras

Nous avons souhaité comprendre le rôle de la choline sur la morphologie des assemblages d'acide gras formés. En effet, le diagramme de phase varié obtenu précédemment soulève plusieurs questions :

- Le paramètre majeur régissant la dispersion des acides gras et la morphologie des assemblages est-il le pH ou la nature de l'ion aminé a-t-elle une influence ?

- La choline se comporte-t-elle comme les autres ions alkylammonium ?
- Quelle conformation adopte la choline par rapport à l'acide gras ?

Afin de pouvoir répondre à ces questions, nous avons étudié puis comparé des dispersions d'acides myristique préparées avec deux autres contre-ions aminés de formule chimique proche de celle de la choline (**Figure 59.a**). Nous avons utilisé l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) et l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (BTAOH) dont les formules chimiques sont représentées en **Figure 59.b** et c. Nous souhaitons obtenir des informations quant au rôle particulier joué par la choline et par sa structure chimique sur la morphologie des assemblages d'acide gras grâce à une étude détaillée des dispersions formées par ces deux contre-ions. L'ion tétraméthylammonium possède quatre groupements méthyls tandis que l'ion benzyltriméthylammonium possède trois groupements méthyls et un groupement benzyl. Ce dernier est plus hydrophobe que le groupement méthyl de l'ion tétraméthylammonium et le groupement hydroxyethyl de la choline. Les contre-ions étudiés sont tous présents sous la forme d'un ion hydroxyde associé à un ion ammonium. Ceci est nécessaire pour déterminer si le pH contrôlé par le rapport R est le principal paramètre influençant le comportement de l'acide myristique ou s'il y a un effet de la nature du contre-ion sur la dispersion de cet acide gras, et en particulier de la tête ammonium et du groupement hydroxyethyl de la choline.

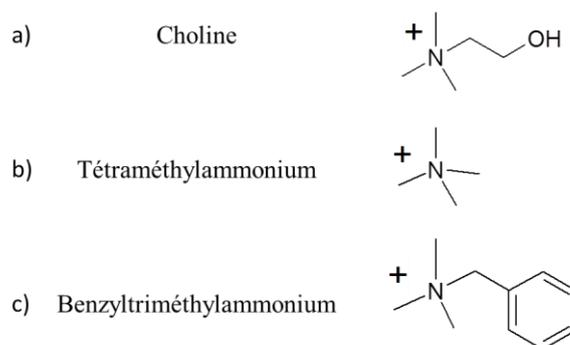


Figure 59 : Structure chimique des contre-ions aminés : (a) choline, (b) tétraméthylammonium (TMA) et (c) benzyltriméthylammonium (BTA).

2.1. Caractérisation des assemblages selon la structure chimique du contre-ion

2.1.1. Influence du contre-ion à l'échelle macroscopique

Tout d'abord, nous avons établi un diagramme de phase et caractérisé la morphologie des assemblages dans chacune des phases comme effectué précédemment pour la choline. En comparant la dispersions de l'acide myristique avec les différents contre-ions aminés, nous allons pouvoir établir des hypothèses quant à la position et au rôle du contre-ion sur les dispersions d'acide gras. Ces diagrammes de phase ont été réalisés par observation visuelle et à l'aide de polariseurs croisés. Les gammes de rapport molaire et de température étudiées sont les mêmes que celles choisies pour le

système acide myristique/hydroxyde de choline. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure 60** et **Figure 61** pour le système acide myristique/TMAOH et le système acide myristique/BTAOH, respectivement.

Système acide myristique/TMAOH

Dans la région I, correspondant à $0.4 \leq R < 0.45$ à toute température et $0.45 \leq R \leq 0.55$ au-dessus de 25°C , les échantillons présentent une seule phase turbide. Sous polariseurs croisés, une biréfringence a été observée dans cette région en dessous de 25°C (**Figure 60.b**). A plus haute température ($T \geq 25^\circ\text{C}$), la biréfringence n'est plus observée. Pour un rapport R compris entre 0.45 et 0.75 en dessous de 25°C , c'est-à-dire dans la région II, une séparation de phase macroscopique est observée. Les échantillons dans cette région présentent une phase supérieure turbide biréfringente et une phase inférieure limpide comme en témoigne les photographies sous polariseurs croisés (**Figure 60.b**). Dans la région III, pour $0.55 < R < 0.65$ et $T > 30^\circ\text{C}$, les échantillons présentent deux phases distinctes : la phase supérieure est turbide sans biréfringence et la phase inférieure est limpide. Dans la région IV pour $R > 0.75$, les échantillons présentent une seule phase limpide sans biréfringence (**Figure 60.b**).

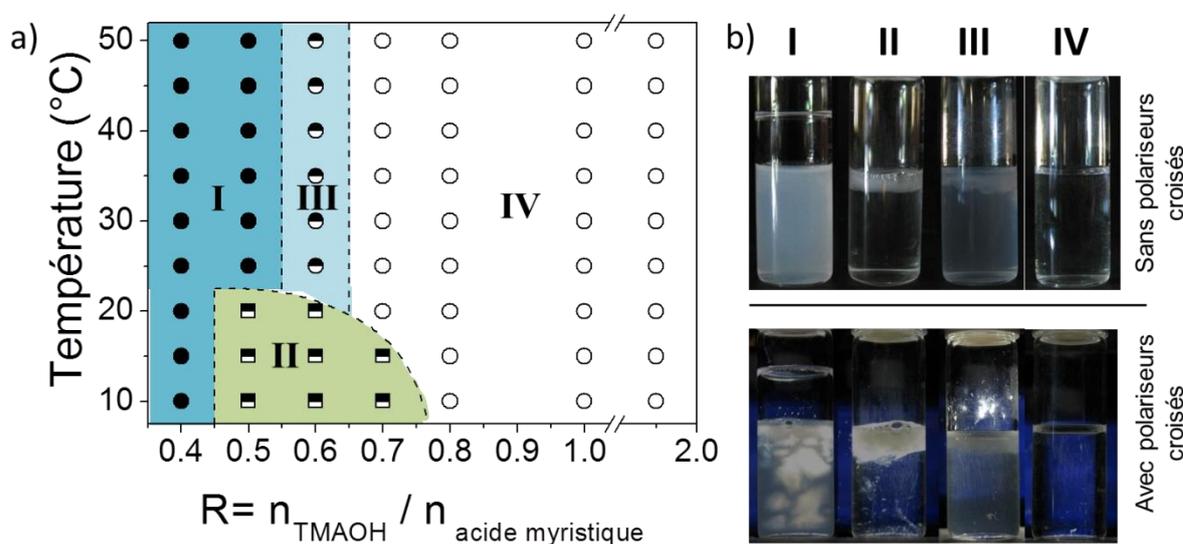


Figure 60 : (a) Diagramme de phase des dispersions d'acide myristique et TMAOH en fonction de R et de la température. (b) Différentes phases ont été observées avec et sans polariseurs croisés. I : phase turbide (cercles noirs), II : système biphasique avec une phase supérieure turbide biréfringente et une phase inférieure limpide (carrés noirs et blancs), III : système biphasique avec une phase supérieure turbide et une phase inférieure limpide (cercles noirs et blancs) et IV : une phase limpide (cercles blancs). Chaque point représente un échantillon.

Système acide myristique/BTAOH

Dans la région I, correspondant à $R=0.4$ en dessous de 45°C et $0.5 \leq R < 0.8$ en dessous de 20°C , les échantillons présentent des cristaux dans une phase aqueuse. Cette phase aqueuse est limpide en dessous de 20°C et devient progressivement turbide entre 20°C et 40°C pour $R=0.4$. Pour un rapport $R=0.4$ au dessus de 40°C et $R=0.5$ pour une température comprise entre 20°C et 50°C , les échantillons présentent une seule phase turbide sans biréfringence ce qui correspond à la région II (**Figure 61.b**). Dans la région III, c'est-à-dire pour $0.55 < R < 0.75$, une séparation de phase macroscopique est observée : les échantillons présentent une phase supérieure turbide sans biréfringence et une phase inférieure limpide comme en témoigne les photographies sous polariseurs croisés (**Figure 61.b**). Dans la région IV pour $R=0.7$ à $T > 20^{\circ}\text{C}$, au-dessus de 15°C pour $R=0.8$ et $R > 0.8$ à toute température, les échantillons présentent une seule phase limpide sans biréfringence (**Figure 61.b**).

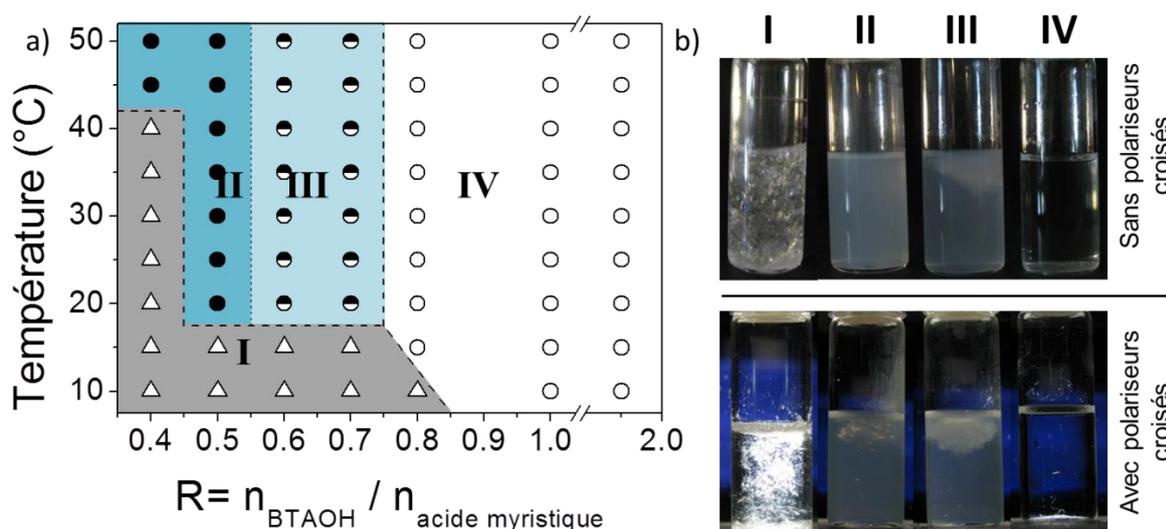


Figure 61 : (a) Diagramme de phase des dispersions d'acide myristique et BTAOH en fonction de R et de la température. (b) Différentes phases ont été observées avec et sans polariseurs croisés. I : phase cristalline (triangles blancs), II : Phase turbide (cercles noirs), III : système biphasique avec une phase supérieure turbide et une phase inférieure limpide (cercles noirs et blancs) et IV : une phase limpide (cercles blancs). Chaque point représente un échantillon.

2.2. Influence de la structure chimique du contre-ion sur la morphologie des assemblages : caractérisation par DNPA et microscopie

Afin de déterminer l'influence de la structure du contre-ion sur la morphologie des assemblages supramoléculaires formés dans les différentes régions des diagrammes de phase, nous avons réalisé une caractérisation des différentes régions en fonction du rapport molaire R et de la température en couplant des expériences de DNPA et de microscopie. Faute de temps suffisant de faisceau de neutrons au réacteur Orphée (CEA Saclay), nous avons étudié seulement certaines régions d'intérêts

par DNPA. L'ensemble des échantillons a été analysé par microscopie afin de pouvoir comparer les trois systèmes acide myristique/contre-ion.

Système TMAOH/acide myristique

Nous avons caractérisé les assemblages présents dans la région I par DNPA pour l'échantillon R=0.4 à 10°C et 30°C. Les spectres sont représentés en **Figure 62**.

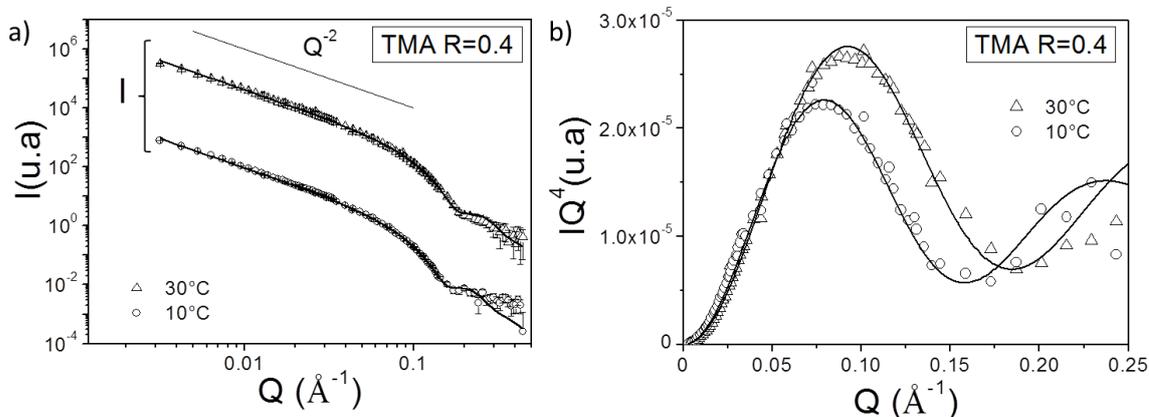


Figure 62 : (a) Spectre de diffusion des neutrons pour le système TMAOH/acide myristique R=0.4 dans la région I à 10°C (cercle) et 30°C (triangle) et (b) en représentation de Porod.

Les spectres de DNPA obtenus à 10°C et 30°C présentent une pente en Q^{-2} caractéristique d'objets en deux dimensions (**Figure 62**). Cette pente en Q^{-2} s'étend sur plus d'une décade ce qui signifie que la taille des objets présents en solution est supérieure à 200 nm. Aux grands Q , une décroissance en Q^{-4} est observée et une oscillation peut être visualisée dans le régime de Porod. En utilisant la représentation de Porod, nous nous sommes affranchis de la décroissance en Q^{-4} afin de pouvoir modéliser l'oscillation par un facteur de forme de bicouche [124]. L'épaisseur des bicouches a ainsi pu être estimée à environ $38 \pm 2 \text{ \AA}$ à 10°C et $33 \pm 2 \text{ \AA}$ à 30°C. Comme nous l'avons déjà mentionné, la longueur de la chaîne de l'acide myristique dans sa conformation étendue est de 18 Å. L'épaisseur de la bicouche à 10°C est environ égale à deux fois la longueur de l'acide myristique dans sa conformation étendue, ce qui suggère la formation de bicouches en solution. Les analyses de microscopie à contraste de phase des dispersions ont révélé la présence de vésicules facettées de taille micrométrique à basse température (**Figure 63.a** et **b**). Des analyses supplémentaires en MET réalisées à température ambiante (20-25°C) ont révélé la présence de phases lamellaires et de vésicules sphériques de taille micrométrique (**Figure 63.c** et **d**). Les phases lamellaires sont probablement en très faible proportion dans la dispersion car aucun pic de corrélation caractéristique de structure multi-lamellaire n'a été observé. Une autre hypothèse pour expliquer la présence de ces phases lamellaires peut-être liée à un artefact dû au séchage de l'échantillon pour l'observer avec cette méthode. Pour des

plus hautes températures, les vésicules deviennent sphériques comme le montrent les images de microscopie à contraste de phase de la **Figure 63**.e et f. Comme dans le cas du système hydroxyde de choline/acide myristique, nous avons délimité la région I en deux sous-régions : la région I.A contenant les vésicules facettées entre 10°C et 30°C et la région I.B au-delà de 30°C contenant les vésicules sphériques.

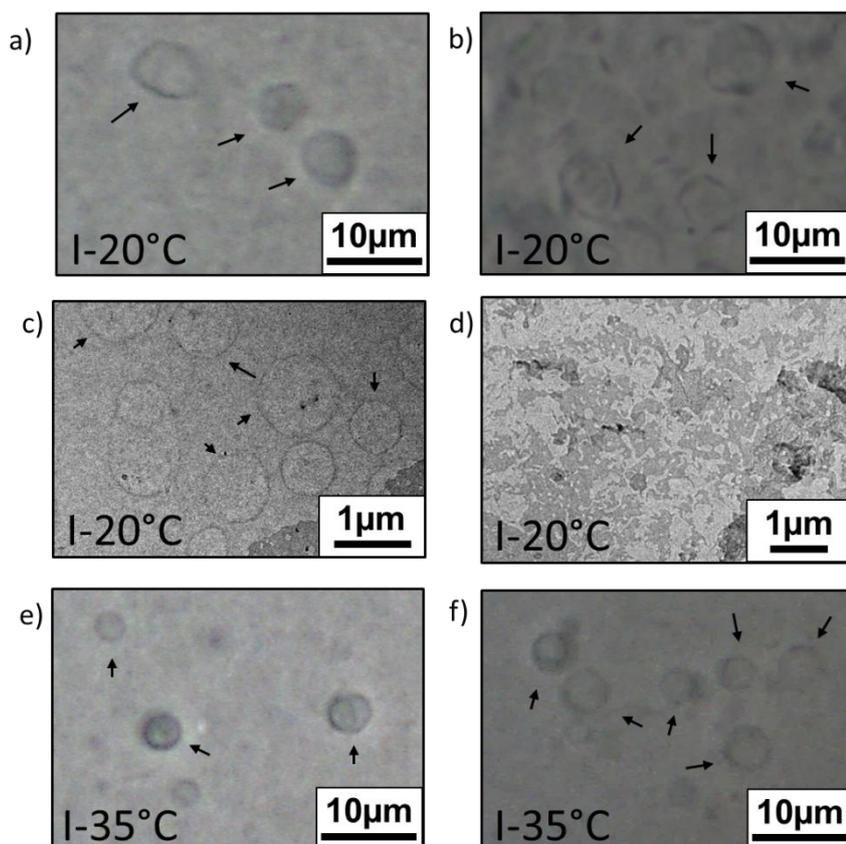


Figure 63 : Photographies pour la dispersion TMAOH/acide myristique $R=0.4$: (a et b) Photographies de vésicules facettées observées à 20°C par microscopie optique à contraste de phase. (c) Photographie de vésicules sphériques observées par MET. (d) Photographie de phases lamellaires à température ambiante observées par MET (e et f) Photographies de vésicules sphériques observées à 35°C par microscopie optique à contraste de phase.

Les dispersions dans la région II du diagramme de phase présentent deux phases : une phase supérieure turbide biréfringente et une phase inférieure limpide. Les deux phases ont été caractérisées séparément par microscopie. Les images de microscopie prises à 20°C sont présentées en **Figure 64** (a et b). Les analyses microscopiques ont montré la présence de phases lamellaires dans la phase supérieure des dispersions de la région II. La présence de ces phases lamellaires dispersées en solution est concordante avec la biréfringence observée pour ces échantillons. La phase inférieure ne comporte

quant à elle aucun objet de taille micrométrique visible en microscopie optique (**Figure 64**). On suppose donc que cette phase limpide doit être constituée de micelles.

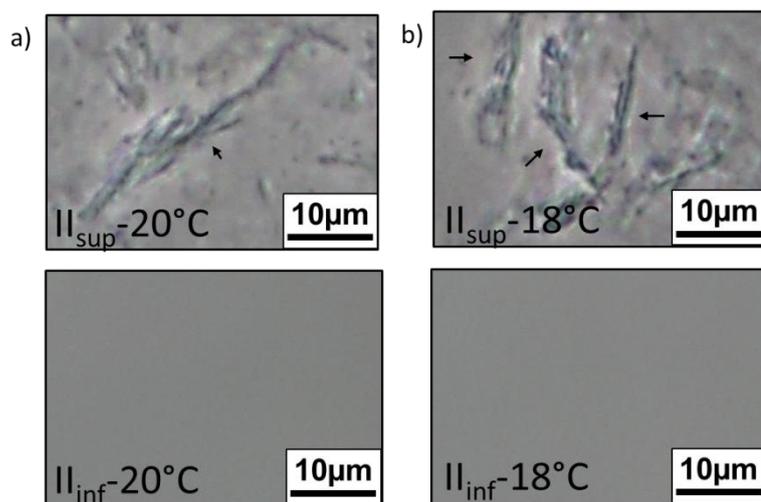


Figure 64 : Photographies de la dispersion de TMAOH/acide myristique observées par microscopie à contraste de phase dans la région II pour (a) $R=0.5$ à 20°C avec la phase supérieure (image du haut) et la phase inférieure (image du bas) et pour (b) $R=0.6$ à 18°C avec la phase supérieure (image du haut) et la phase inférieure (image du bas). Les phases supérieures contiennent des phases lamellaires et les phases inférieures sont composées de micelles.

En augmentant la température, la dispersion $R=0.5$ transite de la région II où les échantillons sont biphasiques (une phase supérieure turbide biréfringente et une phase inférieure limpide) à la région I dans laquelle les échantillons présentent une seule phase turbide sans biréfringence. Les analyses microscopiques de la dispersion $R=0.5$ à haute température ont montré la présence de vésicules sphériques similaires à celle observées dans la dispersion $R=0.4$ à la même température (**Figure 65**). Les vésicules observées présentent une taille micrométrique et sont polydisperses.

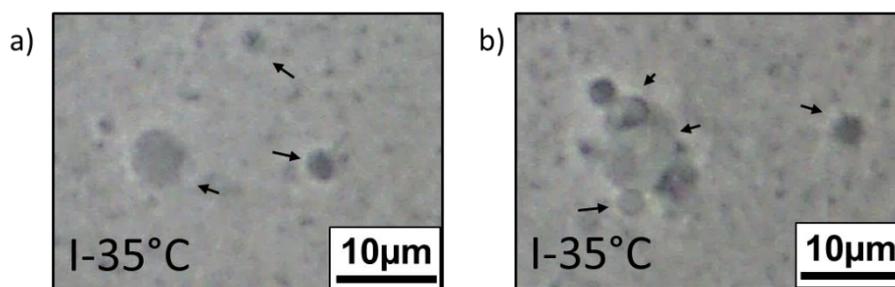


Figure 65 : (a et b) Photographies de vésicules sphériques à 35°C observées par microscopie optique à contraste de phase pour la dispersion TMAOH/acide myristique pour $R=0.5$ dans la région I.

La dispersion $R=0.6$ transite avec la température de la région II dans laquelle les échantillons sont biphasiques (une phase supérieure turbide biréfringente et une phase inférieure limpide) à la phase III

(pour laquelle la biréfringence de la phase supérieure n'est plus observée). Les analyses de microscopie de cette dispersion ont révélé la présence de phases lamellaires à basse température comme le montrent les images de la **Figure 66.a** et **b**. A plus haute température, des assemblages de taille micrométrique de type vésiculaires ont été observés à toute température (**Figure 66.c**). Les phases supérieures et inférieures n'ont pas été séparées pour les analyses microscopiques, les photographies montrent donc un mélange des deux phases.

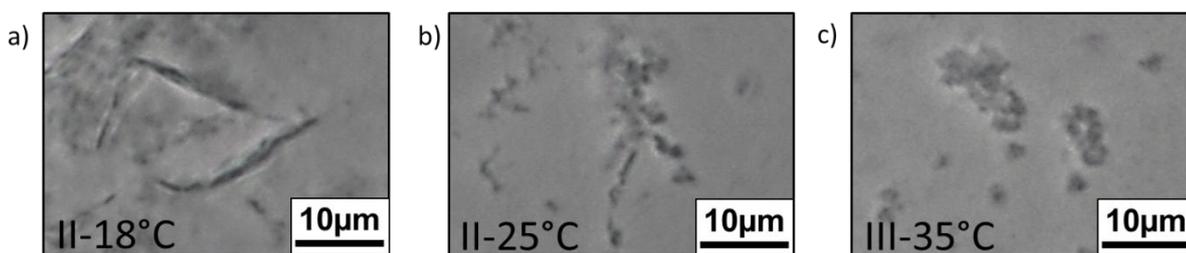


Figure 66 : Photographies de la dispersion acide myristique/TMAOH $R=0.6$ observées par microscopie à contraste de phase à : (a) 18° , (b) 25°C et (c) 35°C . A 18°C et 25°C des phases lamellaires sont observées. Au-delà de 30°C des vésicules sont présentes en solution.

La dispersion $R=0.7$ transite quant à elle de la région II à la région IV avec la température. Comme pour $R=0.6$ en dessous de 30°C , des phases lamellaires sont présentes (**Figure 67.a** et **b**). A plus haute température, des petits assemblages en très faibles proportions restent visibles au-delà de cette température alors que la dispersion est limpide (**Figure 67.c**). Au vu des résultats de microscopie et des observations visuelles des échantillons, la fraction de micelles dans les échantillons augmente avec le rapport R .

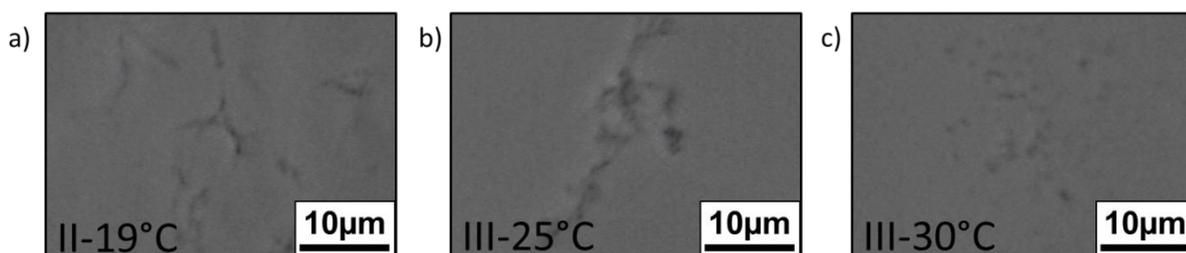


Figure 67 : Photographies de la dispersion $R=0.7$ observées par microscopie à contraste de phase à (a) 19° , (b) 25°C , et (c) 30° . A $T \leq 25^\circ\text{C}$ des phases lamellaires sont observées. Au-delà de 25°C , des petits assemblages semblent encore être présents.

Dans la région IV, les dispersions sont limpides et aucune biréfringence n'a été observée. Le spectre de DNPA obtenu pour la dispersion $R=1$ à 30°C dans la région IV est représenté en **Figure 68**. Aux grands Q , l'intensité diffusée diminue avec une pente en Q^{-4} . En utilisant la représentation de

Porod pour représenter les données, nous pouvons faire apparaître une oscillation qui peut être modélisée par un facteur de forme de sphères polydisperses. Le rayon des sphères a ainsi été estimé à $17 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 68**). Des micelles sphériques sont donc présentes en solution ce qui est concordant avec la limpidité des dispersions dans cette région du diagramme de phase. Enfin, aux moyens Q , un pic de corrélation peut être observé à $Q_0 = 0.052 \text{ \AA}^{-1}$ qui correspond dans l'espace direct à la distance moyenne entre micelles de $120 \pm 2 \text{ \AA}$.

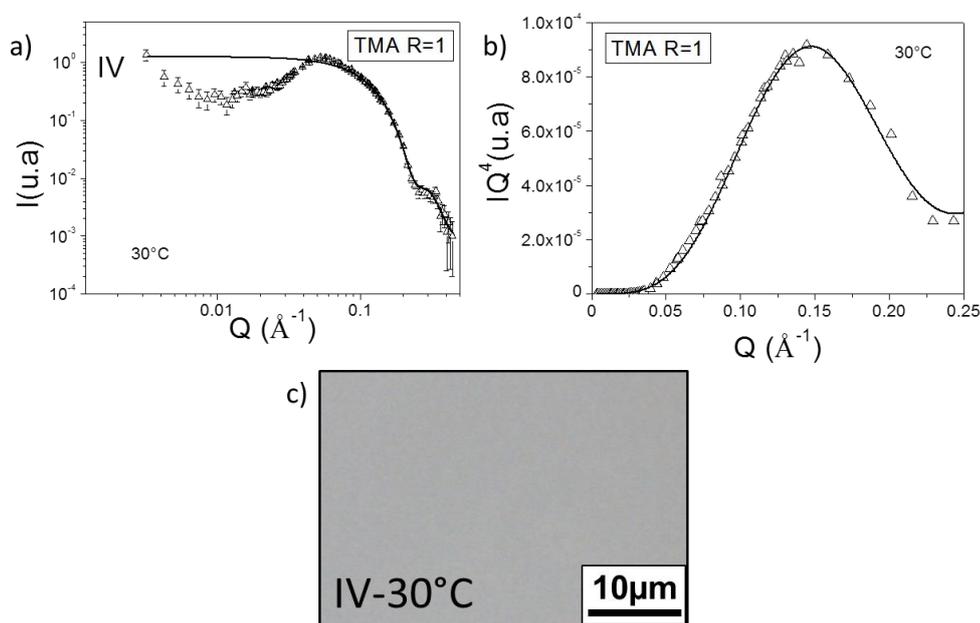


Figure 68 : (a) Spectres de diffusion des neutrons pour le mélange TMAOH/acide myristique pour $R=1$ dans la région IV à 30°C et (b) en représentation de Porod. (c) Photographie de microscopie à contraste de phase.

Système BTAOH/acide myristique

Dans la zone I du diagramme de phase du système BTAOH/acide myristique, des cristaux de taille millimétrique ont été observés. Ces cristaux n'ont pas subi de caractérisations supplémentaires, la dispersion de l'acide myristique dans cette gamme de rapport R et de température n'étant pas possible. A 18°C , des cristaux sont dispersés dans une phase continue limpide (**Figure 69.a**). L'augmentation de la température induit la fusion partielle des cristaux et des vésicules sont progressivement formées à 25°C et 35°C , où on peut observer la coexistence de cristaux et de vésicules (**Figure 69.b et c**). La présence des vésicules en solution est à l'origine de l'apparition progressive de la turbidité avec l'augmentation de la température. A partir de 40°C , des vésicules sont présentes en solution et très peu de cristaux sont observés (**Figure 69.d**).

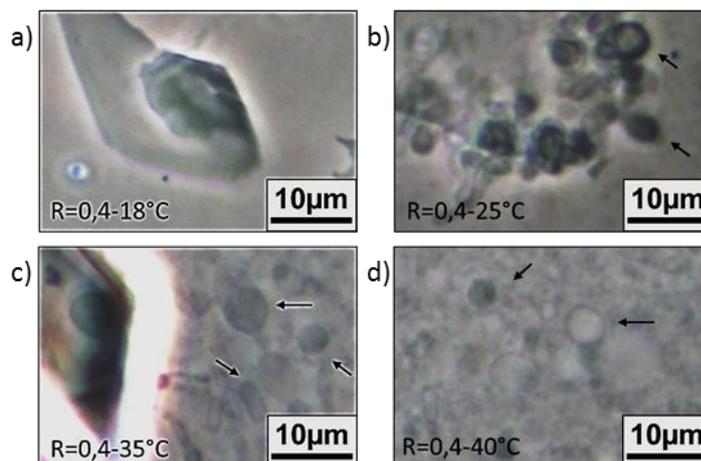


Figure 69 : Photographies de microscopie à contraste de phase de la dispersion BTAOH/acide myristique $R=0.4$ à : (a) 18°C , (b) 25°C , (c) 35°C et (d) 40°C .

Dans la région II du diagramme de phase, les dispersions présentent une seule phase turbide. Le spectre de DNPA pour la dispersion $R=0.5$ à 30°C est présenté en **Figure 70**. Le spectre de diffusion obtenu à 30°C présente une pente en Q^{-2} sur plus d'une décade ce qui est caractéristique d'objets en deux dimensions de taille supérieure à la centaine de nanomètre (**Figure 70.a**). Une oscillation peut être visualisée aux grands Q dans le régime de Porod et peut être modélisée par un facteur de forme de bicouche. L'épaisseur des bicouches a ainsi pu être estimée à environ $27 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 70.b**).

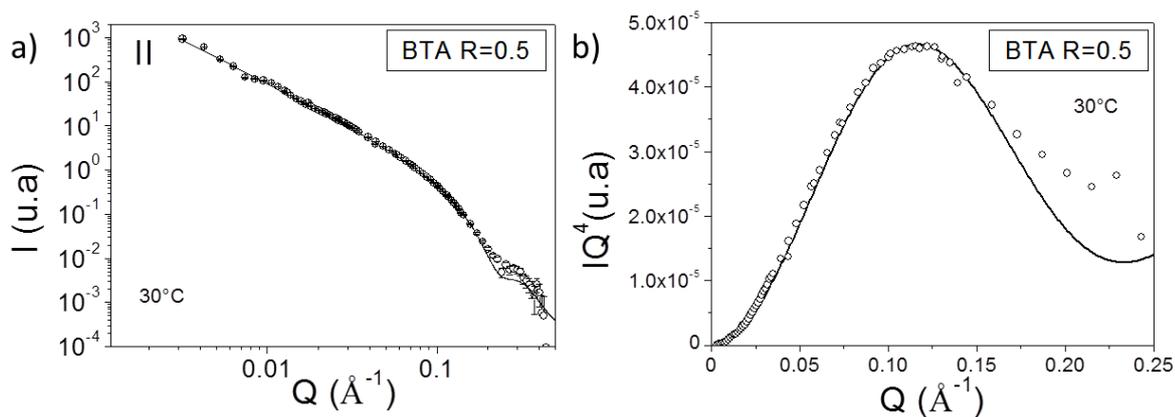


Figure 70 : (a) Spectre de diffusion des neutrons pour le système BTAOH/acide myristique $R=0.5$ dans la région I à 30°C et (b) en représentation de Porod.

Les analyses de microscopie à contraste de phase des dispersions ont révélé la présence de vésicules sphériques polydisperses en solution (**Figure 71**). Ces vésicules sphériques ont été observées sur toute la gamme de température de la région II.

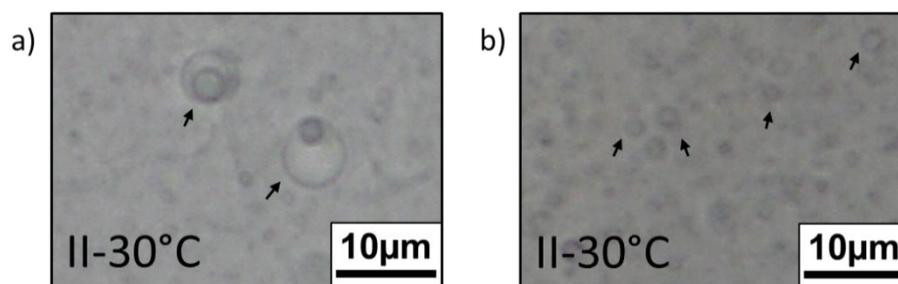


Figure 71 : (a-b) Photographies de vésicules sphériques observées à 35°C par microscopie optique à contraste de phase. Des vésicules sphériques de taille micrométriques polydisperses sont observées.

Dans la région III, les dispersions présentent deux phases, une phase supérieure turbide et une phase inférieure limpide. Les deux phases ont été observées par microscopie à contraste de phase (**Figure 72**). Les phases supérieures des dispersions contiennent des vésicules sphériques polydisperses (**Figure 72.a et b**). Les phases inférieures sont probablement composées de micelles puisqu'elles sont limpides et aucun assemblage n'est observé par microscopie à contraste de phase (**Figure 72**).

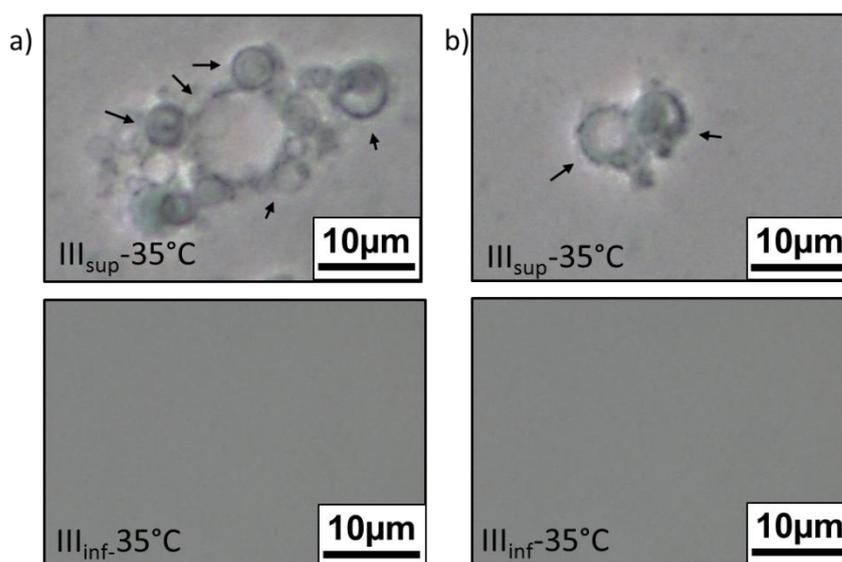


Figure 72 : Photographies de microscopie à contraste de phase des dispersions de BTAOH/acide myristique dans la région III à 35°C avec la phase supérieure en haut et la phase inférieure en bas pour : (a) $R=0.6$ et (b) $R=0.7$. Les phases supérieures contiennent des vésicules sphériques et les phases inférieures sont composées de micelles.

Enfin dans la région IV du diagramme de phase, les dispersions sont limpides sans biréfringence. Le spectre de DNPA de la dispersion $R=1.0$ dans cette région représenté sur la **Figure 73.a** correspond à un spectre de micelles comme décrit précédemment. Le rayon des sphères a été estimé à $19 \pm 1 \text{ \AA}$ à partir de la modélisation du signal par un facteur de forme de sphère (**Figure 73.b**). La distance moyenne entre micelles est estimée à 120 \AA à partir du pic de corrélation observé à $Q_0 = 0.052 \text{ \AA}^{-1}$.

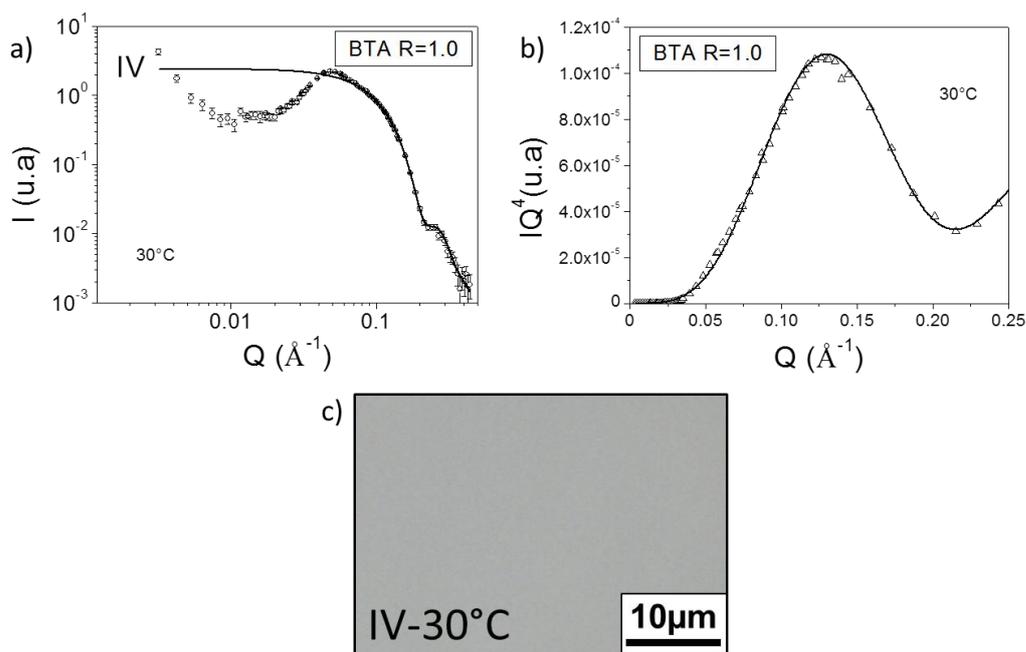


Figure 73 : (a) Spectre de diffusion des neutrons pour le mélange BTAOH/acide myristique à $R=1$ dans la région IV à 30°C et (b) en représentation de Porod. (c) Photographie de microscopie à contraste de phase.

2.2. Influence du contre-ion à l'échelle moléculaire

Différentes morphologies d'assemblages d'acide myristique selon le rapport molaire R , la température et la nature du contre-ion ont été obtenues. Nous avons cherché à comprendre si les morphologies observées étaient dues à un effet du pH contrôlé par R ou si la structure du contre-ion influençait le comportement de l'acide gras à l'échelle moléculaire. Tout d'abord nous avons caractérisé l'état d'ionisation de la tête polaire de l'acide gras, puis nous avons déterminé le comportement thermique des bicouches selon la nature du contre-ion.

2.2.1. Etat d'ionisation de l'acide gras

Dans un premier temps, nous avons mesuré le pH et la conductivité des dispersions en fonction du rapport molaire R et de la nature du contre-ion (**Figure 74.a**). A faible rapport molaire ($0.4 \leq R < 0.8$), le pH est constant autour de 9.5 ± 0.2 pour les dispersions avec TMAOH et 8.75 ± 0.2 pour les dispersions avec BTAOH. L'augmentation de R de 0.8 à 1.1 induit un saut du pH d'environ 9 à 12 pour les deux systèmes. Enfin pour $R > 1.2$, le pH augmente faiblement entre 12 et 12.5 quel que soit le contre-ion. Nous avons également mesuré la conductivité des dispersions d'acide myristique en fonction de la nature du contre-ion (**Figure 74.b**). La conductivité augmente faiblement de 0.3 à 1.5 mS.cm^{-1} entre $0.4 \leq R < 0.8$ pour les dispersions TMAOH/acide myristique et entre $0.4 \leq R < 1$ pour les dispersions BTAOH/acide myristique. Au-delà de $R=1$, la conductivité des dispersions croît fortement quel que soit le contre-ion aminé. Le saut de pH et la rupture de pente de la conductivité

sont liés à la réaction de neutralisation de l'acide gras et à la présence de l'ion hydroxyde en solution comme observé précédemment dans le cas des dispersions hydroxyde de choline/acide myristique. Aux faibles R ($R < 1$), l'acide gras est en excès par rapport au contre-ion et l'ion hydroxyde est consommé par la réaction de neutralisation. Dans ces conditions, le pH est faible et la conductivité évolue peu. Au-delà de l'équimolarité ($R > 1$), l'ion hydroxyde est présent en excès et la quantité d'ions en solution contrôle le pH et la conductivité. La quantité d'ions hydroxydes en solution augmente avec R , ce qui induit un saut de pH et une augmentation importante de la conductivité.

La nature du contre-ion n'influence pas de manière significative l'évolution du pH et de la conductivité avec R , le même comportement étant observé que ce soit pour les dispersions avec TMAOH ou celles avec BTAOH. Ce comportement est par ailleurs similaire à celui observé avec l'hydroxyde de choline. Un très léger décalage du saut de pH et de la rupture de pente de la conductivité a été observé selon la nature du contre-ion. Ces mesures nous indiquent que seul l'ion hydroxyde du contre-ion en solution et donc le rapport molaire influence le pH et la conductivité des dispersions, ce qui suggère que seul R modifie l'état d'ionisation de l'acide gras.

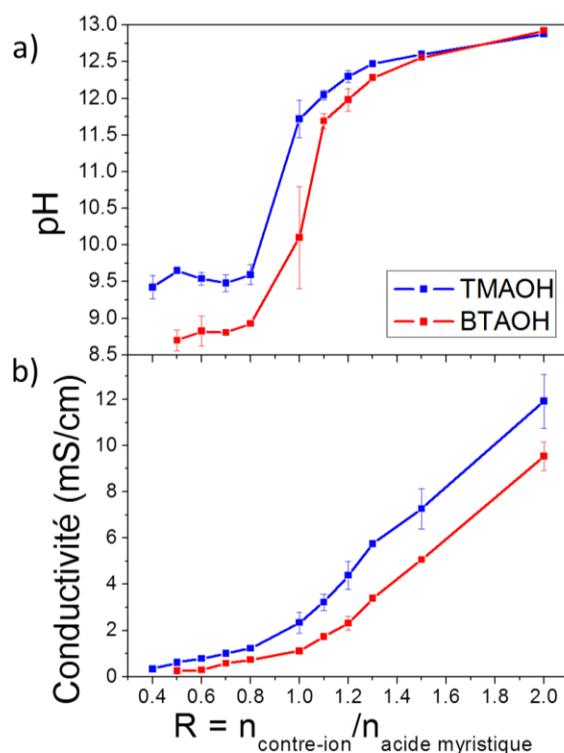


Figure 74: Evolution (a) du pH et (b) de la conductivité en fonction du rapport molaire R et de la nature du contre-ion. Les valeurs obtenues pour les dispersions en présence de TMAOH sont représentées en bleu et celles obtenues pour les dispersions avec BTAOH en rouge.

Afin de vérifier cette hypothèse et de déterminer l'état d'ionisation de l'acide myristique selon le rapport molaire et la nature du contre-ion, nous avons analysé les dispersions par spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure 75**. Pour les spectres obtenus aux faibles R

correspondant à un faible pH et une faible conductivité des dispersions, trois pics peuvent être observés à 1565 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} (**Figure 75.a-b**). Les pics à 1565 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements carboxylate et carboxylique. La présence des deux pics sur les spectres aux faibles R indique que l'acide gras est présent sous deux formes dans ces dispersions, la forme protonée et la forme ionisée. A l'inverse, lorsque $R \geq 1$ c'est-à-dire après le saut de pH et la rupture de pente en conductivité, un seul pic vers 1565 cm^{-1} est observé ce qui indique que l'acide gras existe uniquement sous la forme ionisée (**Figure 75.c-d**). Ces analyses confirment notre hypothèse que la nature du contre-ion aminé n'influence pas l'état d'ionisation de l'acide gras. Le comportement de l'acide gras à l'échelle moléculaire est bien contrôlé par R. Nous avons également pu observer un déplacement des pics de 1579 cm^{-1} à 1566 cm^{-1} et de 1709 cm^{-1} à 1700 cm^{-1} , selon les valeurs de R et la nature du contre-ion. Ce déplacement avait également été observé dans le cas des dispersions à base d'hydroxyde de choline, et est généralement attribué à la formation de liaisons hydrogènes entre les formes protonée et ionisée des acides gras [82].

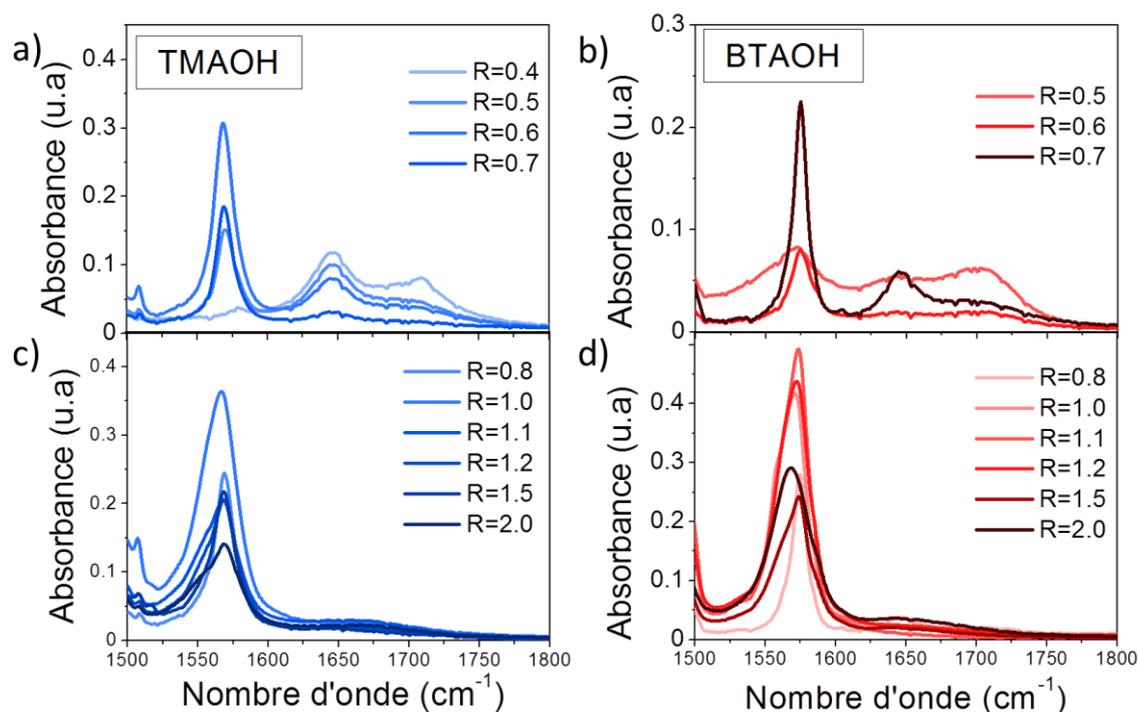


Figure 75 : Spectres infrarouge des dispersions en fonction du rapport molaire : (a) TMAOH/acide myristique et (b) BTAOH/acide myristique.

Contrairement à la choline, dans le cas des ions TMA et BTA, un pic à 1640 cm^{-1} a été observé et est particulièrement visible sur les spectres aux faibles rapports R (**Figure 75.a-b**). Nous avons supposé que ce pic pouvait être attribué à une bande de l'eau qui peut être observée dans cette région. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons remplacé l'eau légère habituellement employée pour la préparation des dispersions par de l'eau lourde. Si la bande observée à 1640 cm^{-1} est due à l'eau, un

déplacement de la bande devrait être observé. Cependant, les analyses réalisées dans ces conditions n'ont pas montré de déplacement de cette bande à 1640 cm^{-1} comme montré sur la **Figure 76**, ce qui suggère que cette bande n'est pas due à la présence résiduelle d'eau. Actuellement nous n'avons pas d'hypothèse et d'explication quant à la présence de cette bande à 1640 cm^{-1} sur les spectres infrarouges des dispersions avec TMAOH et BTAOH.

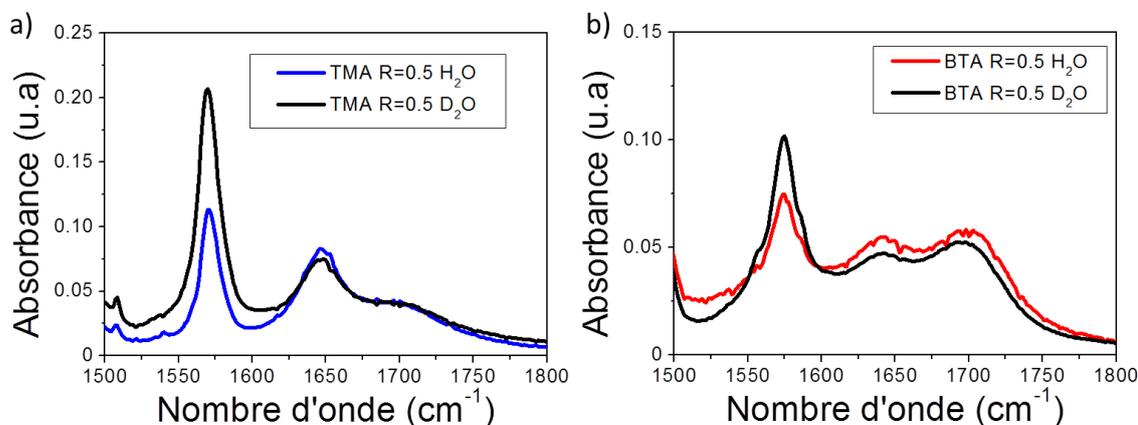


Figure 76: Spectres infrarouge des dispersions préparées dans l'eau légère (H_2O) et l'eau lourde (D_2O) : (a) TMAOH/acide myristique pour $R=0.5$ et (b) BTAOH/acide myristique pour $R=0.5$.

L'état d'ionisation de l'acide gras est donc principalement contrôlé par le pH et donc le rapport molaire R .

2.2.1. Comportement des contre-ions à l'interface air/eau

Nous avons tenté de comprendre les différences de comportement des contre-ions seuls. Les contre-ions peuvent en effet selon leur affinité pour l'eau, soit être dispersé dans la phase continue, soit adsorbé à la surface des assemblages, soit faire partie de l'assemblage. Dans notre étude, les contre-ions présentent une affinité différente par rapport à l'eau. Le groupement benzyle de BTA est hydrophobe tandis que la choline et TMA qui possèdent respectivement un groupement hydroxyéthyle et un groupement méthyle, sont plutôt hydrophiles. On devrait donc observer une différence de position du contre-ion par rapport à l'acide gras. La présence du groupement benzyle devrait forcer BTA à minimiser son contact avec l'eau et ce contre-ion sera alors probablement intégré dans les assemblages plutôt que dispersé dans la phase continue.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré la tension de surface des solutions de TMAOH, BTAOH et d'hydroxyde de choline en absence d'acide gras à 20°C en solution aqueuse en fonction de R correspondant à la quantité de contre-ion (**Figure 77**). La tension de surface des solutions de TMAOH et d'hydroxyde de choline évolue peu autour de 70 mN/m . Cette valeur de tension de surface est proche de celle de l'eau et atteste du caractère hydrophile et très faiblement tensioactif de ces contre-ions. L'évolution de la tension de surface avec le rapport molaire R pour les solutions de

BTAOH est très différente de celles observées avec TMAOH ou la choline. La tension de surface est plus faible que celle mesurée avec les autres contre-ions et diminue avec le rapport molaire R. Cette évolution suggère que BTAOH peut s'adsorber à l'interface afin de minimiser le contact entre l'eau. L'ion BTA serait capable de s'insérer dans les assemblages d'acide gras comme cela a déjà été observé [132].

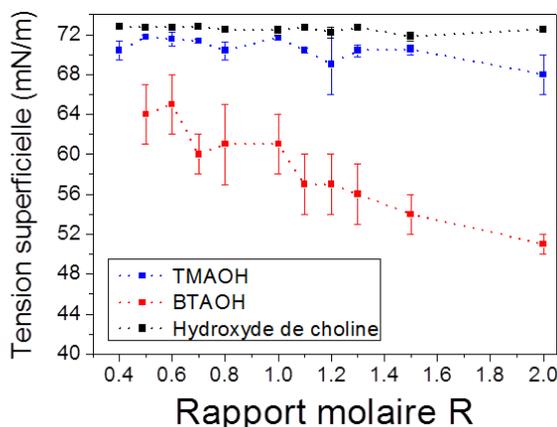


Figure 77 : Evolution de la tension de surface des solutions de TMAOH (bleu), BTAOH (rouge) et d'hydroxyde de choline (noir) en fonction du rapport molaire R.

2.2.3. Comportement thermique des bicouches selon le contre-ion

Nous avons également étudié le comportement thermique des bicouches d'acide myristique en fonction du rapport molaire R et de la nature du contre-ion. Les analyses calorimétriques ont été réalisées en suivant le même protocole que dans le cas des dispersions avec l'hydroxyde de choline. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure 78**.

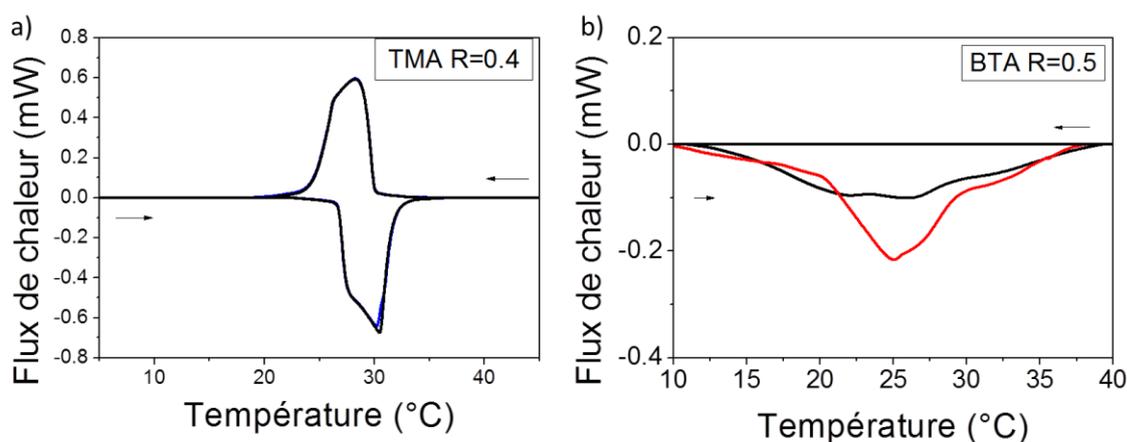


Figure 78 : Thermogrammes des dispersions d'acides gras en présence de : (a) TMAOH pour R=0.4 et (b) BTAOH pour R=0.5. Les analyses sont composées de deux cycles d'une montée et d'une descente. Les premières montées et descentes sont représentées en noir, les secondes sont représentées en bleu sur les thermogrammes avec TMAOH et en rouge pour ceux avec BTAOH.

Pour toutes les dispersions en présence de TMAOH caractérisées en calorimétrie, les réponses endothermiques et exothermiques des deux cycles sont identiques ce qui indique que l'équilibre thermique est atteint (**Figure 78.a**). Comme dans le cas des dispersions avec l'hydroxyde de choline, on peut observer une hystérésis entre les réponses endothermiques et exothermiques et ce quel que soit le rapport R.

Les thermogrammes obtenus pour les dispersions avec BTAOH sont différents de ceux obtenus avec les autres contre-ions. Sur les thermogrammes en **Figure 78.b**, une réponse endothermique est bien mesurée mais aucun pic exothermique n'est visible sur le thermogramme dans la plage de température étudiée. Cette absence de pic peut s'expliquer soit par une très importante hystérésis entre les pics endothermiques et exothermiques et par conséquent l'absence de pic dans la gamme étudiée (5°C-85°C), soit par une cristallisation cinétiquement lente et une vitesse de montée et de descente en température inadaptée pour ces dispersions. De même, on peut observer que l'intensité des pics endothermiques est très faible en comparaison à ceux des dispersions avec TMAOH ou l'hydroxyde de choline. Cela peut s'expliquer par la présence d'une faible quantité de matière cristalline dans les échantillons malgré l'isotherme à 5°C pendant une heure ce qui confirmerait la cinétique de cristallisation lente des dispersions

La **Figure 79** et le **Tableau 9** présentent les résultats de calorimétrie obtenus pour les dispersions TMAOH/acide myristique et BTAOH/acide myristique en fonction du rapport molaire R.

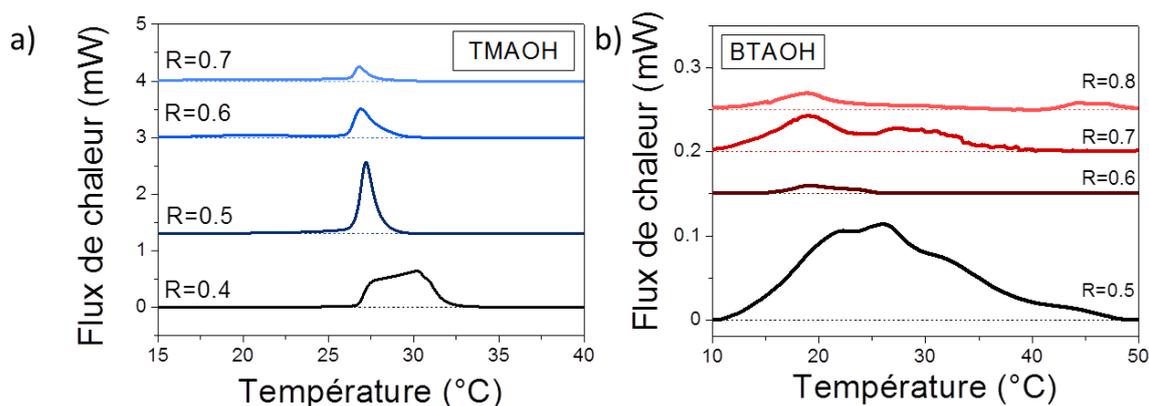


Figure 79 : Thermogrammes des dispersions d'acides gras en fonction de R en présence de : (a) TMAOH et (b) BTAOH. Les thermogrammes qui représentent la réponse endothermique, ont été décalés en intensité pour plus de clarté.

Les thermogrammes des dispersions TMAOH/acide myristique présentent un seul pic endothermique caractéristique d'une transition de l'état des bicouches d'acide gras (**Figure 79.a**). Le **Tableau 9** présente les valeurs de températures de transition et d'enthalpies mesurées à partir des analyses calorimétriques. L'augmentation du rapport R induit un léger décalage de la transition vers des plus faibles températures. L'enthalpie de la transition de phase a été estimée à partir de l'intégration de la

courbe sur la largeur de la transition. Les valeurs d'enthalpies sont similaires à celles mesurées avec la choline et diminue de 9.3 kJ/mol à 1.9 kJ/mol avec l'augmentation du rapport molaire R (**Tableau 9**). Nous avons observé macroscopiquement que les dispersions à des rapports R intermédiaires ($0.5 \leq R < 0.8$) étaient biphasiques avec une phase turbide et une phase limpide contenant des micelles. Les micelles étant des assemblages en phase fluide, seule la phase turbide peut transiter d'un état gel à un état fluide avec la température. Comme le volume de phase turbide diminue avec R, une plus faible quantité transite avec l'augmentation de R ce qui explique la diminution d'enthalpie mesurée. Ce résultat est identique à celui obtenu dans le cas des échantillons biphasiques pour les dispersions à base d'hydroxyde de choline.

Tableau 9 : Températures de début et de fin des transitions endothermiques et enthalpie associée pour les dispersions TMAOH/acide myristique.

R	T _{début} (°C)	T _{fin} (°C)	Enthalpie de transition (kJ/mol)
0.4	20.8 ± 0.2	37.5 ± 0.3	9.3 ± 0.2
0.5	17.5 ± 0.5	33.9 ± 0.1	5.9 ± 0.1
0.6	9.8 ± 0.3	29 ± 1.5	4.2 ± 0.3
0.7	13 ± 0.6	30.3 ± 0.2	1.9 ± 0.2

Dans le cas des dispersions avec BTAOH, les réponses endothermiques et exothermiques mesurées diffèrent (**Figure 79.b**). Compte tenu que l'équilibre thermique n'est pas atteint, il est difficile d'établir des hypothèses quant à l'effet du contre-ion. Il aurait été intéressant d'optimiser les analyses calorimétriques notamment en effectuant une isotherme à basse température beaucoup plus longue pour induire la cristallisation ainsi qu'en trouvant la vitesse de montée et descente en température la plus adaptée afin d'induire la cristallisation et la fusion des bicouches d'acide gras.

Nous avons ensuite réalisé des analyses de diffraction des rayons X sur les dispersions d'acide gras afin de caractériser finement la transition de phase détectée en calorimétrie. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure 80** pour les dispersions avec TMAOH et en **Figure 81** pour celles avec BTAOH. Sur les diffractogrammes des dispersions d'acide myristique en présence de TMAOH à R=0.4 et R=0.5, un pic à 1.5 \AA^{-1} est observé à des températures inférieures ou égales à 25°C, c'est-à-dire avant la transition détectée par DSC (**Figure 80.a** et **b**). Ce pic traduit d'une part l'organisation des molécules d'acide gras les unes par rapport aux autres et d'autre part l'état dans lequel se trouvent les chaînes. La présence d'un seul pic sur le diffractogramme indique que les chaînes carbonées des acides gras sont dans un état gel L_β et la position du pic à 1.5 \AA^{-1} est caractéristique d'un réseau hexagonal des chaînes hydrocarbonées. Une augmentation de la température induit la diminution de l'intensité du pic comme on peut le voir sur les diffractogrammes. La complète disparition de ce pic sur les diffractogrammes à 30°C après la transition détectée par DSC indique que les chaînes

carbonées des acides gras ont transité dans un état fluide L_{α} . Les diffractogrammes de la dispersion $R=0.6$ ne présentent aucun pic (**Figure 80.c**). Ce résultat indique soit que les chaînes carbonées sont présentes dans un état fluide à toute température, soit que la concentration de matière dans un état gel est trop faible pour être détectée dans nos conditions expérimentales. Compte tenu qu'une transition macroscopique a été observée, durant laquelle les dispersions transitent d'un état turbide biréfringent à turbide sans biréfringence et qu'une transition de très faible intensité a été détectée en DSC, nous supposons que l'absence de pic est due à la faible quantité de matière dans un état gel dans les échantillons analysés.

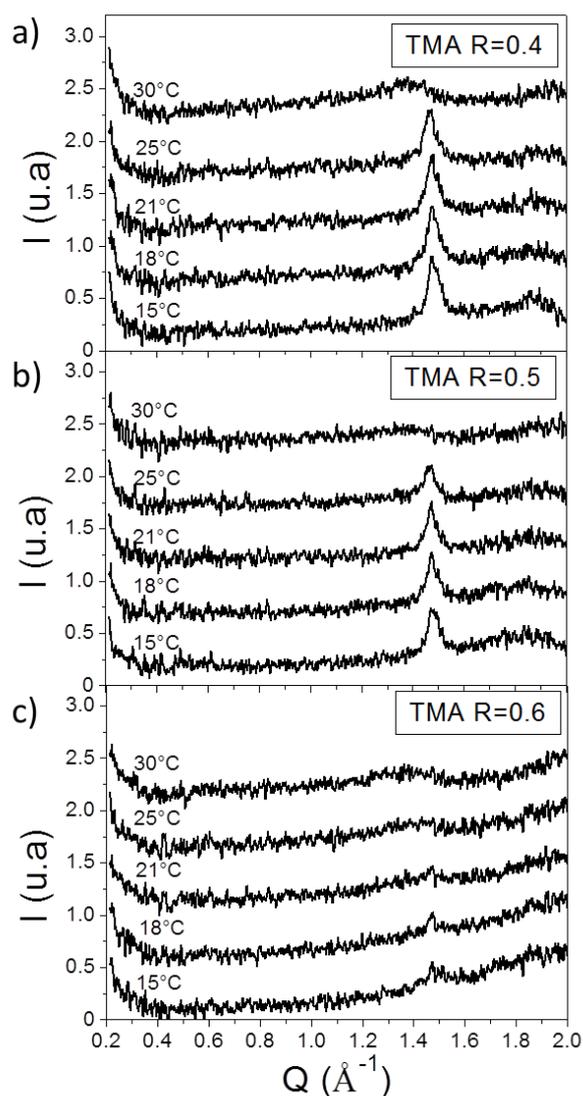


Figure 80 : Diffractogrammes obtenus pour les dispersions TMAOH/acide myristique pour : (a) $R=0.4$, (b) $R=0.5$, et (c) $R=0.6$.

Dans le cas des dispersions en présence de BTAOH, les diffractogrammes ne présentent aucun pic à 15°C et 18°C que ce soit pour les dispersions $R=0.5$ et $R=0.6$ (**Figure 81**). Pourtant dans cette

région des cristaux ont été observés. Cette absence de pic en dessous de 20°C peut être due à la cinétique de cristallisation lente que nous avons observée en calorimétrie. Bien que les échantillons soient laissés pendant 45 minutes à une température donnée avant analyse, la formation des cristaux est trop lente pour être détecté en DRX.

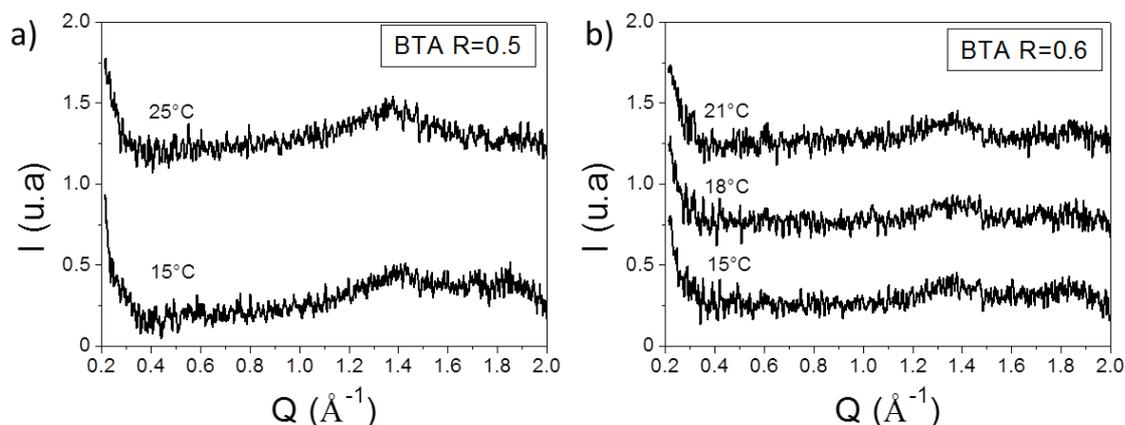


Figure 81 : Diffractogrammes obtenus pour les dispersions BTAOH/acide myristique pour : (a) $R=0.5$ et (b) $R=0.6$.

2.3. Discussion

Nous avons souhaité comprendre le rôle de la choline sur la morphologie des assemblages d'acide gras formés. Nous nous sommes notamment interrogés sur la position de la choline, le rôle de sa structure chimique et notamment de la présence du groupement hydroxy sur la dispersion de l'acide myristique. Pour établir des hypothèses quand à ces questions, nous avons comparé les résultats obtenus lors de la caractérisation multi-échelle de l'acide myristique en présence de deux contre-ions de formule chimique proche de celle de la choline en fonction du rapport molaire R et de la température.

Influence du contre-ion sur le comportement macroscopique et la morphologie des assemblages.

Nous avons regroupé sous forme de schéma les morphologies déterminées dans les différentes régions du diagramme de phase représentant l'évolution du rapport molaire R entre le contre-ion et l'acide myristique et de la température (**Figure 82**). Nous avons observé l'effet de la nature de ce contre-ion sur la morphologie des assemblages. Le schéma du système hydroxyde de choline/acide myristique est de nouveau présenté en **Figure 82.a**.

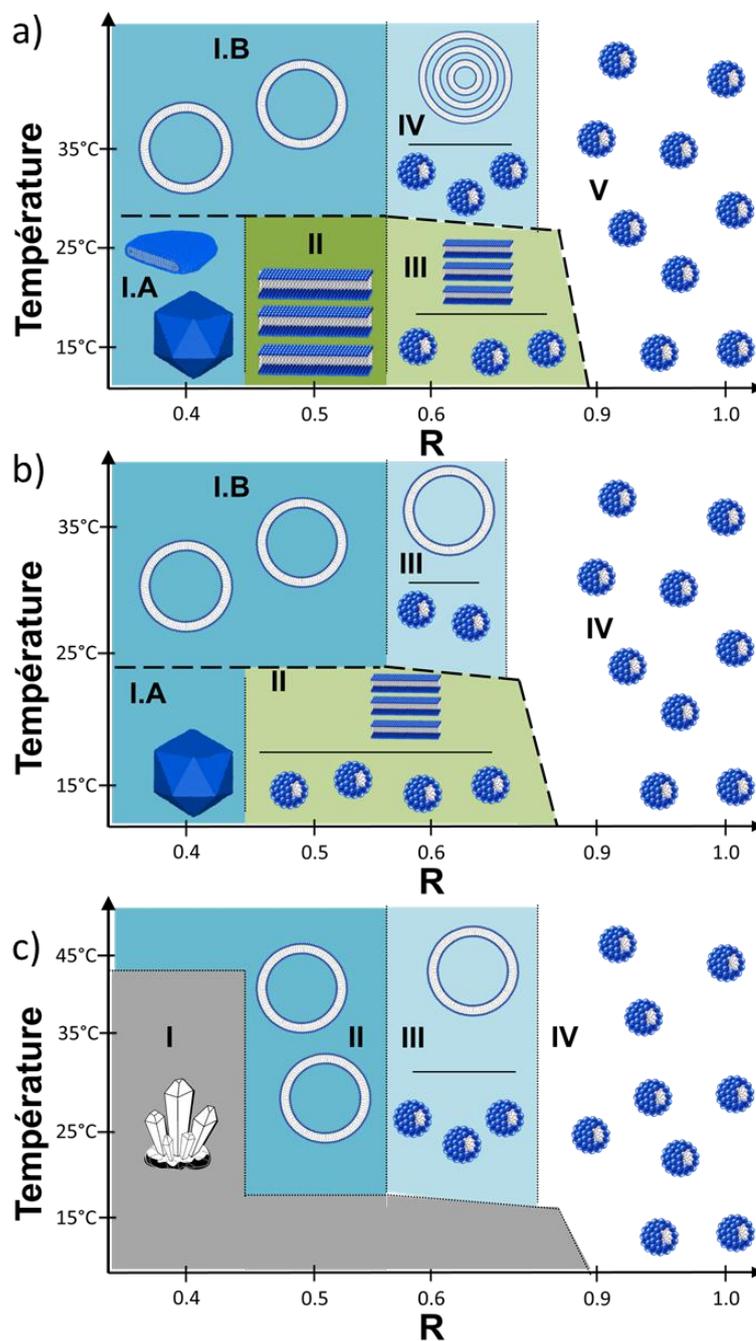


Figure 82 : Schémas récapitulant les différentes morphologies observées en fonction du rapport molaire R et de la température dans le diagramme de phase du système : (a) hydroxyde de choline/acide myristique, (b) TMAOH/acide myristique et (c) BTAOH/acide myristique.

Dans le cas des dispersions avec TMA, le diagramme de phase obtenu est composé de 4 régions différentes (**Figure 82.b**). A basse température, les échantillons présentent à faible R un aspect turbide et biréfringent et contiennent des vésicules facettées et des phases lamellaires (région I.A). L'augmentation de R entraîne l'apparition de micelles coexistant avec des phases lamellaires à l'équimolarité entraînant une région biphasique avec une phase supérieure d'aspect turbide biréfringent et une phase inférieure limpide (région II). Enfin une région limpide est observée pour des

R élevés dans laquelle des micelles sont formées (région IV). A plus haute température, les échantillons transitent d'un état turbide sans biréfringence dans lequel des vésicules sphériques sont présentes à un état limpide dû à la présence de micelles en augmentant R (région I.B à région IV). Entre ces deux régions, une région dans laquelle coexistent les vésicules dans une phase turbide et les micelles dans une phase limpide a été observée (région III). Le comportement de l'acide myristique avec TMA est similaire à celui observé avec la choline comme contre-ion mais quelques différences ont toutefois été observées. Par exemple, pour $R=0.5$, l'acide myristique s'assemble sous la forme de phases lamellaires en présence de choline tandis que les phases lamellaires coexistent avec des micelles en présence de TMA. De même, pour $R=0.8$, des phases lamellaires coexistent avec des micelles en présence de choline alors que seule des micelles sont formées avec TMA. De manière générale, le digramme de phase semble se décaler vers des rapports R plus faible en passant de la choline à TMA. De même, la température à laquelle a lieu les transitions des phases turbides biréfringentes à turbide sans biréfringence ont lieu à des températures légèrement plus faibles avec TMA.

Pour les dispersions en présence de BTA, un diagramme de phase différent a été observé (**Figure 82.c**). La grande différence entre les diagrammes de phase réside principalement dans la présence d'une région cristalline de $R=0.4$ à $R=0.8$ à basse température ($T < 20^{\circ}\text{C}$). Pour $R=0.4$, des cristaux ont été observés jusqu'à $T < 45^{\circ}\text{C}$. La présence de cristaux d'acide gras à basse température suggère que la température de Krafft de l'acide myristique en présence de BTA est plus élevée qu'en présence des autres contre-ions. Ce contre-ion est donc moins efficace dans la diminution de la température de Krafft que TMA ou la choline. Le comportement inverse a été observé pour l'érucate de sodium en présence de ce contre-ion aminé [132]. L'érucate de sodium qui possède 22 carbones, possédait une température de Krafft plus faible en présence de BTA que de TMA [132]. Toutefois la présence de l'ion sodium peut influencer de manière non négligeable la dispersion de l'acide érucique compte tenu de la forte affinité entre l'ion sodium et le groupement carboxylate tout deux étant des kosmotropes [56]. A haute température, le comportement des dispersions d'acide myristique en présence de BTA est similaire à celui observé en présence de choline. Les régions contiennent des vésicules, un mélange de vésicules et de micelles, et des micelles avec l'augmentation du rapport molaire R. Dans ses travaux sur l'érucate de sodium en présence de BTABr ou TMABr, le Pr. Feng a observé que la quantité de contre-ion aminé nécessaire pour induire la formation de micelles allongées pour l'érucate de sodium était plus importante pour TMABr que pour BTABr [132]. Le contre-ion BTABr induit un décalage de la frontière micelles sphériques-micelles allongées vers des plus petits rapports molaires. Dans notre cas, la principale différence entre BTAOH et TMAOH réside dans la présence de cristaux pour BTAOH.

Selon la nature chimique du contre-ion, nous avons observé quelques différences à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle de l'assemblage supramoléculaire. Toutefois, aucune nouvelle morphologie n'a été observée. Seule la température et le R pour lesquelles les régions apparaissent

dépendent du contre-ion. Nous avons pu mettre en évidence que la nature de ce dernier et notamment la modification d'un des groupements porté par le contre-ion influençait la dispersion de l'acide gras et en particulier la température de Krafft.

Influence à l'échelle moléculaire

Etat d'ionisation de l'acide gras

Le comportement de l'acide myristique à l'échelle moléculaire a été étudié en fonction de la nature du contre-ion en couplant des mesures de pH et de conductivité ainsi que des analyses infrarouges. L'augmentation du rapport R induit un saut de pH autour de l'équimolarité pour les trois contre-ions. Cette augmentation du pH est due à l'ajout d'ion hydroxyde en solution. L'augmentation de R induit également une augmentation brutale de la conductivité à partir de l'équimolarité suite à la présence en excès de l'ion hydroxyde en solution et ce pour les trois types de contre-ions.

Le rapport R contrôle le pH de la dispersion ainsi que l'état d'ionisation de l'acide comme l'ont montré les analyses infrarouges. Pour les faibles R, l'acide gras coexiste alors sous deux formes, la forme protonée et la forme ionisée tandis qu'à R élevé, l'acide gras est ionisé.

Ces résultats étant identiques pour les trois contre-ions, ils montrent que la nature du contre-ion n'a aucune influence sur l'état d'ionisation de l'acide gras. L'effet principal sur le pH, la conductivité et l'état d'ionisation de l'acide gras provient exclusivement de la présence et de la quantité d'ions hydroxydes directement liées au rapport molaire R

Comportement thermique des bicouches d'acide gras

Dans le cas des dispersions d'acide myristique en présence de BTA, une phase cristalline a été obtenue à basse température. Cette phase cristalline n'a pas été observée pour les deux autres contre-ions. La température de Krafft de l'acide myristique est donc plus élevée en présence de BTA qu'en présence des deux autres contre-ions. L'augmentation de cette température provient très probablement du groupement hydrophobe de BTA. La solubilité du tensioactif est connue pour dépendre de l'énergie réticulaire du cristal et des énergies d'hydratation des espèces ioniques qui le constituent c'est-à-dire du tensioactif et de son contre-ion [9]. De par la présence du groupement hydrophobe dans BTA, celui-ci présente une faible affinité pour l'eau ce qui implique qu'il va chercher à minimiser son contact avec le solvant. On peut donc supposer que BTA interagit fortement avec l'acide gras ce qui a pour conséquence l'augmentation de la température de Krafft. Cela a déjà été observé dans le cas du système BTABr/érucate de sodium et dans le cas de contre-ion hydrophobe [71,132]. Le groupement benzène de BTA lui confère une forte hydrophobie qui lui permet de s'insérer dans la micelle d'érucate de sodium à proximité de la tête polaire, induisant la formation de micelles allongées.

L'étude du comportement thermique réalisée sur les dispersions d'acide myristique en présence de choline et de TMA a montré qu'à basse température, les chaînes carbonées de l'acide gras étaient dans un état gel L_{β} dans lequel les chaînes carbonées sont rigides et s'organisent en un réseau

hexagonal pour les deux types de contre-ion. L'augmentation de la température induit une transition de l'état gel L_{β} à un état fluide L_{α} ce qui modifie la flexibilité des bicouches et la morphologie des assemblages. Les phases lamellaires formées à basse température transitent en vésicules sphériques avec la température. Ce comportement thermique des bicouches a déjà été observé dans de nombreux systèmes à base d'acide gras et notamment les systèmes catanioniques [12,36,113].

Nous avons observé des différences dans le comportement thermique des bicouches d'acide gras selon la nature du contre-ion. Les températures de transition et les enthalpies de transition sont légèrement plus faibles en présence de TMA qu'en présence de la choline. L'enthalpie de transition dépend des interactions entre l'acide gras et son contre-ion ainsi que de la quantité d'acide gras dans l'état gel à basse température. La température de transition dépend quant à elle majoritairement de la longueur de la chaîne carbonée et des interactions au niveau de la tête polaire [75,85]. Pour $R=0.5$, l'acide myristique forme des phases lamellaires en présence de choline tandis qu'un mélange de phases lamellaire et de micelles est obtenu en présence de TMA. Les chaînes carbonées dans les micelles étant dans un état fluide, celles-ci ne vont pas transiter avec la température ce qui implique une différence d'enthalpie mesurée. Cette différence suggère donc une différence d'interaction entre l'acide gras et son contre-ion selon si ce dernier est TMA ou la choline.

Modification des interactions entre l'acide myristique et son contre-ion

Nous avons fait varier la nature du contre-ion pour comprendre l'influence de la structure chimique de la choline notamment du groupement hydroxyéthyle. Ce groupement a été modifié par un groupement méthyle (TMA) et benzyle (BTA). En changeant ce groupement, l'affinité du contre-ion pour l'eau a donc été modifiée.

Le groupement benzyle de BTA donne à ce contre-ion une faible affinité pour l'eau. Comme l'ont montré les mesures de tensiométrie, l'ion BTA migre vers l'interface afin de minimiser le contact entre l'eau et le groupement benzyle hydrophobe ce qui laisse penser que BTA peut s'insérer dans les bicouches de tensioactif. Ce comportement a déjà été observé pour des contre-ions hydrophobes possédant des groupements aromatiques [71,132]. Le groupement benzyle se retrouve alors dans la cavité hydrophobe de la bicouche en contact avec les chaînes apolaires de l'acide gras. Les interactions hydrophobes sont alors d'autant plus importantes ce qui est probablement à l'origine de l'augmentation de la température de Krafft et de la présence de cristaux aux basses températures. Les groupements aromatiques peuvent s'organiser les uns par rapports aux autres au sein de structure complexes grâce aux interactions π - π et aux liaisons hydrogènes [133]. L'introduction des ions BTA dans la bicouche d'acide gras peut induire une meilleure organisation des molécules les unes par rapport aux autres, une stabilisation du cristal et par conséquent une augmentation de la température de Krafft.

Les ions TMA et choline sont tous les deux hydrophiles. La présence d'un groupement alcool dans la choline accentue d'autant plus cette hydrophilie [63,134] Il est donc peu probable que la

choline s'insère dans la bicouche d'acide gras. A l'inverse de BTA, les deux contre-ions sont donc présents dans l'eau. Toutefois, le diagramme de phase en présence de TMA est décalé vers de plus petits R. Par exemple, la région III composée d'un mélange de phases lamellaires et de micelles existe de $R=0.6$ à $R=0.8$ pour les dispersions avec la choline alors que cette région existe de $R=0.5$ à $R=0.7$ pour les dispersions avec TMA. Les assemblages à fortes courbures comme les micelles apparaissent donc à des rapports molaires R plus faibles en présence de TMA. Le paramètre d'empilement d'un tensioactif dépend du volume du corps hydrophobe, de la longueur critique de la chaîne carbonée et de l'aire occupée par la tête polaire. Les contre-ions étant hydrophiles, le volume occupé par la chaîne hydrophobe de l'acide gras et sa longueur critique sont donc identiques pour toutes les dispersions, que ce soit avec TMA ou la choline. Les différences observées entre TMA et la choline suggèrent de ce fait des différences de comportement au niveau de la tête polaire et plus probablement des interactions entre l'acide gras et son contre-ion.

Du fait de la présence d'un groupement hydroxyéthyle dans la structure de la choline, celle-ci d'une part présente un encombrement stérique plus important que TMA et d'autre part présente une affinité plus importante pour la phase aqueuse [63,134]. Les interactions entre la choline et la surface des assemblages semblent donc plus faibles qu'avec TMA. L'ion TMA est plus petit que la choline et moins hydrophile et pourrait donc plus facilement interagir avec la surface des assemblages. L'aire moyenne occupée alors par le tensioactif avec TMA serait plus élevée ce qui implique la formation de micelles à des R plus faibles.

Ces différences d'interactions entre le contre-ion et l'acide gras expliquent également la différence de température de transition des bicouches que nous avons observée. Dans le cas de la choline qui interagirait moins que TMA avec l'acide gras, la surface des assemblages serait formée d'acides gras ionisés liés à des acides gras protonés. La formation des liaisons hydrogènes induit une organisation des molécules les unes par rapport aux autres et est connue pour augmenter la température de transition des bicouches [9,75,85]. Dans le cas de TMA qui interagit plus facilement avec les acides gras, la surface des assemblages serait moins organisée de par la présence de TMA à la surface ce qui pourrait induire une température de transition légèrement plus faible.

*Partie 2 : Propriétés fonctionnelles des
dispersions d'acide gras*

Dans la partie précédente, nous avons montré que le rapport molaire et la température modifiaient l'état d'ionisation de l'acide gras, la morphologie de l'assemblage en solution ainsi que la fluidité des bicouches. Dans le chapitre bibliographique, nous avons décrit des travaux montrant que les acides gras présentent des propriétés moussantes complètement différentes en fonction de la morphologie des assemblages [37–40,135]. De même, les propriétés émulsifiantes des acides gras dépendent de leur état d'ionisation [41,42]. Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés à caractériser l'effet de R et de la température sur les propriétés fonctionnelles (moussantes et émulsifiantes). Nous avons notamment déterminé les paramètres influençant la moussabilité des dispersions d'hydroxyde de choline et d'acide myristique ainsi que la stabilité des mousses. Nous avons également caractérisé les propriétés émulsifiantes de ces systèmes et déterminé si les paramètres influençant les propriétés moussantes étaient les mêmes que ceux contrôlant la stabilité des émulsions.

1. Caractérisation des propriétés moussantes des dispersions d'acide gras

1.1. Etude des propriétés moussantes

Une mousse est dite stable lorsque le volume de mousse ainsi que l'aspect de celle-ci (taille et nombre de bulles) ne varient pas au cours du temps. Lorsque les mousses sont formées, celles-ci sont opaques et bien blanches à cause de l'importante fraction de liquide dans la mousse, de la forte quantité de bulles et de leur faible taille.

Nous avons tout d'abord caractérisé le comportement moussant des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline en produisant des mousses par bullage grâce au Foamscan. Des mousses de 45 mL ont été produites à partir de 12 mL de dispersion. Ces mousses ont été étudiées sur une heure. Nous avons étudié l'influence de la morphologie des assemblages supramoléculaires sur les propriétés moussantes en faisant varier le rapport molaire R et la température de production des mousses. Pour plus de clarté, les mousses sont nommées en fonction du rapport molaire des dispersions à partir desquelles elles ont été produites. Ainsi la mousse produite à partir de la dispersion d'acide myristique et d'hydroxyde de choline avec un rapport $R=0.4$ est nommée : $R=0.4$.

1.1.1. Mousses produites par bullage d'azote

Influence du rapport molaire R

L'évolution du volume de mousse en fonction du temps à 15°C pour les différents échantillons est représenté en **Figure 83**. Dans un premier temps, le volume de mousse croît au cours du bullage pour atteindre le volume maximum à atteindre fixé à 45 mL (**Figure 83**).

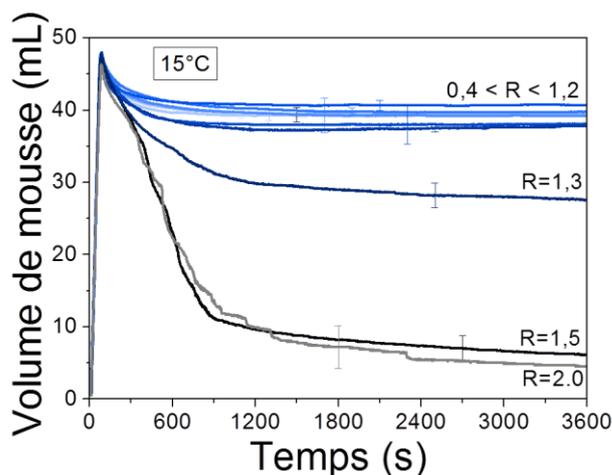


Figure 83 : Evolution du volume de mousse en fonction du rapport molaire R à 15°C.

Nous avons pu remarquer que le temps mis par les dispersions d'acide myristique pour atteindre 45 mL était similaire autour de 60 s pour tous les rapports molaires sauf R=2 comme le montre le **Tableau 10**. Pour la mousse R=2, le temps de formation de la mousse est légèrement plus long autour de 66 s.

Tableau 10 : Temps de formation de 45 mL de mousse à 15°C en fonction du rapport molaire R.

R	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5	2.0
Temps de formation de la mousse (s)	59±3	61±2	61±3	60±5	59±1	60±1	59±3	61±1	57±2	61±4	66±2

De plus, à la fin du bullage, les mousses présentent toutes un aspect macroscopique similaire avec une taille de bulle de l'ordre de la centaine de micromètre. Toutes les mousses sont bien blanches et opaques. Ce résultat indique que la moussabilité des dispersions est identique quel que soit l'assemblage supramoléculaire en solution.

Juste après l'arrêt du bullage, le volume de mousse commence à diminuer sous l'action de la gravité, de la coalescence, et du mûrissement. A cette température, nous pouvons observer trois comportements distincts de stabilité des mousses selon le rapport molaire R (**Figure 83**). Pour un rapport molaire $0.4 < R < 1.2$, le volume de mousse reste constant autour de 40 mL et évolue peu au cours du temps. Lorsque R=1.3, le volume de mousse diminue d'abord au cours du temps pour ensuite se stabiliser. Enfin pour des R très élevés, comme R=1.5 et 2, la mousse s'effondre relativement rapidement. Au bout de 20 minutes, la mousse a presque totalement disparu.

Sur la **Figure 84**, les photographies des mousses à 15°C après 100 s et 3500 s sont présentées. On peut observer que 100 s après la formation, les mousses sont opaques et présentent un niveau de gris

similaire pour tous les R, correspondant à des mousses relativement humides avec la même taille de bulles. Au bout de 3500 s, on peut observer que le volume de mousse est similaire quel que soit R. Toutefois, les mousses $0.4 \leq R \leq 1$ apparaissent légèrement plus claires qu'à $t=100$ s. La mousse $R=1.2$ présente quant à elle un niveau de gris beaucoup plus clair que les mousses précédentes. Cet éclaircissement montre que cette mousse est plus sèche que les autres due aux phénomènes de déstabilisation des mousses. En effet, le drainage induit l'écoulement du liquide dans la mousse et l'amincissement des films entre les bulles ce qui rend la mousse plus sèche apparaissant alors visuellement plus claire. De même, la diminution du nombre de bulles et l'augmentation de leur taille entraîne également un éclaircissement. Ainsi, la mousse $R=1.2$ présente un volume de mousse stable sur une heure, mais comme la mousse apparaît plus claire, on peut en déduire que sa stabilité est plus faible que celles des mousses avec $R \leq 1$. La morphologie des assemblages supramoléculaires présents dans la solution initiale semble donc influencer la stabilité de la mousse.

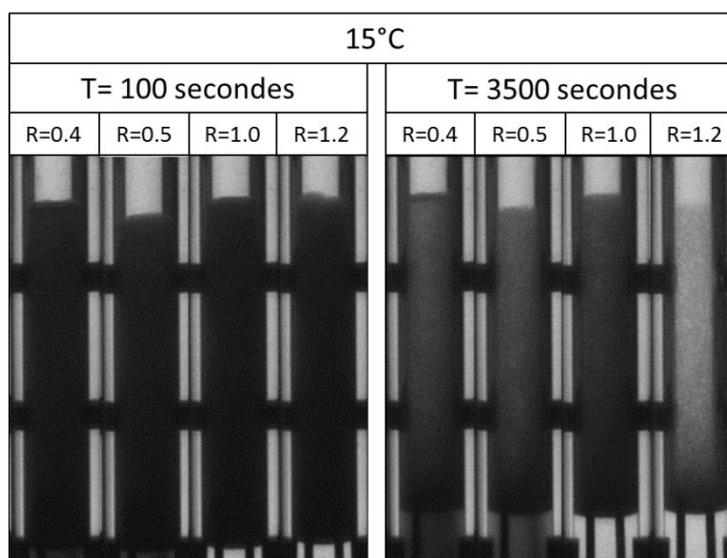


Figure 84 : Photographies des mousses à 15°C prises par le Foamscan à $t=100$ secondes et 3500 secondes pour les mousses $R=0.4, 0.5, 1.0$ et 1.2 .

En parallèle, l'évolution du volume de liquide dans la mousse a été déterminée par conductivité. Le **Tableau 11** regroupe le volume de liquide maximal incorporé dans la mousse, c'est-à-dire à la fin du bullage, pour chaque système. Le volume de liquide incorporé est relativement élevé et identique pour toutes les mousses au vu des écart-types calculés. Le volume maximal de liquide incorporé dans la mousse est d'environ 9 ± 1.5 mL quel que soit R. La fraction de liquide dans la mousse a été estimée à 0.2 indiquant la formation de mousses humides [136]. La morphologie des assemblages ne semble pas avoir une influence notable sur la quantité de liquide incorporée.

Tableau 11 : Volume de liquide maximal dans la mousse à 15°C en fonction de R.

R	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5	2.0
Volume de liquide maximal dans la mousse (mL)	9 ±0.5	10 ±0.3	9.4 ±2	8.8 ±3	9.4 ±0.7	8.1 ±0.5	9.2 ±2	7.1 ±0.2	10.2 ±0.2	8 ±3	7.3 ±0.3

Sur la **Figure 85**, l'évolution du volume de liquide dans la mousse en fonction du temps est représentée pour les différents systèmes à 15°C. La représentation est normalisée par rapport au volume de liquide maximal incorporé dans la mousse à la fin du bullage. Cette normalisation permet de comparer l'allure des courbes.

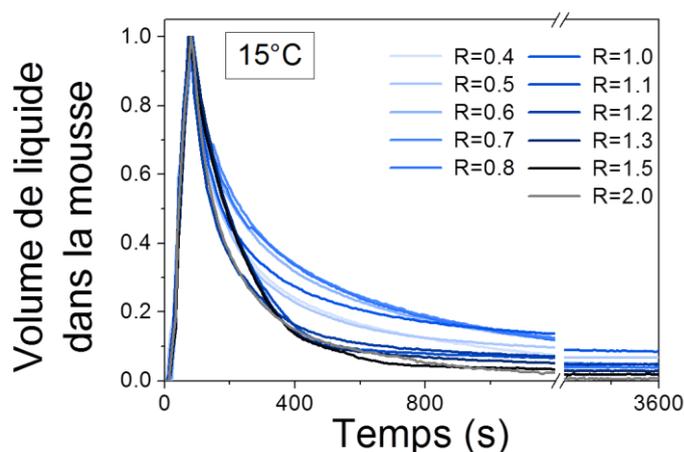


Figure 85 : Représentation normalisée du volume de liquide dans la mousse en fonction du temps et du rapport molaire R. La normalisation a été effectuée par rapport au volume maximal de liquide incorporé à la fin du bullage.

Dans un premier temps, le volume de liquide dans la mousse croît au cours de la formation de la mousse à cause du bullage qui entraîne le liquide dans la mousse. Une fois le bullage terminé, le volume de liquide diminue suite à l'action de la gravité. Le liquide s'écoule dans les canaux liquides de la mousse du haut vers le bas.

Le volume de liquide dans la mousse décroît rapidement en 600 s, puis il décroît ensuite plus lentement. La décroissance du volume de liquide peut suivre deux comportements distincts selon le rapport molaire R. Pour $R > 1.0$, c'est-à-dire lorsque des micelles sont présentes dans la dispersion, le volume de liquide dans la mousse décroît très rapidement au cours du temps. Au bout de 1000 s, les mousses $R=1.1$, 1.2 et 1.3 possèdent une fraction de liquide moyenne de 0.0175 ± 0.01 . Pour les

dispersions $0.4 \leq R \leq 1.0$ contenant des vésicules facettées, des phases lamellaires ou un mélange de phases lamellaires et de micelles, le volume de liquide dans la mousse diminue plus lentement. A $t=1000$ s, les mousses contiennent une fraction de liquide autour de 0.027 ± 0.01 . Quel que soit le rapport molaire R, les mousses présentent après 1000 s une fraction de liquide inférieure à 0.05 ce qui montrent que les mousses obtenues sont sèches [136]. Cette différence de fraction de liquide dans les mousses selon R peut expliquer la stabilité précédemment décrite. Une fraction de liquide importante dans la mousse implique des films et des bords de Plateau plus épais ce qui aide à la stabilisation de la mousse. Les mousses contenant le plus de liquide ($0.4 \leq R \leq 1.0$) sont celles dont la dispersion contient des phases lamellaires ou des vésicules sauf la dispersion $R=1$ qui contient des micelles. A l'inverse, les mousses produites à partir des dispersions composées des micelles contiennent une fraction de liquide plus faible et sont moins stables.

Influence de la température

L'effet de la température sur le comportement moussant des dispersions a également été étudié. Les mousses ont été produites à 25°C et 35°C. Les temps de formation nécessaires pour la production de 45 mL de mousse à 25°C et 35°C sont regroupés dans le **Tableau 12**. Comme précédemment pour les mousses à 15°C, toutes les dispersions sauf $R=2$ atteignent le volume maximal de 45 mL dans des temps identiques autour de 57 s à 25°C et de 55 s à 35°C. De plus, toutes les mousses sont bien blanches et homogènes ce qui suggèrent que toutes les dispersions présentent la même moussabilité. Les dispersions $R=2$ atteignent le volume de 45 mL dans des temps légèrement plus longs (**Tableau 12**). On peut remarquer qu'avec l'augmentation de la température, le temps de bullage nécessaire pour atteindre les 45 mL de mousse diminue légèrement passant de 60 s à 15°C à 55 s à 35°C. Cette diminution du temps de bullage peut être due à une diminution de la viscosité des dispersions avec l'augmentation de la température. Comme pour les mousses à 15°C, la morphologie des assemblages ne semblent pas influencer la moussabilité.

Tableau 12 : Temps de formation pour atteindre le volume fixé de 45 mL de mousse à 25°C et 35°C en fonction du rapport molaire R.

R	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5	2.0
Temps de formation de la mousse à 25°C (s)	57±1	55±1	57±1	61±3	57±1	60±4	58±1	52±2	54±2	55±2	64±1
Temps de formation de la mousse à 35°C (s)	53±2	53±1	53±4	54±2	56±4	55±1	55±3	57±4	55±6	57±3	56±5

Les évolutions du volume de mousse en fonction du temps à 25°C et 35°C sont représentées en **Figure 86**. Comme à 15°C, trois comportements différents ont été observés en fonction de R. A 25°C et 35°C, nous pouvons observer que le volume de mousse de R=0.4 à R=1.1 reste constant entre 35 mL et 45 mL et évolue très peu au cours du temps. Pour des rapports R plus élevés, R=1.2 et 1.3 à 25°C et R=1.2 à 35°C, le volume de mousse diminue dans un premier temps pour ensuite ne plus évoluer. Enfin pour les mousses avec R plus élevés ($1.3 \leq R \leq 2.0$), les mousses s'effondrent très rapidement au cours du temps. Au bout de 10 minutes, la mousse a complètement disparu pour ces R. Nous pouvons remarquer que la stabilité des mousses diminue avec l'augmentation de la température. Par exemple, la mousse R=1.3 était relativement stable à 15°C tandis qu'à 35°C, elle s'effondre en moins de 10 minutes.

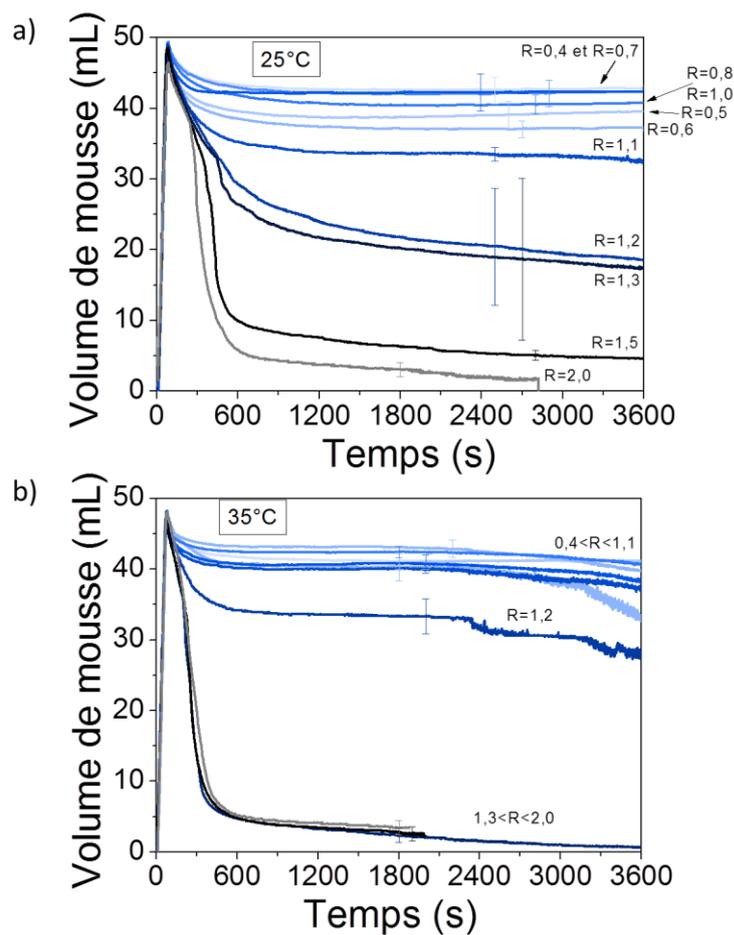


Figure 86 : (a) Evolution du volume de mousse en fonction du temps pour différents R à 25°C et (b) à 35°C.

Comme pour les mousses à 15°C, l'aspect de la mousse évolue au cours du temps. Les photographies des mousses à 25°C et 35°C sont représentées en **Figure 87**. Toutes les mousses à 25°C et 35°C présentent un niveau de gris similaire à $t=100$ s et quel que soit le R. Au bout de 3500 s, les mousses à 25°C et 35°C sont plus claires qu'à $t=100$ s. A 25°C, les mousses R=0.4, R=0.5 et R=1.0

contenant des vésicules, un mélange des phases lamellaires et des micelles, présentent un niveau de gris quasiment identique contrairement à la mousse $R=1.2$ contenant uniquement des micelles, qui est beaucoup plus claire et présente par ailleurs un volume plus faible. La déstabilisation de la mousse est à l'origine de cet éclaircissement. A 35°C et au bout de 3500 s, les images de la **Figure 87.b** montrent que les mousses $R=0.5$, $R=1.0$ et $R=1.2$ sont plus claires et donc les mousses sont plus sèches que la mousse $R=0.4$. Ces observations indiquent que les mousses $R=0.5$, $R=1.0$ et $R=1.2$ sont en train de se déstabiliser et semblent présenter une quantité de liquide plus faible et une taille de bulles plus importante que la mousse $R=0.4$.

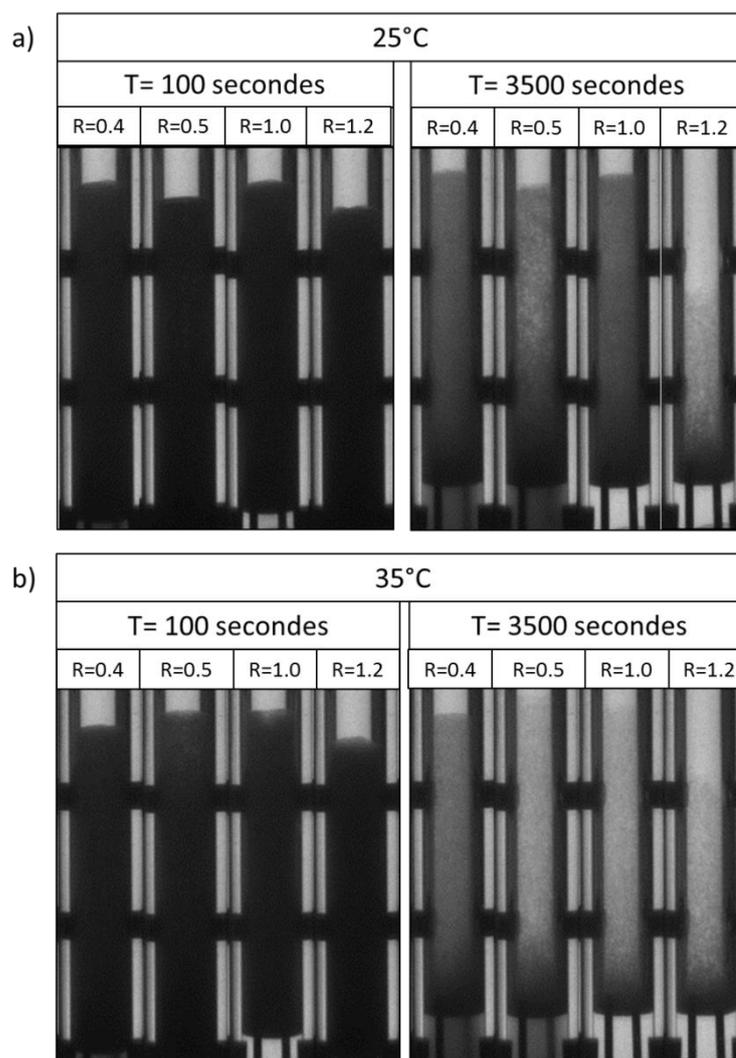


Figure 87 : Photographies des mousses prises par le Foamscan à $t=100$ secondes et 3500 secondes pour les mousses $R=0.4$, 0.5 , 1.0 et 1.2 à : (a) 25°C et (b) 35°C .

Afin de confirmer ces premières observations et d'obtenir des informations sur le drainage sur l'évolution du liquide dans la mousse, nous avons mesuré comme précédemment par conductivité le volume maximal de liquide incorporé dans la mousse, ainsi que l'évolution du liquide dans la mousse au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le **Tableau 13** et **Figure 88**.

Tableau 13 : Volume de liquide maximal incorporé dans la mousse à 25°C et 35°C en fonction de R.

R	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5	2.0
Volume de liquide maximal dans la mousse à 25°C (mL)	8.6 ±1.5	11.5 ±0.7	11.7 ±0.3	8.8 ±1.5	10.8 ±0.1	6.3 ±0.1	11 ±4	11.4 ±0.2	11.5 ±0.2	11.5 ±0.2	6.8 ±0.2
Volume de liquide maximal dans la mousse à 35°C (mL)	8.3 ±1	7.4 ±0.3	7 ±2	4.6 ±0.4	7.8 ±0.1	5.8 ±0.2	7.7 ±3	8.6 ±2	6.1 ±1	6.7 ±0.2	9.4 ±3

Comme à 15°C, le volume de liquide croît dans un premier temps au cours du bullage. Le volume maximal de liquide incorporé dans la mousse est d'environ 9 ± 2 mL à 25°C et 7 ± 2 mL à 35°C pour tous les systèmes. Le volume de liquide incorporé dans la mousse est indépendant de R et donc de la morphologie des assemblages.

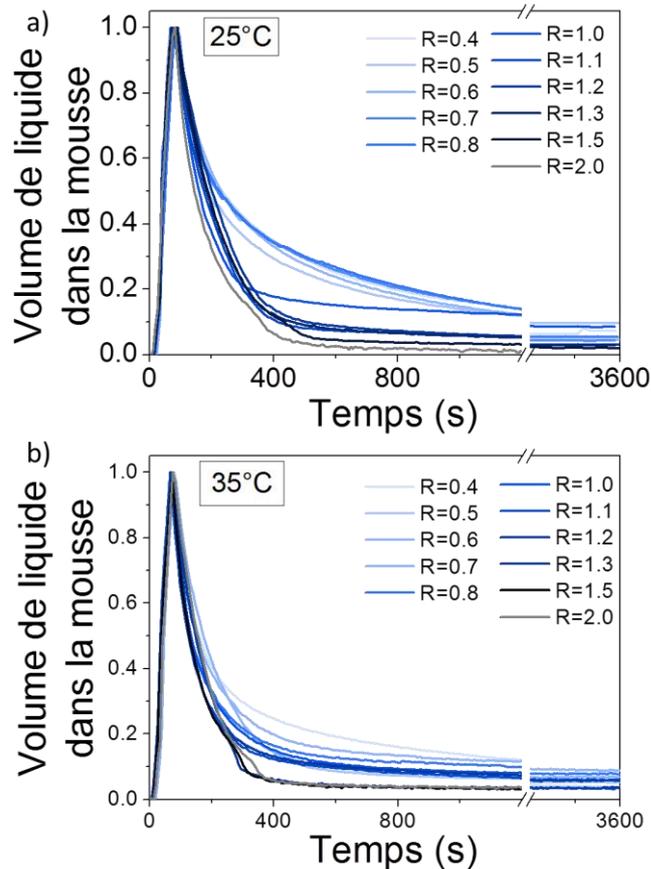


Figure 88 : Evolution du volume de liquide normalisé dans la mousse en fonction du rapport molaire R à : (a) 25°C et (b) 35°C.

Le volume de liquide incorporé diminue ensuite avec le temps au cours du drainage du liquide dans la mousse (**Figure 88**). A 25°C, la décroissance du volume de liquide suit deux comportements distincts selon le rapport molaire R (**Figure 88.a**). Pour $R > 0.8$, c'est-à-dire quand des micelles sont formées dans la dispersion, le volume de liquide dans la mousse décroît très rapidement au cours du temps. A l'inverse, pour $0.4 \leq R \leq 0.8$, quand les dispersions contiennent des vésicules, des phases lamellaires ou un mélange phases lamellaires/micelles, la décroissance du volume de liquide en fonction du temps est plus lente. Au bout de 1000 s, la fraction de liquide dans les mousses $R < 0.8$ est de 0.039 ± 0.01 tandis qu'elle est de 0.024 ± 0.01 pour celles avec $R > 0.8$. A 35°C, nous observons la même évolution du volume de liquide dans la mousse pour tous les R (**Figure 88.b**). Le volume de liquide dans la mousse décroît rapidement et plus vite qu'à 15°C et 25°C. La fraction de liquide dans les mousses est inférieure à 0.025 à $t=1000$ s ce qui indique que les mousses sont sèches. Au bout d'une heure, la fraction de liquide finale dans les mousses qui ne sont pas détruites est très faible quel que soit R.

Les mesures réalisées avec le Foamscan nous ont permis d'obtenir des informations sur le comportement moussant des dispersions d'acide myristique sur une heure. Cependant, nous avons pu remarquer au cours des mesures un dessèchement rapide sur la partie supérieure des mousses dû à l'évaporation puisque la colonne contenant la mousse dans le Foamscan n'est pas fermée et donc l'humidité n'est pas contrôlée. Les films entre les bulles deviennent très fins au cours du temps dans cette partie de la mousse pouvant accélérer leur déstabilisation. Le volume de mousse étant déterminé par des niveaux de gris, lorsque les films s'amincissent, ces derniers deviennent difficilement détectables par la caméra ce qui entraîne une sous-estimation du volume de mousse par le Foamscan et une interprétation difficile des résultats. Le volume de mousse peut sembler stable alors que la coalescence et le mûrissement sont importants. Afin de s'affranchir de ce phénomène d'évaporation, nous avons réalisé une étude de stabilité des mousses produites par agitation manuelle dans des flacons fermés. De plus, nous avons observé que les mousses allant de $R=0.4$ à $R=1.2$ présentent la même stabilité pour toutes les températures dans la gamme de temps étudiée. Les mousses produites par agitation manuelle permettent de pouvoir étudier l'évolution de la stabilité des mousses sur des temps beaucoup plus longs afin de vérifier ces tendances.

1.1.2. Comportement des mousses produites par agitation manuelle

Influence du rapport molaire R

L'étude de stabilité des mousses produites par agitation manuelle a été réalisée sur 24 heures par des observations visuelles. Le graphique suivant représente l'évolution du volume de mousse en fonction du temps et du rapport molaire R à 15°C (**Figure 89**).

Nous pouvons tout d'abord observer que le volume de mousse formé à $t=0$ pour $0.4 \leq R \leq 1.1$ est d'environ 12.4 ± 0.5 mL. Pour les R élevés ($R=1.3$ et 1.5) le volume de mousse formé est plus faible autour de 11 mL ce qui indique que la moussabilité de ces dispersions est légèrement plus faible

(Figure 89). Ces comportements sont identiques à ceux observés avec les mousses produites par bullage, ce qui montre que la moussabilité des dispersions d'acide myristique est indépendante du mode de production utilisé.

Nous avons ensuite déterminé l'évolution du volume de mousse au cours du temps. Le volume de mousse décroît au cours du temps et la vitesse de déstabilisation des mousses dépend du rapport molaire R . Les graphiques de la Figure 89 montrent que le volume des mousses $R=0.4$ et $R=0.5$ contenant des vésicules facettées et des phases lamellaires, décroît rapidement dans la première heure de la vie de la mousse pour ensuite ne plus évoluer sur des temps plus longs. Pour les mousses $0.6 \leq R \leq 1.0$ contenant un mélange de phases lamellaires et de micelles, le volume de mousse diminue dans les 10 premières minutes pour ensuite se stabiliser et ne plus évoluer de manière significative sur 24 heures. Enfin, les mousses avec un R élevé ($R \geq 1.1$) contenant exclusivement des micelles, s'effondrent très rapidement et d'autant plus vite que le R augmente. Les mousses $R=1.3$ et $R=1.5$ contenant des micelles, sont complètement détruites après une heure. Ce comportement est identique à celui observé au Foamscan.

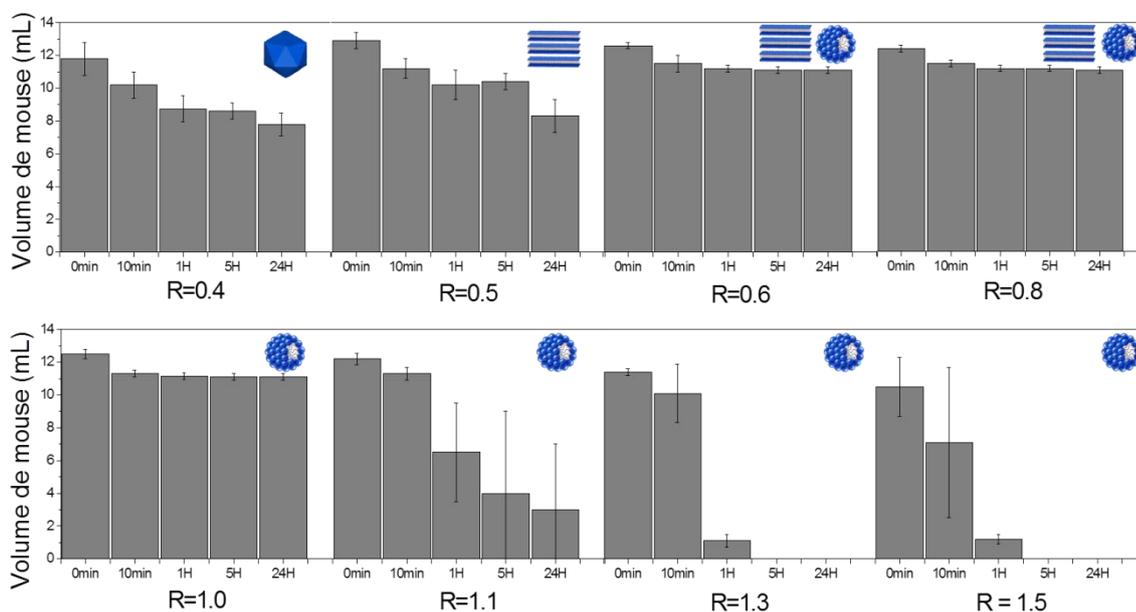


Figure 89 : Evolution du volume de mousse à 15°C en fonction du rapport molaire R à $t=0$, 10 minutes, 1 heure, 5 heures et 24 heures.

On peut toutefois noter quelques différences entre les mousses produites par bullage et celles produites par agitation. Lorsqu'elles étaient produites par bullage, les mousses $R=1.1$ s'étaient révélées stables sur une heure. La mousse $R=1.1$ produite par agitation manuelle est instable, son volume moyen de mousse diminuant au cours du temps. Cette différence peut être due à des fractions de liquide légèrement différentes selon le mode de production employé et qui peut influencer la stabilité de la mousse en modifiant l'épaisseur des films entre les bulles.

Nous avons également observé l'évolution de l'aspect macroscopique de la mousse en fonction du rapport molaire R et du temps. Les photographies de la **Figure 90** représentent les mousses R=0.4 et R=1.0 contenant respectivement les vésicules facettées et les micelles, à t=0, 1 heure et 24 heures.

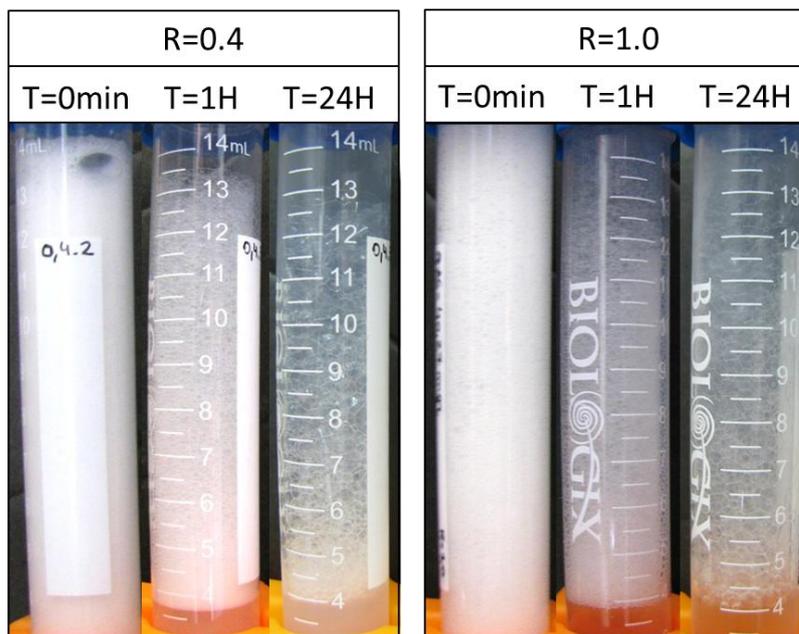


Figure 90 : Photographies des mousses R=0.4 et R=1.0 à t=0, 1 heure et 24 heures. Les mousses R=1.0 présentent une taille de bulle plus importante que les mousses R=0.4.

A t=0, les mousses sont toutes, bien blanches et homogènes traduisant la présence d'une grande quantité de liquide et la présence de bulles avec une taille de l'ordre de la centaine de micromètre. Au cours du temps, les mousses sont moins blanches et deviennent de plus en plus claires. On peut détecter à l'œil nu la présence de bulles polyédriques de taille millimétrique. De même, on peut observer sur les photographies que la taille des bulles augmente pour ces deux R avec le temps. Au bout d'une heure, la mousse R=1.0 contenant les micelles, est plus sèche que la mousse R=0.4 contenant les vésicules facettées. De même, les bulles sont légèrement plus grandes. Au bout de 24 heures, la taille finale des bulles est de l'ordre du millimètre et est similaire pour les deux R. Toutefois, on peut noter que le volume de mousse pour ces R reste relativement constant et stable au cours du temps alors que la taille des bulles croît.

Influence de la température

A 25°C et 35°C, le volume de mousse moyen obtenu immédiatement après agitation des dispersions a été mesuré autour de 11.9 ± 1 mL à 25°C et 11.4 ± 1.5 mL à 35°C. A 35°C, le volume de mousse R=0.4 obtenu après agitation est légèrement plus faible que pour les autres R qui ont tous le même volume. Cela peut être dû à la viscosité de la dispersion des vésicules qui freine la moussabilité. Pour R=1.5, la moussabilité de la dispersion est plus faible qu'aux petits R à la fois à 25°C et à 35°C

confirmant la tendance observée à 15°C (**Figure 91**). Ce résultat confirme les observations précédentes et le fait que l'assemblage supramoléculaire ne semble pas avoir d'influence sur la moussabilité.

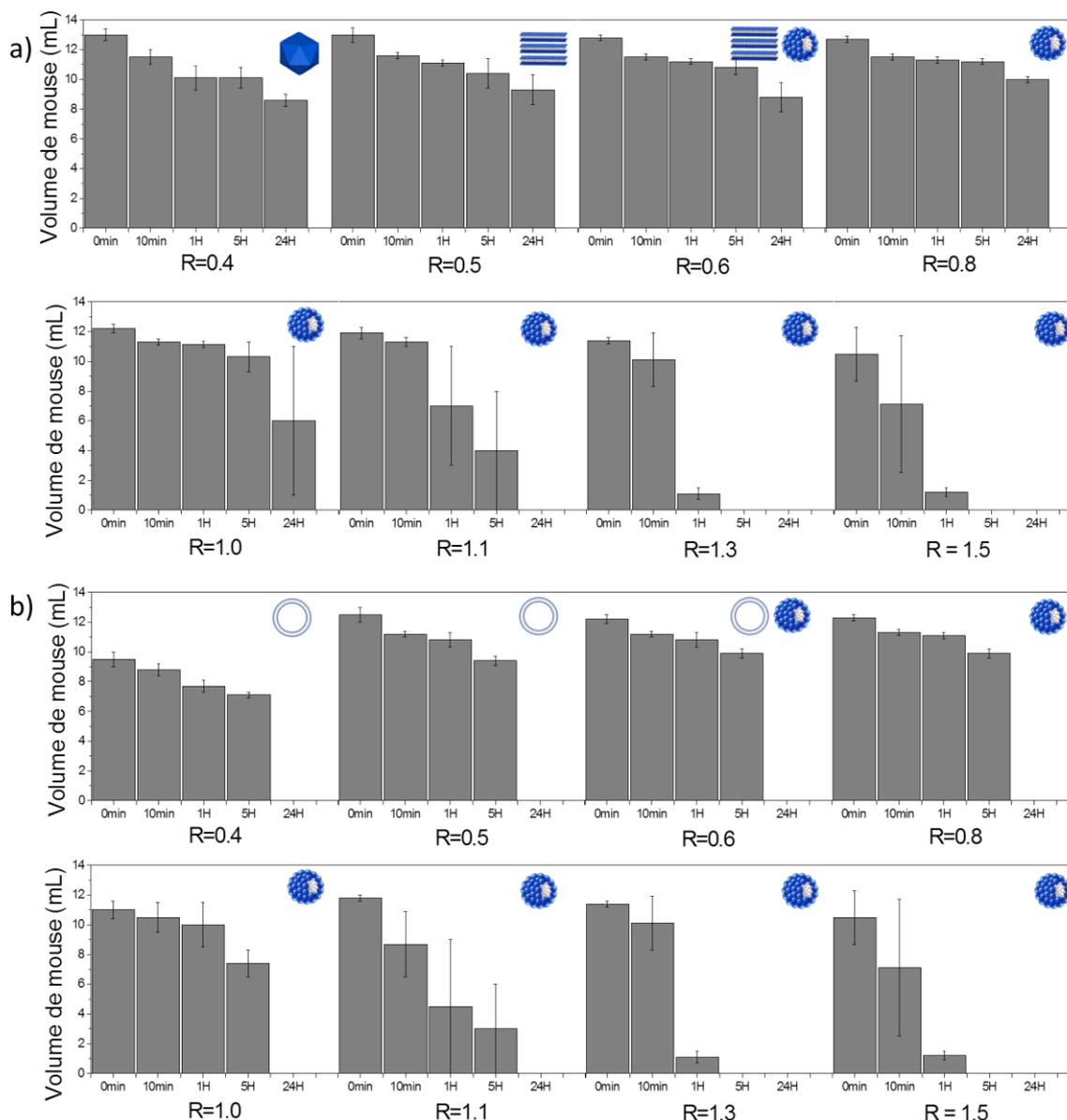


Figure 91 : Evolution du volume de mousse en fonction du rapport molaire R à t=0, 10 minutes, 1 heure, 5 heures et 24 heures à : (a) 25°C et (b) 35°C.

Pour les mousses avec un rapport molaire $0.4 \leq R \leq 0.8$ à 25°C dont les dispersions contiennent des vésicules, des phases lamellaires ou un mélange phases lamellaires/micelles, le volume de mousse diminue progressivement au cours du temps pour atteindre une valeur finale autour de 9 ± 1 mL. La mousse est toujours présente au bout de 24 heures (**Figure 91**). La mousse R=1.0 contenant les micelles, présente un comportement similaire aux mousses précédemment décrite. Cependant, au bout de 24 heures, le volume de mousse diminue fortement passant de 11 ± 1 mL à

5 heures à 6 ± 5 mL au bout de 24 heures (**Figure 91**). Pour les mousses $R > 1$ c'est-à-dire préparées avec des dispersions contenant des micelles, le volume des mousses décroît rapidement au cours du temps. Les mousses $R=1.1$ sont détruites au-delà de 5 heures et les mousses $R=1.3$ et $R=1.5$ s'effondrent après seulement 1 heure. Les mousses s'effondrent d'autant plus vite que le rapport R est élevé. A 35°C , le comportement des mousses est le même que celui observé à 15°C et 25°C (**Figure 91**). Cependant, au bout de 24 heures, toutes les mousses à 35°C se sont complètement effondrées quel que soit R . Seules quelques bulles de tailles centimétriques subsistent comme le montrent les photographies de la **Figure 92**. La stabilité des mousses diminue donc avec l'augmentation de la température.

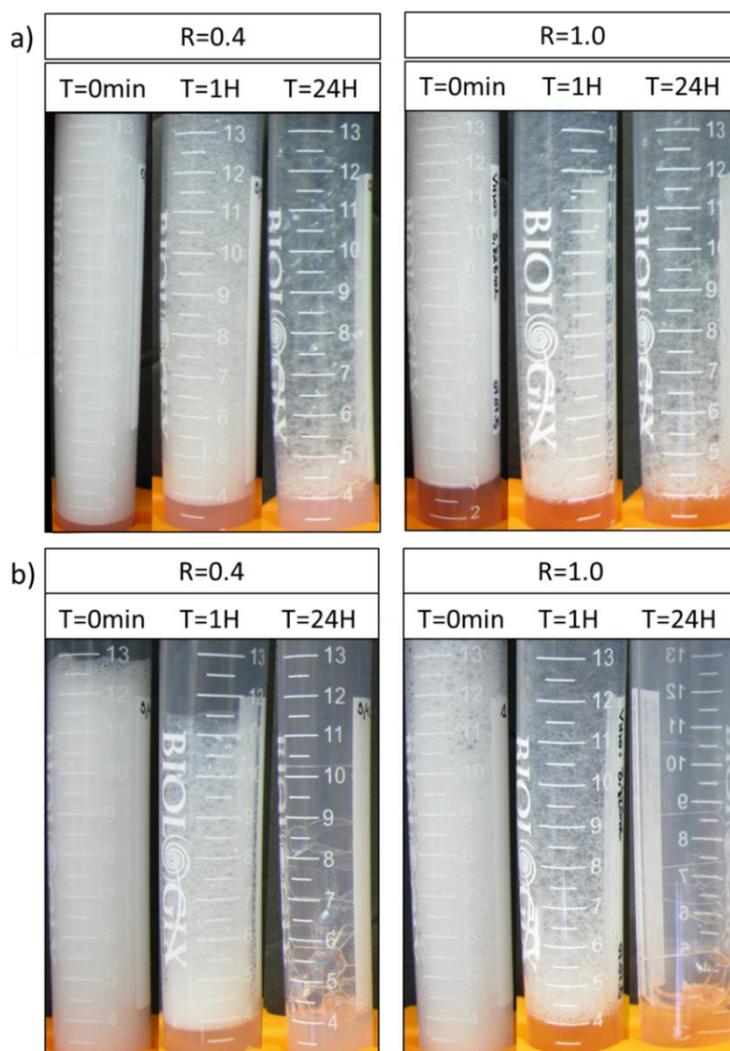


Figure 92 : (a) Photographies des mousses $R=0.4$ et $R=1.0$ à $t=0$, 1 heure et 24 heures à : 25°C et (b) 35°C .

L'aspect macroscopique des mousses est modifié au cours du temps avec une augmentation de la taille des bulles (**Figure 92**). A un temps donné, la mousse $R=1$ contenant des micelles semble plus sèche et la taille des bulles est plus importante que pour la mousse $R=0.4$ produite à partir de vésicules

sphériques. De même, l'augmentation de la taille des bulles est d'autant plus importante avec l'augmentation de la température. A 35°C, les quelques bulles restantes au bout de 24 heures présentent des tailles centimétriques (**Figure 92**). Comme mentionné plus haut, cette augmentation de taille est due aux phénomènes de mûrissement et de coalescence qui sont favorisés avec l'augmentation de la température [136].

1.2. Mécanismes de stabilisation des mousses d'acide gras

Nous avons observé des stabilités différentes en fonction de R et de la température, c'est-à-dire en fonction de l'assemblage supramoléculaire présent dans la solution initiale. Pour comprendre les mécanismes de stabilisation de ces mousses, nous avons réalisé une caractérisation multi-échelle en commençant par la détermination des assemblages présents dans les canaux liquides de la mousse *in situ* par DNPA, puis en étudiant les interfaces par réflectivité et tensiométrie.

1.2.1. Caractérisation des assemblages dans les canaux liquides de la mousse

Afin de comprendre le comportement moussant des dispersions d'acide myristique en fonction du rapport R et donc de la morphologie des assemblages, nous avons tout d'abord réalisé une caractérisation des mousses *in situ* par DNPA. Les mousses ont été produites à 15°C grâce à des seringues. Nous avons comparé les spectres de DNPA des mousses avec ceux obtenus pour les solutions et les liquides drainés. Les spectres de DNPA des dispersions et des mousses R=0.4 sont représentés en **Figure 93**.

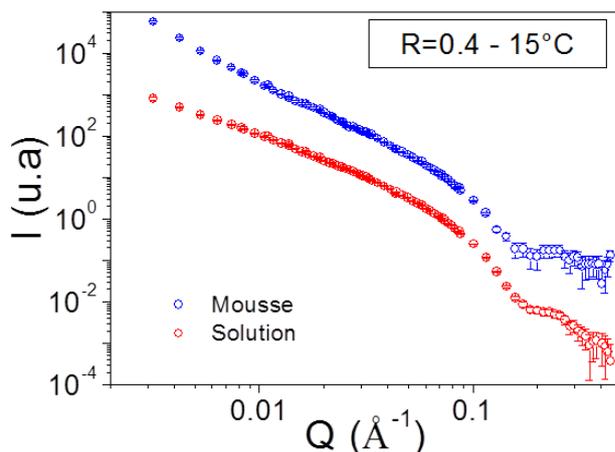


Figure 93 : Spectres de DNPA de la dispersion R=0.4 en rouge et de la mousse en bleu.

Le spectre de DNPA de la mousse R=0.4 présente les mêmes caractéristiques que celui de la dispersion contenant des vésicules facettées (**Figure 93**). On peut notamment observer la pente en Q^{-2} sur les deux spectres sur une gamme de Q allant de $Q=0.01$ à 0.08 \AA^{-1} . Ces résultats suggèrent que les assemblages présents dans la dispersion se retrouvent piéger dans la mousse au cours de sa formation et conservent la même structure. Aux petits vecteurs de diffusion, l'intensité diffusée décroît avec une

penne en Q^{-4} caractéristique d'une surface abrupte et provient de la diffusion des bulles constituant la mousse. Ce résultat montre que les vésicules facettées sont donc piégées dans les canaux liquides de la mousse.

La dispersion $R=0.8$ est constituée d'un mélange de phases lamellaires et de micelles comme en témoigne la présence d'un pic de Bragg à $Q=0.0256 \text{ \AA}^{-1}$ et l'allure générale du spectre de DNPA de la dispersion (**Figure 94**, spectre rouge). Le rayon moyen des micelles a été estimé précédemment à $20 \pm 1 \text{ \AA}$. Le spectre de DNPA de la mousse $R=0.8$ est représenté en **Figure 94** (spectre bleu).

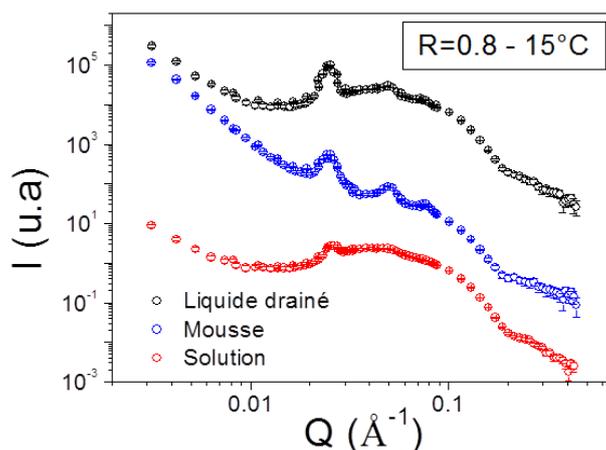


Figure 94 : (a) Spectres de DNPA de la dispersion $R=0.8$ en rouge, de la mousse en bleu et du liquide drainé en noir à 15°C .

Aux petits vecteurs de diffusion, la diminution de l'intensité diffusée selon une pente en Q^{-4} provient de la diffusion des bulles dans la mousse. Aux vecteurs de diffusion intermédiaires, un pic de Bragg et ses harmoniques peuvent être observés à $Q_0 = 0.0255 \text{ \AA}^{-1}$, $2Q_0 = 0.0504 \text{ \AA}^{-1}$ et $3Q_0 = 0.0765 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure 94**). La présence de pics de Bragg sur le spectre de la mousse indique la présence de phases lamellaires dans les canaux liquides. On peut observer que les pics de Bragg sont intenses, suggérant une concentration de phases lamellaires plus importante que dans la solution. Deux hypothèses sont possibles pour expliquer cette différence : soit des phases lamellaires sont créées lors de la formation de la mousse produite par cisaillement, soit les phases lamellaires qui étaient dans la solution se sont retrouvées piégées dans la mousse et les micelles ont été éluées lors du drainage. Pour vérifier cela, le liquide drainé a été analysé par DNPA et le spectre correspondant est représenté en noir sur la **Figure 94**. Le spectre obtenu est similaire à celui de la solution. Aux moyens Q , un pic de Bragg et sa première harmonique sont observés à $Q_0 = 0.0255 \text{ \AA}^{-1}$ et $2Q_0 = 0.0504 \text{ \AA}^{-1}$. Des micelles et des phases lamellaires sont donc éluées lors du drainage.

La dispersion $R=1.0$ est composée de micelles d'un rayon de $18 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 95**, spectre rouge). Aux moyens Q , un pic de corrélation est observé à $Q=0.0495 \text{ \AA}^{-1}$ indiquant une distance moyenne entre micelles de 125 \AA . Le spectre de DNPA de la mousse est similaire à celui obtenu pour la

dispersion. Cette similitude montre la présence de ces assemblages dans les canaux liquides de la mousse. Aux petits Q , la diffusion des bulles de la mousse se traduit comme décrit précédemment par une décroissance de l'intensité en Q^{-4} . Enfin, le liquide drainé des mousses a été analysé par DNPA et une oscillation caractéristique de micelles est observée ce qui montre qu'une partie des micelles sont éluées au cours du drainage. Ces micelles ont un rayon de $19 \pm 1 \text{ \AA}$. Aux moyens Q , le pic de corrélation observé nous informe sur la distance moyenne entre micelles, qui est de 135 \AA , ce qui est légèrement plus grand que la distance entre micelles dans la dispersion initiale. Cette plus grande distance entre micelles suggère un nombre de micelle et une concentration en acide gras plus faibles dans le liquide drainé que dans la dispersion. En effet, une partie des micelles de la dispersion s'est cassée pour libérer les acides gras afin qu'ils stabilisent l'interface air-eau entraînant une diminution du nombre de micelles et d'acides gras. Les similitudes entre les spectres de la dispersion, de la mousse et du liquide drainé indiquent que les micelles se retrouvent piégées dans les canaux liquides de la mousse au cours de la formation de la mousse et qu'au cours du drainage, une partie de ces micelles se retrouvent éluées.

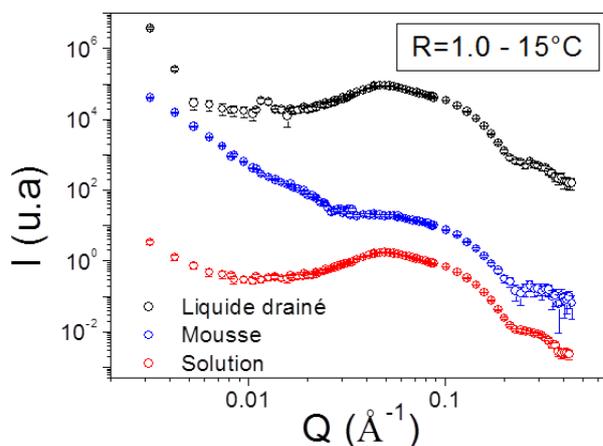


Figure 95 : (a) Spectres de DNPA de la dispersion $R=1.0$ en rouge, de la mousse en bleu et du liquide drainé en noir à 15°C .

En comparant les spectres de DNPA des mousses et des solutions, nous avons pu mettre en évidence que les assemblages supramoléculaires présents en solution se retrouvaient piégés dans les canaux liquides de la mousse au cours de sa formation.

1.2.2. Comportement des acides gras au niveau de la monocouche

Nous avons complété l'étude des propriétés interfaciales des dispersions d'acide gras en fonction du rapport molaire R par des mesures de tensiométrie à 25°C . Les résultats obtenus pour les dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline sont représentés en **Figure 96**. Nous avons

également reporté sur cette figure les mesures précédemment réalisées sur les solutions d'hydroxyde de choline préparées dans les mêmes concentrations que les dispersions.

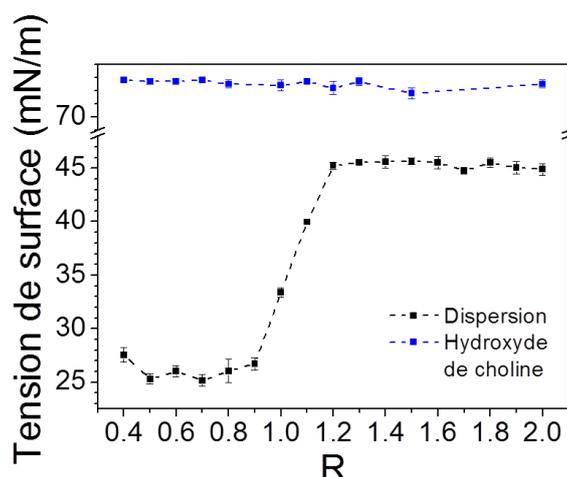


Figure 96: Evolution de la tension de surface des dispersions acide myristique/hydroxyde de choline et d'une solution d'hydroxyde de choline en fonction du rapport molaire R à 25°C.

Trois comportements ont été observés. Aux faibles rapports molaires R ($0.4 \leq R \leq 0.9$) pour $\text{pH} \sim \text{pKa}$, la tension de surface est faible et constante autour de 27 mN/m. L'augmentation de la quantité d'hydroxyde de choline dans la dispersion induit une augmentation de la tension de surface. Pour un rapport molaire $0.9 < R \leq 1.2$, la tension de surface croît et passe de 27 mN/m à 45 mN/m. Au-delà de $R=1.2$ pour $\text{pH} > \text{pKa}$, la tension de surface n'évolue plus avec le rapport molaire R et reste constante autour de 45 mN/m. Le rapport molaire modifie de façon importante la tension de surface. Nous avons également retracé l'évolution de la tension de surface des solutions d'hydroxyde de choline à différentes concentrations. Comme mentionné dans la partie précédente, l'hydroxyde de choline ne présente aucune propriété interfaciale.

1.2.3. Etude du comportement des assemblages à l'interface air-eau

L'évolution de la tension de surface ne peut expliquer à elle seule les différences de stabilité des mousses observées en fonction de R. La structure et l'épaisseur de la couche interfaciale est connue pour modifier fortement la stabilité des mousses [117,118]. Pour expliquer l'évolution de la stabilité des mousses observée selon le rapport molaire R, nous avons réalisé des expériences de réflectivité des neutrons pour obtenir des informations sur la couche interfaciale. Cette technique est bien adaptée à l'étude de l'adsorption des assemblages de tensioactifs à l'interface air-eau. Faute de temps de faisceau, nous n'avons pu analyser que deux rapports molaires, $R=0.4$ et $R=0.5$ à température ambiante (20-25°C). Le comportement interfacial des assemblages d'acide myristique a été étudié sur une durée de 16 heures. Les courbes de réflectivité obtenues pour les solutions $R=0.4$ et $R=0.5$ sont représentées en **Figure 97.a** et **b**, respectivement. Les dispersions $R=0.4$ et $R=0.5$ contiennent des

vésicules facettées et des phases lamellaires, respectivement. Les acquisitions ont été réalisées toutes les deux heures.

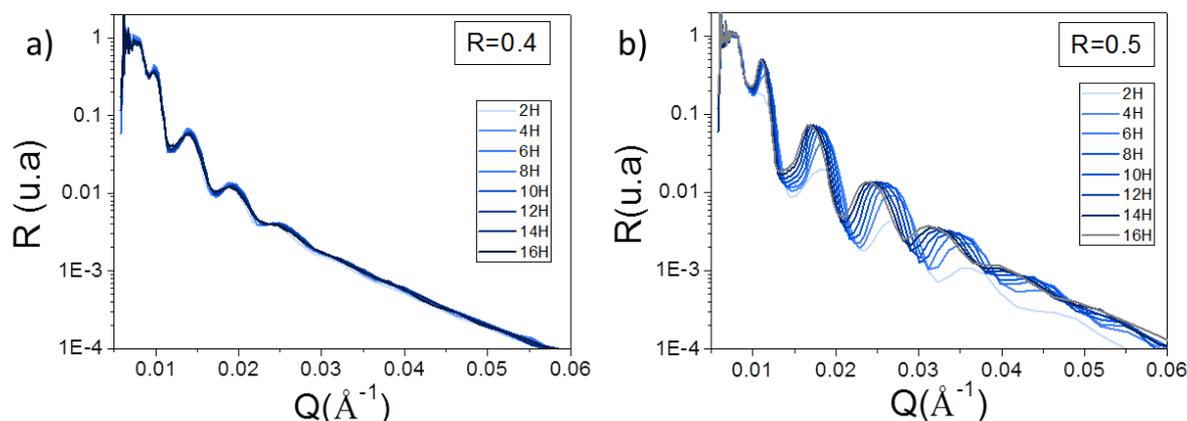


Figure 97 : Spectres de réflectivité de neutrons à température ambiante (20-25°C) à l'interface air-eau des dispersions : (a) $R=0.4$ et (b) $R=0.5$.

La première courbe de réflectivité obtenue au bout de 2 heures d'acquisition présente des franges d'interférences pour les deux dispersions. Les courbes obtenues évoluent peu au cours du temps pour la dispersion $R=0.4$ tandis que les analyses effectuées sur la dispersion $R=0.5$ montrent clairement un déplacement de la position des franges et donc une évolution de la structure à l'interface au cours du temps. L'épaisseur de la structure présente à l'interface peut être obtenue à partir de l'espacement entre les franges d'interférences ($\pi/\Delta Q$). Cette épaisseur a été estimée à environ $620 \pm 10 \text{ \AA}$ pour la dispersion $R=0.4$. Pour la dispersion $R=0.5$ contenant les phases lamellaires, l'épaisseur de la structure à l'interface augmente de 430 \AA à 500 \AA entre 2 heures et 16 heures d'acquisition. Le signal acquis toutes les deux heures correspond à la moyenne de plusieurs signaux ce qui peut expliquer la déformation des franges observées et leur amplitude plus faible. Dans les deux cas, une structure épaisse est présente à l'interface.

Pour connaître la structure présente à l'interface, nous avons modélisé le signal obtenu à partir de différents modèles de structure potentiellement présentes à l'interface air-eau dans les systèmes à base d'acide gras. Les modèles généralement employés dans la littérature sont ceux de monocouches et des phases lamellaires [117]. Les graphiques de la **Figure 98** représentent les modèles précédemment cités. Comme le montre la **Figure 98**, le modèle de monocouche ne présente pas de frange d'interférence et donc ne permet pas d'ajuster la courbe expérimentale. Cela suggère de ce fait la présence d'une structure dense en dessous d'une monocouche de tensioactif. La présence de franges d'interférence très marquées laisse supposer que les vésicules facettées présentes en solution ne se maintiennent pas en dessous de la monocouche. En effet, les vésicules sont majoritairement constituées d'eau. Le profil de densité de longueur de diffusion, directement lié à la composition chimique, en fonction de la distance à la surface présenterait de très faibles variations de densité de

longueur de diffusion à cause de la forte quantité d'eau, ce qui donnerait un spectre avec des franges peu marquées ce qui n'est pas notre cas (**Figure 98**) [117,137].

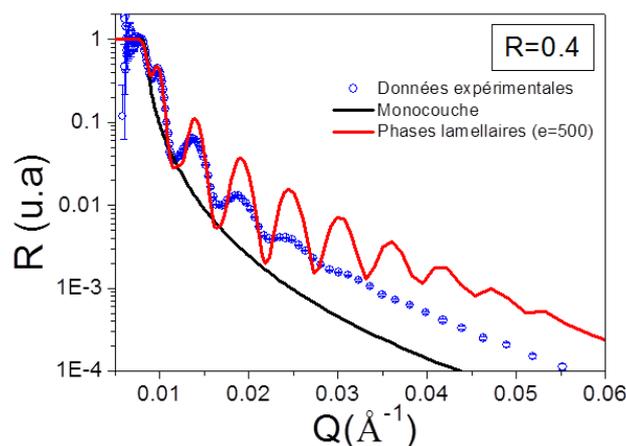


Figure 98 : Comparaison du spectre de réflectivité de neutrons de la dispersion acide myristique/hydroxyde de choline $R=0.4$ à température ambiante et après 2 heures d'acquisition avec les modèles de monocouche et de phases lamellaires

La présence de franges d'interférences marquées suggère plutôt la présence de structure lamellaire adsorbée à l'interface. Le modèle de phase lamellaire avec un espace interlamellaire de 500 \AA combiné avec une monocouche permet un bon ajustement de la courbe expérimentale ce qui suggère la présence d'une structure multicouche à l'interface air-eau (**Figure 98**). Au vu de ces modélisations, on suppose donc que les vésicules facettées de la dispersion migrent à l'interface et qu'au contact de celle-ci, elles se cassent et se restructurent pour former un empilement de phases lamellaires sous une monocouche d'acide gras. Au cours du temps, nous avons vu que l'intensité des pics augmente très légèrement, mais la position des pics n'évolue pas (**Figure 97.a**). La structure formée à l'interface est relativement stable au cours du temps.

De la même façon que pour $R=0.4$, nous avons comparé le modèle de monocouche et de phases lamellaires au spectre de réflectivité obtenu pour la dispersion acide myristique/hydroxyde de choline $R=0.5$ à température ambiante après 2 heures d'acquisition (**Figure 99**). Comme pour $R=0.4$, le spectre de réflectivité est très ressemblant à celui d'une phase lamellaire simulée à l'interface avec un espace interlamellaire de 330 \AA (**Figure 99**). Cette valeur est du même ordre de grandeur l'espace interlamellaire mesuré pour les phases lamellaires présentes en solution pour la dispersion $R=0.5$ (370 \AA à 15° et 25°C d'après les données de DNPA). Cette similitude laisse supposer l'adsorption des phases lamellaires à l'interface air-eau sans réorganisation particulière. Pour cette dispersion, la comparaison avec le modèle de phases lamellaires est plus complexe compte tenu que la structure formée à l'interface évolue au cours du temps. Il est donc plus délicat d'obtenir des informations précises quant à l'espace interlamellaire à partir des spectres à cause du dynamisme de la bicouche. Le

graphique b de la **Figure 99** représente l'évolution de l'épaisseur de la couche à l'interface au cours du temps. Dans les premières heures de mesure, l'épaisseur de l'interface ne semble pas évoluer. Au bout de 6 heures, cette épaisseur augmente au cours du temps ce qui suggère le gonflement progressif des phases lamellaires ou l'adsorption supplémentaire de phases lamellaires.

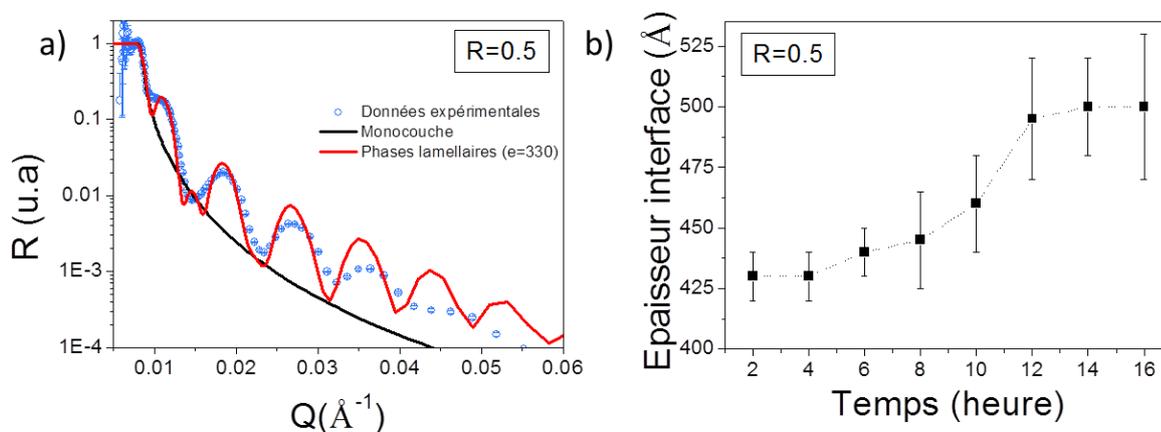


Figure 99 : (a) Comparaison du spectre de réflectivité de neutrons de la dispersion acide myristique/hydroxyde de choline $R=0.5$ à température ambiante après 2 heures d'acquisition avec les modèles de monocouche et de phases lamellaires. (b) Evolution de l'épaisseur de la couche à l'interface au cours du temps.

1.3. Discussion

Modulation des propriétés moussantes avec le rapport R

L'étude des propriétés moussantes des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline a mis en évidence que la stabilité des mousses variait selon le rapport molaire R et la morphologie des assemblages supramoléculaires. Les mousses subissent principalement trois mécanismes de déstabilisation qui peuvent agir simultanément au cours de la vie de la mousse [119,136,138]. L'écoulement du liquide à travers les canaux liquides de la mousses, appelé drainage induit l'amincissement des bords de Plateau et des films minces. Les bulles entrent alors en contact les unes avec les autres et la minimisation de l'énergie et de la surface des bulles induit la formation de bulles polyédriques [136]. Lorsque les films deviennent très fins, ceux-ci peuvent se casser et induire une augmentation de la taille des bulles et une diminution de leur nombre. La diffusion du gaz à travers les films minces entraîne un grossissement des grosses bulles au détriment des petites qui disparaissent progressivement au cours du temps. Le changement de taille et de géométrie des bulles que nous avons observé suggère que les phénomènes de déstabilisation des mousses a lieu pour l'ensemble des mousses produites quel que soit le R et donc la morphologie des assemblages. Toutefois, ces phénomènes ne semblent pas avoir la même importance selon le R , les mousses pour les R élevés

s'asséchant plus vite et de manière plus importante que les autres. La moussabilité est la même pour toutes les dispersions sauf pour les R élevés pour lesquels elle est plus faible.

Cas des mousses $R \gg 1$

Les mousses $R \gg 1$ produites à partir de micelles sphériques se déstabilisent très rapidement. Nous avons montré que les micelles sphériques sont présentes dans la mousse, mais ne participent pas à la stabilisation de celle-ci à cause de leur taille nanométrique qui ne permet de ralentir ni le drainage ni la coalescence. [40,138]. De plus, pour des R élevés, la tension de surface est plus élevée que pour $R < 1$. A R élevé et donc à $\text{pH} > \text{pKa}$, l'acide gras présent à l'interface est ionisé ce qui conduit à des répulsions électrostatiques, une faible couverture de l'interface et une tension élevée [54]. Or à la surface des bulles, la monocouche de tensioactif influence fortement la stabilité de la mousse notamment en ralentissant les phénomènes de coalescence et de mûrissement. Dans le cas des mousses pour $R \gg 1$, les trois principaux mécanismes de déstabilisation des mousses ont lieu et ne sont pas freinés ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par une destruction rapide des mousses. De plus, les mousses se déstabilisent d'autant plus vite que R est élevé. Ce phénomène a déjà été observé avec l'ajout de sel ou dans des cas mélanges de tensioactifs cationiques et de contre-ions organiques [139,140]. La barrière électrostatique entre deux films minces garantit la stabilité des films minces dans une mousse. L'augmentation du rapport R et donc de la concentration en choline dans la solution induit un écrantage des charges entre deux films opposés. La répulsion entre les films diminue ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur de ce dernier et par conséquent une diminution de la stabilité de la mousse avec l'augmentation de la concentration en choline. Par ailleurs, la faible stabilité des mousses peut expliquer le fait que les dispersions avec $R \gg 1$ présentent une moussabilité plus faible. Les mousses se déstabilisent légèrement au cours de leur formation qui nécessite par conséquent un temps plus long pour atteindre le volume fixé [37].

Cas des R intermédiaires $R=1$ et $R=1.1$

Les R intermédiaires entre 1 et 1.1 qui sont constituées également de micelles sphériques qui se retrouvent piégées dans les canaux liquides de la mousse sont contre toute attente relativement stables. Nous avons mesuré une tension de surface intermédiaire entre 30 et 40 mN/m. Dans la littérature, il a été montré que le pH au voisinage de l'interface était légèrement plus faible que le pH de la solution [141,142]. Pour ces dispersions, il reste donc probablement une fraction d'acide gras sous forme protonée à l'interface qui réduit les répulsions électrostatiques entre molécules ionisées et induit donc une tension de surface plus faible qu'à haut R . Cette tension de surface plus faible que pour les R élevés traduisant une meilleure couverture de l'interface pour ces systèmes se traduit donc par une meilleure stabilité des mousses.

Cas des $R < 1$

Les mousses produites à partir de $R < 1$ contenant des assemblages de grandes tailles comme les vésicules facettées et des phases lamellaires, sont relativement stables : le volume de mousse reste constant sur des temps longs bien que la taille des bulles augmente au cours du temps. Pour ces systèmes, le $\text{pH} \sim \text{pKa}$. La coexistence des formes ionisée et protonée à l'interface permet la réduction des interactions répulsives et la formation de liaisons hydrogènes induisant une diminution de la tension de surface et une bonne couverture de l'interface permettant de protéger les bulles contre la coalescence et le mûrissement [50,54]. De plus, les vésicules facettées de la dispersion $R=0.4$ et les phases lamellaires de la dispersion $R=0.5$ migrent à l'interface pour former une structure lamellaire de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette structure reste stable au cours du temps pour la dispersion $R=0.4$ tandis que l'épaisseur de la structure lamellaire augmente avec le temps pour la dispersion $R=0.5$. La migration des assemblages de tensioactifs au niveau de l'interface air-eau a déjà été observée [117,119,137]. En dessous de l'interface air-eau, certains assemblages migrent à l'interface pour former une structure rigide qui augmente la viscosité du liquide dans les films minces entre les bulles et peut par la même occasion, constituer une barrière physique épaisse ralentissant le contact entre deux bulles [118,119,143]. Dans le cas des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline contenant les vésicules et les phases lamellaires, la couche dense formée à l'interface peut expliquer la stabilité des mousses et la plus faible croissance des bulles observée. On peut également supposer que les dispersions $0.6 \leq R \leq 0.8$ contenant à la fois des phases lamellaires et des micelles présenteraient un comportement similaire à l'interface que $R=0.5$.

Nous avons également montré en réalisant des analyses de DNPA sur les mousses que les assemblages initialement présents dans les dispersions comme les vésicules facettées, les phases lamellaires et les micelles, se retrouvaient piégés dans les canaux liquides. La présence de ces assemblages dans les bords de Plateau permet de ralentir le drainage et d'induire une augmentation locale de la viscosité [40,119,138]. Nous avons en effet observé que l'écoulement du liquide était ralenti dans la première heure de formation de la mousse. Les vésicules et les phases lamellaires qui sont des assemblages de grandes tailles contribuent à la stabilisation des mousses.

Dans le cas des dispersions contenant à la fois des phases lamellaires et des micelles ($0.6 \leq R \leq 0.8$), nous avons observé que les mousses formées étaient stables. Les phases lamellaires se retrouvent piégées dans les canaux liquides au cours de la formation de la mousse et semblent être présentes en forte proportion. Les micelles sont connues pour être dans un équilibre dynamique, se formant et se détruisant sans cesse. La vitesse d'échange d'un monomère entre le solvant et la micelle est généralement de l'ordre de la microseconde tandis que le temps de vie d'une micelle varie entre la milliseconde et la minute selon la nature du tensioactif [144,145]. A l'inverse des assemblages de taille plus importante comme les vésicules ou les phases lamellaires ont un temps de vie de plus long et une cinétique d'échange plus lente car ils sont considérés comme dans un état gelé [144]. On peut donc supposer que pour les dispersions contenant à la fois des phases lamellaires et des micelles, que

ce sont les acides gras issus des micelles qui vont migrer à l'interface pour la stabiliser plutôt que ceux présents dans les phases lamellaires. Dans la mousse, la proportion de micelles dispersées dans les canaux liquides diminue au profit des phases lamellaires, ce qui peut expliquer la forte proportion des phases lamellaires dans la mousse et donc une bonne stabilisation de celle-ci

Ainsi, en contrôlant le rapport molaire R entre l'acide myristique et l'hydroxyde de choline, nous contrôlons la quantité d'ions hydroxydes ajoutée, le ratio entre les formes protonée et ionisée de l'acide gras à la fois en solution et à l'interface, modulant la nature des molécules présentes à l'interface et les interactions entre celles-ci. Par conséquent, la tension de surface et la couverture à l'interface sont modifiées ce qui joue un rôle important sur la stabilisation des bulles d'air. De plus, R contrôle la morphologie des assemblages qui stabilisent, suivant leur taille, les canaux liquides de la mousse, et qui peuvent venir s'adsorber à l'interface pour former une couche dense protégeant les bulles. Il est donc possible de moduler la stabilité des mousses juste en jouant avec R qui entraîne des modifications à la fois à l'échelle moléculaire, au niveau de l'interface et au niveau de l'assemblage supramoléculaire présent dans les canaux liquides de la mousse.

Influence de la température sur la stabilité des mousses

Nous avons observé que la température influençait significativement la stabilité des mousses. A 15°C et 25°C, les mousses présentent une stabilité similaire : au bout de 24 heures, les mousses sont toujours présentes. A 35°C, les mousses se sont toutes effondrées au bout de 24 heures. La température a déjà été employée pour modifier la stabilité des mousses [40]. La température influence l'état de la chaîne carbonée de l'acide gras qui transite de l'état gélifié L_β à l'état fluide L_α . Cette modification de l'état des chaînes peut avoir lieu au niveau de la monocouche qui est alors moins élastique ce qui déstabilise la mousse.

Cette transition de l'état de la chaîne carbonée des acides gras modifie la rigidité des assemblages. Dans le cas du système catanionique acide myristique-chlorure de cetyltriméthylammonium, la rigidité des assemblages est modifiée par la température due à la transition des chaînes carbonées de l'état gel à l'état fluide [118]. Cette modification de la rigidité des assemblages a également lieu pour les assemblages présents à l'interface air-eau. L'élasticité de l'interface, qui est un paramètre important dans la stabilisation des mousses, est par conséquent modifiée par la température. Dans le cas des assemblages d'acide myristique et d'hydroxyde de choline, la morphologie et la rigidité des assemblages sont modifiées. Des vésicules sphériques et un mélange de vésicules sphériques et de micelles sont obtenus à $R < 0.8$. Ces bicouches sont dans un état fluide et la perte de rigidité induite par la température peut modifier la rigidité des bicouches adsorbées à l'interface et la rigidité des assemblages présents dans les bords de Plateau ce qui par conséquent influence l'élasticité de l'interface et la stabilisation des mousses.

Dans le cas des dispersions $0.6 \leq R \leq 0.8$ à 35°C, des vésicules sphériques coexistent avec des micelles. La fraction de micelles dans les dispersions à 35°C est plus grande qu'à des températures

plus basses. Cette fraction de micelles plus importante peut également induire des mousses moins stables compte tenu que ces assemblages sont connus pour ne pas stabiliser efficacement les mousses. En combinaison avec la faible rigidité des vésicules sphériques évoquée plus tôt, les mousses formées à 35°C sont moins stables qu'à 15°C ou 25°C.

2. Détermination des propriétés émulsifiantes des dispersions acide myristique/hydroxyde de choline

Nous avons vu que les propriétés moussantes des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline pouvaient être modulées par le rapport molaire R et la température, c'est-à-dire par la morphologie des assemblages. Nous avons voulu savoir si les propriétés émulsifiantes de ces dispersions étaient également sensibles à la morphologie des assemblages et au pH des dispersions. Dans ce but, nous avons étudié les propriétés émulsifiantes pour trois morphologies distinctes: les vésicules facettées (R=0.4), les phases lamellaires (R=0.5) et les micelles (R=1.5). Comme pour les mousses, les émulsions sont nommées par rapport au R à partir desquelles elles ont été préparées.

2.1. Fabrication et caractérisation des émulsions.

Nous avons fabriqué des émulsions H/E à 30 % m/m d'huile (tétradécane). A l'instant $t=0$, les émulsions sont stables et ne présentent pas de séparation de phase.

2.1.1. Taille et charge des gouttelettes

Nous avons dans un premier temps caractérisé les émulsions au niveau de la distribution de taille des gouttelettes et de la charge portée par celles-ci. Les résultats de granulométrie des émulsions sont représentés en **Figure 100**.

Les émulsions présentent toutes une distribution de taille de gouttelettes monomodale. Le diamètre moyen des gouttelettes d'émulsions varie légèrement avec le rapport molaire R. Les émulsions R=0.4 et R=0.5 possèdent une distribution de taille proche avec un diamètre moyen respectif de $3.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ et $3.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Les émulsions R=1.5 possèdent un diamètre moyen légèrement plus important de $5.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Les images de microscopie des émulsions ne sont pas exploitables compte tenu de la forte densité de gouttelettes. Les images de microscopies qui sont présentées sont donc celles des émulsions diluées dans l'eau (1 %v/v). Les gouttelettes des émulsions R=1.5 présentent un diamètre plus important que celles des émulsions R=0.4 et R=0.5. Les analyses microscopiques concordent avec les résultats des analyses granulométriques.

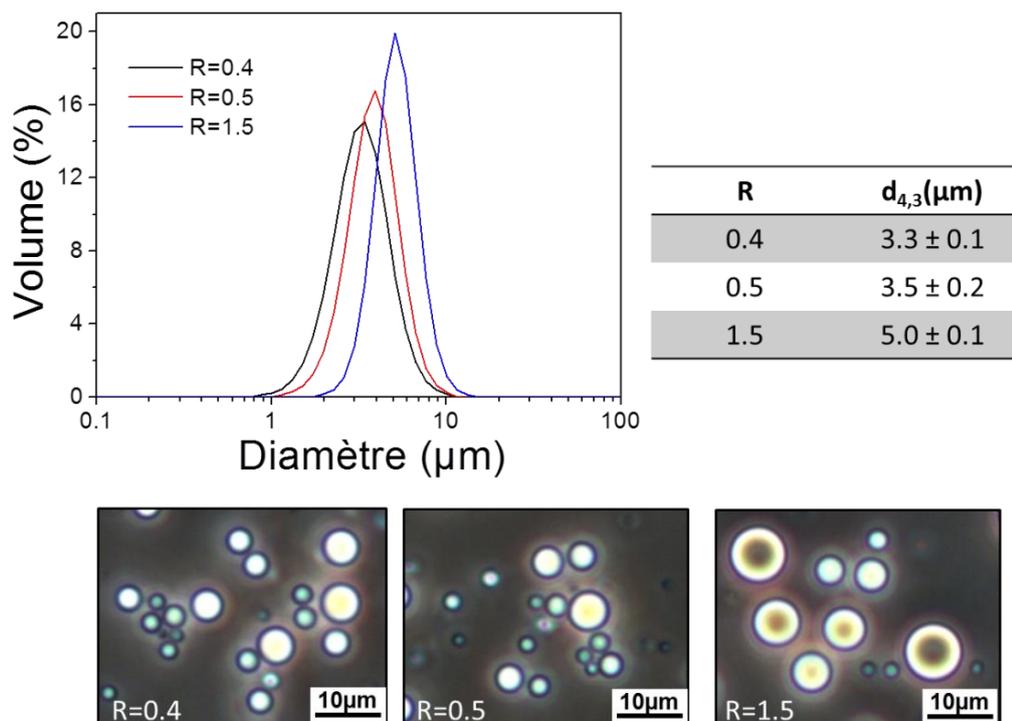


Figure 100: Distribution de taille des gouttelettes observées dans les émulsions fraîchement préparées à partir des dispersions acide myristique/hydroxyde de choline R=0.4, R=0.5 et R=1.5. Les valeurs de $d_{4,3}$ (μm) indiquées dans le tableau indiquent la moyenne et l'écart-type de 3 mesures sur 3 émulsions.

La charge de surface des gouttelettes d'huile a été déterminée par l'évaluation du potentiel Zéta. Les mesures ont été réalisées sur les émulsions diluées 2000 fois dans l'eau. Les gouttelettes des émulsions présentent toutes une charge de surface négative compte tenu de l'adsorption des acides gras qui sont partiellement ou totalement ionisés selon la valeur du rapport molaire R des dispersions à partir desquelles elles ont été préparées. La charge de surface a été estimée à -59 ± 3 mV pour les émulsions R=0.4, -57 ± 3 mV pour les émulsions R=0.5 et -66 ± 4 mV pour les émulsions R=1.5. En effet, les dispersions R=0.4 et R=0.5 possèdent un pH aux alentours de 9.5 et l'acide gras dans ces conditions est partiellement ionisé. On pouvait donc s'attendre à ce que les valeurs de charge de surface soient similaires pour les émulsions préparées à partir de ces dispersions. A l'inverse, la dispersion R=1.5 présente un pH plus élevé vers 12 et l'acide myristique est complètement ionisé. Il semble donc logique d'obtenir une charge de surface légèrement plus élevée pour les émulsions R=1.5.

2.1.1. Stabilité des émulsions

Nous avons ensuite évalué la stabilité des émulsions pendant 8 semaines. Les principaux mécanismes de déstabilisation sont le crémage, la floculation mais surtout la coalescence qui entraîne une diminution de l'aire interfaciale. Nous avons dans un premier temps pu observer un changement macroscopique des émulsions après 24 heures de conservation des émulsions. Un crémage des émulsions se produit comme le montrent les photographies de la **Figure 101**.

Nous avons estimé l'évolution du volume de phase continue drainé au cours du temps par observation visuelle sur 30 mL d'émulsion (**Figure 101.b**). Au bout des 10 premières heures suivant la fabrication des émulsions, le volume drainé a été estimé à 9 ± 1 mL et 7 ± 0.5 mL respectivement pour les émulsions $R=1.5$ et $R=0.5$. Le volume de phase continue drainé pour les émulsions $R=0.4$ est plus difficile à estimer, la séparation de phase étant plus difficile à observer. Visuellement, nous avons observé que le crémage a lieu dans les 48 heures qui suivent la fabrication des émulsions et que ce crémage semblait être d'autant plus rapide que le rapport molaire R est élevé. Cette séparation macroscopique des phases est due à la différence de densité entre la phase huile et la phase aqueuse ainsi qu'à la taille des gouttelettes d'émulsions. Pour une émulsion H/E dans laquelle les gouttelettes ont un diamètre de $1 \mu\text{m}$, si la différence de densité entre les deux phases est de l'ordre de $0,05 \text{ g/ml}$ et si la viscosité de l'eau de l'ordre de 10^{-3} Pa.s , la vitesse de crémage, gouvernée par la loi de Stokes est de l'ordre de 1 mm.h^{-1} .

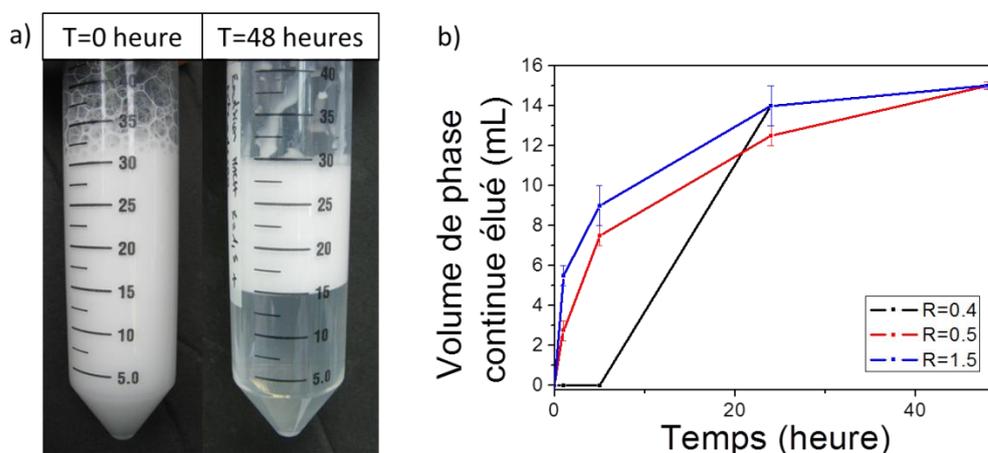


Figure 101 : (a) Evolution macroscopique des émulsions juste après fabrication et au bout de 48 heures. (b) Estimation du volume de phase continue élué des émulsions au cours du temps.

Nous avons ensuite caractérisé l'évolution de la taille des gouttes d'émulsions au cours du temps. Les résultats des analyses sont représentés en **Figure 102**.

Nous pouvons observer que les distributions de tailles des gouttelettes des émulsions pour un R donné sont similaires au cours du temps. Le diamètre moyen des émulsions ne varie pas significativement au cours du temps ce qui suggère que malgré le crémage observé des émulsions, celles-ci restent très stables vis-à-vis de la coalescence.

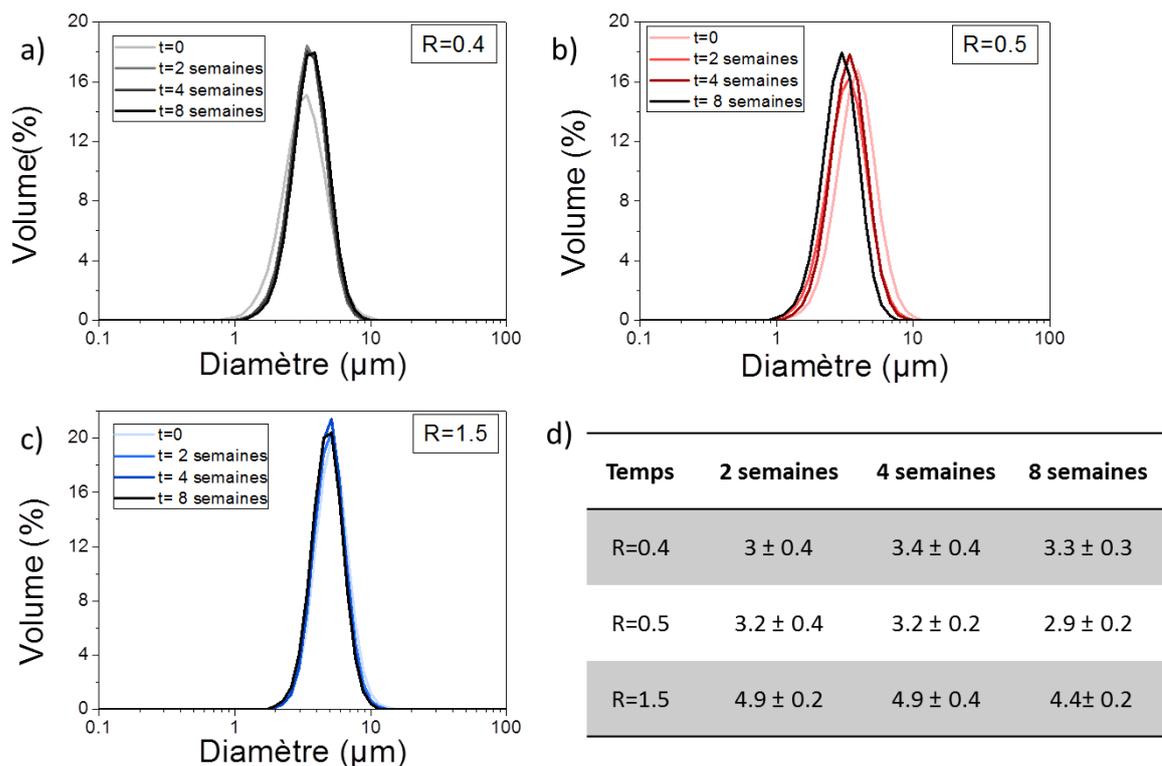


Figure 102 : (a) Evolution de la distribution de taille des émulsions R=0.4, (b) R=0.5 et (c) R=1.5 à t=0, 2 semaines, 4 semaines et 8 semaines. (d) Tableau récapitulatif des valeurs des diamètres moyens $d_{4,3}$ au cours du temps.

Contrairement à ce que nous avons observé pour les propriétés moussantes, les propriétés émulsifiantes des dispersions d'acide gras et d'hydroxyde de choline sont similaires et indépendante du rapport molaire R entre l'acide myristique et son contre-ion.

2.2. Influence de la température et du pH sur les propriétés des émulsions

Nous avons observé que les propriétés moussantes des dispersions d'acide gras variaient selon le pH et la température. Nous avons déterminé l'influence de la température et du pH sur la stabilité des émulsions. Dans un premier temps, l'effet de la température de fabrication des émulsions sur la taille des gouttelettes et la stabilité de celles-ci a été étudié. Nous avons ensuite caractérisé les modifications des propriétés émulsifiantes en fonction du pH.

2.2.1. Influence de la température de fabrication des émulsions

Nous avons fabriqué des émulsions à 35°C afin de déterminer l'influence de la température sur les propriétés émulsifiantes. Ces analyses ont été réalisées uniquement sur les émulsions R=0.4 car cette dispersion présente des propriétés intéressantes à exploiter (morphologie des assemblages, tension de surface basse, stabilité des mousses, etc.). Les dispersions ont été placées dans un bain à 35°C pendant une heure avant d'être émulsionnées avec l'huile afin de s'assurer de l'équilibre thermique. Avec l'augmentation de la température, la chaîne carbonée de l'acide gras est présente dans

un état fluide L_a et des vésicules sphériques sont formées en solution. Nous avons voulu déterminer si l'état de la chaîne carbonée influençait significativement ou non les propriétés émulsifiantes.

La distribution de taille des gouttelettes des émulsions R=0.4 est présentée en **Figure 103**.

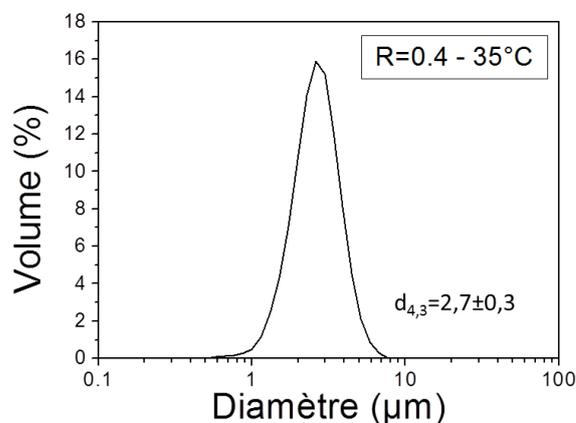


Figure 103 : Distribution de taille des gouttelettes observées dans les émulsions fraîchement préparées à partir des dispersions acide myristique/hydroxyde de choline R=0.4 à 35°C.

Les émulsions R=0.4 préparées à 35°C présentent une distribution de taille de gouttelettes monomodales dont le diamètre moyen a été déterminé à $2.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$. La distribution des tailles de gouttelettes et le diamètre moyen sont proches de ceux obtenus pour les émulsions fabriquées à température ambiante en présence de vésicules facettées. La température de fabrication des émulsions ne semble donc pas influencer la taille des gouttelettes d'émulsions. Au bout de 48 heures, les émulsions ont toutes crémées et le volume de phase continue drainé était similaire à celui des émulsions produites à température ambiante ($14 \pm 1 \text{ mL}$). La fabrication de l'émulsion à 35°C n'a donc aucune influence significative sur la stabilité des émulsions.

2.2.2. Influence du pH sur la stabilité des émulsions

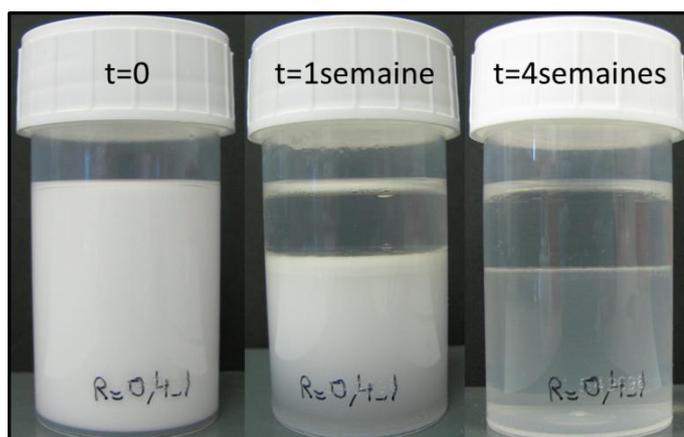
Dans la littérature très peu d'études s'intéressent au comportement stimuable des émulsions d'acide gras. Pourtant, les travaux concernant les mousses d'acides gras ont montré un caractère stimuable en fonction du pH et de la température [36].

Nous avons voulu déterminer si le pH pouvait changer la stabilité des émulsions comme pour les mousses. Nous avons donc dans un premier temps mesuré les pH des émulsions sous agitation magnétique (**Tableau 14**). Le pH des émulsions a été mesuré à 9.5 ± 0.1 pour les émulsions R=0.4, 9.6 ± 0.2 pour les émulsions R=0.5 et 12.5 ± 0.1 pour les émulsions R=1.5. Ces pH sont similaires à ceux des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline au R mesuré précédemment.

Tableau 14 : Valeurs du pH des émulsions et comparaison avec les dispersions correspondantes.

Rapport R	pH de la dispersion	pH de l'émulsion
0.4	9 ± 0.2	9.5 ± 0.1
0.5	9 ± 0.5	9.6 ± 0.2
1.5	12.2 ± 0.5	12.5 ± 0.1

Nous avons diminué le pH des émulsions à une valeur de 6.5 manuellement avec une solution de HCl. Cette valeur de pH=6.5 est inférieure au pKa de l'acide myristique mesuré à 8.1. Nous avons pu observer dans les quelques minutes suivant l'acidification de l'émulsion et quel que soit le rapport molaire R, la coalescence de gouttes d'huiles. Au bout de plusieurs jours, une séparation de phase macroscopique a été observée comme en témoigne les photographies suivantes (**Figure 104**). Au bout de 7 jours, les émulsions sont constituées de plusieurs phases. En haut, un volume conséquent d'huile a été relargué démontrant un phénomène de coalescence des gouttelettes de l'émulsion. Une phase blanche en dessous de la phase huileuse est observée et correspond à l'émulsion crémée restante. En dessous de l'émulsion, une phase turbide est observée et constitue la phase aqueuse avec quelques gouttelettes d'émulsion qui n'ont pas encore crémé. Au bout de 4 semaines, deux phases se distinguent clairement : une phase supérieure huileuse et une phase inférieure aqueuse légèrement turbide avec quelques gouttelettes résiduelles.

**Figure 104** : Photographies des émulsions R=0.4 à t=0 après acidification de l'émulsion, au bout d'une semaine et de 4 semaines.

En modifiant le pH à des valeurs inférieures au pKa de l'acide myristique, l'état d'ionisation de ce dernier est modifié. L'acide gras devient alors protoné. Son affinité pour la phase aqueuse est alors réduite et il ne peut plus stabiliser efficacement l'interface huile-eau. Cela entraîne la coalescence des gouttelettes d'huile et la déstabilisation irréversible de l'émulsion.

2.3. Discussion

Modulation des propriétés émulsifiantes par R : effet de la morphologie des assemblages

Nous avons déterminé si les propriétés émulsifiantes des dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de choline dépendaient du rapport molaire R et donc de la morphologie des assemblages d'acide gras, comme le sont les propriétés moussantes. Les expériences réalisées ont montré que la stabilité des émulsions et la taille des gouttelettes sont identiques quel que soit le rapport R. Que les assemblages soient des vésicules, des phases lamellaires ou des micelles, le comportement des émulsions est identique, un crémage se produit au cours du temps mais la taille des gouttelettes d'émulsions reste stable dans le temps. Les valeurs de potentiels Zéta élevées ($|Z| > 30\text{mV}$) suggèrent une forte répulsion entre les objets et par conséquent une forte stabilité de la dispersion de gouttelettes [41]. Les valeurs de potentiel Zéta mesurées montrent donc que les gouttelettes d'huile portent une charge suffisamment élevée pour se repousser les unes les autres et induire des émulsions stables. Les résultats obtenus (stabilité et distribution de taille des gouttelettes) sont concordants avec ceux de la littérature pour des acides gras de longueur de chaîne variables et des contre-ions différents [37,39].

Dans la littérature, des émulsions ont été produites à partir de dispersions d'acide myristique et d'hydroxyde de cetyltriméthylammonium (CTAOH) [122]. Les assemblages supramoléculaires présents en solution étaient des disques qui s'agrégeaient pour former une couche dense à l'interface huile-eau stabilisant ainsi les émulsions. En modifiant le rapport molaire R entre l'acide gras et le CTAOH, l'angle de contact des particules à l'interface huile-eau pouvait être modulé ce qui changeait la stabilité des émulsions. Dans notre cas, la similarité des résultats obtenus pour les vésicules facettées, les phases lamellaires et les micelles nous suggère que les assemblages quelle que soit leur morphologie, se comporte de manière semblable vis-à-vis de l'interface. Dans notre cas, la morphologie des assemblages supramoléculaires n'a pas d'influence significative sur les propriétés à l'interface huile-eau. Ainsi, il est fort probable que les différents types d'assemblages ne s'adsorbent pas à l'interface huile-eau et qu'une seule couche moléculaire soit présente à l'interface. Il serait possible de réaliser des expériences de microscopie confocale en marquant l'acide gras afin d'observer si une structure particulière se forme à l'interface huile-eau.

Influence de la température

Nous avons étudié l'influence de la température de fabrication des émulsions. Nous avons comparé la stabilité et la distribution de taille des gouttelettes d'émulsions produites à température ambiante, pour laquelle les chaînes sont dans un état gel et à 35°C, température pour laquelle les chaînes sont dans un état fluide. Les résultats obtenus ont montré que l'état des chaînes carbonées des acides gras n'influçait pas significativement la taille des gouttelettes d'huile obtenues et donc que le type d'assemblage associé, vésicules facettées ou sphériques, ne modifiaient pas la stabilité des

émulsions. Ces résultats confirment, que dans nos systèmes, l'assemblage supramoléculaire ne semble pas jouer sur les propriétés émulsifiantes.

Modification de la stabilité des émulsions grâce au pH

Les acides gras sont des tensioactifs sensibles au pH et selon la valeur du pH par rapport au pKa de l'acide gras, l'état d'ionisation varie. L'acide gras peut être soit protoné, soit ionisé. Dans les gammes de pH étudiées ($9 < \text{pH} < 12.5$), les émulsions présentent toutes un comportement similaire en terme de stabilité et de taille de gouttes. A des pH inférieurs au pKa de l'acide myristique, l'acide gras est entièrement protoné. Dans ces conditions, l'aire occupée par la tête polaire est plus petite et l'affinité de l'acide gras pour la phase huileuse augmente. Lorsque nous avons modifié le pH de l'émulsion, l'acide gras sous forme protonée ne pouvait plus stabiliser l'interface huile-eau ce qui a entraîné la rupture rapide de l'émulsion [41,42]. Ces résultats sont concordants avec ceux obtenus pour des émulsions produites à partir de dispersions d'acide stéarique et en utilisant le bullage de CO₂ pour modifier le pH et donc la stabilité de l'émulsion [42]. Les émulsions initialement stables avant le bullage du gaz deviennent instables avec l'introduction du gaz dans l'émulsion. Le bullage de CO₂ entraîne l'acidification de l'émulsion et la modification de l'état d'ionisation de l'acide gras qui transitent de l'état ionisé à l'état protoné. L'activité de surface de l'acide gras est alors perdue ce qui entraîne la rupture de l'émulsion. Nos résultats sur les propriétés émulsifiantes des dispersions d'acides gras en présence d'hydroxyde de choline confirment donc le fait que les émulsions peuvent être modulées facilement grâce au pH.

*Partie 3 : Construction raisonnée d'un
système photosensible à base d'acide gras*

Dans cette partie, nous nous sommes basés sur la relation entre le pH et les propriétés fonctionnelles pour construire un système à base d'acides gras sensible à la lumière. Nous avons montré dans les parties précédentes, que les propriétés en solution (morphologie des assemblages, état d'ionisation, etc.) et fonctionnelles (interfaciales et moussantes) des acides gras dépendaient du pH de la dispersion. Nous avons donc cherché à tirer profit de l'effet du pH pour modifier le comportement des dispersions. Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique, il a été montré récemment que le pH pouvait être modifié par un stimulus externe comme la lumière en ajoutant un composé photosensible en solution. La lumière présente certains avantages par rapport à d'autres stimuli. Il s'agit d'un stimulus non-invasif, qui évite tout contact avec les échantillons et qui peut être facilement contrôlé. Nous avons ainsi développé un système sensible à la lumière permettant de modifier à la fois les propriétés en solution et les propriétés fonctionnelles des acides gras, puis nous avons caractérisé l'influence des UV sur ces systèmes en faisant varier la longueur de la chaîne de l'acide gras [103].

1. Stratégie d'obtention d'un système photosensible à base d'acides gras

Les acides gras sont des tensioactifs sensibles au pH. Pour créer un système photosensible à base d'acide gras, il est donc nécessaire de modifier le pH de la dispersion afin de changer l'état d'ionisation de l'acide gras et les interactions entre les molécules. Pour cela, nous avons choisi un générateur d'acide, le nitrate de diphényliodonium (DPIN) dont la structure chimique est représentée en **Figure 105**. Cette molécule présente la particularité de libérer des protons sous un rayonnement UV ($\lambda=203$ nm). La libération des protons peut donc entraîner un changement de l'état d'ionisation de l'acide gras et donc de morphologie des assemblages.

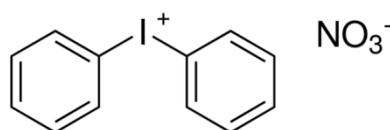


Figure 105 : Structure moléculaire du nitrate de diphényliodonium (DPIN)

L'irradiation des échantillons d'acide gras a été effectuée avec une lampe UV avec une longueur d'onde de 236 nm. Le DPIN libère des protons en quelques nanosecondes une fois les UV absorbés. Dans notre cas, la lampe UV utilisée présente une faible puissance et irradie à une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde optimale d'irradiation du DPIN ce qui diminue la vitesse de réaction du DPIN comme observé dans d'autres travaux [112,146]. Dans nos études précédentes, la concentration en acide gras était fixée à 10 mg/mL. Nous avons choisi ici de diminuer légèrement la concentration en acide gras à 8 mg/mL afin de s'assurer qu'une quantité suffisante de protons soit libérée pour modifier l'état d'ionisation des acides gras au cours d'un temps d'irradiation n'excédant

pas quelques heures. Cette diminution de la concentration en acide gras est relativement faible et n'a donc pas engendré de modification du diagramme de phase précédemment obtenu.

Nous avons étudié l'influence de la lumière UV sur notre système à base d'acide myristique et d'hydroxyde de choline comme contre-ion à différentes échelles de taille. Dans la littérature, le pKa apparent de l'acide myristique a été estimé à 8.1 [49,50]. Afin d'induire une transition morphologique des assemblages, il est nécessaire d'induire un saut de pH suffisant pour se rapprocher ou s'éloigner du pKa. Le DPIN libérant des protons au cours de l'irradiation, nous nous sommes placés à un rapport R entre l'acide myristique et l'hydroxyde de choline suffisamment élevé afin que le pH de la dispersion soit supérieur au pKa de l'acide myristique. Ainsi, nous avons préparé nos dispersions à R=1. Dans ces conditions, la dispersion est limpide à cause de la présence de micelles dans les échantillons.

Nous avons fait également varier la longueur de la chaîne de l'acide gras dans ce système. Lors d'études antérieures à l'INRA de Nantes, l'influence du rapport molaire entre l'acide gras et l'hydroxyde de choline, pour l'acide palmitique et l'acide stéarique, avait été déterminée sur le comportement en solution et la sensibilité du système au pH avait été montrée. Nous avons donc utilisé ces deux acides gras pour déterminer l'influence de la longueur de la chaîne d'acide gras dans les systèmes photosensibles. Afin de déterminer l'influence des UV sur la morphologie des assemblages d'acide gras en solution et leurs propriétés fonctionnelles, il est nécessaire d'avoir la même morphologie pour l'assemblage de départ quelle que soit la longueur de la chaîne de l'acide gras. Pour l'acide myristique nous nous sommes placés à un rapport molaire égale à 1 pour lequel des micelles sphériques sont présentes en solution. Dans la littérature, le pKa apparent de l'acide gras dépend de la longueur de la chaîne carbonée. Il a été estimé à 8.8 pour l'acide palmitique et 10.1 pour l'acide stéarique [49,50]. Nous savons que le rapport molaire R entre l'acide gras et l'hydroxyde de choline contrôle le pH de la dispersion et donc la morphologie des assemblages. La littérature montre que l'acide stéarique formait des micelles en présence d'un excès de d'hydroxyde de choline ($R > 1$) [18]. Afin de s'assurer de la présence de micelles en solution, nous avons donc fixé le rapport molaire R à 1.6 pour le système à base d'acide stéarique. L'acide palmitique possède une longueur de chaîne intermédiaire (16 carbones) et le rapport molaire a donc été fixé à R=1.4. Dans ces conditions, toutes les dispersions étaient limpides.

Pour chacune des dispersions d'hydroxyde de choline/acide gras, nous avons ajouté le DPIN afin d'atteindre une concentration de 50 mM en solution. Après ajout du DPIN, les dispersions restent limpides. Par souci de clarté, le système acide myristique/hydroxyde de choline/DPIN sera noté C14 dans la suite de cette partie. De la même manière, le système acide palmitique/hydroxyde de choline/DPIN et le système acide stéarique/hydroxyde de choline/DPIN seront notés C16 et C18, respectivement.

Nous avons montré dans la partie I que le pH de la dispersion à base d'acide myristique et d'hydroxyde de choline dépendait du rapport R. Nous avons donc mesuré le pH des dispersions avant irradiation UV. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Valeurs de pH avant et après irradiation UV en fonction de la longueur de chaîne de l'acide gras

Système	pKa	pH avant UV	pH après UV
C14	8.1 [50]	9.6 ± 0.1	9.1 ± 0.1
C16	8.8 [50]	12.5 ± 0,1	9.4 ± 0.1
C18	10 [49]	12.4 ± 0.2	9.7 ± 0.1

Le pH des dispersions avant UV est de 9.6, 12.5 et 12.4 respectivement pour les systèmes C14, C16 et C18. Les valeurs de pH des dispersions C16 et C18 sont supérieures à celle de C14 car les dispersions sont préparées en présence d'un excès d'hydroxyde de choline. Quelle que soit la longueur de la chaîne d'acide gras, les valeurs de pH sont supérieures aux valeurs de pKa des acides gras (**Tableau 15**). Les acides gras sont connus pour former des micelles à $\text{pH} > \text{pKa}$ [11]. Afin d'induire une transition d'assemblage, il est nécessaire d'induire un saut de pH suffisant pour modifier l'état d'ionisation de l'acide gras. Le saut de pH induit par le DPIN sous UV dépend du taux d'absorption des UV par celui-ci et est donc directement lié au temps d'irradiation qui doit donc être adapté à chaque système [146].

Pour C14, le pH de la dispersion avant UV est légèrement plus élevé que le pKa. La diminution du pH pour que le pH avoisine le pKa ne doit donc pas être trop importante (environ 1-1.5 unités pH). En appliquant une heure trente d'irradiation UV aux dispersions C14, le pH a diminué aux alentours de 9.1 (**Tableau 15**). Cette faible diminution du pH a modifié l'aspect macroscopique de ce système qui est devenu turbide après irradiation UV (**Figure 106**). Pour les systèmes C16 et C18, les pH avant irradiation UV sont plus élevés aux alentours de 12.5. Le temps d'irradiation UV pour ces deux systèmes doit donc être plus long pour induire un saut de pH plus important. Un temps d'irradiation de huit heures a permis de diminuer le pH des dispersions vers 9.4 et 9.7 pour les systèmes C16 et C18, respectivement (**Tableau 15**). Comme pour le système C14, les dispersions C16 et C18 sont devenues turbides après irradiation UV (**Figure 106**). Le changement macroscopique de l'aspect de la solution d'un état limpide à un état turbide suggère une transition à l'échelle microscopique de la morphologie des assemblages d'acide gras. Les systèmes présentent un couleur jaune après irradiation UV. Ce changement de couleur a également été observé dans d'autres systèmes à base de DPIN [112].

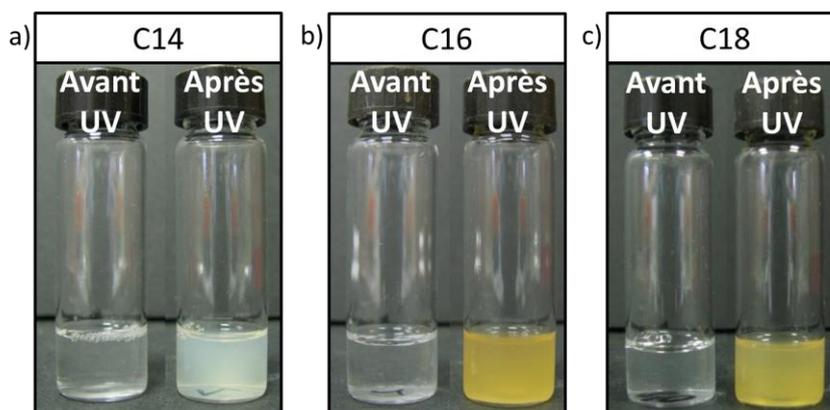


Figure 106 : Photographies des dispersions avant et après UV : (a) C14, (b) C16 et (c) C18.

2. Caractérisation des systèmes avant et après irradiation UV

2.1. A l'échelle microscopique

La modification de l'aspect macroscopique induit par le saut de pH dû aux rayonnements UV suggère un changement d'assemblage supramoléculaire à l'échelle microscopique. Nous avons caractérisé la morphologie des assemblages par DNPA et microscopie, avant et après irradiation UV.

2.1.1. Cas du système C14

La **Figure 107** représente les résultats de DNPA obtenus pour le système C14. Sur le spectre avant UV, aux grands vecteurs de diffusion, l'intensité diffusée diminue avec une pente qui décroît en Q^{-4} . En utilisant la représentation de Porod (IQ^4 en fonction de Q), une oscillation est observée aux grands vecteurs de diffusion (**Figure 107.b**). Nous avons alors modélisé cette oscillation avec un facteur de forme de sphère nous permettant d'estimer le rayon de celles-ci (Figure 107, spectres en rouge) [124]. Le rayon des sphères obtenu est de $20 \pm 1 \text{ \AA}$ pour le système C14. Ces résultats suggèrent la présence de micelles sphériques en solution ce qui concorde avec la limpidité des solutions (**Figure 106**). Aux Q intermédiaires, un pic de corrélation peut être observé à $Q_0 = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. A partir de la position de ce pic de corrélation, nous avons évalué la distance moyenne entre deux micelles voisines (distance entre micelles $= 2\pi/Q$). Pour C14, la distance inter-micellaire a été estimée à $160 \pm 2 \text{ \AA}$. Aux petits vecteurs de diffusion, la diminution de l'intensité de diffusion observée sur les spectres est due à l'existence d'interactions répulsives entre ces micelles. Avant irradiation UV, le pH est élevé par rapport au pKa de l'acide gras. Dans ces conditions, les acides gras sont présents sous la forme ionisée. Les micelles sont donc chargées négativement et il y a des répulsions électrostatiques entre ces assemblages. Ceci se traduit au niveau du spectre de DNPA par une légère diminution de l'intensité. Aux très petits vecteurs de diffusion, l'intensité devient d'autant plus importante que Q diminue. Cette remontée de l'intensité est probablement due à la présence d'acide gras non dissous sous la forme de cristaux. Sur les photographies de microscopie à contraste de phase, aucun assemblage n'a été observé en solution (**Figure 108.a**).

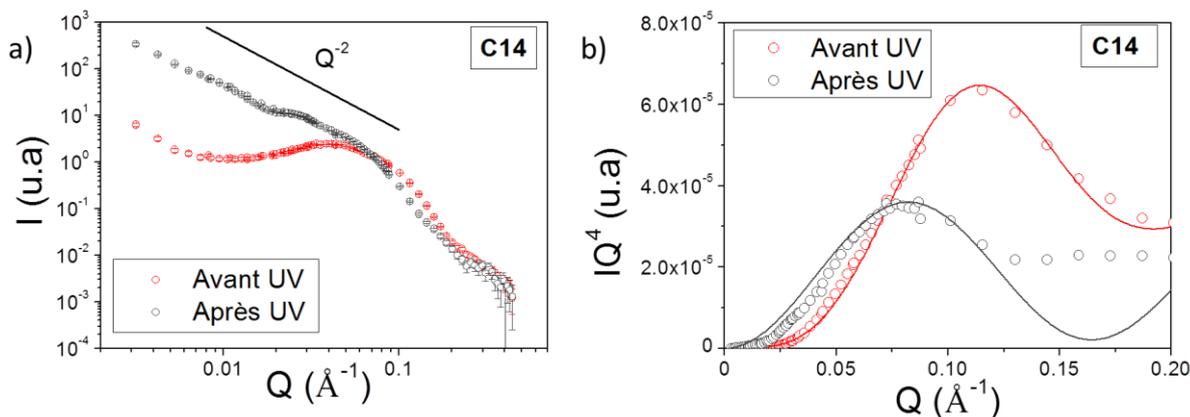


Figure 107 : (a) Spectres de diffusion des neutrons avant irradiation UV (rouge) et après irradiation UV (gris) pour le système C14. (b) Spectres de DNPA dans la représentation de Porod pour C14.

Le spectre de DNPA obtenu après irradiation UV est complètement différent de celui obtenu avant l'irradiation et ne correspond plus à un spectre de micelles (**Figure 107**). Le spectre de DNPA présente une pente en Q^{-2} caractéristique d'objets en deux dimensions. L'épaisseur moyenne de la bicouche d'acide myristique a été estimée à partir de la modélisation du signal par un facteur de forme de bicouche à $38 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 107.b**) [124]. Cette épaisseur correspond environ au double de la longueur de la chaîne d'acide myristique dans sa conformation étendue, ce qui confirme l'existence d'assemblages sous la forme de bicouches. Pour le système C14, des vésicules sphériques ont été observées par MET comme le montre les photographies en **Figure 108.b** et **c**.

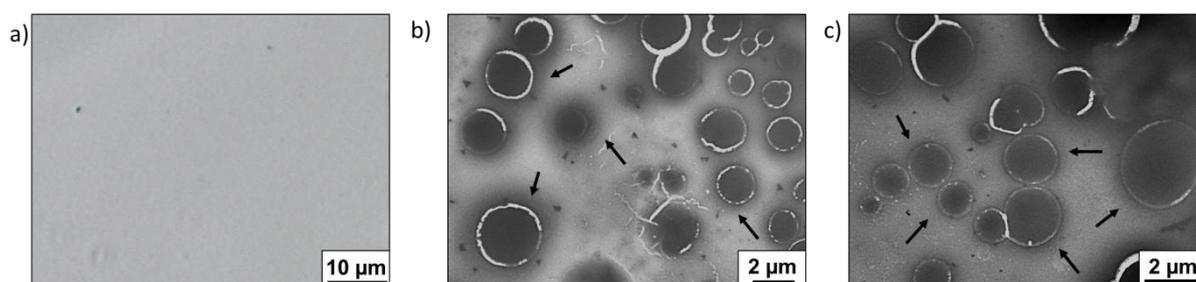


Figure 108 : (a) Photographie des dispersions du système C14 avant irradiation UV par microscopie à contraste de phase. (b et c) Photographies des dispersions après une heure trente d'irradiation UV par MET montrant la présence de vésicules.

2.1.2. Influence de la longueur de chaîne de l'acide gras : cas des systèmes C16 et C18

Les spectres de DNPA des systèmes C16 et C18 sont représentés en **Figure 109**.

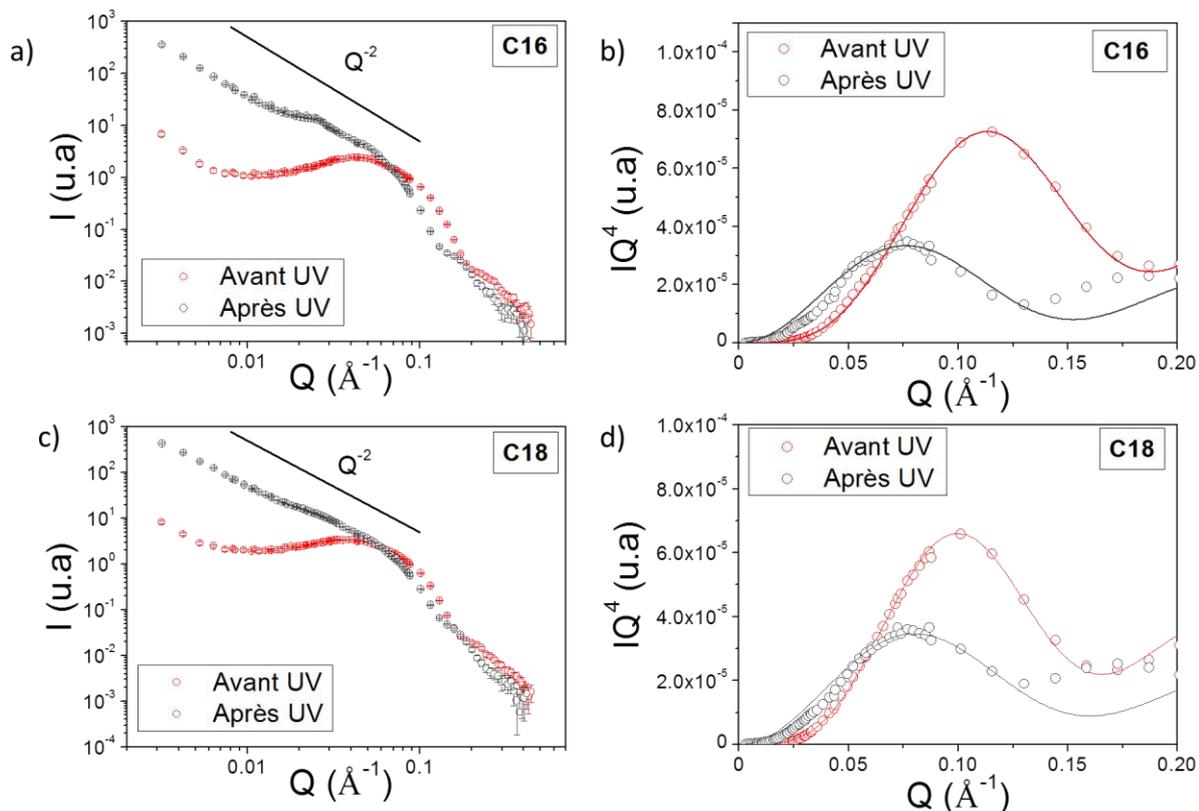


Figure 109 : Spectres de diffusion des neutrons avant irradiation UV (rouge) et après irradiation UV (gris) pour les systèmes : (a) C16 et (c) C18. Spectres dans la représentation de Porod pour : (b) C16 et (d) C18.

Avant irradiation UV, les spectres de DNPA des systèmes C16 et C18 sont identiques à celui obtenu pour C14 indiquant la présence de micelles sphériques en solution. En représentation de Porod, la modélisation de l'oscillation aux grands vecteurs de diffusion avec un facteur de forme de sphères nous a permis d'estimer le rayon de ces micelles (**Figure 109.b et d**) [124]. Le rayon des micelles obtenu est de $22 \pm 1 \text{ \AA}$ pour le système C16 et 25 \AA pour le système C18. Aux Q intermédiaires, on peut observer un pic de corrélation à $Q_0 = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. A partir de la position de ce pic de corrélation, nous avons évalué la distance moyenne entre deux micelles voisines à $160 \pm 1 \text{ \AA}$ pour les systèmes C16 et C18. Comme pour le système C14 avant UV, l'intensité diffusée diminue aux petits vecteurs de diffusion et serait due à l'existence d'interactions répulsives entre ces micelles chargées négativement. Aux très petits vecteurs de diffusion, l'intensité croît avec la diminution de Q et serait due à la présence d'acide gras non dissous sous la forme de cristaux. Aucun assemblage n'a été observé en solution par microscopie à contraste de phase (**Figure 110.a et Figure 111.a**).

Après irradiation UV, sur le spectre de DNPA du système C16, il est possible d'observer un pic de corrélation de faible intensité à $Q_0 = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ et son harmonique à $Q_1 = 0.0495 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à des pics de Bragg (**Figure 107**). Aux grands vecteurs de diffusion, l'intensité mesurée décroît avec une pente en Q^{-4} . La représentation de Porod permet de s'affranchir de cette décroissance et permet la

visualisation d'une oscillation. Cette oscillation a été modélisée avec un facteur de forme de bicouche et l'épaisseur de la bicouche a été estimée à $40 \pm 2 \text{ \AA}$, ce qui correspond au double de la longueur de l'acide palmitique en conformation étendue. Ce résultat confirme la présence d'assemblage sous la forme de bicouche. La présence des pics de Bragg indique la présence de phases lamellaires dans les dispersions. Les analyses de microscopie à contraste de phase et de MET ont confirmé la présence de ces phases lamellaires dans les échantillons (**Figure 110.b**). De même, des vésicules sont présentes dans les dispersions après irradiation UV comme le montrent les photographies de MET en **Figure 110.c**.

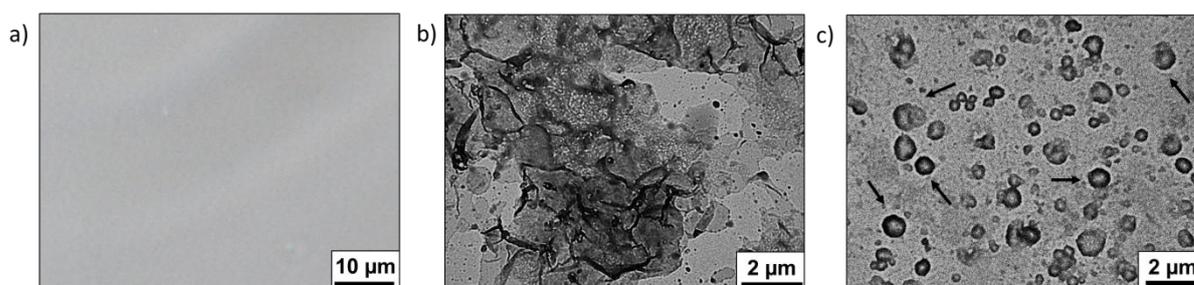


Figure 110 : (a) Photographie du système C16 avant irradiation UV prise par microscopie à contraste de phase. (b-c) Photographies de MET des dispersions C16 après huit heures d'irradiation UV. Des phases lamellaires et des vésicules coexistent en solution.

Le spectre de DNPA du système C18 après irradiation UV est similaire à celui observé pour le système C14. Le spectre de DNPA présente une pente en Q^{-2} ce qui est typique d'objets en deux dimensions. En utilisant la représentation de Porod, nous avons pu nous affranchir de la décroissance en Q^{-4} aux grand vecteurs de diffusion et estimer l'épaisseur moyenne de la bicouche d'acide stéarique en modélisant le signal diffusé par un facteur de forme de bicouche. Cette épaisseur vaut environ $38 \pm 1 \text{ \AA}$ (**Figure 109.c** et d, spectres gris). [124]. Cette épaisseur est légèrement inférieure au double de la longueur d'une chaîne d'acide stéarique dans sa conformation étendue. Il est possible que cette faible épaisseur provienne de la présence de bicouche en phase L_{α} fluide pour ce système. Cela confirme toutefois l'existence d'assemblages sous la forme de bicouches. Les analyses de microscopie des dispersions C18 ont montré la présence de phases lamellaires et de vésicules de taille micrométrique (**Figure 111.b-c**).

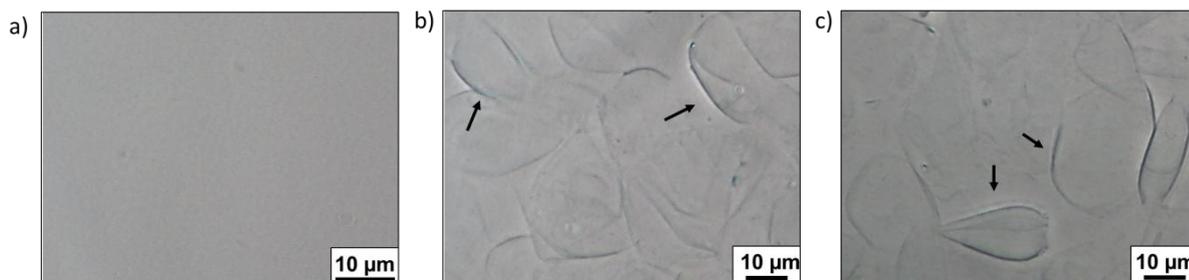


Figure 111 : (a) Photographie de microscopie à contraste de phase des dispersions C18 avant irradiation UV. (b et c) Photographies de microscopie à contraste de phase des dispersions C18 après huit heures d’irradiation UV.

Le saut de pH induit par le rayonnement UV a donc modifié l’aspect macroscopique des dispersions qui ont transité d’un l’état limpide vers un état turbide. Ce changement macroscopique peut s’expliquer par la transition des assemblages à l’échelle microscopique avec l’irradiation UV. Les micelles initialement présentes ont transité après irradiation UV sous la forme de vésicules ou de phases lamellaires selon la longueur de la chaîne de l’acide gras.

2.2. A l’échelle moléculaire

La compréhension de la transition des assemblages à l’échelle microscopique suite à l’irradiation UV nécessite de caractériser l’influence des rayonnements UV à l’échelle moléculaire. Le DPIN libère des protons par une réaction de photolyse suite à l’irradiation de la solution. Nous avons donc caractérisé précisément l’état d’ionisation de la tête polaire des acides gras avant et après UV. Nous avons réalisé des analyses de spectroscopie infrarouge sur les dispersions avant et après irradiation UV. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 112**.

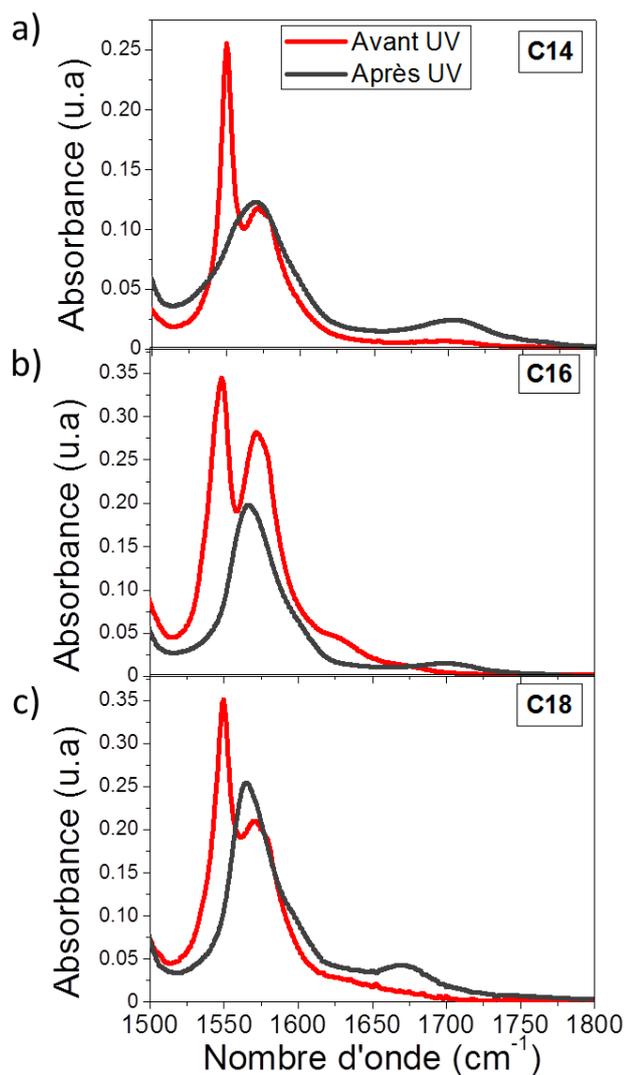


Figure 112 : Spectres infrarouge des systèmes avant (en rouge) et après (en gris) irradiation UV : (a) C14, (b) C16 et (c) C18.

Les spectres sont centrés sur la gamme de nombre d'onde comprise entre 1500 cm⁻¹ et 1800 cm⁻¹, caractéristique des groupements carboxylate et carboxylique dont les bandes se situent respectivement à 1565 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹. Sur tous les spectres avant irradiation UV, on peut observer un pic à 1550 cm⁻¹. Ce pic provient du DPIN comme le montre le spectre infrarouge obtenu sur la solution de DPIN utilisée pour la préparation des échantillons en **Figure 113**.

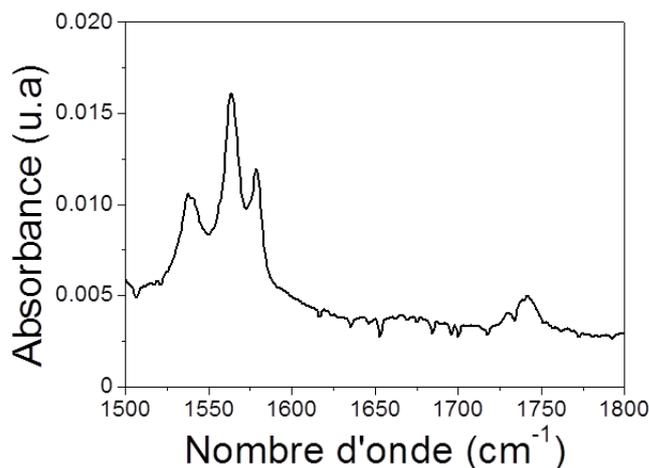


Figure 113 : Spectre infrarouge du DPIN.

Avant irradiation UV, on peut observer pour tous les systèmes, la présence d'un seul pic à 1565 cm^{-1} caractéristique du groupement carboxylate. Les acides gras sont donc tous sous la forme ionisée avant irradiation UV. Ce résultat est concordant avec le fait que les dispersions sont préparées en excès d'hydroxyde de choline et ont un pH élevé. Après irradiation UV, le pic à 1565 cm^{-1} caractéristique du groupement carboxylate est toujours observé et un second pic entre 1670 et 1700 cm^{-1} apparaît. Ce pic est caractéristique du groupement carboxylique. La présence de ces deux pics sur les spectres infrarouges indique que les formes protonée et ionisée des acides gras coexistent après irradiation UV. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le DPIN se dissocie et libère des protons sous rayonnement UV. Les protons ainsi libérés vont protoner partiellement l'acide gras ionisé présent en solution. La position des pics caractéristiques de l'acide gras sous forme protonée et ionisée varie entre 1565 et 1571 cm^{-1} pour la bande carboxylate et entre 1670 cm^{-1} et 1705 cm^{-1} pour la bande carboxylique. Dans la littérature, cette variation de position peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogènes entre les deux formes protonée et ionisée de l'acide gras [82].

3. Caractérisation des propriétés moussantes avant et après UV.

Les propriétés des tensioactifs telle que la rhéologie des dispersions, les propriétés moussantes ou émulsifiantes dépendent fortement de la morphologie des assemblages présents en solution [42,119,147]. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les acides gras sont des bons agents moussants et la stabilité des mousses obtenues dépend de la morphologie des assemblages d'acide gras [37,38,40,42]. Nous avons évalué les propriétés moussantes des dispersions d'acide gras avant et après irradiation UV afin de vérifier que les propriétés fonctionnelles des solutions étaient contrôlables par rayonnement UV.

Nous n'avons pas réussi à modifier la stabilité des mousses en les irradiant directement sous UV. En effet, la pénétration des UV est fortement ralentie par la structure de la mousse [121]. La faible

puissance de notre lampe UV ne nous a ainsi pas permis de changer les propriétés des mousses *in situ* par illumination UV. Nous avons donc irradié les dispersions d'acide gras et ensuite produit les mousses par agitation manuelle à partir de ces dispersions. Un suivi de la stabilité des mousses a été effectué sur 24 heures à température ambiante.

Dans un premier temps, nous avons estimé et comparé la moussabilité des dispersions d'acide gras non-irradiées et irradiées. Pour cela, nous avons mesuré le volume de mousse produit immédiatement après la fin de la production de mousse par agitation manuelle (**Figure 114.a**).

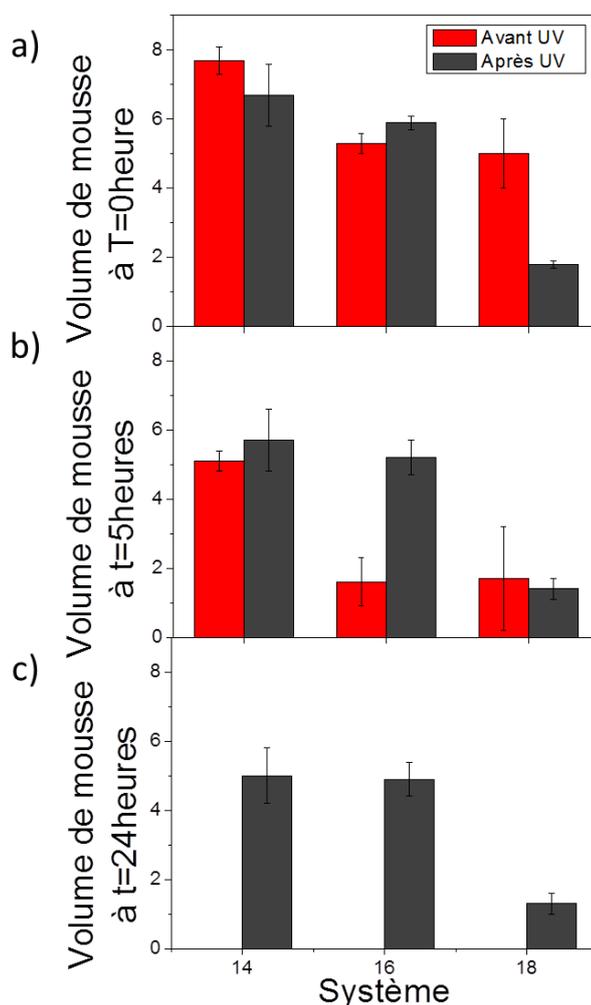


Figure 114 : Evolution du volume de mousse pour les systèmes C14, C16 et C18 non irradiés (en rouge) et irradiés (en gris) à : (a) t=0 heure, (b) t=5heures et (c) t=24heures.

Pour les systèmes C14 et C16, les volumes de mousse moyen obtenus immédiatement après agitation sont similaires avant et après irradiation. Ils ont été mesurés à 7.7 ± 0.4 mL et 6.7 ± 0.9 mL pour la dispersion C14 avant et après irradiation UV et 5.3 ± 0.3 mL et 5.9 ± 0.2 mL pour le système C16. Enfin pour C18, le volume de mousse moyen est de 5 ± 1 mL et 1.8 ± 0.1 mL pour les dispersions non irradiées et les dispersions irradiées, respectivement.

Nous avons ensuite suivi l'évolution de la stabilité des mousses produites par agitation manuelle en fonction du temps. Les volumes de mousse mesurés à $t= 5$ heures sont présentés sur la Figure 114.b et au bout de 24 heures sur la **Figure 114.c**. La **Figure 115** regroupe les photographies des mousses prises en fonction du temps pour tous les systèmes.

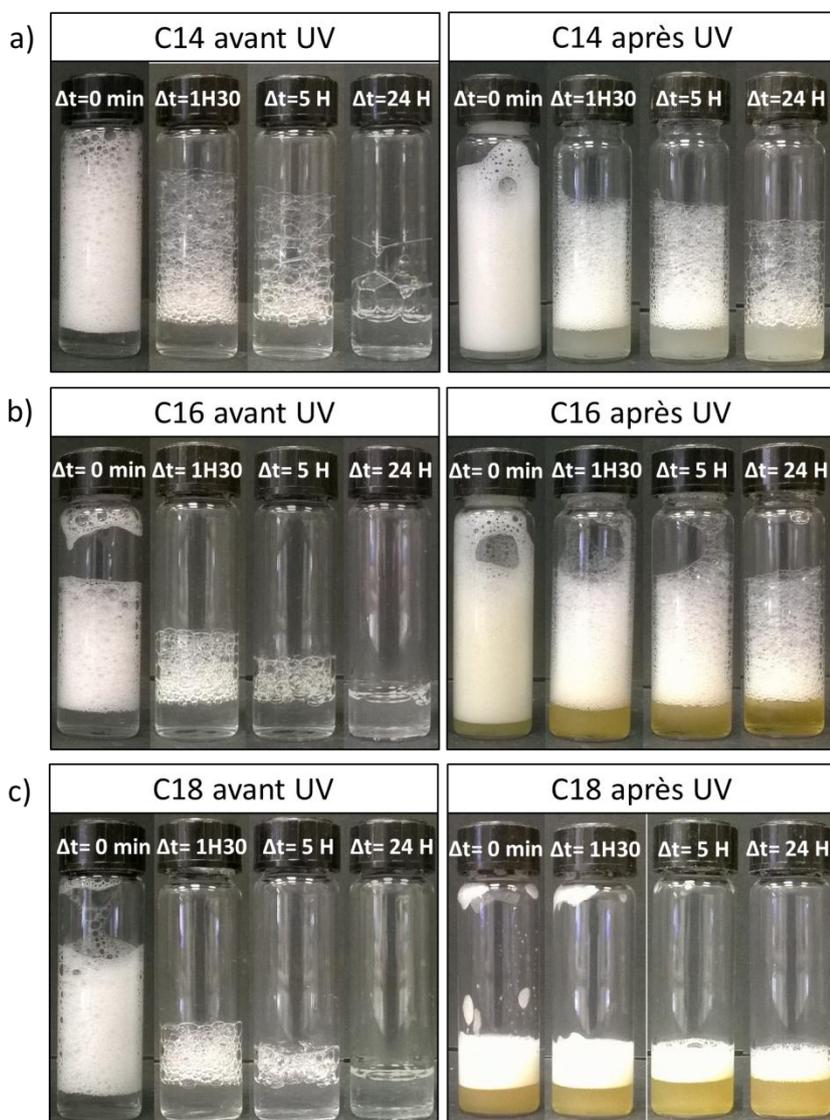


Figure 115 : Photographies représentant l'évolution du volume de mousse et de son aspect en fonction du temps pour les dispersions non irradiées (à gauche) et irradiées (à droite) pour : (a) C14, (b) C16 et (c) C18.

Pour les systèmes avant illumination UV, le volume de mousse décroît assez rapidement au cours du temps (**Figure 114.b**). Pour C14, le volume de mousse diminue de 7.7 ± 0.4 mL juste après formation de la mousse à 5.1 ± 0.3 mL au bout de 5 heures. Dans le cas de C16, le volume de mousse décroît de 5.2 mL après formation à 1.6 ± 0.7 mL à $t=5$ heures. Enfin pour le système C18, le volume de mousse diminue de 5 ± 1 mL à 1.7 ± 1.5 mL en 5 heures. Pour tous les systèmes avant irradiation UV, la mousse est complètement détruite au bout de 24 heures (**Figure 114.c** et **Figure 115**). A partir des

photographies de la **Figure 115**, on peut également observer que la taille des bulles augmente fortement au cours du temps pour tous les systèmes avant irradiation UV.

Après irradiation UV des dispersions, les mousses obtenues présentent un comportement différent de celles obtenues avant irradiation UV (**Figure 115**). Pour le système C14, le volume initial de mousse produit à partir des dispersions irradiées était de 6.7 ± 0.9 mL à $t=0$ heure et évolue peu au bout de 5 heures (**Figure 114.b**). Le volume de mousse a été estimé à 5 ± 0.8 mL après 24 heures de conservation à température ambiante (**Figure 114.c**). Pour les mousses produites à partir des dispersions C16 irradiées, le volume de mousse décroît faiblement au cours du temps passant de 5.9 ± 1 mL à $t=0$ heure à 4.9 ± 0.5 mL après 24 heures de stabilisation (**Figure 114**). Le volume de mousse produit à partir des dispersions C18 irradiées a peu évolué au cours du temps diminuant d'une valeur de 1.8 ± 1 mL après formation de la mousse à 1.3 ± 0.3 mL au bout de 24 heures. Pour toutes les mousses produites à partir des dispersions irradiées, nous avons observé que la taille des bulles dans la mousse augmentait faiblement au cours du temps (**Figure 115**).

4. Discussion

De l'échelle moléculaire à l'échelle microscopique : modification de la morphologie des assemblages grâce à la lumière

Les tensioactifs sont connus pour s'assembler selon différentes morphologies en fonction du paramètre d'empilement p du tensioactif qui dépend du volume du corps hydrophobe, de l'aire occupée par la tête polaire et de la longueur de la chaîne carbonée. Comme nous l'avons vu dans la première partie de cette thèse, la tête polaire de l'acide gras peut exister sous deux formes, soit la forme protonée (COOH), soit la forme ionisée (COO⁻) selon le pH du milieu par rapport aux pKa de l'acide gras. Le degré de protonation de l'acide gras contrôle la morphologie des assemblages en modifiant la valeur de l'aire occupée par la tête polaire, les interactions entre molécules notamment au niveau de la tête polaire et la charge de surface [11,36].

Avant irradiation UV, le pH des systèmes est supérieur aux pKa des acides gras due à la présence d'un excès d'hydroxyde de choline dans les dispersions. Dans ces conditions, les acides gras sont complètement ionisés comme l'ont montré les spectres obtenus par infrarouge. Les fortes répulsions électrostatiques entre les têtes polaires induisent la formation d'assemblages à fortes courbures comme les micelles. Dans ce cas, le paramètre d'empilement p vaut $1/3$. L'irradiation des dispersions sous un rayonnement UV induit la photolyse du DPIN qui libère des protons au cours de la réaction [148]. Les protons libérés vont partiellement reprotoner les acides gras dans la dispersion, qui coexistent sous la forme protonée et la forme ionisée. La coexistence des deux formes de l'acide gras permet la formation de liaisons hydrogènes qui sont connues pour réduire l'aire occupée par la tête polaire [11,82]. La réduction de l'aire occupée par la tête polaire de l'acide gras et la diminution du nombre de molécules chargées à la surface des assemblages induit alors une augmentation du paramètre

d'empilement p et donc une transition d'assemblages supramoléculaires. Les micelles obtenues avant irradiation UV transitent sous la forme de vésicules ou de phases lamellaires selon la longueur de la chaîne de l'acide gras. Ces assemblages sont similaires à ceux obtenus pour des dispersions acides gras/hydroxyde de choline à des rapports molaires plus faibles comme décrit précédemment dans la partie 1 et ceux obtenus dans la littérature.

Modification des propriétés moussantes des dispersions grâce aux rayonnements UV

Nous avons vu que pour les systèmes C14 et C16, la moussabilité des dispersions d'acide gras n'était pas influencée par le rayonnement UV, les volumes de mousse obtenus avant et après irradiation étant similaires. Cependant dans le cas du système C18, le volume de mousse produit après le rayonnement UV est très inférieur à celui obtenu avant irradiation de la dispersion. Nous avons supposé que cette variation de moussabilité était due à l'augmentation de la viscosité de la dispersion due à la présence d'assemblage de grandes tailles comme les vésicules observées en **Figure 111**. Il est connu dans la littérature qu'une viscosité élevée peut réduire la quantité d'air que l'on peut introduire dans la dispersion par agitation manuelle et donc induire une faible quantité de mousse formée [121].

Comme observé dans le chapitre précédent, la morphologie des assemblages de tensioactif influence la stabilité des mousses [40,119]. Les micelles par exemple, sont des assemblages connus pour ne pas stabiliser efficacement les mousses à cause de leur faible taille [40]. De plus, les échanges rapides entre les monomères à l'interface et les micelles ne permettent pas de stabiliser efficacement les mousses, ce qui donne des mousses instables, comme observé dans la partie 2. Nous avons montré précédemment que les vésicules facettées et les phases lamellaires s'adsorbaient à l'interface et conféraient une bonne stabilité à la mousse dans le cas des dispersions acide myristique/hydroxyde de choline. Après irradiation UV, la stabilité des mousses d'acide gras est considérablement améliorée. Ce résultat peut s'expliquer par la présence des phases lamellaires ou des vésicules dans les bords de Plateau, ainsi qu'au niveau des interfaces améliorant ainsi la stabilité de la mousse.

La littérature ainsi que les recherches menées dans la partie 2 portant sur les propriétés fonctionnelles des acides gras ont montré que les propriétés des acides gras comme la stabilité des mousses devenaient optimales lorsque le pH de la dispersion était proche du pKa de l'acide gras [50]. L'irradiation UV induit une libération de protons ce qui entraîne une diminution du pH et par conséquent une modification de l'état d'ionisation des acides gras dispersés. Ce changement à l'échelle modifie le comportement interfacial des dispersions d'acides gras [54]. Avant irradiation UV, les interactions électrostatiques entre les groupements carboxylates à l'interface air/eau induisent une faible densité moléculaire à l'interface et par conséquent une tension de surface élevée ce qui explique la forte augmentation de la taille des bulles observée et la faible stabilité des mousses [54]. A l'inverse après irradiation UV, l'adsorption des formes protonée et ionisée de l'acide gras dans la monocouche à l'interface permet de diminuer les interactions répulsives entre les têtes polaires ce qui permet une

densité moléculaire plus importante, une tension de surface plus faible, et donc une meilleure stabilité des bulles et des mousses observée pour les mousses produites après irradiation [54].

Nous avons montré par le biais de l'excitation lumineuse d'une molécule photosensible diminuant le pH de la solution, qu'il était possible de modifier en solution l'état d'ionisation de l'acide gras et le ratio entre les formes protonée et ionisée ce qui est connu pour contrôler la morphologie des assemblages d'acide gras. En modulant la nature des assemblages grâce à la lumière, nous avons été capable de modifier les propriétés moussantes de ces dispersions passant de mousses instables à stables suite à l'irradiation UV. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être facilement étendue à tous les systèmes à base d'acides gras et plus généralement à d'autres systèmes de tensioactifs sensibles au pH.

Conclusion et perspectives

Le rapport molaire R entre l'acide gras et le tensioactif cationique dans les systèmes catanioniques est connu pour contrôler de nombreuses propriétés de ces systèmes à différentes échelles de taille allant de l'état d'ionisation de l'acide gras à l'échelle moléculaire, à la morphologie des assemblages à l'échelle supramoléculaire et jusqu'aux propriétés rhéologiques, moussantes et émulsifiantes à l'échelle macroscopique [12,13]. Dans le cas des systèmes acide gras/contre-ion organique aminé, l'effet du rapport molaire sur l'ensemble des propriétés du système n'avait pas clairement été établi dans la littérature et seulement quelques études récentes se sont intéressées à l'effet de ce paramètre [12,19,41].

L'objectif de la thèse était donc de comprendre l'influence de R entre l'acide gras et son contre-ion organique aminé, ainsi que de la température et de la nature du contre-ion, sur leurs propriétés d'auto-assemblage en solution et leurs propriétés fonctionnelles, dans le but de les maîtriser en fonction des conditions environnantes.

Le rapport molaire R entre l'acide gras et son contre-ion aminé sous la forme d'un sel d'hydroxyde contrôle la morphologie des assemblages supramoléculaires.

D'après les travaux réalisés dans cette thèse, des assemblages supramoléculaires variés peuvent être obtenus en faisant varier le rapport molaire entre l'acide myristique et son contre-ion, l'hydroxyde de choline. Pour des températures inférieures à 25°C, des vésicules facettées, des phases lamellaires et des micelles sphériques sont formées en augmentant R .

Nous avons montré que le rapport molaire R contrôle la quantité d'ions hydroxydes en solution et par conséquent le pH de la dispersion. A l'échelle moléculaire, l'état d'ionisation de l'acide gras s'en trouve de ce fait modifié. Un excès d'acide gras par rapport au contre-ion implique la coexistence des formes protonée et ionisée tandis qu'un excès de contre-ion induit l'ionisation complète de l'acide gras. Par conséquent, les interactions moléculaires (liaisons hydrogènes, répulsions électrostatiques) et la charge de surface sont modulées par le rapport molaire entraînant une modification de la morphologie des assemblages supramoléculaires formés en solution.

La température induit une transition d'assemblages supramoléculaires en modifiant la fluidité des bicouches.

A température ambiante, des vésicules facettées et des phases lamellaires sont formées en solution pour $R < 1$. Dans ces assemblages, les bicouches sont dans un état gel rigide L_β . Lorsque l'on augmente la température, les bicouches transitent de l'état gel L_β à l'état fluide L_α . Cette transition des chaînes carbonées avec la température s'accompagne d'une perte de la rigidité des bicouches ce qui

par conséquent modifie la courbure de celles-ci, induisant la transition au niveau de l'assemblage supramoléculaire des vésicules facettées ou des phases lamellaires en vésicules sphériques.

La nature du contre-ion aminé modifie les assemblages supramoléculaires formés.

Pour comprendre l'influence de la structure chimique de la choline sur la formation des assemblages d'acide myristique, nous avons comparé le diagramme de phase obtenu avec la choline avec ceux obtenus en présence de deux ions aminés de formule chimique proche (hydroxyde de benzytriméthylammonium et hydroxyde de tétraméthylammonium). La présence d'un groupement hydrophobe au sein du contre-ion aminé induit une augmentation de la température de Krafft de l'acide gras ainsi qu'une cinétique de cristallisation lente. L'augmentation du caractère hydrophile du contre-ion entraîne un déplacement des frontières du diagramme de phase vers des valeurs de R plus faibles. Cette modification de la position des frontières pourrait s'expliquer par des différences d'interactions entre le contre-ion aminé et la tête polaire de l'acide gras. Dans le cas de la choline, la présence du groupement hydroxyéthyle lui confère une meilleure affinité pour l'eau et induirait par conséquent de faibles interactions avec l'acide gras. A l'inverse, le triméthylammonium a une plus petite taille lui permettant d'interagir plus facilement avec les têtes polaires des acides gras favorisant ainsi des assemblages supramoléculaires avec une forte courbure comme les micelles sphériques pour des R légèrement plus faibles que pour la choline.

Les propriétés moussantes des dispersions d'acide gras dépendent de la morphologie des assemblages liée à R et à la température.

Des mousses stables sur plusieurs heures sont obtenues en présence des vésicules facettées et des phases lamellaires en solution, alors que les mousses sont instables avec les dispersions contenant des micelles sphériques.

Pour $R < 1$, les assemblages de grandes tailles comme les vésicules et les phases lamellaires sont piégés dans les bords de Plateau ralentissant ainsi le drainage. Ils sont également présents à l'interface air-eau en migrant sous une monocouche d'acide gras ce qui permet une bonne stabilisation des bulles dans la mousse. De plus, pour ces R, l'interface est couverte par les acides gras sous forme protonée et ionisée formant une couche moléculaire dense à l'interface. A l'inverse, les micelles sphériques obtenues pour $R > 1$, ne jouent pas ce rôle stabilisant dans les bords de Plateau compte tenu de leur taille nanométrique. De même, la couverture de l'interface est faible pour ces R car les acides gras sont présents uniquement sous la forme ionisée à l'interface.

D'un point de vue applicatif, cette modulation de la stabilité des mousses par la morphologie des assemblages contrôlée par R et la température présente un certain avantage. En changeant la quantité d'une des molécules par rapport à l'autre, deux comportements opposés peuvent être obtenus ce qui ouvre un large champ d'applications possible. Par exemple, pour des applications pour lesquelles la formation de mousse stable est rédhibitoire, il sera conseillé d'ajouter un excès de contre-ion tandis que

pour des produits dont une bonne stabilisation de la mousse est recherchée, un défaut de contre-ion est à privilégier.

Les acides gras possèdent d'excellentes propriétés émulsifiantes, indépendantes de la morphologie des assemblages mais sensibles au pH.

Nous avons observé que les propriétés émulsifiantes étaient excellentes : bien qu'elles crèment, les émulsions fabriquées possédant des tailles de gouttelettes micrométriques sont stables sur des périodes supérieures à 2 mois. Ces propriétés émulsifiantes sont indépendantes de la morphologie des assemblages supramoléculaires. Le comportement des assemblages à l'interface huile-eau est inconnu et reste à déterminer. Ces émulsions se sont surtout révélées dépendantes de l'état d'ionisation de l'acide gras. Lorsque l'acide gras est présent sous forme ionisée ou qu'une fraction d'acide gras est sous forme ionisée, les émulsions sont stables dans le temps. L'acidification de l'émulsion et la protonation complète de l'acide gras entraîne une déstabilisation de l'émulsion et une séparation de phase macroscopique. Ainsi, en jouant sur le pH de la phase aqueuse de l'émulsion, l'état d'ionisation de l'acide gras à l'interface est modifié et la stabilité de l'émulsion peut être contrôlée.

La lumière peut être employée comme stimulus pour moduler la morphologie des assemblages d'acide gras et leurs propriétés moussantes.

En combinant la sensibilité des acides gras au pH avec la capacité d'une molécule à libérer des protons sous UV, nous avons été en mesure de créer un système photosensible à base d'acide gras. La libération des protons suite à l'application du rayonnement UV induit la protonation partielle des acides gras ce qui modifie les interactions moléculaires et donc la morphologie des assemblages. Nous avons ainsi induit la transition de micelles en phases lamellaires ou en vésicules selon la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras. Cette transition d'assemblage a par conséquent entraîné une modification des propriétés moussantes des dispersions suite au changement de morphologie, les mousses passant d'instables à stables après l'application de la lumière UV sur les dispersions.

Perspectives

En solution, à l'échelle de l'assemblage supramoléculaire

Dans le cas des systèmes catanioniques, la rigidité des assemblages est modulée par le rapport molaire R [12]. Dans notre étude portant sur la dispersion de l'acide myristique en présence d'hydroxyde de choline, la rigidité des assemblages n'a pas été mesurée en fonction de R ou de la température. Il serait intéressant d'étudier la rigidité des vésicules facettées pour la comparer avec celle des vésicules facettées obtenues dans les systèmes catanioniques à partir d'acide myristique. Pour obtenir cette information, des mesures de microscopie à force atomique sur les vésicules facettées piégées dans une matrice peuvent par exemple être envisagées [92,93].

Il serait également judicieux de vérifier nos hypothèses formulées quant à la position du contre-ion par rapport à l'acide gras grâce à des méthodes de caractérisation directe. Dans ce but, des expériences de RMN HETCOR permettant de déterminer qualitativement les interactions entre le carbone du groupement carboxylique et les hydrogènes des groupements méthyles ou éthyles de la choline ou du triméthyléthylammonium peuvent être envisagées pour confirmer ou infirmer la différence d'interactions selon le contre-ion aminé.

Enfin, suite à notre travail sur les systèmes photosensibles et au vu des recherches préalables réalisées à l'INRA de Nantes, il serait intéressant d'étudier précisément l'effet du rapport molaire pour des acides gras avec une longueur de chaîne carbonée supérieure à celle de l'acide myristique en présence de l'hydroxyde de choline. En effet, d'autres éléments de compréhension pourraient être ainsi apportés sur l'effet du rapport molaire sur la morphologie et la rigidité des assemblages supramoléculaires.

A l'échelle de l'interface et de la mousse

Faute de temps suffisant de faisceau de neutrons, nous n'avons pas pu réaliser une caractérisation complète des propriétés interfaciales des dispersions d'acide gras. Il serait donc utile de compléter la caractérisation à cette échelle de taille afin de déterminer l'influence du R sur la nature de la couche présente à l'interface et de déterminer également l'effet de la température sur sa structure et plus particulièrement la transition de phase des bicouches. Ces expériences pourraient peut-être expliquer la différence de comportement des mousses que nous avons observée avec la température notamment si une variation de structure à l'interface est notée.

A l'échelle des émulsions

Nous avons montré que les émulsions fabriquées à partir des dispersions d'acide gras étaient très stables et indépendantes de la morphologie des assemblages en solution, mais fortement dépendantes du pH contrôlant l'état d'ionisation de l'acide gras à l'interface. Il serait judicieux d'adapter le protocole mis en place pour la création de système photosensible décrit dans la partie III aux émulsions, dans le but de mettre au point des émulsions photosensibles à base d'acides gras.

Valorisation des travaux de thèses

❖ Publications dans des journaux et des revues

Arnould A., Gaillard C., Fameau A-L, pH-responsive fatty acid self-assembly transition induced by UV light, *Journal of Colloids and Interface Science*, 2015, 458, 147-154

Arnould A., Perez A.A., Gaillard C., Douliez J-P., Cousin F., Santiago L.G., Zemb T. Anton M. Fameau A-L, Self-assembly of myristic acid in the presence of choline hydroxide: Effect of molar ratio and temperature, *Journal of Colloids and Interface Science*, 2015, 445, 285-293

Fameau A-L, **Arnould A.**, Lehmann M., Von Klitzing R., Photoresponsive self-assemblies based on fatty acid, *Chemical Communications*, 2015, 51, 2907-2910

Fameau A-L, **Arnould A.**, Saint-Jalmes A., Responsive self-assemblies based on fatty acids, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2014, 19, 471-479

❖ Communications orales dans des congrès européens et internationaux

Arnould A., Fameau A-L, Anton M., Fatty acid self-assemblies in presence of choline hydroxide: effect of molar ratio and temperature, ECIS, Bordeaux (France), 07-11 septembre 2015

Arnould A., Fameau A-L, Anton M., Dispersion of fatty acid in the presence of choline hydroxide: effect of the molar ratio, Food and Neutrons, Paris (France), 9-11 juillet 2014

Arnould A., Fameau A-L, Anton M., Fatty acid self-assemblies in presence of choline hydroxide: effect of molar ratio, 20th International Symposium of the Surfactants in Solution, Coimbra (Portugal), 22-27 juin 2014

❖ Présentation de posters

Arnould A., Gaillard C., Anton M., Fameau A-L Photoresponsive self-assemblies based on fatty acid, ECIS, Bordeaux (France), 07-11 septembre 2015

Arnould A., Fameau A-L, Anton M., Study of myristic acid/choline mixtures: in bulk, at the interfaces and in foams, 14th European Student Colloid Conference, Potsdam-Golm, (Allemagne), 10-13 juin 2013

Références bibliographiques

- [1] ADEME, Tensioactifs et oléagineux Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, 2001.
- [2] A.-L. Fameau, C. Gaillard, D. Marion, B. Bakan, Interfacial properties of functionalized assemblies of hydroxy-fatty acid salts isolated from fruit tomato peels, *Green Chem.* 15 (2013) 341–346. doi:10.1039/c2gc36677k.
- [3] M. Svensson, Surfactants Based on Natural Fatty Acids, in: M. Kjellin, I. Johansson (Eds.), *Surfactant from Renew. Resour.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010: pp. 1–19. doi:10.1002/9780470686607.
- [4] I. Johansson, M. Svensson, Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 178–188. doi:10.1016/S1359-0294(01)00076-0.
- [5] J.W. McBain, M.C. Field, Phase Rule Equilibria of Acid Soaps. I. Anhydrous Acid Potassium Laurate., *J. Phys. Chem.* 37 (1932) 675–684. doi:10.1021/j150348a002.
- [6] J.W. McBain, R.D. Vold, M. Frick, A Phase Rule Study of the System Sodium Stearate–Water., *J. Phys. Chem.* 44 (1940) 1013–1024. doi:10.1021/j150405a001.
- [7] D.P. Cistola, D. Atkinson, J. a Hamilton, D.M. Small, Phase behavior and bilayer properties of fatty acids: hydrated 1:1 acid-soaps, *Biochemistry.* 25 (1986) 2804–2812. doi:10.1021/bi00358a011.
- [8] D.P. Cistola, J.A. Hamilton, D. Jackson, D.M. Small, Ionization and phase behavior of fatty acids in water: application of the Gibbs phase rule, *Biochemistry.* 27 (1988) 1881–1888. doi:10.1021/bi00406a013.
- [9] D. Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley-Interscience, 130 (1989) 297. doi:10.1016/0021-9797(89)90107-0.
- [10] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, 2012.
- [11] K. Morigaki, P. Walde, Fatty acid vesicles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 12 (2007) 75–80. doi:10.1016/j.cocis.2007.05.005.

- [12] A.-L. Fameau, T. Zemb, Self-assembly of fatty acids in the presence of amines and cationic components., *Adv. Colloid Interface Sci.* 207 (2014) 43–64. doi:10.1016/j.cis.2013.11.017.
- [13] J. Hao, H. Hoffmann, Self-assembled structures in excess and salt-free cationic surfactant solutions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 279–293. doi:10.1016/j.cocis.2004.06.004.
- [14] A. Song, S. Dong, X. Jia, J. Hao, W. Liu, T. Liu, An onion phase in salt-free zero-charged cationic surfactant solutions., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 4018–21. doi:10.1002/anie.200500353.
- [15] W. Sun, Y. Shen, J. Hao, Phase behavior and rheological properties of salt-free cationic TTAOH/DA/H₂O system in the presence of hydrophilic and hydrophobic salts., *Langmuir.* 27 (2011) 1675–82. doi:10.1021/la104181b.
- [16] R. Zana, J. Schmidt, Y. Talmon, Tetrabutylammonium alkyl carboxylate surfactants in aqueous solution: self-association behavior, solution nanostructure, and comparison with tetrabutylammonium alkyl sulfate surfactants., *Langmuir.* 21 (2005) 11628–36. doi:10.1021/la051665n.
- [17] R. Zana, Partial Phase Behavior and Micellar Properties of Tetrabutylammonium Salts of Fatty Acids: Unusual Solubility in Water and Formation of Unexpectedly Small Micelles, *Langmuir.* 20 (2004) 5666–5668. doi:10.1021/la040033i.
- [18] R. Klein, M. Kellermeier, M. Drechsler, D. Touraud, W. Kunz, Solubilisation of stearic acid by the organic base choline hydroxide, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 338 (2009) 129–134. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.04.049.
- [19] G. Li, Y. Liu, W. Xu, A. Song, J. Hao, Transition of Phase Structures in Mixtures of Lysine and Fatty Acids, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 14843–14851. doi:10.1021/jp510747y.
- [20] P. Brown, C.P. Butts, J. Eastoe, Stimuli-responsive surfactants, *Soft Matter.* 9 (2013) 2365–2374. doi:10.1039/c3sm27716j.
- [21] S. Song, A. Song, J. Hao, Self-assembled structures of amphiphiles regulated via implanting external stimuli, *RSC Adv.* 4 (2014) 41864–41875. doi:10.1039/C4RA04849K.
- [22] C. Larpent, *Tensioactifs*, Tech. L'ingénieur. (1995) Ref K342.
- [23] K. Holmberg, ed., *Handbook of applied surface and colloid chemistry Vol 1*, Wiley, 2002.

- [24] J.-L. Salager, R. Anton, J.-M. Anderez, J.-M. Aubry, Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, Tech. L'ingénieur. (2001).
- [25] J.T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type I. Physical Chemistry of the emulsifying agent, in: 2nd Int. Congr. Surf. Acitivity, London, 1957: pp. 426–438.
- [26] M.J. Schwuger, D.O. Shah, K. Holmberg, eds., Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Wiley J., 2002.
- [27] M.L. Corrin, W.D. Harkins, The effect of salts on the critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 683–688. doi:10.1021/ja01195a065.
- [28] H.B. Klevens, Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents, J. Am. Oil Chem. Soc. 30 (1953) 74–80. doi:10.1007/BF02635002.
- [29] J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, third edit, Elsevier, 2011.
- [30] S. Svenson, Controlling surfactant self-assembly, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 9 (2004) 201–212. doi:10.1016/j.cocis.2004.06.008.
- [31] A. Karleskind, Manuel des corps gras, Vol 1, 1992.
- [32] R.W. Johnson, E. Fritz, Fatty acids in industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications, 1989.
- [33] M. Kjellin, I. Johansson, eds., Surfactants from Renewable Resources, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010. doi:10.1002/9780470686607.
- [34] H.J. Harwood, Fifty years of fatty acid applications, J. Am. Oil Chem. Soc. 36 (1959) 432–434. doi:10.1007/BF02639625.
- [35] H. Fay, Films lubrifiants supramoléculaires organisés : de la microstructure aux propriétés tribologiques, Bordeaux, 2011.
- [36] A.-L. Fameau, A. Arnould, A. Saint-Jalmes, Responsive self-assemblies based on fatty acids, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 19 (2014) 471–479. doi:10.1016/j.cocis.2014.08.005.

- [37] A.-L. Fameau, J. Ventureira, B. Novales, J.-P. Douliez, Foaming and emulsifying properties of fatty acids neutralized by tetrabutylammonium hydroxide, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 403 (2012) 87–95. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.03.059.
- [38] B. Novales, A. Riaublanc, L. Navailles, B.H. Houssou, C. Gaillard, F. Nallet, et al., Self-assembly and foaming properties of fatty acid-lysine aqueous dispersions., *Langmuir*. 26 (2010) 5329–5334. doi:10.1021/la9034613.
- [39] A.-L. Fameau, B. Houinsou-Houssou, J.L. Ventureira, L. Navailles, F. Nallet, B. Novales, et al., Self-assembly, foaming, and emulsifying properties of sodium alkyl carboxylate/guanidine hydrochloride aqueous mixtures., *Langmuir*. 27 (2011) 4505–4513. doi:10.1021/la2002404.
- [40] A.-L. Fameau, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, B. Houinsou Houssou, B. Novales, L. Navailles, et al., Smart Foams: Switching Reversibly between Ultrastable and Unstable Foams, *Angew. Chemie*. 123 (2011) 8414–8419. doi:10.1002/ange.201102115.
- [41] W. Xu, H. Zhang, Y. Zhong, L. Jiang, M. Xu, X. Zhu, et al., Bilayers at High pH in the Fatty Acid Soap Systems and the Applications for the Formation of Foams and Emulsions, *J. Phys. Chem. B*. 119 (2015) 10760–10767. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04553.
- [42] W. Xu, H. Gu, X. Zhu, Y. Zhong, L. Jiang, M. Xu, et al., CO₂-Controllable Foaming and Emulsification Properties of the Stearic Acid Soap Systems, *Langmuir*. 31 (2015) 5758–5766. doi:10.1021/acs.langmuir.5b01295.
- [43] B. Novales, L. Navailles, M. Axelos, F. Nallet, J.-P. Douliez, Self-assembly of fatty acids and hydroxyl derivative salts., *Langmuir*. 24 (2008) 62–68. doi:10.1021/la7020929.
- [44] G.H. Smith, J.W. McBain, The Phase Behavior of Sodium Stearate in Anhydrous Organic Solvents., *J. Phys. Colloid Chem.* 51 (1947) 1189–1204. doi:10.1021/j150455a013.
- [45] J.W. McBain, Soaps as Colloidal Electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 1636–1640. doi:10.1021/ja01393a016.
- [46] R. October, S.W. Ii, C. Madelmont, K. Perron, Study of the influence of the chain length on some aspects of soap/water diagrams, *Colloid Polym. Sci.* 254 (1976) 581–595. doi:10.1007/BF01382576.
- [47] H.B. Klevens, Critical micelle concentrations as determined by refraction., *J. Phys. Colloid Chem.* 52 (1948) 130–148. doi:10.1021/j150457a013.

- [48] P. Mukerjee, K. Mysels, Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems, US Natl. Bur. Stand. (1971). doi:10.1002/jps.2600610254.
- [49] J.R. Kanicky, D.O. Shah, Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pKa of Long-Chain Fatty Acids, *J. Colloid Interface Sci.* 256 (2002) 201–207. doi:10.1006/jcis.2001.8009.
- [50] J.R. Kanicky, a. F. Poniatowski, N.R. Mehta, D.O. Shah, Cooperativity among Molecules at Interfaces in Relation to Various Technological Processes: Effect of Chain Length on the pKa of Fatty Acid Salt Solutions, *Langmuir.* 16 (2000) 172–177. doi:10.1021/la990719o.
- [51] Y. Kageyama, T. Ikegami, N. Hiramatsu, S. Takeda, T. Sugawara, Structure and Growth Behavior of Centimeter-Sized Helical Oleate Assemblies Formed under Assistance of Medium-Length Carboxylic Acids, *Soft Matter.* 11 (2015) 3550–3558. doi:10.1039/C5SM00370A.
- [52] C.-H. Chang, K.A. Coltharp, S.Y. Park, E.I. Franses, Surface tension measurements with the pulsating bubble method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 114 (1996) 185–197. doi:10.1016/0927-7757(96)03531-5.
- [53] K.A. Coltharp, E.I. Franses, Equilibrium and dynamic surface tension behavior of aqueous soaps: sodium octanoate and sodium dodecanoate (sodium laurate), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 108 (1996) 225–242. doi:10.1016/0927-7757(95)03408-0.
- [54] X. Wen, J. Lauterbach, E.I. Franses, Surface Densities of Adsorbed Layers of Aqueous Sodium Myristate Inferred from Surface Tension and Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, *Langmuir.* 16 (2000) 6987–6994. doi:10.1021/la991326s.
- [55] Y. Zhang, P.S. Cremer, Interactions between macromolecules and ions: The Hofmeister series., *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10 (2006) 658–663. doi:10.1016/j.cbpa.2006.09.020.
- [56] W. Kunz, Specific ion effects in colloidal and biological systems, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15 (2010) 34–39. doi:10.1016/j.cocis.2009.11.008.
- [57] W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, “Zur Lehre von der Wirkung der Salze” (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister’s historical papers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 19–37. doi:10.1016/j.cocis.2004.05.005.

- [58] K.D. Collins, Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process., *Methods*. 34 (2004) 300–311. doi:10.1016/j.ymeth.2004.03.021.
- [59] K.D. Collins, Ion hydration: Implications for cellular function, polyelectrolytes, and protein crystallization., *Biophys. Chem.* 119 (2006) 271–281. doi:10.1016/j.bpc.2005.08.010.
- [60] N. Schwierz, D. Horinek, R.R. Netz, Specific Ion Binding to carboxylic Surface Groups and the pH Dependence of the Hofmeister Series, *Langmuir*. 31 (2015) 215–225. doi:10.1021/la503813d.
- [61] H. Kunieda, K. Shinoda, H. Kunieda, T. Krafft, E. Section, Krafft Points, Critical Micelle Concentrations, Surface Tension, and Solubilizing Power of Aqueous Solutions of Fluorinated Surfactants, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2468–2470. doi:10.1021/j100563a007.
- [62] K. Shinoda, M. Hato, T. Hayashi, The Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of Fluorinated Surfactants, *J. Phys. Chem.* 76 (1971) 909–914. doi:10.1021/j100650a021.
- [63] R. Klein, D. Touraud, W. Kunz, Choline carboxylate surfactants: biocompatible and highly soluble in water, *Green Chem.* 10 (2008) 433–435. doi:10.1039/b718466b.
- [64] T. Wörnheim, A. Jönsson, Phase behavior of alkanolammonium carboxylates, in: *Adv. Colloid Struct.*, Steinkopff, Darmstadt, 1992: pp. 18–22. doi:10.1007/BFb0114412.
- [65] H. Fay, S. Meeker, J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, I. Ly, F. Nallet, et al., Polymorphism of natural fatty acid liquid crystalline phases., *Langmuir*. 28 (2012) 272–282. doi:10.1021/la203841y.
- [66] J.-P. Douliez, Self-assembly of hollow cones in a bola-amphiphile/hexadamine salt solution., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15694–15695. doi:10.1021/ja0560478.
- [67] J.-P. Douliez, L. Navailles, F. Nallet, Self-assembly of fatty acid-alkylboladamine salts., *Langmuir*. 22 (2006) 622–627. doi:10.1021/la052377u.
- [68] J.-P. Douliez, B. Pontoire, C. Gaillard, Lipid tubes with a temperature-tunable diameter., *Chemphyschem*. 7 (2006) 2071–2073. doi:10.1002/cphc.200600264.
- [69] A.-L. Fameau, F. Cousin, L. Navailles, F. Nallet, F. Boue, J.-P. Douliez, Multiscale Structural Characterizations of Fatty Acid Multilayered Tubes with a Temperature-Tunable Diameter, *J. Phys. Chem. B*. 115 (2011) 9033–9039. doi:10.1021/jp201261e.

- [70] M. Jansson, A. Jönsson, P. Li, P. Stilbs, Aggregation in tetraalkylammonium dodecanoate systems, *Colloids and Surfaces*. 59 (1991) 387–397. doi:10.1016/0166-6622(91)80261-L.
- [71] R. Abdel-Rahem, The influence of hydrophobic counterions on micellar growth of ionic surfactants., *Adv. Colloid Interface Sci.* 141 (2008) 24–36. doi:10.1016/j.cis.2008.02.002.
- [72] S. Manet, Effet du contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques, Université de Bordeaux1, 2007.
- [73] S.. Shiao, V. Chhabra, a Patist, M.. Free, P.D.. Huibers, A. Gregory, et al., Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 74 (1998) 1–29. doi:10.1016/S0001-8686(97)00005-5.
- [74] S. Manet, Y. Karpichev, D. Dedovets, R. Oda, Effect of Hofmeister and alkylcarboxylate anionic counterions on the Krafft temperature and melting temperature of cationic gemini surfactants., *Langmuir*. 29 (2013) 3518–3526. doi:10.1021/la304341x.
- [75] C. Vautrin, M. Dubois, T. Zemb, S. Schmolzer, H. Hoffmann, M. Gradzielski, Chain melting in swollen catanionic bilayers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 217 (2003) 165–170. doi:10.1016/S0927-7757(02)00572-1.
- [76] C. Vautrin, Stabilité et Structure d ' Agrégats Catanioniques, Versailles Saint Quentin en Yvelines, 2004.
- [77] J. Chen, P. Long, H. Li, J. Hao, Investigations into the bending constant and edge energy of bilayers of salt-free catanionic vesicles., *Langmuir*. 28 (2012) 5927–5933. doi:10.1021/la2048773.
- [78] J. Hao, W. Liu, G. Xu, L. Zheng, Vesicles from Salt-Free Cationic and Anionic Surfactant Solutions, *Langmuir*. 19 (2003) 10635–10640. doi:10.1021/la030065q.
- [79] J. Zhang, A. Song, Z. Li, G. Xu, J. Hao, Phase behaviors and self-assembly properties of two catanionic surfactant systems: C(8)F(17)COOH/TTAOH/H(2)O and C(8)H(17)COOH/TTAOH/H(2)O., *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 13128–13135. doi:10.1021/jp104579h.
- [80] H. Li, J. Hao, Phase behavior and rheological properties of a salt-free catanionic surfactant TTAOH/LA/H₂O system., *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 10497–10508. doi:10.1021/jp802235g.

- [81] J. Zhang, G. Xu, Y. Zhou, T. Zhou, X. Zhai, Polyhedral vesicles with crystalline bilayers formed from catanionic surfactant mixtures of fluorocarbon and hydrocarbon amphiphiles., *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 318–326. doi:10.1016/j.jcis.2013.06.025.
- [82] S. Song, Q. Zheng, A. Song, J. Hao, Self-assembled aggregates originated from the balance of hydrogen-bonding, electrostatic, and hydrophobic interactions., *Langmuir*. 28 (2012) 219–226. doi:10.1021/la203581m.
- [83] M. Dubois, B. Demé, T. Gulik-Krzywicki, J. ean-C. Dedieu, C. Vautrin, S. Désert, et al., Self-assembly of regular hollow icosahedra in salt-free catanionic solutions., *Nature*. 411 (2001) 672–675. doi:10.1038/35079541.
- [84] T. Zemb, M. Dubois, B. Démé, T. Gulik-Krzywicki, Self-Assembly of Flat Nanodiscs in Salt-Free Catanionic Surfactant Solutions, *Science* (80-.). 283 (1999) 816–819. doi:10.1126/science.283.5403.816.
- [85] C. Vautrin, T. Zemb, M. Schneider, M. Tanaka, Balance of pH and Ionic Strength Influences on Chain Melting Transition in Catanionic Vesicles, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 7986–7991. doi:10.1021/jp037787a.
- [86] M. Dubois, L. Belloni, T. Zemb, B. Demé, T. Gulik-Krzywicki, Formation of rigid nanodiscs: edge formation and molecular separation, in: *Trends Colloid Interface Sci. XIV*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000: pp. 238–242. doi:10.1007/3-540-46545-6_47.
- [87] M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, B. Demé, T. Zemb, Rigid organic nanodisks of controlled size: A catanionic formulation, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem.* 1 (1998) 567–575. doi:10.1016/S1387-1609(98)80012-1.
- [88] G. Vernizzi, M. Olvera de la Cruz, Faceting ionic shells into icosahedra via electrostatics., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104 (2007) 18382–18386. doi:10.1073/pnas.0703431104.
- [89] M. Dubois, V. Lizunov, A. Meister, T. Gulik-Krzywicki, J.M. Verbavatz, E. Perez, et al., Shape control through molecular segregation in giant surfactant aggregates., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 101 (2004) 15082–15087. doi:10.1073/pnas.0400837101.
- [90] C.A. Haselwandter, R. Phillips, Minimal Bending Energies of Bilayer Polyhedra, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 228101. doi:10.1103/PhysRevLett.105.228101.

- [91] C.A. Haselwandter, R. Phillips, Elastic energy of polyhedral bilayer vesicles, *Phys. Rev. E.* 83 (2011) 061901. doi:10.1103/PhysRevE.83.061901.
- [92] N. Delorme, J.-F. Bardeau, D. Carrière, M. Dubois, A. Gourbil, H. Mohwald, et al., Experimental evidence of the electrostatic contribution to the bending rigidity of charged membranes., *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 2503–2505. doi:10.1021/jp068252v.
- [93] N. Delorme, M. Dubois, S. Garnier, A. Laschewsky, R. Weinkamer, T. Zemb, et al., Surface immobilization and mechanical properties of catanionic hollow faceted polyhedrons., *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1752–1758. doi:10.1021/jp054473+.
- [94] R. Sknepnek, M. Olvera de la Cruz, Nonlinear elastic model for faceting of vesicles with soft grain boundaries, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 85 (2012) 050501. doi:10.1103/PhysRevE.85.050501.
- [95] J.M. Gebicki, M. Hicks, Ufasomes are Stable Particles surrounded by Unsaturated Fatty Acid Membranes, *Nature.* 243 (1973) 232–234. doi:10.1038/243232a0.
- [96] Y. Zhang, Y. Han, Z. Chu, S. He, J. Zhang, Y. Feng, Thermally induced structural transitions from fluids to hydrogels with pH-switchable anionic wormlike micelles., *J. Colloid Interface Sci.* 394 (2013) 319–328. doi:10.1016/j.jcis.2012.11.032.
- [97] M.A. Greenfield, L.C. Palmer, G. Vernizzi, M.O. de la Cruz, S.I. Stupp, Buckled membranes in mixed-valence ionic amphiphile vesicles., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12030–12031. doi:10.1021/ja903546y.
- [98] C.-Y. Leung, L.C. Palmer, S. Kewalramani, B. Qiao, S.I. Stupp, M. Olvera de la Cruz, et al., Crystalline polymorphism induced by charge regulation in ionic membranes., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 110 (2013) 16309–16314. doi:10.1073/pnas.1316150110.
- [99] C.-Y. Leung, L.C. Palmer, B.F. Qiao, S. Kewalramani, R. Sknepnek, C.J. Newcomb, et al., Molecular crystallization controlled by pH regulates mesoscopic membrane morphology., *ACS Nano.* 6 (2012) 10901–10909. doi:10.1021/nn304321w.
- [100] Y. Zhang, Z. Chu, C.A. Dreiss, Y. Wang, C. Fei, Y. Feng, Smart wormlike micelles switched by CO₂ and air, *Soft Matter.* 9 (2013) 6217–6221. doi:10.1039/c3sm50913c.
- [101] Y. Zhang, Y. Feng, Y. Wang, X. Li, CO₂-switchable viscoelastic fluids based on a pseudogemini surfactant., *Langmuir.* 29 (2013) 4187–4192. doi:10.1021/la400051a.

- [102] H. Yin, Y. Feng, Y. Zhang, CO₂-responsive anionic wormlike micelles based on natural erucic acid, *Green Mater.* 2 (2014) 95–103. doi:10.1680/gmat.13.00016.
- [103] A.-L. Fameau, A. Arnould, M. Lehmann, R. von Klitzing, Photoresponsive self-assemblies based on fatty acids, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2907–2910. doi:10.1039/C4CC09842K.
- [104] R. Kumar, S.R. Raghavan, Photogelling fluids based on light-activated growth of zwitterionic wormlike micelles, *Soft Matter.* 5 (2009) 797–803. doi:10.1039/b809452g.
- [105] R. Kumar, A.M. Ketner, S.R. Raghavan, Nonaqueous photorheological fluids based on light-responsive reverse wormlike micelles., *Langmuir.* 26 (2010) 5405–5411. doi:10.1021/la903834q.
- [106] J. Li, M. Zhao, H. Zhou, H. Gao, L. Zheng, Photo-induced transformation of wormlike micelles to spherical micelles in aqueous solution, *Soft Matter.* 8 (2012) 7858–7864. doi:10.1039/c2sm25218j.
- [107] O. Ivashenko, J.T. van Herpt, B.L. Feringa, P. Rudolf, W.R. Browne, UV/vis and NIR light-responsive spiropyran self-assembled monolayers., *Langmuir.* 29 (2013) 4290–4297. doi:10.1021/la400192c.
- [108] A.M. Ketner, R. Kumar, T.S. Davies, P.W. Elder, S.R. Raghavan, A simple class of photorheological fluids: surfactant solutions with viscosity tunable by light., *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1553–1559. doi:10.1021/ja065053g.
- [109] H. Lee, K.K. Diehn, K. Sun, T. Chen, S.R. Raghavan, Reversible Photorheological Fluids Based on Spiropyran-Doped Reverse Micelles, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8461–8463. doi:10.1021/ja202412z.
- [110] H. Oh, A.M. Ketner, R. Heymann, E. Kesselman, D. Danino, D.E. Falvey, et al., A simple route to fluids with photo-switchable viscosities based on a reversible transition between vesicles and wormlike micelles, *Soft Matter.* 9 (2013) 5025–5033. doi:10.1039/c3sm00070b.
- [111] K. Sun, R. Kumar, D.E. Falvey, S.R. Raghavan, Photogelling colloidal dispersions based on light-activated assembly of nanoparticles., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7135–7141. doi:10.1021/ja9008584.
- [112] J. Raeburn, T.O. McDonald, D.J. Adams, Dipeptide hydrogelation triggered via ultraviolet light., *Chem. Commun.* 48 (2012) 9355–9357. doi:10.1039/c2cc34677j.

- [113] Y. Shen, J. Hao, H. Hoffmann, Z. Wu, Reversible phase transition from vesicles to lamellar network structures triggered by chain melting, *Soft Matter*. 4 (2008) 805–810. doi:10.1039/b717097a.
- [114] A.-L. Fameau, A. Saint-Jalmes, Yielding and flow of solutions of thermoresponsive surfactant tubes: tuning macroscopic rheology by supramolecular assemblies., *Soft Matter*. 10 (2014) 3622–3632. doi:10.1039/c3sm53001a.
- [115] J.H. Schulman, a. H. Hughes, On the Surface Potentials of Unimolecular Films. Part IV. The Effect of the Underlying Solution and Transition Phenomena in the Film, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 138 (1932) 430–450. doi:10.1098/rspa.1932.0193.
- [116] M.M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, T. Sugawara, Fatty Acid Chemistry at the Oil–Water Interface: Self-Propelled Oil Droplets, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9386–9391. doi:10.1021/ja0706955.
- [117] A.-L. Fameau, J.-P. Douliez, F. Boué, F. Ott, F. Cousin, Adsorption of multilamellar tubes with a temperature tunable diameter at the air/water interface., *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 397–405. doi:10.1016/j.jcis.2011.06.080.
- [118] L.R. Arriaga, D. Varade, D. Carriere, W. Drenckhan, D. Langevin, Adsorption, organization, and rheology of catanionic layers at the air/water interface., *Langmuir*. 29 (2013) 3214–3222. doi:10.1021/la304868n.
- [119] A.-L. Fameau, A. Salonen, Effect of particles and aggregated structures on the foam stability and aging, *Comptes Rendus Phys.* 15 (2014) 748–760. doi:10.1016/j.crhy.2014.09.009.
- [120] X. Shu, Y. Meng, L. Wan, G. Li, M. Yang, W. Jin, pH-Responsive Aqueous Foams of Oleic Acid/Oleate Solution, *J. Dispers. Sci. Technol.* 35 (n.d.) 293–300.
- [121] A.-L. Fameau, S. Lam, O.D. Velev, Multi-stimuli responsive foams combining particles and self-assembling fatty acids, *Chem. Sci.* 4 (2013) 3874–3881. doi:10.1039/c3sc51774h.
- [122] N. Schelero, A. Stocco, H. Möhwald, T. Zemb, Pickering emulsions stabilized by stacked catanionic micro-crystals controlled by charge regulation, *Soft Matter*. 7 (2011) 10694–10699. doi:10.1039/c1sm05689a.

- [123] R. Klein, E. Müller, B. Kraus, G. Brunner, B. Estrine, D. Touraud, et al., Biodegradability and cytotoxicity of choline soaps on human cell lines: effects of chain length and the cation, *RSC Adv.* 3 (2013) 23347–23354. doi:10.1039/c3ra42812e.
- [124] F. Nallet, R. Laversanne, D. Roux, Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases : interplay between form and structure factors, *J. Phys. II.* 3 (1993) 487–502. doi:10.1051/jp2:1993146.
- [125] A. Brûlet, V. Thévenot, D. Lairez, S. Lecommandoux, W. Agut, S.P. Armes, et al., Toward a new lower limit for the minimum scattering vector on the very small angle neutron scattering spectrometer at Laboratoire Léon Brillouin, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 161–166. doi:10.1107/S0021889807056361.
- [126] A. Brûlet, D. Lairez, A. Lapp, J.-P. Cotton, Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 165–177. doi:10.1107/S0021889806051442.
- [127] J.H. Davis, The description of membrane lipid conformation, order and dynamics by ²H-NMR, *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Biomembr.* 737 (1983) 117–171. doi:10.1016/0304-4157(83)90015-1.
- [128] C. Lopez, C. Bourgaux, P. Lesieur, M. Ollivon, Coupling of time-resolved synchrotron X-ray diffraction and DSC to elucidate the crystallisation properties and polymorphism of triglycerides in milk fat globules, *Lait.* 87 (2007) 459–480. doi:10.1051/lait:2007018.
- [129] D.M. Small, Lateral chain packing in lipids and membranes, *J. Lipids Res.* 24 (1984) 1490–1500.
- [130] A. Tardieu, V. Luzzati, F.C. Reman, Structure and polymorphism of the hydrocarbon chains of lipids : a study of lecithin -water phases, *J. Mol. Biol.* 75 (1973) 711–733. doi:http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1973802.
- [131] Y. Shen, Z. Ou-Yang, Y. Zhang, J. Hao, Z. Liu, Controlling the morphology of membranes by excess surface charge in cat-anionic fluorinated surfactant mixtures., *Langmuir.* 30 (2014) 2632–2638. doi:10.1021/la403279c.
- [132] Y. Han, Y. Feng, H. Sun, Z. Li, Y. Han, H. Wang, Wormlike micelles formed by sodium erucate in the presence of a tetraalkylammonium hydrotrope., *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 6893–6902. doi:10.1021/jp2004634.

- [133] P. Baglioni, D. Berti, Self assembly in micelles combining stacking and H-bonding, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 55–61. doi:10.1016/S1359-0294(03)00015-3.
- [134] Y. Han, Z. Chu, H. Sun, Z. Li, Y. Feng, “Green” anionic wormlike micelles induced by choline, *RSC Adv.* 2 (2012) 3396–3402. doi:10.1039/c2ra20136d.
- [135] A. Carl, R. von Klitzing, Smart foams: new perspectives towards responsive composite materials., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 11290–11292. doi:10.1002/anie.201105399.
- [136] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, et al., *Foams: Structure and Dynamics*, 2013.
- [137] G. Salamat, R. de Vries, E.W. Kaler, S. Satija, L. Sung, Undulations in Salt-Free Charged Lamellar Phases Detected by Small Angle Neutron Scattering and Neutron Reflectivity, *Langmuir.* 16 (2000) 102–107. doi:10.1021/la990564k.
- [138] E. Rio, W. Drenckhan, A. Salonen, D. Langevin, Unusually stable liquid foams., *Adv. Colloid Interface Sci.* 205 (2014) 74–86. doi:10.1016/j.cis.2013.10.023.
- [139] N. Kristen-Hochrein, N. Schelero, R. von Klitzing, Effects of oppositely charged surfactants on the stability of foam films, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 382 (2011) 165–173. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.12.019.
- [140] I. Blute, M. Jansson, S.G. Oh, D.O. Shah, The molecular mechanism for destabilization of foams by organic ions, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (1994) 41–46. doi:10.1007/BF02541470.
- [141] R.A. Peters, Interfacial Tension and Hydrogen-Ion Concentration on JSTOR, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 133 (1931) 140–154.
- [142] J.F. Danielli, The Relations between Surface pH, Ion Concentrations and Interfacial Tension, *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* 122 (1937) 155–174.
- [143] D. Varade, D. Carriere, L.R. Arriaga, A.-L. Fameau, E. Rio, D. Langevin, et al., On the origin of the stability of foams made from catanionic surfactant mixtures, *Soft Matter.* 7 (2011) 6557–6570. doi:10.1039/c1sm05374d.
- [144] R. Zana, *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*, 2005.

- [145] C. Groth, M. Nyden, K. Holmberg, J.R. Kanicky, D.O. Shah, Kinetics of the Self-Assembly of Gemini Surfactants, *J. Surfactants Deterg.* 7 (2004) 247–255.
- [146] V. Javvaji, A.G. Baradwaj, G.F. Payne, S.R. Raghavan, Light-activated ionic gelation of common biopolymers., *Langmuir.* 27 (2011) 12591–12596. doi:10.1021/la201860s.
- [147] A.-L. Fameau, A. Carl, A. Saint-Jalmes, R. von Klitzing, Responsive Aqueous Foams, *ChemPhysChem.* 16 (2015) 66–75. doi:10.1002/cphc.201402580.
- [148] J.W. Knapczyk, J.J. Lubinkowski, W.E. McEwen, Photolysis of diphenyliodonium salts in alcohol solutions, *Tetrahedron Lett.* 13 (1972) 3739–3742. doi:10.1016/S0040-4039(01)94150-4.

Thèse de Doctorat

Audrey ARNOULD

Dispersions acide myristique-hydroxyde de choline : de la compréhension des mécanismes d'auto-association à l'étude des propriétés moussantes et émulsifiantes

Myristic acid-choline hydroxide dispersions: from the understanding of self-assembly mechanisms to the study of foaming and emulsifying properties

Résumé

Les acides gras extraits de matières premières végétales sont des tensioactifs naturels utilisés dans de nombreuses applications (savons, lubrifiants...). Cependant, leur utilisation reste limitée à cause de leur faible solubilité dans l'eau qui constitue un frein important à leur emploi. La dispersion des acides gras est donc un enjeu majeur tant d'un point de vue fondamental qu'industriel et peut être améliorée par l'ajout de contre-ion. Ainsi, l'objectif de cette thèse est de comprendre l'influence du rapport molaire entre l'acide myristique et un contre-ion organique utilisé pour sa dispersion, de la nature de celui-ci et de la température sur les propriétés d'auto-assemblage et fonctionnelles de cet acide gras.

Une approche multi-échelle (diffusion des neutrons, microscopies, calorimétrie, RMN, DRX, IRTF) a été mise en œuvre pour établir un diagramme de phase et comprendre les propriétés d'auto-assemblage en solution. Nous avons montré que le rapport molaire et la température modifiaient l'état d'ionisation de l'acide gras, l'état de la chaîne carbonée, ainsi que les interactions moléculaires modulant ainsi la morphologie des assemblages supramoléculaires. La nature du contre-ion organique influence également ces caractéristiques. Nous avons mis en évidence que les propriétés moussantes et émulsifiantes de ces systèmes sont principalement gouvernées par la morphologie de l'assemblage présent en solution et par le pH. Nous avons ensuite construit un système à base d'acide gras et d'une molécule photosensible dont les propriétés d'assemblage et moussantes peuvent être modulées par la lumière.

Mots clés

Acide myristique, contre-ion, hydroxyde de choline, approche multi-échelle, assemblage supramoléculaire, mousses, émulsions

Abstract

Fatty acids extracted from renewable sources are natural surfactants used in various applications (soap, lubricants...). However, their use remains limited due to their poor solubility. Improving the fatty acid dispersion is a major issue in both industrial and fundamental perspectives and can be realized by adding counter-ions. Consequently, the objective of this thesis is to understand the effect of the molar ratio between myristic acid and an organic counter-ion used for its dispersion, the nature of this counter-ion and the temperature of the system, on the self-assembly and functional properties.

A multiscale approach (neutron scattering, microscopies, DSC, NMR, WAXS, FTIR) was carried out to establish a phase diagram and to understand the supramolecular assembly properties in solution. We showed that the molar ratio and the temperature modified the ionization state of the fatty acid, the fatty acid hydrocarbon chain state and the molecular interactions, which in turn tune the self-assembly morphology. The counter-ion chemical structure also modifies the nature of the self-assembly. We showed that the foaming and emulsifying properties are mainly governed by the self-assembly morphology and by the pH of the solution. We built a photoresponsive system based on fatty acids and a photosensitive molecule, which fatty acid self-assembly and foaming properties can be tuned by light.

Key Words

Myristic acid, counter-ion, choline hydroxide, multi-scale approach, supramolecular self-assembly, foams, emulsions