



HAL
open science

Investigation de la Pulvérisation Électrohydrodynamique du Chitosan

Charles Roux-Pertus

► **To cite this version:**

Charles Roux-Pertus. Investigation de la Pulvérisation Électrohydrodynamique du Chitosan. Matériaux. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0335 . tel-02929528

HAL Id: tel-02929528

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02929528>

Submitted on 3 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École Doctorale C2MP (Chimie - Mécanique - Matériaux - Physique)

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Intitulé du Doctorat : Science des Matériaux

par : Charles ROUX-PERTUS

Investigation de la Pulvérisation Électrohydrodynamique du Chitosan

Soutenance publique le 17 décembre 2019 à Nancy

Composition du jury :

Rapporteurs :

Mme Christine VAUTHIER

Directeur de recherche
Institut Galien CNRS/Université Paris Sud

M. Jean-Pascal BORRA

Directeur de recherche
LPGP CNRS/Université Paris Sud

Examineurs :

Mme Andreea PASC

Professeur des Universités
L2CM CNRS/Université de Lorraine

M. Fabien SALAÛN

Professeur des Universités
GEMTEX Université de Lille

Directeurs et encadrants :

M. Franck CLEYMAND

Maître de conférences HdR
IJL CNRS/Université de Lorraine

Mme Solenne FLEUTOT

Maître de conférences
IJL CNRS/Université de Lorraine

Résumé

Les méthodes électrohydrodynamiques (EHD) permettent avec un dispositif peu coûteux de mettre en forme un polymère sous forme de film ou de particules par pulvérisation électrohydrodynamique (P-EHD) ou encore sous forme de fibres par électrofilage. Les structures obtenues peuvent être très régulières et avoir des dimensions micrométriques ou sub-micrométriques.

En raison de ces avantages, ces méthodes sont étudiées pour la mise en forme du chitosan. Ce polymère biosourcé présente de nombreuses qualités telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, l'activité antibactérienne ou encore la muco-adhésion.

Cette thèse aborde les méthodes EHD et principalement la P-EHD du chitosan, un sujet attractif dont les applications étudiées sont vastes : on peut notamment compter le médical (ingénierie tissulaire, vectorisation), l'alimentaire (additifs et films alimentaires), le traitement des effluents ou encore le textile.

Cependant cette méthode possède certaines limitations. Tout d'abord, le procédé présente une grande variabilité selon le chitosan utilisé, la préparation des solutions et la configuration utilisée. Ensuite les particules obtenues dans la littérature sont inhomogènes en taille, ce qui limite leur application, notamment en vectorisation. La question est alors de savoir comment obtenir des particules de chitosan de tailles contrôlées et homogènes. Pour répondre à cette question, une analyse critique de la littérature a permis de préparer une démarche expérimentale menée en quatre étapes : (1) caractérisation des chitosans employés, (2) mesure des propriétés physiques des différentes solutions, (3) étude de la stabilité du procédé, (4) détermination de la morphologie et de la distribution en taille des particules obtenues. Cette étude a permis de mettre en avant des paramètres permettant une P-EHD stable, le contrôle de la taille et de l'homogénéité des particules.

Enfin, dans une démarche biomimétique la mise en forme du chitosan a été étudiée pour tenter de reproduire les structures qui confèrent des propriétés remarquables comme l'hygrochromie ou l'hydrophobicité pour des insectes tels que les scarabées et les cigales.

Abstract

Electrohydrodynamic (EHD) methods enable to produce with one low cost set-up polymeric films/particles by electrospray or polymeric fibres by electrospinning. Particles or fibres produced by these methods can be very uniform in size.

Therefore, electrospray and electrospinning of chitosan are appealing topics of research. Chitosan is a bio-based material possessing numerous qualities such as biocompatibility, biodegradability, antibacterial activity and muco-adhesion.

This thesis deals with EHD methods with a focus on chitosan electrospray whose applications are abundant in health (tissue engineering, drug delivery), food (nutrients encapsulation, cling film), wastewater treatment and textiles.

However electrospray has several limitations. First, effective electrospray depends of the grade of the chitosan, of the preparation of the solution and of used set-up. Second, particle-size distribution reported in literature are broad whereas applications such as drug delivery require monodisperse particle-size distributions. Then, the question is to know how to produce chitosan particles of monodisperse controlled size. To answer this question, a critical

analysis of literature led to an experimental approach divided in four steps : (1) characterization of chitosan, (2) measurement of chitosan solution properties, (3) study of stability of electropray process, (4) assessment of deposit morphology and particle-size distribution.

Finally, as part of a biomimetic approach, imitation with chitosan of natural shapes has been studied. These shapes are part of structures that confer striking properties such as hydrochromic behavior and hydrophobicity to insects.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier madame Christine Vauthier et monsieur Jean-Pascal Borra pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que madame Andreea Pasc et monsieur Fabien Salaün pour avoir accepté de l'examiner.

Je tiens à remercier la direction générale de l'armement et Mme Emmanuelle Guillot-Combe pour le financement de cette thèse.

Je veux également remercier Franck Cleymand et Solenne Fleutot qui m'ont encadré tout au long de ces quatre ans de thèse et pour leur implication dans l'élaboration et la correction de ce manuscrit.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à utiliser plusieurs techniques pour lesquelles j'ai eu la chance d'avoir l'aide et le soutien de nombreuses personnes faisant partie du laboratoire. Je remercie Sandrine Matthieu qui a assuré ma formation et m'a fait profiter de son expertise en microscopie électronique. Je tiens à remercier Fabien Capon qui m'a permis d'utiliser le spectromètre IR-TF. Je remercie également Cédric Noël pour le prêt du matériel de photographie. Je tiens aussi à remercier Elmira Arab-Tehrany pour m'avoir permis d'effectuer des mesures de tensions superficielles au sein du LIBio, Christelles Despas pour des mesures de permittivité des solutions au sein du LCPME, Erwan Etienne pour l'accès au microscope optique ainsi qu'au matériel de polissage et Didier Rouxel pour avoir donné l'accès à l'appareil de mesure DLS ainsi qu'au viscosimètre rotatif. Je n'oublie pas Pascal Boulet et Sébastien Diliberto qui m'ont donné l'accès aux appareils DRX de l'institut. Je remercie aussi Marie-Cécile de Weerd pour m'avoir formé à la goniométrie pour la mesure de la tension de surface.

Un grand merci à Frédéric Maillot pour avoir fourni des spécimens de *Dynastes hercules*, à Erwan Oliviero, Véronique Viguier et Frédéric Fernandez pour les microscopies électroniques à balayage et transmission de *D. hercules*. Je remercie aussi Olivier Ferry pour la réalisation de la tomographie des scarabées.

Je remercie Jean-Jacques Robin et Vincent Lapinte de l'ICGM qui m'ont accueilli à Montpellier pour la modification chimique du chitosan.

Je remercie aussi l'équipe de L'EEIGM qui a été accueillante et où il a été un plaisir d'intervenir en tant que chargé de TD et TP pendant ces quatre années. Je remercie Thierry Czerwiec pour ses encouragements. Dans un autre registre, je tiens ici à remercier mes anciens camarades de bureau : Pierre, Anne-Sophie, Pascale, Théodore, Allan, Thomas, Pavel et Aurelia avec qui j'ai pu passer dans la bonne humeur les moments de la thèse.

Je salue et je remercie également tous les autres camarades doctorant (Joseph, Benjamin, Nicole, Christophe, Vitalis, Fahad, Claudia, Alejandro...) qui ont fait régner une ambiance joyeuse sur le laboratoire et les personnes qui m'ont soutenu pendant cette thèse Matthieu, Johannes, Pierre, Jean-Charles, Guillaume, Laurent, Renaud...

Enfin, je veux remercier ici mes parents, ma sœur, ma famille ainsi que ma compagne pour leur soutien indéfectible et l'aide qu'ils ont pu m'apporter tout au long de ce périple.

Table des matières

Nomenclature et abréviations	10
Introduction générale	11
I. Étude bibliographique	15
1. Présentation du chitosan	16
2. Présentation des différentes techniques d'élaboration de particules, micrométriques et submicrométriques, de chitosan	17
2.1. Méthodes en milieu aqueux	17
2.2. Méthodes émulsionnelles.....	20
2.3. Méthodes par pulvérisation.....	25
2.4. Comparaison des différentes méthodes.....	27
3. Principes généraux de la pulvérisation électrohydrodynamique (P-EHD) pour la production de particules polymériques	32
3.1. Présentation du dispositif usuel.....	32
3.2. Présentation des différents modes de pulvérisation	33
3.3. Cartographie des modes	38
3.4. Modes obtenus lors de l'ajout de polymère en solution	40
3.5. Décharge électrique du gaz environnant	41
3.6. Physique du mode cône-jet	44
3.7. Rupture du jet.....	51
3.8. Fission coulombienne	53
3.9. Influence de la concentration en polymère et de la masse moléculaire sur la morphologie des particules obtenues.....	55
3.10. Collection des particules	56
3.11. Lois de comportement dans le mode cône-jet	56
II. Analyse critique de la littérature	63
1. Méthodologie de l'analyse	65
2. Propriétés physiques des solutions de chitosan pour la P-EHD	67
2.1. Paramètres physiques.....	67
2.2. Les différents solvants pour la P-EHD de chitosan.....	67
2.3. Le mélange de solvants acide acétique – eau	69
2.4. Conclusion.....	81
3. P-EHD du chitosan	82
3.1. Mode micro goutte-à-goutte	82
3.2. Mode cône-jet.....	82
3.3. Monodispersité	92
3.4. Pulvérisation sur collecteur solide	92
3.5. Pulvérisation en milieu liquide.....	102
3.6. Variantes de la pulvérisation mono-axiale : particules compartimentées.....	104
3.7. Conclusion.....	106
III. Mise en place de dispositifs EHD et méthodes de caractérisation	109
1. Présentation des différents dispositifs mis en place	111
2. Techniques d'analyse et présentation du plan d'expérience général	118
2.1. Présentation du plan d'expérience général	118
2.2. Méthodes de caractérisation du chitosan	121

2.3.	Méthodes de caractérisation des solutions	126
2.4.	Méthodes de caractérisation pendant la P-EHD	127
2.5.	Caractérisation des dépôts	127
IV.	<i>Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques</i>	129
1.	Caractérisation du chitosan	131
2.	Élaboration et caractérisation des solutions	132
2.1.	Préparation des solutions	132
2.2.	Conductivité des solutions	132
2.3.	Tension superficielle des solutions	133
2.4.	Caractérisation de la rhéologie des solutions	134
3.	Caractérisation de la P-EHD : décharge couronne et stabilité du cône-jet	137
3.1.	Décharge couronne	137
3.2.	Zones de stabilité du cône-jet	139
3.3.	Effet de la masse moléculaire et de la viscosité sur le cône-jet	147
4.	Caractérisation des échantillons	151
4.1.	Étude morphologique des dépôts : première phase d'étude	151
4.1.	Étude morphologique des dépôts : suite	160
4.2.	Distribution en taille des particules	169
4.3.	Particules en milieu aqueux	176
5.	Conclusion	179
V.	<i>De la nature à la mise en forme du polymère</i>	181
1.	De <i>Tmesisternus isabellae</i> à la production d'un film hygrochrome	183
1.1.	L'hygrochromie chez <i>T.isabellae</i>	183
1.2.	Abstraction et stratégie applicative	183
1.3.	Production d'un film hygrochrome	184
2.	De <i>Dynastes hercules</i> à la production de fibres	188
2.1.	Présentation de <i>D.hercules</i>	188
2.2.	Étude de la structure des élytres de scarabée et de <i>Dynastes hercules</i>	189
2.3.	Abstraction	196
2.4.	Reproduire les fibres	197
3.	Des cigales méditerranéennes aux billes en arrangement compact	200
3.1.	Les ailes de cigales méditerranéennes	200
3.2.	Abstraction et stratégie applicative	201
3.3.	Reproduire la nature	202
4.	Conclusion	205
VI.	<i>Conclusion et perspectives</i>	207
VII.	<i>Bibliographie</i>	209
VIII.	<i>Annexes</i>	i
1.	Calcul de la courbure moyenne et de la force de tension superficielle dans un cône de Taylor	iii
2.	Calcul de la divergence du tenseur de Maxwell autour de l'interface air-gaz	iv
3.	Continuité de la composante tangentielle du champ électrique à l'interface air-gaz ($E_t = E_{t0} = E_{t1}$)	vii
4.	Valeurs de la littérature utilisées pour comparaison des expériences	viii

Table des matières

- 5. **Élaboration d'un modèle pour la taille des particules x**
- 6. **Tableau récapitulatif des expériences xiv**

Nomenclature et abréviations

Chitosan :

GlcN	Glucosamine
GlcNAc	N-acétylglucosamine
M_{GlcN}, M_{GlcNAc}	Masse molaire d'une unité glucosamine ou acétyle glucosamine
M_w, M_v	Masse molaire moyenne en poids, en viscosité du chitosan
DDA	Degré de désacétylation

Composition d'une solution :

Ac	Acide acétique
NaOAc	Acétate de sodium
C_{ch}	Concentration en chitosan
GA	Glutaraldéhyde
FA	Formaldéhyde

Propriétés physiques des solutions :

γ	Tension superficielle
η, η_{sp}, η_r	Viscosité dynamique, spécifique, relative d'une solution
η_0	Viscosité à taux de cisaillement nul
ν	Viscosité cinématique
η_s	Viscosité du solvant
ϵ_r, ϵ_0	Permittivité relative d'un liquide, permittivité du vide
ρ, ρ_p	Masse volumique du liquide, d'une particule
T_{eb}	Température d'ébullition
K	Conductivité
λ_i^0	Conductivité molaire ionique à dilution infinie
λ_i	Conductivité molaire ionique

Pulvérisation EHD :

p	Pression
r_g, d_g	Rayon ou diamètre d'une goutte
r_j, d_j	Rayon ou diamètre du jet
q_s^e	Densité de charge électrique surfacique
Q	Débit
d_0, d_1	Distance aiguille-collecteur, aiguille-électrode
R_0, D_0	Rayon ou diamètre externe de l'aiguille auquel est attaché le ménisque
g	Accélération de la pesanteur
V	Potentiel appliqué à l'aiguille
τ_e	Temps de relaxation électrique
τ_v	Temps de relaxation visqueux
τ_f	Temps de relaxation hydrodynamique
Bo_e	Nombre de Taylor ou « Electrical Bond number »
$\vec{E}, \vec{E}_n, \vec{E}_t$	Champ électrique, normal, tangentiel

Introduction générale

D'après la conférence de Chester tenue en 1986, un biomatériau est un matériau non vivant d'origine naturelle ou synthétique utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques (Williams, 1986; Richard, 2010).

Les biomatériaux sont depuis longtemps utilisés pour le remplacement d'organes ou tissus défaillants ; comme par exemple l'utilisation d'un faux orteil en bois et en cuir attaché à une momie durant l'Égypte ancienne (Hildebrand, 2013), ou encore l'utilisation en dentisterie d'un implant en fer avec ostéo-intégration en France durant l'époque gallo-romaine (Crubezy *et al.*, 1998).

L'avènement des polymères synthétiques au début du 20^e siècle a mené à de nouveaux biomatériaux, l'utilisation en dentisterie du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été introduite en 1937, le DACRON[®] qui est un polymère pour le textile a été utilisé pour fabriquer des prothèses artérielles. En 1960, Charnely a utilisé du PMMA, du polyéthylène et de l'acier inoxydable pour l'arthroplastie totale de la hanche (Ratner *et al.*, 1996). Cependant dans presque tous les cas ces matériaux provenaient d'autres domaines scientifiques sans optimisation pour l'utilisation médicale (Langer et Tirrell, 2004).

Avec l'essor de l'ingénierie tissulaire¹ (IT) et de la vectorisation de molécules thérapeutiques, les nouveaux biomatériaux requièrent de nouvelles fonctionnalités faites pour l'interaction avec le vivant : biocompatibilité (Ratner, 2015), biodégradabilité, bioactivité², délivrance de substances stimulant la croissance des tissus (Chan et Leong, 2008)...

À cet égard, les matériaux biosourcés connaissent un succès important car ils possèdent ces propriétés naturellement et ont l'avantage de ne pas être basés sur le pétrole (Bedian *et al.*, 2017). Certains de ces matériaux sont déjà utilisés dans les blocs opératoires (Bhatia, 2012).

Un matériau biosourcé prometteur est le chitosan, polysaccharide dont la structure est proche de certains constituants du corps humain (glycosaminoglycanes). Le chitosan offre effectivement de nombreux avantages en IT, pour la régénération osseuse et la régénération des tissus nerveux, ou pour former des pansements.

En régénération osseuse, le chitosan promeut l'adhésion et la prolifération des cellules ostéoblastes ainsi que la formation de matrice osseuse minéralisée ; le chitosan entraîne une faible réponse immunitaire et peu d'encapsulation fibreuse³ (Seol *et al.*, 2004; Levengood et Zhang, 2014).

Concernant les tissus nerveux, le chitosan à haut degré de désacétylation empêche l'adhésion et la prolifération des fibroblastes qui sont responsables de la formation de tissu cicatriciel mais favorise plutôt la prolifération des cellules de Schwann et donc la régénération

¹ IT : définition donnée par Akter (Akter, 2016) : « La combinaison de cellules, d'ingénierie des matériaux, et de facteurs biochimiques adéquats pour améliorer ou remplacer des fonctions biologiques. ».

² Bioactivité : « La bioactivité correspond à la propriété particulière que possède un matériau d'engendrer, par une succession de réactions de surface, une liaison intime à l'interface avec les tissus hôtes. » (Lao et Nedelec, 2014).

³ « Des matériaux ou dispositifs implantés dans le corps sont utilisés pour délivrer des médicaments, mesurer des fonctions corporelles, jouer le rôle de prothèse, et supporter l'IT. Cependant le système immunitaire du corps reconnaît de tels implants comme étrangers et les encapsule avec une capsule de collagène dense. » Traduit de l'anglais (Zhang *et al.*, 2013).

des tissus nerveux (Carvalho *et al.*, 2017). Un exemple concret en régénération des tissus nerveux est son utilisation pure sous forme d'hydrogel fragmenté : il a été montré qu'il permet une régénération plus rapide de la moelle épinière sectionnée de rats (Chedly *et al.*, 2017).

Enfin le chitosan est aussi un matériau prometteur pour la fabrication de pansements, notamment pour le traitement des brûlures, en raison de sa nature adhésive, de sa perméabilité à l'oxygène, ainsi que de ses propriétés antibactériennes, antifongiques (Jayakumar *et al.*, 2011) et hémostatiques (Dowling *et al.*, 2011; Q. Chen *et al.*, 2017). De plus, lors de l'application d'un pansement, l'élimination du chitosan des blessures par le système immunitaire peut être accompagnée de la formation de tissu de granulation⁴ et de réponses régénératives de la part du tissu (recrutement de cellules souches mésenchymateuses, vascularisation du tissu et régénération des nerfs) (Hoemann et Fong, 2017).

Le chitosan présente aussi des propriétés intéressantes pour la délivrance de médicaments. Son caractère polycationique⁵ lui permet de porter de l'ADN, des petits ARN interférents ou des protéines ; il se gonfle en milieu acide, permettant un relargage contrôlé au niveau des tumeurs (Seol *et al.*, 2004). Enfin le chitosan est mucoadhésif et permet d'ouvrir les jonctions serrées entre les cellules, ce qui en fait un vecteur intéressant pour la délivrance de principes actifs par voie orale (Sonaje *et al.*, 2012) ou nasale, cette dernière voie d'administration permettant de contourner la barrière hémato-encéphalique et de délivrer des principes actifs directement dans le système nerveux central (Van Woensel *et al.*, 2016).

Avant de pouvoir utiliser le chitosan *in vivo*, il est nécessaire de le mettre en forme selon l'application voulue.

En IT, le contrôle de la taille et de la forme du chitosan est essentiel. Dans le but de mimer les tissus, de nombreuses formes sont utilisées en IT : sphériques, fibreuses, planaires, spongieuses, hydrogel... dans des dimensions variant du nm au mm. Ces formes peuvent être assemblées pour former des matériaux multi-échelles (Mano2015).

En vectorisation de principes actifs, la taille des particules est un paramètre critique pour leur transport dans le corps humain. Par exemple, les microparticules sont capturées par les cellules de Kupffer dans le foie ou piégées dans les réseaux capillaires tandis que les nanoparticules inférieures à 100 nm quittent les vaisseaux sanguins en traversant l'endothélium permettant alors le ciblage de tumeurs (Mitragotri et Lahann, 2009).

L'obtention de tailles homogènes est nécessaire pour pouvoir prédire le comportement des vecteurs dans le corps.

La forme des particules est aussi un paramètre important : par exemple, lors d'un contact entre un macrophage et un vecteur, l'initiation de la phagocytose dépend de la forme locale du vecteur au point de contact (Champion et Mitragotri, 2006).

Les méthodes électrohydrodynamiques basées sur l'application d'un champ électrique à un liquide en mouvement semblent désignées pour ces besoins. En effet avec un seul appareil elles permettent de mettre en forme des polymères sous formes de films ou sphères ou capsules compartimentées par pulvérisation⁶ électrohydrodynamique (P-EHD) ou sous forme de fibres par électrofilage sur une large gamme de tailles et théoriquement avec une

⁴ Tissu de granulation : nouveau tissu conjonctif et capillaires sanguins qui se forment à la surface d'une blessure pendant le processus de guérison. (source : medimex).

⁵ Polycation : cation possédant plusieurs charges positives.

⁶ Les termes atomisation, pulvérisation, brumisation, aérosols renvoient au même principe de phase dispersée (dans le sens où ses constituants n'occupent pas un volume connexe) (Le Moyne, 2010).

distribution de tailles étroite. En Figure 1 est présentée une image d'un cône-jet d'une solution de chitosan. Ce cône-jet est le mécanisme de base des méthodes décrites. Le cône permet d'obtenir un jet de taille inférieure au diamètre de l'aiguille utilisée. Le cône-jet est produit par application d'un potentiel électrique à l'aiguille au travers de laquelle la solution passe. En P-EHD le jet se fragmente en gouttes pour produire des particules ou un film. Des variantes de la méthode sont la P-EHD coaxiale et émulsionnelle pour lesquelles une deuxième phase contenant une autre substance est introduite dans la solution pour produire des particules compartimentées. En électrofilage le jet solidifie avant fragmentation, permettant ainsi l'élaboration de fibres. En comparaison des méthodes émulsionnelles, les volumes de solvant sont moindres et les produits utilisés moins toxiques, ce qui est important pour les applications en santé. Les applications de la P-EHD de chitosan sont déjà nombreuses.

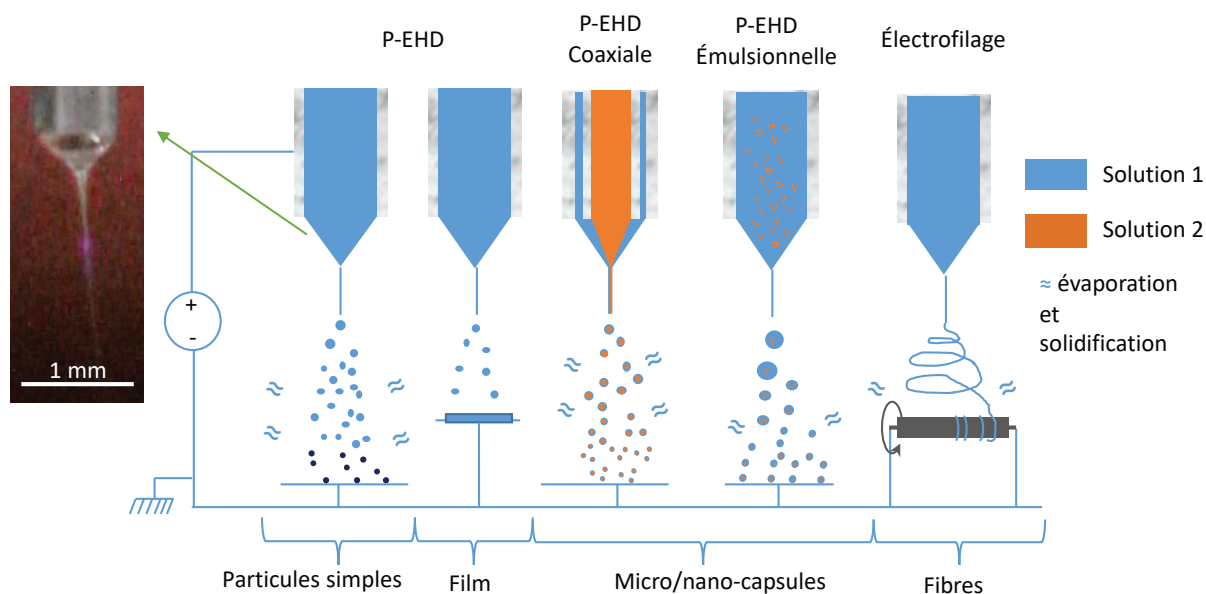


Figure 1 Présentation de différentes méthodes électrohydrodynamiques obtenues avec un même dispositif. L'image de gauche présente une solution de chitosan qui passe au travers d'une aiguille métallique et est accélérée par le potentiel électrique appliqué à l'aiguille. Le jet peut se fragmenter en gouttes qui formeront des particules après évaporation ou un film (P-EHD simple). Si une deuxième solution est ajoutée alors des particules compartimentées peuvent être produites (P-EHD coaxiale et émulsionnelle). Si l'évaporation est suffisante, le jet ne se rompt pas et il est possible de former des fibres (électrofilage).

La P-EHD de chitosan a été étudiée en IT pour la production de microbilles poreuses injectables (Maeng *et al.*, 2009), pour la formation de microbilles de chitosan comprenant de la gélatine (Karimian, Mashayekhan et Baniyadi, 2016; Radaei, Mashayekhan et Vakilian, 2017; Atay *et al.*, 2018) et pour la production de matériaux hybrides composés de fibres et de nano sphères (Korina *et al.*, 2013). Enfin, la P-EHD permet d'encapsuler des cellules vivantes ou des levures sans les endommager (Fukui *et al.*, 2010; Yunoki *et al.*, 2014).

Les vecteurs produits par P-EHD de chitosan sont aussi étudiés pour de nombreuses applications : délivrance de principes actifs dans les poumons (Zhang et Kawakami, 2010), traitement ciblé des tumeurs (Songsurang *et al.*, 2011; Arya et Katti, 2015; Naghibi Beidokhti *et al.*, 2017), délivrance de peptides (Rasekh *et al.*, 2015), délivrance d'ADN et de petit ARN interférent (Paecharoenchai *et al.*, 2011), capsules répondantes aux stimuli lumineux et ultrasons (Li *et al.*, 2017).

D'autres applications de la P-EHD de chitosan sont la purification de l'eau (Liu, Bai et Sun, 2011a; Vu, Li et Wang, 2013; Shi *et al.*, 2016; Tu *et al.*, 2017; Yu *et al.*, 2017), le piégeage de catalyseurs pour des réactions chimiques (Shao et Qi, 2017), la coagulation du sang (Q. Chen *et al.*, 2017), le développement de films antimicrobiens pour le packaging des aliments

(Stoleru *et al.*, 2016), et le dépôt de films sur textile pour conférer des propriétés antibactériennes (Islam *et al.*, 2011).

La P-EHD de chitosan est donc déjà largement utilisée pour de nombreuses applications. Néanmoins plusieurs problèmes limitent son utilisation :

- Non uniformité des tailles de particules.
- Variabilité du procédé en fonction du chitosan employé, du mélange utilisé et du dispositif expérimental.

Ainsi, dans cette thèse, nous nous sommes attachés à comprendre comment produire des particules de chitosan de tailles uniformes et contrôlées à l'aide de la P-EHD.

La première partie est un état de l'art sur l'élaboration de particules de chitosan et par P-EHD. Après une présentation du chitosan et des différentes méthodes d'élaboration de particules de chitosan, les principes de production de particules par P-EHD sont présentés.

La deuxième partie est une analyse critique de la littérature qui compare les lois connues pour la P-EHD et leur application au cas de la P-EHD de chitosan.

La troisième partie présente la mise en place de la démarche expérimentale. Les différents dispositifs testés et utilisés sont présentés ainsi que les méthodes de caractérisation et le plan d'expérience général.

Dans la quatrième partie sont présentés les résultats sur la stabilité du cône-jet, la morphologie des dépôts obtenus et le contrôle de la distribution en taille des particules.

Enfin une dernière partie est une ouverture sur les nombreuses possibilités d'utilisation du chitosan inspirées par la nature. En effet, grâce à la combinaison de formes simples, des insectes bénéficient de propriétés mécaniques avantageuses ainsi que de propriétés hydrochromiques.

I. Étude bibliographique

Dans l'étude bibliographique, une première partie est dédiée à la présentation du chitosan.

Dans une deuxième partie les différentes méthodes de production de particules submicrométriques de chitosan sont présentées. Ces méthodes sont ensuite comparées en fonction du critère de monodispersité et de leurs avantages et inconvénients .

Dans une troisième partie, les principes généraux pour la production de particules par P-EHD sont présentés.

I. Étude bibliographique	15
1. Présentation du chitosan	16
2. Présentation des différentes techniques d'élaboration de particules, micrométriques et submicrométriques, de chitosan	17
2.1. Méthodes en milieu aqueux	17
2.2. Méthodes émulsionnelles.....	20
2.2.1. (i) Réalisation d'une émulsion	20
2.2.2. (ii) Méthodes de solidification des gouttelettes	23
2.3. Méthodes par pulvérisation.....	25
2.4. Comparaison des différentes méthodes.....	27
3. Principes généraux de la pulvérisation électrohydrodynamique (P-EHD) pour la production de particules polymériques	32
3.1. Présentation du dispositif usuel.....	32
3.2. Présentation des différents modes de pulvérisation	33
3.2.1. Mode goutte-à-goutte	33
3.2.2. Mode jet.....	33
3.2.1. Goutte-à-goutte électrique (electro-dripping).....	35
3.2.2. Mode fuseau	35
3.2.1. Mode cône-jet intermittent	36
3.2.2. Mode cône-jet.....	37
3.2.3. Mode multi-jet	37
3.3. Cartographie des modes	38
3.4. Modes obtenus lors de l'ajout de polymère en solution	40
3.5. Décharge électrique du gaz environnant	41
3.6. Physique du mode cône-jet	44
3.6.1. Forces hydrodynamiques	44
3.6.2. Forces électriques	45
3.6.3. Forces en équilibre	46
3.6.4. Conductivité ohmique	47
3.6.5. Mécanismes du cône-jet	47
3.7. Rupture du jet	51
3.7.1. Rupture axisymétrique.....	51
3.7.2. Rupture asymétrique	52
3.7.3. Rupture : effets viscoélastiques	52
3.8. Fission coulombienne	53
3.9. Influence de la concentration en polymère et de la masse moléculaire sur la morphologie des particules obtenues.....	55
3.10. Collection des particules	56
3.11. Lois de comportement dans le mode cône-jet	56

1. Présentation du chitosan

Le chitosan est un polysaccharide dérivé de la chitine qui est notamment présente dans les carapaces des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides...) et dans de nombreuses espèces du règne animal (Jeuniaux, 1982). La chitine a été découverte en 1811 par le nancéien Henri Braconnot (Labrude et Becq, 2003). En 1859, Charles Rouget découvre le chitosan en traitant de la chitine à haute température dans de la potasse (Crini, Badot et Guibal, 2009). En comparaison de la chitine, le chitosan offre l'avantage d'être soluble en milieu aqueux acide rendant ses applications plus aisées.

La chitine est formée de la répétition d'unités monomères N-acétylglucosamine (voir Figure 2c), et est relativement difficile à solubiliser à cause des liaisons hydrogènes qui se forment entre les macromolécules. En désacétylant la chitine, les unités N-acétylglucosamine sont remplacées par des unités glucosamines : on appelle degré de désacétylation (DDA) la proportion de ces unités.

$$DDA = \frac{N}{N_{tot}} \times 100 \% \quad \text{Eq. 1}$$

Avec le N le nombre d'unité désacétylées et N_{tot} le nombre total d'unités acétylées et désacétylées (Figure 2c).

Lorsque le DDA dépasse 50%, le polymère devient soluble en milieu aqueux acide et est alors dénommé chitosan (rinaudo2006), en milieu acide les amines primaires $R-NH_2$ des unités glucosamines sont protonés en $R-NH_3^+$ conférant un caractère polycationique au chitosan.

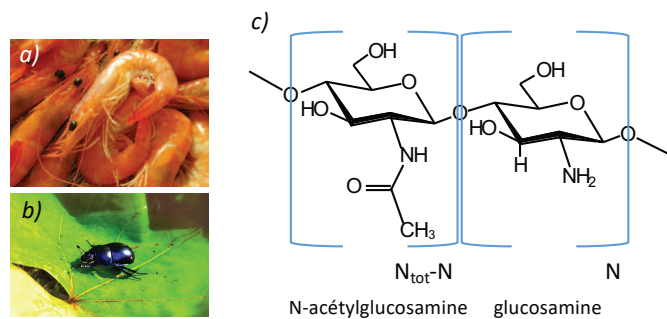


Figure 2 a,b) Photos d'arthropodes (crevettes et scarabée) pour lesquels la chitine est présente naturellement dans la cuticule (crédits photos : Peter Chou, Krzysztof Niewolny). (c) Structure chimique du chitosan : N est le nombre d'unité glucosamine et $N_{tot} - N$ le nombre d'unité N-acétylglucosamine.

2. Présentation des différentes techniques d'élaboration de particules, micrométriques et submicrométriques, de chitosan

Une partie des méthodes développées pour la production de microparticules s'intéressent à la microencapsulation de matières actives, on distingue alors deux types de particules : nano/micro-capsules ou nano/micro-sphères. Dans une microsphère la matière active est dispersée dans un matériau enrobant (ici le chitosan) tandis que pour une microcapsule la matière active sous forme solide ou liquide est enveloppée par le matériau enrobant qui forme une membrane solide (Figure 3) (Benoît, Richard et Vernier-Julienne, 2018).

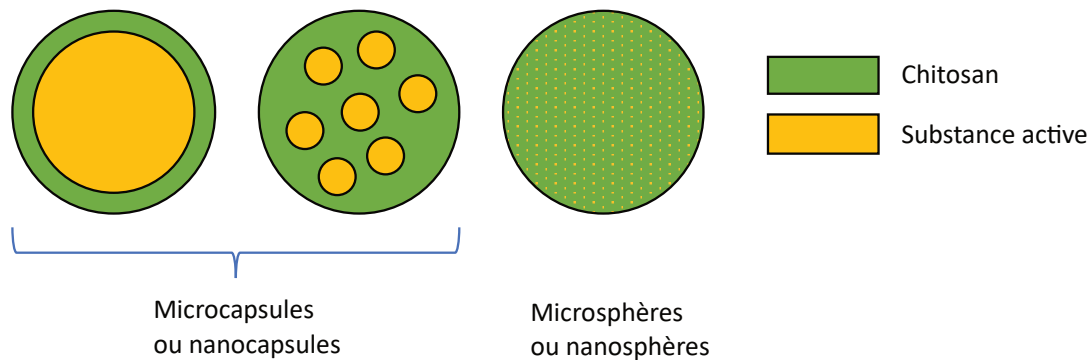


Figure 3 Représentation schématique de deux types de microparticules sphériques utilisées pour la microencapsulation de substances actives.

Dans cette partie sont d'abord présentés les principes de différentes méthodes d'élaboration de particules de chitosan en se limitant aux méthodes qui ne requièrent pas de pré-modification chimique du chitosan et pour lesquelles le chitosan est le constituant principal. Dans un deuxième temps ces méthodes seront comparées par rapport à l'uniformité des distributions de particules obtenues et par rapport à leurs avantages et inconvénients.

2.1. Méthodes en milieu aqueux

Les méthodes en milieu aqueux ne nécessitent pas l'utilisation de phase huileuse ; ces méthodes sont la précipitation, la coacervation complexe et la gélation ionique.

1. Précipitation/coacervation

Le chitosan est dissout dans une solution aqueuse contenant de l'acide acétique et un tensioactif. Une solution désolvatante (par exemple alcaline) est ajoutée goutte-à-goutte sous agitation avec un agitateur à lames (hautes forces de cisaillement) et/ou ultrasonication (voir Figure 4). Après formation, les particules sont récupérées par centrifugation et suspendues dans de l'eau (Berthold, Cremer et Kreuter, 1996). Des particules sphériques sont obtenues dont la taille dépend de la masse moléculaire et de la concentration en chitosan (Scalera *et al.*, 2016). Les particules produites par cette méthode peuvent avoir une stabilité de trois jours en solutions tampon (pH=7,2) (Scalera *et al.*, 2016). Certains auteurs ont noté que ces particules étaient instables et les ont donc réticulées avec du glutaraldéhyde (Tian et Groves, 1999).

La précipitation/coacervation peut aussi être induite par relargage par ajout de sel (salting out), cette méthode a été utilisée par Koppolu *et al.* pour former des particules de chitosan encapsulant des protéines, l'auteur note que l'utilisation de la sonication permet d'améliorer l'uniformité en taille des particules (Koppolu *et al.*, 2014).

Certains auteurs comme Scalera *et al.* et Koppulu *et al.* utilisent de manière interchangeable le terme précipitation et le terme coacervation⁷ tandis que Berthold *et al.* n'utilisent que le terme précipitation. La précipitation et la coacervation sont deux phénomènes différents ; la coacervation mène à une séparation de phase liquide-liquide tandis que la précipitation mène à une transition de phase liquide-solide, cependant les deux termes sont souvent utilisés de manière interchangeable (Comert *et al.*, 2016). Les deux phénomènes peuvent être distingués en microscopie optique à fond clair car la coacervation permet d'obtenir des gouttes fluides sphériques et la précipitation produit des solides irréguliers (Comert et Dubin, 2017).

Une représentation schématique de la méthode est présentée Figure 4.

2. Complexation polyélectrolyte-polyélectrolyte et coacervation complexe

Un complexe polyélectrolyte est un complexe polymère-polymère neutre composé de macromolécules portant des charges de signes opposés permettant la liaison des macromolécules par interaction électrostatique (Hess *et al.*, 2006).

Le chitosan a été complexé avec de nombreux polyanions comme l'alginate (Sæther *et al.*, 2008), le sulfate de chondroïtine (Santo *et al.*, 2012), la gomme arabique (Espinosa-Andrews *et al.*, 2007), l'acide hyaluronique (Kayitmazer, Koksall et Kilic Iyilik, 2015), la gélatine (Silva et Andrade, 2009), le sulfate de dextran (Drogoz *et al.*, 2007) ou encore la pectine (Bigucci *et al.*, 2008).

Le chitosan peut aussi être complexé directement avec la substance à encapsuler comme par exemple avec du petit ARN interférent qui est polyanionique (Vauthier, Zandanel et Ramon, 2013).

Pour cela deux solutions contenant les polyélectrolytes sont mélangées goutte-à-goutte sous agitation à l'aide d'un élément dispersant. En jouant sur le ratio de charges polyanion/polycation il est possible de varier le potentiel zeta des particules et d'obtenir de petites ou grandes particules (Sæther *et al.*, 2008). La vitesse de rotation et les dimensions de l'élément dispersant ont aussi une influence sur la taille. Cette méthode permet de produire des complexes dont la taille varie entre 100 et 6000 nm (Sæther *et al.*, 2008).

Un cas particulier est le mélange en quantités stœchiométriques de solutions hautement concentrées en polyélectrolytes dont les masses moléculaires sont importantes et

⁷ « Coacervation : mécanisme de séparation de phase se produisant dans les solutions de polymères et mettant en jeu la formation de microdomaines riches en polymère (coacervats) coexistant avec une phase continue pauvre en polymère. La coacervation peut être simple (un seul polymère) ou complexe (deux polymères ou plus). La formation de certaines microcapsules cœur-écorce passe par la formation et l'agglomération de coacervats à l'interface eau/huile. » Source : (Quellet, 2016).

similaires, qui mène à la formation d'un système à deux phases consistant en une phase liquide et en une phase riche en complexes polyélectrolytes, on peut alors parler de coacervats complexes (Kulkarni *et al.*, 2016).

Les conditions optimales pour la coacervation complexe sont obtenues lorsque le pH est ajusté à une valeur à laquelle la quantité de charges des deux colloïdes est équivalente car le plus grand nombre de liaisons ioniques est formé à ce pH (espinosa-andrews2007).

Lorsque l'un des deux polyélectrolytes est en excès par rapport à l'autre la séparation de phase est empêchée par l'excès de charge portée par les agrégats et les complexes sont solubles en solution (Gucht *et al.*, 2011).

3. Gélification ionique

Un processus doux pour la génération de microparticules de chitosan est la gélification ionique. Cette méthode utilise le caractère polycationique du chitosan en solution acide en le mélangeant avec un polyanion (TPP par exemple). Lors de l'ajout d'une solution aqueuse de TPP à la solution de chitosan sous agitation, des nanoparticules sont formées par l'interaction entre groupes positifs du chitosan et négatifs du TPP (Calvo *et al.*, 1997). En utilisant différents ratios chitosan/TPP il est possible de contrôler la taille des particules (Koukaras *et al.*, 2012).

Le mélange entre la solution de TPP et de chitosan est généralement réalisé simplement à l'aide d'un bécher et d'un agitateur (Calvo *et al.*, 1997) cependant il peut aussi être réalisé avec un dispositif microfluidique (Majedi *et al.*, 2012). Les particules seraient alors plus petites, plus monodisperses et la méthode serait plus reproductible (Majedi *et al.*, 2012).

La microfluidique correspond à la manipulation de fluides dans des canaux aux dimensions de quelques dizaines de micromètres (Whitesides, 2006). Les techniques microfluidiques permettent notamment la réalisation de dispersions gaz-liquide (bulles) ou liquide-liquide (gouttes). Il est possible de distinguer différentes méthodes selon la géométrie du dispositif utilisé : (1) courants parallèles (co-flowing) (2) flux croisés (jonction T) et (3) flux focalisés (flow-focusing) (Nardello-Rataj et Ontiveros, 2019). La méthode à l'avantage d'être versatile et permet la réalisation de particules compartimentées. En utilisant des concentrations très faibles de polymère il est possible d'obtenir des particules de dimensions nanométriques (Liu *et al.*, 2017).

Majedi *et al.* ont utilisé la méthode par focalisation de flux avec deux phases aqueuses contenant du chitosan ou de l'ATP (polyanion : Adénosine TriPhosphate). Plus récemment Pessoa *et al.* ont rapporté que l'utilisation de ce dispositif était peu reproductible car le chitosan et l'ATP forment des filaments à l'interface des deux phases qui peuvent obstruer les canaux microfluidiques (Pessoa, Sipoli et De La Torre, 2017).

Pour surmonter ce problème ils ont décidé d'introduire une troisième phase contenant seulement de l'eau pour empêcher la formation de structures filamentaires à la frontière de la phase contenant du chitosan et de celle contenant de l'ATP (voir Figure 4). Pessoa *et al.* ont pu alors obtenir de manière reproductible des nanoparticules de 85 nm de diamètre.

Pour la gélification ionique plusieurs polyions comme le TPP et l'ATP sont utilisés, Zhang et al. rapportent également l'utilisation de l'acide phytique (Zhang *et al.*, 2014).

Les particules produites par gélification ionique sont peu stables pour des pHs et forces ioniques correspondants au milieu physiologique, en fonction de leur DDA et Mw elles peuvent soit se dissoudre soit s'agréger et précipiter (Huang, Cai et Lapitsky, 2015). Ces particules peuvent être stabilisées en modifiant leurs surfaces par exemple en déposant un polysaccharide tel que l'alginate ou l'acide hyaluronique (Huang, Cai et Lapitsky, 2015).

Ces différentes méthodes sont résumées dans la Figure 4.

Méthodes en milieu aqueux

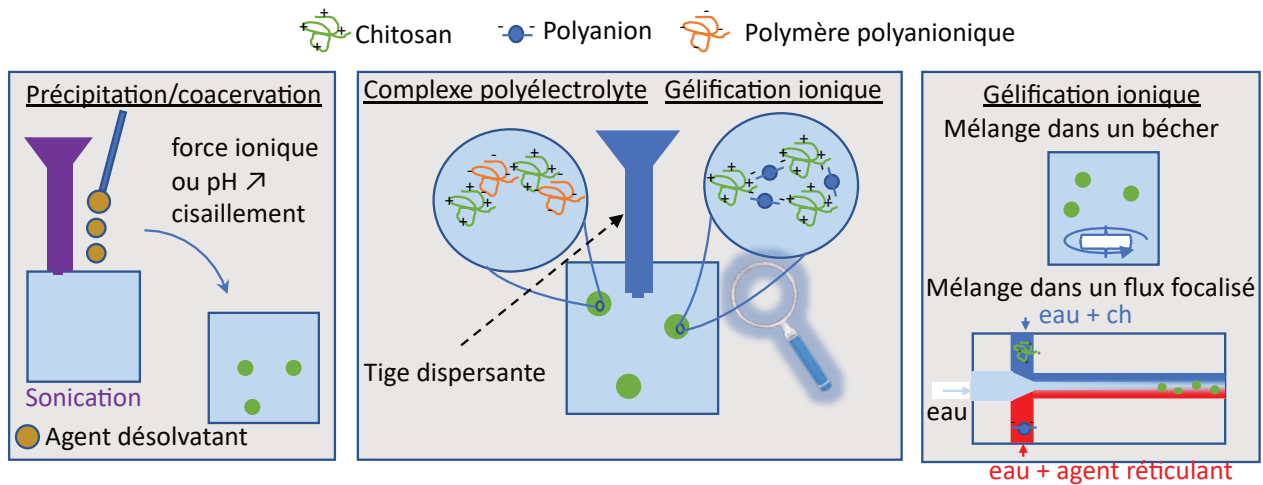


Figure 4 Résumé schématique des méthodes de production de sphères de chitosan en milieux aqueux

2.2. Méthodes émulsionnelles

De nombreuses méthodes d'élaboration de microparticules de chitosan sont basées sur l'utilisation d'émulsions⁸ avec la phase aqueuse qui contient le chitosan. Ces méthodes sont divisées en deux étapes (i) réalisation d'une émulsion (ii) solidification des gouttelettes.

2.2.1. (i) Réalisation d'une émulsion

La réalisation d'une émulsion pour la production de particules de chitosan peut être faite selon différentes méthodes : par agitation, par utilisation de micelles inverses, à l'aide d'une membrane poreuses et par méthodes microfluidiques. Ces quatre méthodes sont présentées ci-dessous :

⁸ « Selon l'IUPAC, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables constitués de gouttelettes d'un liquide ou d'un cristal liquide dispersé dans un autre avec lequel il est pratiquement non miscible. » (Salager, Anton et Aubry, 2006).

1. Émulsion réalisée par agitation

Une phase huileuse et une phase aqueuse sont mélangées sous haute agitation. Sous l'effet de l'agitation les gouttelettes sont soumises à de fortes forces de cisaillement les cassant en gouttelettes plus fines pour créer une émulsion. L'ajout d'un agent tensioactif permet de stabiliser l'émulsion.

De nombreux auteurs utilisent cette méthode pour réaliser une émulsion eau dans huile (E/H) dont la phase aqueuse contient du chitosan et de l'acide acétique pour le solubiliser (Tokumitsu, Ichikawa et Fukumori, 1999; Perugini *et al.*, 2000; Kofuji *et al.*, 2005; Karnchanajindanun *et al.*, 2010; Phromsopha et Baimark, 2010; Villicaña-Molina *et al.*, 2019).

Les agents tensioactifs utilisés par ces auteurs sont la lécithine et le monolaurate de sorbitane (span 20[®]), le monooléate de sorbitane (span 80[®]) et enfin le sesquioléate de sorbitane (mélange de monooléate et dioléate de sorbitane). L'utilisation de ces agents pourrait être problématique, par exemple, le sesquioléate de sorbitane est un potentiel allergène au contact de la peau (Asarch et Scheinman, 2008). Différentes huiles sont utilisées pour la phase huileuse (huile d'olive, huile minérale, acétate d'éthyle). L'agitation peut être faite à l'aide d'une tige d'agitation à lame, d'un agitateur magnétique ou disperseur rotor-stator.

Il est aussi possible de produire des émulsions huile dans eau H/E (Souza *et al.*, 2014). Pour cela un tensioactif anionique peut être utilisé, ce qui a pour effet de stabiliser l'émulsion en formant un complexe avec le chitosan qui entoure les gouttelettes d'huile (Sunintaboon *et al.*, 2012).

Pour la réalisation d'émulsions huile dans eau dans huile (H/E/H), une émulsion H/E est dispersée dans une phase huileuse pour créer une émulsion H/E/H. Cette méthode peut être utilisée pour encapsuler une substance lipophile⁹ ou créer des particules poreuses (Genta *et al.*, 1997; Adachi *et al.*, 1999).

Enfin il est aussi possible d'utiliser des émulsions E/H/E pour réaliser des capsules recouvertes de chitosan (Dev *et al.*, 2010; Prado *et al.*, 2017).

Une représentation schématique de la méthode est présentée Figure 5.

2. Émulsion réalisée à l'aide de micelles inverses

Le cœur aqueux de micelles inverses est utilisé comme nanoréacteur pour préparer des sphères. La taille des micelles inverses est généralement entre 1 et 10 nm, et ces gouttes sont considérées comme étant hautement monodisperses (Mitra *et al.*, 2001). Les auteurs ont dissous un surfactant dans une solution huileuse qui favorise la formation de micelles inverses (AOT di(éthylhexyl)sulfocinate de sodium), puis ont ajouté la solution aqueuse de chitosan et les substances à encapsuler sous agitation permanente. Orellano *et al.* ont étudié l'influence de la concentration en chitosan et du ratio eau/tensioactif (Orellano *et al.*, 2017).

⁹ Lipophile : « littéralement : aime les graisses. Dans le cas d'entité moléculaires cela correspond à la tendance à se dissoudre dans les corps gras ». Traduit de l'anglais (IUPAC, 1997).

La méthode est schématisée Figure 5.

3. Réalisation d'une émulsion assistée par membrane

Une solution aqueuse de chitosan et d'acide acétique est poussée au travers d'une membrane dont la taille des pores (entre 0,5 μm et 19,6 μm) est monodisperse. Les gouttes forment une émulsion E/H qui est stabilisée à l'aide d'un émulsifiant (PO-500). Les auteurs indiquent qu'une membrane traitée pour être hydrophobe résultait en une meilleure monodispersité en taille des particules (Wang, Ma et Su, 2005). La méthode est schématisée Figure 5.

4. Réalisation d'une émulsion par microfluidique

Yang *et al.* ont utilisé un dispositif avec géométrie en jonction T (voir Figure 5 flux croisés) pour disperser une phase aqueuses de chitosan dans une phase huileuse composée d'huile minérale et contenant un tensioactif (span 80). La distribution de gouttes obtenue est bimodale, en effet chaque goutte est accompagnée d'une goutte satellite de taille plus petite. Cependant les gouttes se déplacent différemment dans le flot en fonction de leur taille, en exploitant ce mécanisme Yang *et al.* ont pu séparer les gouttes primaires et secondaires et obtenir des distributions unimodales (Yang *et al.*, 2009). La méthode est schématisée Figure 5.

La méthode par focalisation de flux a aussi été utilisée par Yang *et al.*, pour créer des émulsions E/H avec des phases aqueuses de chitosan et huileuse de tournesol (Yang *et al.*, 2007, 2016). Zamora-Mora *et al.* ont également utilisé cette méthode avec une phase continue formée d'une huile minérale et contenant du span 80. Additionnellement Zamora-Mora *et al.* ont utilisé un dispositif modifié permettant la solidification des gouttes en même temps que leur mise en forme en mélangeant en même temps trois phases aqueuses (chitosan, TPP, Ac seul) dans une phase huileuse continue (Zamora-Mora *et al.*, 2014). Cette méthode est considérée comme avantageuse pour solidifier des gouttes de petites tailles qui ne peuvent être séparées efficacement de la phase continue par l'action de la gravité ou par centrifugation (Zamora-Mora *et al.*, 2014).

2.2.2. (ii) Méthodes de solidification des gouttelettes

La solidification des gouttelettes de l'émulsion peut être faite selon différentes méthodes : évaporation du solvant, diffusion du solvant, coalescence des émulsions, réticulation et précipitation sur gouttelettes.

1. Évaporation du solvant

Une fois l'émulsion formée, l'eau est ensuite évaporée en chauffant l'ensemble sous pression réduite et en agitant. Après évaporation complète de l'eau, les particules de chitosan précipitées sont en suspension dans la phase huileuse, elles sont récupérées par centrifugation puis filtrées (Perugini *et al.*, 2000; Villicaña-Molina *et al.*, 2019).

2. Diffusion du solvant

Une émulsion est formée en versant cette solution goutte-à-goutte dans un solvant partiellement miscible avec l'eau sous haute agitation. L'eau diffuse dans la phase huileuse (par exemple acétate d'éthyle) et les particules de chitosan précipitent (Karnchanajindanun *et al.*, 2010; Phromsopha et Baimark, 2010).

3. Coalescence des émulsions

Deux émulsions E/H sont créées une contenant du chitosan et l'autre un agent solidifiant pour le chitosan. Les deux émulsions sont mélangées sous agitation vigoureuse.

L'agent solidifiant peut être un métal permettant la chélation du chitosan comme le gadolinium ou le cuivre (Tokumitsu, Ichikawa et Fukumori, 1999; Kofuji *et al.*, 2005).

L'agent solidifiant peut aussi être du NaOH ou TPP (tripolyphosphate) (Balcerzak, Kucharska et Gruchała, 2013).

4. Réticulation

Un agent réticulant est introduit dans la phase huileuse ou aqueuse et forme des liaisons entre les molécules de chitosan.

Il est possible de distinguer la réticulation chimique et ionique.

La réticulation chimique consiste à créer des liaisons covalentes entre molécules de chitosan. L'avantage de cette méthode est que les sphères produites restent par la suite stables en milieu acide. Différents agents comme le glutaraldéhyde, le téréphthalaldéhyde et la génipine sont utilisés (Mitra *et al.*, 2001; Wang, Ma et Su, 2005; Karnchanajindanun *et al.*, 2010; Villicaña-Molina *et al.*, 2019).

La réticulation ionique est faite en ajoutant un agent poly-anionique comme le triphosphosphate dans la solution les ions négatifs se lient aux groupes positifs du chitosan (Phromsopha et Baimark, 2010).

5. Coacervation sur gouttelettes

Les étapes de la microencapsulation par coacervation sont décrites par Benoit *et al.* , pour résumer, tout d'abord la substance à encapsuler est dispersée dans une phase aqueuse contenant la matière encapsulante. La coacervation est induite par exemple par changement de pH, si les conditions d'étalement sont respectées, les gouttes de coacervat peuvent alors s'adsorber à la surface des gouttes de la dispersion et former une couche enrobante, finalement cette couche peut être consolidée par réticulation (Benoît, Richard et Vernier-Julienne, 2018).

Souza *et al.* ont encapsulé de l'huile de limonène avec du chitosan par coacervation simple, pour cela le chitosan est dissout dans la phase aqueuse d'une émulsion H/E. L'émulsion est versée goutte-à-goutte dans une solution alcaline, le chitosan précipite alors à l'interface H/E (Souza *et al.*, 2014).

Rutz *et al.* ont créé une émulsion d'huile de palme dans une phase aqueuse de chitosan puis ont ajouté du carboxyméthylcellulose (polyanionique) pour provoquer une coacervation complexe ils n'ont cependant pas réticulé la couche enrobante (Rutz *et al.*, 2016).

Roy *et al.* ont produit des microcapsules avec un cœur de n-hexadécane et une carapace formée de gélatine de type B et de chitosan pour cela ils ont d'abord préparé une solution de chitosan et gélatine à un pH de 5,5 et une température de 50 °C pendant 24h puis ont ajouté du n-hexadécane sous agitation en maintenant une température importante, ils ont ensuite diminué la température pour induire la formation de particules de type Pickering¹⁰. Finalement ils ont ajouté du glutaraldéhyde pour améliorer les propriétés mécaniques de la carapace (Roy *et al.*, 2018).

Les différentes méthodes émulsionnelles sont résumées dans la Figure 5.

¹⁰ «Les émulsions de Pickering sont des systèmes dispersés de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides colloïdales. Ces émulsions diffèrent donc des émulsions standards qui sont stabilisées par des tensioactifs dits émulsifiants.» (Ridel, 2015).

Méthodes émulsionnelles

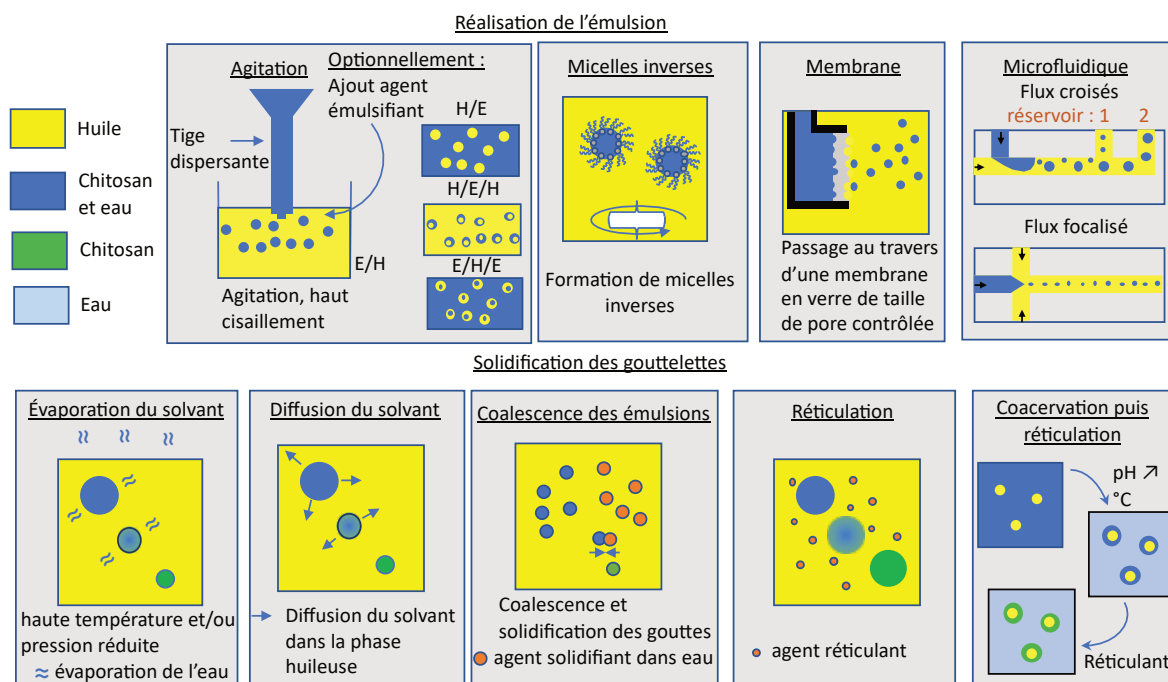


Figure 5 Résumé schématique des différentes méthodes pour créer des particules de chitosan à partir d'émulsion d'eau et d'huile.

2.3. Méthodes par pulvérisation

Les méthodes par pulvérisation sont basées sur la dispersion d'une phase continue de liquide dans un milieu gazeux, les différentes méthodes sont la P-EHD, la nébulisation séchage, l'atomisation assistée par CO₂ supercritique (CO₂ sc) et l'antisolvant supercritique.

1. Electrospraying ou pulvérisation électrohydrodynamique (P-EHD)

Une solution contenant du chitosan de l'eau et de l'acide acétique, est poussée au travers d'une canule (aiguille) et éjectée par un champ électrostatique vers un collecteur. Le jet se rompt en gouttes de petites taille dont le solvant s'évapore avant d'atteindre le collecteur pour former des particules (Arya *et al.*, 2009; Zhang et Kawakami, 2010). Le collecteur peut être solide ou liquide (Wang *et al.*, 2015) (voir Figure 6).

2. Nébulisation séchage

Du liquide est atomisé (nébulisé) en sortie de buse, les gouttes sont envoyées dans la chambre en même temps que de l'air chaud. Le flux d'air chaud permet l'évaporation et la solidification des gouttelettes. Les particules sont séparées du flux d'air dans un cyclone (ou à l'aide de sacs filtrants ou d'un précipitateur électrostatique) et collectées dans une bouteille.

L'atomisation peut être faite de différentes manières, généralement le liquide sous pression est poussé au travers d'une petite buse (injection) en sortie qui permet l'augmentation de la pression et la pulvérisation.

La pulvérisation de chitosan est généralement effectuée avec une buse simple (He, Davis et Illum, 1999; Filipović-Grčić *et al.*, 2000; Katsarov *et al.*, 2017). Elle est aussi effectuée par pulvérisation rotative (Takeuchi *et al.*, 2000; Klinkesorn *et al.*, 2006) (voir Figure 6).

La méthode d'atomisation et séchage permet d'utiliser lors de la production de particules de chitosan des débits importants entre 0,180 et 3 L.h⁻¹ (Estevinho *et al.*, 2013). La taille des particules obtenues varie entre plusieurs centaines de nanomètres et quelques dizaines de micromètres (He, Davis et Illum, 1999; Filipović-Grčić *et al.*, 2000; Katsarov *et al.*, 2017).

3. Atomisation assistée par CO₂ supercritique (CO₂ sc)

Du CO₂ sc (supercritique) et une solution aqueuse contenant du chitosan sont mélangés sous haute pression (105 bar) et à haute température (85°C) dans un saturateur pour que le CO₂ sc pénètre dans la solution (Reverchon et Antonacci, 2006). Le mélange passe alors dans une fine canule avant d'être pulvérisée dans un précipitateur. La pulvérisation a lieu en deux temps ; les gouttes primaires sont créées par l'injection puis les gouttes sont encore divisées par l'expansion du CO₂ au sein des gouttes (atomisation par décompression) (Reverchon et Antonacci, 2006).

Pour mélanger efficacement le CO₂ sc dans la solution de hautes températures et pression sont utilisées dans le saturateur. Un générateur de cavités peut être utilisé dans le saturateur pour améliorer la diffusion de CO₂ sc dans la solution (Shen *et al.*, 2014)

Une variante de la méthode permet de produire des particules de chitosan sans utilisation d'acide acétique. Le chitosan est dispersé dans un volume d'eau, l'ensemble est mis dans un récipient dans lequel du CO₂ est ajouté à haute pression (20 MPa). Le CO₂ diffuse dans la solution et son pouvoir acidifiant permet de solubiliser le chitosan résultant en deux phases, l'une constituée de CO₂ dissout, de chitosan et d'eau, l'autre constituée d'eau et de CO₂ sc. La solution est ensuite atomisée (Hijazi *et al.*, 2017).

4. Antisolvant (CO₂ sc) supercritique

Une solution aqueuse de chitosan contenant une proportion importante de solvant organique (jusqu'à 50% massique) est injectée dans un récipient contenant du CO₂ sc.

La miscibilité réciproque du CO₂ et du solvant organique induit un effet anti-solvant permettant la cristallisation des particules de chitosan. Le CO₂ quitte le récipient avec le solvant organique (Hijazi *et al.*, 2017). Les particules sont collectées dans un bain de coagulation.

Ces différentes méthodes sont résumées dans la Figure 6.

Méthodes par pulvérisation

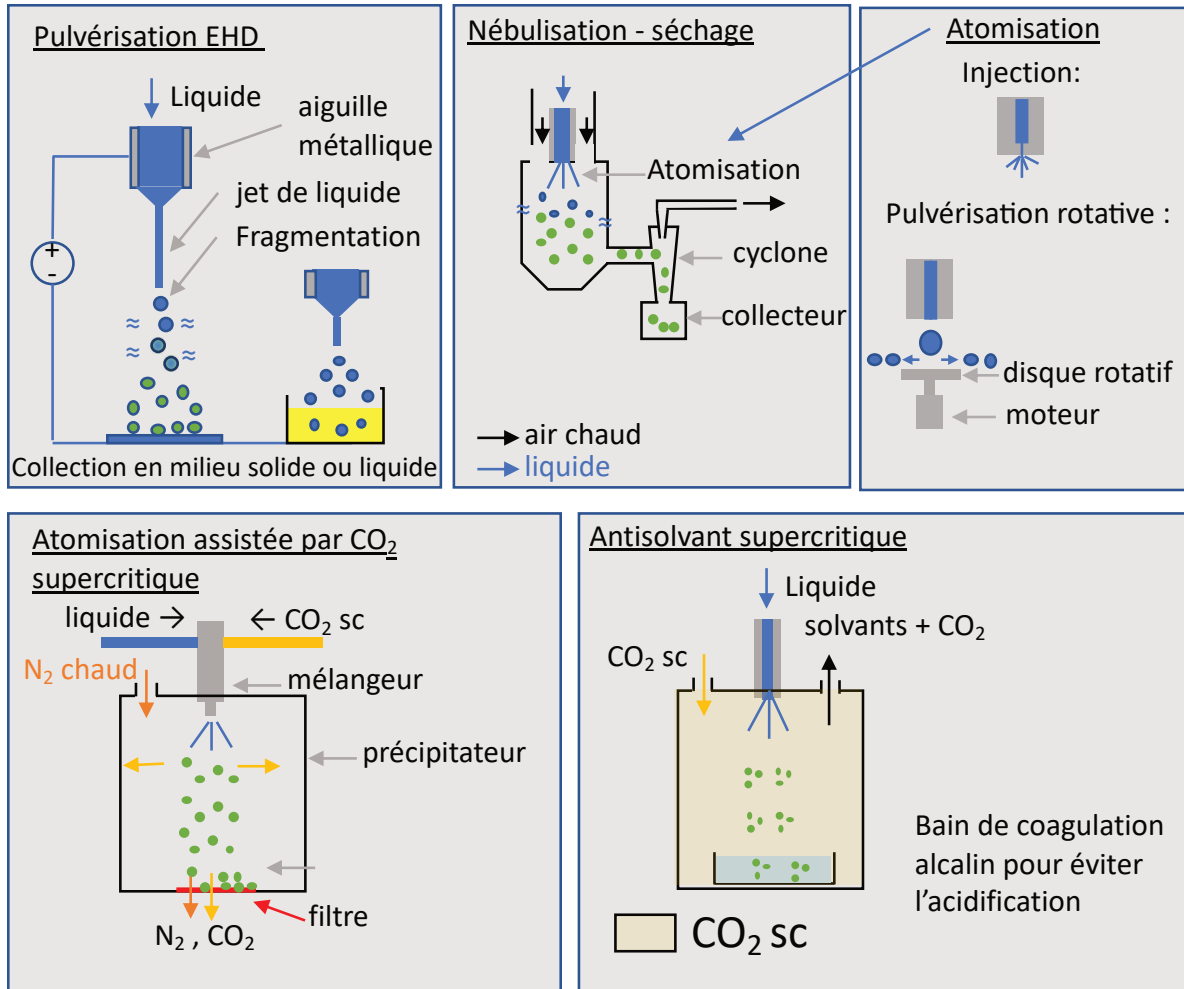


Figure 6 Résumé schématique des méthodes de production de sphères de chitosan par pulvérisation.

2.4. Comparaison des différentes méthodes

Dans un but de comparaison des différentes méthodes, les tailles de particules, la largeur de la distribution en taille, les produits utilisés ainsi que les méthodes utilisées ont été rapportées pour les articles considérés (voir Tableau 1) (analyse non exhaustive de la littérature). La comparaison des largeurs de distribution est faite avec 3 paramètres différents selon les données disponibles : le coefficient de variation, l'indice de polydispersité et l'étendue.

Le coefficient de variation CV pour un échantillon de n particules de diamètre d_i , est l'écart-type estimé $\bar{\sigma}$ de la distribution divisé par la moyenne estimée \bar{d} :

$$CV = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{d}} = \frac{1}{\bar{d}} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}$$

Eq. 2

D'après l'Institut National des Standards et Technologies (NIST) américain, une distribution est monodisperse lorsque 90% de la distribution est compris dans plus ou moins 5% de la valeur moyenne (Hackley, 2000). D'après De La Vega *et al.* en partant de cette définition et en faisant l'hypothèse d'une distribution Gaussienne il est possible de considérer qu'une distribution est monodisperse lorsque le coefficient de variation est inférieur à 0,0304 (De La Vega *et al.*, 2013).

L'indice de polydispersité (Pdi) est une mesure de la largeur d'une distribution obtenue lorsque les échantillons sont caractérisés par diffusion dynamique de la lumière (DLS), une valeur de 0 correspond à un échantillon parfaitement uniforme tandis qu'une valeur de 1 correspond à un échantillon hautement polydisperse avec plusieurs populations de tailles différentes (Danaei *et al.*, 2018). Cet indice est utilisé en science des polymères pour mesurer la largeur de distribution de masses moléculaires de chaînes polymères en solution, cet indice est aussi utilisé pour caractériser la distribution en tailles de molécules, particules et nanovésicules (Danaei *et al.*, 2018). Une valeur inférieure ou égale à 0,2 est considérée comme acceptable pour l'utilisation biomédicale de nanoparticules de polymères (Clarke, 2013; Danaei *et al.*, 2018).

Pour des particules de chitosan et TPP plusieurs auteurs considèrent qu'un Pdi supérieur à 0,2 correspond à une distribution de particules bimodale, qu'un Pdi compris entre 0,1 et 0,15 correspond à une distribution large et unimodale et qu'un Pdi inférieur à 0,05 correspond à une distribution monodisperse de particules (Fan *et al.*, 2012; Koukaras *et al.*, 2012).

Remarque : un Pdi supérieur à 0,2 peut aussi correspondre à une distribution large unimodale (Arya *et al.*, 2009).

Enfin l'étendue de la distribution peut aussi être utilisée pour caractériser sa largeur :

$$\text{étendue} = \max(d_i) - \min(d_i) \quad \text{Eq. 3}$$

Lorsque aucune donnée quantifiée n'est rapportée et que la distribution est donnée par un histogramme ou une densité de probabilité, ce paramètre est évalué graphiquement. En utilisant le critère du NIST vient alors que si l'étendue est inférieure à 10% de la valeur moyenne alors la distribution est monodisperse.

Basé sur ces critères, les expériences considérées ont été filtrées pour repérer celles qui ont mené à des distributions de tailles monodisperse (cf. couleur verte du Tableau 1).

Le résultat est que la gélification ionique et la préparation d'émulsion par méthode microfluidique permettent régulièrement de réaliser des distributions de particules monodisperse (au moins deux expériences réussies). La coacervation complexe et la P-EHD permettent aussi l'obtention de tailles uniformes.

L'obtention d'une distribution monodisperse semble être liée à l'utilisation d'un chitosan de basse masse moléculaire (voir Tableau 1).

L'utilisation de méthodes microfluidique est avantageux pour réaliser des émulsions cependant les gouttes produites ont des dimensions comprises entre la dizaine de microns et la centaine de microns. Les autres méthodes émulsionnelles correspondent à des distributions de tailles larges et nécessitent l'utilisation de produits potentiellement toxiques.

Parmi les méthodes par pulvérisation, la nébulisation séchage et les méthodes assistées par CO₂ (sc) mènent à des distributions larges et nécessitent de hautes températures

et/ou de hautes pressions et sont donc non adaptées aux applications biologiques. La P-EHD permet dans certaines conditions l'obtention de particules monodisperses cependant des distributions larges sont principalement obtenues.

	Méthodes	Avantages	Inconvénients	Référence	Produits additionnels (autres que eau, acide acétique ou acide chlorhydrique)	Taille moyenne	Largeur de la distribution		Grade du chitosan	
							Paramètre	Valeur	Poids moléculaire Mw ou viscosité	solidification
Méthodes émulsionnelles	Agitation	Dispositif simple	Solvants organiques	Karnchanajindanun 2010	acétate d'éthyle	85-105 µm	CV	0,24-0,29	100 kDa	Diffusion du solvant - Réticulation optionnelle (genepin)
				Kofuji 2005	Huile d'olive, lécithine	10-50 µm	Modulus	2-3,5	50 kDa, 900 kDa	Coalescence des émulsions (CuSO ₄)
				Perugini 2000	Span 20, méthanol, huile minérale	10 µm	Etendue	2-25 µm	250 kDa	Évaporation du solvant
				Phromsopa 2010	acétate d'éthyle	200-300 µm	CV	0,19 - 0,28	100 kDa	Diffusion du solvant - Réticulation optionnelle (TPP)
				Tokumitsu 1999	Paraffine, sesquitérate de sorbitane	426-750 nm	Nd		53 cps (0,5Ch 0,5Ac)	Coalescence des émulsions (GD-DTPA, NaOH)
				Villicaña-Molina 2019	Huile minérale, span 80	620 nm	CV	0,39	Nd	Réticulation GA
				Souza 2014	Huile essentielle de limonène, Iutensol ON 30	2-12 µm	Nd		Nd	Précipitation sur gouttelettes (NaOH)
	Micelles inverses	Petite taille	Complexe - Solvants organiques - Agents réticulants	mitra 2001	AOT, n-hexane, ammoniacque	100 nm	CV	0,1	Nd	Réticulation GA
				orellano 2017	AOT, n-heptane	66-181 nm	Pdi	0,2-0,3	Mw bas	Réticulation GA
	Membrane	Simple	Solvant organique Agent réticulant	Wang 2005	paraffine, ether de petrol PO-500	0,4-14 µm	CV	0,1335	780 kDa	Réticulation GA
	Microfluidique		Solvants organiques	Yang 2007	Huile de tournesol	180-680 µm	CV	<0,1	40 kDa	Réticulation ionique TPP
				Yang 2009	span 80, huile inconnue, hexane	204-338 µm	CV	0,004 - 0,015	Nd	Réticulation ionique TPP
				Zamora-Mora 2014	Span 80, huile minérale, hexane	10-68 µm	CV	0,046	362 kDa	Réticulation ionique TPP
Yang 2016				Glucose, AgNO ₃	261 - 557 µm	CV	0,014-0,031	150 kDa	Précipitation NaOH	
Méthodes en milieu aqueux	Précipitation	Dispositif simple	Usage fréquent d'agents tensioactifs	Berthold 1996	Tween 80	900 nm	CV	0,22	70 kDa, 2000 kDa	Précipitation Na ₂ SO ₄
				Scalera 2016		150 - 400 nm	Pdi	0,075 - 0,282	160 cps, 1400 cps	Précipitation NaOH
				Tian 1999	Tween 80, GA	700 nm	CV	0,14	150 kDa	Précipitation Na ₂ SO ₄
	Coacervation complexe ou Complexation polyélectrolyte-polyélectrolyte	Dispositif simple		Saether 2008	alginate	0,467-6 µm	Nd		47 kDa, 400 kDa	Complexation
				Santo 2012	Sulfate de chondroïtine	157-195 nm	Pdi	0,02-0,04	bas poids moléculaire	Complexation
				Espinosa-Andrews 2007	Gomme arabique	Nd	Nd		Mw moyen	Complexation
				Kayitmazer 2015	Acide hyaluronique, chlorure de sodium	1,2-2 µm	Nd		123 kDa, 365 kDa	Complexation
				Silva 2009	Gélatine, hydroxyde de sodium	Nd	Nd		Nd	Complexation
				Drogoz 2007	dextran, hydroxyde de sodium	100-800 nm	Pdi	0,2-0,3	13 kDa - 349 kDa	Complexation
				Bigucci 2008	Pectine	Nd	Nd		< 200 cps (1Ch 1Ac)	Complexation
	gelification ionique	Dispositif simple - Processus doux		Calvo 1997		264-745 nm	CV	0,03 - 0,21	14cps (1Ch 1Ac)	Gélification ionique TPP
				Koukaras 2012		340-615 nm	Pdi	<0,05	chitosan oligomer	Gélification ionique TPP
				Sreekumar 2018		200-2500 nm	Pdi	0,1-0,4	125-450 kDa	Gélification ionique TPP
				Majedi 2012		110-210 nm	Pdi	<0,2	Nd	Gélification ionique ATP
				Pessoa 2017		85-129 nm	Pdi	0,1-0,12	bas poids moléculaire	Gélification ionique ATP
				Arya 2009		520 nm	Pdi	0,393	176 kDa	Évaporation
				zhang 2010		124-1468 nm	CV	0,32-0,33	120 kDa	Évaporation
Méthodes par pulvérisation	electrospraying ou P-EHD	Une seule étape - versatile		Ardila 2018		110-2600 nm	CV	0,54	57 kDa, 344 kDa	Évaporation
				Wang 2015	terephthaladehyde, polyglycerol polyricinoleate, n-hexanol, toluene	6-12 µm	CV	0,03 - 0,17	5 kDa	Réticulation TA
				Filipovic 2000		1-3 µm	Etendue	1-5 µm	22cps (1Ch 1Ac)	Évaporation : air chaud 90°C
				He 1999		2-10 µm			150 kDa, 300 kDa	Évaporation : air chaud 140°C-180°C
	Nébulisation séchage	Une étape	Hautes températures - Distribution large	Klinkesorn 2006		5-30 µm	Etendue	100 nm - 10 µm	500 cps (1Ch1Ac)	Évaporation : air chaud 165°C-195°C
				Aranaz 2017		Nd	Etendue	<1 µm - 35 µm	324 kDa, 644 kDa	Évaporation : air chaud - Optionnel : TPP 160°C
				Reverchon 2006	CO ₂	Nd	Etendue	100 nm - 1 µm	Mw bas	évaporation : flux d'azote
	Atomisation assistée par CO ₂ supercritique (CO ₂ sc)	Pas de produits additionnels	Haute température - Haute pression -	Shen 2014	CO ₂	0,77-1,41 µm	Etendue	100 nm - 3 µm	50 kDa, 300 kDa	évaporation : flux d'azote
				Hijazi 2017	CO ₂	721 nm	Etendue	< 100 nm - 50 µm	50 cps	évaporation : air chaud
				Hijazi 2017	CO ₂	378 nm	Nd		50 cps	Précipitation NaOH
Antisolvant supercritique		Haute pression	Hijazi 2017	CO ₂	378 nm	Nd		50 cps	Précipitation NaOH	

Tableau 1 : Comparaison des différentes méthodes de réalisation de particules submicrométriques. La largeur de distribution peut être caractérisée avec différents paramètres : CV : coefficient de variation, Pdi : Index de polydispersité, étendue : gamme de tailles obtenues pour un échantillon. Le grade du chitosan est exprimé en fonction de son poids moléculaire ou de sa viscosité. 0,5 Ch 0,5 Ac signifie 0,5 g/dL de chitosan dans une solution contenant 0,5 % v/v d'acide acétique. GA : glutaraldéhyde, FA : formaldéhyde, TA : Téréphthalaldéhyde, TPP : triphosphosphate, AOT : bis(2-éthylexyl sulfosuccinate) de sodium, GD-DTPA : acide gadopentétique, ATP : adénosine triphosphate. Couleur verte : distribution monodisperse.

Parmi toutes ces méthodes la P-EHD de chitosan permet l'obtention de taux d'encapsulation importants (>80%) (Arya *et al.*, 2009) tandis que la gélification ionique mène à des taux d'encapsulation plus faible (entre 20% et 50% pour Calvo *et al.* (Calvo *et al.*, 1997)) car la substance à encapsuler peut diffuser vers la phase aqueuse.

D'autres avantages de la P-EHD pour la production de particules de chitosan sont les suivants :

- procédé en une seule étape (Xu *et al.*, 2013; Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016; Matsuura et Maruyama, 2017a).
- Possibilité de travailler avec des polymères dans des conditions douces avec de faibles coûts d'équipement (Pérez-Masiá, Lagaron et Lopez-Rubio, 2015).
- Contrairement aux méthodes par émulsion les substances hydrophiles à encapsuler ne diffusent pas vers la phase externe permettant de meilleurs taux d'encapsulation (Xu *et al.*, 2013).
- La production de particules peut être réalisée à une fréquence entre 10^9 et 10^{17} par minutes ce qui est supérieur aux autres méthodes (Pina *et al.*, 2017).
- Ce dispositif peut permettre facilement la production à des échelles industrielles (Borra, 2018).

La P-EHD est donc une méthode prometteuse, en revanche, Wang *et al.* ont pu obtenir une distribution monodisperse en pulvérisant dans une phase huileuse et en ajoutant des tensioactifs et agents réticulants. De plus, ils ont dû optimiser de nombreux paramètres (concentration en chitosan, distance de vol des particules, bain de collection, tension appliquée, débit et température de la solution et de la chambre) (Wang *et al.*, 2015). De même Arya *et al.* ont ajusté de nombreux paramètres avant d'obtenir des particules (tension, concentration, distance, taille d'aiguille, proportion en acide acétique). Enfin Arya *et al.* et Zhang et Kawakami ont obtenu des distributions polydisperses (Arya *et al.*, 2009; Zhang et Kawakami, 2010).

Dans la partie suivante les principes généraux et lois de comportement de la P-EHD pour la production de particules de polymère sont présentés.

3. Principes généraux de la pulvérisation électrohydrodynamique (P-EHD) pour la production de particules polymériques

La P-EHD est une méthode dite électrohydrodynamique permettant d'atomiser une solution grâce au champ électrostatique appliqué qui vainc les forces de cohésion du liquide. En français elle peut être nommée « pulvérisation électrohydrodynamique » (Tatoulian, 2006) ou « atomisation électrostatique » (Le Moyne, 2010), en anglais les termes « electrospray » et « electrohydrodynamic atomization » sont utilisés.

Pour produire des particules de polymère, une solution contenant le polymère est pulvérisée à l'aide de cette méthode. Sous l'effet de l'évaporation du solvant les gouttelettes pulvérisées vont se solidifier permettant ainsi la production de particules de polymère.

3.1. Présentation du dispositif usuel

Le dispositif de P-EHD usuel est présenté Figure 7, il est constitué d'un pousse-seringue qui permet d'ajuster le débit en sortie de seringue. Le pousse-seringue pousse la solution contenant un polymère au travers d'une aiguille. Un potentiel électrique est appliqué à l'aiguille pour attirer la solution vers un collecteur qui permettra de collecter les particules. La distance aiguille-collecteur doit être suffisante pour permettre l'évaporation des gouttelettes.

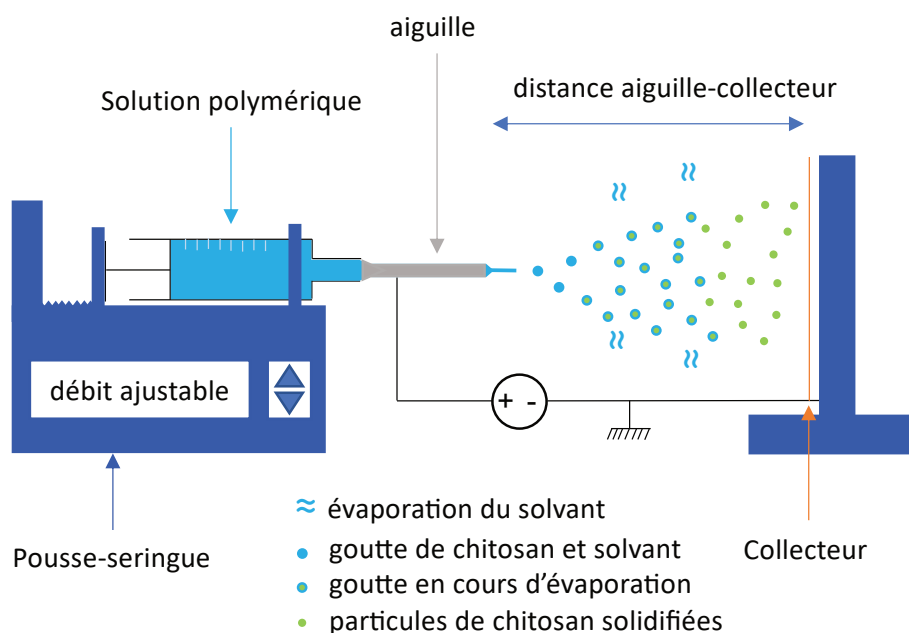


Figure 7 Dispositif usuel pour la P-EHD, constitué d'un pousse-seringue, d'une aiguille, d'une unité haute tension et d'un collecteur.

3.2. Présentation des différents modes de pulvérisation

En fonction du débit imposé et du potentiel appliqué, le liquide sera émis de l'aiguille selon différents modes. Certains de ces modes sont présentés ci-dessous.

Les modes rapportés sont considérés par rapport à la classification donnée par Rosell-Llompart qui a ordonné les principaux modes qui apparaissent sous différents noms dans la littérature (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018).

Si aucun potentiel n'est appliqué à l'aiguille, deux modes observables lors du passage d'un liquide au travers d'un orifice sont le mode goutte-à-goutte et le mode jet (Figure 8 et Figure 9).

3.2.1. Mode goutte-à-goutte

Pour un débit faible, le liquide forme une goutte qui grossit à l'extrémité de l'aiguille, lorsque la force de gravité appliquée à la goutte devient supérieure à la force de tension superficielle qui retient la goutte au niveau de l'aiguille, la goutte tombe de l'aiguille. Ce mode est appelé mode goutte-à-goutte, il permet la production de gouttes dont la taille est du même ordre de grandeur que le diamètre de l'aiguille utilisée. Ce mode est facilement obtenu par exemple avec l'utilisation d'une pipette pasteur (Figure 8).

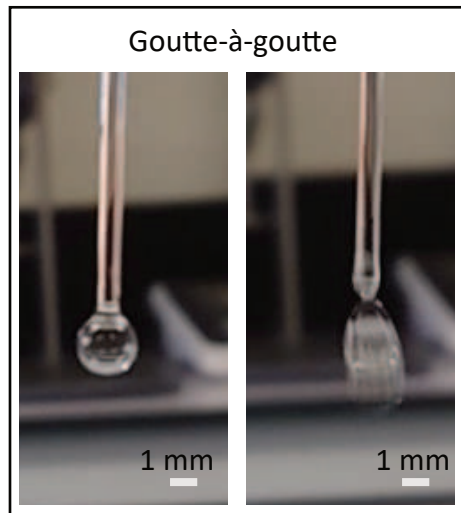


Figure 8 Mode obtenu en l'absence de potentiel appliqué au liquide. Pour un débit suffisamment bas le mode est goutte-à-goutte. Liquide : eau distillée au travers d'une pipette pasteur. Photos réalisées à l'IJL.

3.2.2. Mode jet

Pour un débit plus grand, un jet est formé, ce jet se fractionne en gouttes dont la taille est proportionnelle à la taille du jet Figure 9.

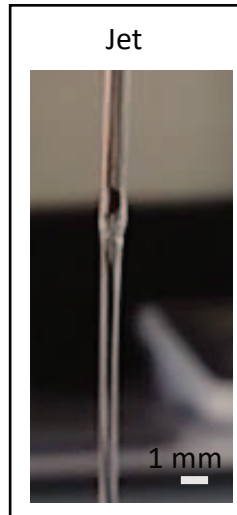


Figure 9 Mode obtenu en l'absence de potentiel appliqué pour un débit suffisamment important. Liquide : eau distillée au travers d'une pipette pasteur. Photos réalisées à l'IJL.

La transition entre les modes goutte-à-goutte et jet est quantifiée par le nombre de Weber qui est le rapport des forces d'inertie \vec{F}_ρ du liquide et capillaires \vec{F}_γ :

$$We = \frac{\|\vec{F}_\rho\|}{\|\vec{F}_\gamma\|} \approx \frac{\rho v^2 D_0}{\gamma} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec ρ la densité du liquide, v la vitesse du liquide, D_0 le diamètre de l'aiguille et γ la tension superficielle du liquide, ce nombre est nommé d'après Moritz Weber (1871-1951) (Day, Manz et Zhang, 2012). Pour $We \ll 1$ le mode est goutte-à-goutte (forces capillaires prédominantes), à partir de We supérieur à un nombre de Weber critique $We_c \sim 1$ le mode est jet (forces d'inertie prédominantes). Les deux régimes sont séparés par une région chaotique appelée « dripping faucet » (Clanet et Lasheras, 1999).

Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué au liquide les forces capillaires \vec{F}_γ et électriques \vec{F}_e rentrent en compétition, le rapport de ces forces est représenté par le nombre de Taylor ou (Bo_e : electric bond number) (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018) :

$$Bo_e = \frac{\|\vec{F}_e\|}{\|\vec{F}_\gamma\|} = \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^2 D_0}{\gamma} \approx \frac{\varepsilon_0 V^2}{\gamma D_0} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, V le potentiel appliqué au liquide et \vec{E} le champ électrique appliqué au cône. L'expression finale est obtenue en faisant l'approximation que

$$\|\vec{E}\| \approx \frac{V}{D_0} \quad \text{Eq. 6}$$

L'expression finale du nombre de Taylor varie en fonction des auteurs et du mode de calcul choisi pour $\|\vec{E}\|$ (voir p.56).

Pour $Bo_e \sim 1$ et $We \ll 1$ les modes électrohydrodynamiques sont obtenus (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018). D'après Rosell-Llompart les principaux modes

électrohydrodynamiques sont goutte-à-goutte électrique, fuseau, cône-jet intermittent, cône-jet et multijet. Ces modes sont présentés ci-après.

3.2.1. Goutte-à-goutte électrique (*electro-dripping*)

En mode goutte-à-goutte, une goutte est émise lorsque les forces de gravité vainquent les forces capillaires. Lors de l'application d'un potentiel électrique à l'aiguille, les forces électriques deviennent supérieures aux forces de gravité, et une goutte dont le diamètre est comparable au à celui du tube est émise périodiquement (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018). Ce mode est similaire au mode goutte-à-goutte, cependant ce n'est pas la gravité mais le champ électrique qui est responsable de l'émission d'une goutte.

Lors de l'augmentation du potentiel électrique appliqué à l'aiguille ce mode peut faire place au mode cône-jet intermittent ou au mode fuseau.

3.2.2. Mode fuseau

Un cycle de ce mode a été illustré par Verdoold *et al.* (Figure 10). Le ménisque se déforme et émet un fin jet de gouttes à son extrémité, le ménisque continue à s'étirer jusqu'à émettre un fuseau de liquide (« spindle »). Puis le cycle recommence. Après détachement le fuseau peut se casser en gouttes (Jaworek et Krupa, 1999). La distribution en taille des gouttes obtenues est bimodale (Tatoulian, 2006). Ce mode est obtenu pour des débits plus importants que le cône-jet intermittent (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018).

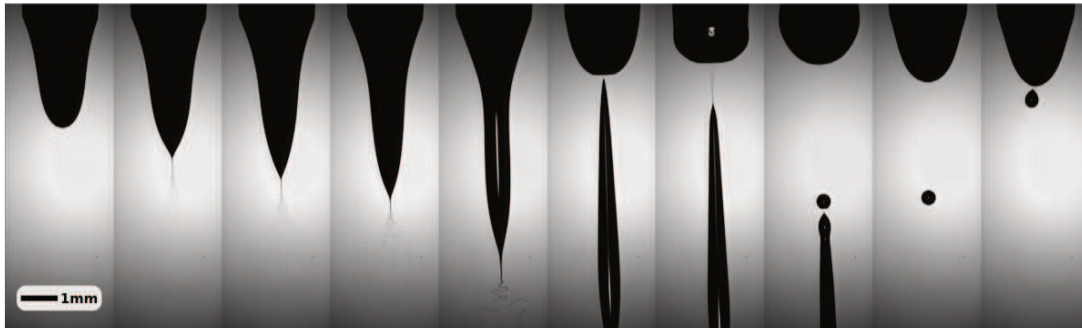


Figure 10 Images du mode fuseau reproduites de l'article (Verdoold *et al.*, 2014). Le cycle représenté dure 80 ms. Liquide : éthanol.

Un sous mode du mode fuseau est le mode micro goutte-à-goutte (*microdripping*) (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018) illustré Figure 11. Dans ce mode le ménisque oscille et émet une certaine quantité de liquide constante entre chaque oscillation. Additionnellement le bout du ménisque émet des gouttes ultrafines pendant qu'il est étiré (gouttes ultrafines non visible sur la figure) cependant la masse émise est contenue quasi totalement dans la goutte principale (Hijano *et al.*, 2015).

Ce mode est obtenu pour de faibles débits et les gouttes émises ont un diamètre entre quelques microns et quelques centaines de microns (Jaworek et Krupa, 1999). Ce mode est illustré, à partir d'images de l'article de Hijano *et al.* capturées à l'aide d'une caméra ultra-rapide.

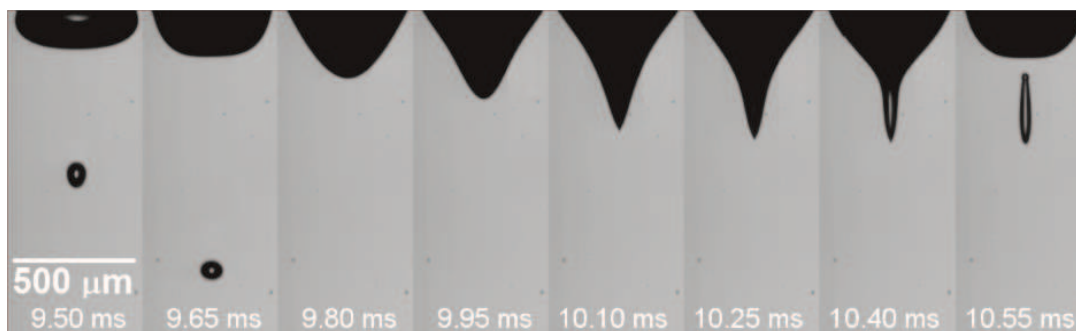


Figure 11 Image d'un mode de micro goutte-à-goutte reproduite de l'article (Hijano *et al.*, 2015). Liquide : 64% eau, 11% éthanol, 25% éthylène glycol, 1,7 mg/g d'acide chlorhydrique.

3.2.1. Mode cône-jet intermittent

Dans ce mode le ménisque adopte alternativement la forme d'un cône au bout duquel est présent un jet et une forme hémisphérique. Le diamètre du jet varie au cours d'un cycle, la distribution en taille des particules est donc large (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994). Ce mode est illustré Figure 12a à partir d'images acquises par Verdoold *et al.* à l'aide d'un système d'acquisition ultra-rapide (Verdoold *et al.*, 2014). Comme le jet prend alternativement une forme hémisphérique et une forme de cône, le ménisque observé avec un temps d'exposition plus long résulte de la juxtaposition de ces deux formes ce qui donne la forme décrite Figure 12b.



Figure 12 a) Images du mode cône-jet intermittent reproduites de l'article (Verdoold *et al.*, 2014). Le cycle représenté dure 25 ms. Liquide : éthanol. b) Représentation schématique de l'aspect du cône jet-intermittent observé avec un temps d'exposition plus long que le temps d'un cycle (reproduit de (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994)).

D'après Rosell-Llompart ce mode est également appelé « pulsating cone-jets », Wang *et al.* ont également rapporté ce mode sous le nom de « pulsated-jet mode » représenté Figure 13.

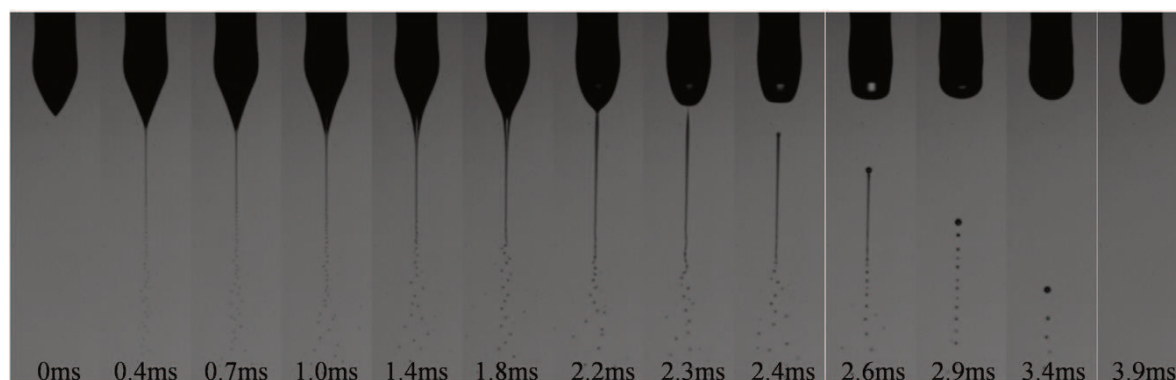


Figure 13 Mode "pulsated cone-jet" rapporté par Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2018). Liquide : éthanol.

Wang *et al.* indiquent que ce mode peut être interprété comme le développement d'un fuseau dont l'élongation permet de le considérer comme un unique jet (Wang *et al.*, 2018).

3.2.2. Mode cône-jet

Pour un potentiel plus important les modes cône-jet intermittent et fuseau laissent place au mode cône-jet illustré Figure 14. Ce mode est nommé ainsi car le ménisque prend la forme d'un cône au bout duquel se développe un jet de taille très fin dont la rupture formera des gouttes du même ordre de grandeur. Ce mode permet d'obtenir un jet stable de taille constante au cours du temps, ainsi les gouttes produites ont un diamètre constant. C'est le mode usuellement voulu pour la P-EHD. La stabilité de ce mode permet de le photographier avec un appareil photo commun (Figure 14a). Figure 14b sont présentés différentes formes du ménisque en mode cône-jet (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994), le cône-jet peut notamment prendre une forme oblique.

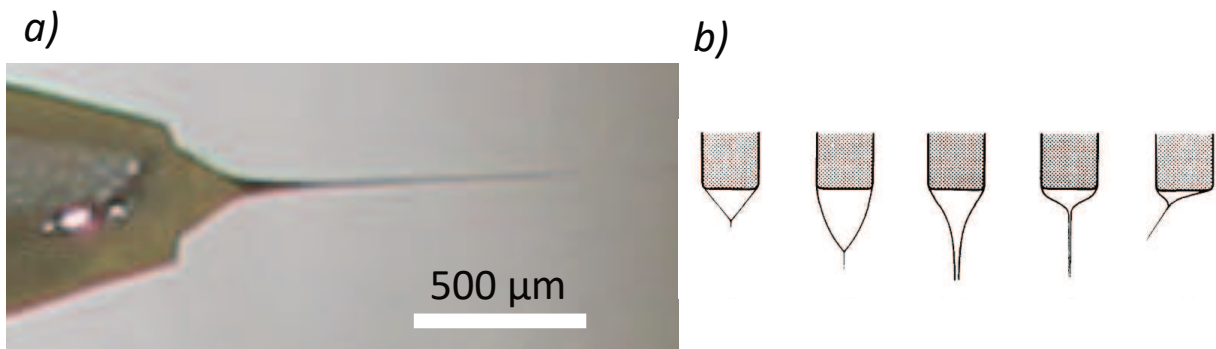


Figure 14 Mode cône-jet, a) photo réalisée à l'IJL (la stabilité du mode permet de le photographier avec un appareil photo commun et un objectif macroscopique). Liquide : chitosan dans eau et acide acétique. Image réalisée au sein de l'IJL. b) Différentes formes du ménisque en mode cône-jet, reproduit de (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994).

3.2.3. Mode multi-jet

Lorsque le potentiel est augmenté pour des valeurs supérieures encore, le jet peut se diviser et former deux cône-jets émetteurs, plus de jets peuvent se former si le potentiel est augmenté pour des valeurs supérieures (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994). Dans ce mode le ménisque adopte une forme plate (Jaworek et Krupa, 1998), voir Figure 15.

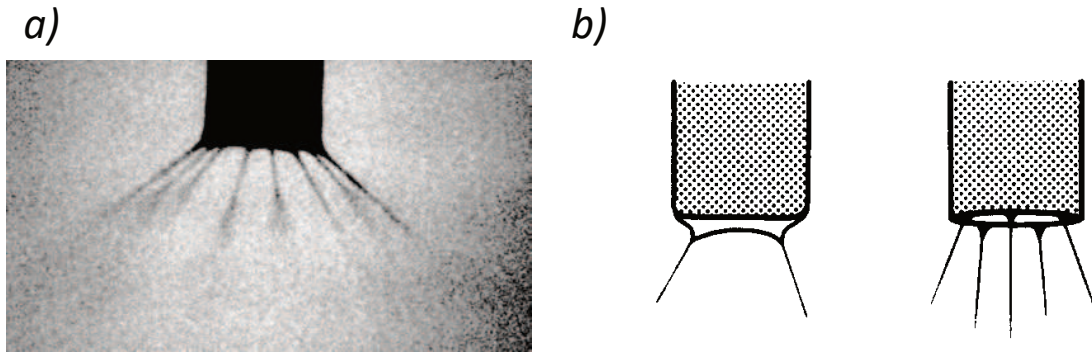


Figure 15 Mode multijet a) photo obtenue avec de l'éthanol par Jaworek et Krupa (Jaworek et Krupa, 1998). b) Représentation schématique rapportée par Cloupeau et Prunet-Foch (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994) .

3.3. Cartographie des modes

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la répartition de ces modes, la carte des différents modes observables est généralement représentée pour un liquide en fonction du potentiel et du débit utilisés. La première de ces cartes (Figure 16), établie par Cloupeau et Prunet-Foch, délimite la zone de stabilité du mode cône-jet pour différentes solutions avec différentes conductivités (Cloupeau et Prunet-Foch, 1989).

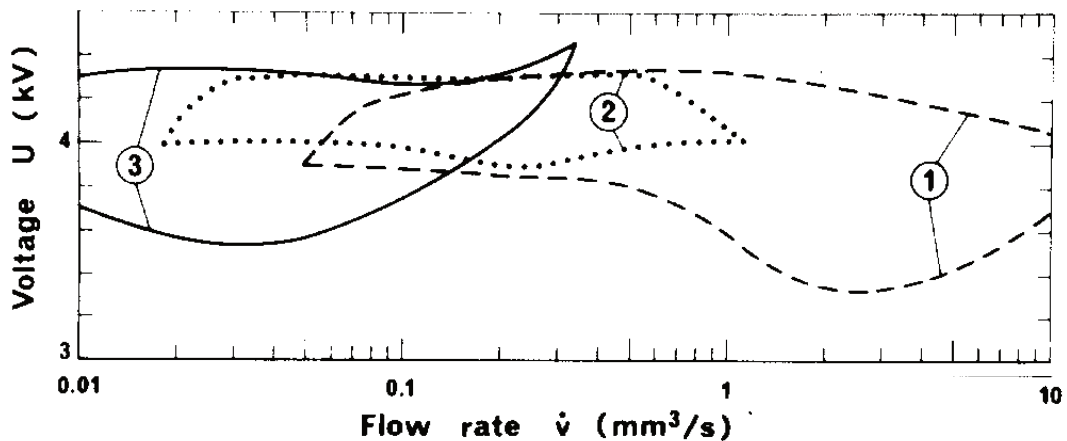


Figure 16 Îles de stabilité du mode cône-jet en fonction du débit et du potentiel appliqué pour des solutions de conductivités différentes. 1) $K=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mS.cm}^{-1}$ 2) $K=3 \cdot 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$ 3) $K=36 \cdot 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$. Figure adaptée et reproduite de (Cloupeau et Prunet-Foch, 1989).

Pour chaque solution, le mode cône-jet est obtenu pour différents débits et tensions. Plus la conductivité est importante, plus le cône-jet est obtenu pour de faibles débits.

Plus récemment des cartographies des modes faisant intervenir différents nombres de Taylor et différents débits adimensionnels sont apparues (Lee *et al.*, 2013; Hijano *et al.*, 2015; Gañán-Calvo *et al.*, 2018; Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018).

Parmi ces cartographies, une carte des différents modes réalisée par Wang *et al.* pour la pulvérisation d'éthanol est représentée Figure 17 (Wang *et al.*, 2018). Pour cette carte la

répartition des modes est faite en fonction du nombre de Taylor Bo_e et d'un débit adimensionnel Q/Q_0 avec :

$$Bo_e = \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^2 D_0}{\gamma} \quad \text{Eq. 7}$$

Et en considérant (Hijano *et al.*, 2015) :

$$\|\vec{E}\| = \frac{V}{D_0 \ln\left(\frac{4d_0}{D_0}\right)} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec d_0 la distance entre l'aiguille et la contre électrode. Le débit Q est adimensionné par rapport au débit Q_0 :

$$Q_0 = \frac{\varepsilon_0 \gamma}{\rho K} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec K la conductivité de la solution.

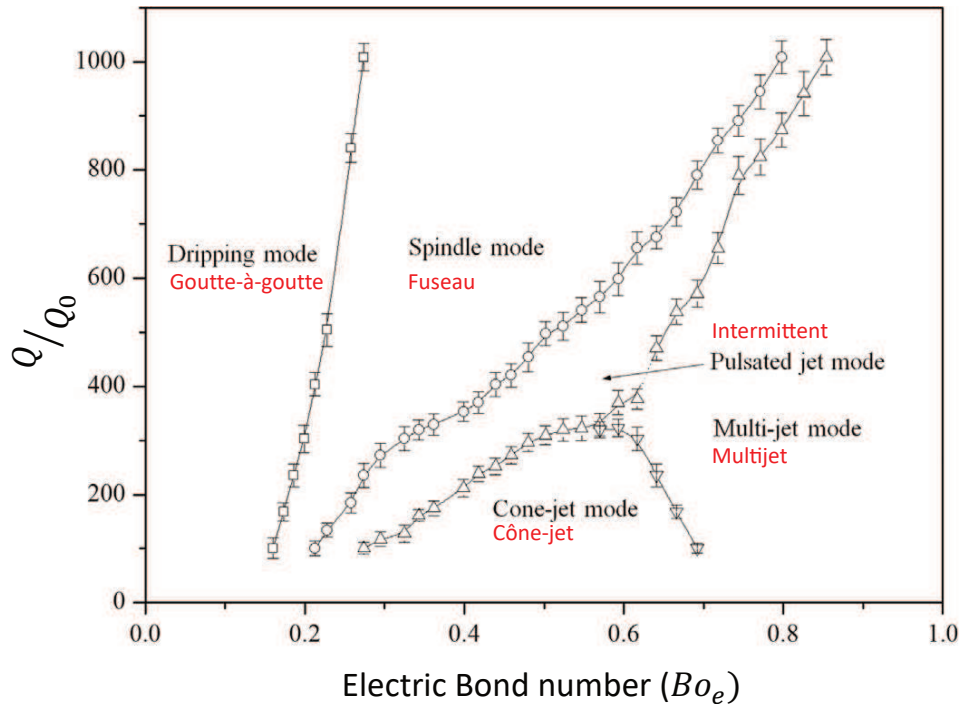


Figure 17 Cartographie des différents modes EHD en fonction du nombre de Taylor et du débit adimensionnel. Reproduit de (Wang *et al.*, 2018).

Sur la cartographie Figure 17, les modes goutte-à-goutte, fuseau, intermittent, cône-jet et multi-jet sont présents.

Dans ce cas si $Q/Q_0 \lesssim 300$ alors dans l'ordre d'augmentation du potentiel les modes obtenus sont goutte-à-goutte, fuseau, intermittent, cône-jet et multijet.

Si le débit est trop important, c'est à dire si $Q/Q_0 \gtrsim 300$ alors le mode cône-jet n'est pas obtenu et la transition se fait directement du mode intermittent à multi-jet lors de l'augmentation du potentiel.

3.4. Modes obtenus lors de l'ajout de polymère en solution

Les modes présentés précédemment sont les modes rencontrés lors de la P-EHD de liquides newtoniens¹¹ ; lors de l'introduction de polymères en solution le comportement du liquide change et de nouveaux modes sont rapportés.

Yu *et al.* ont comparé la P-EHD du même liquide avant et après ajout de polymère (Figure 18 a et b), lors de la P-EHD sans polymère les modes obtenus sont micro goutte-à-goutte et cône-jet intermittent, avec polymère le mode cône-jet est obtenu dans les mêmes conditions. Yu *et al.* expliquent que la viscoélasticité des solutions a un effet positif pour la formation d'un cône-jet (Yu, Ahn et Lee, 2016).

En présence de polymère, différents modes sont : cône de Taylor, jet penché, jet contracté et jet bâton (Figure 18b). Selon la classification donnée par Cloupeau et Prunet-Foch ces derniers modes sont des sous-modes du cône-jet (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994).

Dans le mode « micro dripping & jet intermittent » représenté Figure 18b le ménisque a la forme d'une goutte terminée par un cône-jet. Un mode similaire est rapporté par Cai et Gevelber sous le nom de « jet with drops » (Cai et Gevelber, 2013), l'explication donnée est que le débit d'arrivée du liquide est plus grand que le débit d'extraction du cône-jet, le liquide s'accumule et le ménisque prend une forme ronde puis relâche à intervalle régulier une goutte de diamètre comparable à celui de l'aiguille.

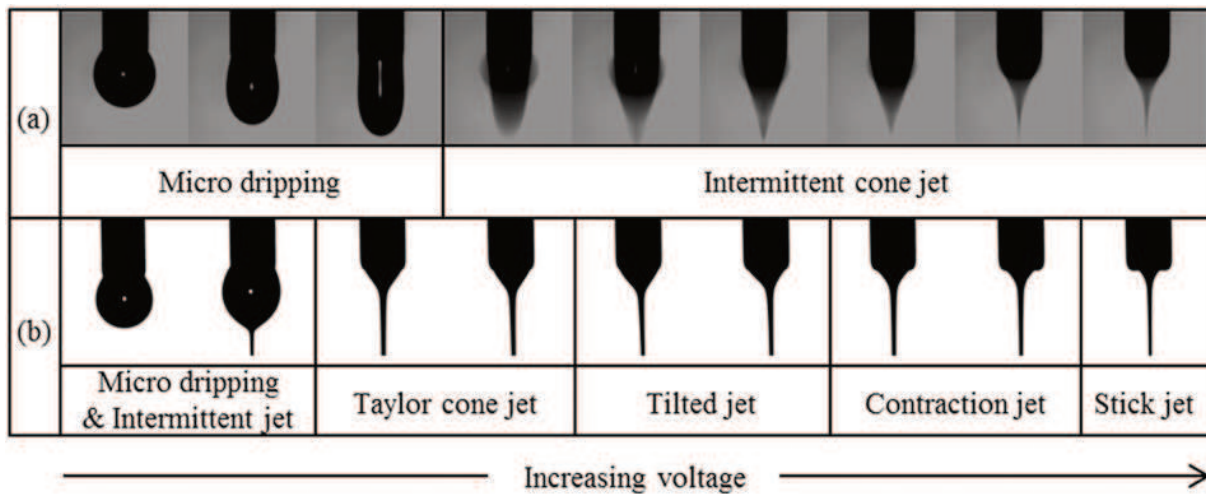


Figure 18 Comparaison des modes obtenus pour des solutions avec et sans polymère. Figure reproduite de (Yu, Ahn et Lee, 2016). a) Mélange eau/glycérol 50/50 sans polymère, b) oxyde de polyéthylène ($M_w = 1,0 \times 10^6$ g/mol, 0,38 %) dans mélange eau/glycérol 50/50.

Les mêmes modes ont été rapportés par d'autres auteurs sous des noms différents pour les solutions contenant du polymère (Cai et Gevelber, 2013; Haider, Haider et Kang, 2015).

¹¹ fluide pour lequel les contraintes visqueuses sont proportionnelles au taux de déformation du liquide (« Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part 1.13. Definitions, Terminology and Symbols for Rheological Properties », 1979). Pour ces liquides la viscosité dépend seulement de leur état thermodynamique (Kreith et Boehm, 2000).

3.5. Décharge électrique du gaz environnant

Dans certaines conditions une décharge électrique peut perturber la P-EHD, cette décharge électrique a lieu dans l'air entre l'électrode formée par l'aiguille et le liquide et l'électrode formée par le collecteur.

En général l'obtention du mode cône-jet se fait en augmentant le potentiel appliqué, plus la tension superficielle d'un liquide est importante plus le potentiel électrique à appliquer est grand (Smith, 1986). Dans le cas des liquides à haute tension superficielle (>50 mN/m) le champ électrique peut être supérieur au champ d'ionisation de l'air. Une décharge électrique peut alors avoir lieu dans l'air compris entre l'aiguille et le collecteur avant l'obtention du mode cône-jet (Smith, 1986).

Une décharge électrique peut aussi prendre place pour les liquides à haute conductivité électrique (Gañán-Calvo *et al.*, 2018).

Dans le cas de la P-EHD, ces décharges prennent place entre l'électrode formée par le liquide et de l'aiguille et l'électrode en forme de plan formée par le collecteur. Ces deux électrodes ont des formes dissymétriques et seront donc le siège de décharges de type couronne. Le champ électrique est le plus fort au niveau de l'électrode au plus petit rayon de courbure (Jarrige, 2008). À cet endroit, une lueur est visible à cause de l'ionisation de l'air ambiant (Figure 19).

En absence de décharge couronne, les gouttes produites en mode cône-jet portent une charge qui dépend des propriétés du liquide et du débit, ce qui permet de caractériser le mode cône-jet. Lorsqu'une décharge couronne est produite le courant total est la résultante du courant porté par les gouttes du spray et de la décharge couronne (Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004):

$$I_{total} = I_{spray} + I_{couronne} \quad \text{Eq. 10}$$

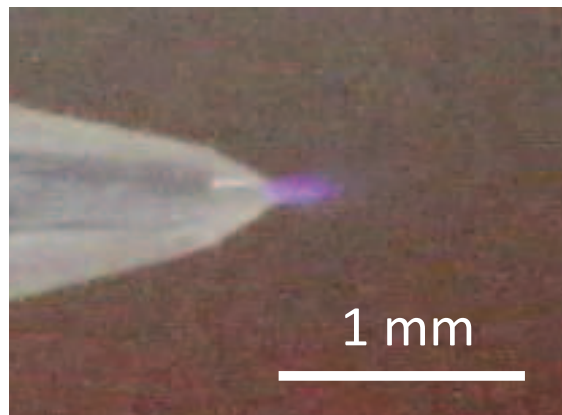


Figure 19 Décharge électrique visible par l'ionisation de l'air ambiant. Solution : acide acétique/eau 85/15 % (v/v) et 1% chitosan (31 kDa, DDA =91%). Image réalisée au sein de l'IJL. Aiguille en verre : diamètre interne/externe : 207/414 μm . Tension 12 kV. Distance aiguille-électrode : 1 cm.

Borra *et al.* ont distingué différents types de décharges couronnes selon leur impact sur la P-EHD (Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004):

- Décharge lumineuse (ou glow): est une décharge couronne auto-entretenu et de courant stable qui correspond au régime lumineux des décharges couronnes (Larricq-Fourcade, 2006).
- Streamer : La traduction française de streamer est dard (Gary, 1998). Le dard est un type de décharge filamenteuse (Tatoulian, 2006) qui correspond à la formation de fins canaux de plasma entre les électrodes (Larricq-Fourcade, 2006).
- Pre-onset streamer : Décharges de type streamer rencontrées dans le régime impulsif de la décharge couronne, ces décharges sont suivies de microdécharges instables de faible intensité appelées burst pulse. (Larricq-Fourcade, 2006).

Les différents types de décharge couronne sont illustrés Figure 20.

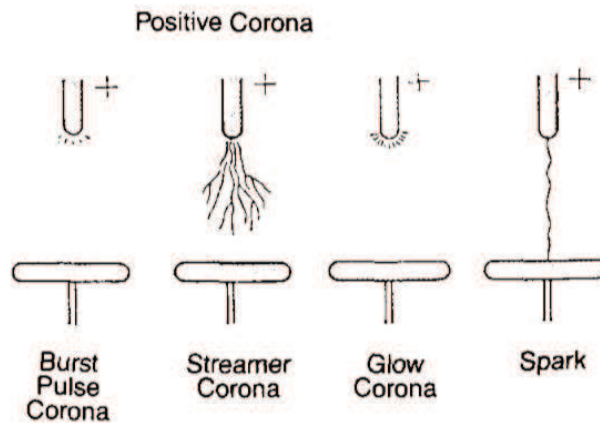


Figure 20 Représentation des différents types de décharge couronne. Reproduit de (Chang, Lawless et Yamamoto, 1991). La décharge de type spark correspond au claquage du milieu diélectrique.

Lorsque le cône-jet est déstabilisé par des streamers l'émission de gouttes fines est accompagnée de l'émission de gouttes millimétriques, ce mode correspond au mode « electric dripping » (Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004).

Lorsque le cône-jet est accompagné d'une décharge lumineuse (glow), le courant et le cône-jet sont stables et la distribution en taille des gouttes est unimodale. Le type de décharge voulu est donc le type glow, l'obtention de ce type de décharge accompagné d'un cône-jet résulte en un mode appelé « cone-jet glow » (Borra, Tombette et Ehouarn, 1999).

Lors de l'augmentation du potentiel appliqué les types de décharges rencontrés sont par ordre d'apparition : pre-onset streamer, glow et streamer (Borra, 2018).

À partir de l'établissement du mode de décharge couronne stable entre deux électrodes métalliques le courant moyen I suit la loi de Townsend (Townsend, 1914):

$$I = C.U.(U-U_s) \quad \text{Eq. 11}$$

avec U le potentiel appliqué à l'électrode positive, C une constante et U_s la tension d'initiation de la décharge stable (Loeb, 1965).

Dans le cas de la P-EHD où du liquide est injectée entre les deux électrodes, cette loi est toujours approximativement vérifiée sauf dans le cas de débits importants (10 mL/h) dans quel cas la présence importante de liquide peut significativement changer la courbe caractéristique (Jaworek *et al.*, 2014).

Jaworek *et al.* ont tracé la caractéristique courant-tension obtenue par P-EHD de différents liquides avec différents débits et ont constaté que la loi de Townsend était vérifiée (Figure 21a). Si le débit du liquide est important le courant mesuré peut être impacté et la loi n'est de Townsend n'est plus vérifié (Figure 21b 10 mL/h).

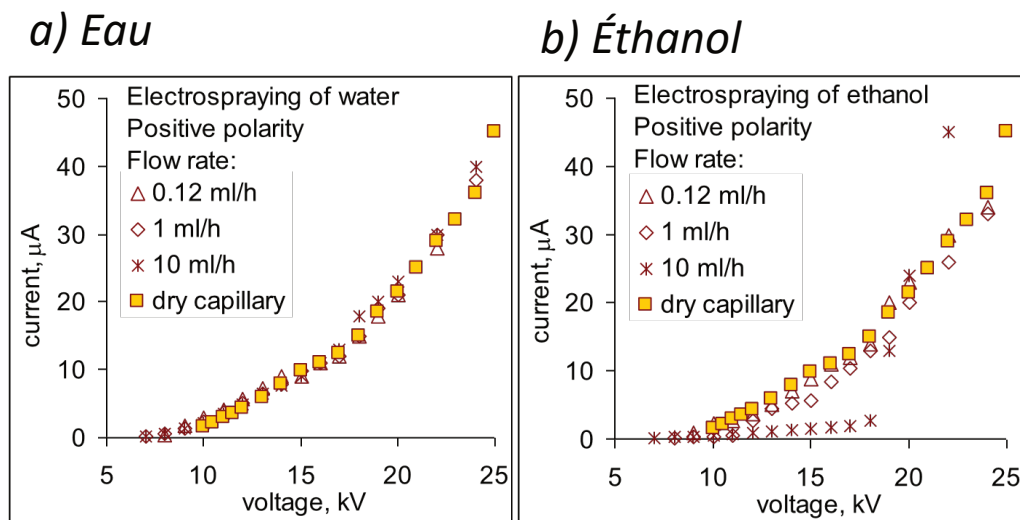


Figure 21 Caractéristique courant tension lors de la P-EHD de différents liquides. Figure adaptée et reproduite de (Jaworek *et al.*, 2014).

La décharge glow est donc caractérisée par la loi de Townsend si le débit est suffisamment faible, cependant la mesure du courant moyen ne suffit pas à caractériser complètement la décharge. Dans le cas de la P-EHD de l'eau présenté Figure 21a, la loi de Townsend est vérifiée sur toute la plage de mesure (~10 kV – 25 kV). Cependant Jaworek *et al.* rapportent l'apparition de décharges streamers (décharges filamenteuses) dès 19 kV. La détection des streamers nécessite l'utilisation d'oscilloscopes rapides ou de spectromètres.

Les décharges couronnes sont connues pour apparaître dans le cas de la P-EHD de l'eau qui est un liquide dont la tension superficielle excède 50 mN.m^{-1} , deux stratégies principales sont alors utilisées pour éviter la déstabilisation du cône-jet :

- (1) La première stratégie consiste à supprimer simplement la décharge couronne. Pour cela il faut utiliser un filet de gaz avec une affinité importante pour les ions tel que le CO_2 ou le SF_6 , et éviter l'utilisation d'aiguilles métalliques qui favorisent les décharges électriques (López-Herrera *et al.*, 2004), cette stratégie a permis aux auteurs de l'étude de pratiquer la pulvérisation de l'eau ($\gamma \sim 72 \text{ mN/m}$) avec le mode cône-jet sans décharge couronne. Pour supprimer la décharge couronne une deuxième méthode consiste à utiliser une aiguille dont le diamètre intérieur est inférieur à $100 \mu\text{m}$ (Borra, 2018).

(2) La deuxième stratégie consiste à stabiliser la décharge couronne pour éviter les décharges impulsionnelles et avoir une décharge continue. Plusieurs méthodes peuvent être alors utilisées pour éviter les perturbations du cône-jet (Hartman, 1998; Borra, Tombette et Ehouarn, 1999; Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004; Jaworek *et al.*, 2014; Borra, 2018) :

- Utiliser un potentiel positif (Hartman, 1998) (p.55).
- Pulvérisation dans le vide (basse pression) (Hartman, 1998) (p.55).
- Augmenter la pression du gaz (Hartman, 1998) (p.55).
- Utilisation d'aiguilles plus fines (champ électrique divergent) (Hartman, 1998) (p.55).
- Diminution de la tension superficielle du liquide (Hartman, 1998) (p.55).
- Choisir le potentiel appropriée pour diminuer la probabilité de décharge streamer (Borra, Tombette et Ehouarn, 1999).
- Utiliser une résistance électrique entre l'unité haute tension et l'aiguille (Jaworek *et al.*, 2014).

3.6. Physique du mode cône-jet

En P-EHD les grandeurs mesurées sur un liquide newtonien sont généralement la tension superficielle γ , la viscosité η , la permittivité relative ϵ_r , la masse volumique ρ . De ces grandeurs dépendent les forces hydrodynamiques et électrique qui agissent sur le liquide dans le mode cône-jet. La conductivité électrique K est aussi une grandeur importante influençant le transport des charges électriques dans le cône.

Dans cette section sont présentées les expressions des différentes forces auxquelles est soumis le liquide.

3.6.1. Forces hydrodynamiques

- Force de tension superficielle ou force capillaire : force présente à la surface du liquide qui tend à diminuer la surface totale, dont l'expression est la suivante (Kreith et Boehm, 2000) :

$$\vec{f}_\gamma = -\gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \cdot \vec{n} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec \vec{f}_γ la force surfacique de tension superficielle, γ la tension superficielle du liquide, R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux au point considéré de l'interface et \vec{n} le vecteur sortant, unitaire normal à la surface.

- Force de viscosité : s'oppose à la formation d'un gradient de vitesse, et donc à la formation d'un jet dans lequel la vitesse est plus importante que dans le cône. Cette force tend aussi à uniformiser les vitesses au sein du jet. Cette force peut être évaluée pour des liquides newtoniens et incompressibles à l'aide de la formule suivante (Kreith et Boehm, 2000) :

$$\vec{f}_\eta = \eta \overrightarrow{\Delta v} \quad \text{Eq. 13}$$

Avec \vec{f}_η la force volumique de viscosité, η la viscosité dynamique du liquide, \vec{v} la vitesse du liquide et $\overrightarrow{\Delta}$ l'opérateur laplacien.

- Force pressante : cette force permet l'obtention d'un jet sans application de champ électrique lorsque le débit appliqué est important. Elle peut être exprimée comme une force volumique (Kreith et Boehm, 2000) :

$$\vec{f}_h = -\overrightarrow{\nabla} p \quad \text{Eq. 14}$$

Avec p le champ de pression au sein du liquide.

Remarque : si le débit imposé est important alors le mode obtenu est simplement un simple jet (Grace et Marijnissen, 1994).

3.6.2. Forces électriques

Les forces électriques sont localisées à l'interface air-liquide. En effet, lors de l'application d'un potentiel électrique positif à un liquide passant dans une aiguille (Figure 23) les anions vont être attiré par l'électrode et les cations repoussés, la migration de ces ions est limitée par l'interface liquide-gaz qui présente une barrière à laquelle les cations s'accumulent (Gañán-Calvo *et al.*, 2018). Dans les conditions usuelles de pulvérisation le temps de relaxation électrique est tel que les charges s'accumulent presque instantanément à l'interface liquide-gaz sur une longueur de l'ordre de la longueur de Debye λ_d (Gañán-Calvo *et al.*, 2018). Cette longueur est très petite par rapport aux dimensions du fluide, ainsi il est possible de considérer que les charges électriques sont réparties à la surface du liquide et forment une charge de surface $q_s^e \approx \epsilon_0 E_n^o$ et que le champ électrique est quasi-nul dans le volume de la solution (Figure 22).

Ainsi les forces électriques sont localisées en surface du liquide, elles peuvent être calculées à partir de la divergence du tenseur des contraintes de Maxwell (Melcher et Taylor, 1969; Ramos, 2011) (voir annexe), l'expression finale est celle-ci (Gañán-Calvo *et al.*, 2018) :

$$\begin{aligned} \vec{f}_e &= \frac{\epsilon_0}{2} (E_n^{o2} - E_n^{i2}) \vec{n} + \epsilon_0 E_t (E_n^o - \epsilon_r E_n^i) \vec{t} + \frac{\epsilon_0}{2} (\epsilon_r - 1) (E_t^2 - E_n^{i2}) \vec{n} \\ \vec{f}_e &= \vec{f}_q^n + \vec{f}_q^{\parallel} + \vec{f}_p \end{aligned} \quad \text{Eq. 15}$$

Avec \vec{f}_e la force surfacique électrique, ϵ_0 la permittivité du vide, E_n^o la composante normale du champ électrique à la surface évaluée du côté de l'air, E_n^i évaluée dans le liquide, E_t la composante tangentielle du champ électrique à la surface, \vec{t} un vecteur unitaire tangent à la surface et ϵ_r la permittivité relative du liquide. Les deux premiers termes correspondent aux composantes normales \vec{f}_q^n et tangentielles \vec{f}_q^{\parallel} de la force électrostatique \vec{f}_q , le dernier terme correspond à la force de polarisation \vec{f}_p (Figure 22).

Remarque : la composante tangentielle du champ électrique est continue à l'interface ce pourquoi $E_t^o = E_t^i = E_t$ (voir annexe pour justification). En mode cône-jet E_t est petit devant E_n^o (Gañán-Calvo, 1999) et la composante normale du champ électrique interne E_n^i est négligeable (Gañán-Calvo, 1999), ainsi

$$\|\vec{f}_q^n\| \sim \frac{\epsilon_0 (E_n^o)^2}{2}. \quad \text{Eq. 16}$$

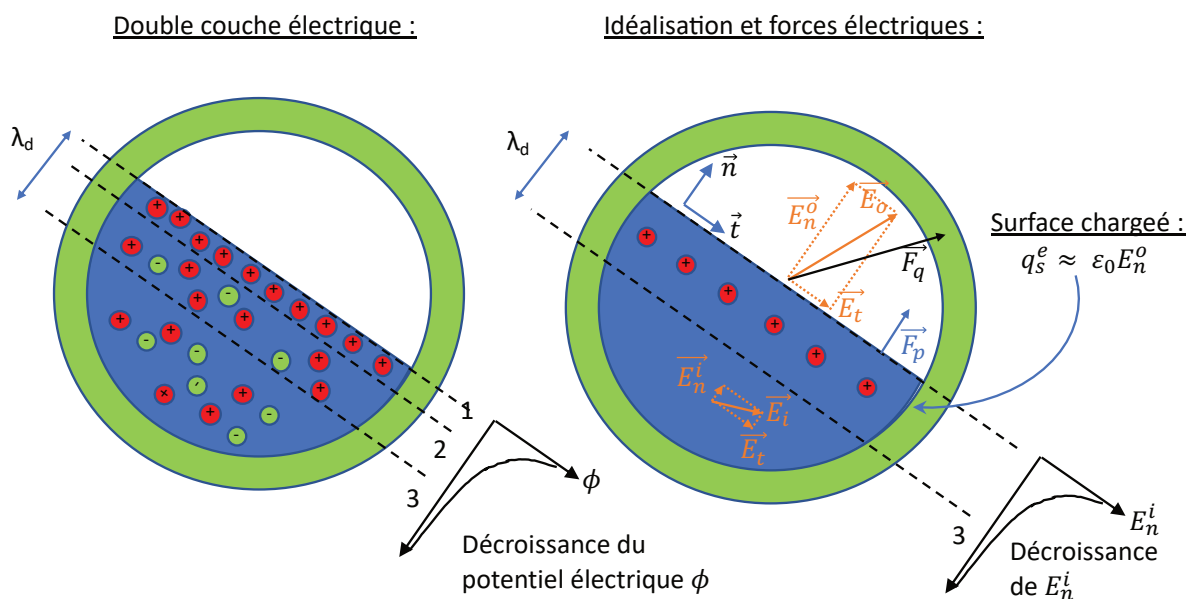


Figure 22 Double couche électrique : située à l'interface air-liquide la double couche électrique a pour longueur λ_d et est divisée en deux couches : 1 couche de Stern, 2 couche de Gouy-Chapman. Dans la zone 3 le milieu est quasi-neutre. Idéalisation et forces électriques : la double couche électrique est simplifiée et exprimée comme une simple charge de surface. Les différentes composantes du champ externe \vec{E}_o et interne \vec{E}_i (E_i) sont représentées ; à cause de la double couche électrique la composante normal E_n^i du champ interne décroît et devient négligeable à l'intérieur du liquide. L'action de la force électrostatique \vec{F}_q et la force de polarisation \vec{F}_p sur la surface chargée sont aussi représentées.

3.6.3. Forces en équilibre

Toutes ces forces apparaissent en appliquant la première loi de Newton à une petite particule de liquide incompressible de volume $d\tau$:

$$dm \vec{a} = \Sigma \vec{F} \quad \text{Eq. 17}$$

$$(\rho \cdot d\tau) \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} = (\vec{-\nabla p} + \vec{f}_\eta) \cdot d\tau + (\vec{f}_\gamma + \vec{f}_q + \vec{f}_p) \cdot dS \quad \text{Eq. 18}$$

Avec dm la masse de la petite particule de liquide incompressible, \vec{a} son accélération, sa vitesse \vec{v} . Remarque : comme les forces \vec{f}_γ , \vec{f}_q et \vec{f}_p sont des forces surfaciques elles sont multipliées par la surface dS au contact de l'interface air-liquide. Les forces volumiques $\vec{\nabla p}$ et \vec{f}_μ sont multipliés par le volume $d\tau$. L'influence de ρ apparaît dans l'inertie du liquide. Il est possible d'introduire la pseudo-force d'inertie volumique \vec{f}_ρ :

$$\vec{f}_p = -\rho \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} \quad \text{Eq. 19}$$

L'équilibre des forces au sein du cône-jet est résumé dans la Figure 23.

3.6.4. Conductivité ohmique

Le dernier paramètre du liquide considéré est la conductivité K, elle n'est directement responsable d'aucune force mais est directement reliée au transport ohmique des charges au sein du liquide par la loi d'Ohm locale avec \vec{j} la densité de courant (Drude, 1900) :

$$\vec{j} = K \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. 20}$$

3.6.5. Mécanismes du cône-jet

Le cône-jet est caractérisé par trois zones, la zone de cône, la zone de transition entre le cône et le jet et le jet (Figure 23) :

- (1) Dans le cône : Les deux forces prépondérantes sont la force électrostatique et la force de tension superficielle, ces deux forces sont représentées en noir et jaune dans la Figure 23. Le liquide est presque statique et on peut considérer la surface comme équipotentielle. Au fur et à mesure que le cône s'affine, la courbure ($\sim \frac{1}{r}$) (voir annexe) devient de plus en plus grande et donc la force de tension superficielle \vec{f}_γ grandit, dans le cas d'un liquide statique Taylor a montré que la composante normale de la force électrostatique pouvait contrebalancer cette force à condition que le cône ait un angle de 49,29° (Taylor, 1964). On a donc un équilibre en chaque point de la surface du cône entre la force de tension superficielle surfacique et la force surfacique électrostatique normale \vec{f}_q^n :

$$\|\vec{f}_\gamma\| \sim \|\vec{f}_q^n\| \Rightarrow \frac{\gamma}{r} \sim \frac{\epsilon_0 (E_n^o)^2}{2} \quad \text{Eq. 21}$$

Ainsi au bout du cône le champ électrique normal E_n^o est très intense car le rayon r du cône devient petit. Au niveau du début du cône au contact du liquide et de l'aiguille à l'endroit où $r = R_0$ l'équilibre de ces forces est résumé par la relation :

$$\frac{\gamma}{R_0} \sim \epsilon_0 (E_n^o)^2 \quad \text{Eq. 22}$$

Avec R_0 le diamètre de l'aiguille. En considérant que le potentiel V varie sur une longueur caractéristique égale au rayon de l'aiguille il est possible de considérer $E_n^o \sim V/R_0$, il vient alors¹² :

$$Bo_e \sim \|\vec{f}_q^n\| / \|\vec{f}_\gamma\| \sim \frac{\epsilon_0 V^2}{\gamma R_0} \quad \text{Eq. 23}$$

¹² D'autres formules prenant en compte l'influence de la distance inter-électrode peuvent être assumées pour E_n^o dans quel cas l'expression de Bo_e est différente (voir p. 56) (Smith, 1986; Hijano *et al.*, 2015).

qui est le nombre de Taylor, electrical bond number (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018), doit être supérieur à 1 pour que le cône-jet soit possible (Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018).

- (2) Dans la zone de transition : Comme le rayon r devient petit et que le débit est constant la vitesse du liquide devient importante. Les charges électriques sont rapidement emportées par le liquide (advection) et un transport ohmique des charges se met en place pour compenser cette perte de charge, le transport ohmique est assuré par un champ électrique interne axial \vec{E}_z ($\vec{j} = K \cdot \vec{E}_z$) représenté en orange Figure 23. Comme le champ électrique acquiert une composante axiale \vec{E}_z , la force électrostatique n'est plus normale à la surface du liquide, elle contient une composante normale à la surface du liquide \vec{f}_q^n et une composante tangentielle \vec{f}_q^t qui permet l'accélération du liquide dans la zone de transition. Dans la zone de transition la composante axiale de la force électrostatique \vec{f}_q^z , vainc l'inertie du liquide $\|\vec{f}_\rho\| \sim \|\vec{f}_q^z\|$ (Gañán-Calvo, Rebollo-Muñoz et Montanero, 2013), l'énergie électrique E_ρ qui vient essentiellement de la force électrostatique tangentielle est convertie en énergie cinétique E_{cin} (Gañán-Calvo, 1999; Ponce-Torres *et al.*, 2018).
- (3) Dans la zone de jet : le transport des charges électrique est seulement advectif, le jet peut présenter par la suite plusieurs profils de rupture : axisymétrique ou asymétrique.

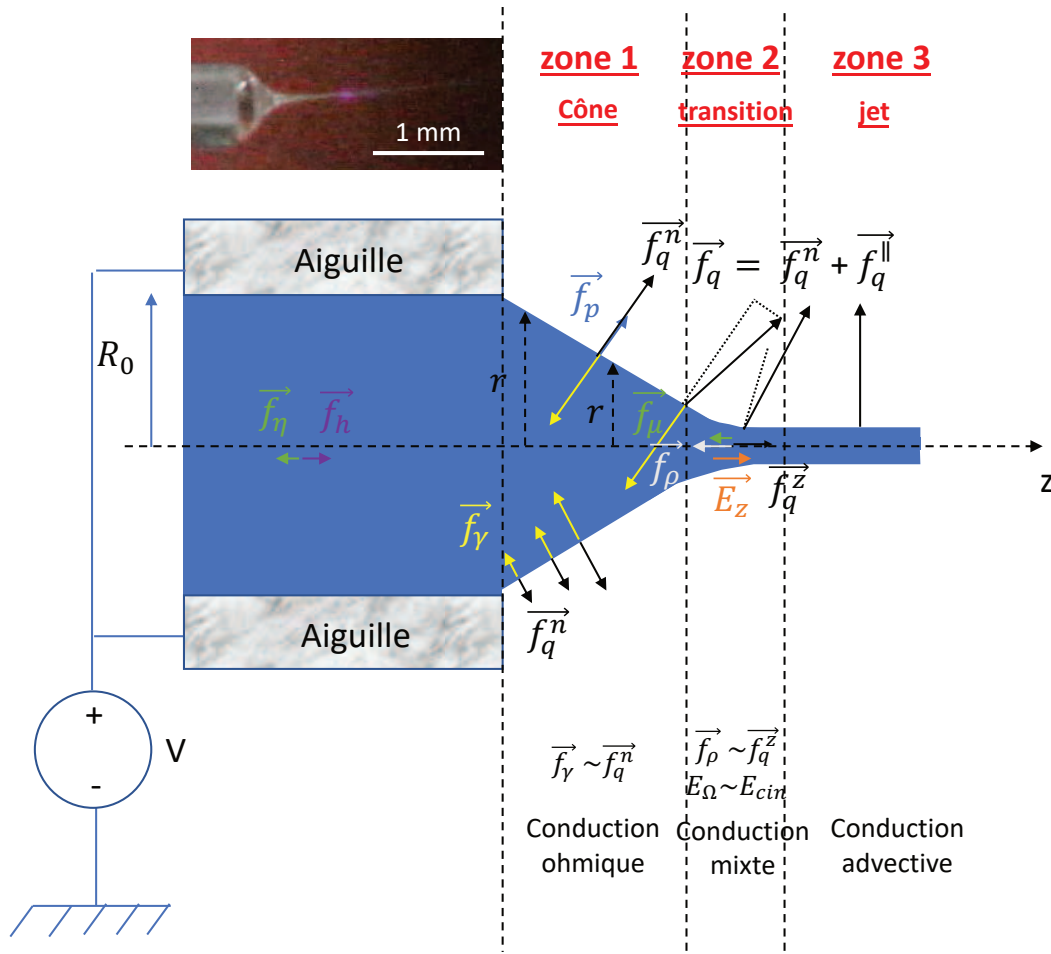


Figure 23 Schéma simplifié des principales forces en présence dans le mode cône-jet. Les forces surfaciques sont \vec{f}_γ : force de tension superficielle, \vec{f}_q : force électrostatique et \vec{f}_p : force de polarisation. Les forces volumiques sont \vec{f}_μ : force visqueuse, \vec{f}_h : force pressante et la pseudo force d'inertie \vec{f}_ρ . Le liquide peut être divisé en trois zone, le cône, la zone de transition et le jet.

Remarque : l'explication donnée pour la zone 2 provient du modèle produit par Gañán-Calvo (Gañán-Calvo, 1999; Gañán-Calvo, Rebollo-Muñoz et Montanero, 2013; Gañán-Calvo et al., 2018) en considérant que les forces prépondérantes dans la zone de transition sont l'inertie (force résistante) et la succion électrostatique (force moteur) ce qui correspond au cas le plus souvent rencontré dans la littérature (Gañán-Calvo, 2004).

Selon les forces prédominantes Gañán-Calvo distingue plusieurs sous espaces paramétriques possibles, la force motrice dominante peut être la force électrostatique \vec{f}_q^n ou la force de polarisation \vec{f}_p (Remarque : la composante axiale de \vec{f}_q^\parallel est négligeable devant celle de \vec{f}_q^n dans la zone de rétrécissement du cône). La force motrice résistante dominante peut être la force visqueuse \vec{f}_η , la force de tension superficielle \vec{f}_γ ou la pseudo-inertie \vec{f}_ρ . Combinées cela mène à six situations possibles résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 Sous espaces paramétriques possibles pour la pulvérisation EHD en fonction des forces dominantes.

Force dominante motrice	Force dominante résistante	Sous-espace paramétrique	P1 P2
\vec{f}_q^n	\vec{f}_ρ	IE (Inertie-Électrique)	$P1 > 1$ & $P1 > P2$
	\vec{f}_η	VE (Visqueux-Électrique)	$P2 > P1$ & $P2 > 1$
	\vec{f}_γ	Cas marginal	
\vec{f}_p	\vec{f}_ρ	IP (Inertie-Polarisation)	$1 > P1 > P2^4$
	\vec{f}_η	VP (Visqueux-Polarisation)	$P1 < P2^4 < 1$
	\vec{f}_γ	Cas marginal	

Dans le Tableau 2 les différents sous espaces correspondants aux différentes forces sont représentés, la nomenclature donnée par Gañán-Calvo est reprise, l’auteur indique que le cas où la force dominante résistive est la tension superficielle est marginal et il ne retient au final que quatre sous-espaces. Ces quatre sous espaces sont délimités par deux paramètres :

$$P1 = \alpha_p / (\epsilon_r - 1) \text{ avec } \alpha_p = \frac{\rho K Q}{\gamma \epsilon_0} \quad \text{Eq. 24}$$

$$P2 = \alpha_\eta^{1/4} / (\epsilon_r - 1) \text{ avec } \alpha_\eta = \frac{K^2 \eta^3 Q}{\gamma^3 \epsilon_0^2} \quad \text{Eq. 25}$$

Avec Q le débit de la solution.

Ainsi ce sont les propriétés du liquide qui déterminent les différents régimes de fonctionnement. Pour chaque sous-espace paramétrique différentes lois gouvernent le cône-jet. Cette analyse est faite en comparant seulement les forces dans la zone de transition cône-jet et ne prend pas en compte le potentiel appliqué et la géométrie de l’aiguille, cela est expliqué par le fait que les dimensions de la zone de transition sont largement inférieures au cône, ainsi dans la zone de transition le diamètre de l’aiguille n’a pas d’influence et le champ électrique local est imposé par le cône.

Dans le cas de liquides très visqueux d’autres modèles sont existants pour décrire le cône-jet. Par exemple la viscosité peut être la force prédominante lorsque le temps de relaxation visqueux est inférieur au temps de relaxation électrique, dans ce cas le diamètre de l’aiguille influence le cône-jet (Scheideler et Chen, 2014).

Enfin De la Mora *et al.* proposent un autre mécanisme que celui proposé par Gañán-Calvo pour la transition cône-jet. Dans le modèle proposé par De la Mora (De La Mora et Loscertales, 1994), les charges sont advectées plus rapidement que le temps de relaxation des charges électriques, l’équilibre électrostatique n’a pas le temps de s’établir au bout du cône, il en résulte une chute de potentiel au bout du cône responsable de la transition cône-jet.

À chaque modèle correspond différentes lois décrivant la taille du jet obtenu, ces différents modèles seront par la suite comparés aux résultats expérimentaux rapportés par les différents auteurs.

3.7. Rupture du jet

Une fois le jet établi celui-ci peut se rompre de différentes manières : principalement axisymétrique ou asymétrique pour les liquides newtoniens, lors de l'ajout de polymère de nouveaux modes de rupture peuvent apparaître (Figure 24) :

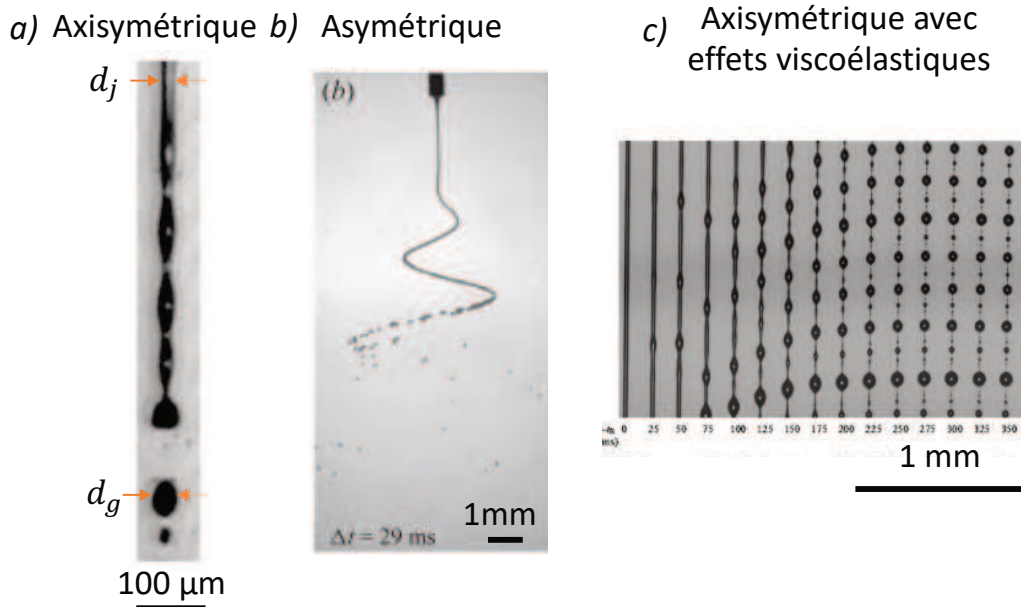


Figure 24 Modes principaux de rupture du jet, a) rupture axisymétrique, b) rupture asymétrique et c) rupture axisymétrique avec effets viscoélastiques. Figures reproduites de (Tang et Gomez, 1994; Rosell-Llompарт, Grifoll et Loscertales, 2018), (Riboux et al., 2011) et (Oliveira et McKinley, 2005).

3.7.1. Rupture axisymétrique

Le mécanisme de rupture axisymétrique est dû aux forces de tension superficielle du jet et a été expliqué par Rayleigh (Rayleigh, 1878). Dans ce mécanisme une perturbation initiale de la surface du liquide est amplifiée, jusqu'à former une goutte. Rayleigh a calculé théoriquement la longueur d'onde des perturbations les plus amplifiées et a trouvé (Rayleigh, 1878) :

$$\lambda = 4,508.d_j \quad \text{Eq. 26}$$

Avec d_j le diamètre du jet, cette valeur permet de calculer un diamètre de goutte :

$$d_g = 1,89.d_j \quad \text{Eq. 27}$$

La viscosité croissante d'une solution a pour effet d'augmenter le ratio d_g/d_j augmentant alors la taille des gouttes (Lin et Reitz, 1998) pour une taille de jet constante.

La rupture axisymétrique permet de produire des gouttes dont la distribution en taille est monodisperse cependant ces gouttes peuvent être accompagnées de gouttes satellites (Figure 24) (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994). Une distribution bimodale de particules est alors

obtenue. Pour obtenir une distribution unimodale il faut changer les conditions de pulvérisation ou introduire une électrode entre l'aiguille et le collecteur. Meng *et al.* rapportent l'utilisation d'une électrode formée d'une plaque en acier inoxydable percée ; les gouttes plus légères sont déviées jusqu'à cette plaque tandis que les gouttes plus grosses emportées par leur inertie continuent leur chemin jusqu'au collecteur, il est alors possible d'obtenir des particules polymériques dont la distribution en taille est monodisperse (Meng *et al.*, 2009).

3.7.2. Rupture asymétrique

La rupture de type asymétrique prend place lorsque la densité de charge présente à la surface du jet est suffisamment importante (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994). Eggers et Villermaux (Eggers et Villermaux, 2008) donnent une explication intuitive de ce phénomène, « imaginer trois charges sur une ligne, un état d'énergie plus bas est obtenu si une des charges s'écarte de la ligne, ainsi le jet n'est plus droit ».

Lorsque le jet subit des perturbations de type asymétrique, le jet est accéléré et étiré très fortement. Ainsi le jet va se rompre en gouttelettes dont la distribution en taille est plus large.

La rupture asymétrique est aussi la rupture permettant l'électrofilage (Gañán-Calvo *et al.*, 2018), les violents mouvements de fouet entraînent l'évaporation rapide du solvant et favorisent la formation de fibres avant que les forces de tension n'aient séparé le jet en gouttes. La formation de gouttes reliées par des fibres peut aussi être attendue.

Hartmann *et al.* ont introduit un ratio permettant de prédire la transition de la rupture axisymétrique vers asymétrique :

$$\Pi_{jet} = \frac{q_s^e d_j}{\gamma \varepsilon_0} \quad \text{Eq. 28}$$

Avec q_s^e la charge électrique en surface du jet, si Π_{jet} dépasse 0,3 alors la rupture sera de type asymétrique (Hartman *et al.*, 2000; Geerse, 2003).

3.7.3. Rupture : effets viscoélastiques

Lors de l'ajout de polymère des effets viscoélastiques peuvent apparaître. Lors de la formation de gouttes le polymère est étiré par le mouvement du liquide dans la zone de rétrécissement entre deux gouttes en formation (Figure 25b). La tendance du polymère à revenir à son état naturel de pelote s'oppose à l'amincissement de la zone entre deux gouttes en formation et donc à la séparation des gouttes (Eggers et Villermaux, 2008). Ce phénomène est responsable de la formation de fibres perlées (beads on string), morphologie qui peut être non voulue (Figure 25b).

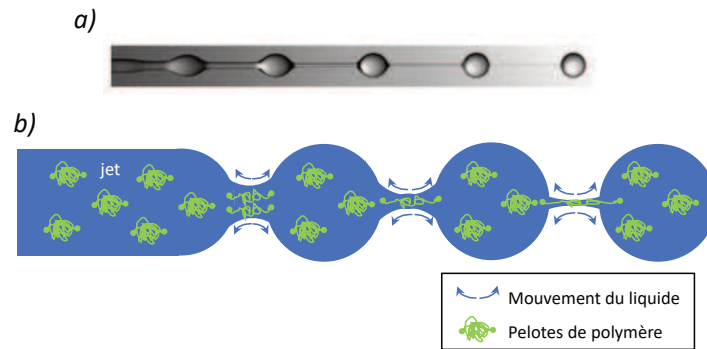


Figure 25 a) Image capturée par caméra ultra-rapide d'un jet d'une solution aqueuse de polyacrylamide 0,01 g.dL⁻¹ en régime dilué (Clasen *et al.*, 2006). b) Rupture du jet par instabilité axisymétrique. En vert sont représentés les pelotes de polymère, dans la zone de rétrécissement le polymère est étiré par le flux de liquide.

En outre, le ligament fin qui se forme entre deux gouttes peut lui-même être le lieu d'apparition de nouvelles gouttes, il est alors possible d'obtenir des gouttes reliées par des filaments au milieu desquels se trouvent des gouttes plus petites (Figure 24c) (Li et Fontelos, 2003; Oliveira et McKinley, 2005).

Selon le mode de rupture différents types de gouttes sont obtenues, ces gouttes vont ensuite voyager vers le collecteur. Avant de se solidifier par évaporation elles peuvent encore subir le phénomène de fission coulombienne.

3.8. Fission coulombienne

Après la rupture du jet la goutte peut posséder une charge électrique suffisamment importante pour que les forces de répulsion coulombienne au sein de la goutte vainquent les forces de cohésion de la goutte, Lord Rayleigh a montré qu'une goutte reste sphérique tant que la charge Q portée par la goutte vérifie la relation :

$$Q^2 < 64\pi^2\epsilon_0\gamma r_g^3 \quad \text{Eq. 29}$$

Lorsque la charge approche de cette limite la goutte va se déformer selon une forme oblongue et un jet fin (jet de Rayleigh) sera éjecté de la goutte (voir Figure 26) (Duft *et al.*, 2003).

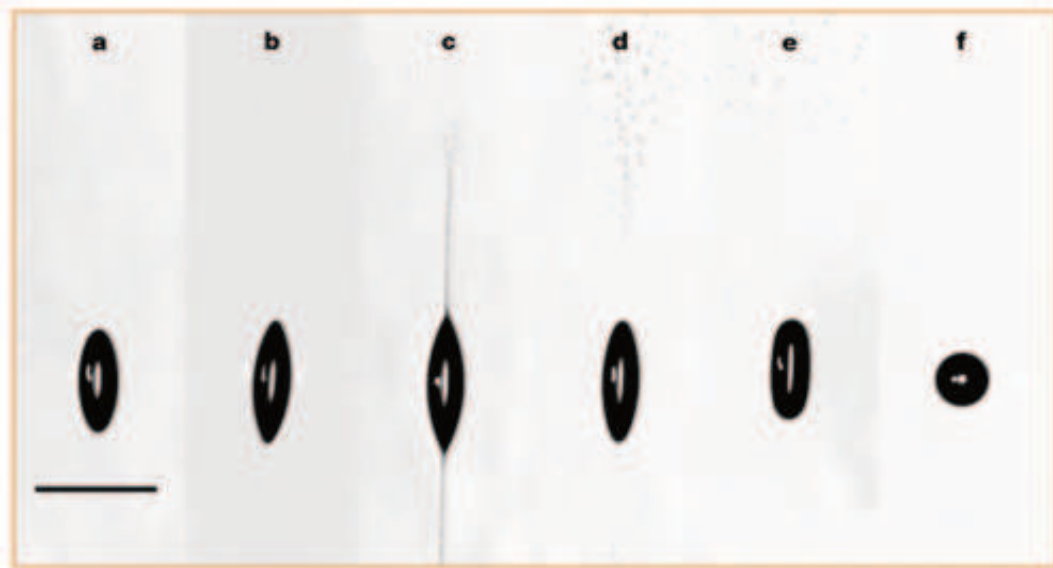


Figure 26 Émission d'un jet de Rayleigh (Duft *et al.*, 2003). Échelle 100 μm . Une goutte chargée d'éthylène-glycol est suspendue dans un lévitateur électrodynamique et observée, quand la goutte commence à se déformer le dispositif d'enregistrement est enclenché, les images a-f sont prises à différents délais après l'enclenchement a : 140 μs , b : 150 μs , c : 155 μs , d : 160 μs , e : 180 μs , f : 210 μs .

L'évaporation du solvant favorise ce mécanisme, en effet plus le volume de la goutte diminue par évaporation, plus les forces de répulsion coulombiennes sont susceptibles de dépasser les forces de tension superficielle. D'après Almería *et al.* si la fission coulombienne prend place en même temps que l'évaporation du solvant se complète des particules de formes allongées ou desquelles sont issues des fibres peuvent être observées (Figure 27) (Almería *et al.*, 2010).

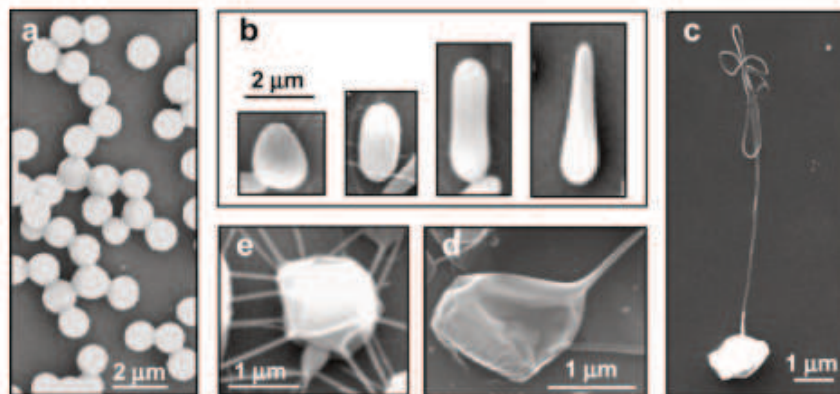


Fig. 2. Diverse morphologies obtained in PLGA particles.

Figure 27 Différentes morphologies obtenues sans a) et avec b,c,e,d) fission coulombique pour des particules de PLGA. Figure reproduite de (Almería *et al.*, 2010).

Pour éviter ce phénomène il est possible d'utiliser une source de contre-ions qui neutraliseront les charges portées par les gouttes (Cloupeau, 1994) ou d'augmenter la concentration de polymère pour que la viscosité de la solution s'oppose à l'émission d'un jet et à la déformation (Almería *et al.*, 2010).

3.9. Influence de la concentration en polymère et de la masse moléculaire sur la morphologie des particules obtenues

La concentration en polymère utilisée va influencer la morphologie des particules obtenues (Bock, Dargaville et Woodruff, 2012). Lors de l'augmentation de la concentration en polymère dans la solution celui va adopter différentes conformations identifiées par différents régimes : dilué, semi-dilué non enchevêtré, semi-dilué enchevêtré, concentré (McKee *et al.* 2004). La transition entre les régimes dilué et semi-dilué est à la concentration critique de recouvrement C^* à laquelle les pelotes de polymère commencent à se toucher. Pour une augmentation supplémentaire de la concentration, la transition vers le régime semi-dilué enchevêtré a lieu à la concentration d'enchevêtrement C_e à laquelle les pelotes s'interpénètrent. Finalement, la frontière entre les régimes semi-dilué et concentré est à C^{**} .

Bock *et al.* ont résumé les principales morphologies obtenues par P-EHD de polycaprolactone associées à différents régimes (Figure 28).

Si la solution est en régime dilué alors la goutte se comporte comme une goutte de liquide simple et s'écrase contre le collecteur (Figure 28a). Le régime semi-dilué enchevêtré est le régime idéal pour produire des particules denses et solides tandis que le mode semi-dilué non enchevêtré permet la production de films ou mène à la production de morphologies non reproductibles car les particules se déforment pendant l'évaporation (Bock, Dargaville et Woodruff, 2012). Additionnellement si $C > 3.C^*$ alors la solution est dans le régime semi-dilué hautement enchevêtré qui mène à la production de fibres perlées ou de fibres (Bock, Dargaville et Woodruff, 2012).

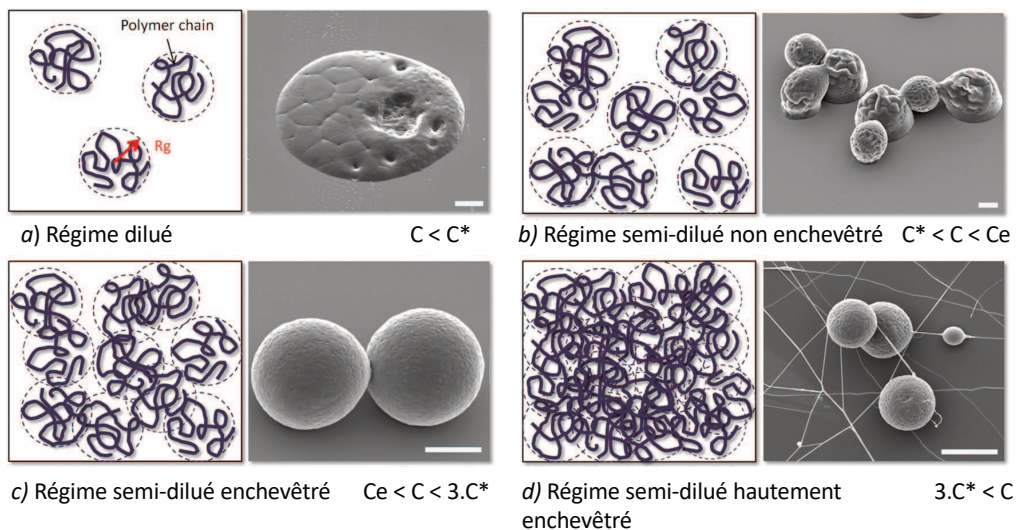


Figure 28 À gauche : représentation au niveau moléculaire des différents régimes d'enchevêtrement pour différentes concentrations. À droite : morphologie associée à chaque mode d'enchevêtrement après P-EHD de polycaprolactone. Figure reproduite de (Bock, Dargaville et Woodruff, 2012). La barre d'échelle est de 10 μm .

En fonction de la masse moléculaire ces différents modes prennent place à différentes concentrations. Plus la masse moléculaire est importante plus les différents régimes d'enchevêtrement apparaissent pour des concentrations basses.

D'autres effets peuvent prendre place, l'utilisation conjuguée d'une faible concentration et d'un polymère à basse masse moléculaire mènent à la formation de débris, car les gouttes en régime dilué peuvent se fractionner durant le voyage de la canule au collecteur (Meng *et al.*, 2009). À l'inverse l'utilisation d'une concentration importante et d'une masse moléculaire importante mène à la formation de particules allongées et de fibres (Meng *et al.*, 2009).

Le régime de viscosité de la solution et le nombre d'enchevêtrements vont déterminer la transition entre la production de sphères, de sphères reliées par nano-fibres, de fibres perlées et de fibres (McKee *et al.*, 2004; Shenoy *et al.*, 2005).

3.10. Collection des particules

Au final, après rupture du jet, un ensemble de gouttes de polymère est obtenu, ces gouttes seront soit collectées sur un support solide conducteur (feuille d'aluminium, plaque d'acier...) soit dans un milieu fluide (bain d'huile, azote liquide..). Dans les deux cas le collecteur doit être connecté à la masse pour évacuer la charge des particules.

Si la collection est faite sur support solide, le solvant doit suffisamment s'évaporer pendant le trajet des gouttes de l'aiguille jusqu'au support pour obtenir des particules dans le cas contraire les gouttes s'écrasent et forment un film. Si le milieu de collection est liquide, la densité des gouttes de polymère doit être suffisante pour permettre leur entrée dans le milieu liquide.

3.11. Lois de comportement dans le mode cône-jet

Différentes lois de comportement sont présentes dans la littérature et caractérisent le mode cône-jet.

Pour le mode cône-jet on peut distinguer les lois prédisant le potentiel d'initiation, la taille des gouttes produites et celles permettant de prédire le débit minimal auquel le cône-jet peut être atteint. Le débit minimal est recherché car proche de ce débit les gouttelettes produites sont petites et monodisperses (Gañán-Calvo *et al.*, 2018).

Potentiel d'initiation du cône :

Le cône est initialisé lorsque les forces électriques compensent les forces de tension superficielle, comme expliqué précédemment en considérant que le potentiel V varie sur une longueur caractéristique égale au rayon de l'aiguille il est possible de considérer $E_n^0 \sim V/R_0$, il vient alors

$$Bo_e \sim \left\| \vec{f}_q^n \right\| / \left\| \vec{f}_\gamma \right\| \sim \frac{\epsilon_0 V^2}{\gamma R_0}$$

Cependant cette expression ne prend pas en compte l'influence de la distance aiguille-collecteur sur le champ électrique. Une valeur du champ électrique pour une configuration aiguille-plan en fonction du potentiel a été donnée par Smith (Smith, 1986) :

$$E_n^o = \frac{V}{A_1 R_0 \ln\left(\frac{4d_0}{R_0}\right)} \quad \text{Eq. 31}$$

Avec A_1 une constante entre 0,5 et 0,7. En ajoutant le critère selon lequel la force électrique doit compenser la force de tension superficielle Smith définit le potentiel d'initiation du cône-jet V_i :

$$V_i = A_1 \sqrt{\frac{2\gamma R_0 \cos(\theta_0)}{\epsilon_0}} \ln\left(\frac{4d_0}{R_0}\right) \quad \text{Eq. 32}$$

Avec θ_0 le demi-angle du cône de Taylor. Smith a trouvé un très bon accord entre cette loi et ses données expérimentales (Smith, 1986). Dans le cas où un débit important est utilisé, le spray de gouttes chargées présent entre l'aiguille et le collecteur augmente ce potentiel.

La nouvelle expression du nombre de Taylor devient alors (Hijano *et al.*, 2015) :

$$Bo_e \sim \frac{\epsilon_0 V^2}{\gamma R_0 (\ln(4d_0/R_0))^2} \quad \text{Eq. 33}$$

Remarque : ce potentiel est celui d'obtention d'un cône de Taylor, le mode obtenu pourra être fuseau, intermittent ou cône-jet.

Taille des gouttes :

Le contrôle de la taille des gouttes se fait à l'aide des propriétés du liquide et du débit. L'augmentation du débit permet d'augmenter la taille des gouttes, l'augmentation de la conductivité a l'effet inverse. Plusieurs lois sont utilisées pour prédire le diamètre des gouttes éjectées.

Lorsque les forces principales en jeu sont les forces d'inertie du liquide et les forces électrostatiques (sous-espace IE) le diamètre des gouttes d_g peut être prédit à l'aide de la relation :

$$d_g \sim \frac{k_d}{\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho \epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \quad \text{Eq. 34 – L2}$$

avec $k_d = 2,9$ une constante qui montre une légère dépendance par rapport au diamètre de l'aiguille et à la tension utilisée (Gañán-Calvo, 1999). Remarque : cette relation est valable pour une rupture du jet de type axisymétrique, c'est à dire que le diamètre des gouttes est 1,89 fois celui du jet.

Les forces dominantes sont généralement l'inertie et la succion électrostatique les lois régissant les autres sous espaces paramétriques ne sont donc pas présentées ici.

D'autres lois de comportement basées sur d'autres hypothèses sont présentes dans la littérature :

Pour les liquides à haute conductivité ($K > 10^{-4} S/m$) (De La Mora et Loscertales, 1994).

$$d_g \sim d_t \sim g(\varepsilon_r) \cdot \left(\frac{Q\varepsilon_r\varepsilon_0}{K} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 35 – L3}$$

Avec $g(\varepsilon_r)$ une fonction dépendant de la permittivité du liquide. Chen et Pui ont déterminé la relation suivante (Chen et Pui, 1997):

$$g(\varepsilon_r) = 10,87\varepsilon_r^{-6/5} + 4,08\varepsilon_r^{-1/3} \quad \text{Eq. 36}$$

Pour la loi L3 Mora *et al.* considèrent que la taille des gouttes est proportionnelle à la dimension caractéristique de la zone de transition cône-jet d_t . Cette dimension est déduite en égalisant le temps de passage du liquide dans la zone de transition τ_f et le temps de relaxation électrique τ_e ce qui correspond au fait que les charges sont advectées trop rapidement pour que la relaxation électrique ait lieu causant la transition de la forme de cône vers jet :

$$\tau_e = \frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{K} \quad \text{Eq. 37}$$

$$\tau_f = \frac{d^3}{Q} \quad \text{Eq. 38}$$

$$\tau_e = \tau_f \quad \text{Eq. 39}$$

La loi L3 est considérée valide par leurs auteurs pour une viscosité suffisamment basse, lorsque la viscosité augmente la taille des gouttes qui se rompent de manière axisymétrique croît par rapport à la taille du jet.

La loi L3 a été remise en cause par Gañán-Calvo car elle repose sur l'hypothèse que le temps de relaxation électrique est inférieur au temps de relaxation hydrodynamique et car la loi L3 nécessite une correction pour chaque liquide (Gañán-Calvo *et al.*, 2018). Mora indique que la valeur expérimentale de $g(\varepsilon)$ varie d'un auteur à l'autre en raison de la difficulté à relier la forme du jet et la taille des gouttes (Fernández de la Mora, 2007), cependant cette loi est toujours utilisée (Lee *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2017).

Un avantage de la loi proposée par Gañán-Calvo est qu'elle ne nécessite la mesure de la permittivité relative qui est rarement connue en P-EHD.

Basée sur des observations empiriques la première relation a été donnée par De La Mora (De La Mora *et al.*, 1990) :

$$d_g \sim (\rho Q^2/\gamma)^{1/3} \quad \text{Eq. 40 – L4}$$

Cette relation est considérée valide si le jet a un rayon supérieur à 2,8 μm .

Dans le cas du mode cone-jet glow, le mode de la distribution de diamètres d_g^{mode} suit la relation (Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004) :

$$d_g^{mode} \approx Q^{0,5} \cdot I_{couronne}^{-0,04} \cdot K^{-0,2} \quad \text{Eq. 41 – L5}$$

Avec $I_{couronne}$ le courant de décharge créé par la décharge couronne. Cette relation permet de prédire que la taille des gouttes augmente avec le débit et diminue avec la conductivité et la tension appliquée.

Débit minimal et optimal :

Expérimentalement il a été vérifié que pour chaque liquide il existe un débit minimal en-dessous duquel l'obtention d'un cône-jet est impossible, ce débit est d'importance car pour ce débit les gouttes sont les plus petites et les plus régulières (Fernández de la Mora, 2007).

Une loi empirique introduite par De la Mora et Loscertales pour les solutions hautement conductrices ($K > 10^{-4} S/m$) est (De La Mora et Loscertales, 1994; Fernández de la Mora, 2007) :

$$Q_{e_{min}} \sim \epsilon_r Q_0 \tag{Eq. 42 – L6}$$

Avec :

$$Q_0 = \gamma \cdot \epsilon_0 / (\rho \cdot K) \tag{Eq. 43}$$

Cette loi ne dépend pas de la configuration des électrodes, plus la conductivité de la solution est grande plus le débit minimal est petit. Le débit minimal dépend aussi de la permittivité relative, de la tension superficielle et de la densité de la solution mais ne dépend pas de la viscosité.

Dans le cadre du sous espace paramétrique IE (Inertie-Électrique) Gañán-Calvo *et al.* (Gañán-Calvo, Rebollo-Muñoz et Montanero, 2013) ont proposé deux lois d'échelles pour le débit minimal en-dessous duquel l'obtention du mode cône-jet devrait être impossible, les auteurs l'ont appelé débit naturel ce pourquoi la notation $Q_{n_{min}}$ est adoptée.

Le débit minimal naturel prend les valeurs suivantes :

$$\text{Si } (\epsilon_r \cdot \delta_\mu)^{-1} > 1 \quad Q_{n_{min}} = Q_0 \cdot \delta_\mu^{-1} \tag{Eq. 44 – L7}$$

$$\text{Si } (\epsilon_r \cdot \delta_\mu)^{-1} < 1 \quad Q_{n_{min}} = 0.032 * Q_0 \cdot \epsilon_r \tag{Eq. 45 – L8}$$

Avec :

$$\delta_\mu = (\gamma^2 \cdot \rho \cdot \epsilon_0 / (\mu^3 \cdot K))^{1/3} \tag{Eq. 46}$$

Il est possible de constater que dans le cas de liquide à faible viscosité la loi est à une constante près la même que la loi empirique introduite par de La Mora et Loscertales, cette loi correspond à une viscosité et conductivité faible et permittivité relative importante. Lors de l'augmentation de la viscosité et de la conductivité le comportement change et le débit minimal dépend de la viscosité de la conductivité, de la tension superficielle, de la densité des solutions mais pas de la permittivité relative de la solution.

Cependant les auteurs notent que ces lois ne sont plus applicables lorsque les forces visqueuses ne peuvent plus être ignorées (électrofilage) et lorsque la longueur caractéristique de la région de transition entre cône et jet est comparable ou supérieure à celle de la canule.

En effet, lorsque le diamètre de l'aiguille diminue et que la viscosité augmente le temps de diffusion visqueux τ_v devient inférieur au temps de relaxation électrique τ_e , le processus de diffusion visqueuse domine et le débit minimum visqueux Qv_{min} est le débit minimal (Scheideler et Chen, 2014) :

$$\tau_v = \frac{\gamma^* D_0^2}{\eta} \quad \text{Eq. 47}$$

$$\tau_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{K} \quad \text{Eq. 48}$$

$$\text{Si } \tau_v \ll \tau_e \text{ alors } Qv_{min} \sim \frac{\gamma^* D_0^2}{\eta} \quad \text{Eq. 49– L9}$$

Ainsi lorsque l'aiguille est petite, que la viscosité ou encore que la conductivité électrique est faible il n'est plus possible de considérer que la taille de la zone de transition est négligeable par rapport aux dimensions de l'aiguille. Dans ce cas réduire le diamètre de l'aiguille ou augmenter la viscosité permet de pulvériser à un débit plus faible.

Dans le cas de liquides à faible viscosité diminuer le diamètre de l'aiguille peut alors avoir un effet stabilisant. En effet, pour des liquides pour lesquels $(\epsilon_r \cdot \delta_\mu)^{-1} < 1$, Qn_{min} suit la loi L8, cependant si l'aiguille est suffisamment petite Ponce-Torres a montré que le débit minimum peut être plus petit (Ponce-Torres *et al.*, 2018).

Enfin une dernière loi considérée pour le débit minimal est une loi qui s'applique aussi en dehors du cadre de la P-EHD et qui quantifie le débit minimal lorsque le mécanisme limitant est lié à l'établissement d'une boucle de recirculation dans le cône qui peut caler contre la surface interne de l'aiguille et induire des instabilités (Gañán-Calvo *et al.*, 2018) :

$$Q_{recir_{min}} \sim \frac{\eta R_0}{\rho} \quad \text{Eq. 50 – L10}$$

Avec R_0 le diamètre interne de l'aiguille.

Remarque : cette loi n'est valable que dans le cas de faibles viscosités, en effet lorsque la viscosité est suffisante la vitesse est homogène dans le cône et aucune boucle de recirculation n'est présente.

Le débit minimal est généralement considéré comme étant le débit optimal pour la P-EHD, cependant basé sur des observations empiriques, Harpur *et al.* ont proposé que l'obtention de distributions de tailles monodisperse a lieu lorsque le temps de relaxation visqueux τ_v est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation électrique τ_e , ils ajoutent que le temps de relaxation hydrodynamique τ_f doit être proche du temps de relaxation électrique (Harpur, Bailey et Hashish, 1996):

$$\tau_q \approx \tau_v \quad \text{et} \quad \tau_e/10 \ll \tau_f \ll 10 \tau_e \quad \text{Eq. 51}$$

Ces deux relations mènent aux formules :

$$r_{opt} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r v}{K}} \quad \text{Eq. 52 – L11}$$

Avec v la viscosité cinématique, et r_{opt} le rayon optimal.

$$Q_{opt} = \frac{4 K \pi r_{opt}^3}{3 \varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Eq. 53 – L12}$$

Avec Q_{opt} le débit optimal.

Enfin dans le mode cône-jet glow, le débit minimum diminue avec le diamètre de l'aiguille utilisée (Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004) et augmente avec la conductivité du liquide (Borra, 2018). Borra ajoute qu'en règle générale si l'aiguille utilisée à un diamètre interne supérieur à 0,1 mm alors le débit minimum en mode cône-jet glow pour l'eau est proche de 0,5 $\mu\text{L.h}^{-1}$ (Borra, 2018).

Par la suite ces différentes lois seront comparées avec la littérature sur la P-EHD de chitosan, pour cela les propriétés physiques $\{\varepsilon, \gamma, K, \rho, \eta\}$ doivent être connues pour les solutions de chitosan. La partie suivante est un état de l'art sur les propriétés physiques des solutions de chitosan.

II. Analyse critique de la littérature

La présentation de l'analyse critique est divisée en deux parties, tout d'abord la détermination des propriétés physiques des solutions de chitosan utilisées en P-EHD. Ensuite la comparaison des résultats rapportés en P-EHD du chitosan avec les lois et principes généraux connus pour la P-EHD.

II. Analyse critique de la littérature.....	63
1. Méthodologie de l'analyse	65
2. Propriétés physiques des solutions de chitosan pour la P-EHD	67
2.1. Paramètres physiques.....	67
2.2. Les différents solvants pour la P-EHD de chitosan.....	67
2.3. Le mélange de solvants acide acétique – eau	69
2.3.1. Solubilité du chitosan dans le mélange eau-acide acétique.....	69
2.3.2. Conductivité des solutions de chitosan dans acide acétique - eau	69
2.3.3. Viscosité des solutions de chitosan dans le solvant acide acétique – eau	75
2.3.1. Tension superficielle des solutions de chitosan dans le solvant acide acétique – eau	78
2.3.2. Permittivité.....	79
2.3.3. Influence de l'ajout d'éthanol au solvant acide acétique – eau.....	80
2.4. Conclusion.....	81
3. P-EHD du chitosan.....	82
3.1. Mode micro goutte-à-goutte	82
3.2. Mode cône-jet.....	82
3.2.1. Lois d'échelle	87
3.3. Monodispersité.....	92
3.4. Pulvérisation sur collecteur solide	92
3.4.1. Classification morphologique des différents dépôts.....	93
3.4.2. Influence du poids moléculaire et de la concentration.....	96
3.4.3. Influence du débit	99
3.5. Pulvérisation en milieu liquide.....	102
3.5.1. Morphologie.....	102
3.5.2. Méthodes de gélification	102
3.6. Variantes de la pulvérisation mono-axiale : particules compartimentées.....	104
3.6.1. Pulvérisation multiaxiale	104
3.6.2. Pulvérisation d'émulsion	106
3.7. Conclusion.....	106

1. Méthodologie de l'analyse

Une recherche des articles relatifs à la P-EHD de chitosan a été effectuée. Cette recherche a été effectuée avec les mots clés suivants :

- chitosan + electrospraying
- chitosan + electrohydrodynamic
- chitosan + atomization
- chitosan + electropray

Ici le «+ » correspond à l'opérateur booléen « ET ». Les articles ont ensuite été choisis en fonction de leur résumé pour éliminer les sujets non pertinents (chitosan modifié chimiquement, chitosan mélangé avec un autre polymère, électrofilage, ionisation pour spectroscopie de masse). Les articles concernant la pulvérisation simple, coaxiale ou multiaxiale sont conservés. Le nombre d'articles après chaque recherche est présenté Tableau 3. La première colonne présente le nombre de résultats donnés par la requête de recherche, la deuxième colonne le nombre de résultats une fois soustrait les résultats déjà apparus avant, la dernière colonne indique le nombre d'articles choisis. Les recherches ont été faites séquentiellement à l'aide des bases de données web of science et science direct. Les trois dernières requêtes n'ont apporté aucun nouveau résultat pertinent.

Tableau 3 Résultats de recherches menées entre le 3 et le 5 janvier 2018.

	Nombre d'articles	Nombre après suppression des doublons	Nombre d'articles choisis
web of science			
chitosan + electrospraying	64		47
chitosan + electrohydrodynamic	22	12	7
chitosan + atomization	67	54	3
chitosan + electropray	96	76	14
science direct			
chitosan + electrospraying	18	6	5
chitosan + electropray	33	4	0
chitosan + electrohydrodynamic	2	0	0
chitosan + atomization	22	4	0
Total articles			76

Depuis le 5 janvier 2018 la veille bibliographique a été continuée sur les mêmes critères de recherche, cependant les articles traitant des applications et non de la processabilité de la P-EHD du chitosan n'ont pas été conservés.
Enfin des articles concernant les propriétés des solutions de chitosan ont aussi été recherchés.

2. Propriétés physiques des solutions de chitosan pour la P-EHD

2.1. Paramètres physiques

Les différentes forces auxquelles sont soumises le liquide dans le cône-jet sont dépendantes de la tension superficielle, de la viscosité, de la permittivité relative, de la densité et de la conductivité de la solution (partie : Physique du mode cône-jet). Une fois les gouttes émises leur évaporation dépendra de la volatilité de la solution. Par conséquent, une analyse critique de la littérature a été menée pour connaître ces paramètres pour les solutions de chitosan.

Lors de la préparation d'une solution, des chitosans de différentes masses moléculaires (M_w) et différents degrés de désacétylation (DDA) peuvent être utilisés, la concentration en chitosan est aussi un paramètre qui varie, enfin différents solvants sont utilisés. Pour ces raisons différentes solution de compositions différentes auront des propriétés $\{\epsilon, \gamma, K, \rho, \eta, T_{eb}\}$ différentes (avec T_{eb} la température d'ébullition d'une solution).

2.2. Les différents solvants pour la P-EHD de chitosan

Les différents solvants utilisés dans la littérature pour la P-EHD du chitosan sont l'eau (H_2O), l'acide acétique (Ac), l'acide trifluoroacétique (TFA), l'éthanol (EtOH), l'héxanol (Hex), et le trifluoroéthanol.

Ces solvants peuvent être utilisés purs ou être mélangés avant d'introduire le chitosan. Par exemple le chitosan peut être dissout dans du TFA pur (Hu *et al.*, 2012) ou dans un mélange $TFA - H_2O$ (Shao et Qi, 2017). Le TFA est volatil et a une tension superficielle relativement basse (Tableau 4).

Le chitosan peut être dissout dans un mélange $Ac - H_2O$ (Arya *et al.*, 2009) ou encore dans un mélange $Ac - H_2O - EtOH$ (Zhang et Kawakami, 2010). L'ajout d'acide acétique à l'eau aura alors pour effet de diminuer la tension superficielle et la volatilité de la solution tandis que l'ajout d'éthanol augmente la volatilité (Tableau 4).

Zhang et Kawakami ont aussi évalué le mélange $Ac - H_2O - Hex$, avec une proportion volumique d'héxanol jusqu'à 1,5% v/v.

D'autres auteurs ont substitué le trifluoroéthanol à l'utilisation d'éthanol (Xu *et al.*, 2013; Naghibi Beidokhti *et al.*, 2017)

L'eau pure peut être utilisé comme solvant pour le chitosan seulement s'il est sous forme oligomère (Wang *et al.*, 2015). En effet, le chitosan usuel n'est pas soluble dans l'eau pure, un acide peut alors être ajouté pour solubiliser le chitosan. Par exemple Songsurang *et al.* ont ajouté une petite quantité d'acide lactique à l'eau pour solubiliser le chitosan (Songsurang *et al.*, 2011).

Ardila *et al.* ont testé la P-EHD du chitosan avec différentes solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, d'acide citrique (Aci) jusqu'à environ 50%v/v et d'acide lactique (AL) jusqu'à plus de 85%v/v (Ardila *et al.*, 2018). Cependant ils ont rapporté que ces solutions avaient soit

une tension superficielle trop importante soit une évaporation insuffisante pour former des particules.

Les auteurs qui utilisent des solutions avec un haut point d'ébullition, c'est-à-dire si l'évaporation est basse pulvérisent souvent la solution directement dans un bain de solidification (Songsurang *et al.*, 2011; Yunoki *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015; Le *et al.*, 2018). Cela permet d'éviter que des gouttes s'écrasent contre le collecteur.

Les différents solvants utilisés pour la P-EHD du chitosan présentent des propriétés physiques très différentes. Ces propriétés sont récapitulées dans le Tableau 4.

Pour le cas de l'acide citrique et de l'acide lactique qui sont solides à l'état pur, les valeurs pour différentes fractions massique sont rapportées.

Tableau 4 Solvants pour la P-EHD du chitosan et leurs propriétés (Kim et Lee, 2002; Apelblat, 2014; Haynes, Lide et Bruno, 2017). Nd : non défini. D-AL : D-acide lactique, ACi : acide citrique. %m : fraction massique.

Solvant	Point d'ébullition (°C)	Densité à 25°C (g.cm ⁻³)	Tension superficielle à 25°C (mN.m ⁻¹)	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Permittivité relative à 25°C
Acide acétique	118	1,05	27,10	1,06	6,3
Eau	100	1,00	71,97	0,89	78,3
Éthanol	78	0,79	21,91	1,07	25,3
TFA	72	1,48	13,53	0,81	8,4
Trifluoroéthanol	74	1,38	21,11	1,73	27,7
Héxanol	157	0,81	25,77	4,58	13,0
1 %m D-AL dans eau	Nd	1,00	Nd	1,03	Nd
80 %m D-AL dans eau	Nd	1,18	Nd	22,16	Nd
1 %m ACi dans eau	100-101	1,00	71,0	1,02	Nd
50 %m ACi dans eau	104	1,27	~ 65	8-9	Nd

Dans le Tableau 4, le TFA présente le point d'ébullition et la tension superficielle les plus bas, il est donc favorable pour la P-EHD du chitosan, il est cependant toxique.

De nombreuses données ont été collectées sur le chitosan dans un mélange acide acétique – eau et sur l'effet de l'addition d'éthanol à ce mélange. Les mélanges Ac–H₂O et Ac – EtOH – H₂O sont donc ceux traités dans le cadre de cette analyse.

2.3. Le mélange de solvants acide acétique – eau

Le mélange acide acétique – eau ($Ac-H_2O$) est l'un des plus utilisés pour la P-EHD du chitosan (Jayasinghe et Edirisinghe, 2003; Xu et Hanna, 2007; Arya *et al.*, 2009; Maeng *et al.*, 2009; Zhang et Kawakami, 2010; Islam *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2011; Kim et Lee, 2011; Guarino, Wan Abdul Khodir et Ambrosio, 2012; Li *et al.*, 2012, 2017; Vu, Li et Wang, 2013; Gu *et al.*, 2013; Arya et Katti, 2015; Pérez-Masiá, Lagaron et Lopez-Rubio, 2015; Matsuura et Maruyama, 2017a; Q. Chen *et al.*, 2017; Radaei, Mashayekhan et Vakilian, 2017; Tu *et al.*, 2017; Yu *et al.*, 2017).

Ce système est celui développé dans cette analyse. Tout d'abord la gamme de solubilité du chitosan dans ce système est rapporté en fonction de la proportion en acide acétique dans le solvant.

Ensuite la conductivité, la viscosité et la tension superficielle des solutions de chitosan sont analysés en fonction des paramètres les influençant.

Peu de données sont disponibles sur la densité, le point d'ébullition et la permittivité des solutions de chitosan par la suite ces propriétés sont considérés comme étant égales à celles du solvant.

2.3.1. Solubilité du chitosan dans le mélange eau-acide acétique

Pour solubiliser le chitosan la quantité introduite d'acide acétique doit être suffisante. Rinaudo *et al.* ont cherché la quantité minimale d'acide acétique à introduire pour solubiliser complètement le chitosan. Pour un chitosan de masse moléculaire moyenne viscosimétrique $M_v=295$ kDa et de DDA=88%, ils ont trouvé que le chitosan était complètement solubilisé pour un ratio molaire :

$$\frac{[Ac]}{[Chit - NH_2]} \geq 0,6 \quad \text{Eq. 54}$$

Avec $[Ac]$ la concentration initiale d'acide acétique introduite et $[Chit - NH_2]$ la concentration initiale en unités glucosamines introduite (Rinaudo, 1999).

La quantité d'acide introduite doit être suffisante pour solubiliser le chitosan, cependant à partir d'une proportion supérieure à 90% v/v (noté 90Ac) en acide acétique le chitosan devient difficile à solubiliser (Arya *et al.*, 2009).

2.3.2. Conductivité des solutions de chitosan dans acide acétique - eau

Le DDA et le M_w du chitosan, la concentration en chitosan, et la proportion d'acide acétique vont influencer la conductivité électrique des solutions de chitosan.

Les données de conductivité mesurées par différents auteurs sont comparées en fonction de la proportion volumique en acide acétique et de la concentration en chitosan (Figure 29). Les données représentées ont des DDAs similaires (entre 80% et 90%).

Sur la Figure 29 la conductivité est minimale pour une proportion d'acide acétique importante ce qui est en adéquation avec les résultats de Zhang et Kawakami (Zhang and Kawakami 2010). Par ailleurs l'ajout de chitosan a tendance à augmenter la conductivité.

Selon la proportion en acide acétique deux comportements différents sont distingués lors de l'ajout de chitosan :

Comportement 1 : pour une proportion en acide acétique comprise entre 1% v/v et 10% v/v : la conductivité ne dépend que du DDA, de la concentration en chitosan et de la proportion en acide acétique.

Comportement 2 : pour une proportion en acide acétique supérieure à 80% v/v : la conductivité dépend aussi du Mw.

Cette différence de comportement est visible sur la Figure 29 par le fait que deux auteurs différents rapportent des conductivités similaires pour une proportion en acide acétique approximativement égale à 2% v/v. Le comportement 2 est peu visible sur la Figure 29 et illustré ensuite.

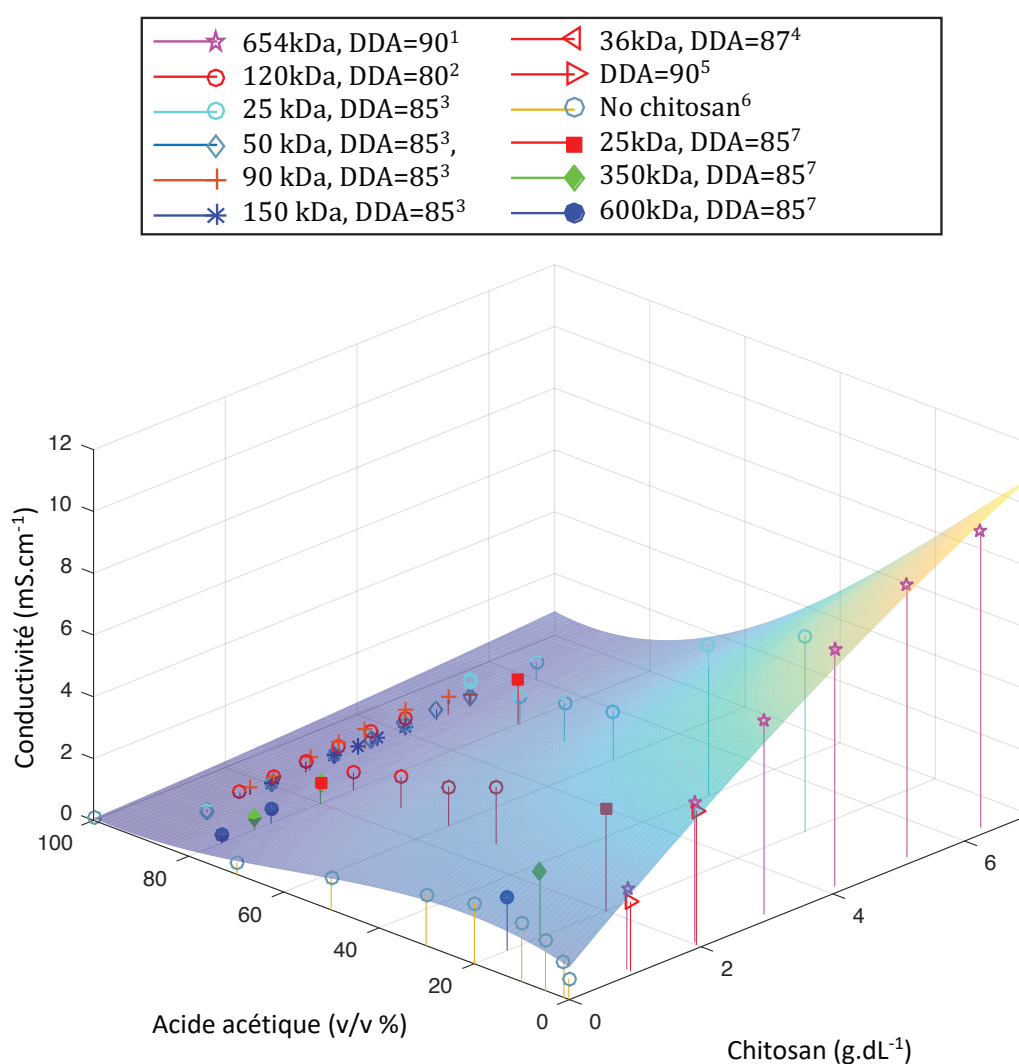
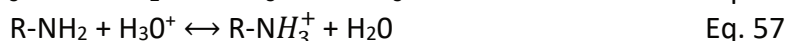
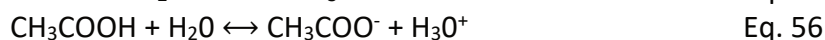


Figure 29 Conductivité des solutions de chitosan en fonction de la proportion en acide acétique et de la concentration en chitosan. Le DDA des données choisies est entre 80% et 90%. 1(Duan, Dong, Yuan, & Yao, 2004), 2(Zhang & Kawakami, 2010), 3 (Gómez-Mascaraque et al., 2016), 4(Seo et al., 2005), 5(Xu and Hanna, 2007), 6 (Zhao et al., 2014), 7(Atay et al., 2018).

Comportement 1 : Proportion en acide acétique entre 1% v/v et 10% v/v :

Pour comprendre l'évolution de la conductivité des solutions en milieu aqueux un modèle a été mis en place qui correspond aux réactions suivantes :



Ainsi, en considérant que les réactions sont à l'équilibre un système de six équations suivant est obtenu, avec les six inconnues $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{HO}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{R} - \text{NH}_2]$ et $[\text{R} - \text{NH}_3^+]$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{HO}^-] & \text{(dissociation de l'eau)} \quad \text{Eq. 58} \\ K_{Ac} = [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] & \text{(équilibre acido-basique)} \quad \text{Eq. 59} \\ K_{Ch} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{R} - \text{NH}_2]/[\text{R} - \text{NH}_3^+] & \text{(équilibre acido-basique)} \quad \text{Eq. 60} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{R-NH}_3^+] + [\text{HO}^-] = 0 & \text{(neutralité électrique)} \quad \text{Eq. 61} \\ [\text{R-NH}_2]_0 = [\text{R-NH}_2] + [\text{R-NH}_3^+] & \text{(conservation de la matière)} \quad \text{Eq. 62} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] & \text{(conservation de la matière)} \quad \text{Eq. 63} \end{array} \right.$$

Avec K_e et K_{Ac} les constantes de dissociation de l'eau et de l'acide acétique et du chitosan, K_{Ch} est la constante d'équilibre du chitosan avec l'ion hydronium. $[X]$ est la concentration en solution de l'espèce X. $[X]_0$ est la concentration introduite en solution de l'espèce X. R-NH₂ correspond à un groupe amine attaché à la chaîne de chitosan.

Pour le chitosan Rinaudo *et al.* ont déterminé $\text{p}K_{Ch} = 6,0$ (Rinaudo, 1999); pour l'acide acétique $\text{p}K_{Ac} = 4,76$ (Haynes, Lide, and Bruno 2017) pour l'eau $\text{p}K_e = 14$.

La concentration en groupes amines primaires introduite en solution dépend du DDA et de la concentration en chitosan selon la relation :

$$[\text{R} - \text{NH}_2]_0 = \frac{C_{ch}}{M_{GlcN} + \frac{1 - DDA}{DDA} M_{GlcNAc}} \quad \text{Eq. 64}$$

Avec C_{ch} la concentration initiale en chitosan introduite en solution, M_{GlcN} la masse molaire d'une unité glucosamine et M_{GlcNAc} la masse molaire d'une unité N-acétyl-glucosamine.

La concentration initiale en acide acétique :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{\rho_{Ac} * Ac}{M_{Ac}} \quad \text{Eq. 65}$$

Avec ρ_{Ac} la densité volumique de l'acide acétique, Ac la proportion volumique en acide acétique et M_{Ac} la masse molaire de l'acide acétique.

En résolvant numériquement le système d'équation il est possible de calculer la concentration de toutes les espèces en fonction du DDA, de la concentration en chitosan utilisée et de la concentration en acide acétique.

Une fois la concentration des espèces connues, il est possible de considérer que la conductivité totale résulte de la somme de la conductivité due à chaque espèce :

$$K = \sum_i [X_i] \cdot \lambda_i \quad \text{Eq. 66}$$

Avec λ_i la conductivité molaire ionique. Plusieurs auteurs considèrent que la conductivité du chitosan est nulle (Bobreshova *et al.*, 2004; Cho *et al.*, 2006). Pour les ions acétate et hydronium on considère que la conductivité molaire ionique λ_i correspond à la conductivité molaire ionique à dilution infinie λ_i^0 . On obtient finalement l'équation :

$$K = \lambda_{Ac^-}^0 * [Ac^-] + \lambda_{H_3O^+}^0 * [H_3O^+]$$

Avec $\lambda_{Ac^-}^0 = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{H_3O^+}^0 = 390,55 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Haynes, Lide, and Bruno 2017).

Figure 30, la conductivité calculée avec ce modèle est représentée en fonction de la concentration en chitosan et de la proportion volumique en acide acétique. Les lignes continues représentent les conductivités calculées, les points correspondent aux valeurs rapportées dans la littérature.

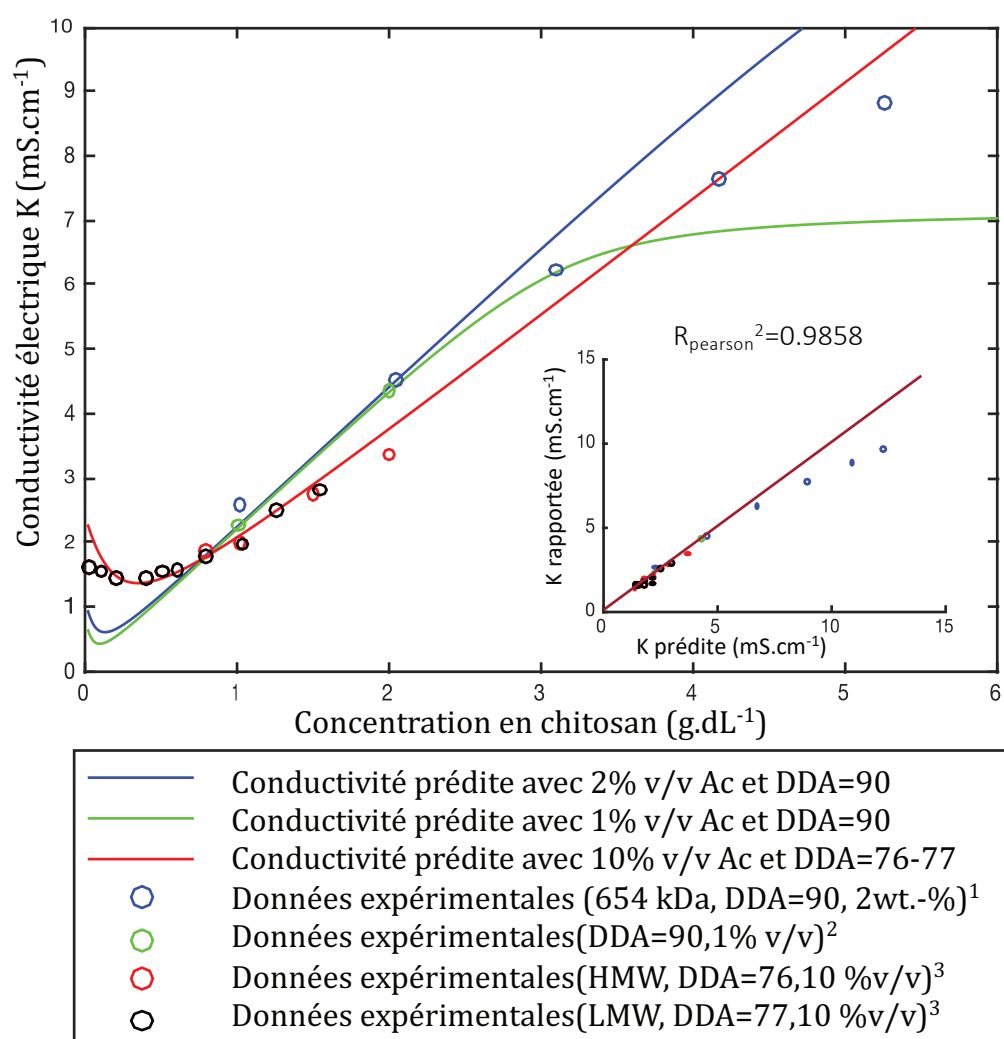


Figure 30 Conductivité de solutions aqueuses de chitosan ; comparaison entre les valeurs prédites et rapportées dans la littérature. ¹(Duan *et al.*, 2004), ²(Xu et Hanna, 2007), ³(Le *et al.*, 2018).

Le modèle permet d'expliquer l'évolution de la conductivité lors de l'augmentation de la concentration en chitosan. Lors de l'ajout initial de chitosan, la conductivité décroît car les ions hydrogènes sont consommés dans la réaction avec le chitosan, mais comme la concentration en chitosan continue à augmenter plus d'ions acétate sont présents assurant la conductivité de la solution.

Un point intéressant est que le modèle ne prend pas en compte la viscosité de la solution (selon le modèle $K = f(C_{ch}, DDA, Ac\%v/v)$).

Il a déjà été rapporté que la masse moléculaire n'a pas d'influence sur la conductivité. En effet, Le *et al.* ont mesuré la conductivité de deux solutions de chitosan dans les mêmes conditions en ne faisant varier que la masse moléculaire. Pour le chitosan à basse masse et haute masse moléculaire la conductivité rapportée est de 2,0 mS.cm⁻¹ pour les deux, tandis que la viscosité varie de 85,5 mPa.s à 361 mPa.s (Le *et al.*, 2018). Ainsi la viscosité et la masse moléculaire n'ont pas d'influence sur la conductivité dans la gamme explorée.

Il est aussi connu que pour des solutions de chitosan avec différents DDA et des Mw identiques la conductivité augmente linéairement avec le DDA (D. Li *et al.* 2017) ce qui est cohérent avec le modèle développé.

Pour des viscosités plus importantes la viscosité pourrait éventuellement influencer la conductivité ou alors le mécanisme de conduction est lié à un mécanisme de type Grotthuss¹³ qui serait moins sensible à la viscosité. Le mécanisme de type Grotthuss a déjà été proposé entre les molécules d'acide acétique pour des systèmes amine/Ac (Aravindakshan *et al.* 2018). Dans le chitosan à l'état solide, le mécanisme Grotthuss est connu pour être responsable du transfert des protons dans le matériau qui est supérieure à celle des ions H⁺ dans des solutions diluées d'acide acétique (Zhong *et al.*, 2011; Aziz *et al.*, 2018). Wu *et al.* ont proposé un mécanisme pour la conduction de protons au travers des liaisons hydrogène créées par l'eau et les groupes polaires du chitosan (Wu *et al.*, 2014).

D'après le modèle la source principale de la conductivité est formée par les ions acétate, l'utilisation d'un sel de chitosan dont les contre-ions ont une conductivité moins importante pourrait être une voie pour décroître la conductivité des solutions ce qui a un effet stabilisant sur le cône-jet (Zhang et Kawakami, 2010).

- ➔ Lorsque la proportion en acide acétique est comprise entre 1 et 10 % v/v le modèle développé permet de prédire la conductivité des solutions à partir du DDA, de la concentration en chitosan et de la proportion en acide acétique.
- ➔ Dans la gamme explorée la conductivité ne dépend pas ou peu de la viscosité de la solution et de la masse moléculaire du chitosan.

Pour des proportions en acide acétique plus importantes la conductivité des solutions montre un autre comportement fortement dépendant de la masse moléculaire du chitosan utilisé.

¹³ Mécanisme d'échange d'ions H⁺ entre molécules d'eau voisines et convenablement orientées (Lefrou, 2013).

Comportement 2 : Proportion en acide acétique entre 80% v/v et 90% v/v :

Pour des proportions en acide acétique plus importantes, la conductivité électrique sera plus basse, lorsque $Ac = 90\%$ v/v, la conductivité des données collectées varie entre $0,06$ mS/cm (pour $1 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1} C_{ch}$) et $0,81$ mS/cm (pour $5 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1} C_{ch}$).

Gomez-Mascaraque *et al.* ont mesuré la conductivité de solutions de chitosan pour différentes concentrations et pour une proportion en acide acétique de 90% v/v. Lors de l'ajout de chitosan la conductivité commence à augmenter, atteint un pic puis décroît, ceci est visible (Figure 31) pour le chitosan à 25 kDa (Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016).

Contrairement aux systèmes aqueux ($1 < Ac < 10$), quand la proportion en acide acétique est importante, la masse moléculaire du chitosan utilisé a une influence sur la conductivité électrique, comme possible de voir sur la figure de Gómez-Mascaraque (Figure 31).

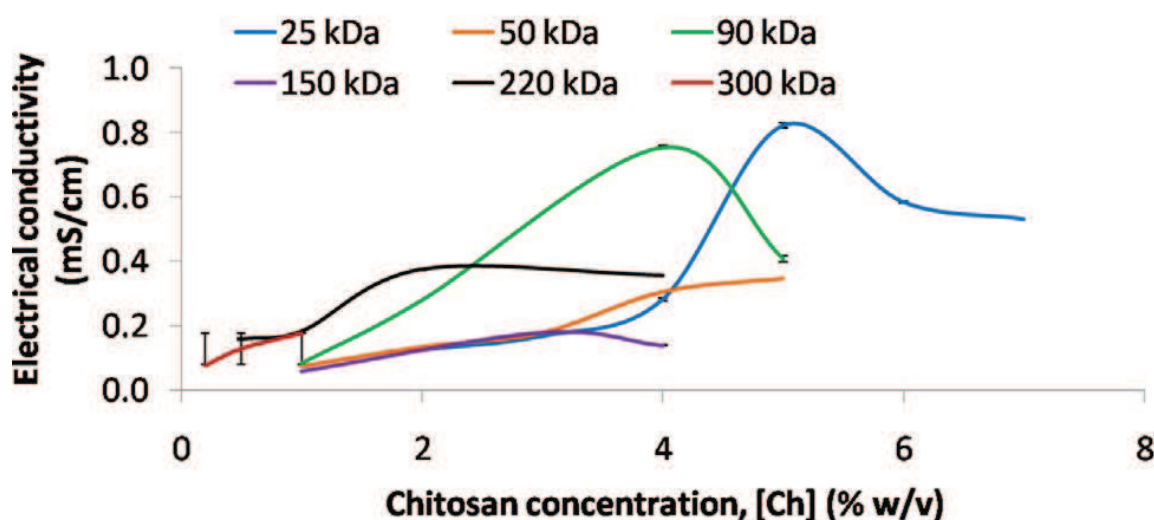


Figure 31 Influence de la masse moléculaire et de la concentration en chitosan pour une proportion importante en acide acétique de 90% v/v. Reproduit de (Gómez-Mascaraque *et al.*, 2016).

Quand la concentration en chitosan augmente certains auteurs rapportent que la conductivité décroît au-dessus d'une certaine concentration. Ils suggèrent que cela serait le résultat d'une mobilité des ions réduite à cause d'une augmentation de la viscosité (Gómez-Mascaraque, Sanchez, and López-Rubio 2016; Sreekumar *et al.* 2017). Cependant, cette hypothèse est contradictoire avec la croissance importante de la conductivité mesurée par Gómez-Mascaraque *et al.* lorsque la concentration en chitosan dépasse $4 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ et que la viscosité augmente ($M_w = 25$ kDa).

Le début du régime semi-dilué enchevêtré est défini à $\eta \approx 50\eta_s$ (Dobrynin, Colby, and Rubinstein 1995). Pour l'acide acétique $50\eta_s \approx 0,05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Dans les données de Gómez-Mascaraque *et al.* pour une concentration de $4 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ ($M_w = 25$ kDa) la viscosité en cisaillement est $0,062 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ proche du régime enchevêtré et de l'augmentation de la pente de conductivité (Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016).

L'augmentation en conductivité serait donc concomitante au début du régime semi-dilué enchevêtré, ce comportement est en accord avec la théorie que la fraction de contre-ions libres atteint un maximum à la transition entre les régimes semi-dilués et dilués pour les polyélectrolytes (Bordi *et al.* 2002).

2.3.3. Viscosité des solutions de chitosan dans le solvant acide acétique – eau

Le DDA, la masse moléculaire, la concentration, le taux de cisaillement ainsi que le solvant vont influencer la viscosité de la solution et sa rhéologie.

Viscosité : effet de la proportion en acide acétique :

Lors de l'ajout d'acide acétique la viscosité décroît avec une proportion croissante en acide acétique tant que cette proportion est inférieure à 20 v/v%, (Pancholi *et al.*, 2009). Au-delà de 20 v/v %, la viscosité augmente jusqu'à ce qu'un maximum soit observé à 80 v/v% (Zhang et Kawakami, 2010; Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016).

Le pic de viscosité observé à 80 v/v% pourrait être dû aux propriétés du solvant. En effet, le maximum de viscosité des mélanges Ac-H₂O sans chitosan est 2,6750 mPa.s pour 79 v/v% Ac à 20°C (Aravindakshan *et al.*, 2018).

Ce phénomène pourrait être intéressant car une viscosité accrue a été associée à une meilleure stabilité du cône-jet (Zhang et Kawakami, 2010). De plus Gomez-mascaraque *et al.* ont observé une meilleure qualité des particules (sphériques et plus homogènes en taille) produites lors de P-EHD à 80% v/v ce qu'ils ont attribué à la présence du maximum de viscosité pour cette valeur (Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016).

Viscosité : effet de la concentration en chitosan (Ch), du DDA et du Mw :

Dans cette partie sont comparées les données de viscosité rapportées par plusieurs auteurs (Duan *et al.*, 2004; Geng, Kwon et Jang, 2005; Klossner *et al.*, 2008; Zhang et Kawakami, 2010; Pakravan, Heuzey et Ajji, 2011; Le *et al.*, 2018) dans le but de connaître le régime de viscosité qu'ils ont utilisé pour la pulvérisation et de comparer l'influence du DDA et du Mw.

En général les auteurs tracent la viscosité spécifique en fonction de la concentration (Klossner *et al.*, 2008; Pakravan, Heuzey et Ajji, 2011) ou la viscosité relative en fonction de la concentration (Le *et al.*, 2018), ces tracés sont présentés sur des graphes log-log pour distinguer les régimes de viscosité.

La viscosité spécifique d'une solution est :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \quad \text{Eq. 67}$$

Avec η_0 la viscosité de la solution à un taux de cisaillement nul et η_s la viscosité du solvant.

La viscosité relative η_r d'une solution est :

$$\eta_r = \frac{\eta_0}{\eta_s} \quad \text{Eq. 68}$$

Les données de viscosité spécifique ou de viscosité données par différents auteurs sont reportées sur un graphe loglog pour distinguer les différents régimes et la dépendance de la viscosité en fonction du DDA et de la masse moléculaire (Figure 32).

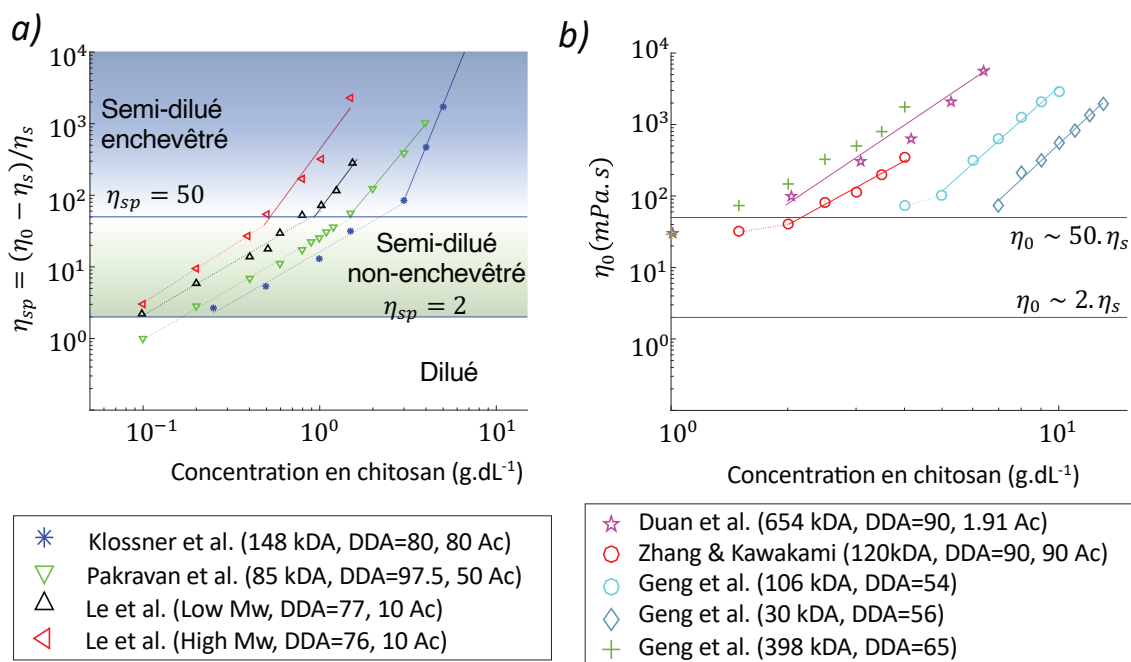


Figure 32 Données de viscosité collectées dans différents articles. a) Viscosité spécifique en fonction de la concentration. b) Viscosité en fonction de la concentration. Les lignes continues ou pointillées correspondent à des fits des séries de points. Les lignes pointillées représentent le mode semi-dilué non enchevêtré, la pente varie entre 1,4 et 2,2. Les lignes continues représentent le mode semi-dilué enchevêtré, la pente varie entre 3 et 6. ¹(Klossner et al., 2008), ²(Pakravan, Heuzey et Ajjji, 2011), ³(Le et al., 2018), ⁴(Duan et al., 2004), ⁵(Zhang et Kawakami, 2010), ⁶(Geng, Kwon et Jang, 2005).

Comme la viscosité de l'acide acétique est proche de 1 mPa.s ; $\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \approx \eta_0/\eta_s \sim \eta_0$ la viscosité spécifique et la viscosité sont approximativement égales et montrent un comportement similaire (Figure 32 a) et b).

D'après Klossner *et al.* la nature polycationique du chitosan entraîne une viscosité plus importante que celle d'un polymère neutre de taille similaire. Cette tendance se vérifie car la viscosité spécifique rapportée pour 148 kDa et DDA=80 est inférieure à la viscosité rapportée pour 85 kDa et DDA=97,5. Ainsi un DDA plus important résulte en une viscosité plus grande (Figure 32a).

Les données collectées vérifient bien que la viscosité à concentration polymérique égale augmente avec la masse moléculaire (Voir séries à 106 kDa et 30 kDa avec DDA similaire (Geng, Kwon et Jang, 2005), Figure 32b).

Sur la Figure 32a la première pente en pointillés correspond au régime semi-dilué non enchevêtré la valeur de la pente est $\sim 1,3 - 1,4$. Les pentes rapportées pour le mode enchevêtré (lignes continues) sont plus hétérogènes 6,0-4,4 ; 2,9 ; 3,8 (Klossner *et al.*, 2008; Pakravan, Heuzey et Ajjji, 2011; Le *et al.*, 2018). Klossner *et al.* expliquent que la différence de pente est liée à l'association des chaînes de polymère en solution, au cours du temps le chitosan passe d'un état dans lequel les chaînes sont associées en faisceaux rigides à une conformation plus flexible.

Pour la détermination de C_e (concentration d'enchevêtrement), Pakravan *et al.* ont montré un bon accord entre $\eta_{sp} C_e = 50. \eta_s$ (Dobrynin, Colby, and Rubinstein 1995) et la méthode de Colby. Il est donc possible de déterminer la concentration d'enchevêtrement comme étant celle à laquelle la viscosité spécifique de la solution est 50 fois celle du solvant.

Sur la Figure 32a on peut constater que cette relation est toujours approximativement vérifiée pour les autres auteurs puisque le changement de pente a bien lieu pour $\eta_{sp} \sim 50\eta_s$ (Figure 32a).

Un ratio important pour la P-EHD est C_e/C^* (cf p.55) un ratio de 15,9 a été rapporté par Le *et al.* (Le *et al.*, 2018) pour du chitosan avec un DDA compris entre 76 et 77 (Mw faible ou important, DDA=76-77, 10v/v% Ac). Un ratio de 10,8 a été rapporté par Pakravan *et al.* (DDA=95, Mw=85kDa, 50 v/v% Ac).

Pour la P-EHD de polycaprolactone Bock *et al.* préconisent que la concentration utilisée vérifie les deux conditions suivantes (cf. p.55):

$$C < 3C^* \text{ (i.e. } C/C^* < 3) \quad \text{Eq. 69}$$

$$C > C_e \quad \text{Eq. 70}$$

Cependant si C_e/C^* est supérieur à 3 alors $C > C_e$ implique $C/C^* > 3$ et donc les deux conditions ne peuvent être respectées simultanément dans le cas du chitosan.

Dans le cas du chitosan qui contrairement au polycaprolactone est un polyélectrolyte Ardila *et al.* ont rapporté que la fenêtre permettant la P-EHD est :

$$C^* \ll C < 1,5 C_e \quad \text{Eq. 71}$$

La valeur importante du ratio C_e/C^* est due à la nature polyélectrolyte du chitosan en solution, augmenter la force ionique de la solution en ajoutant un sel permet de diminuer ce ratio (Cho *et al.*, 2006). Klossner *et al.* ont utilisé cette stratégie pour faciliter l'électrofilage du chitosan ils notent que lorsque la concentration en sel est suffisante, le polymère se comporte comme un polymère neutre dans un bon solvant (Klossner *et al.*, 2008).

- ➔ L'augmentation du DDA, Mw et de la concentration ont pour effet d'augmenter la viscosité
- ➔ Le régime d'enchevêtrement peut être estimé à partir d'une seule mesure de viscosité car $\eta_{sp} C_e \sim 50. \eta_s$
- ➔ Le ratio C_e/C^* est supérieur à 3.
- ➔ La nature polyélectrolyte du chitosan change les lois de comportement par rapport aux polymères usuels.

2.3.1. Tension superficielle des solutions de chitosan dans le solvant acide acétique – eau

À basse concentration le chitosan se comporte comme un tensioactif, la tension superficielle décroît avec l'ajout de chitosan (El-hefian, Misran, and Hamid 1970). Dans 0,02 M Ac, El-Hefian a mesuré une chute de la tension superficielle de 80 à 67 mN/m avec une concentration en chitosan variant entre $1,172 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$ et $20 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$ (Concentration Micellaire Critique). Selon El-Hefian *et al.* le chitosan se comporte comme un tensioactif en présence d'acide acétique ou d'acide formique mais pas dans l'eau pure.

Les valeurs de tension superficielles rapportées dans la littérature pour le système Ac- H_2O sont tracées Figure 33 en fonction de la proportion en acide acétique, les points représentent les valeurs pour différentes concentrations en chitosan, la courbe rouge représente la tension superficielle du mélange Ac- H_2O sans chitosan. Lors de l'ajout de chitosan la tension superficielle diminue confirmant le caractère tensioactif du chitosan.

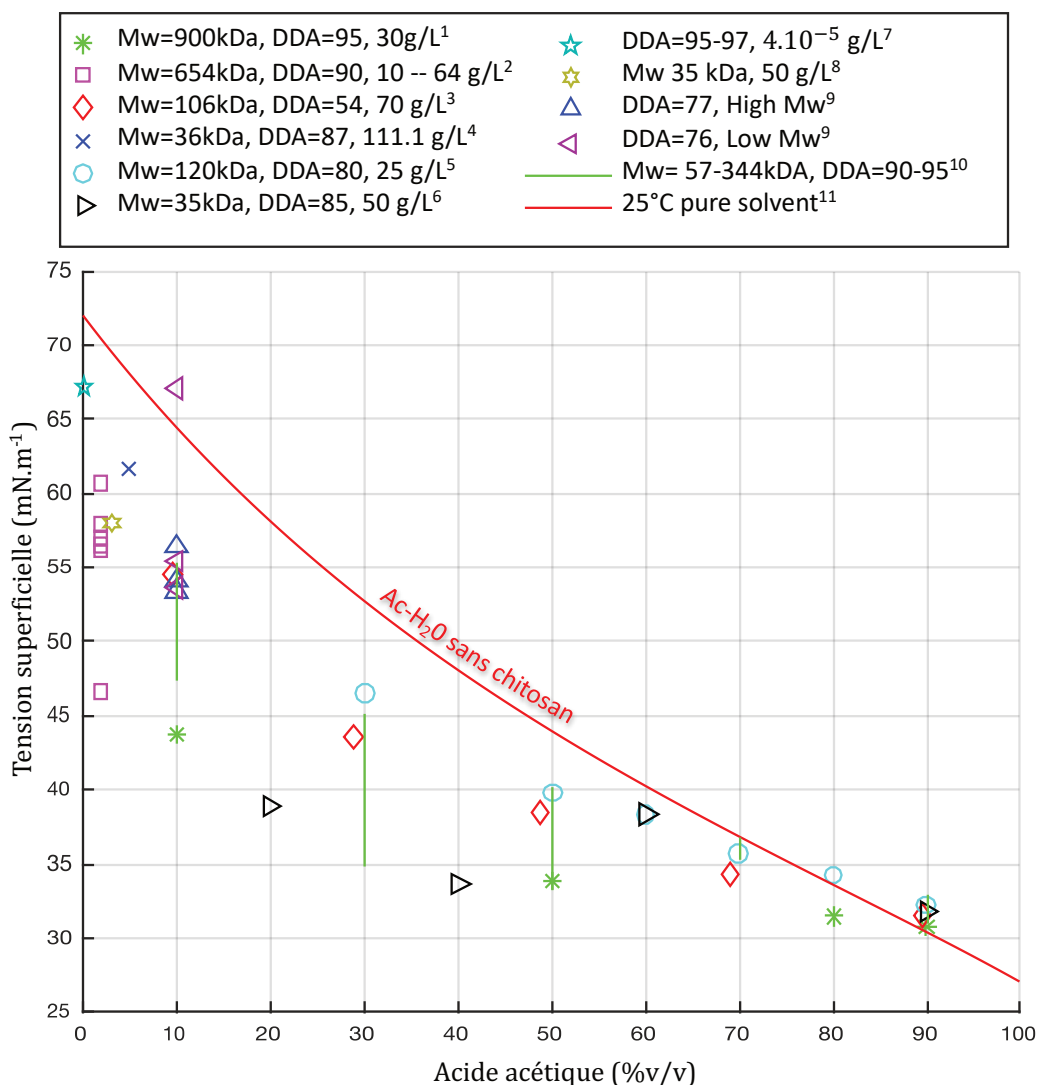


Figure 33 Valeurs de tension superficielle rapportées en fonction de la proportion en acide acétique. La courbe continue rouge représente la tension superficielle des mélanges eau acide acétique sans ajout de chitosan. Les points représentent les tensions

superficielles mesurées par différents auteurs en présence de chitosan. Les traits verts représentent les plages de variation pour différents chitosans et différentes concentrations rapportées par Ardila *et al.* ¹(Cheng *et al.*, 2013), ²(Duan *et al.*, 2004), ³(Geng, Kwon et Jang, 2005), ⁴(Seo *et al.*, 2005), ⁵(Zhang et Kawakami, 2010), ⁶(Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016), ⁷(El-hefian, Misran et Hamid, 1970), ⁸(Jayasinghe et Edirisinghe, 2003), ⁹(Le *et al.*, 2018), ¹⁰(Ardila *et al.*, 2018), ¹¹(Álvarez *et al.*, 1997).

Pour des proportions importantes en acide acétique la tension superficielle est plus basse. Des valeurs relativement homogènes de tension superficielle ne sont reportées que pour 90 v/v % Ac, en quel cas $31 < \gamma < 32 \text{ mN/m}$. Les valeurs sont dissimilaires pour une proportion en eau importante, ces différences de valeurs n'ont pu être expliquées par le DDA, le Mw ou la concentration sur le jeu de données. L'utilisation de 70-90 v/v % Ac devrait donc permettre de reproduire plus facilement des expériences faites avec des chitosan différents.

La chute de tension superficielle importante pour une proportion entre 10%v/v et 20% v/v d'acide acétique pourrait être liée à une force ionique importante. En effet la conductivité du mélange eau-acide acétique est maximale pour ces proportions est donc la force ionique devrait aussi être maximale pour ces valeurs. Lors de l'augmentation de la force ionique les charges positives sont écrantées favorisant l'agrégation du chitosan (Cho *et al.* 2006). Des séquences hydrophobes de chitosan présentes à l'interface air/solution pourrait diminuer la tension superficielle de la solution (Pepić, Filipović-Grčić, and Jalšenjak 2008; Nilsen-Nygaard *et al.* 2015).

2.3.2. Permittivité

Très peu de données sont disponibles pour la permittivité, les seuls auteurs à l'avoir mesurée sont Jayasinghe et Edirisinghe (Jayasinghe et Edirisinghe, 2002, 2003). Ils rapportent une permittivité de 37 pour 5 g.dL⁻¹ de chitosan dans une solution 3Ac.

Pour les mélanges Ac-H₂O sans chitosan la permittivité a été mesurée par Campbell *et al.* et Kaatze *et al.* pour différentes proportions d'acide acétique. Pour Kaatze *et al.* la permittivité est de 76 pour 6% v/v Ac à 25°C, pour l'eau elle est de 78,3 à 25°C par extrapolation la permittivité pour 3% v/v Ac est 77 (Campbell et Gieskes, 1964; Kaatze, Menzel et Pottel, 1991).

Il y a donc une différence importante entre la valeur mesurée par Jayasinghe et Edirisinghe et celle prédite à partir du pur mélange Ac-H₂O.

Cette différence peut être expliquée éventuellement par le fait que la permittivité décroît en introduisant un soluté (Liszi, Felinger et Kristóf, 1988) cependant dans le protocole utilisé par Jayasinghe et Edirisinghe les auteurs ne mentionnent pas la fréquence utilisée pour leur mesure de permittivité de plus aucun modèle reliant la permittivité statique à celle mesurée pour des fréquences plus hautes n'est mentionné, il est donc fort probable qu'ils aient mesuré la permittivité sans prendre en compte la conductivité de la solution dans quel cas les mesures sont faussées (Jayasinghe et Edirisinghe, 2002, 2003).

2.3.3. Influence de l'ajout d'éthanol au solvant acide acétique – eau

Un autre mélange de solvant utilisé est le mélange acide acétique – eau – éthanol (Zhang et Kawakami, 2010; Sreekumar *et al.*, 2017).

Solubilité :

Dans les solutions contenant 2 v/v % d'acide acétique et 3 g.dL⁻¹ de chitosan, le chitosan est soluble pour une proportion en éthanol entre 0 et 50% (Sano *et al.*, 1999). Additionnellement, les mêmes auteurs ont trouvé une relation décroissante linéairement entre la quantité de chitosan qu'ils pouvaient incorporer et la proportion en éthanol. Les auteurs expliquent ce phénomène par la polarité décroissante du solvant lors de l'addition d'éthanol.

Tension superficielle :

Sreekumar *et al.* ont rapporté que la tension superficielle varie peu avec le DDA, le degré de polymérisation et la concentration en chitosan (Sreekumar *et al.*, 2017). La proportion en éthanol, en eau et en acide acétique sont alors les principaux paramètres contrôlant la tension superficielle.

Zhang et Kawakami ont varié la proportion d'eau et d'éthanol en commençant par une solution contenant seulement de l'eau et de l'acide acétique $30Ac - 70H_2O - 0EtOH$ puis en remplaçant l'eau par de l'éthanol jusque la composition $30Ac - 20H_2O - 50EtOH$, ils ont rapporté des variations entre 46,5 mN/m et 28,8 mN/m (Zhang et Kawakami, 2010).

Ainsi l'addition d'éthanol permet d'obtenir des tensions superficielles plus basses qu'avec le mélange $Ac - H_2O$.

Viscosité :

L'addition d'éthanol augmente la viscosité d'une solution de chitosan (Uspenskii *et al.*, 2010). Lors de l'addition d'éthanol à une mixture eau-acide acétique sans polymère la viscosité augmente. Cependant, la viscosité relative des solutions de chitosan diminue (part de la viscosité due au chitosan) lorsque de l'éthanol est ajouté, ainsi l'auteur conclue que l'augmentation de la viscosité est due aux propriétés du solvant (Uspenskii *et al.*, 2010).

Dans les solvants $Ac - EtOH - H_2O$ Sreekumar *et al.* rapportent une augmentation de la viscosité de la solution lors de l'augmentation du DDA (139 mPa.s et 38 mPa.s pour DDA=90% et DDA=80% respectivement) (Sreekumar *et al.*, 2017). Ceci est la même tendance que pour les solvants $Ac - H_2O$.

Conductivité :

Remplacer l'acide acétique par de l'éthanol rend les solutions plus conductrices (à proportion égale d'eau) ; par exemple ; Zhang et Kawakami rapportent une conductivité de 0,564 mS.cm⁻¹ pour $80Ac - 20H_2O$ et une conductivité de 0,630 mS.cm⁻¹ pour $30Ac - 50EtOH - 20H_2O$.

D'après Sreekumar *et al.* un DDA plus faible implique une conductivité plus faible, l'auteur observe des conductivités entre 1100–1400 $\mu S/cm$ pour DDA=90% et 400-700 $\mu S/cm$ pour DDA=70%. Ainsi la même tendance est vérifiée que pour les solvants $Ac - H_2O$.

L'addition d'éthanol est connue pour être bénéfique lors de la pulvérisation ; son effet est d'augmenter la conductivité, la viscosité et de diminuer la tension superficielle. L'augmentation de la conductivité déstabilise la pulvérisation mais l'augmentation de la viscosité la stabilise (Zhang et Kawakami, 2010). De plus la volatilité supérieure de l'éthanol pourrait être bénéficiaire au processus de solidification des gouttes.

2.4. Conclusion

Les données de conductivité, viscosité et tension superficielle rapportées dans la littérature pour les solutions de chitosan dans le mélange $AC-H_2O$ ont été systématiquement comparées. La comparaison montre une cohérence dans les mesures effectuées par les différents auteurs et permet de décrire les propriétés physiques des solutions de chitosan. La conductivité peut être prédite pour des proportions en acide acétique faible, pour des proportions importantes en acide acétique il faudrait un modèle prenant en compte le caractère polyélectrolytique du chitosan. Le régime de viscosité d'une solution peut être évalué à partir d'une mesure de la viscosité. La tension superficielle varie fortement d'une expérience à une autre sauf pour 90% v/v Ac.

3. P-EHD du chitosan

La P-EHD des solutions de chitosan est traitée en prenant en compte les ordres de grandeur et propriétés déterminées dans la partie précédente.

Les expériences des différents auteurs sont d'abord comparées aux lois connues pour le mode micro goutte-à-goutte et pour le mode cône-jet.

Ensuite les principes généraux de la P-EHD sur collecteur solide et liquide abordés dans les différents articles sont comparés.

Enfin des variantes de la P-EHD simple du chitosan sont présentées.

3.1. Mode micro goutte-à-goutte

Kim *et al.* ont reporté l'obtention du mode micro goutte-à-goutte avec le solvant Ac-H₂O (Kim *et al.*, 2011). Les gouttes ont été gélifiées dans un bain d'acide phytique, les auteurs notent que le diamètre des capsules obtenues respecte la loi :

$$d_g \approx \sqrt{D_0} \quad \text{Eq. 72 – L1}$$

L'obtention de gouttes de taille monodisperse est alors conditionnée à une tension électrique suffisante et à l'utilisation d'une canule de petit diamètre.

3.2. Mode cône-jet

L'établissement du cône-jet a lieu lorsque les forces électrostatiques et de tension superficielle sont équilibrées dans le cône et que le débit adéquat est choisi.

Plus la force de tension superficielle est grande plus la force électrostatique doit être grande pour la compenser, ceci est résumé par le nombre de Taylor (voir équation 73).

$$B_{oe} \sim \frac{\|\vec{F}_q\|}{\|\vec{F}_\gamma\|} \sim \frac{\varepsilon_0 V^2}{\gamma R_0 \ln^2\left(\frac{4d_0}{R_0}\right)} \quad \text{Eq. 73}$$

Avec V le potentiel appliqué et R_0 le rayon de l'aiguille, (voir partie I.3.6.5).

De nombreux auteurs rapportent le phénomène de sputtering. Arya *et al.* définissent le sputtering comme la non formation de particules (Arya *et al.*, 2009), Songsurang *et al.* ajoutent que le sputtering a lieu lorsque la solution passe librement au travers de l'aiguille et est pulvérisée (sputtered) sans formation de particules (Songsurang *et al.*, 2011).

Plusieurs auteurs ont noté que ce phénomène était associé à l'utilisation de canules trop larges (Arya *et al.*, 2009; Songsurang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015). Pour éviter le sputtering ils utilisent alors des aiguilles de rayon plus petit.

Le sputtering est aussi associé à une tension électrique insuffisante (Kongsong *et al.*, 2014; Ardila *et al.*, 2018).

Le sputtering est enfin associé à un contenu en acide acétique insuffisant (<70% v/v pour Arya *et al.*). En augmentant la proportion d'acide acétique la tension superficielle de la solution diminue.

Basé sur ces observations il est possible de considérer que le sputtering correspond à un nombre de Taylor Bo_e insuffisant. En effet les stratégies utilisées pour éviter le sputtering comme diminuer le rayon de l'aiguille, augmenter la tension électrique appliquée ou diminuer la tension superficielle ont toutes pour effet d'accroître le nombre de Taylor.

En P-EHD de chitosan, le mode cône-jet est rapporté explicitement dans 12 articles (Tableau 5). Les expériences sont séparées en deux catégories celles pour lesquelles le solvant contient une grande proportion d'eau (>90%) et celles pour lesquelles la quantité d'eau est faible (<30%). D'après la partie (2.3.1) lorsque la solution contient une proportion importante d'eau (>97%v/v) la tension superficielle est haute (> 50 mN/m) au contraire lorsque la proportion en acide acétique est supérieure à 30% v/v ou que le solvant est du TFA la tension superficielle est basse (< 50 mN/m).

Les aiguilles de plus petit diamètre sont utilisées pour les solutions contenant une forte proportion d'eau (voir Tableau 5).

Quand le solvant est de l'eau pure la tension superficielle est maximale, il est alors possible de constater que l'aiguille utilisée est la plus petite du tableau. Dans ce cas Wang *et al.* rapportent l'apparition de sputtering (instabilité du cône) lorsque le diamètre interne de l'aiguille est augmenté de 104 à 138 μm (Wang *et al.* 2015).

Quand le solvant est du TFA pur la tension superficielle est la plus basse (13,3 mN/m pour du TFA sans chitosan) et l'aiguille peut avoir un diamètre plus grand (le diamètre le plus important du comparatif) (Hu *et al.*, 2012).

Une explication de cette différence entre eau et TFA pourrait provenir de la décharge couronne. En effet pour les liquides dont la tension superficielle est supérieure à 50 mN/m la décharge couronne devrait perturber le jet (Smith, 1986) car le champ électrique nécessaire pour obtenir un cône-jet est plus important. Ainsi dans le cas de la pulvérisation de solutions à haute tension superficielle utiliser une canule de petit diamètre D_0 pourrait stabiliser le cône-jet car des aiguilles de plus petit diamètre interne/externe induisent des jets plus longs et plus fins empêchant la formation de streamers (Borra, 2018).

La décharge couronne n'a été rapportée par aucun auteur pratiquant la P-EHD de chitosan cependant elle devrait être un élément présent puisque des solutions dont la tension superficielle est supérieure à 50 mN/m sont pulvérisées avec des canules dont le diamètre est supérieur à 0,1 mm (Borra, 2018).

Analyse critique de la littérature

Tableau 5 Tableau récapitulatif des expériences menées en mode cône-jet pour la P-EHD de chitosan. d.i : diamètre interne, d.e : diamètre externe, d. diamètre externe ou interne. Une étoile est présente lorsque le calibre plutôt que le diamètre est donné (par exemple : 26G correspond à un diamètre interne de 260 μm pour un certain vendeur).

	Diamètre ai- guille (μm)	Calibre ai- guille	Solvant	Potentiel (kV)	Débit (mL/h)
H₂O% v/v < 30% - basse tension superficielle					
(Sreekumar <i>et al.</i> 2017)	Nd	Nd	30Ac30etOH	10 – 20	0,05-0,15
(Zhang and Kawakami 2010)	0.65 mm (d.)	Nd	90-30Ac 0-50etOH Hex	25	0,036-0,498
(Mazoochi and Jabbari 2011)	Nd	Nd	TFA	15 – 25	0,5
(Hu <i>et al.</i> 2012)	d.i:413* d.e:718*	22G	100TFA	15	0,1
(Arya <i>et al.</i> 2009)	d.i:260* d.e:464*	26G	90Ac	28	Nd
(Ardila <i>et al.</i> , 2018)	d.i:410* d.e:720*	22G	70Ac	33	0,2
H₂O% v/v > 97% - haute tension superficielle					
(Wang <i>et al.</i> 2015)	d.i:104 d.e:235*	32G	Eau pure	5,5	0,11
(Yunoki <i>et al.</i> 2014)	d.i:130 d.e: 310	Nd	1,14Ac	23	0,2
(Songsurang <i>et al.</i> 2011)	d.i:311*-260* d.e:565-460	24G-26G	1Lactic Acid	13	0,5
(Jayasinghe and Edirisinghe 2003)	d.i:200	Nd	3Ac	8	6,012
(Le <i>et al.</i> , 2018)	d.i:210* d.e:413*	27G	10Ac ($\gamma=53-57$ mN/m)	~4,5	0,06-0,24

Les valeurs du nombre de Taylor sont calculées pour différents articles :

Tableau 6 Nombres de Taylor Boe calculés pour différents articles. * : valeur estimée. D_0 : diamètre externe de l'aiguille, γ : tension superficielle, V : potentiel, d_0 : distance aiguille-électrode.

	D_0 (m)	γ (N/m)	V (V)	d_0 (m)	Bo_e
Zhang & Kawakami (2010)	0,00065	0,032	25000	0,07	7,2
Hu et al. (2012)	0,000718	0,0135*	15000	0,15	4,5
Arya et al. (2009)	0,000474	0,032*	28000	0,07	11,2
Wang et al. (2015)	0,000235	0,07*	5500	0,05	0,4
Yunoki et al. (2014)	0,00031	0,0575*	23000	0,05	6,3
Jayasinghe & Edirisinghe (2003)	0,0002	0,058	8000	0,008	1,9
Le et al. (2018)	0,000413	0,055	4500	0,02	0,3
Ardila et al. (2018)	0,00072	0,036	33000	0,11	9

Différentes valeurs du nombre de Taylor sont données selon les articles ce qui est normal car le nombre de Taylor auquel le cône-jet apparaît dépend aussi des propriétés de la solution et du débit (Lee et al., 2013). Les valeurs se situent entre 0,3 et 11,2.

Cependant les données doivent être considérées avec attention, en effet, les auteurs ne fournissent que rarement une preuve visuelle de l'obtention du cône-jet. Pour la P-EHD simple les seuls à l'avoir fait sont Jayasinghe et Edirisinghe et Le et al. (Jayasinghe et Edirisinghe, 2003; Le et al., 2018) (Figure 34).

De plus, même dans ce cas l'interprétation de la forme obtenue peut poser problème. En effet Le et al. indiquent obtenir le mode cône-jet mais la morphologie du ménisque (voir Figure 34b) correspond au mode cône-jet intermittent rapporté par Cloupeau et Prunet Foch (Cloupeau et Prunet-Foch, 1994). En effet Figure 34b, la différence de luminosité entre le ménisque arrondi et la forme conique indique que le cône n'est présent que de manière intermittente et donc que le mode obtenu est pulsé et non cône-jet.

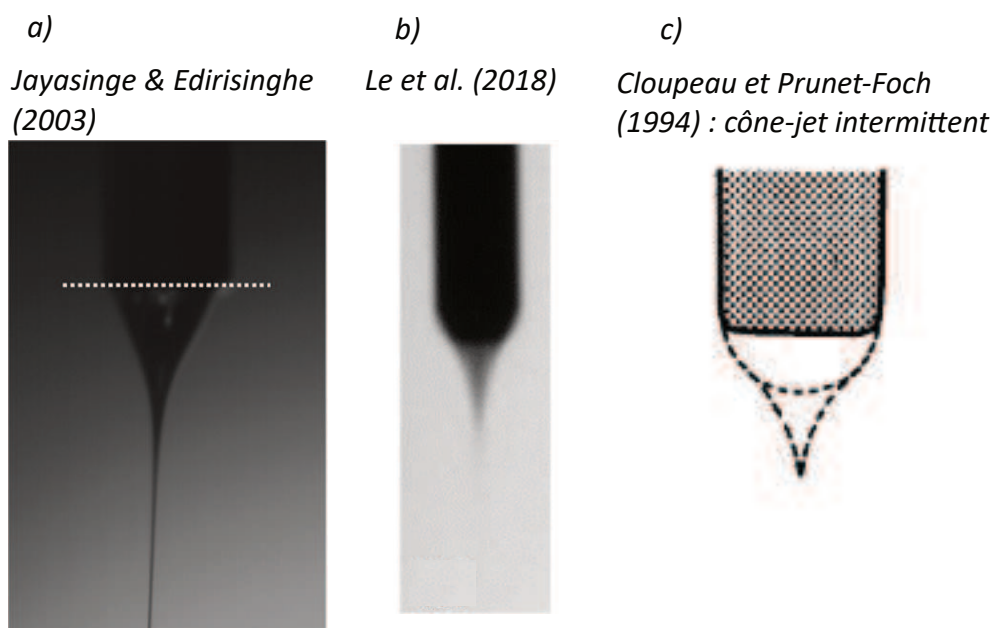


Figure 34 a,b) Images du mode cône-jet rapportées par différents auteurs. c) Mode cône jet intermittent rapporté par Cloupeau et Prunet Foch, les mouvements rapides du ménisques créent une différence de contraste sur une image prise avec un temps d'exposition long.

Peu d'auteurs se sont intéressés au ménisque obtenu et à l'influence que cela peut avoir sur le dépôt obtenu.

Enfin Zhang et Kawakami se sont intéressés à l'influence des propriétés de la solution sur l'obtention d'un cône-jet. Ils ont établi qu'une solution de chitosan pouvait être pulvérisée seulement si sa conductivité est suffisamment basse et si sa viscosité est suffisamment importante, ce qui leur a permis d'établir la carte présentée Figure 35a, sur cette carte il est possible de constater que plus la conductivité est importante, plus la viscosité doit être grande pour permettre la P-EHD. Dans le cadre de l'analyse menée les données des différents auteurs ayant rapporté l'obtention d'un cône-jet sont rapportées sur le même type de carte Figure 35b. Il est alors possible de constater que les solutions utilisées par Le et al. (2018) et Wang et al. (2015) se situent dans la zone instable pour le cône-jet par rapport à Zhang et Kawakami. Les données rapportées par Ardila et al., Sreekumar et al. et Jayasinghe et Edirisinghe sont en accord avec la courbe rapportée par Zhang et Kawakami.

Ceci est cohérent avec la remarque précédente sur la forme du ménisque rapportée par Le et al. qui n'est pas cône-jet. Wang et al. rapportent l'obtention du mode cône-jet et les particules obtenues sont très monodisperses. Cependant les diamètres de goutte rapportés dépendent du diamètre de l'aiguille utilisée ce qui suggère que le mode est micro goutte-à-goutte ou que le mode cône-jet n'est obtenu que pour l'aiguille de diamètre le plus petit. En l'absence d'image du cône ou de mesure du courant il est difficile de conclure sur le mode obtenu.

Le et al. font l'hypothèse que le mode cône-jet n'est obtenu que lorsque la solution est en régime semi-dilué ($C_{ch} < C_e$) ils expliquent ainsi leur différence de résultat avec Zhang et Kawakami, cependant Jayasinghe et Edirisinghe ainsi que Zhang et Kawakami ont obtenu le mode cône-jet avec une concentration supérieure à celle d'enchevêtrement (selon le critère $\eta_{sp} C_e = 50 \cdot \eta_s$).

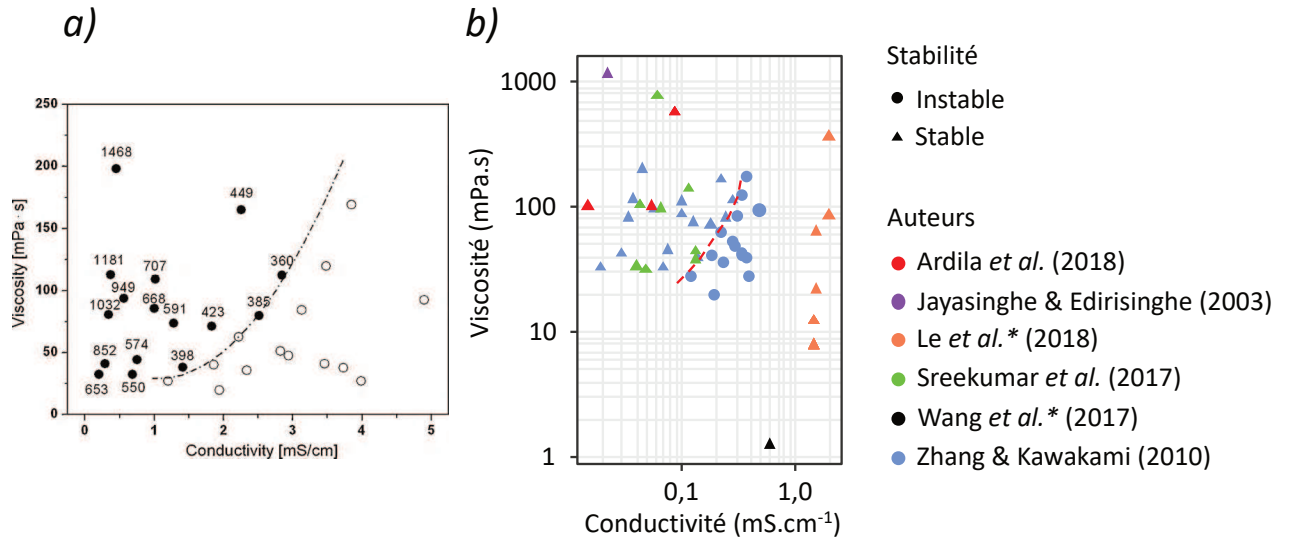


Figure 35 a) Zone d'opérabilité de la P-EHD définie par Zhang et Kawakami. Les points remplis correspondent à des expériences réussies de pulvérisation. Figure reproduite et adaptée de (Zhang and Kawakami 2010). b) Comparaison des données des différents auteurs avec la courbe de Zhang et Kawakami. *: auteurs ayant pratiqué la P-EHD en dehors de la zone établie par Zhang et Kawakami.

3.2.1. Lois d'échelle

Les données collectées (voir Tableau 20) dans les différents articles ont été utilisées pour évaluer la validité des lois d'échelle connues pour le mode cône-jet. Une certaine approximation est faite car ces lois sont valables pour des liquides newtoniens.

Les forces dominantes peuvent être déterminées en évaluant les paramètres P1 et P2 et en les plaçant dans un graphe délimitant les différents régimes (cf. p.50) (Gañán-Calvo 2004).

$$P1 = \alpha_p / (\beta - 1) \text{ avec } \alpha_p = \frac{\rho K Q}{\gamma \epsilon_0} \quad \text{Eq. 74}$$

$$P2 = \alpha_\mu^{1/4} / (\beta - 1) \text{ avec } \alpha_\mu = \frac{K^2 \mu^3 Q}{\gamma^3 \epsilon_0^2} \quad \text{Eq. 75}$$

Les expériences rapportées dans la littérature ont été rapportées sur un graphe similaire Figure 36. Les valeurs expérimentales utilisées pour les calculs sont en annexe. Peu d'expériences ont pu être utilisées car les auteurs rapportent rarement tous les éléments nécessaires aux calculs, certaines valeurs sont estimées à partir du handbook et les valeurs de permittivité sont estimées par loi des mélanges ou à partir des données de permittivité de Kaatz *et al.* pour les mélanges acide acétique eau (Kaatz, Menzel et Pottel, 1991).

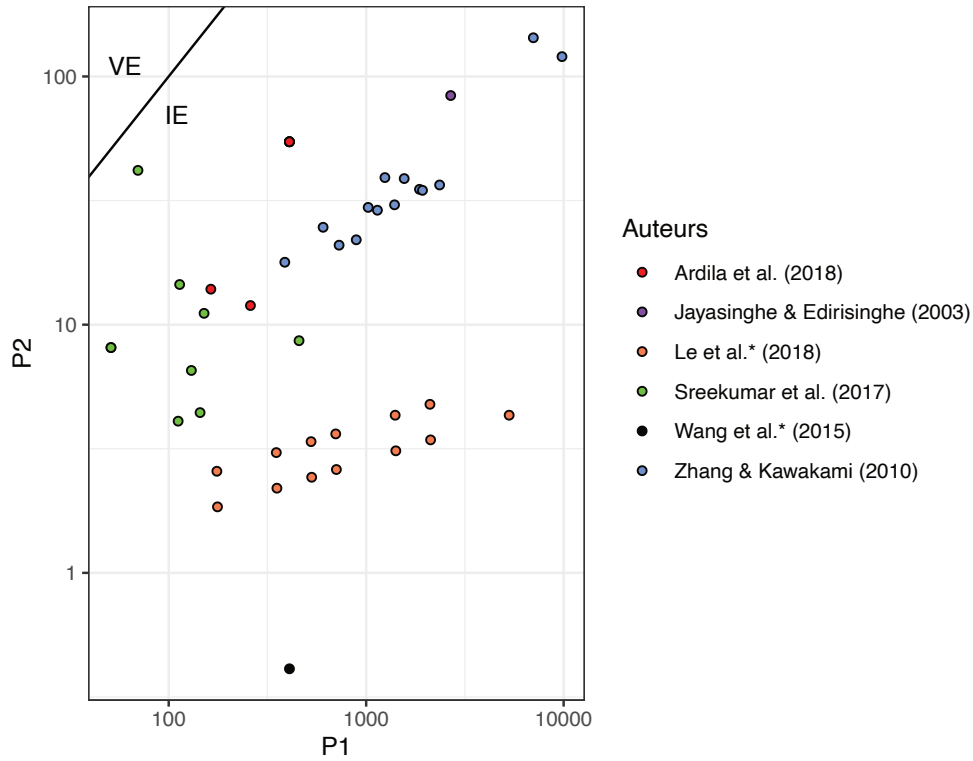


Figure 36 Tracé de $P2 = \alpha_\mu^{1/4} / (\beta - 1)$ contre $P1 = \alpha_p / (\beta - 1)$. Le graphique permet de déterminer les forces dominantes. Sous-espace VE : dominance des forces visqueuses et de la succion électrostatique. Sous-espace IE : dominance des forces d’inertie et de la succion électrostatique (Gañán-Calvo, 2004). Les autres sous-espaces sont pour des valeurs de P1 inférieures à 1. * : mode rapporté : micro goutte-à-goutte, ** mode supposé : micro goutte-à-goutte.

Les expériences appartiennent à l’espace IE (Inertie-Électrique) pour lequel les deux forces dominantes sont l’inertie et la succion électrostatique. Il est possible de constater un point dont la haute viscosité le rapproche de l’espace VE (Visqueux-Électrique).

Ainsi dans le cadre des équations proposées par Gañán-Calvo le diamètre des gouttes devrait suivre la loi L2 (voir p. 57):

$$d \sim \frac{k_d}{\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho \epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \quad \text{Eq. 76 – L2}$$

Pour comparer cette loi avec la littérature sur la P-EHD de chitosan, les tailles de particules rapportées ont été comparées avec les tailles de gouttes prédites par cette relation pour vérifier si elles sont bien du même ordre de grandeur, les lois L3 et L4 sont aussi comparées (Figure 37).

$$d \sim g(\epsilon_r \epsilon_0) \cdot \left(\frac{Q \epsilon_r \epsilon_0}{K} \right)^{1/3} \sim \left(\frac{Q \epsilon_r \epsilon_0}{K} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 77 – L3}$$

$$d \sim (\rho Q^2 / \gamma)^{1/3} \quad \text{Eq. 78 – L4}$$

Les expériences pour lesquelles le collecteur est constitué d’un milieu liquide ne sont pas retenues car les particules peuvent s’agréger et gonfler. La loi L5 ne peut être comparée car les auteurs ne rapportent pas le courant mesuré.

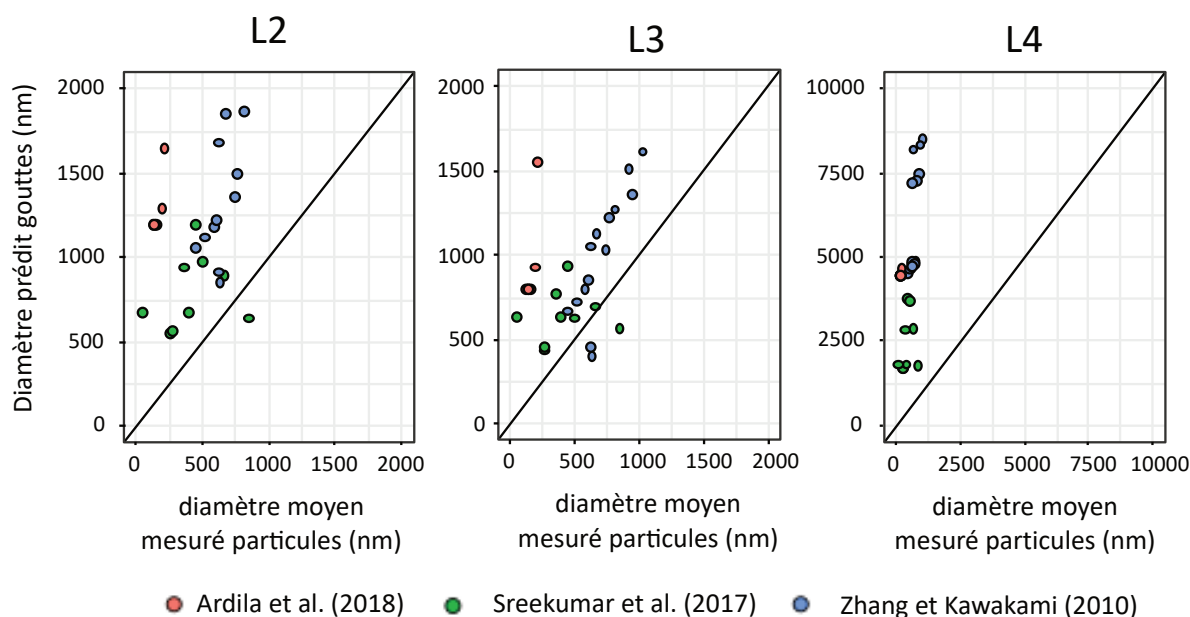


Figure 37 Comparaison entre les tailles de particules mesurées par différents auteurs et les tailles de gouttes prédites par les lois L2, L3 et L4 (Alfonso M. Gañán-Calvo, 1999, De La Mora & Loscertales, 1994).

Après comparaison avec la Figure 37 il est possible de constater que les lois L2 et L3 permettent de calculer une taille de goutte du même ordre de grandeur que la taille des particules mesurées.

Les gouttes sont soumises à de l'évaporation avant de passer sous forme de particules, le diamètre calculé des gouttes devrait donc être supérieur au diamètre des particules, ce qui est le cas pour les trois lois.

Basé sur la conservation de la masse Zhang et Kawakami ont introduit une relation reliant le diamètre des gouttes et des particules séchées :

$$d_p = \left(\frac{C_{ch}}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{3}} * d_g. \quad \text{Eq. 79 – L12}$$

Avec ρ_p la densité des particules, d_p la taille des particules et C_{ch} la concentration en polymère dans la solution. Ils ont combiné cette relation (L11) avec la loi L3 pour prendre en compte l'évaporation, ils trouvent alors le rapport de proportionnalité :

$$d_p \propto \left(\frac{C_{ch}}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{3}} Q^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 80 – L13}$$

Cependant leurs résultats invalident cette relation. En effet, ils ont tracé le logarithme de d_p en fonction du logarithme de Q pour plusieurs dépôts et plusieurs solutions de conductivités différentes, d'après la loi L13, la pente des courbes tracées devrait être égales à un tiers, cependant pour les trois solutions différentes ils ont trouvé 0,04; 0,16 et 0,36.

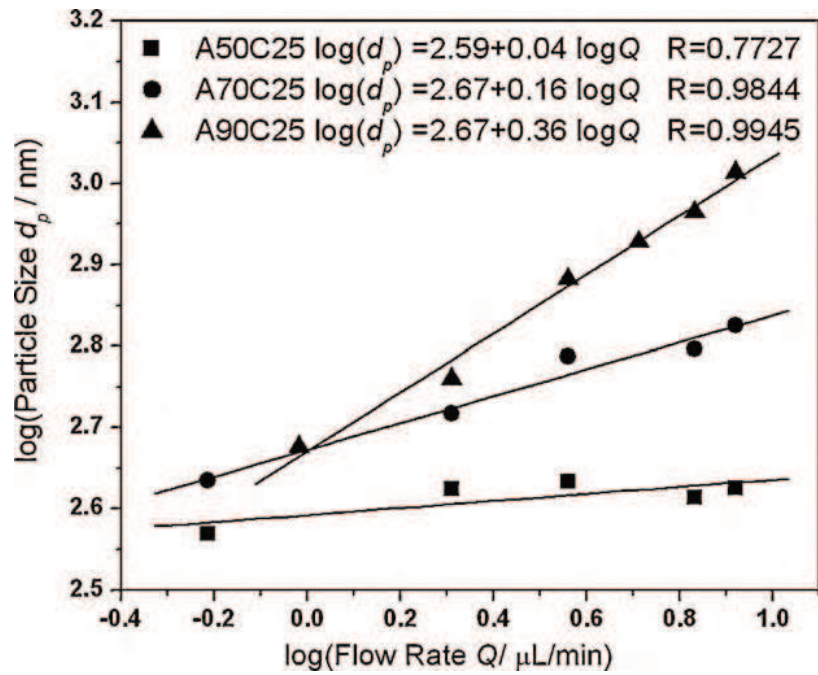


Figure 38 Influence du débit sur la taille des particules. Figure reproduite de Zhang et Kawakami (Zhang et Kawakami, 2010).

L'explication qu'ils apportent est que la loi L3 n'est plus valide lorsque la conductivité de la solution est trop importante.

- La relation reliant les diamètres des particules après évaporation et le diamètre des gouttes n'a pas encore été testé à notre connaissance en combinant L12 avec la loi L2.

Figure 39 les débits utilisés par différents auteurs ont été comparés aux différents débits théoriques mentionnés dans le paragraphe I.3.11.

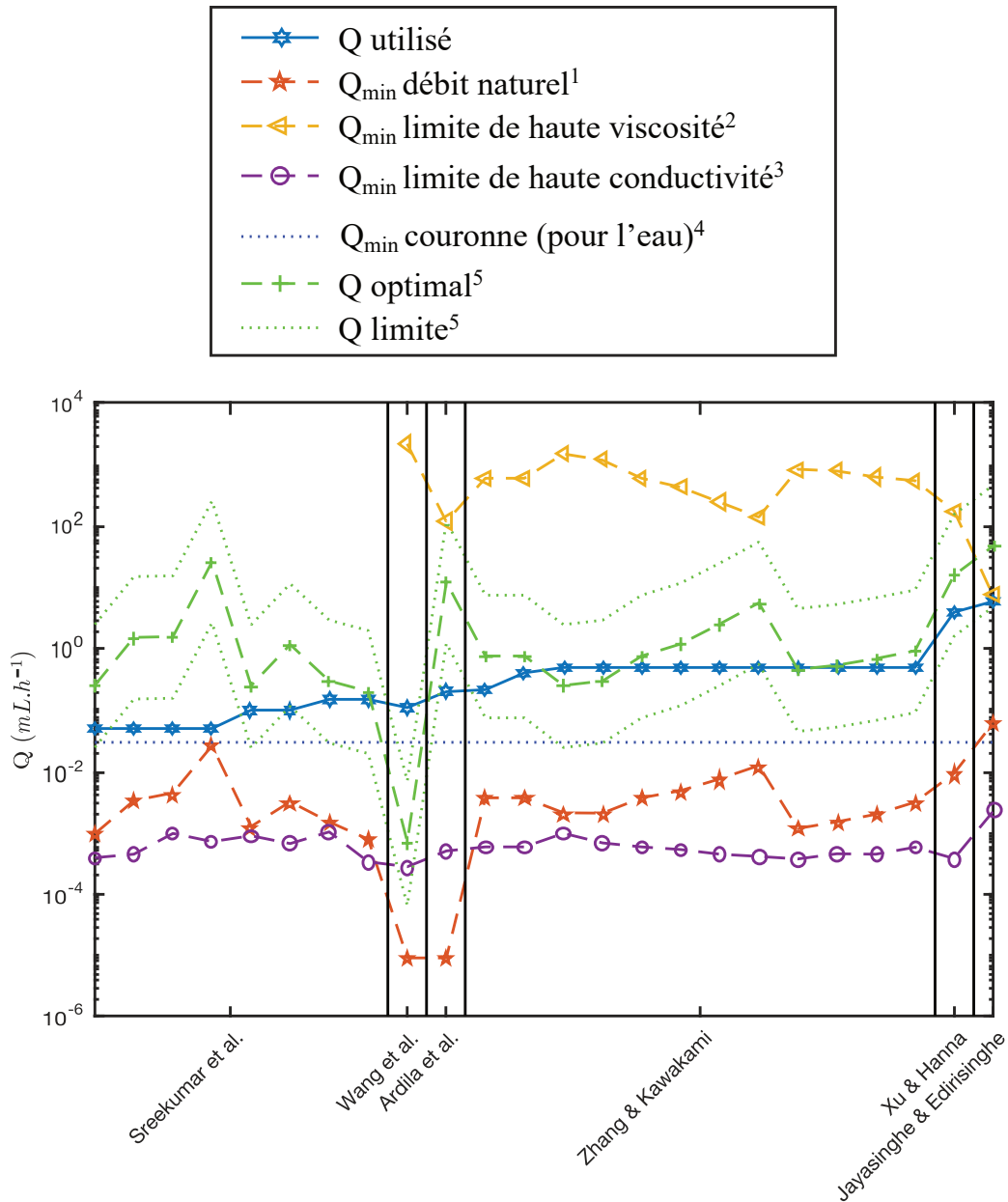


Figure 39 Comparaison des débits utilisés (en bleu) par différents auteurs avec les lois connues pour le débit optimal ou minimal. ¹L7,L8 (Gañán-Calvo, Rebollo-Muñoz et Montanero, 2013), ²L9 (Scheideler et Chen, 2014), ³L6 (De La Mora et Loscertales, 1994), ⁴(Borra, 2018), ⁵L12 (Harpur, Bailey et Hashish, 1996)

Les débits minimaux calculés avec les débits naturels et dans la limite de haute conductivité sont bien inférieurs aux débits rapportés. Le débit minimum dans la limite de haute viscosité mène à une surestimation du débit minimum ce qui est normal puisque pour toutes les expériences rapportées $\tau_e \ll \tau_v$.

Sreekumar et al. ont utilisé le plus faible débit, ce débit est proche du débit minimal défini par Borra (2018) pour la P-EHD d'eau en mode cône-jet glow (voir Figure 39).

L'ordre de grandeur des débits utilisés suggère la présence de décharge couronne pour ces expériences.

Le débit optimal calculé avec le modèle de Harpur correspond au débit utilisé par trois auteurs sur 6, cependant les données sont représentées en échelle logarithmique et le débit limite donné par Harpur a des bornes assez larges (2 ordres de grandeur).

3.3. Monodispersité

Tous les articles ont retenu la canule au diamètre le plus petit pour obtenir la distribution de taille la plus monodisperse. Cela suggère que des diamètres encore plus petits devraient être testés. À l'exception de Ardila *et al.* qui ont rapporté que l'utilisation d'aiguille plus petites avait tendance à déstabiliser le cône-jet ils ont donc préféré l'utilisation d'aiguilles plus grosses (d.i. 410 μm , d.e. 720 μm).

Pour des débits importants l'apparition d'instabilités est rapportée (Hu *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015). Pour des tensions plus importantes, une polydispersité accrue peut être attribuée à la fission coulombique (Hu *et al.*, 2012).

3.4. Pulvérisation sur collecteur solide

Cette section présente les résultats obtenus par différents auteurs pour la pulvérisation du chitosan sur collecteur solide (feuille d'aluminium, fibres, plaque en acier inoxydable...).

14 articles sont concernés, l'espace expérimental est résumé dans le Tableau 7. Les paramètres varient sur une grande plage de valeurs. En effet le potentiel appliqué varie entre 8 kV et 33 kV, la distance utilisée varie entre 7 et 20 cm, le calibre de l'aiguille entre 18G et 26G, le débit entre 0,05 mL/h et 6 mL/h, la masse moléculaire entre 12 kDa et 385 kDa, la concentration en chitosan entre 0,01 et 10 g.dL⁻¹ et les solvants utilisés sont nombreux.

*Tableau 7 Espace expérimental pour la P-EHD de chitosan sur collecteur solide. Lorsque plusieurs valeurs sont reportées le format suivant est adopté : x(y-z) avec x : paramètre optimal et (y-z) : gamme explorée. « d. » : diamètre, « d.i. » : diamètre interne. Auteurs : 1 (Tu *et al.*, 2017) 2 (Sreekumar *et al.*, 2017) 3 (Shi *et al.*, 2016) 4 (Arya et Katti, 2015) 5 (Hammond, 2015) 6 (Arya *et al.*, 2009) 7 (Hu *et al.*, 2012) 8 (Zhang et Kawakami, 2010) 9 (Pérez-Masiá, Lagaron et Lopez-Rubio, 2015) 10 (Guarino, Wan Abdul Khodir et Ambrosio, 2012) 11 (Islam *et al.*, 2011) 12 (Jayasinghe et Edirisinghe, 2003) 13 (Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016) 14 (Guarino *et al.*, 2015) 15(Ardila *et al.*, 2018).*

Auteurs	Potentiel (kV)	Distance (cm)	Canule \varnothing	Débit (mL/h)	Chitosan Mw (kDa)	Chitosan DDA	Concentration (g.dL ⁻¹)	solvant
1	16	Nd	Nd	1	200	92	Nd	90Ac
2	10 – 20	7 – 15	Nd	0,05 – 0,15	12 – 385	70 – 90	0,01 – 10	30Ac30etOH
3	20	15	Nd	2	Nd	95	2	100TFA
4	25	12	26G	0,1	Bas Mw		1,5	90Ac
5	20	10	22G	0,24	130	98	05 – 4	90Ac
6	28 (22 – 34)	7 (7 – 15)	26G (20 – 26)	Nd	176	92,8	2 (1 – 4)	90Ac (10 – 100)
7	15 (10 – 18)	15 (15 – 20)	22G	0,1 (0,1 – 0,5)	250	80	1 (1 – 5)	100TFA

8	25	7	0,65 mm (d.)	0,498	120	80	1,5 – 4	X Ac -Y EtOH – Z Hex (X :30 --90, Y : 0 –50 , Z : 0–1,5)
9	Nd	Nd	Nd	0,15	Nd	Nd	2	90Ac
10	16 – 28	12	18G	0,1 (0,1 – 0,3)	Bas Mw	Nd	2	90Ac
11	15 – 25	15	Nd	4	Nd	> 80	Nd	1Ac
12	8	0,8 extracteur	200 µm (d.i.)	6,012	35	Nd	5	3Ac
13	17	10	0,9 mm (d.i.)	0,15	25 – 300	85	0,5 – 8	20-90Ac
14	13 - 25 (13 – 28)	7–10	18– 27G	0,1 – 0,3	Nd	75 < DDA < 95	1 – 3	70 – 90Ac
15	33 (9 –35)	11 (5– 25)	22G (18– 22 – 26)	0,2– 0,8	183 (57 – 344)	90 < DDA < 95	1 – 3	70Ac (10– 90)

3.4.1. Classification morphologique des différents dépôts

Différentes terminologies sont utilisées dans la littérature pour décrire les morphologies obtenues par P-EHD, ici la description faite par Arya *et al.* est celle adoptée, elle est complétée par les morphologies décrites par d'autres auteurs, les différentes morphologies ont été compilées Figure 40.

- Sputtering : de grosses gouttes sont émises, la morphologie obtenue est celle d'un film (Figure 40i), si le sputtering à lieu de manière intermittente alors les particules sont déposées sur le film (Figure 40ii).
- Film : Des gouttes produites à l'aide du mode cône-jet s'écrasent et forment un film sur le collecteur (Figure 40iii) (Jayasinghe et Edirisinghe, 2003). Remarque : une morphologie similaire peut être produite avec le sputtering.
- Particules de formes irrégulières (d'oblongues à sphériques) (irregularly shaped particles ranging from oblong to circular) : (Figure 40iv). Cette morphologie est décrite par Arya *et al.* (Arya *et al.*, 2009). L'auteur indique que cette morphologie peut être évitée en

augmentant la concentration en polymère utilisée. Arya indique qu'une raison possible de cette morphologie est que les particules n'ont pas complètement séchées à l'arrivée au collecteur. Une autre raison possible est la déformation des gouttes liée aux forces de répulsion coulombiennes (partie I.3.8).

- Particules humides agrégées (aggregated wet particles) : Cette morphologie décrite par Arya *et al.* (Figure 40v) correspond à une évaporation incomplète du solvant, les particules ont alors tendance à s'agréger. L'auteur indique que cette morphologie peut être obtenue si la distance d'évaporation est trop faible.
 - Particules sphériques (Particles with spherical shapes) : (Figure 40vi) (Arya *et al.*, 2009). Cette morphologie est la morphologie généralement voulue.
 - Particules sphériques connectées par de fines et courtes fibres (spheres interconnected by short fine fibers) : (Figure 40vii) cette morphologie est obtenue pour une concentration trop importante en chitosan (Arya *et al.*, 2009).
 - Particules sphériques reliées par des fibres (spheres interconnected by fibers) : (Figure 40viii) cette morphologie est obtenue pour une concentration plus importante encore en chitosan (Arya *et al.*, 2009).
 - Fibres : (Figure 40ix) dans les bonnes conditions des fibres peuvent être produites, la méthode n'est alors plus de la P-EHD mais de l'électrofilage. La production de fibres a lieu pour une concentration plus forte en chitosan et peut avoir lieu avec le solvant 90Ac (Geng, Kwon et Jang, 2005), avec le solvant TFA (Haider *et al.*, 2013), peut être aidée avec un mélange TFA/DCM (Ohkawa *et al.*, 2004) ou par l'ajout d'un copolymère (Klossner *et al.*, 2008).
 - Déposition clairsemée (scanty deposition) : (Figure 40x) Cette morphologie est obtenue lorsque la distance entre l'aiguille et le collecteur est trop importante (Arya *et al.*, 2009).
 - Particules regroupées en amas : (Figure 40xi) cette morphologie est rencontrée pour une proportion trop faible en faible en acide acétique (Arya *et al.*, 2009).
 - Amas de micro/nano-sphères avec des microsphères distinctes : (Figure 40xii) cette morphologie est rencontrée pour un potentiel trop faible (Arya *et al.*, 2009).
 - Amas de formes irrégulières : (Figure 40xiii) cette morphologie est rencontrée pour un potentiel trop important (Arya *et al.*, 2009).
- ➔ Le passage entre ces différentes morphologies est expliqué par Arya comme étant le résultat d'un équilibre entre forces de Rayleigh et affinement du jet. Si le potentiel appliqué est trop faible alors de grosses particules sont produites, l'évaporation est insuffisante et les particules forment des amas. Si la tension est trop importante alors le jet est étiré et affiné au point de produire des fibres, cependant si la concentration en polymère est insuffisante, le jet se casse en gouttes irrégulières.
- Globules ou cavités à la surface : (Figure 40xiv) Zhang et Kawakami ont produit des particules non sphériques présentant des cavités à la surface, ils expliquent cette apparence par la formation d'une peau de polymère à la surface de la goutte au début de l'évaporation suivie d'un rétrécissement à cause de l'évacuation du solvant (Zhang et Kawakami,

2010). Ces auteurs ont favorisé l'évaporation du solvant en abaissant l'humidité ambiante à l'aide d'un flux d'azote et en utilisant une solution avec un point d'ébullition plus bas. Des particules globulaires ont aussi été rapportées par Ardila *et al.* en utilisant du TFA, le point d'ébullition bas de ce solvant a alors favorisé ce phénomène.

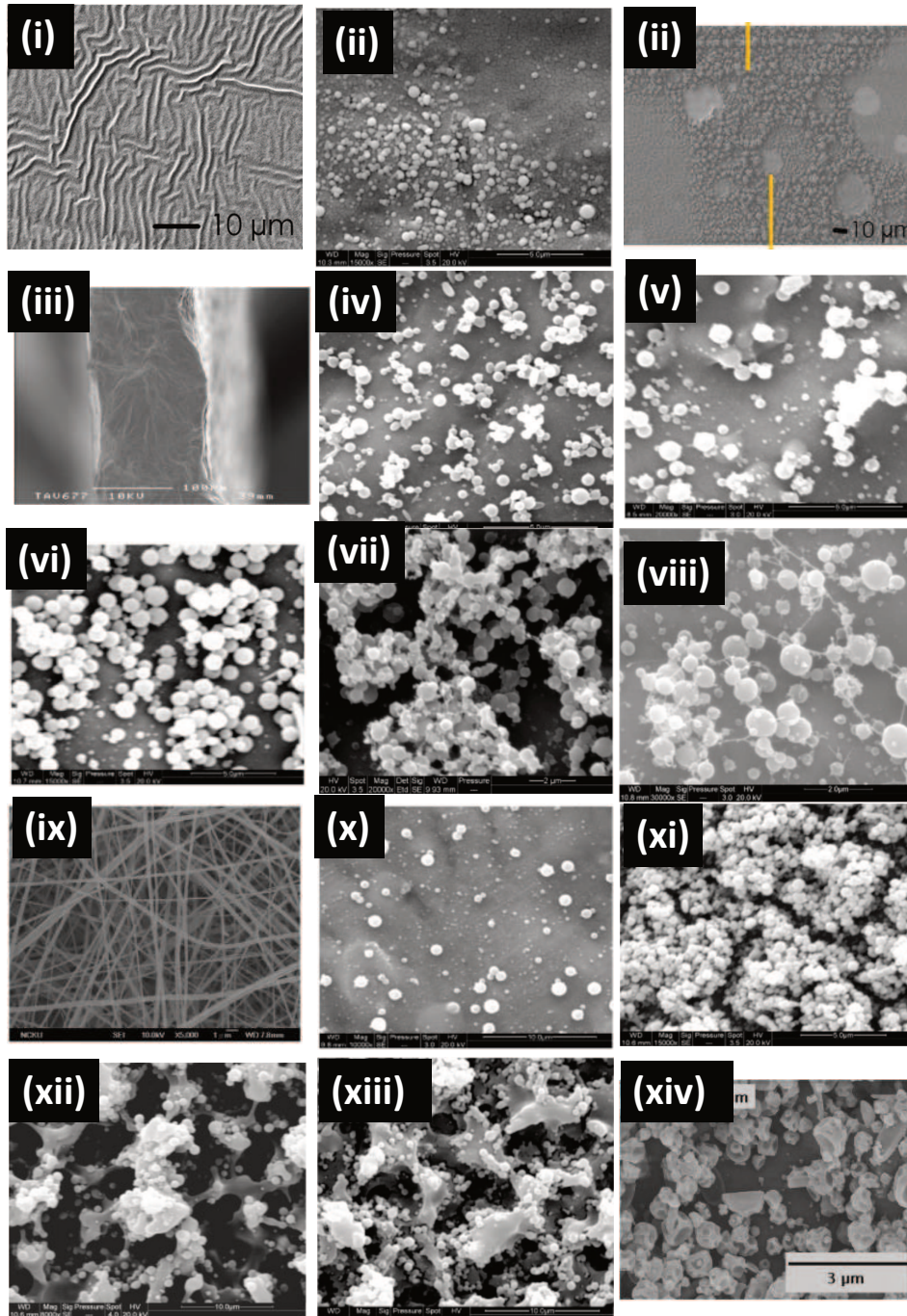


Figure 40 Morphologies décrites par (Jayasinghe et Edirisinghe, 2003; Ohkawa *et al.*, 2004; Arya *et al.*, 2009; Zhang et Kawakami, 2010; Hu *et al.*, 2012; Ardila *et al.*, 2018). (i) Sputtering (ii) Sputtering intermittent : des gouttelettes macroscopiques émises forment un film. (iii) Particules humides agrégées (iv) Particules sphériques (v) Déposition clairsemée (vi) Particules aux formes irrégulières (d'oblongues à sphériques) (vii) Particules sphériques connectées par de fines et courtes fibres. (viii) Particules sphériques reliées par des fibres. (ix) Particules regroupées en amas (x) Amas de micro/nano-sphères avec des microsphères distinctes. (xi) Amas de formes irrégulières. (xii) Film. (xiii) Fibres. (xiv) Globules ou cavités à la surface.

La description de morphologies similaires peut être différente entre deux articles, en effet Figure 41 (image gauche) Arya *et al.* distinguent la morphologie « Particules sphériques

connectées par de fines et courtes fibres » tandis que Gomez-Mascaraque *et al.* considère que la morphologie dans l'image droite de la Figure 41 correspond à la production effective de particules. Ainsi les critères pour considérer une P-EHD réussie ne sont pas les mêmes selon les auteurs.

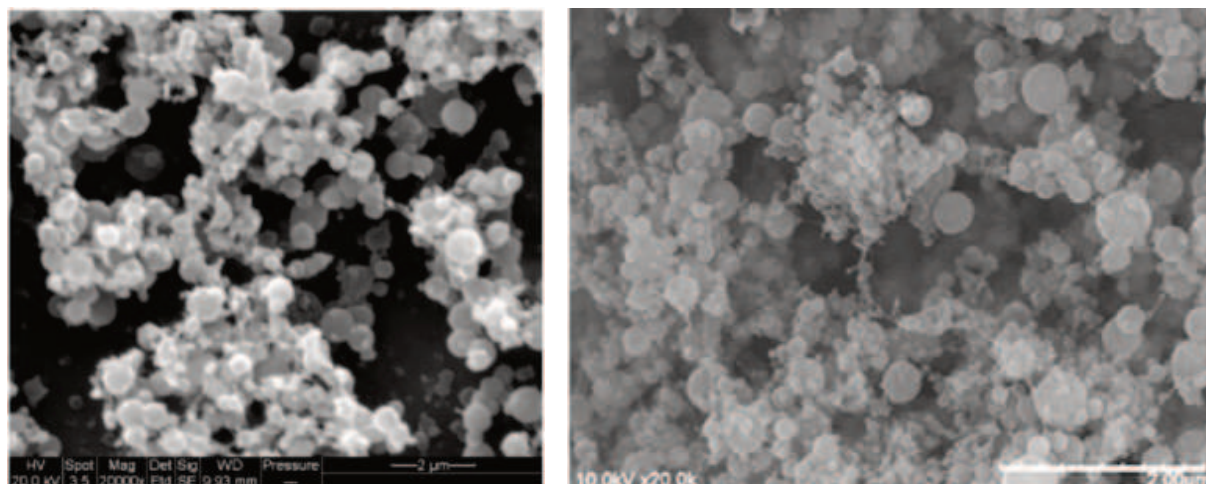


Figure 41 Microscopies MEB de deux échantillons (reproduit de Arya *et al* 2009 et Gomez-Mascaraque *et al.* 2016). Les morphologies sont classées soit comme « sphères interconnectées par de fines fibres » soit par « particules » par leurs auteurs respectifs.

3.4.2. Influence de la masse moléculaire et de la concentration

La concentration et la masse moléculaire ont un rôle important pour la morphologie obtenue par P-EHD (partie I.3.9). Gomez-Mascaraque *et al.* (Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016) ont constaté que pour chaque chitosan de masse moléculaire différente, une gamme de concentration différente permet la pulvérisation. Plus la masse moléculaire est importante plus la fenêtre est petite et située pour de faibles concentrations, ceci est visualisé très clairement dans le graphe qu'ils ont produit (Figure 42). En vert l'obtention de particules, en bleu de fibres et en rouge de film. Plus la masse moléculaire est importante plus la concentration en chitosan doit être faible pour permettre la production de particules.

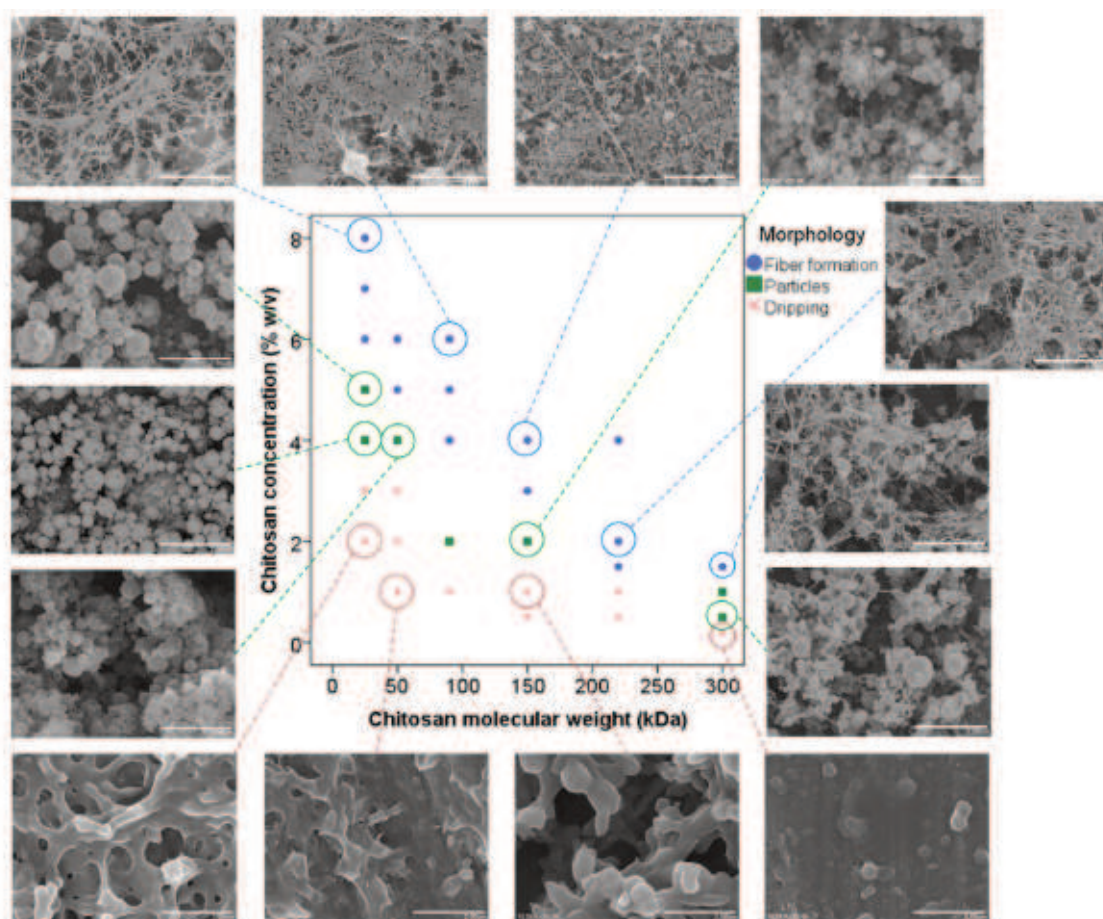


Figure 42 Effet combiné de la masse moléculaire et de la concentration sur la morphologie du chitosan pulvérisé. Figure reproduite de (Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016).

Il est possible de se demander si ce résultat est cohérent avec les autres expériences rapportées dans la littérature ; dans ce but la classification des morphologies est simplifiée aux mêmes catégories que celles de Gómez-Mascaraque (Film, fibres, Particules, Pas de P-EHD).

Après report sur une figure similaire des expériences réalisées par différents auteurs le résultat suivant est obtenu (Figure 43) :

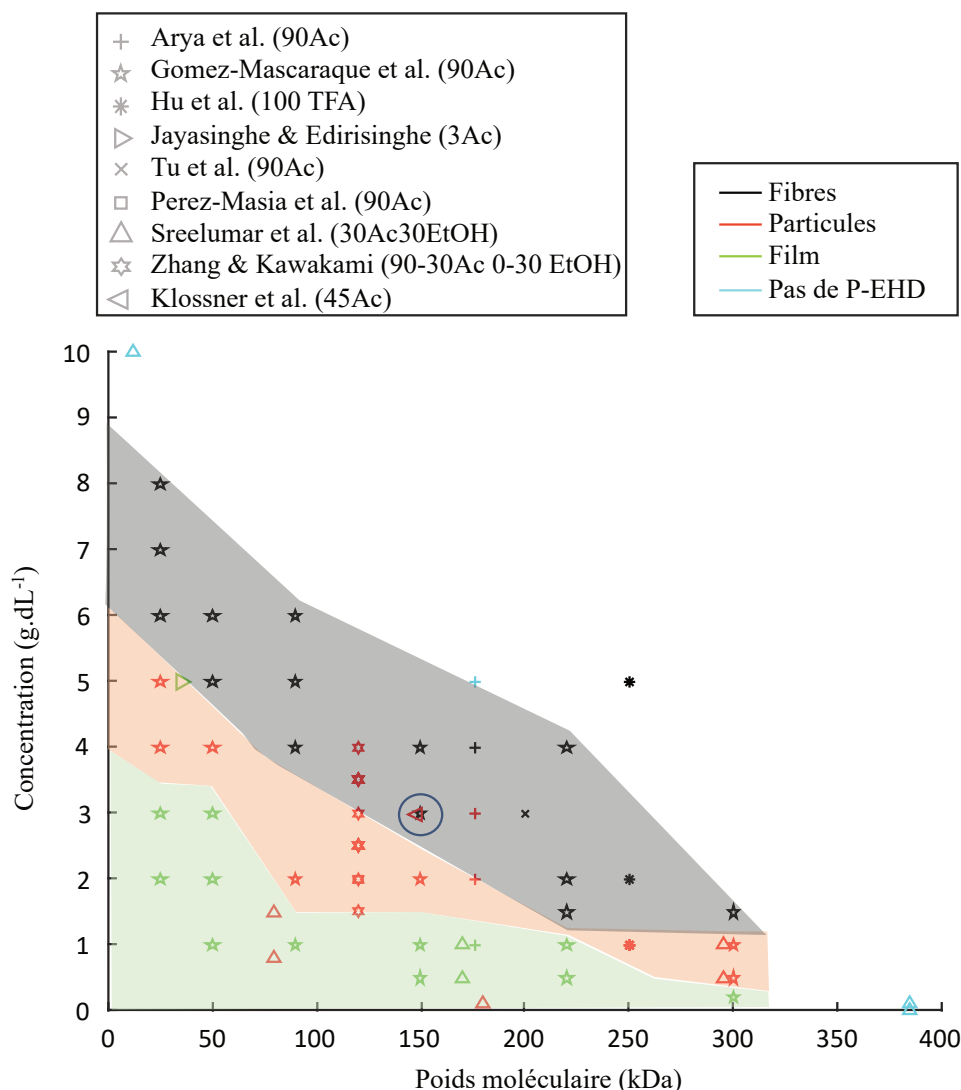


Figure 43 Concentration en fonction de la masse moléculaire et morphologies obtenues pour différents auteurs. Le vert, le rouge, le noir et le cyan représentent respectivement l'obtention de film, particules, fibres et l'impossibilité de pulvériser. Les expériences des différents auteurs sont représentées par différents symboles. Les zones colorées sont déduites à partir des données de Gómez-Mascaraque et al. (2016).

Les paramètres de pulvérisation ne sont pas représentés sur ce graphique, ceci peut être problématique car des paramètres comme la tension électrique utilisée peuvent aussi gouverner la transition entre billes et fibres (Shenoy *et al.*, 2005). Il est aussi possible de constater que différents solvants sont utilisés.

Malgré ces différences entre expériences, l'aspect global de la courbe semble respecté par rapport aux expériences de Gómez-Mascaraque.

Sreekumar *et al.* ainsi que Zhang et Kawakami ont obtenu des particules sphériques à alors qu'ils auraient dû obtenir des films ce qui montre l'effet bénéfique de l'addition d'éthanol dans la solution (Zhang et Kawakami, Sreekumar *et al.*). Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la viscosité et de l'évaporation lors de l'introduction d'éthanol.

Figure 43 un point conflictuel apparaît pour 150 kDa et 3 g.dL⁻¹ (point entouré en bleu), Klossner *et al.* ont obtenu des particules sphériques tandis que Gomez-Mascaraque *et al.* ont

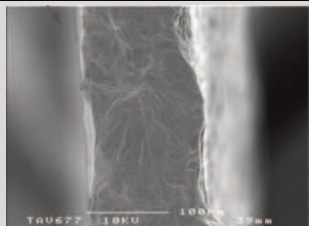
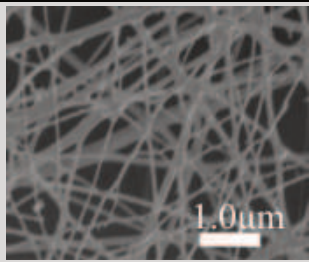
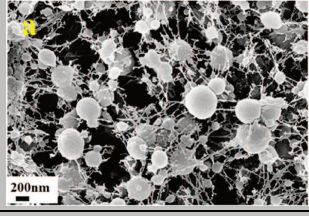
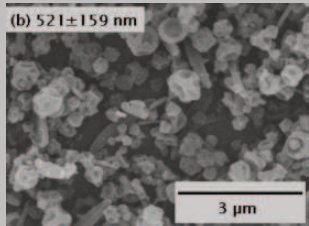
obtenu des fibres. Cela peut être expliqué par le fait que Klossner *et al.* indiquent avoir laissé la solution vieillir pendant deux semaines avant pulvérisation.

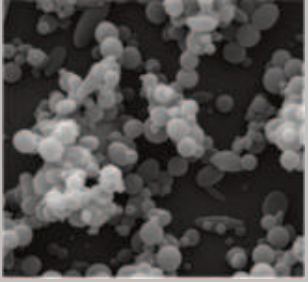
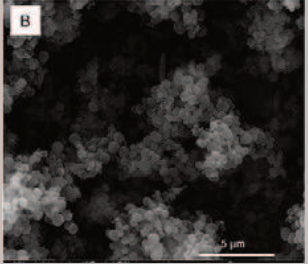
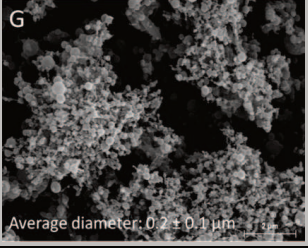
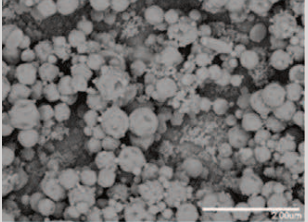
Jayasinghe et Edirisinghe rapportent la production de film alors que leur expérience est dans la zone qui devrait mener à la production de fibres ou particules, ici le débit important (6 mL/h) a favorisé la production de grosses gouttes qui ont formé un film.

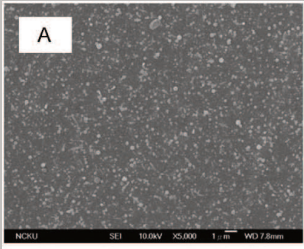
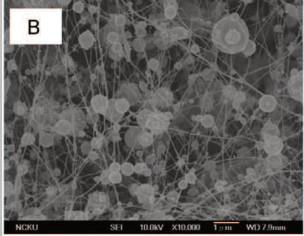
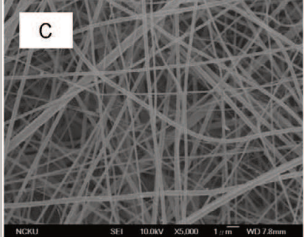
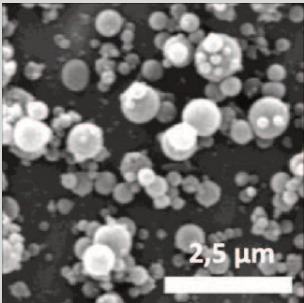
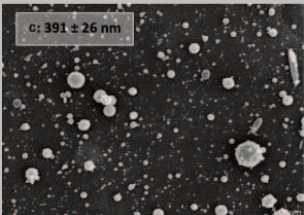
3.4.3. Influence du débit

Le Tableau 8 récapitule les différents débits utilisés et les morphologies associées. Les expériences sont classées par ordre décroissant de débit. Un débit important favorise la formation de film tandis qu'un débit plus faible permet la production de fibres ou particules.

Tableau 8 Morphologies associées au différents débits utilisés.

auteurs	Débit (mL/h)	solvant	Morphologie	
(Jayasinghe and Edirisinghe 2003)	6,012	3Ac	Film	
(Islam <i>et al.</i> 2011)	4	1Ac		
(Shi <i>et al.</i> 2016)	2	100TFA	Fibres	
(Tu <i>et al.</i> 2017)	1	90Ac	Sphères interconnectées par des fibres	
(Li <i>et al.</i> , 2012)	1	90Ac		
(Zhang and Kawakami 2010)	0,498	90-30Ac 0-50etOH Hex	Particules	

(Guarino <i>et al.</i> 2015)	> 0,3	70 – 90Ac	Gouttelettes écrasées	Nd
(Guarino, Altobelli et Ambrosio, 2016)	0,1 – 0,3	70 – 90Ac	Particules	
(Guarino, Wan Abdul Khodir, and Ambrosio 2012)	0,1 (0,1 – 0,3)	90Ac		
(Pérez-Masiá, Lagaron, and Lopez-Rubio 2015)	0,15	90Ac	Amas de sphères avec des sphères distinctes	
(Gómez-Masqueira, Sanchez, and López-Rubio 2016)	0,15	20-90Ac	Particules, sphères interconnectées par des fibres ou par des fibres fines	

(Hu <i>et al.</i> 2012)	0,1 (0,1 – 0,5)	100TFA	Particules , sphères interconnectées par des fibres, fibres	  
(Arya and Katti 2015)	0,1	90Ac	Particules sphériques	
(Sreekumar <i>et al.</i> 2017)	0,05 – 0,15	30Ac30etOH		

Guarino *et al.* rapportent un débit maximal de 0,3 mL/h, pour des débits plus importants des gouttes plus grosses sont émises, ces grosses gouttes peuvent s'écraser contre le collecteur et former un film. Cependant Zhang et Kawakami ont pu produire des particules avec des débits plus importants (jusqu'à ~0,5 mL/h) en utilisant des conditions d'évaporation plus favorables.

Quand le débit est important (1 mL/h) les fibres sont interconnectées par des fibres ce qui peut être expliqué par un niveau important de charge portées par les gouttes favorisant la fission coulombienne.

➔ La fenêtre de débits explorée pour la production de particules de chitosan se situe entre 0,05 mL/h et 0,5 mL/h et le débit le plus utilisé est 0,15 mL/h.

3.5. Pulvérisation en milieu liquide

De nombreux auteurs rapportent la P-EHD du chitosan en milieu liquide (Xu et Hanna, 2007; Maeng *et al.*, 2009; Songsurang *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2011; Kim et Lee, 2011; Liu, Bai et Sun, 2011b; Gu *et al.*, 2013; Vu, Li et Wang, 2013; Wang *et al.*, 2015; Rasekh *et al.*, 2015; Ju *et al.*, 2017; Shao et Qi, 2017; Yu *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017; Q. Chen *et al.*, 2017; Radaei, Mashayekhan et Vakilian, 2017).

Une des difficultés principales de cette technique est que les particules en solution perdent leurs charges électrostatiques et tendent à s'agréger (Kim et Lee, 2011). Pour contrer ce problème différentes stratégies sont :

- (i) Utilisation d'une circulation de liquide dans le milieu dispersif et addition de buffer (pH=7,4) en petite quantité (Kim et Lee, 2011).
- (ii) Pulvérisation dans n-hexane à -84°C.
- (iii) Pulvérisation dans azote liquide (Maeng *et al.*, 2009).
- (iv) Utilisation d'une phase huileuse de faible viscosité et densité dans laquelle sont ajoutés des émulsifiants, des agents alcalins et réticulants (Wang *et al.*, 2015; Ju *et al.*, 2017).
- (v) Gélification physique rapide (Yunoki *et al.*, 2014).

3.5.1. Morphologie

En utilisant la gélification rapide, des particules fragmentées sont rapportées pour de faibles concentrations en chitosan, des particules sphériques sont obtenues pour de plus fortes concentrations en chitosan, en augmentant encore la concentration en chitosan les auteurs ont obtenu des particules allongées (Yunoki *et al.*, 2014).

La morphologie des particules produites est influencée par le solvant utilisé. En ajoutant du DMSO, de l'EtOH, du DMF, du n-propanol ou du propylène glycol (Ju *et al.*, 2017) ont été capables de produire des particules de chitosan avec des formes variant entre globulaire, sphérique, ridée et conique. Les auteurs notent que la viscosité et le point d'ébullition sont les facteurs principaux qui détermineront la forme des particules.

Le gonflement des particules en solution est influencé par le pH, lorsque le pH décroît les groupes amines sont protonés favorisant le gonflement des particules (Li *et al.*, 2017). Le même mécanisme est utilisé pour relarguer des substances actives en fonction du pH (Gu *et al.*, 2013).

3.5.2. Méthodes de gélification

Cette partie résume les différentes molécules ou macromolécules utilisées pour gélifier les particules de chitosan.

Agents réticulants :

Le Glutaraldéhyde est l'agent réticulant utilisé en premier, un désavantage est l'irritation des membranes muqueuses due à sa toxicité (Songsurang *et al.*, 2011). D'autres agents sont maintenant utilisés comme le Glycéraldéhyde qui est non toxique, biocompatible et présent dans le corps en tant que produit métabolique du fructose (Oliveira, Santana et Ré, 2005; Arya et Katti, 2015). Le téréphthalaldéhyde peut aussi être utilisé, il donne des propriétés de fluorescence au chitosan en milieu basique (Wang *et al.*, 2015).

Complexes polyélectrolytes :

Le chitosan peut être complexé avec un polymère de charge opposé :

Complexe pectine-chitosan

Crouse *et al.* ont formé des complexes en pulvérisant une solution de pectine (3 g.dL⁻¹) dans une solution contenant 5 g.dL⁻¹ d'oligosaccharide de chitosan. Les auteurs notent la formation immédiate de microcapsules d'hydrogel. Pendant l'observation au MEB les capsules s'effondrent à cause de leur structure cœur-couronne. Les complexes sont stables en milieu acide mais se dissolvent à pH = 6,8 (chitosan pKa ~6,5), le pH plus important cause la déprotonation des groupes amines. Les auteurs notent que les capsules peuvent être utilisées pour encapsuler des cellules ou bactéries et que l'adhésion cellulaire peut être améliorée en utilisant de la pectine-RGD (Crouse *et al.*, 2015).

Complexe gélatine-chitosan

Atay *et al.* ont produit des complexes chitosan-gélatine stables en solution acide et basique en réticulant à l'aide de TPP. Pour éviter la séparation des phases la proportion de chitosan par rapport à la gélatine doit être suffisante (Atay *et al.*, 2018).

Complexe alginate-chitosan

Pulvérisation de chitosan dans alginate ou le contraire pour former des complexes polyélectrolytes (Fukui *et al.*, 2010). L'auteur note que la concentration relative des deux polyélectrolytes joue un rôle important. Lors de la pulvérisation d'alginate dans un bain de chitosan les auteurs notent la formation rapide d'une carapace autour de l'alginate (Omidi, Khorram et Samimi, 2010).

Gélification ionique :

TPP-chitosan :

Le chitosan forme un gel non toxique avec le TPP (Mi *et al.*, 1999). L'addition de TPP dans le bain de collection (0,02 g.dL⁻¹ ou 0,2 g.dL⁻¹) cause de la réticulation intra- et inter-particules menant à l'obtention de particules de tailles supérieures à 1 µm (Kim et Lee, 2011). Une taille moyenne de 534,50 nm a été rapportée après P-EHD de chitosan aspartate dans un bain contenant 1mg/mL de TPP (Paecharoenchai *et al.*, 2011). Des tailles entre 5 µm et 10 µm sont reportées pour une concentration en TPP entre 5 et 10 g.dL⁻¹ (Xu et Hanna, 2007). L'addition de TPP permet d'augmenter les propriétés mécaniques, aussi de plus petites particules auront de meilleures propriétés mécaniques car elles bénéficient d'une meilleure diffusion du TPP (Radaei, Mashayekhan et Vakilian, 2017). Similairement il a été observé que l'utilisation de débits importants lors de la pulvérisation entraîne une gélification incomplète car les particules sont plus grosses (Xu et Hanna, 2007).

Acide phytique :

Permet la formation de capsules par gélification ionique avec l'acide phytique négativement chargé pour un pH supérieur à 2 (Kim *et al.*, 2011).

Hydrogénophosphate de sodium (et calcium dans la solution de chitosan) :

Du calcium est ajouté à une solution de chitosan, lors de la pulvérisation le calcium réagira immédiatement avec l'hydrogénophosphate présent dans un bain (Yunoki *et al.*, 2014; Matsuura et Maruyama, 2017b, 2017a). Les auteurs notent que la rapide solidification d'une carapace permet la production de particules monodisperses sans agrégation, les particules produites ont une structure interne poreuse et fibreuse.

3.6. Variantes de la pulvérisation mono-axiale : particules compartimentées

Dans cette section deux méthodes supplémentaires qui permettent la production de particules compartimentées sont présentées ; la pulvérisation multiaxiale et la pulvérisation d'émulsion.

3.6.1. Pulvérisation multiaxiale

Le principe est d'utiliser une aiguille formée de plusieurs canules concentriques, la canule la plus intérieure contient la substance à encapsuler, la canule la plus extérieure contient le matériau carapace. Cette méthode est utilisée pour éviter le « burst release » lors de la délivrance de médicaments. La plupart des auteurs utilisent deux canules concentriques ce qui correspond à la P-EHD coaxiale, Pina *et al.* ont utilisé jusqu'à quatre aiguilles concentriques (Pina *et al.*, 2017). Le tableau Tableau 9 récapitule les différentes expériences de la littérature.

En comparaison de la P-EHD uniaxiale, la P-EHD multiaxiale nécessite l'ajustement de plusieurs débits différents. Pour la P-EHD coaxiale les débits utilisés sont entre 0,1 et 0,66 mL/h proche des valeurs utilisées pour la P-EHD uniaxiale.

Le débit de la solution extérieure doit être suffisant pour entourer la solution interne mais le taux d'encapsulation dans la phase interne diminue si le débit externe est trop important (Xu *et al.*, 2013; Naghibi Beidokhti *et al.*, 2017).

Selon Pina *et al.* (Pina *et al.*, 2017) la tension de surface et la conductivité électrique des différentes solutions utilisées doivent être similaires et les solutions immiscibles pour permettre la formation des différentes couches.

Pina *et al.* rapportent la pulvérisation jusqu'à quatre solutions différentes en même temps pour produire des particules avec trois couches différentes (PLGA-cisplatine/CH-siRNA/PLGA) (Pina *et al.*, 2017). Les auteurs ont dû changer les débits et tensions lors de l'ajout de substances actives aux solutions polymériques, les diamètres internes de la canule sont les plus petits rencontrés (0,3 ; 0,69 ; 1,37 and 2,4 μm). Selon Pina *et al.* (Pina *et al.*, 2017) la tension de surface et la conductivité électrique des différentes solutions utilisées doivent être similaires et les solutions immiscibles pour permettre la formation des différentes couches, un anneau en cuivre est placé proche du bout de la canule pour stabiliser le jet.

Analyse critique de la littérature

Tableau 9 Tableau récapitulatif des expériences de pulvérisation coaxiale . NOSC : N-Octyl-Sulfate-Chitosan, FA-CH : Folate-Chitosan, AngII : Angiotensin II, MPC : 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, TFE : trifluoroéthanol, DMF : diméthylformamide, DMSO : diméthylsulfoxyde, DCM : dichlorométhane, DMAC : diméthylacétamide. MPC : 2-methacryloyloxyethylphosphorylcholine, PLGA : acide poly(lactique-co-glicolique), BSA : albumine de sérum bovin.

Référence	Aiguille	Diamètre aiguille (μm)	Solvant	Matière solide	Débit (mL/h)	Substance encapsulée
(Naghibi Beidokhti <i>et al.</i> 2017)	Intérieur	600	DMF	Methotrexate	0,1	Methotrexate
	Extérieur	1200	$H_2O - TFE - Ac$	CH/FA-CH 1 g.dL ⁻¹	0,3-0,5	Nd
(Xu <i>et al.</i> 2013)	Intérieur	600	$TFE - Ac - H_2O$ 4:4:3	CH 1 (1-2) g.dL ⁻¹	0,1	Gemcitrine
	Extérieur	1200	$TFE - Ac - H_2O$ 4:4:3	FA-CH 1 (1-2) g.dL ⁻¹	0,4	Nd
(Rasekh <i>et al.</i> 2015)	Intérieur	900	$H_2O - DMSO$ 1:1	NOSC 0.1 g.dL ⁻¹	0,66	AngII
	Extérieur	1900	DCM	Tristearin 1 g.dL ⁻¹	0,3	Nd
(Matsuura and Maruyama 2017b, 2017a)	Intérieur	130 - 330 (d.i.)	200 mM Ac in H_2O	CH 2 g.dL ⁻¹ - $CaCl_2$ 5 g.dL ⁻¹	0,2	BSA or Dextran
	Extérieur	1000/1200 (d.i./ d.e.)	<i>EtOH</i>	MPC 0.1-0.5 g.dL ⁻¹	0,2	Nd
(Pina <i>et al.</i> , 2017)	1	0,3	<i>DMAC - DMC</i>	PLGA	0,9	Cisplastin
	2	0,69	$H_2O - Ac - EtOH - Tween80$	Cs	0,6	siRNA
	3	1,37	DMC	PLGA	3	/
	4	2,4	DMC	/	3 - 6	/

Similairement à la P-EHD uniaxiale l'ordre des modes EHD rencontrés est le même lors de l'augmentation de la tension électrique (i) goutte-à-goutte et "emitters" (ii) Cône de Taylor et cône-jet, (iii) Jet instable et multi-jet (Xu *et al.*, 2013; Naghibi Beidokhti *et al.*, 2017). "Emitters" fait probablement référence à l'ensemble des modes pulsés.

Cependant le mode obtenu par Xu *et al.* n'est pas un cône de Taylor mais une goutte terminée par un cône-jet (voir Figure 44a). Pina *et al.* ont pu obtenir un cône, la différence majeure est que l'aiguille utilisée est de diamètre largement inférieur, de plus Pina *et al.* indiquent qu'utiliser un anneau en cuivre autour de l'aiguille permet d'aider à focaliser le flux (Pina *et al.*, 2017). Enfin pour Pina *et al.* la majeure partie du liquide est constitué d'un mélange PLGA/DMC et s'éloigne du cadre de la P-EHD de chitosan.

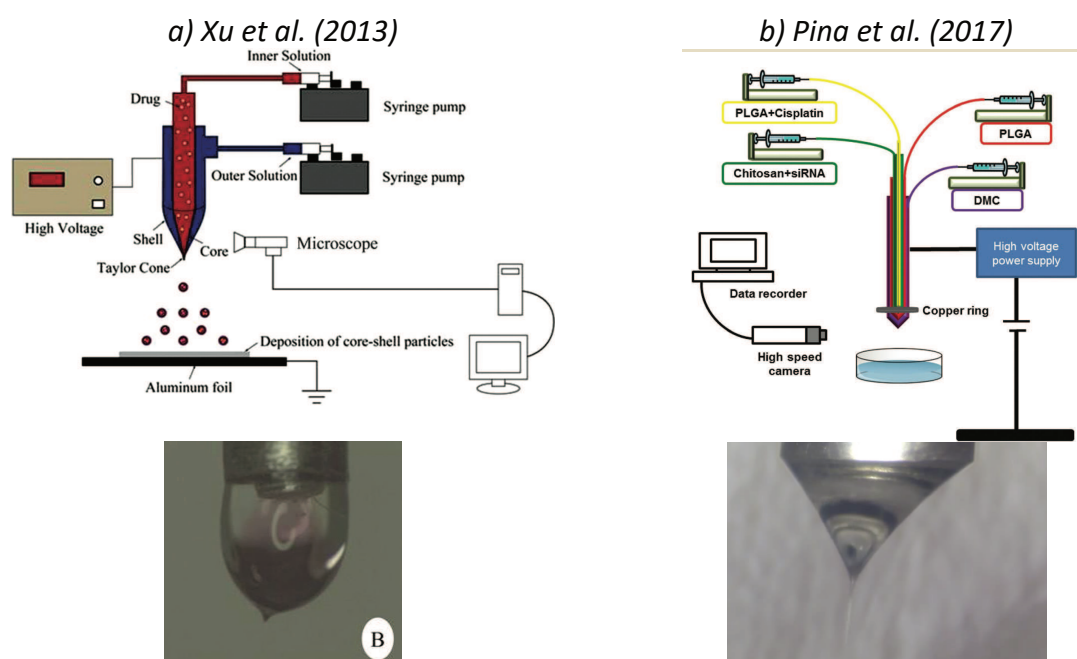


Figure 44 Forme des ménisques rapportés pour la P-EHD multiaxiale. a) P-EHD coaxiale, diamètre externe de l'aiguille : 1,2 mm. b) Pulvérisation multiaxiale, 4 aiguilles de diamètres internes : 0,3 μm , 0,69 μm , 1,37 μm , 2,4 μm . Diamètre externe total non précisé.

3.6.2. Pulvérisation d'émulsion

Des particules microcapsules (chitosan-PVP) ont aussi été produites par pulvérisation d'émulsion (Wang *et al.*, 2013), des particules de chitosan sont produites par gélification ionique et dispersées dans une solution de PVP qui est ensuite pulvérisée.

3.7. Conclusion

La P-EHD est une plateforme versatile avec de nombreuses applications. En mesurant la tension de surface et la conductivité électrique des solutions, le débit et la concentration en polymère devraient permettre de prédire et contrôler la taille des particules produites. Le meilleur choix de solvant semble être $Ac - EtOH - H_2O$ permettant la P-EHD avec une fenêtre plus importante de concentrations.

L'utilisation de plus petites canules est associée à l'obtention de distributions plus monodisperses et facilite l'obtention d'un cône-jet.

Des particules sont obtenues pour des masses moléculaires comprises entre 25 kDa et 300 kDa, les DDAs utilisés sont entre 80% et 95%. Des particules sont produites pour des débits entre 0,05 et 0,5 mL.h⁻¹.

Lors de la pulvérisation de chitosan en milieu liquide, le gonflement et l'agrégation des particules doivent être contrôlés pour obtenir des distributions de taille monodisperses.

La pulvérisation multiaxiale du chitosan permet la production de particules compartimentées utiles pour la délivrance de médicaments.

III. Mise en place de dispositifs EHD et méthodes de caractérisation

Dans cette partie la mise en place du dispositif expérimental ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées sont présentées. Le plan d'expérience général est aussi présenté.

III.	<i>Mise en place de dispositifs EHD et méthodes de caractérisation</i>	109
1.	Présentation des différents dispositifs mis en place	111
2.	Techniques d'analyse et présentation du plan d'expérience général	118
2.1.	Présentation du plan d'expérience général	118
2.2.	Méthodes de caractérisation du chitosan	121
2.2.1.	Méthode de caractérisation du degré de désacétylation du chitosan	121
2.2.2.	Méthode de détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique du chitosan	124
2.3.	Méthodes de caractérisation des solutions	126
2.3.1.	Mesure de la conductivité des solutions	126
2.3.2.	Mesure de la tension superficielle des solutions	126
2.3.3.	Mesure de la viscosité apparente des solutions de chitosan	127
2.4.	Méthodes de caractérisation pendant la P-EHD	127
2.4.1.	Caractérisation de la forme du ménisque	127
2.4.2.	Mesure du courant	127
2.5.	Caractérisation des dépôts	127
2.5.1.	MEB-EDS et comptage des particules	127
2.5.2.	Caractérisation par spectroscopie IR-TF des dépôts	128

1. Présentation des différents dispositifs mis en place

Le dispositif mis en place initialement (dispositif simple 1) est illustré Figure 45. La tension est délivrée par une unité haute tension (Binari, 0-60 kV) permettant de délivrer une tension continue entre 0 et 60 kV. Un pousse-seringue (Razel R99-E) permet de contrôler le débit entre 0,0254 mL/h et 143 mL/h en sortie d'une seringue (5 ou 10 mL) contenant la solution. Une aiguille est montée sur la seringue et connectée à l'unité haute tension. Un collecteur en plastique est disposé à une distance variable de l'aiguille qui peut être modifiée. Le collecteur plat est recouvert d'une feuille en aluminium (ou autre matériau conducteur) sur laquelle les particules ou fibres seront déposées. Le système est isolé par une enceinte en polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

L'unité haute tension est disposée en dehors de l'enceinte, cette unité est munie d'un capteur pour détecter si la porte de l'enceinte est bien fermée, si ce n'est pas le cas l'unité se met en arrêt. Pour éviter le phénomène d'électrisation le collecteur et l'armature métallique du pousse-seringue sont mis à la terre.

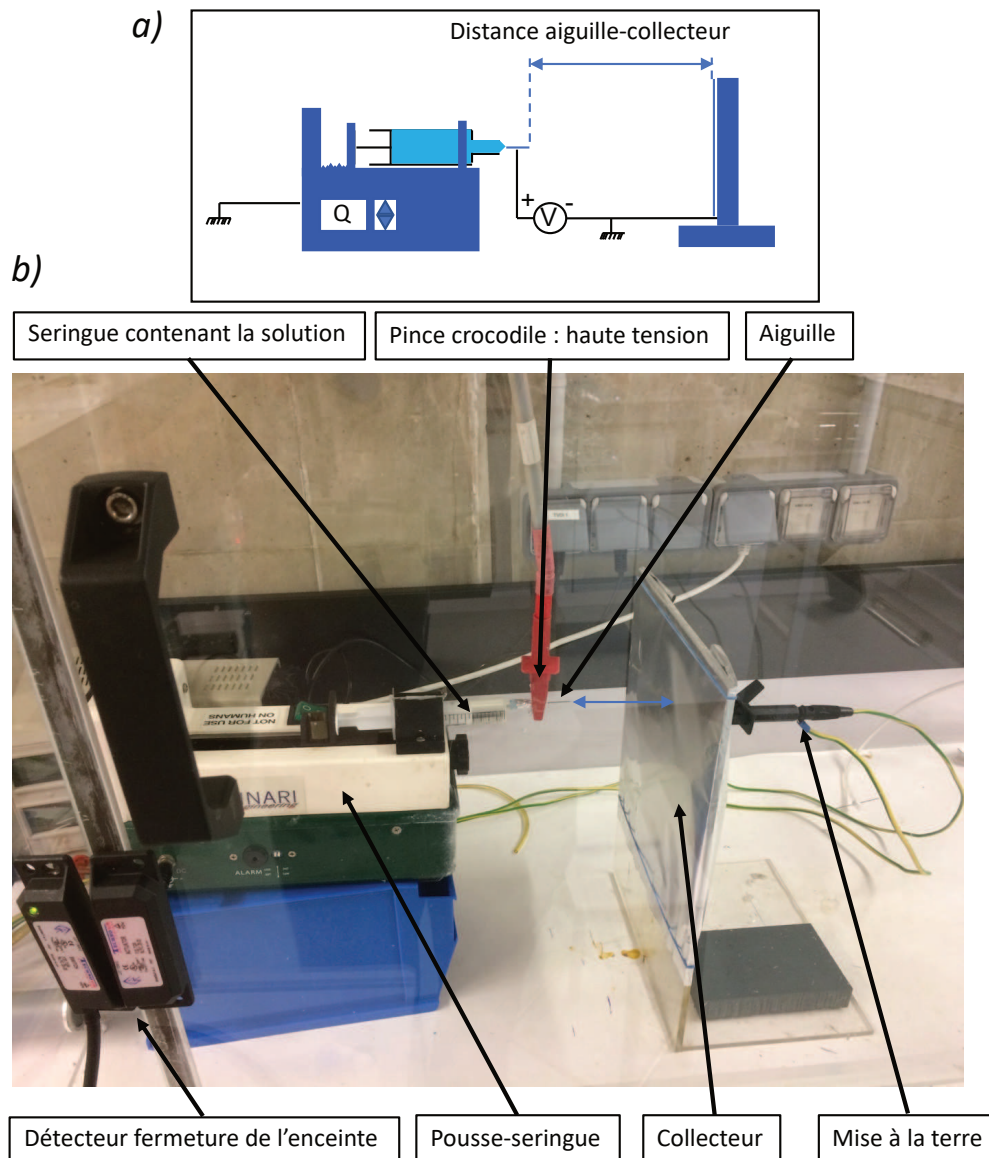


Figure 45 Présentation du dispositif simple 1. a) Présentation du schéma simplifié du dispositif : la source de haute tension est connectée à l'aiguille, le pousse-seringue et le collecteur sont connectés à la masse. b) Une seringue est montée sur un pousse seringue, cette seringue contient une solution de chitosan. Une aiguille est placée au bout de la seringue, cette aiguille est connectée à une source de haute tension par une pince crocodile. Le collecteur sur lequel est disposé une feuille d'aluminium pour collecter les particules est connecté à la terre. L'ensemble du dispositif est dans une enceinte dont la fermeture permet la délivrance de la haute tension.

Dans l'optique de produire des particules, il est nécessaire d'obtenir un cône-jet stable. Cependant lors de l'augmentation du potentiel vers $\sim 28 \text{ kV}$ un court-circuit peut s'établir entre la solution qui est sous haute tension et l'armature métallique du pousse-seringue.

Par la suite un tube en polytétrafluoroéthylène (PTFE téflon®) a été ajouté entre l'aiguille et la seringue et du film isolant (polyester mylar) a été ajouté entre la seringue et le pousse-seringue. La meilleure isolation électrique de l'aiguille permet alors d'utiliser des tensions électriques plus importantes ($> 40 \text{ kV}$) voir Figure 46.

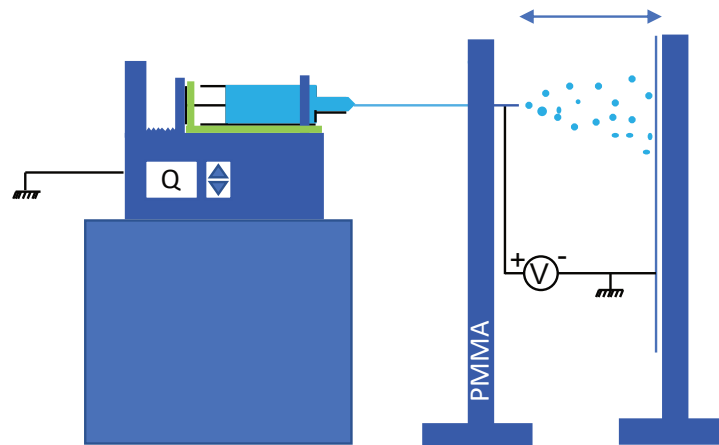


Figure 46 Dispositif simple 2 : modifié pour l'utilisation de plus hautes tensions. Du film isolant électrique représenté en vert (polyester mylar) est ajouté entre la seringue et le pousse-seringue.

Lors de la P-EHD la présence de décharge couronne a été constatée (voir partie IV.3.1). Selon les conditions, la P-EHD peut être déstabilisée, notamment lors de l'apparition de décharges filamenteuses de type streamer (voir état de l'art). Lorsqu'une décharge couronne est présente une stratégie présente dans la littérature est de supprimer la décharge couronne.

Pour tester cette stratégie, un filet de CO_2 a été mis en place autour de l'aiguille. Pour cela une pièce a été dessinée par CAD et imprimée en acide polylactique (PLA) avec une imprimante 3D (Ultimaker Original Plus®). Sur la Figure 47a le dessin 3D de la pièce est présenté : en gris est représenté le PLA, en bleu une aiguille en verre enchâssée dans la pièce en PLA et en jaune le passage du CO_2 .

L'aiguille en verre, réalisée par le verrier de l'Université de Lorraine, a été utilisée pour réduire la probabilité de décharge électrique au niveau de l'aiguille.

Sur la Figure 47b est illustré le dispositif au moment où l'aiguille est insérée, le tube jaune permet l'arrivée en CO_2 .

Le dispositif a permis l'élimination de toute trace visuelle de la décharge couronne (Figure 47c). Cependant l'utilisation de ce dispositif nécessite une grande quantité de CO_2 , par la suite l'utilisation de ce dispositif a donc été abandonnée.

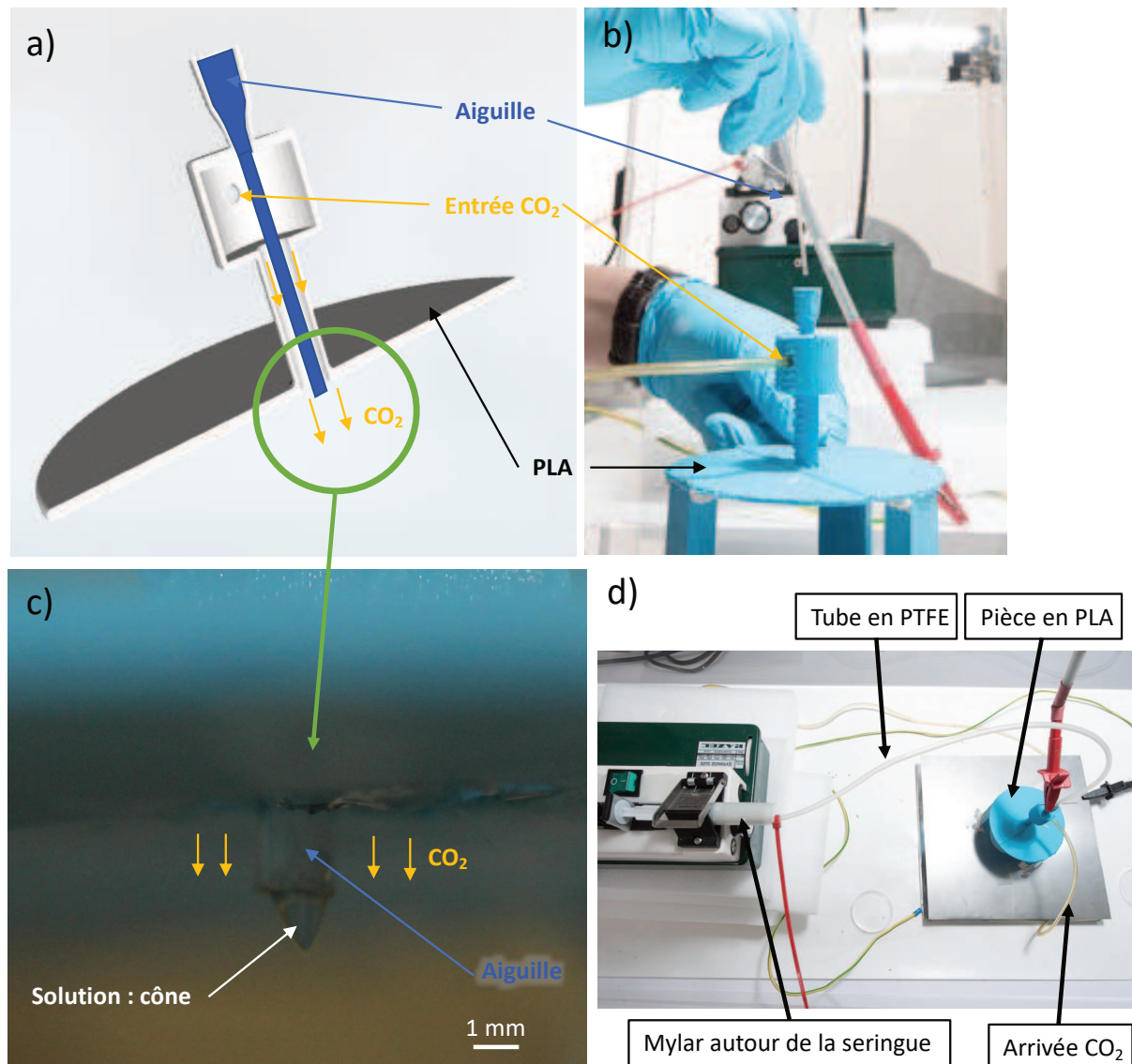


Figure 47 Présentation du dispositif 3 pour P-EHD avec filet de CO₂. A) Dessin 3D de la pièce en PLA, une aiguille représentée en bleu est enchâssée dans la pièce en PLA, le CO₂ entre dans la pièce et est poussé autour de l'aiguille. B) Photo de la pièce en PLA, un tube permet d'amener le CO₂ à la pièce. La photo est prise au moment où l'aiguille en verre est insérée dans la pièce. C) Photo au bout de l'aiguille : le bout de l'aiguille dépasse de la pièce, le filet de CO₂ sort autour de l'aiguille, la solution sort de l'aiguille. D) Vue du dessus du dispositif.

Enfin un dispositif supplémentaire a été réalisé dans le but de filtrer les plus petites particules similairement à Meng *et al.* (Meng *et al.*, 2009). Dans ce but une électrode extractrice connectée à la terre a été placée proche de l'aiguille (Figure 48).

L'anode extractrice a été réalisée en perforant un trou d'un diamètre de 6,5 cm dans une plaque en acier, la plaque en acier est par la suite placée à un 1 cm de l'aiguille (Figure 48). Des aiguilles en verre ou en acier ont été utilisées. Un avantage de ce dispositif est la possibilité de varier la distance aiguille-collecteur sans changer la distance aiguille-électrode ce qui permet de s'intéresser à l'effet de la distance d'évaporation sans changer le champ électrique appliqué à l'aiguille. De plus comme la distance inter-électrode est plus petite le potentiel à appliquer est bien plus faible, ainsi les courts-circuits ne sont plus un problème.

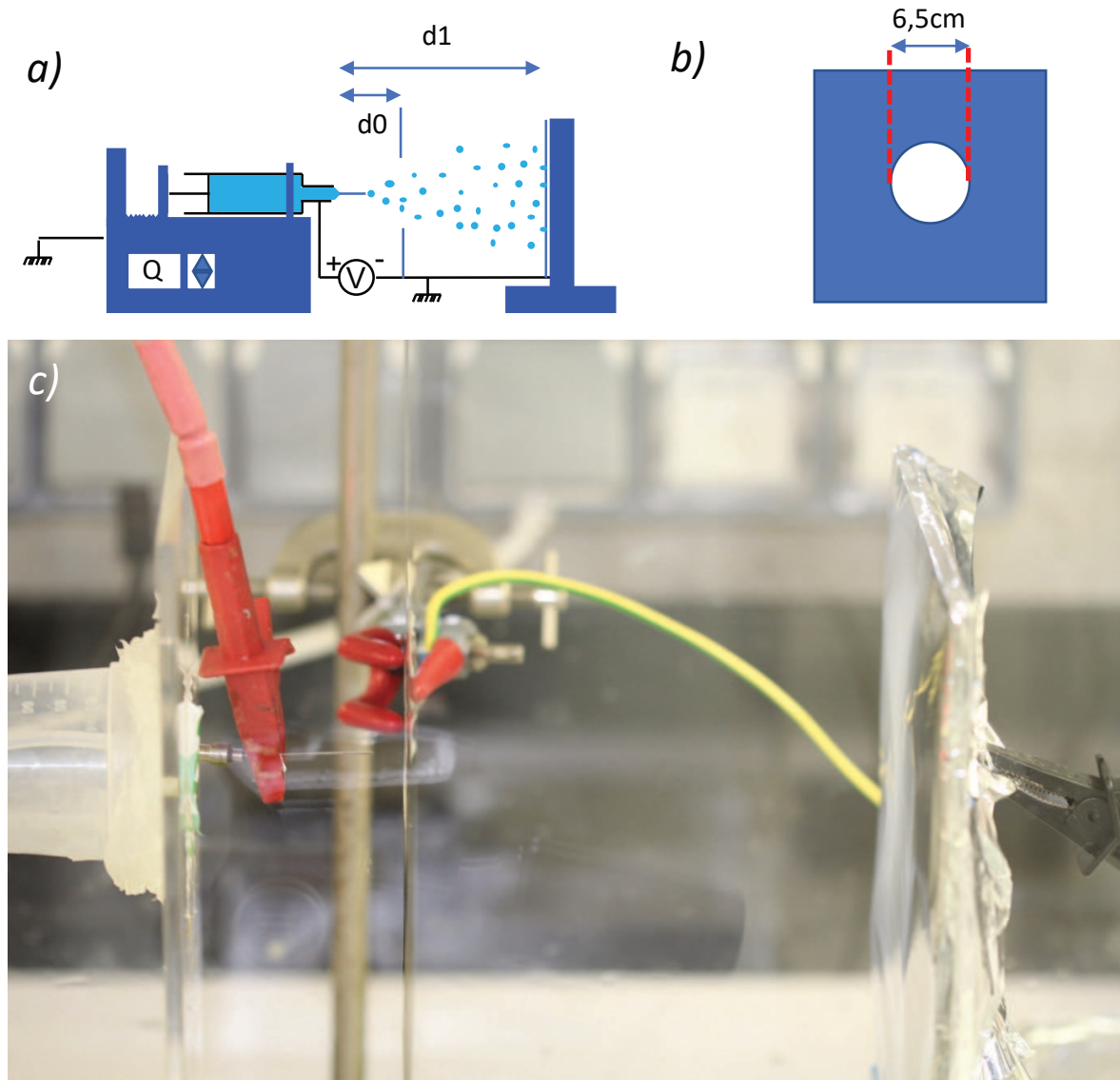
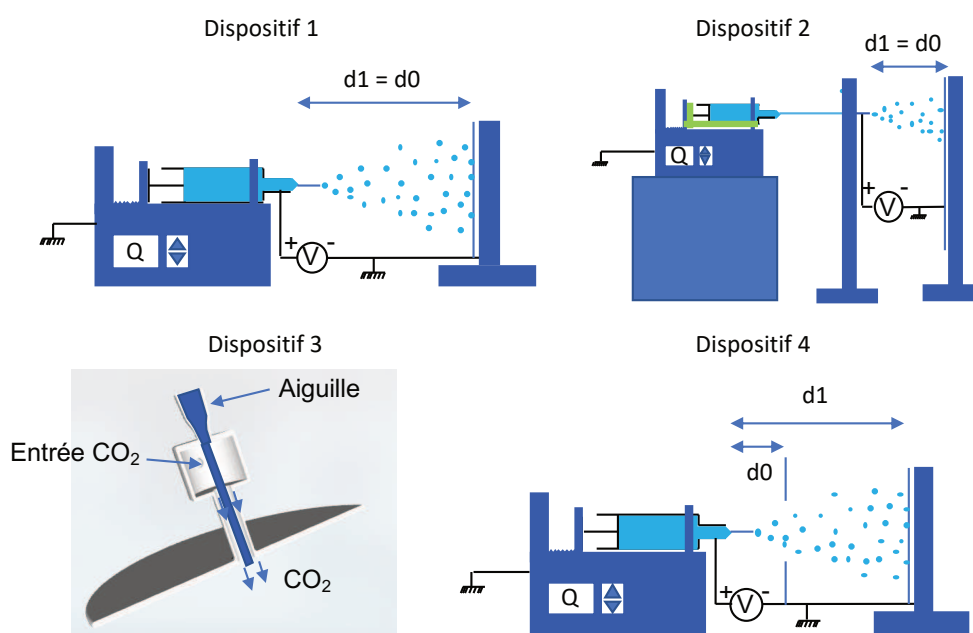


Figure 48 Dispositif 4 avec électrode extractrice. a) Schéma simplifié du dispositif : la longueur d_0 est la distance aiguille-électrode, d_1 est la distance aiguille-collecteur. b) Représentation schématique de l'électrode extractrice. c) Photo du dispositif : la pince crocodile rouge connecte la source de haute tension à l'aiguille. L'électrode extractrice connectée à la masse est placée entre l'aiguille et le collecteur.

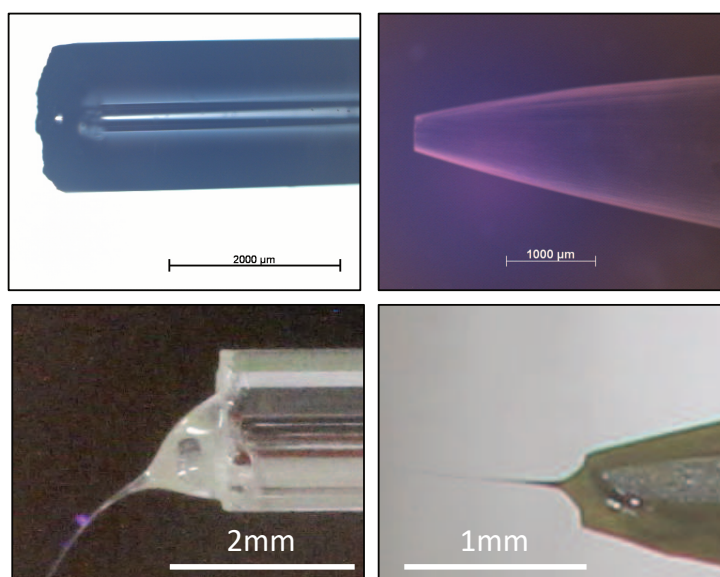
Pour résumer trois types de dispositifs ont été utilisés :

- (1) Dispositif simple (dispositifs 1 et 2)
- (2) Dispositif avec filet de CO₂ (dispositif 3)
- (3) Dispositif avec électrode extractrice (dispositif 4)

Ces dispositifs sont récapitulés Figure 49 :



Enfin, l'aiguille en verre a été polie à l'aide de filtres P800 et P1200 pour réduire le diamètre extérieur de l'aiguille. Après polissage le diamètre interne est égal à 214 μm et le diamètre externe à 414 μm (contre 1753 μm avant). Lorsque l'aiguille a un diamètre externe trop important, le volume du cône devient plus grand et sous l'effet de la gravité, le cône-jet est dévié vers le bas (Figure 50).



Différents types d'aiguilles ont été utilisés, les paramètres pouvant varier étant le matériau la section (biseautée ou droite), le diamètre interne, et diamètre externe.

Tableau 10 Diamètres internes/externes des différentes aiguilles utilisées.

Matériau\Section	Biseautée	Droite
Acier inoxydable	260/460, 340/640 μm	260/460, 267/409, 414/717, 478/713, 534/818, 600/910 μm
Verre		207/414, 214/1753 μm

2. Techniques d'analyse et présentation du plan d'expérience général

2.1. Présentation du plan d'expérience général

La masse moléculaire (M_w), le degré de désacétylation (DDA) ainsi que le solvant (%Ac, concentration en chitosan) utilisé vont influencer les propriétés physiques de la solution (conductivité K , tension superficielle γ , viscosité η , densité ρ , permittivité relative ϵ_r) qui auront un impact sur la dynamique du jet et à fortiori sur la distribution en taille et la morphologie. Les caractérisations faites au cours du processus EHD peuvent donc être divisées en quatre parties (Figure 51) : (i) détermination du chitosan utilisé (DDA, M_w), (ii) mesure des propriétés physiques des solutions préparées, (iii) analyse de l'expérience de dépôt, (iv) caractérisation des échantillons.

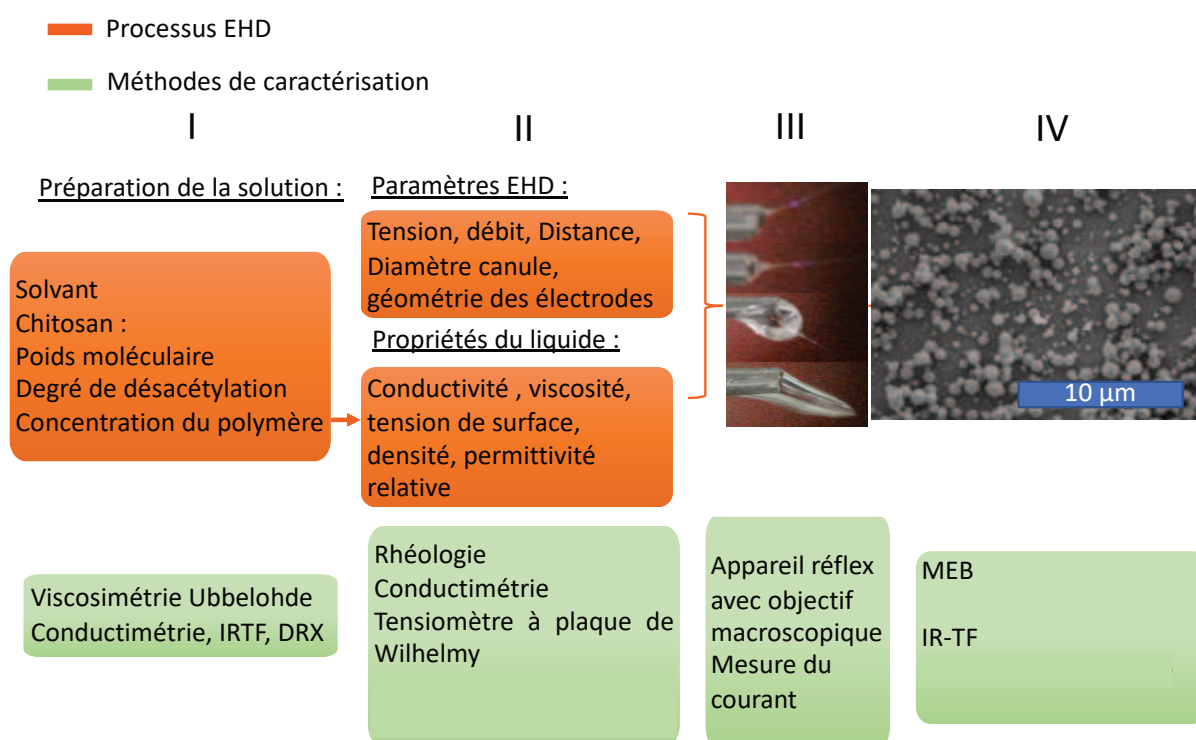


Figure 51 Schéma récapitulatif des techniques d'analyse utilisées.

La P-EHD de chitosan est un problème complexe en raison des nombreux paramètres pouvant varier.

Les paramètres de contrôle peuvent être divisés en deux catégories :

1. Les paramètres de solution : concentration en chitosan, chitosan utilisé et solvant utilisé (3 paramètres).
2. Les paramètres de configuration : distance aiguille-collecteur, distance aiguille-électrode, débit, tension électrique, aiguille utilisée (5 paramètres).

Paramètres de solution :

La composition des différentes solutions est présentée dans le Tableau 11 ; chaque case rouge correspond à une solution étudiée avec le dispositif simple.

Tous les grades de chitosan utilisés (TCI1, lw, lw et Hw) ont été testés avec la concentration de 1 g.dL^{-1} dans le but de faire varier la masse moléculaire.

En outre, pour les chitosan TCI1, Lw et lw, la concentration en chitosan a été variée entre $0,5 \text{ g.dL}^{-1}$ et 2 g.dL^{-1} pour mesurer son influence.

Gomez-Mascaraque *et al.* ont rapporté une meilleure morphologie des sphères pour le solvant 80Ac tandis que Arya *et al.* ont indiqué que le solvant 90Ac était optimal ; il a donc été décidé de varier la proportion en acide acétique entre 80% v/v et 90%v/v (Arya *et al.*, 2009; Gómez-Mascaraque, Sanchez et López-Rubio, 2016).

De l'éthanol a été introduit pour augmenter la volatilité du solvant menant à la solution 57Ac29EtOH14H₂O.

Enfin les cases bleues du Tableau 11 correspondent à la réalisation de la P-EHD avec électrode extractrice. Pour comparer l'effet de l'utilisation de l'électrode extractrice la même solution a été utilisée avec ou sans le dispositif.

Tableau 11 Plan expérimental : Solutions conçues pour la P-EHD de chitosan.

Ch	Grade du chitosan						
	TCI1		Lw		lw		Hw
Solvant	80Ac	90Ac	85Ac	90Ac	85,7Ac	57Ac29EtOH14H ₂ O	85Ac
2 g.dL ⁻¹							
1 g.dL ⁻¹							
0,75 g.dL ⁻¹							
0,5 g.dL ⁻¹							

Pour deux solutions différentes une à basse masse moléculaire (1 Lw 90 Ac) et l'autre à haute masse moléculaire (1 Hw Lw 85 Ac) une étude de la stabilité du cône-jet a été effectuée.

Après cette étude du cône-jet les plans d'expériences pour les paramètres configurationnels sont présentés pour chaque chitosan.

Additionnellement comme une décharge couronne était visible à l'œil nu pendant la production d'échantillons, l'hypothèse a été faite que cette décharge électrique déstabilisait le cône-jet, le dispositif EHD avec filet de CO₂ a donc été mis en place. Cependant (i) le filet de CO₂ déstabilise le cône-jet (ii) l'approvisionnement en CO₂ a été problématique. Cette solution a donc été abandonnée.

Enfin, la lecture des articles de Borra *et al.* (Borra, Tombette et Ehouarn, 1999; Borra, Ehouarn et Boulaud, 2004) sur l'atomisation d'eau stabilisée par décharge couronne a mené à l'utilisation de canules en verre de petit diamètre. Cependant la présence de décharge filamentaire n'a pas été évaluée au cours de l'étude il n'est donc pas possible de déterminer si ce phénomène était réellement déterminant dans le cadre de cette étude. En revanche il est possible d'évaluer si l'utilisation de ce dispositif est bénéfique.

Une étude comparative sur l'utilisation de ce dispositif a donc été menée.

Au final 183 dépôts de particules ont été réalisées, la morphologie de ces dépôts a été étudiée au MEB pour évaluer la morphologie, la taille moyenne des particules et la polydispersité.

L'ensemble des expériences réalisées est présenté dans l'annexe.

2.2. Méthodes de caractérisation du chitosan

2.2.1. Méthode de caractérisation du degré de désacétylation du chitosan

La première caractérisation effectuée sur le chitosan est celle du DDA. Le degré de désacétylation est mesuré à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie IR-TF) effectuée sur des films de chitosan. Pour préparer les films, 0,1 g de chitosan est ajouté à une solution de 50 mL avec une proportion volumique de 1% d'acide acétique, la solution est versée dans trois boîtes de pétri (diamètre = 5cm) dans une étuve à 50°C pour séchage. Une fois séchés les films sont neutralisés à l'aide de la méthode décrite par He *et al.* (He *et al.*, 2011). En résumé, les films sont immergés 30 minutes dans une solution d'éthanol (80% v/v éthanol/eau) contenant 2 g.dL⁻¹ d'hydroxide de sodium. Les films sont nettoyés avec une solution d'éthanol (80% v/v éthanol/eau) puis séchés une nouvelle fois à l'étuve à 50°C. L'acquisition des spectres IR-TF des films est faite avec une résolution supérieure ou égale à 4 cm⁻¹ et au moins 32 scans sont effectués. Après acquisition, les spectres IR-TF sont traités à l'aide de la méthode de Baxter et Brugnerotto (Baxter *et al.*, 1992; Brugnerotto *et al.*, 2001).

Afin de calculer le DDA l'équation proposée par Baxter *et al.* est (Baxter *et al.*, 1992):

$$100\text{-DDA} = \text{DA} = \frac{A_{1650}}{A_{3450}} * 115 \quad \text{Eq. 81}$$

Avec DA le degré d'acétylation. Les lignes de base utilisées pour les calculs sont décrites dans le même article et présentées en orange Figure 52.

L'équation proposée par Brugnerotto *et al.* est (Brugnerotto *et al.*, 2001):

$$100\text{-DDA} = \text{DA} = \frac{\frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 0,3822}{0,03133} \quad \text{Eq. 82}$$

Les lignes de base utilisées pour les calculs sont décrites dans le même article et présentées en rouge Figure 52.

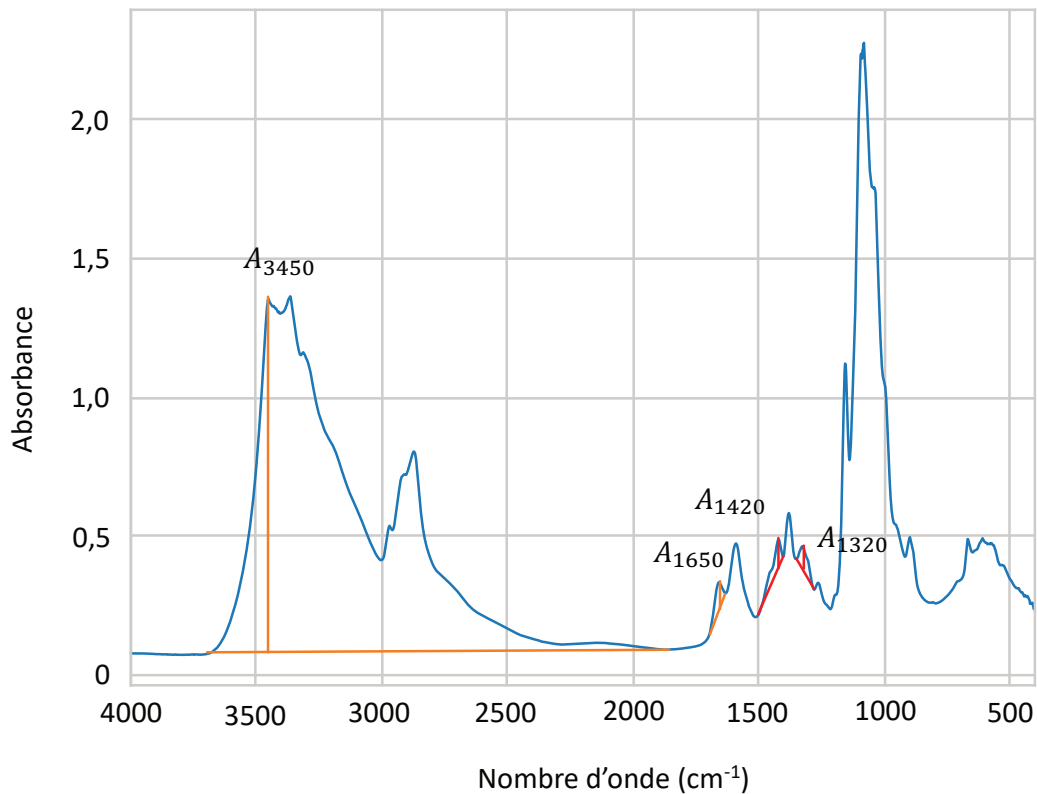


Figure 52 Présentation des lignes de base pour la détermination du DDA par IR-TF. En orange : méthode de Baxter, en rouge : méthode de Brugnerotto.

Une phase d'optimisation a été nécessaire pour trouver la concentration de chitosan et la quantité de solution permettant de produire des films utilisables pour la spectroscopie IR-TF. Si la quantité de chitosan introduite est trop faible alors les films sont trop fragiles pour être manipulés, si la quantité est trop importante alors la transmittance devient nulle.

Une comparaison des spectres IR-TF avec et sans protocole de neutralisation a été effectuée et les spectres ont été comparés à ceux reportés dans la littérature (cf. Figure 53) (He *et al.*, 2011; Prokhorov *et al.*, 2016; Mauricio-Sánchez *et al.*, 2018). À l'issue de la comparaison, le spectre acquis pour le chitosan sans protocole de neutralisation, correspond au spectre du chitosan acétate (sel de chitosan protoné et d'acétate cf. Figure 53) tandis que le spectre obtenu avec protocole de neutralisation correspond bien à celui du chitosan confirmant l'efficacité du protocole de neutralisation proposé par He *et al.* (He *et al.*, 2011).

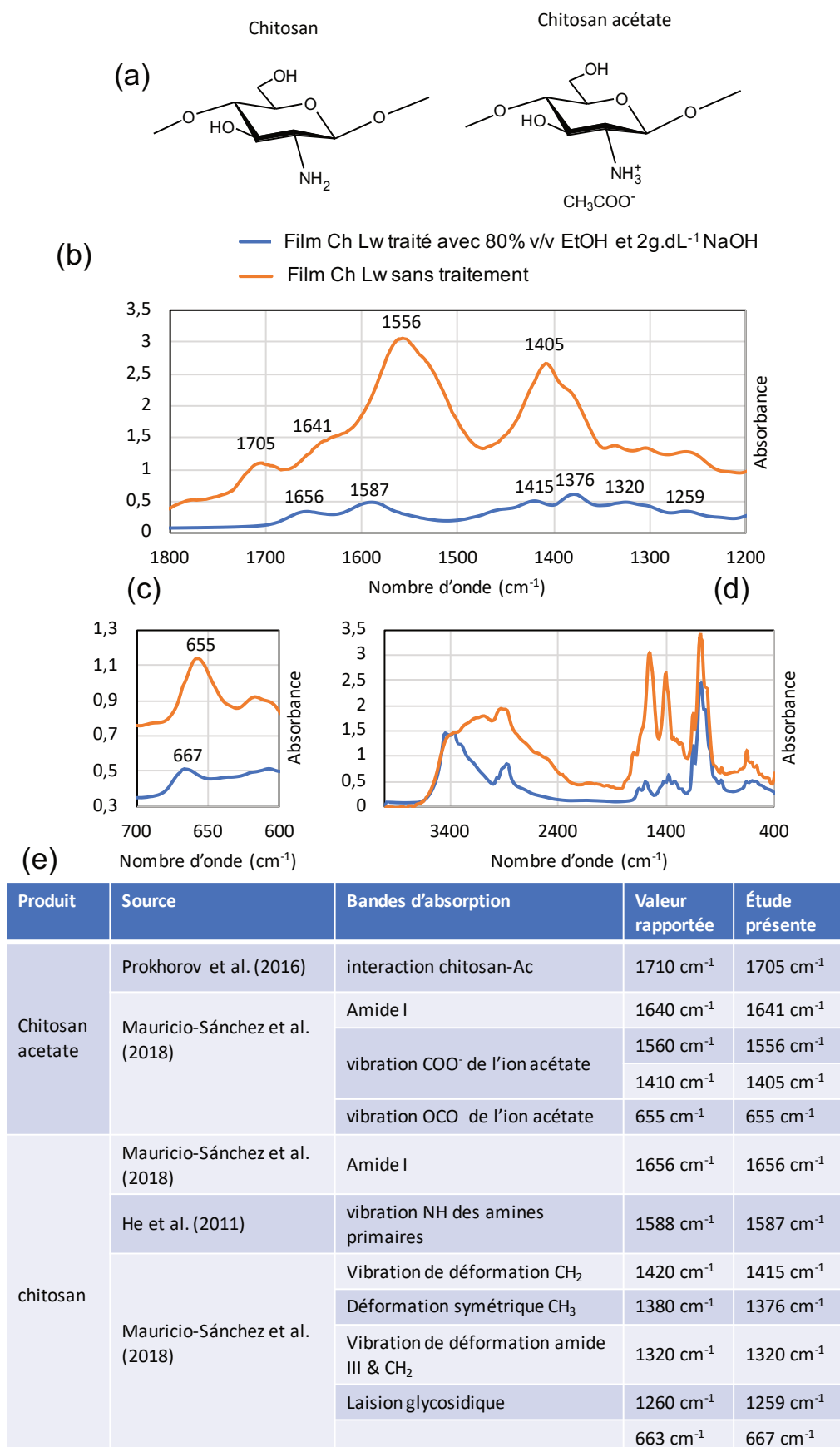


Figure 53 Comparaison des protocoles de préparation des films de chitosan pour la spectroscopie IR-TF. (a) Structure chimique du chitosan et du chitosan acétate (b,c,d) Spectres infrarouges dans les régions (1800-1200 cm⁻¹, 700-600 cm⁻¹ et 4000-400 cm⁻¹). (e) Tableau récapitulatif des bandes d'absorptions observées comparées avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Additionnellement, une comparaison des diffractogrammes de rayons X effectués sur les films avant et après neutralisation met en avant une structure cristalline. La structure observée pour le film d'acide acétique et de chitosan est similaire à celle rapportée par Gartner *et al.* (Gartner *et al.*, 2011) pour de l'acétate de chitosan, les auteurs notent que l'acide acétique en tant que plastifiant favorise l'établissement d'une organisation à longue distance du film, ceci est responsable de l'apparition de deux pics intenses à $2\theta=14^\circ$ et $2\theta=17^\circ$.

Après neutralisation un léger pic apparaît autour de $2\theta=21^\circ$ tandis que le pic autour de $2\theta=26^\circ$ disparaît cependant les deux pics intenses sont toujours observés. L'utilisation de l'acide acétique lors de la préparation des échantillons IR-TF conformément à la méthode décrite par Baxter pourrait donc être bénéfique car une structure mieux organisée résultera en des pics mieux définis pour la spectroscopie IR-TF.

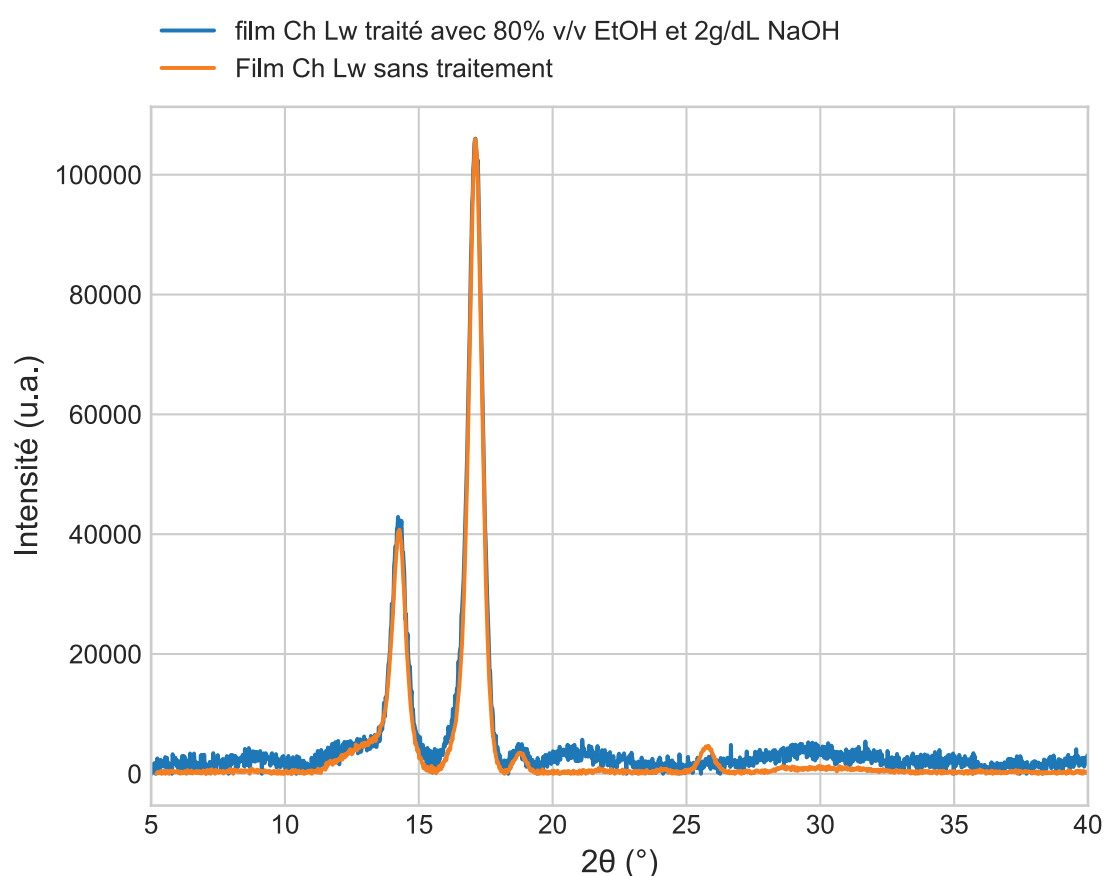


Figure 54 Comparaison des diffractogrammes de rayons X acquis sur films (acide acétique - chitosan) avec et sans protocole de neutralisation. (Les films étant d'épaisseurs différentes, dans un but de comparaison, les diffractogrammes sont normalisés pour que les pics à $2\theta=17^\circ$ présentent la même hauteur. u.a. : unités arbitraires).

2.2.2. Méthode de détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique du chitosan

La mesure de la masse molaire moyenne viscosimétrique du chitosan est faite conformément à la méthode décrite par Rinaudo *et al.* (Rinaudo, Milas et Le Dung, 1993).

La viscosité d'une solution de chitosan est liée à la masse moléculaire du chitosan. Un viscosimètre Ubbelohde permet de déterminer la viscosité d'une solution Newtonienne

en mesurant son temps de passage au travers d'un capillaire. En fonction du diamètre et de la longueur du capillaire la viscosité cinématique est reliée au temps par un rapport de proportionnalité C.

Le capillaire utilisé (tube Ubbelohde K 0,003 SI Analytics) a une constante donnée par le fabricant : $C=0,003208 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

Pendant la mesure de viscosité, la température du système est maintenue à l'aide d'un bain-marie et d'une circulation d'eau faite avec une pompe péristaltique, la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

En mesurant la viscosité d'une solution à différentes concentrations il est possible d'accéder à la viscosité intrinsèque d'un polymère.

Pour des échantillons polymoléculaires, La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est reliée à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v du polymère par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (Lesec 2012):

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot (M_v)^a \quad \text{Eq. 83}$$

Les coefficients K_{η} et a dépendent de la température du solvant, du degré de désacétylation du chitosan et du solvant utilisé. Les coefficients K_{η} et a pour le chitosan sont renseignés dans le Tableau 12 pour le solvant 0,3 M AcOH / 0,2M AcONa à 25°C pour différents degrés de désacétylation (Brugnerotto *et al.*, 2001; Rinaudo, 2006). (AcOH est l'acide acétique, AcONa est l'acétate de sodium).

Tableau 12 Valeurs des coefficients K_{η} et a en fonction du degré d'acétylation (DA) pour le solvant 0,3M AcOH/0,2M AcONa. Reproduit de (Rinaudo, 2006).

Table 9
Mark-Houwink parameters for chitosan with different average DA in 0.3 M AcOH/0.2 M AcONa [124]

DA (%)	K (mL/g)	a
0-3	0.079	0.79
12	0.074	0.80
22-24	0.070	0.81
40	0.063	0.83
56-61	0.057	0.825

Mesure de la viscosité intrinsèque :

D'après La relation de Huggins lorsque la concentration c tend vers 0 et que le régime dilué est atteint :

$$\eta_{sp}/c =_{c \rightarrow 0} [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad \text{Eq. 84}$$

Avec $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$ où η est la viscosité mesurée et η_s est la viscosité du solvant. K' est la constante de Huggins.

D'après la relation de Kramer lorsque c tend vers 0 :

$$\frac{\log(\eta_r)}{c} =_{c \rightarrow 0} [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad \text{Eq. 85}$$

Avec $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s}$ et k'' la constante de Kramer.

Ainsi en mesurant la viscosité à différentes concentrations faibles, il est possible de tracer η_{sp}/c et $\frac{\log(\eta_r)}{c}$ en fonction de la concentration, les deux courbes respectent une relation affine dont l'intersection avec l'axe vertical est la viscosité intrinsèque. (Voir Figure 55).

Conformément à la méthode décrite par Rinaudo *et al.* (Rinaudo, Milas et Le Dung, 1993), le viscosimètre Ubbelohde est porté à la température de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, le solvant choisi est 0,3 M AcOH / 0,2 M NaOAc, le chitosan est ajouté au solvant. Avant mesure, la solution est laissée suffisamment de temps pour que la température soit équilibrée (la mesure est répétée jusqu'à donner un résultat constant) avec le système. Le temps d'écoulement est mesuré pour différentes concentrations en chitosan permettant de tracer η_{sp}/c et $\log(\eta_r)/c$ en fonction de la concentration.

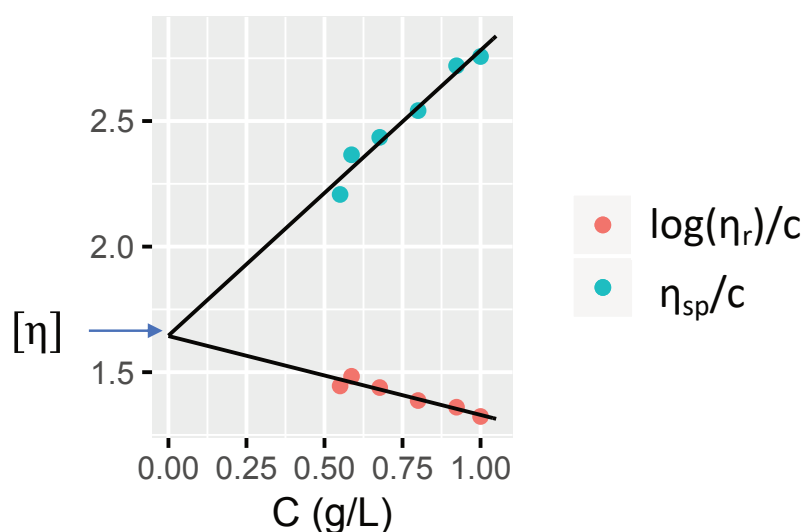


Figure 55 Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de la solution. La mesure de la viscosité à différentes concentrations permet de tracer η_{sp}/c et $\log(\eta_{rel})/c$ en fonction de la concentration. Les deux courbes croisent l'axe des ordonnées au niveau de la viscosité intrinsèque de la solution.

Une fois la viscosité intrinsèque mesurée la masse molaire moyenne viscosimétrique est calculée en utilisant les paramètres de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada donnés en fonction du DDA par Rinaudo *et al.* (Rinaudo, 2006).

2.3. Méthodes de caractérisation des solutions

2.3.1. Mesure de la conductivité des solutions

Les mesures conductimétriques sont effectuées à l'aide d'un conductimètre Mu6100L pHenomenal™ CO11.

2.3.2. Mesure de la tension superficielle des solutions

La tension superficielle des solutions est mesurée à l'aide d'un tensiomètre à plaque de Wilhelmy « Krüss K100 ». Les mesures sont faites pendant 300 secondes

La tension superficielle a été mesurée pour le chitosan TCI1 à différentes concentrations et pour différents mélanges eau/acide acétique.

2.3.3. Mesure de la viscosité apparente des solutions de chitosan

La viscosité apparente est mesurée à l'aide d'un rhéomètre rotationnel « Rheolab QC » équipé d'un système de mesure CC27. Pour une viscosité de 1 Pa.s, le système de mesure cylindrique utilisé permet la mesure de la viscosité pour des taux de cisaillement compris entre 10 et 1000 s⁻¹. La viscosité minimale pouvant être mesurée avec ce système est de 4 mPa.s.

En outre, lorsque la viscosité est inférieure à 30 mPa.s la viscosité cinématique peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde. La viscosité cinématique minimale mesurable est 0,6416 mm²/s.

2.4. Méthodes de caractérisation pendant la P-EHD

2.4.1. Caractérisation de la forme du ménisque

Les films et images du ménisque sont acquis à l'aide d'un Reflex EOS 60D (Canon) avec un objectif macroscopique (100 mm 1 :2.6) permettant de produire des films à 50 images par secondes.

2.4.2. Mesure du courant

Le système Binari qui délivre la haute tension permet une mesure du courant moyen dont la résolution est de 1 µA.

2.5. Caractérisation des dépôts

2.5.1. MEB-EDS et comptage des particules :

L'imagerie de surfaces des dépôts a été réalisée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) sur un équipement « Quanta FEG 200 » doté d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun) de type Schottky. La résolution ultime donnée par le fournisseur pour les électrons secondaires sous haut vide est de 1,2 nm (30kV). La pression dans la chambre d'analyse est inférieure à 6.10⁻⁴ Pa. Pour l'étude des échantillons, la distance de travail utilisée est 10 mm, la tension d'accélération du faisceau est comprise entre 5 et 15 kV, la taille de spot est choisie entre 3 et 4. Avant observation une fine couche d'or est déposée sur les échantillons par métallisation. Les échantillons sont observés sous haut vide.

Le mode faible vide (10 à 130 Pa) peut aussi être utilisé dans quel cas : la métallisation n'est pas effectuée.

Le Système de microanalyse X à sélection d'énergie (EDS) permet l'analyse chimique des échantillons.

Dans le but d'estimer le rayon moyen des particules d'un échantillon, le rayon d'au moins cent particules est mesuré manuellement à l'aide du logiciel Icy (De Chaumont *et al.*, 2012). Sur chaque image toutes les particules sont comptées pour ne pas induire de biais de sélection. Le rayon d'une particule est mesuré en utilisant la méthode de Heywood (Walton, 1948), c'est-à-dire en calculant le rayon r correspondant à l'aire A mesurée :

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad \text{Eq. 86}$$

Par la suite pour un échantillon l'erreur standard sur le rayon moyen mesuré est évaluée par méthode statistique de ré-échantillonnage (bootstrap) avec le package « boot » (Davison et Hinkley, 1997; Canty et Ripley, 2019) du logiciel R (R Core Team, 2018).

2.5.2. Caractérisation par spectroscopie IR-TF des dépôts

La spectroscopie IR-TF est utilisée pour analyser les échantillons directement sur feuille d'aluminium. Pour étudier les échantillons, le faisceau lumineux est acquis après réflectance sur la feuille d'aluminium. Le blanc est fait sur une section non recouverte de dépôt puis l'acquisition du spectre est faite sur une partie recouverte.

IV. Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

Dans cette partie les résultats sont présentés selon l'ordre suivant;

- (i) Caractérisation des propriétés des chitosans utilisés (M_v , DDA)
- (ii) Caractérisation physique des solutions correspondantes (K , γ , η)
- (iii) Caractérisation de la forme du ménisque et du courant moyen
- (iv) Caractérisation des dépôts par MEB et IR-TF.

IV. Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques	129
1. Caractérisation du chitosan	131
2. Élaboration et caractérisation des solutions	132
2.1. Préparation des solutions	132
2.2. Conductivité des solutions	132
2.3. Tension superficielle des solutions	133
2.4. Caractérisation de la rhéologie des solutions	134
2.4.1. Concentration d'enchevêtrement	134
2.4.2. Vieillessement des solutions et effet de la température de préparation	135
3. Caractérisation de la P-EHD : décharge couronne et stabilité du cône-jet	137
3.1. Décharge couronne	137
3.2. Zones de stabilité du cône-jet	139
3.3. Effet du poids moléculaire et de la viscosité sur le cône-jet	147
4. Caractérisation des échantillons	151
4.1. Étude morphologique des dépôts : première phase d'étude	151
4.1. Étude morphologique des dépôts : suite	160
4.1.1. Étude morphologique des échantillons 1 Lw 90 Ac et 2 Lw 90 Ac	160
4.1.2. Étude morphologique des échantillons de la solution 1 lw 85,7 Ac	162
4.1.1. Étude morphologique des échantillons de la solution 1 lw 57 Ac 29 EtOH 14 H ₂ O	163
4.1.1. Étude morphologique des échantillons de la solution 1 Hw 85 Ac	164
4.1.2. Fission coulombienne	167
4.2. Distribution en taille des particules	169
4.2.1. Forme de la distribution	169
4.2.2. Moyenne de la distribution	171
4.2.3. Largeur de la distribution	175
4.3. Particules en milieu aqueux	176
5. Conclusion	179

1. Caractérisation du chitosan

Les différents chitosan utilisés sont de marque TCI (Tokyo Chemical Industry) et Heppe : les caractéristiques données par les fournisseurs sont les suivantes :

Ch TCI1 : DD 85,9% 265mPa.s (0,5% in 0,5% Ac)

Ch Lw (Heppe 90/10) : 15 mPa.s (1% in 1%Ac) ; DDA 90,8%.

Ch lw (Heppe 80/500) : 620 mPa.s (1% in 1%Ac) ; DDA 80,0%.

Ch Hw (Heppe 80/3000) : 2863 mPa.s (1% in 1%Ac) ; DD 82,3%.

Par spectroscopie IR-TF et viscosimétrie, le degré de désacétylation ainsi que la masse molaire moyenne viscosimétrique ont été mesurés pour les différents chitosans utilisés :

Tableau 13 Caractérisation des chitosan utilisés. Nd : non défini.

Chitosan	Ch TCI1	Ch Lw	Ch lw	Ch Hw
DDA FTIR (Baxter)	Nd	90,6%	80,4%	84,0 %
DDA FTIR (Brugnerotto)	Nd	85,3%	81,6%	84,3%
Donnée fournisseur	85,9%	90,8%	80,0%	82,3%
Mv mesuré	Nd	31 kDa	Nd	542 kDa

2. Élaboration et caractérisation des solutions

2.1. Préparation des solutions

Les solutions sont préparées en ajoutant le chitosan lentement au solvant sous agitation magnétique. Cette méthode permet d'éviter la formation d'agrégats. Pendant l'agitation les béchers sont fermés par un film de paraffine ou d'aluminium pour éviter l'évaporation du solvant.

Lorsque la solution est trop visqueuse pour permettre l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique ; la solution est mélangée à l'aide d'un agitateur à vortex ou chauffée à 40°C pour la fluidifier (dans le cas des chitosan TCl1 et Hw).

La composition d'une solution est renseignée par sa quantité et grade de chitosan par exemple « 0.5ch Hw 85Ac » signifie que la solution contient 0,5 g.dL⁻¹ de chitosan Hw et 85% v/v d'acide acétique.

2.2. Conductivité des solutions

Pour un chitosan donné (ch TCl1), la conductivité a été mesurée pour différentes concentrations de polymère (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 g.dL⁻¹) et différentes proportions en acide acétique (2, 50, 80, 90 %v/v) (cf. Figure 56). Dans le domaine de l'étude, la conductivité augmente avec la concentration en chitosan et avec la proportion d'eau introduite. Ce résultat confirme la tendance qui avait été observée dans l'état de l'art.

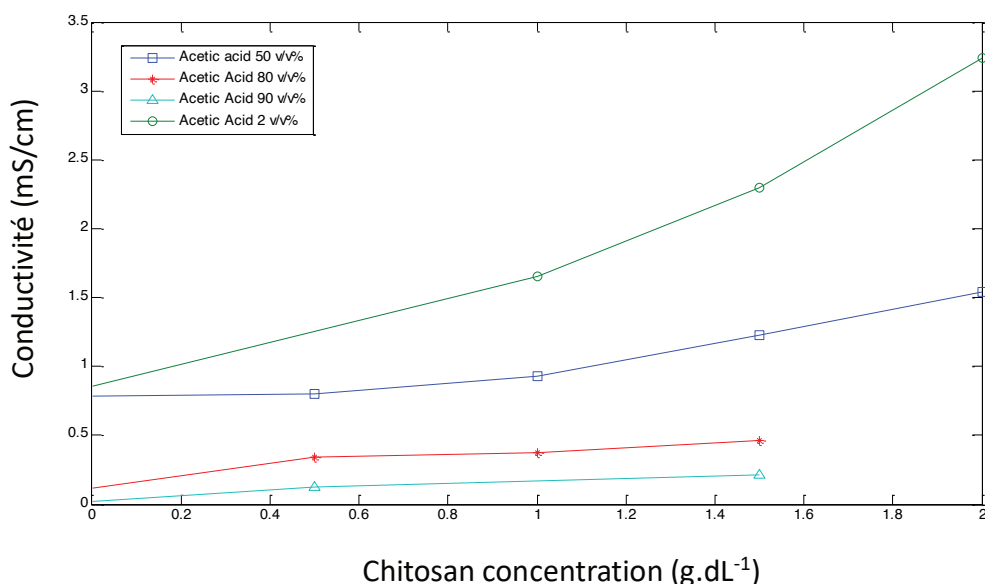


Figure 56 Conductivité des solutions de chitosan (ch TCl1) dans différentes proportions d'acide acétique et d'eau.

La conductivité des différentes solutions utilisées est renseignée dans le Tableau 14 :

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

Tableau 14 Conductivités des solutions utilisées.

Ch	Grade du chitosan						
	TCI1		Lw		lw		Hw
Solvant	80Ac	90Ac	85Ac	90Ac	85,7Ac	57Ac29EtOH14H ₂ O	85Ac
2 g.dL ⁻¹		Nd		0,484			
1 g.dL ⁻¹	0,370	0,170-0,156	Nd	0,205	0,193	0,305	0,268
0,75 g.dL ⁻¹		0,148					
0,5 g.dL ⁻¹		0,130				0,248	

2.3. Tension superficielle des solutions

La tension superficielle de différentes solutions du chitosan TCI1 a été mesurée à l'aide d'un tensiomètre à plaque de Wilhelmy. L'influence de la proportion en acide acétique et de la concentration en chitosan ont été explorées.

Les valeurs mesurées sont présentées Tableau 15, tout comme dans la littérature les valeurs sont hétérogènes pour une proportion d'acide acétique faible de 50% v/v, en effet les valeurs varient entre 33 mN.m⁻¹ et 39 mN.m⁻¹. En revanche pour 90Ac les valeurs sont constantes 31 mN.m⁻¹.

Tableau 15 Valeurs de tension superficielle en mN/m mesurées pour différentes concentration en chitosan Ch TCI1 et proportions en acide acétique. Ns : chitosan peu soluble.

	0Ac	50Ac	80Ac	90Ac	100Ac
0 Ch TCI1	67	39	33	31	28
0,5 Ch TCI1	Ns	39	34	31	Ns
1 Ch TCI1		39	33	31	
1,5 Ch TCI1		33	29	Ns	
2 Ch TCI1		36	Ns		

Cette étude permet de vérifier que plus la proportion en acide acétique augmente, plus la tension superficielle de la solution diminue.

De plus conformément aux résultats de la littérature, la tension superficielle mesurée pour 90Ac est 31 mN.m⁻¹ quel que soit la concentration en chitosan.

À la vue des valeurs rapportées ici et dans la littérature la tension superficielle des autres solutions n'a pas été mesurée car elle varie peu pour une proportion en acide acétique supérieure à 80% v/v, l'approximation est faite qu'elles ont toute la valeur ~31 mN.m⁻¹ pour 90Ac et ~32 mN.m⁻¹ pour 80Ac. Pour les calculs la valeur estimée de 32 mN.m⁻¹ est utilisée pour la solution 57Ac29EtOH ($\gamma = \gamma_{Ac} * 0,57 + \gamma_{EtOH} * 0,29 + \gamma_{H_2O} * 0,14$).

2.4. Caractérisation de la rhéologie des solutions

Les viscosités des solutions 1ch HW 85Ac et 1ch LW 90Ac ont été mesurées au rhéomètre rotatif. Ces deux échantillons ont été choisis car ils ont fait l'objet d'une étude de la stabilité du cône.

Après mesure de la viscosité apparente sur une plage entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 300 s^{-1} , la solution 1ch HW 85Ac exhibe un comportement non-newtonien. La solution 1ch LW 90Ac a un comportement newtonien (i.e. viscosité indépendante du taux de cisaillement), la viscosité dynamique mesurée au rhéomètre rotatif est de $20,1 \text{ mPa.s}$. La viscosité mesurée au viscosimètre Ubbelohde est $18,9 \text{ mPa.s}$ ($\nu = 19,8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la densité est mesurée à l'aide de la balance $\rho = 1050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ puis $\eta = \nu / \rho$). Cette valeur montre un bon accord avec la valeur donnée par le fournisseur du chitosan (15 mPa.s).

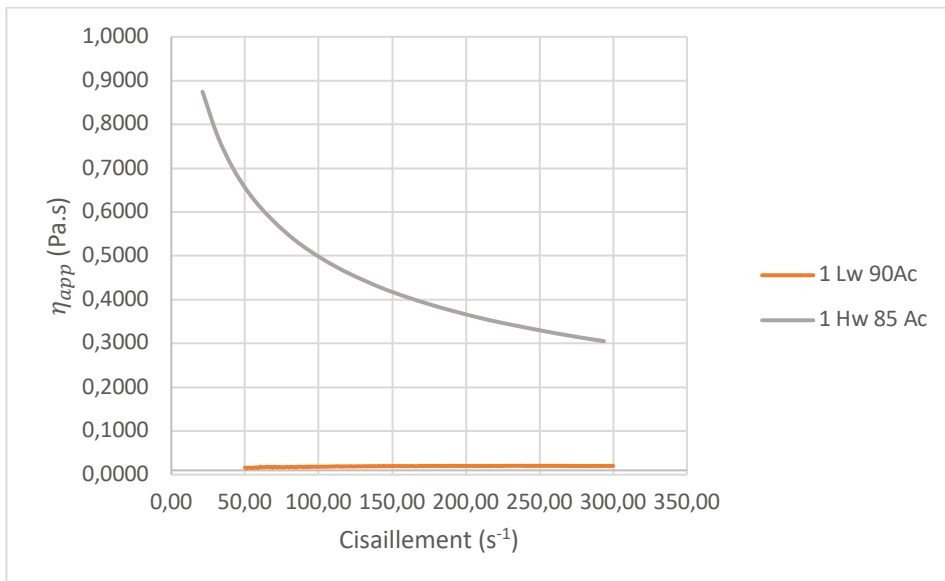


Figure 57 Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour la solution 1 Lw 90Ac et pour 1 Hw 85 Ac. La solution 1 Hw 85 Ac a été chauffée pendant une nuit à 40°C .

2.4.1. Concentration d'enchevêtrement

Les différents régimes d'une solution ainsi que la concentration d'enchevêtrement peuvent être identifiés en traçant la viscosité spécifique en fonction de la concentration en chitosan (Figure 58). La viscosité spécifique a été mesurée pour la solution 1CH HW 85 Ac (40°C nuit), il est possible d'identifier les régimes semi-dilué non enchevêtré et semi-dilué enchevêtré, la transition a lieu pour $C_e = 0,46 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$. La valeur de la pente mesurée est de 1,3 pour le mode semi-dilué non enchevêtré ce qui correspond aux valeurs rapportées dans la littérature (1,3 Klossner *et al.* ; 1,3 Le *et al.* ; 1,4 Pakravan *et al.*), la valeur de la pente mesurée de 3,0 pour le mode semi-dilué enchevêtré est comprise entre les valeurs rapportées (4,4 Klossner *et al.* ; 3,8 Le *et al.* ; 2,9 Pakravan *et al.*).

La concentration d'enchevêtrement peut être estimée comme la concentration pour laquelle $\eta_{sp} = 50\eta_s$. Ce critère peut être utilisé pour évaluer le régime de viscosité d'une solution. En conséquence la solution 1 Ch Lw 90Ac pour laquelle $\eta_{sp} \approx 7$ est dans le régime semi-dilué non enchevêtré.

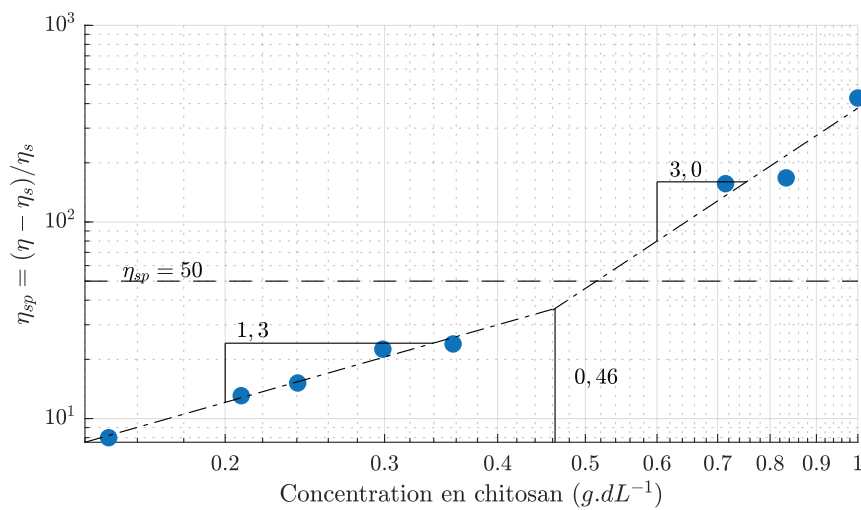


Figure 58 Viscosité spécifique en fonction de la concentration en chitosan pour la détermination de la concentration d'encapsulation.

Les valeurs de viscosité indiquées par les fournisseurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le cadre de cette thèse.

2.4.2. Vieillessement des solutions et effet de la température de préparation

Au cours du temps les propriétés des solutions changent. La viscosité et la conductivité ont été mesurées sur des solutions (1CH HW 85Ac) à différents stades de vieillissement.

La viscosité est mesurée à un taux de cisaillement de $100 s^{-1}$, plus la solution est âgée plus la viscosité et la conductivité mesurées diminuent (Tableau 16).

Tableau 16 Évolution de la viscosité et de la conductivité des solutions en fonction du vieillissement.

Vieillessement	1 nuit à RT	1 nuit à 40°C	24 h à 40°C	Plusieurs mois à RT
Conductivité	479 $\mu S/cm$	273 $\mu S/cm$	230 $\mu S/cm$	235 $\mu S/cm$
$\eta_{\dot{\gamma}=100 s^{-1}}$	2659 mPa.s	300 mPa.s	238 mPa.s	239 mPa.s

Le fait de chauffer accélère la dégradation du chitosan. Un point intéressant est que la conductivité de la solution est corrélée à la viscosité de la solution.

La baisse de viscosité peut avoir deux sources (1) la dégradation du polymère et la diminution de la masse molaire moyenne (2) diminution de la longueur de persistance intrinsèque du chitosan à 40°C éventuellement liée à la déstabilisation des liaisons hydrogènes (Rinaudo, 2006).

La baisse de conductivité pourrait être dû à la dégradation du polymère, comme expliqué par Bordi *et al.* (2002) la fraction maximale de contre ions est atteinte à la transition entre les régimes semi-dilués et concentrés. Cela pourrait aussi être lié à la disparition des liaison

hydrogènes qui pourraient participer à la conductivité électrique tout comme dans les films de chitosan humides (Prokhorov *et al.*, 2016).

Ce phénomène est important pour la reproductibilité des résultats puisque la conductivité et la viscosité des solutions impactent la pulvérisation EHD.

3. Caractérisation de la P-EHD : décharge couronne et stabilité du cône-jet

La caractérisation de la P-EHD par mesure du courant et vidéo a permis de mettre en avant la présence d'une décharge couronne et les différents modes EHD présents selon la forme du ménisque.

3.1. Décharge couronne

Lors de la production de particules en utilisant le dispositif simple, la présence d'une décharge couronne est observée visuellement.

En effet, des photos de P-EHD sont présentées en Figure 59. Ces photos sont réalisées avec une solution 1ch Hw 85 Ac à l'aide d'une aiguille en acier inoxydable de diamètre interne 410 μm et avec une distance aiguille-collecteur égale à 7 cm.

En Figure 59 *a*) il est possible de constater pour 12 kV et un débit de 0,397 mL.h⁻¹ l'établissement d'un cône et d'un jet terminé par une lueur. Lors de l'augmentation de la potentiel appliqué à 15,83 kV cette lueur gagne en intensité (Figure 59 *b*). La Figure 59 *c*) et la même que Figure 59 *b*) mais prise sans éclairage externe pour mettre en avant la décharge couronne.

La mesure du courant moyen entre l'aiguille et le collecteur (Figure 59 *d*) pour un débit de 0,397 mL.h⁻¹ et différentes tensions confirme que le courant suit la loi de Townsend (après ajustement : $R^2 = 0,9954$), plus la tension est grande plus le courant est intense.

Pour un débit de 1,985 mL.h⁻¹ la loi de Townsend est aussi respectée (Figure 59 *e*). De plus les caractéristiques courant tension sont comparées pour deux débits différents, le résultat est que le débit a peu d'influence sur le courant total mesuré par rapport à la tension utilisée (Figure 59 *e*).

La décharge couronne est connue pour apparaître lors de la P-EHD de solutions dont la tension superficielle est supérieure à 50 mN/m (Smith, 1986). Ici la tension superficielle est inférieure à cette valeur cependant la conductivité est importante ($K > 10^{-4} \text{S.m}^{-1}$ (De La Mora et Loscertales, 1994)), cette haute conductivité peut être responsable de l'apparition d'une décharge couronne (Hartman, 1998; López-Herrera *et al.*, 2004; Gañán-Calvo *et al.*, 2018).

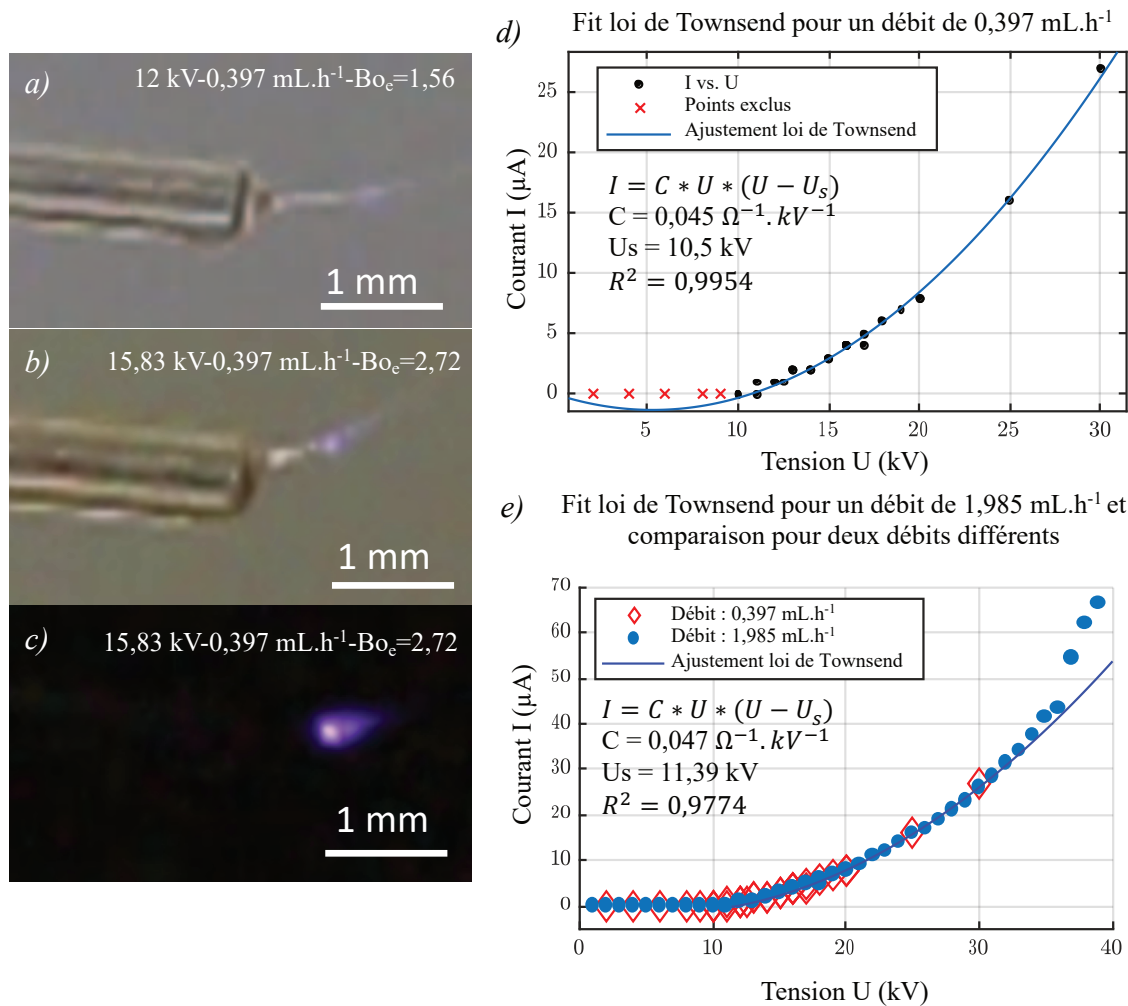


Figure 59 Solution 1ch Hw 85 Ac, aiguille en acier inoxydable de diamètre 410/717 (i/e) μm, distance aiguille-collecteur égale à 7 cm, dispositif simple. (a) : Observation d'un cône-jet et d'une lueur correspondant à la décharge couronne au bout du jet. (b) Jet émis à une tension plus importante, la lueur est plus intense. (c) Même image que (b) mais prise sans source de lumière extérieure. (d) Caractéristique courant-tension du système pour un débit de 0,397 mL.h⁻¹, un ajustement est effectué pour comparer la loi de Townsend aux données expérimentales. (e) Caractéristique courant-tension du système pour un débit de 0,397 mL.h⁻¹ et pour un débit de 1,985 mL.h⁻¹. L'ajustement de la loi de Townsend aux données à un débit de 1,985 mL.h⁻¹ est représenté par une ligne continue.

Comme présenté en Figure 60, l'effet de la distance aiguille-électrode sur le courant total a été testé en faisant varier cette distance à 1 cm, 7 cm et 15 cm. Plus la distance est petite plus la tension seuil diminue et plus la décharge est intense à tension égale.

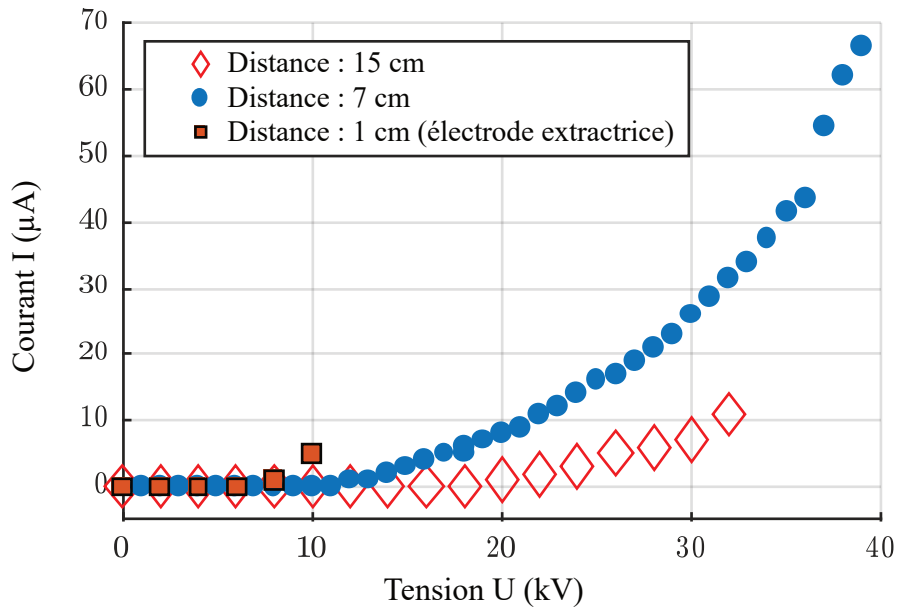


Figure 60 Effet de la distance aiguille-électrode sur la caractéristique courant-tension.

3.2. Zones de stabilité du cône-jet

Dans le but d'établir l'espace expérimental disponible, il est d'abord nécessaire de comprendre sous quelles conditions il est possible d'obtenir un cône-jet stable.

Obtention d'un cône-jet stable :

Comme le champ électrique \vec{E} dépend du potentiel appliqué, de l'aiguille et de la distance inter-électrode, deux expériences réalisées avec le même potentiel mais deux aiguilles différentes ou distances différentes ne seront pas comparables. Par exemple, plus l'aiguille est petite plus le champ électrique est intense.

Le choix a donc été fait de comparer l'effet du potentiel électrique et du nombre de Taylor Bo_e pour comparer les expériences entre elles. Le nombre de Taylor comme définit par Hijano *et al.* est utilisé (Smith, 1986; Hijano *et al.*, 2015):

$$Bo_e = \frac{\epsilon_0 * \|\vec{E}\|^2 * D_0}{\gamma} \quad \text{Eq. 87}$$

$$\text{avec } \|\vec{E}\| = \frac{V}{D_0 * \ln\left(\frac{4d_0}{D_0}\right)} \quad \text{Eq. 88}$$

Remarque : une limite de cette expression pour l'intensité du champ \vec{E} est qu'elle ne prend pas en compte la présence d'ions gazeux créés par la décharge couronne et des gouttes chargées pulvérisées.

Les différents modes de fonctionnement observés sont présentés Figure 61 en fonction de leur emplacement dans l'espace débit-tension. Pour faire cette cartographie, trois débits représentatifs des modes observés ont été choisis, un bas débit (0,0397 mL/h), un débit

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

moyen (0,397 mL/h) et un débit important (0,1985 mL/h). Pour le débit le plus bas la distance aiguille collecteur est de 7 cm, pour les autres débits cette distance est de 1 cm.

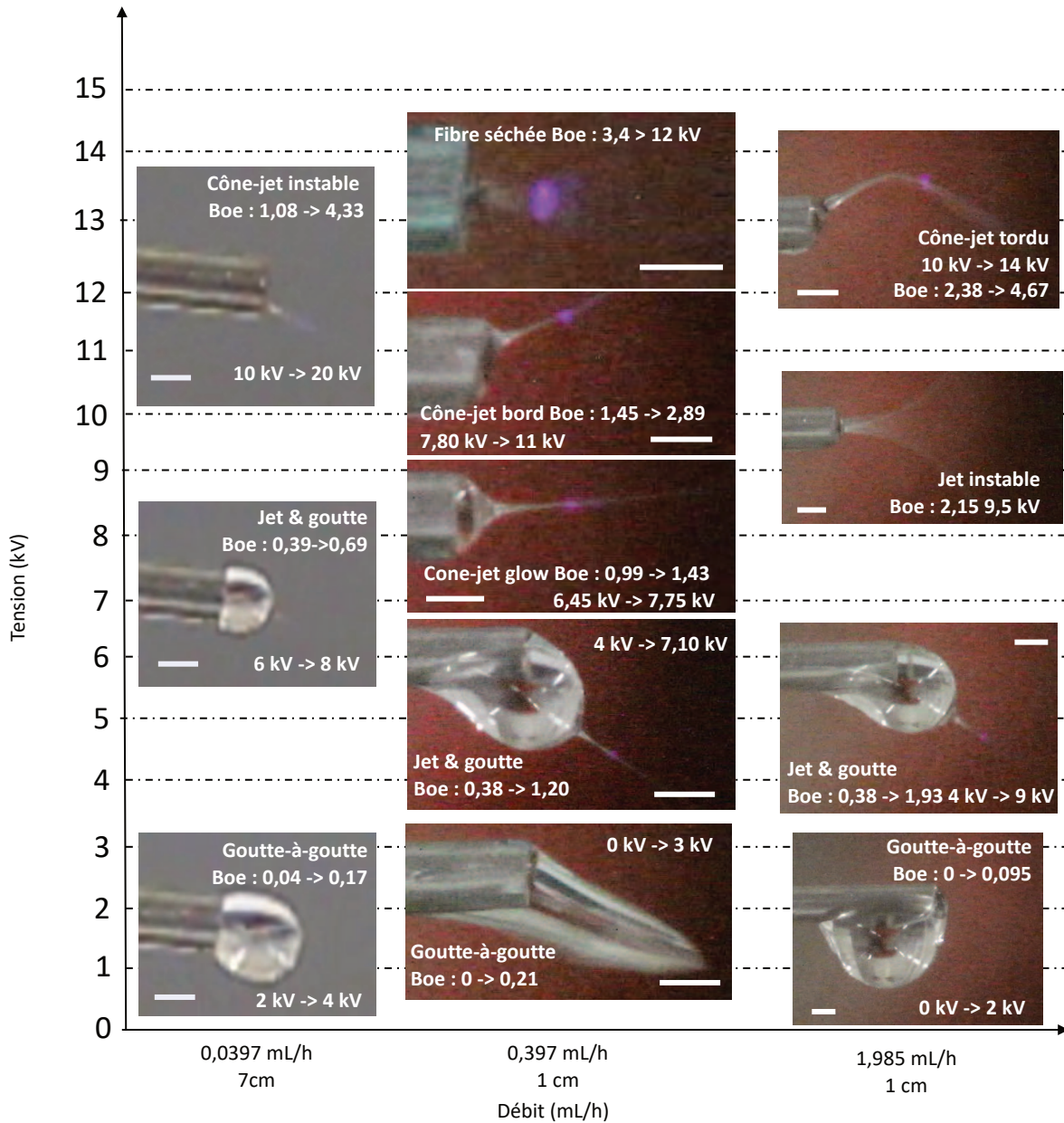


Figure 61 Photos des différents modes de fonctionnement obtenus en fonction du débit et de la tension électrique. L'aiguille est en acier inoxydable (410/717-d-m). Pour chaque mode la gamme de tension et de nombre de Taylor sur laquelle le mode a été obtenu est renseigné. Solution 1 Hw 85 Ac, distance aiguille-électrode 1 cm. Barre d'échelle : 500 μ m.

Le mode voulu usuellement pour la production de particules est le mode « cone-jet ». Ici, le mode cône-jet est accompagné d'une décharge couronne c'est donc le mode « cone-jet glow » (Borra, Tombette et Ehouarn, 1999) (Figure 61).

Pour un débit de 0,397 mL.h⁻¹, lors de l'augmentation de la tension, les différents modes observés par ordre croissant sont « goutte-à-goutte », « jet & goutte », « cone-jet glow », « cône-jet bord » et enfin « fibre séchée ».

Le mode « goutte-à-goutte » survient pour une tension électrique basse ou absente, des gouttes sont éjectées lorsque l'action combinée de leurs poids et du champ électrique vainc les forces de tension superficielle.

Le mode « jet & goutte » est obtenu pour des tensions plus importantes, un cône-jet se développe à la surface du ménisque, cependant le liquide n'est pas évacué assez vite par le cône-jet, il s'accumule jusqu'à ce qu'une goutte soit émise, puis le cycle recommence jusqu'à l'émission d'une nouvelle goutte (cf. Figure 62). Ce mode a déjà été rapporté par Cai et Gevelber sous le nom « jet with drops » et par Yu *et al.* sous le nom « Intermittent jet » (Cai et Gevelber, 2013; Yu, Ahn et Lee, 2016), la différence ici est la présence d'une lueur correspondant à la décharge couronne au bout du jet. Remarque : ce mode pourrait éventuellement être considéré comme étant le même que le mode fuseau puisqu'un jet et une goutte de taille importante sont émis à chaque cycle.

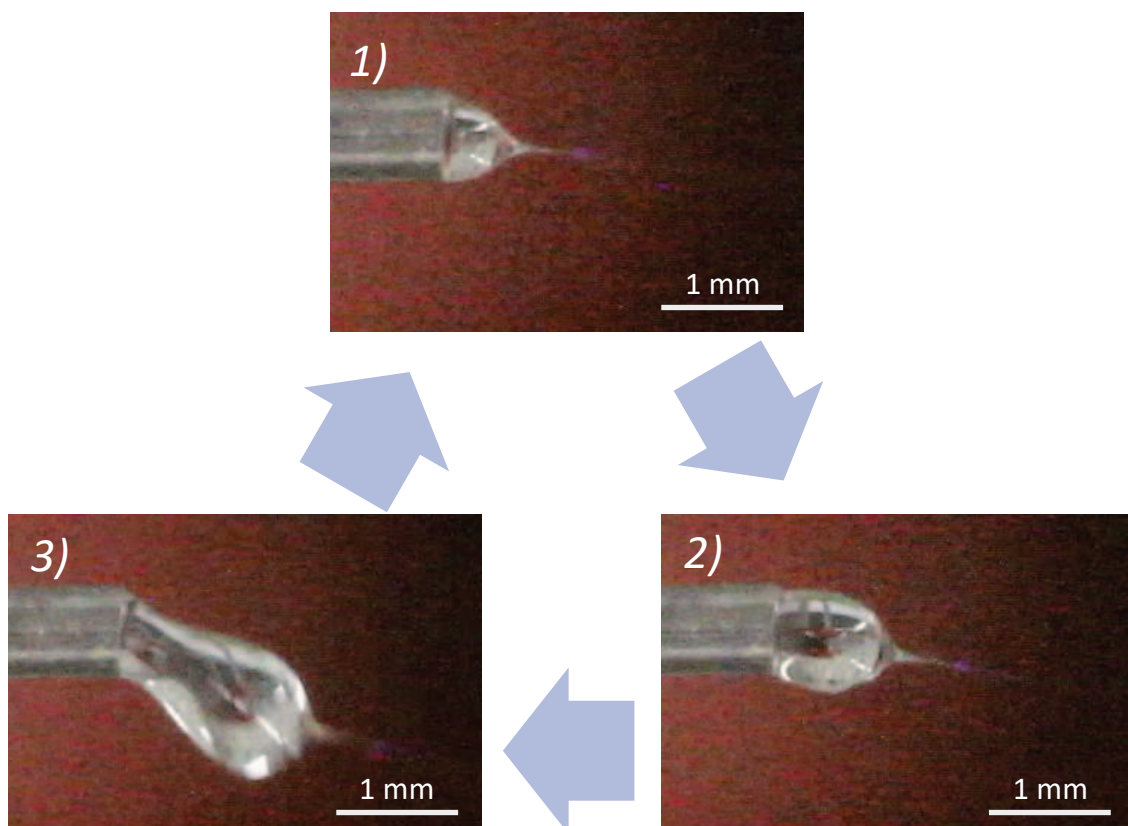


Figure 62 émission de gouttes dans le mode « jet & goutte ». Situation 1) Un cône-jet se forme à l'extrémité du ménisque. Situation 2) Le débit d'extraction est insuffisant, il en résulte que le liquide s'accumule et que le ménisque grossit. Situation 3) L'excès de liquide est émis sous forme de goutte puis le ménisque revient à la situation 1. Solution : 1 Ch Hw 85 Ac, Aiguille en acier inoxydable de diamètre 410/717 (i/e) μm , débit : 0,397 mL.h⁻¹, distance aiguille-électrode : 1 cm, distance aiguille-collecteur : 15 cm, dispositif avec électrode extractrice.

Les modes « goutte-à-goutte » et « jet & goutte » ne permettent pas la production de particules car celles-ci sont recouvertes par des gouttes de chitosan qui forment un film.

Lorsque la tension augmente encore, un équilibre entre le débit d'extraction et le débit d'arrivée est obtenu, le ménisque prend alors la forme d'un cône au bout duquel le liquide est éjecté, ce mode est le mode « **cone-jet glow** » repérable à la présence d'une lueur visible créée par la décharge couronne.

Pour une tension croissante le cône-jet prend une orientation oblique et le cône reflux jusqu'à s'attacher au bord de l'aiguille. Le ménisque et le jet de ce mode correspondent au cône-jet oblique décrit par Jaworek *et al.* qui précède le mode multi-jet (Jaworek et Krupa, 1999). En conséquence ce mode est appelé ici «**cône-jet bord**». La transition entre les modes cône-jet glow et cône-jet bord est représentée Figure 63, les tensions utilisées ainsi que les courants mesurés sont indiqués sur les photos.

Lors de l'augmentation de la tension Figure 63, la tendance du cône à diminuer en volume pourrait s'expliquer de la façon suivante ; lors de l'augmentation du potentiel appliqué la force électrostatique augmente, l'équilibre EHD est conservé par une augmentation de la force de tension superficielle, ceci par une diminution du volume du cône lorsque celui-ci se place sur la bordure de l'aiguille.

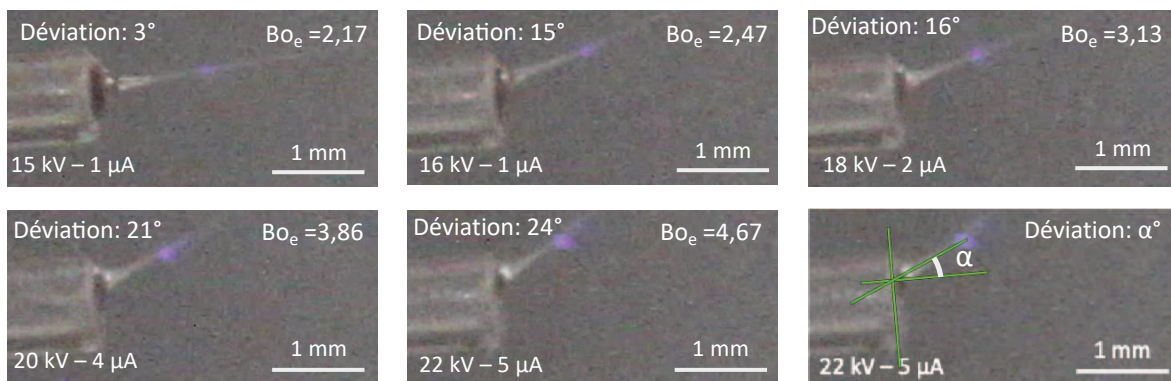


Figure 63 Transition entre les modes cône-jet glow et cône-jet bord. Solution : 1 Ch Hw 85 Ac, Aiguille en acier inoxydable 410/717-d-m, débit : 0,397 mL.h⁻¹, distance aiguille-collecteur : 10 cm, dispositif simple. Remarque la mesure de la déviation est seulement indicative car elle dépend de l'orientation du jet.

Lorsque la tension est trop importante, le liquide sèche et une fibre séchée peut s'attacher au bord de l'aiguille. Par la suite la présence de cette fibre perturbe le cône-jet (Figure 61).

Pour des débits plus importants (0,1985 mL.h⁻¹) le mode cône-jet n'est pas obtenu d'autres modes sont observés :

Le mode « cône-jet tordu » (Figure 61) est nommé ainsi car un cône et un jet tordu sont présents, ce mode est obtenu pour des débits plus importants. Le mode cône-jet tordu permet la production de particules qui seront distribuées en cercle sur le collecteur car le jet peut osciller autour de l'aiguille, une explication possible de la forme du jet est la quantité importante de charges d'espace qui dévie le jet.

Lors de la transition entre jet & goutte et cône-jet tordu un mode intermédiaire est **jet instable**, dans ce mode le jet oscille et déstabilise le cône-jet.

Pour des débits faibles, le mode cône-jet n'est pas obtenu, le mode passe directement de jet & goutte à **cône-jet instable** (Figure 61). Dans le mode cône-jet instable, le débit d'arrivée du liquide est insuffisant, le ménisque reflux jusqu'à l'intérieur de l'aiguille et un jet est

émis de façon intermittente, ce mode est nommé par Haider *et al.* « receded jet » (Haider, Haider et Kang, 2015) .

Pour une distance donnée (7 cm) une carte des différents modes obtenus a été établie en fonction du débit et de la tension utilisée (Figure 64).

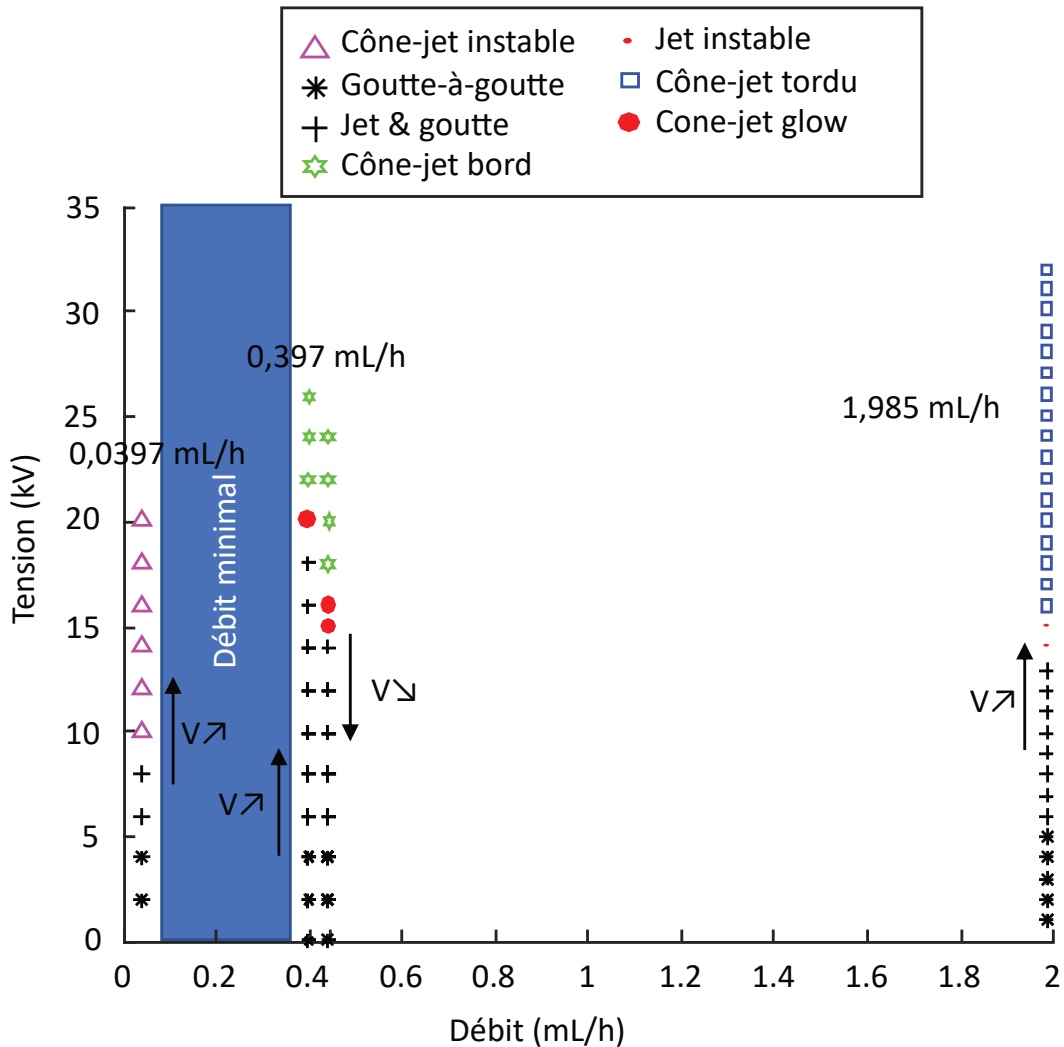


Figure 64 Espace expérimental tension-débit pour une solution 1ch HW 85Ac. L'aiguille est une aiguille à section droite en acier inoxydable avec un diamètre interne de 410 μm et externe de 717 μm . La distance entre l'aiguille et le collecteur est de 7 cm. Deux colonnes de points peuvent être présentes au même débit pour une tension croissante ou décroissante.

Une telle carte est difficile à établir car les différentes zones ne sont pas clairement délimitées. Cela est dû à des phénomènes d'hystérésis, ainsi pour un débit de 0,397 mL/h lors de l'augmentation de la tension électrique à partir de 0 kV (par pas de 2kV), le mode cône-jet glow apparaît à partir de 20 kV lorsque la tension continue à augmenter à partir de 22 kV le mode cône-jet bord est obtenu. Lorsque la tension électrique est diminuée la transition cône-jet bord vers cone-jet glow est obtenue à 16 kV.

Ce comportement peut être expliqué par la nécessité d'éliminer le liquide attaché aux bords de la canule pendant le mode « jet & goutte » (voir Figure 65). Lorsque la tension appliquée augmente le liquide est évacué plus rapidement que le débit d'arrivée et donc le liquide

supplémentaire disparaît et le mode « cône-jet bord » est obtenu (voir Figure 65). Lorsque ensuite la tension électrique est diminuée le mode cône-jet glow est obtenu.

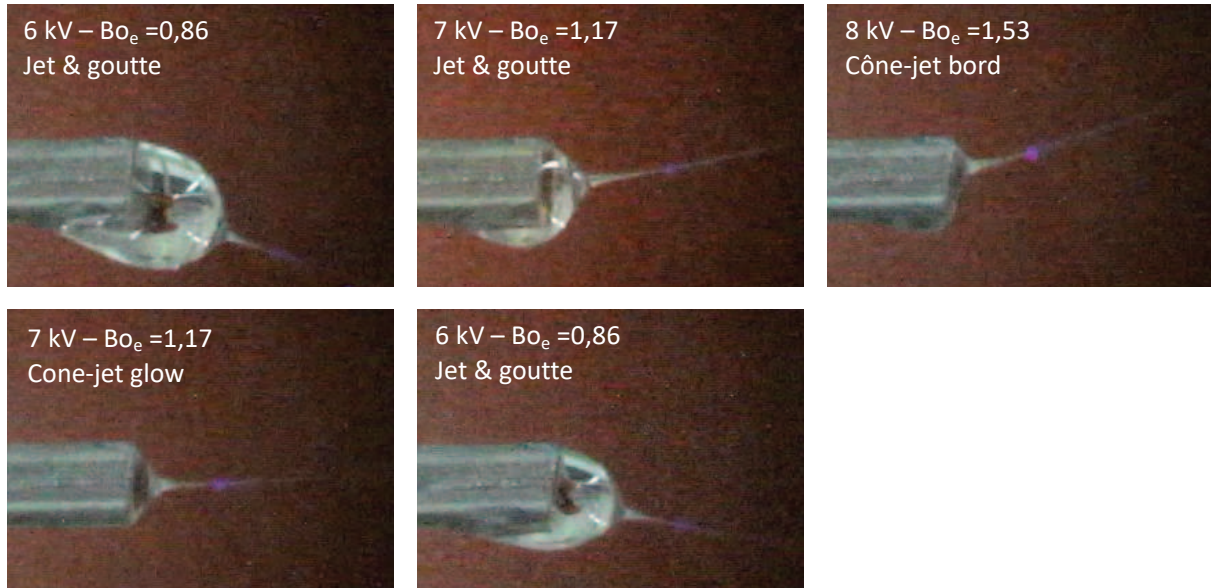


Figure 65 Hystérèse avec canule en acier inoxydable. L'aiguille est une aiguille à section droite en acier inoxydable avec un diamètre interne de 410 μm et externe de 717 μm . La distance entre l'aiguille et l'électrode extractrice est de 1 cm

Lorsque la distance aiguille-électrode augmente la tension à appliquer est plus importante pour obtenir les mêmes modes (Figure 66a). En comparaison la valeur du Bo_e est présentée Figure 66b, la valeur du nombre de Taylor Bo_e est comprise entre 1,1 et 2,5 pour le mode cône-jet. Remarque pour une distance de 1 cm, le calcul du nombre de Taylor est plus imprécis car une erreur de 5 mm sur la position de la contre électrode entraîne une erreur d'environ 40% sur la valeur calculée du nombre de Taylor. Tandis que pour une distance de 10 cm une erreur de 5 mm sur la position entraîne une erreur relative de 1%, et de 2% pour une distance de 7 cm.

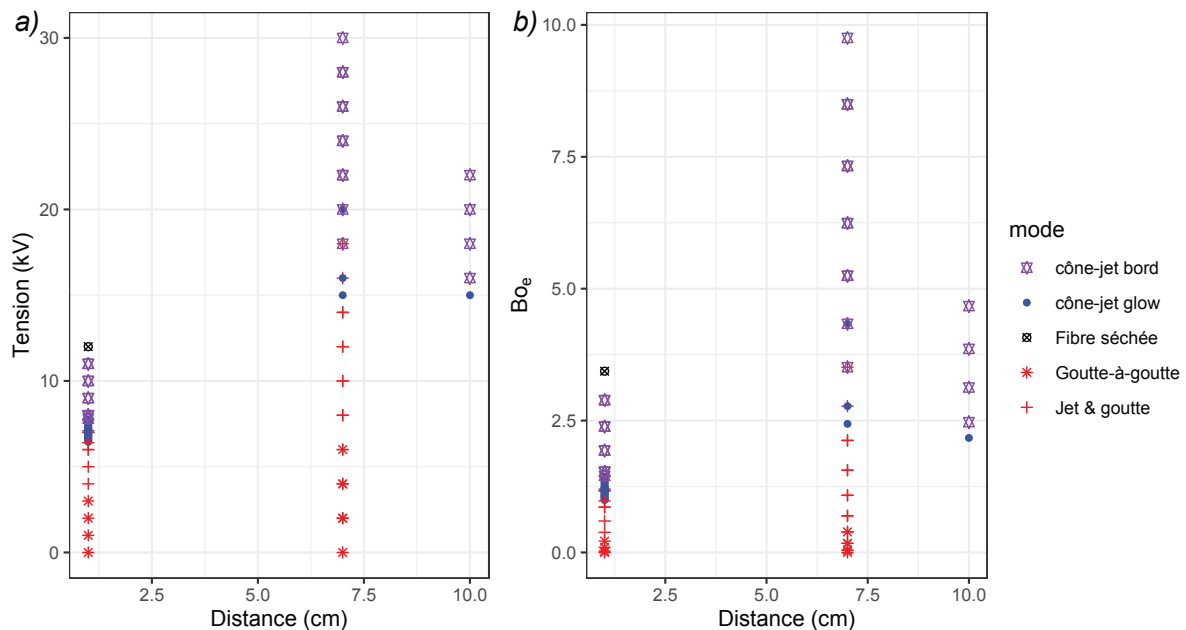


Figure 66 Cartographie des modes EHD dans l'espace distance-tension (a) et distance- Bo_e (b) Débit : 0,397 mL/h, aiguille 410/717-d-m, solution : 1 Hw 85 Ac.

Les modes obtenus avec l'aiguille en verre sont présentés Figure 67 dans l'espace débit-tension pour une distance aiguille-électrode de 1 cm et 7 cm.

Comme pour l'aiguille métallique le mode cône-jet glow est obtenu à des tensions plus basses lorsque la distance aiguille-électrode est plus petite.

Pour comparer l'utilisation de l'aiguille en verre avec l'aiguille métallique les modes obtenus avec l'aiguille métallique ont été superposés au graphique, l'utilisation de cette aiguille est repérée par des points dont l'intérieur est colorié (Figure 67).

Le résultat est que l'utilisation de la canule en verre permet d'obtenir le mode cone-jet glow sur une plage de tensions plus importante, en effet, le mode cône-jet bord disparaît. Les points a,b,c,d,e,f du graphe sont illustrés par une photo du ménisque, plus la tension augmente plus le volume du cône diminue et plus la décharge couronne est intense.

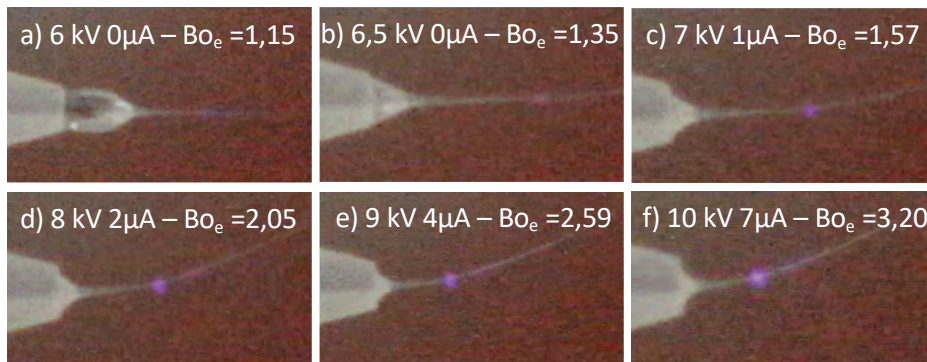
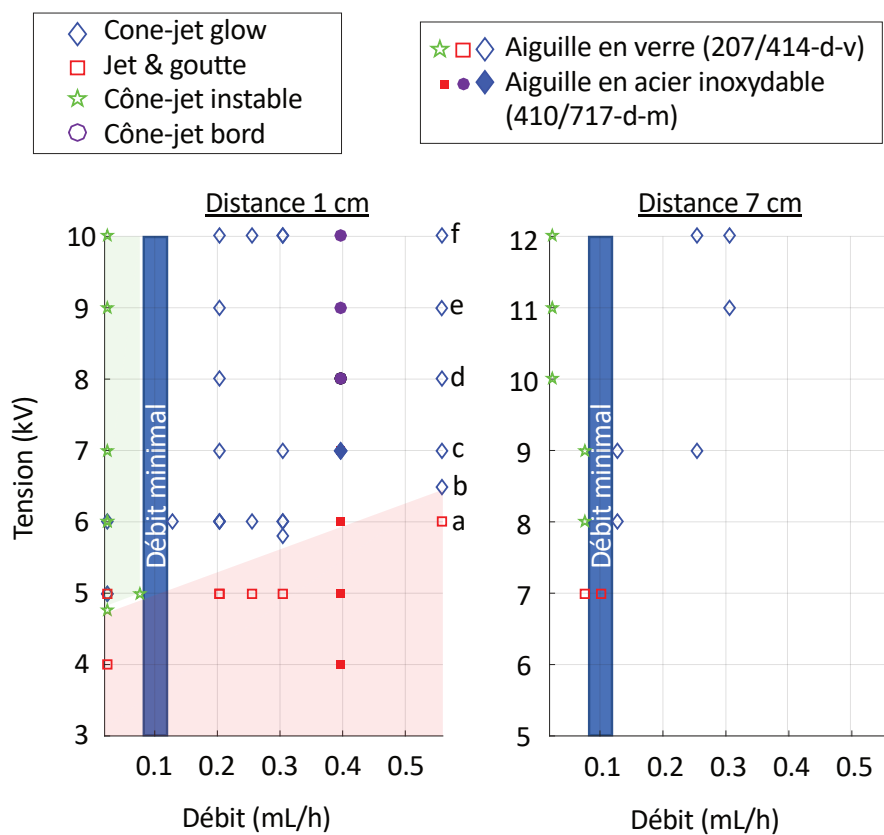


Figure 67 Cartographie des modes obtenus avec une aiguille en verre 207/414-d-v dans l'espace débit-tension. Comparaison des modes obtenus pour deux distances aiguille-électrode différentes et pour deux aiguilles différentes. Les points pleins représentent les modes obtenus avec l'aiguille en acier tandis que les points creux représentent les modes obtenus avec l'aiguille en verre.

Le changement de comportement constaté en changeant de canule peut avoir plusieurs causes : changement du matériau ou changement de forme et de taille (diamètre plus faible pour l'aiguille en verre).

Expérimentalement le débit minimum est évalué entre 0,0762 mL/h et 0,127 mL/h pour la solution 1ch HW 85Ac aux distances 1 cm et 7 cm (Figure 67).

Remarque : le débit minimum est évalué avec une certaine imprécision car le pas utilisé pour explorer l'espace débit tension est de 1 kV pour la tension et supérieur à 0,0254 mL/h pour le débit, ainsi le débit minimum expérimental est supérieur au débit minimum réel.

Le débit minimum théorique peut être estimé grâce à la formule suivante $Q^* = Q_0 \delta_\mu^{-1} = \gamma^{\frac{1}{3}} \epsilon_0^{\frac{2}{3}} \eta K^{-\frac{2}{3}} \rho^{-\frac{4}{3}}$ (Gañán-Calvo, Rebollo-Muñoz et Montanero, 2013), le débit minimum prédit pour la solution 1ch Hw 85Ac est alors 0,035 mL/h. La formule utilisée est issue d'un modèle ne prenant pas en compte le caractère non-Newtonien du liquide mais elle permet néanmoins de trouver un ordre de grandeur cohérent avec les résultats observés. Pour le calcul, la viscosité est estimée à partir du taux de cisaillement d'un écoulement de Poiseuille dans une aiguille pour un fluide Newtonien, le débit minimum a été calculé par méthode itérative car le taux de cisaillement et donc la viscosité apparente dépendent du débit.

Pour comparer l'effet de la tension et du Bo_e les modes observés pour une distance de 1 cm et 7 cm sont rapportés dans l'espace débit-tension et débit- Bo_e . Lorsque les modes sont comparés dans l'espaces débit-tension, les modes varient selon la distance, en revanche les zones sont mieux délimitées en utilisant le nombre de Taylor Bo_e Figure 68.

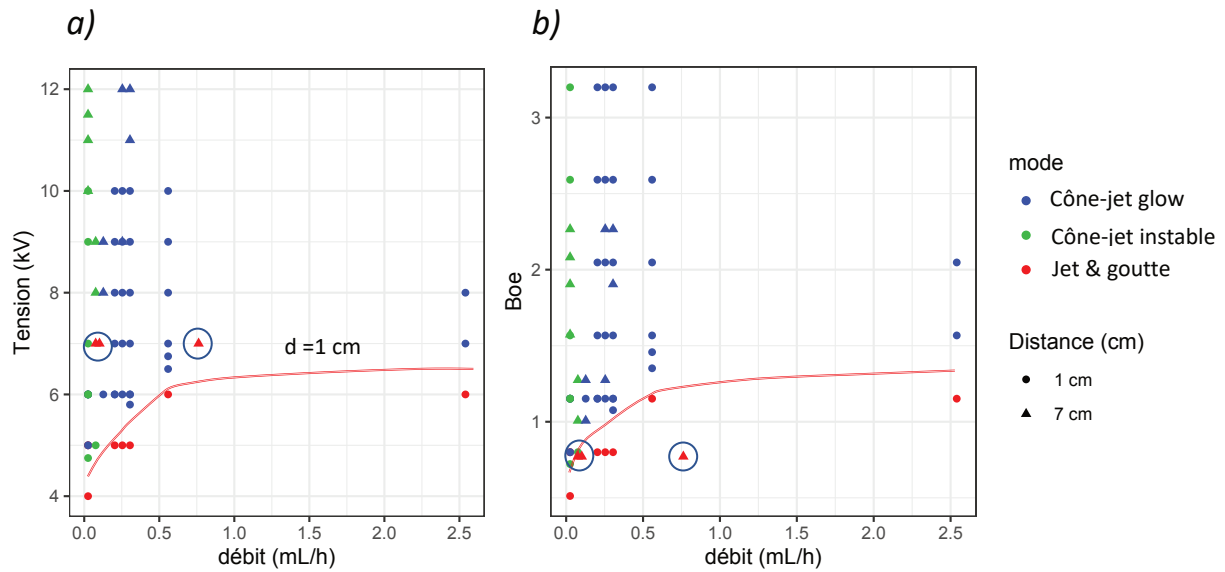


Figure 68 Espaces débit-tension et débit-Boe avec une solution 1 Hw 85 Ac et une aiguille 207/414-d-v. a) Espace débit-tension pour une distance de 1 cm et 7 cm. La ligne rouge marque la démarcation entre les modes Jet & goutte et les modes cône-jet pour une distance de 1 cm. Deux points entourés correspondent au mode Jet & goutte pour une distance de 7 cm. b) Espace débit-Boe pour une distance de 1 cm et 7 cm et ligne de démarcation entre le mode jet & dripping et les autres modes.

3.3. Effet de la masse moléculaire et de la viscosité sur le cône-jet

Pour évaluer l'effet de la masse moléculaire du chitosan sur la stabilité du cône une solution 1 ch Lw 85 Ac a aussi été caractérisée. Les ménisques et morphologies obtenus pour les solutions 1ch Lw 85Ac (régime semi-dilué non enchevêtré) et solutions 1 ch Hw 85Ac (régime dilué enchevêtré) sont comparés (Figure 69).

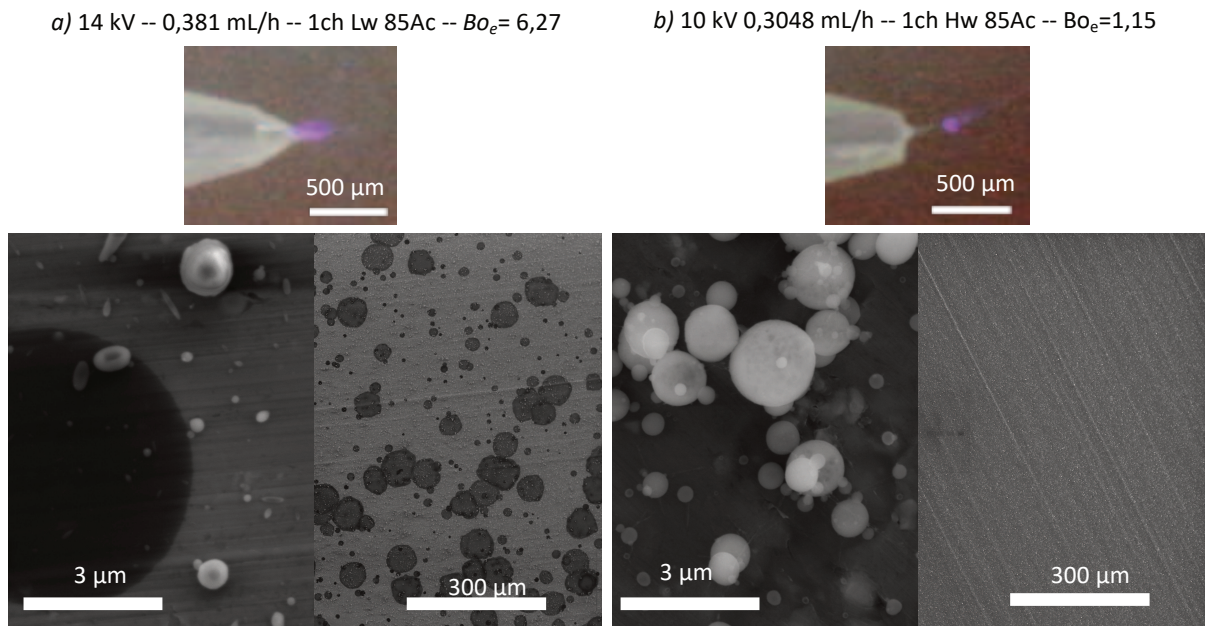


Figure 69 Photos des ménisques obtenus pour deux solutions différentes et dépôts de particules associés vus à faible grossissement. À gauche 1ch Lw 85Ac, 14 kV et 0,381 mL/h. À droite 1ch Hw 85Ac, 6 kV et 0,3048 mL/h. Dans les deux cas la tension est choisie pour stabiliser le cône.

L'utilisation d'un chitosan à plus basse masse moléculaire a pour effet d'augmenter la tension à laquelle le cône se stabilise (12 kV pour Lw et 6 kV pour Hw).

Un cône-jet est visible pour la solution dont le chitosan possède une haute masse moléculaire car la viscosité plus importante de cette solution permet de visualiser le jet. Pour la solution dont le chitosan à une basse masse moléculaire, la viscosité est insuffisante. À cause de la décharge couronne ou parce que le jet est trop fin il n'est pas possible d'évaluer la présence d'un cône-jet à partir des images, seul le cône et la couronne sont visibles pour la solution avec un chitosan à basse masse moléculaire. En revanche la morphologie du dépôt obtenue indique une instabilité de type fuseau visible grâce aux gouttes écrasées dont les surface présentent des diamètres entre 1 μm et 100 μm .

En outre, pour la solution 1 Lw 85 Ac, lorsque la tension est insuffisante le mode obtenu n'est pas jet & goutte mais le mode fuseau. Les photos du mode fuseau sont présentées Figure 70 elles sont prises chacune à 20 ms d'intervalle, dans ce mode un cône-jet se forme, le cône augmente en volume puis relâche l'excédent de liquide sous la forme d'un fuseau. Le temps d'un cycle n'est pas constant.

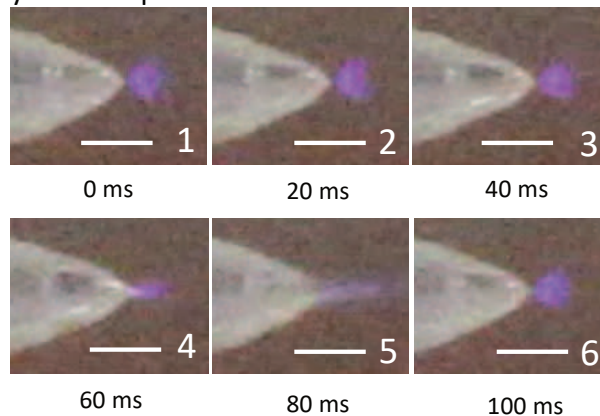


Figure 70 Photographies du mode fuseau obtenu avec la solution 1ch Lw 85 Ac. Le temps entre deux images est de 20 ms, la barre d'échelle de 500 μm , le cycle entier dure environ 100 ms. Aiguille 207/414-d-v, tension : 10 kV, distance aiguille-électrode : 1 cm. Boe = 3,20.

Le même mode a été observé sans source de lumière extérieure avec la solution 1 Lw 90 Ac à une tension de 20 kV, un débit de 0,1985 mL/h et une distance aiguille-électrode de 7 cm. La lueur de la décharge couronne visible Figure 71 suit le mouvement du liquide pendant l'éjection d'un fuseau.

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

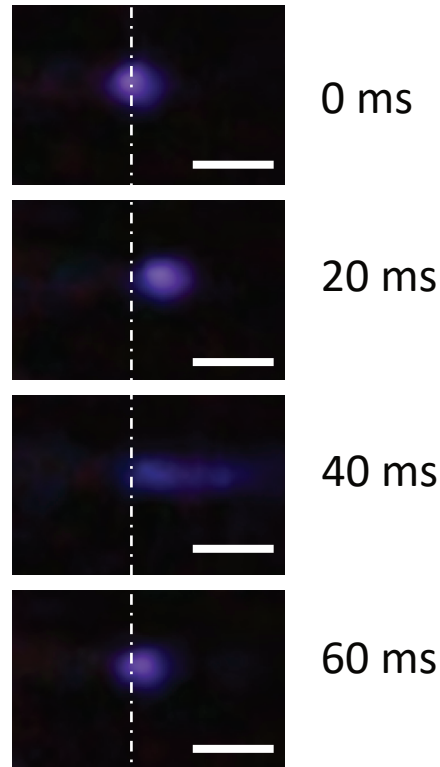


Figure 71 Décharge couronne dans le mode fuseau. Solution : 1 Lw 90 Ac, aiguille : 260/460-d-m, distance aiguille-électrode : 7 cm, tension 20 kV, débit : 0,1985 mL/h. $Bo_e = 2,87$. Barre d'échelle : 500 μm .

Au final, il est possible de rapporter les points correspondants aux deux solutions testées sur la carte viscosité-conductivité Figure 72. Les comportements observés sont adéquats avec cette carte.

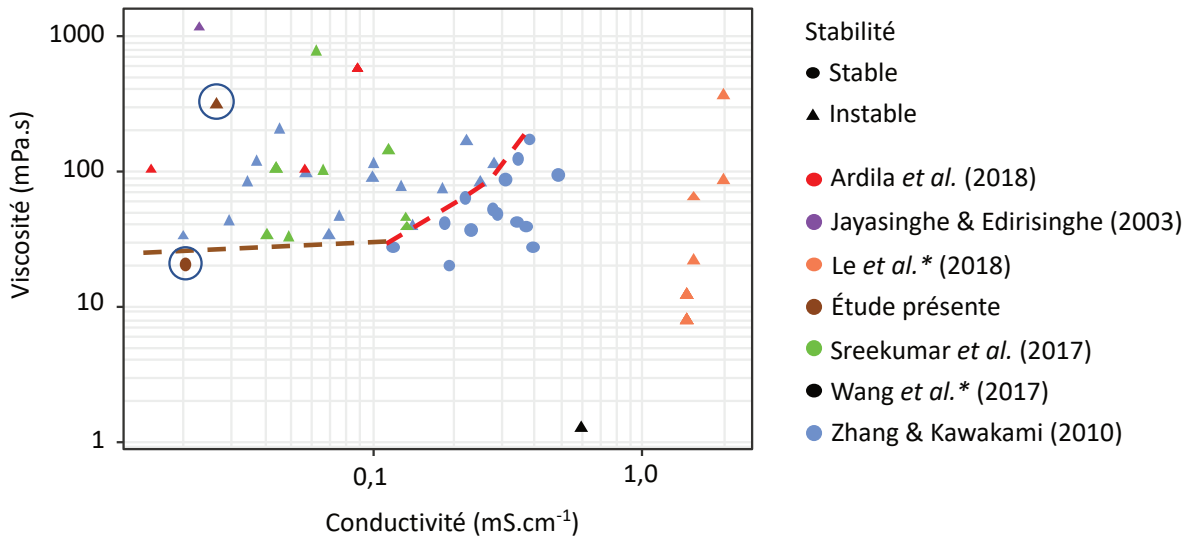


Figure 72 Carte de stabilité de la P-EHD en fonction de la viscosité et de la conductivité.

- Le cône-jet est accompagné d'une décharge couronne.
- Pour chaque solution, un Bo_e différent permet de prédire grossièrement la transition entre les différents modes indépendamment de l'aiguille, de la tension et de la distance aiguille-électrode.
- L'utilisation d'une aiguille en verre avec un faible diamètre permet d'obtenir un cône jet sur une gamme de tensions plus importante.
- L'utilisation d'une solution avec une viscosité suffisamment importante semble avantageuse pour la stabilité du cône-jet.

4. Caractérisation des échantillons

4.1. Étude morphologique des dépôts : première phase d'étude

La première phase d'étude consiste en 96 expériences réalisées avec le chitosan TCI1, une proportion en acide acétique entre 80% v/v et 90% v/v et la concentration entre 0,5 g.dL⁻¹ et 2 g.dL⁻¹. Les paramètres configurationnels (débit, aiguille, potentiel appliqué, distance aiguille-collecteur) sont d'abord explorés pour la solution 1 TCI1 90 Ac.

Pour le premier plan d'expérience quatre aiguilles ont été choisies :

1. 267/409 : section droite, en acier inoxydable.
2. 340/640 : section droite, en acier inoxydable.
3. 534/818 : section droite, en acier inoxydable.
4. 340/640 : section biseauté (hypodermique), en acier inoxydable.

Trois distances aiguille-collecteur : 7, 8 et 10 cm et trois débits : 0,397 mL/h, 0,5161 mL/h, 0,794 mL/h.

Les différentes combinaisons choisies sont présentées Tableau 17, chaque ligne correspond à une configuration de débit, aiguille et distance différents ; le potentiel est ensuite varié pour obtenir un cône.

Le choix de la distance de 7 cm a été fait car Arya et al. rapportent que c'est la distance optimale, Zhang et Kawakami ont également utilisé la même distance. Pour tester l'effet de la distance, elle a été augmentée à 8 cm et 10 cm.

Arya et al. n'indiquent aucun débit optimal, le débit proposé par Zhang et Kawakami ~ 0,5 mL/h a donc été utilisé puis varié autour de cette valeur.

Pour les aiguilles, des aiguilles de dimensions comprises entre celles utilisées par Arya et al. et Zhang et Kawakami ont été testées. Pour ce plan d'expérience initial l'utilisation d'une aiguille au diamètre important a été favorisé car cela permettait plus facilement d'évaluer la présence d'un cône.

Les expériences faites avec l'aiguille hypodermique ne sont pas représentées dans le Tableau 17 car le champ électrique est influencé par la forme de l'aiguille et ne peut donc être comparé aux autres expériences.

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

Tableau 17 Paramètres de configuration explorés pour la solution 1 TCI1 90 Ac. Chaque ligne correspond à un ensemble de paramètres {débit ,aiguille, distance} pour lesquels plusieurs tensions ont été choisies.

n°	Débit (mL/h)			Aiguille d.i/d.e (μm)			Distance (cm)			V (kV)
	0,397	0,516	0,794	267/ 409	340/ 640	534/ 818	7	8	10	
1										20-33
2										28-33
3										23-27
4										22-26
5										30-41
6										25-32

Dans le Tableau 17, pour les lignes 1 et 2 le débit et l'aiguille sont les mêmes, seul la distance aiguille-collecteur varie de 7 cm à 10 cm. Ainsi ces deux lignes peuvent être comparées pour évaluer l'effet de la distance. De même pour les lignes 3 et 4 (7 cm et 8 cm), et pour les lignes 6 et 7 (7 cm et 10 cm).

Pour évaluer l'effet de la distance aiguille-collecteur, les morphologies sont comparées.

Pour un débit de 0,794 mL/h, une tension de 28 kV et une aiguille 534-818, les morphologies pour $d_0 = 7 \text{ cm}$ et $d_0 = 10 \text{ cm}$ sont présentées Figure 73 a) et b). Pour $d_0 = 7 \text{ cm}$ des gouttes humides recouvrent le collecteur et forment un film, simultanément des particules sont déposées sur le film. Pour $d_0 = 10 \text{ cm}$ l'évaporation est plus efficace et les particules se déposent sans former de film.

La même tendance est constatée pour une tension plus importante (33 kV Figure 73 c) et d)).

En comparant les morphologies Figure 73 a), b) et c) il est possible de constater que le rayon moyen des particules \bar{r} augmente significativement avec l'augmentation de la tension et de la distance. Ce phénomène est attribué à une meilleure évaporation avec l'augmentation du champ électrique et de la distance, en effet, plus le champ électrique est intense plus de grosses gouttes peuvent être converties en particules grâce à une évaporation plus performante. En comparant les échantillons Figure 73 b), d), la différence de taille n'est pas significative, indiquant que l'amélioration de l'évaporation n'impacte plus la taille des particules.

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

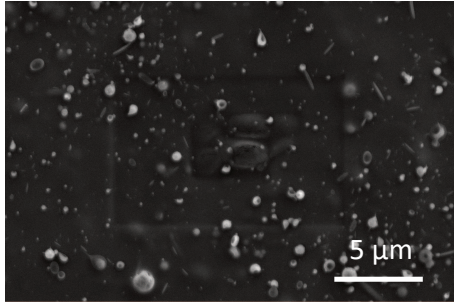
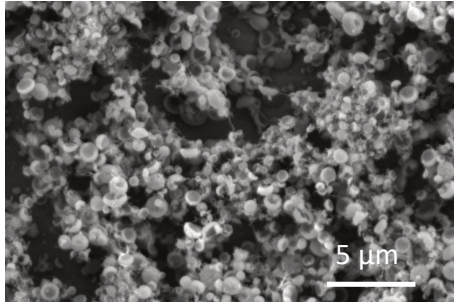
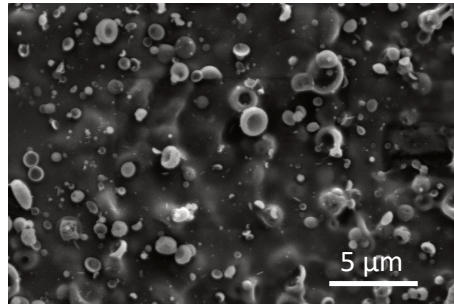
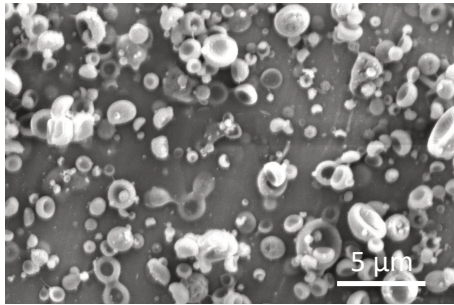
	<u>distance collecteur $d_0 = 7\text{ cm}$</u>	<u>distance collecteur $d_0 = 10\text{ cm}$</u>
<u>Débit :</u> 0,794 mL/h <u>Aiguille :</u> 534/818 <u>Tension :</u> 28 kV	a) $Bo_e = 8$ $\bar{r} = 135 \pm 10\text{ nm}$ $\bar{\sigma} = 66 \pm 6\text{ nm}$ 	b) $Bo_e = 7$ $\bar{r} = 331 \pm 11\text{ nm}$ $\bar{\sigma} = 116 \pm 7\text{ nm}$ 
<u>Débit :</u> 0,794 mL/h <u>Aiguille :</u> 534/818 <u>Tension :</u> 33 kV	c) $Bo_e = 11$ $\bar{r} = 196 \pm 23\text{ nm}$ $\bar{\sigma} = 156 \pm 30\text{ nm}$ 	d) $Bo_e = 10$ $\bar{r} = 337 \pm 33\text{ nm}$ $\bar{\sigma} = 197 \pm 27\text{ nm}$ 

Figure 73 Effet de la distance d'évaporation sur la morphologie pour différentes tensions.

Dans la Figure 74 pour un débit plus faible : 0,516 mL/h et une aiguille plus petite 267/409, la distance a été variée entre 7 cm et 8 cm pour Figure 74 a) et b), pour 7 cm un film est déposé sur la feuille d'aluminium tandis que pour 8 cm la feuille d'aluminium est visible indiquant que l'évaporation a été meilleure.

Pour une tension constante lorsque la distance augmente, le champ électrique appliqué à l'aiguille diminue, ceci se reflète par une diminution du nombre de Taylor Bo_e avec l'augmentation de la distance. Il est alors possible de se demander si la différence de comportement résulte réellement d'une évaporation plus efficace ou d'un changement de mode lié à un nombre de Taylor différent. Pour cette raison nous avons aussi comparé l'effet de la distance à Bo_e constant Figure 74 a) et c), la même tendance est alors encore une fois une amélioration de l'évaporation avec une distance et tension plus grande.

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

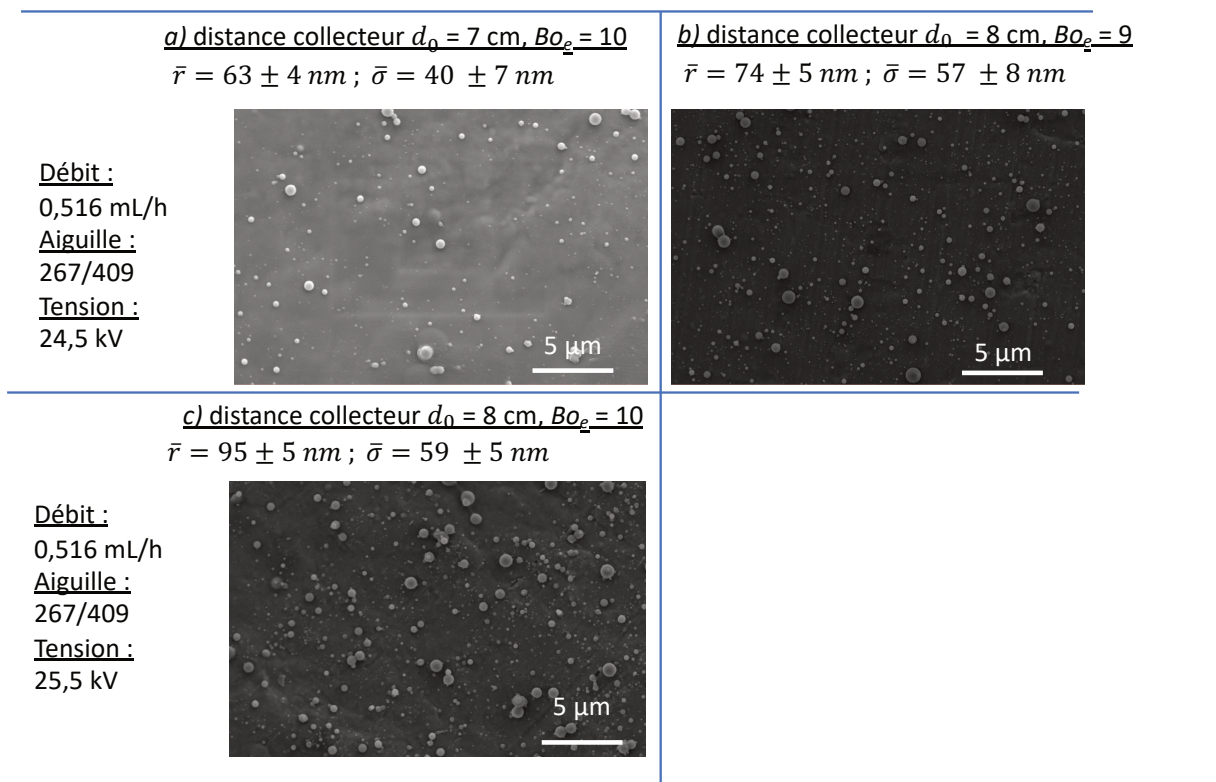


Figure 74 Effet de la distance d'évaporation sur la morphologie pour différentes tensions ($d_0 = 7 - 8$ cm, tension 24,5-25,5 kV et aiguille 267/409).

Pour évaluer l'effet du débit les lignes 2 et 5 du Tableau 17 sont comparées ; les expériences comparées correspondent à une distance $d_0 = 7$ cm avec une aiguille 534-818, une tension de 33 kV et aux débits 0,397 mL/h et 0,794 mL/h, la morphologie des échantillons est présentée Figure 75. Pour tous les échantillons comparés la formation d'un film est observée, cela correspond au fait que la distance choisie ($d_0 = 7$ cm) était trop faible pour permettre l'évaporation du solvant. La différence entre les rayons moyens mesurés n'est pas significative.

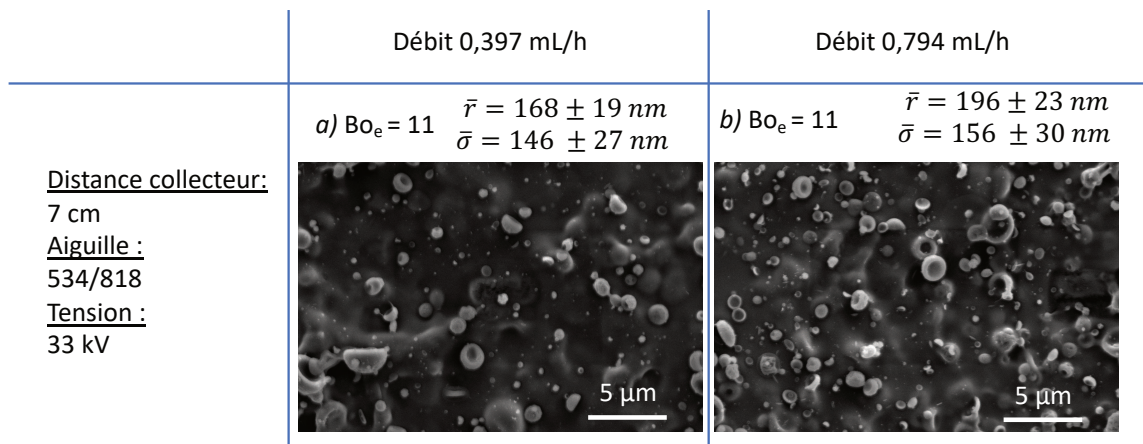


Figure 75 Étude de l'effet du débit sur la morphologie ($d_0 = 7$ cm, tension 33 kV et aiguille 534-818).

Pour évaluer l'effet de l'aiguille les lignes 5 et 6 du Tableau 17 sont comparées, le débit est donc 0,397 mL/h et la distance 7 cm, les deux aiguilles comparées sont 340/640 et

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

534/818, encore une fois dans les deux cas un film se forme en surface il n'est donc pas possible d'évaluer l'effet de l'aiguille (Figure 76).

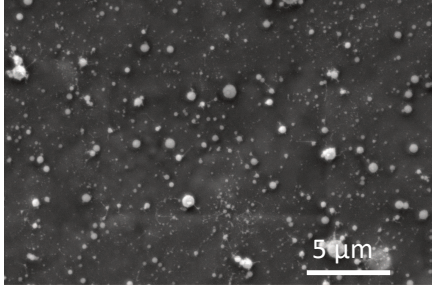
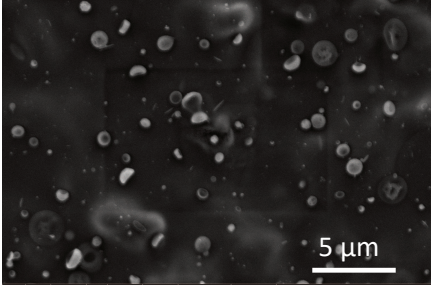
	Aiguille : 340/640	Aiguille : 534/818
<u>Débit :</u> 0,397 mL/h <u>Distance collecteur:</u> 7 cm <u>Tension :</u> 30 kV	a) $Bo_e = 11$ $\bar{r} = 111 \pm 8 \text{ nm}$ $\bar{\sigma} = 55 \pm 8 \text{ nm}$	b) $Bo_e = 9$ $\bar{r} = 184 \pm 18 \text{ nm}$ $\bar{\sigma} = 104 \pm 11 \text{ nm}$
		

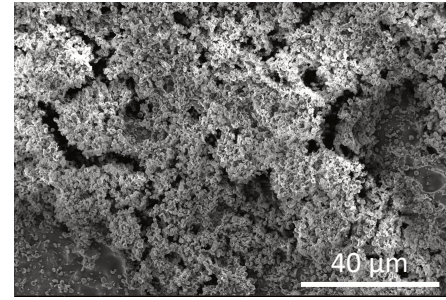
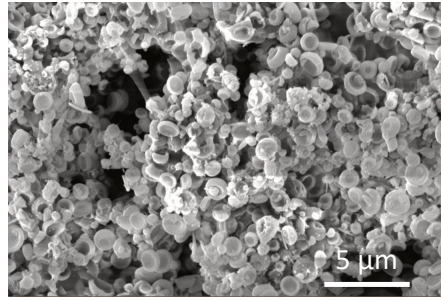
Figure 76 Étude de l'effet de l'aiguille (débit : 0,397 mL/h et distance aiguille-collecteur : 7 cm).

Pour une série d'expérience à aiguille constante et distance constante le Bo_e ne dépend plus que du potentiel appliqué à l'aiguille. Figure 77 sont présentés quatre échantillons avec des Bo_e ou tensions croissantes. Pour une tension de 20 kV le dépôt est de bonne qualité à petite échelle cependant à une échelle plus importante il est possible de constater la présence de gouttes écrasées de l'ordre de quelques dizaines de microns qui recouvrent le dépôt. En augmentant la tension le dépôt devient homogène en l'absence de gouttes écrasées de taille importante. Les rayons moyens mesurés varient peu avec le potentiel appliqué à l'aiguille

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

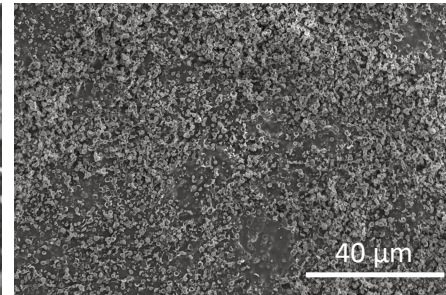
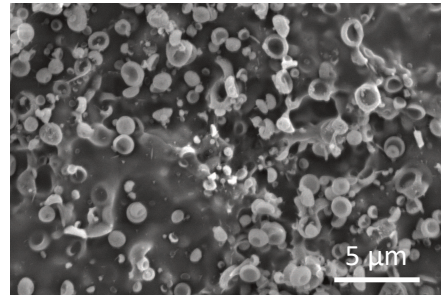
a)
Tension 20 kV
Boe =4

$$\bar{r} = 344 \pm 11 \text{ nm}$$
$$\bar{\sigma} = 135 \pm 7 \text{ nm}$$



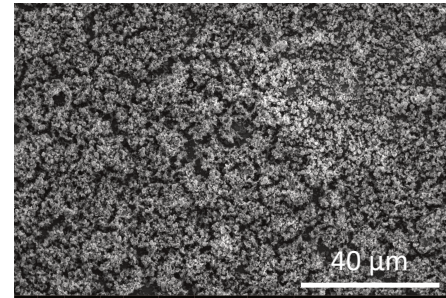
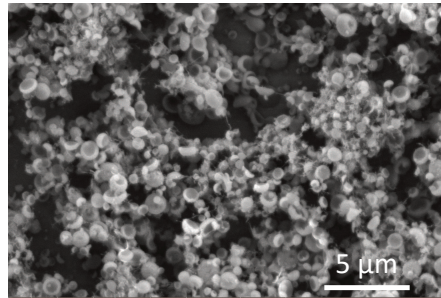
b)
Tension 21 kV
Boe =4

$$\bar{r} = 339 \pm 23 \text{ nm}$$
$$\bar{\sigma} = 147 \pm 15 \text{ nm}$$



c)
Tension 28 kV
Boe =7

$$\bar{r} = 331 \pm 11 \text{ nm}$$
$$\bar{\sigma} = 116 \pm 7 \text{ nm}$$



d)
Tension 33 kV
Boe =10

$$\bar{r} = 337 \pm 33 \text{ nm}$$
$$\bar{\sigma} = 197 \pm 27 \text{ nm}$$

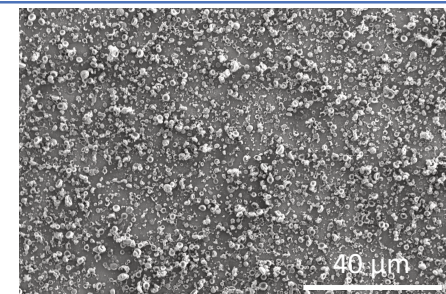
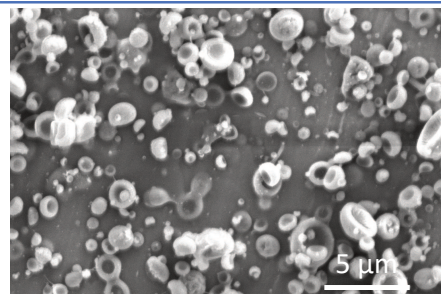
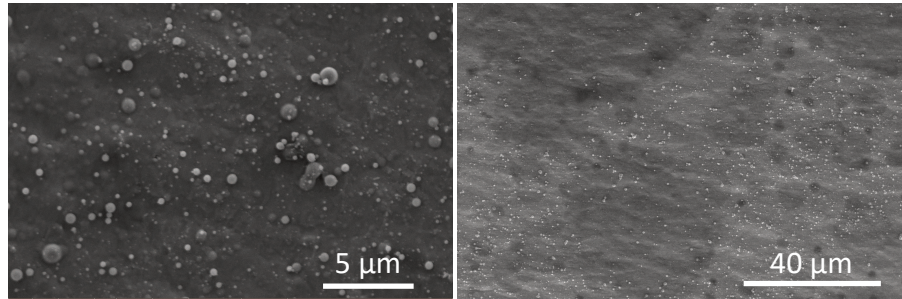


Figure 77 Étude de l'effet du nombre de Taylor Bo_e sur la morphologie des échantillons. Débit : 0,794 mL/h et distance : 10 cm. Aiguille : 534/818.

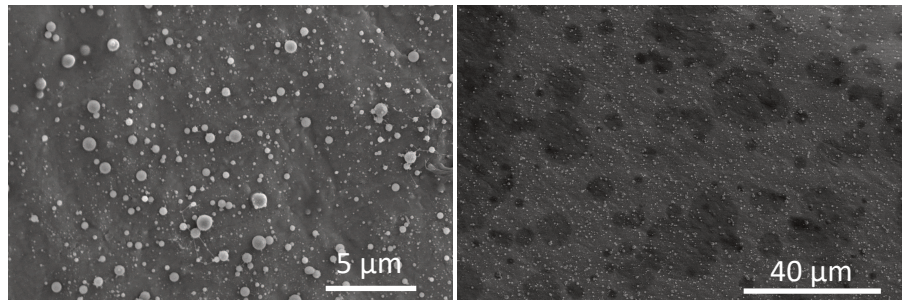
Un phénomène similaire est observé avec la série d'expérience effectuée à un débit de 0,516 mL/h et une distance de 8 cm. Comme présenté Figure 78 pour un nombre de Taylor croissant la taille et la densité de gouttes de taille importante écrasées diminue. Ce phénomène est interprété comme la diminution en taille des fuseaux éjectés avec l'augmentation de la tension.

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

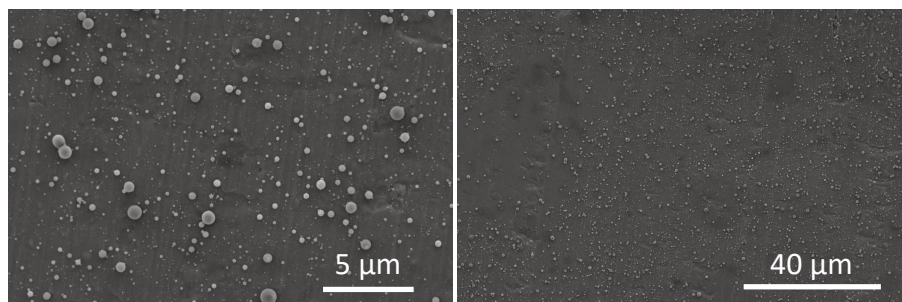
a)
Tension 22,5 kV
Boe =8
 $\bar{r} = 98 \pm 5 \text{ nm}$
 $\bar{\sigma} = 52 \pm 6 \text{ nm}$



b)
Tension 23,5 kV
Boe =8
 $\bar{r} = 95 \pm 7 \text{ nm}$
 $\bar{\sigma} = 77 \pm 10 \text{ nm}$



c)
Tension 24,5 kV
Boe =9
 $\bar{r} = 74 \pm 5 \text{ nm}$
 $\bar{\sigma} = 57 \pm 8 \text{ nm}$



d)
Tension 25,5 kV
Boe =10
 $\bar{r} = 95 \pm 5 \text{ nm}$
 $\bar{\sigma} = 59 \pm 5 \text{ nm}$

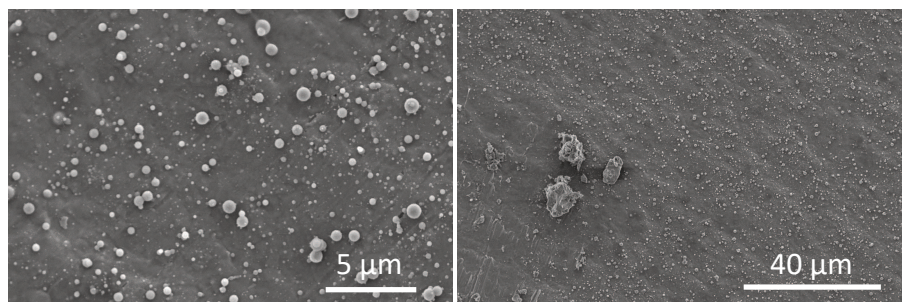


Figure 78 Effet du potentiel et du nombre de Taylor pour la série de dépôts effectuée à un débit de 0,516 mL/h, une distance de 8 cm et avec une aiguille 267/409.

À l'issue de ces comparaisons il apparaît que la stabilité du cône-jet et l'évaporation doivent être suffisantes pour obtenir un dépôt de bonne qualité.

Des expériences ont également été menées avec une aiguille hypodermique et la solution 1 TCI1 90 Ac pour évaluer l'effet de la forme de l'aiguille. Deux distances ont été testées 7 cm et 10 cm et deux débits différents 0,397 mL/h, 0,794 mL/h. Les résultats avec le débit égal à 0,397 mL/h et une distance égale à 7 cm sont d'abord présentés Figure 79.

Tout comme pour les expériences avec des aiguilles à section droite pour un Bo_e égal à 11 le dépôt de gouttes de tailles de plusieurs dizaines de microns est observé (Figure 79e), ce qui correspond au mode pulsatile du cône-jet, il faut cependant noter que le Bo_e calculé à

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

partir des dimensions d'une aiguille 340/640 biseauté devrait être faussé par la forme pointue de l'aiguille hypodermique. Pour les nombres de Taylor supérieurs ($Bo_e > 11$ Figure 79abcd) les dépôts sont de meilleure qualité et présentent quelques rares gouttes écrasées.

Les dépôts Figure 79b et Figure 79c ont été réalisés dans des conditions similaires avec la même solution avec un intervalle d'un mois, comme la solution a vieilli la morphologie passe de sphérique à globulaire.

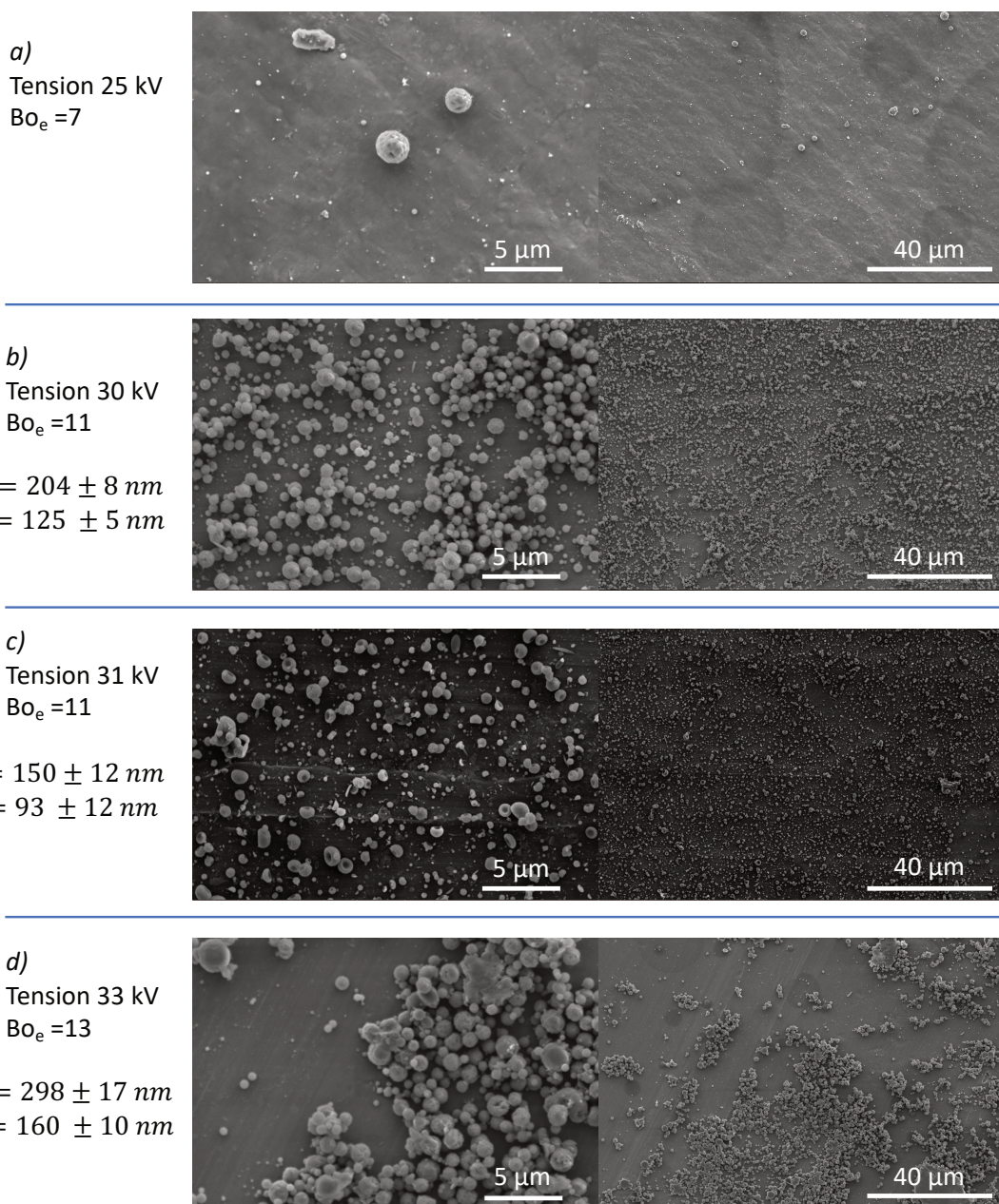


Figure 79 Microscopie des dépôts obtenus avec une aiguille hypodermique 340/640-b-m pour un débit de 0,397 mL/h avec la solution 1TC11 90Ac et une distance de 7 cm pour différents potentiels.

Deux autres expériences ont été faites à un débit de 0,797 mL/h et une distance de 7 cm pour 28 kV et 30 kV, les morphologies obtenues sont présentées Figure 80. Les morphologies obtenues sont de bonne qualité et l'évaporation est meilleure en comparaison d'un

échantillon réalisé dans les mêmes conditions avec une aiguille 534/818 Figure 73a ce qui montre l'effet positif de l'aiguille hypodermique sur l'évaporation.

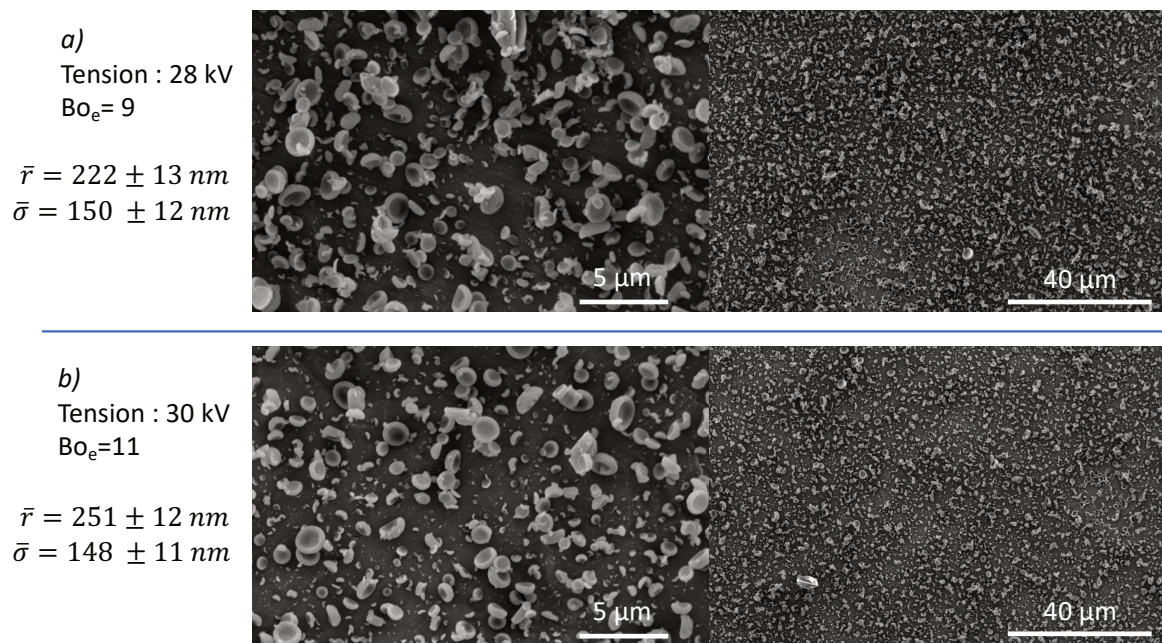


Figure 80 Microscopies des dépôts obtenus avec un débit de 0,794 mL/h, distance aiguille-collecteur : 7 cm, aiguille : 340/640-b-m, solution 1 TC11 90 Ac.

Ce débit est plus important que le débit maximal utilisé dans la littérature résultant en la production de particules non écrasées (0,5 mL/h).

La meilleure évaporation des gouttes est attribuée à la forme de l'aiguille, en effet lors de l'utilisation d'une aiguille hypodermique il est observé que le cône est orienté vers le haut (voir Figure 81a), le chemin parcouru par les gouttes avant d'atteindre le collecteur pourrait être donc plus important, de plus le bout de l'aiguille est très fin, le champ électrique pourrait donc être plus divergent favorisant l'évaporation des gouttes.

Cependant les expériences sont peu reproductibles, l'expérience à 30 kV et 7 cm a été répétée une fois et la présence de gouttes écrasées est obtenue, cela est expliqué par le fait que le cône peut basculer d'un côté ou de l'autre de l'aiguille hypodermique (Figure 81a). De plus, lorsque la tension appliquée est supérieure (33 kV), le liquide du cône a tendance à sécher (Figure 81b), cela est dû à la grande surface du cône lorsque cette aiguille est utilisée. L'expérience à 30 kV a été réalisées 4 fois et a mené 2 fois à la production de gouttes écrasées.

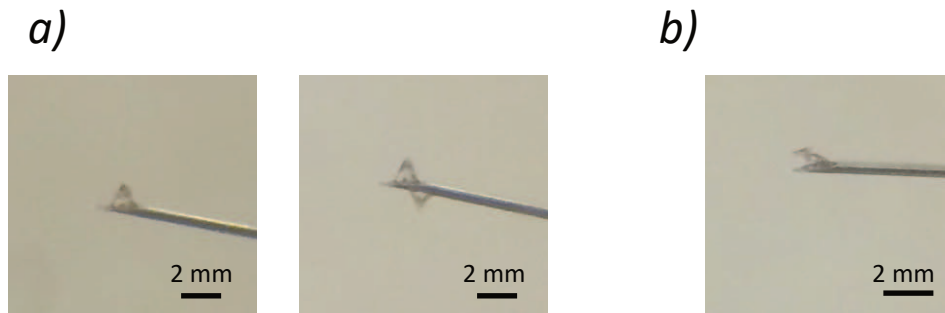


Figure 81 Forme du ménisque obtenue pour un débit 0,397 mL/h, une distance de 7 cm, une aiguille 340/640-b-m. a) 30 kV, le cône est orienté vers le haut, un deuxième cône peut se développer. b) 33 kV si la tension appliquée est trop importante le cône peut sécher.

Pour les solutions contenant 0,5 g.dL⁻¹, 0,75 g.dL⁻¹ et 2 g.dL⁻¹, de chitosan des dépôts de bonne qualité n'ont pas été obtenus dans la gamme explorée, probablement le changement des propriétés des solutions a pour effet de changer les valeurs optimales pour l'obtention d'un dépôt.

Pour les études suivantes, le débit a été abaissé à des valeurs plus basses pour favoriser l'évaporation.

4.1. Étude morphologique des dépôts : suite

Pour chaque solution les paramètres physiques changent, et il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres de nouveaux. Ainsi les solutions sont traitées une par une pour trouver les meilleurs paramètres pour chacune.

4.1.1. Étude morphologique des échantillons 1 Lw 90 Ac et 2 Lw 90 Ac

Les premières solutions considérées sont 1 Lw 90Ac et 2 Lw 90Ac, 8 échantillons ont été réalisés en faisant varier la distance, l'aiguille, le débit ainsi que le potentiel. Ces expériences sont présentées en fonction du débit et du nombre de Taylor Figure 82. Un nombre de Taylor proche de 1 semble avantageux, en effet plus Bo_e est petit, plus les particules sont régulières. Les particules ont une forme allongée, elles peuvent avoir été déformées par la fission coulombienne. Dans un encadré Figure 82, la morphologie pour la concentration à 2 g.dL⁻¹ de chitosan est ajoutée au graphe ; des structures fibreuses apparaissent et des particules plus petites sont présentes. Ceci peut être expliqué par la conductivité plus grande de la solution (0,205 mS/cm pour 1 Lw 90 Ac ; 0,484 mS/cm pour 2 Lw 90 Ac) en effet plus une solution est conductrice plus les gouttes émises en cône-jet seront petites.

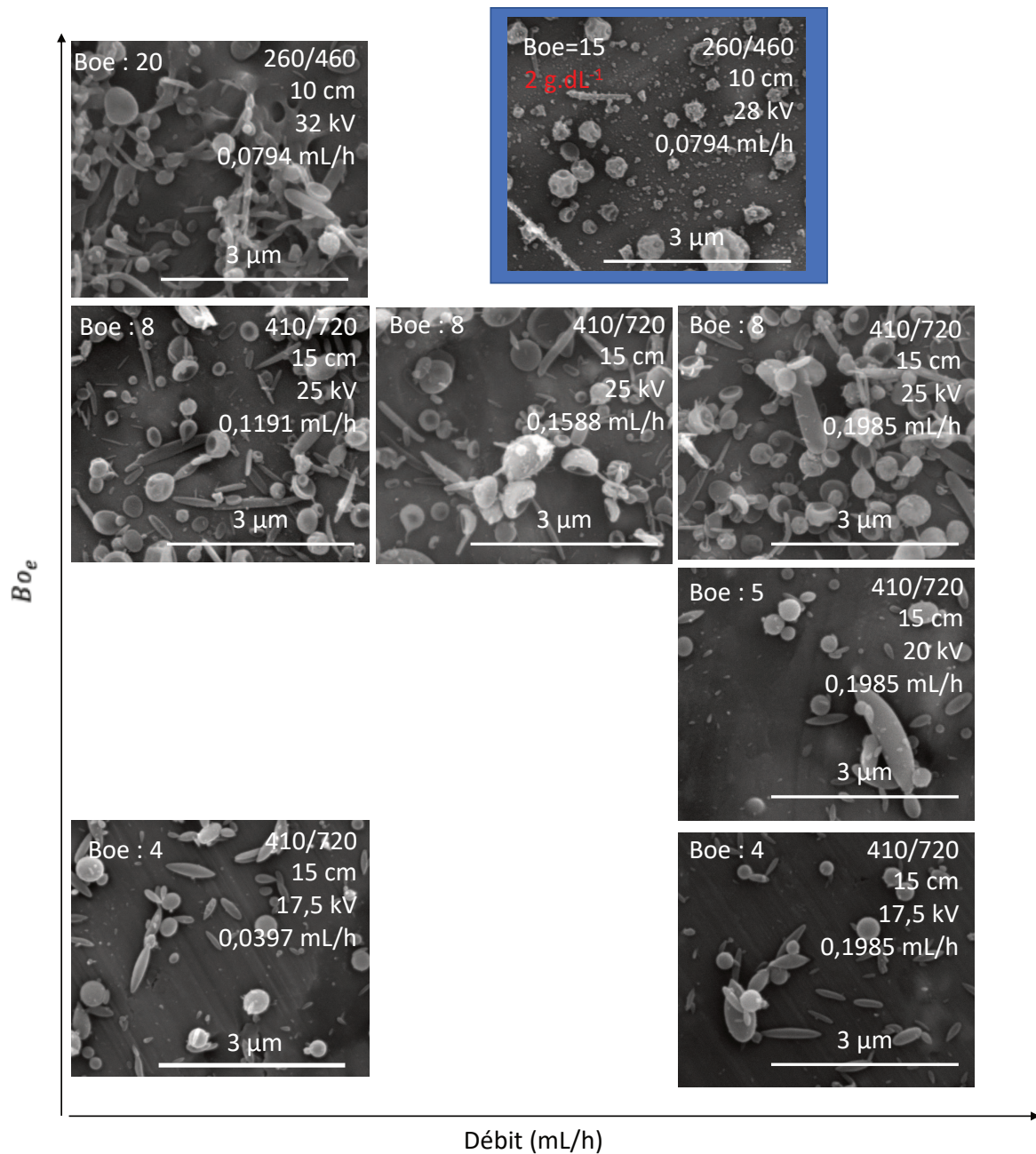


Figure 82 Espace expérimental pour le chitosan 1 Lw 90.

Tous les échantillons produits dans cet espace présentent une instabilité visible à des échelles plus importantes. En effet Figure 83 est représenté le même échantillon ($Bo_e \sim 4$, 0,0397 mL/h) à différentes échelles, pour l'échelle la plus grande (300 μ m) des gouttes écrasées sont visibles sur la microscopie.

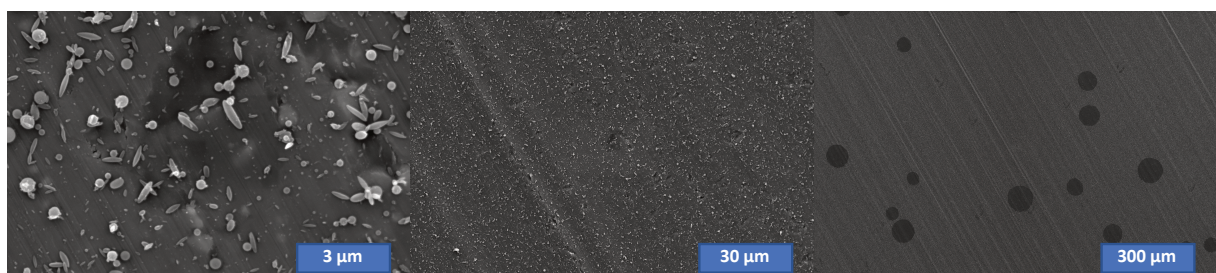


Figure 83 Microscopies MEB d'un échantillon. 1ch Lw 90Ac, 17,5 kV, 15 cm, 0,0397 mL/h.

La taille des particules (diamètre entre 0 et 500 nm) et des gouttes écrasées (entre 40 et 80 μm) ont des ordres de grandeur différents (Figure 83). Il est donc peu probable que les gouttes écrasées soient le résultat de la distribution de particules produites avec le mode cône-jet mais plutôt de l'instabilité du cône-jet en mode fuseau pour cette solution (partie 3.3). Remarque : le mode fuseau est connu pour générer une distribution bimodale.

Cette instabilité a été repérée pour tous les échantillons réalisés avec cette solution même pour $Bo_e \sim 20$ et pour toute la gamme de débits explorée.

4.1.2. Étude morphologique des échantillons de la solution 1 lw 85,7 Ac

Pour la solution 1 lw 85,7 Ac Le débit a été testé à une valeur basse (0,0794 mL/h) et une valeur haute (0,397 mL/h), la comparaison Figure 84 montre que pour un débit plus important les gouttes produites sont plus grosses et que certaines s'écrasent contre le collecteur. Dans l'étude préliminaire un effet positif de l'utilisation d'aiguille hypodermique avait été trouvée pour la formation de particules à 0,397 mL/h avec la solution 1 TCI1 90Ac, ici l'utilisation d'aiguille hypodermique (colonne de droite) ne permet pas d'éviter que les gouttes de taille importante correspondant aux plus grosses particules produites à haut débit s'écrasent contre le collecteur.

Pour un Bo_e de 20 et un débit de 0,0794 mL/h le dépôt est comparé avec le dépôt 1 Lw 90Ac (voir encadré Figure 84), les deux échantillons ont été faits dans les mêmes conditions, seule la solution change. Les deux échantillons sont similaires en taille et morphologie. Additionnellement les conductivités des deux solutions sont proches (0,205 mS/cm et 0,193 mS/cm).

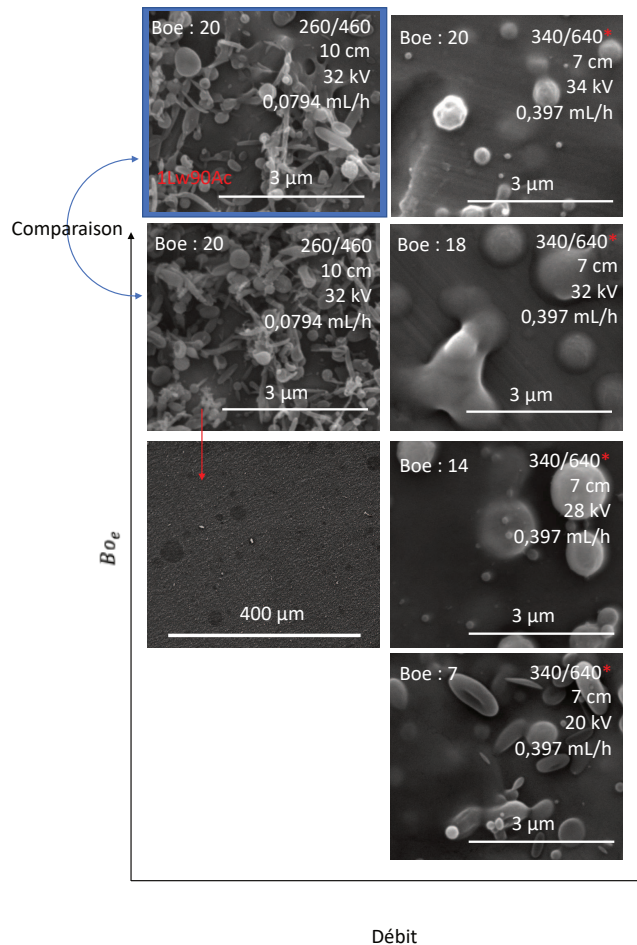


Figure 84 Espace expérimental nombre de Taylor-Débit pour 1w85,7Ac. Dans l'encadré bleu un échantillon est ajouté pour comparaison. Les étoiles * indiquent l'utilisation d'une aiguille biseauté.

La P-EHD est toujours instable car la présence de gouttes écrasées est visible à l'échelle de 400 μm.

4.1.1. Étude morphologique des échantillons de la solution 1 lw 57 Ac 29 EtOH 14 H₂O

Pour favoriser l'évaporation des plus grosses gouttes produites et éviter qu'elles ne s'écrasent contre le collecteur de l'éthanol a été ajouté à la solution. Le solvant voulu initialement était 60Ac 30 EtOH 10 H₂O mais le chitosan n'était pas soluble à cause de la trop faible quantité d'eau, il l'a cependant été pour 57Ac 29EtOH 14H₂O cette solution a donc été testée.

L'espace expérimental est illustré Figure 85 ; pour un potentiel appliqué croissant la taille des particules diminue, pour un débit croissant la taille des particules augmente.

L'addition d'éthanol semble effectivement favorable pour la production de particules, car les gouttes ne s'écrasent pas et forment des particules.

Ces échantillons présentent néanmoins une distribution de taille large. L'utilisation d'une aiguille hypodermique ne change pas la morphologie des particules obtenues.

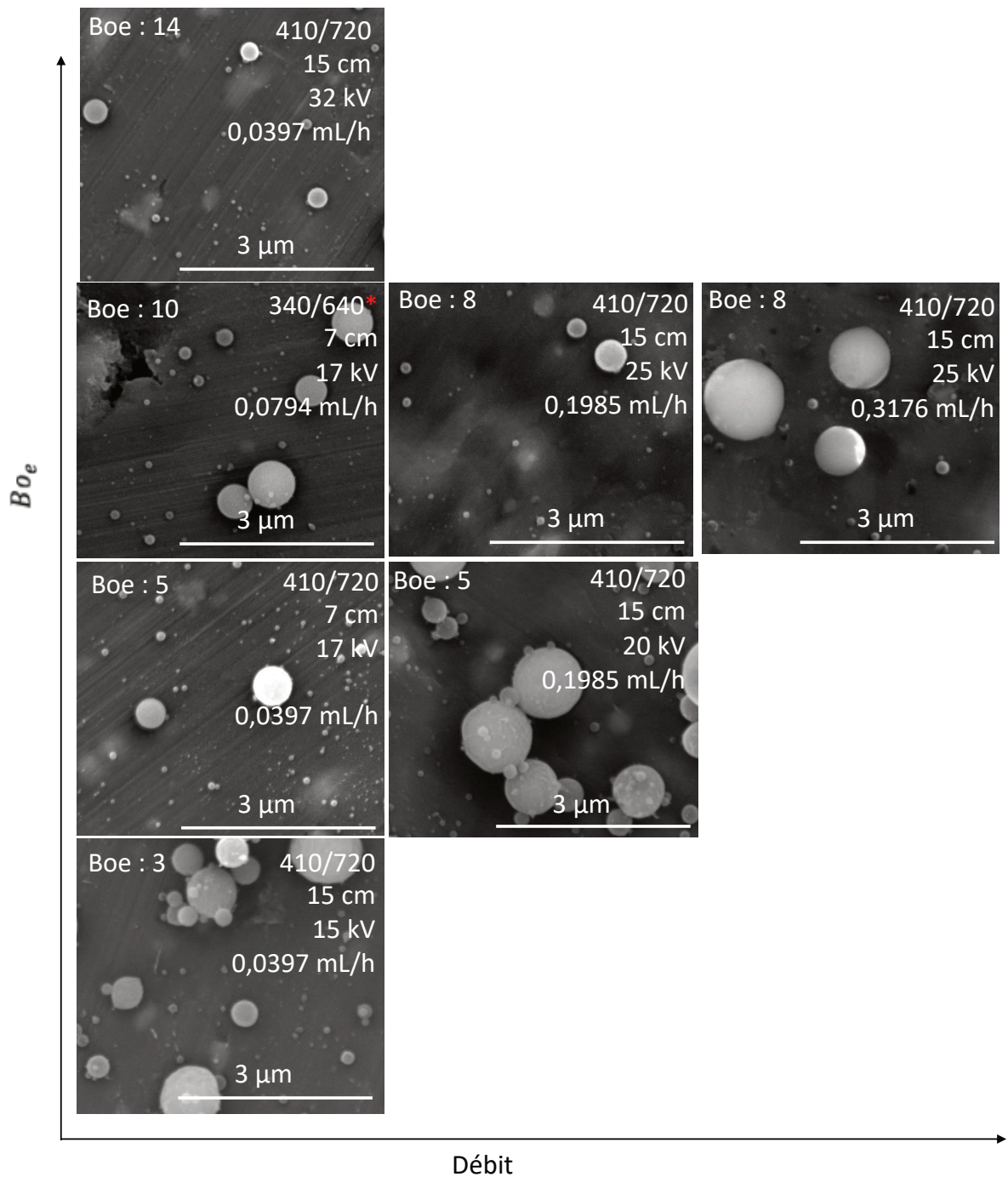


Figure 85 Espace expérimental exploré pour la solution 1 lw 57Ac29EtOH14H2O. Les étoiles * indiquent l'utilisation d'une aiguille biseauté.

4.1.1. Étude morphologique des échantillons de la solution 1 Hw 85 Ac

Le débit a été modifié entre 0,0397 mL/h et 0,397 mL/h (les expériences au-delà de 0,4 mL/h ne sont pas représentées), encore une fois l'utilisation de débits importants mène à la formation de film (voir Figure 86 pour un débit de 0,397 mL/h). La diminution du débit à 0,0397 mL/h permet la réalisation effective de dépôts. La P-EHD avec une canule en verre de petit diamètre est ici accompagnée de dépôts fibreux. Cet aspect fibreux est caractéristique de la fission coulombienne lorsque la masse moléculaire est importante.

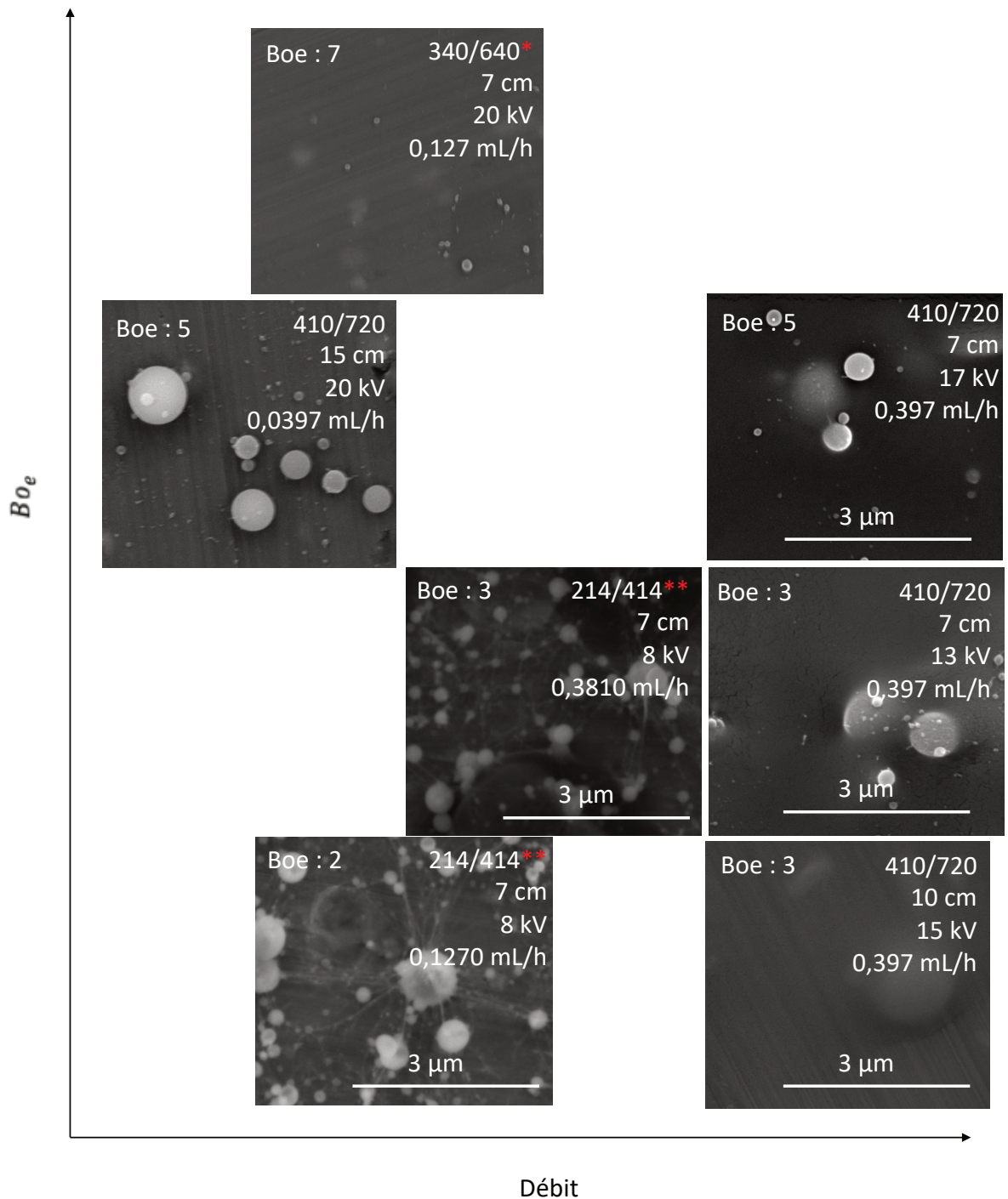


Figure 86 Espace expérimental exploré pour 1 Hw 85 Ac. Les étoiles * indiquent l'utilisation d'une aiguille biseauté, ** aiguille en verre.

Pour tester si le dispositif avec électrode extractrice est avantageux, la même solution a été utilisée avec un débit constant en faisant varier les distances aiguille-collecteur et aiguille-électrode ainsi que la tension pour obtenir le mode « cone-jet glow » (voir Tableau 18 et Figure 87).

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

Tableau 18 Effets de la distance aiguille-électrode et de la distance aiguille-collecteur sur la morphologie des particules pour la solution 1ch HW 85 Ac et la canule droite en acier inoxydable avec un diamètre interne de 410 μm . Débit : 0,397 mL/h. Cone-jet glow mode pour les quatre expériences.

Distance aiguille-collecteur	7	10	15	15
Distance aiguille-électrode	7	10	15	1
Tension électrique	13 kV	15 kV	28 kV	7 kV
Bo_e	1,83	2,17	6,68	1,17
Rayon maximum des particules	0,56 μm	0,73 μm	0,64 μm	1,15 μm
Gouttes écrasées	oui	oui	oui	non

Lorsque la distance parcourue par les gouttes avant collection est trop faible (7 cm) la présence de gouttes écrasées est constatée et le rayon maximal des particules non écrasées est 0,56 μm . En augmentant la distance aiguille-collecteur à 10 cm des gouttes écrasées sont toujours présentes, cependant des particules plus grosses ont pu être produites, éventuellement grâce à un temps d'évaporation plus long. Lorsque la distance de collection augmente encore à 15 cm, le rayon maximal diminue à 0,63 μm hypothétiquement à cause d'un champ électrique plus faible permettant une moins bonne évaporation.

L'introduction d'une électrode extractrice permet d'éliminer la présence de gouttes écrasées, le rayon maximal constaté est alors de 1,15 μm .

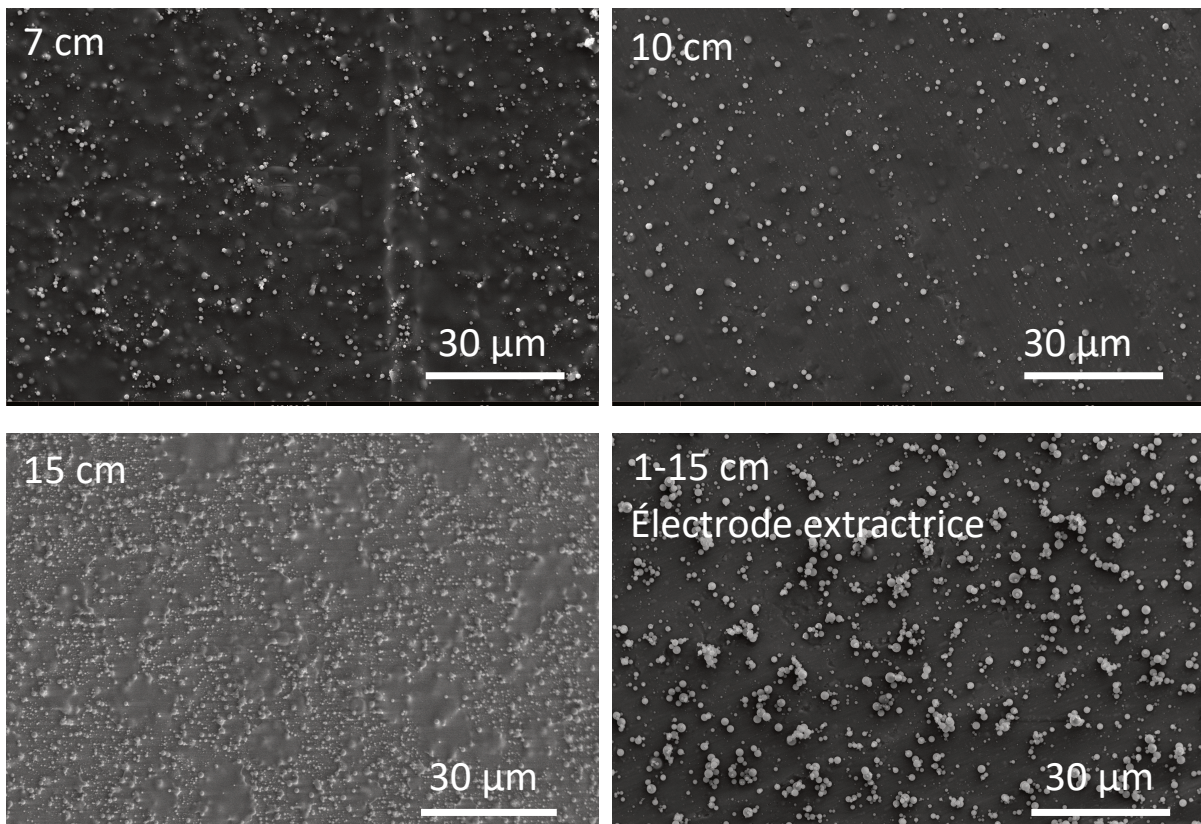


Figure 87 Influence de la distance d'évaporation et du dispositif utilisé sur la morphologie obtenue. Solution 1ch HW 85 Ac et la canule droite en acier inoxydable avec un diamètre interne de 410 μm . Débit : 0,397 mL/h. Mode cone-jet pour les quatre expériences.

Par la suite en gardant une électrode extractrice à la même distance et en augmentant le débit à 1,985 mL/h on observe $r_{\max}=1,2\ \mu\text{m}$ et la présence de gouttes écrasées.

Enfin pour éviter la présence de gouttes écrasées, une méthode contre-intuitive est la diminution de la conductivité électrique de la solution utilisée. En effet, lorsque la conductivité électrique est diminuée les gouttes produites sont de taille plus importante, cependant la polydispersité diminue aussi et au final moins de grosses gouttes sont produites (cf. partie 4.2.3).

4.1.2. Fission coulombienne

La masse moléculaire du chitosan utilisé permet de modifier la morphologie des particules produites. L'utilisation de chitosan avec une basse masse moléculaire mène à la formation de particules en forme de globules, de sphères irrégulières et de formes allongées (Figure 88).

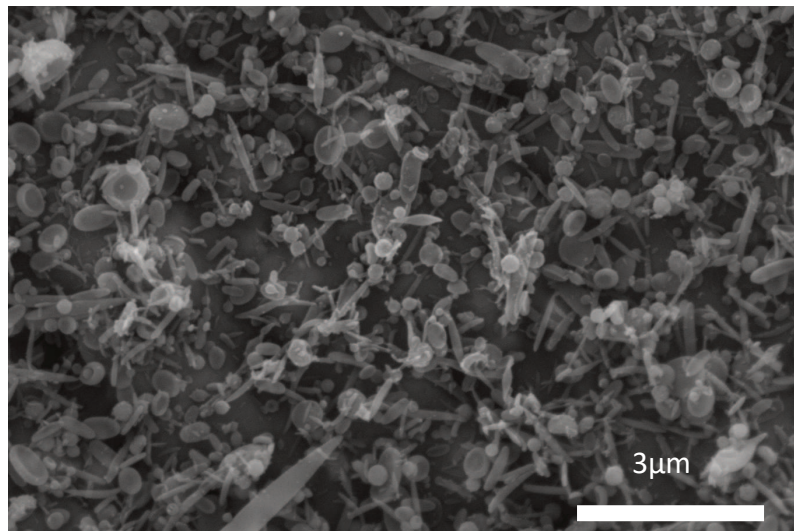


Figure 88 P-EHD de chitosan à basse masse moléculaire. Tension 32 kV, débit 0.0794 mL/h, solution 1ch LW 90Ac, distance 10 cm.

Les formes allongées pourraient être liées à la déformation des gouttes qui a lieu avant la fission coulombienne lorsque des gouttes sont soumises à un champ électrique (Duft *et al.*, 2003).

Lorsque la fission coulombienne a lieu avec un chitosan de masse moléculaire plus important (régime enchevêtré), des petites fibres sont observables sortantes des particules (Figure 89).

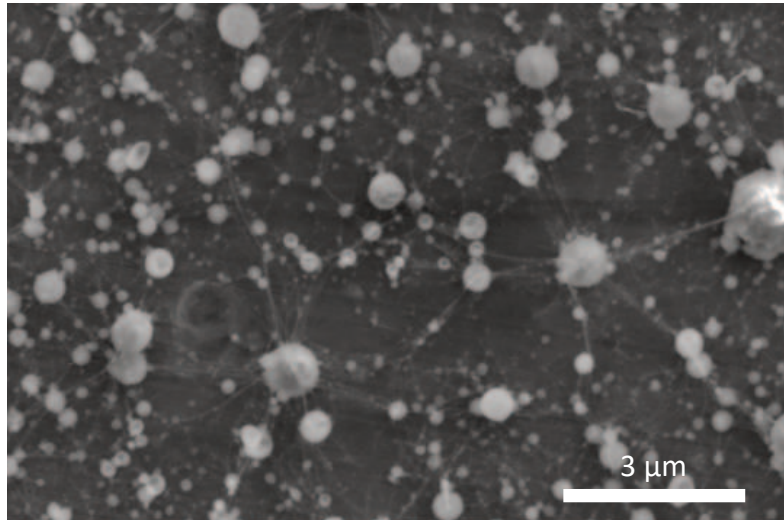


Figure 89 Fission coulombienne pour solution 1 Ch HY 85 Ac, distance aiguille-collecteur 7 cm, potentiel 8 kV, débit : 0,127 mL/h, aiguille en verre.

Quand la même expérience est répétée dans les mêmes débits et la même solution et aiguille avec l'électrode extractrice la formation de microfibrilles est limitée (Figure 90).

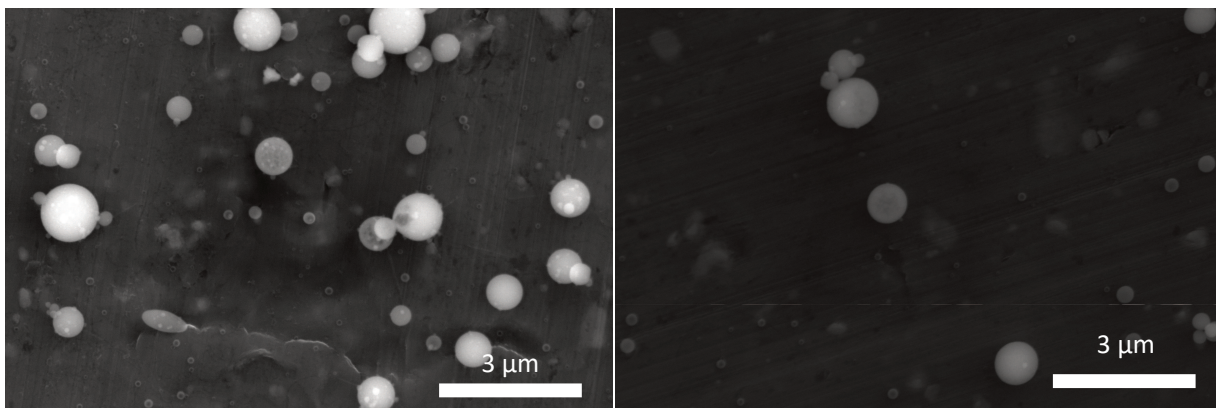


Figure 90 Microscopies d'échantillons réalisés à l'aide d'une électrode extractrice. Solution 1 Ch Hw 85Ac, aiguille en verre, distance aiguille-collecteur 15 cm. Débit de 0,1016 mL/h pour l'image de gauche et débit de 0,2794 mL/h pour l'image de droite.

La comparaison des Figure 89 et Figure 90 montre que l'utilisation de l'électrode extractrice permet de limiter la fission coulombienne.

Ce phénomène, pourrait être expliqué par le fait qu'utiliser une électrode plus proche de l'aiguille intensifie la décharge couronne dont les ions négatifs neutralisent le jet (Korkut, Saville et Aksay, 2008).

4.2. Distribution en taille des particules

4.2.1. Forme de la distribution

La distribution en taille des particules permet de gagner en information sur les processus physiques régissant la taille des particules.

Pour évaluer la distribution en taille des particules, un échantillon sans présence de gouttes écrasées a été choisi pour la solution 1ch Hw 85Ac. Un échantillon effectué avec un débit important (0,397 mL/h) et une faible conductivité a été sélectionné car des particules de tailles plus importantes sont plus faciles à compter, le comptage a été fait sur 235 particules (Figure 91a). Dans la littérature il est possible de lire que la distribution en taille des particules suit une loi log-normale ou une loi log-normale à plusieurs composantes (Le *et al.* 2018). Cependant les distributions en taille des particules des échantillons produits ne correspondent pas à ces distributions. En effet, lorsque l'histogramme des tailles de particules est représenté par rapport à une échelle logarithmique, les données sont réparties asymétriquement et donc ne suivent pas une loi log-normale. Enfin, ajouter des composantes à un modèle permet de mieux décrire les données mais résulte aussi en une perte d'information. En effet, un modèle log-normal à trois composantes a été testé, comme précédemment décrit dans la littérature (Le *et al.* 2018) il donne de très bons résultats en termes de log-vraisemblance ou critère d'Aikake, cependant il ne restitue pas la distribution des quantiles de l'échantillon pour la queue de distribution. À l'aide de comparaison quantiles-quantiles les différents types de distributions ont été comparés, le choix final se porte sur la distribution gamma (cf. Figure 91b).

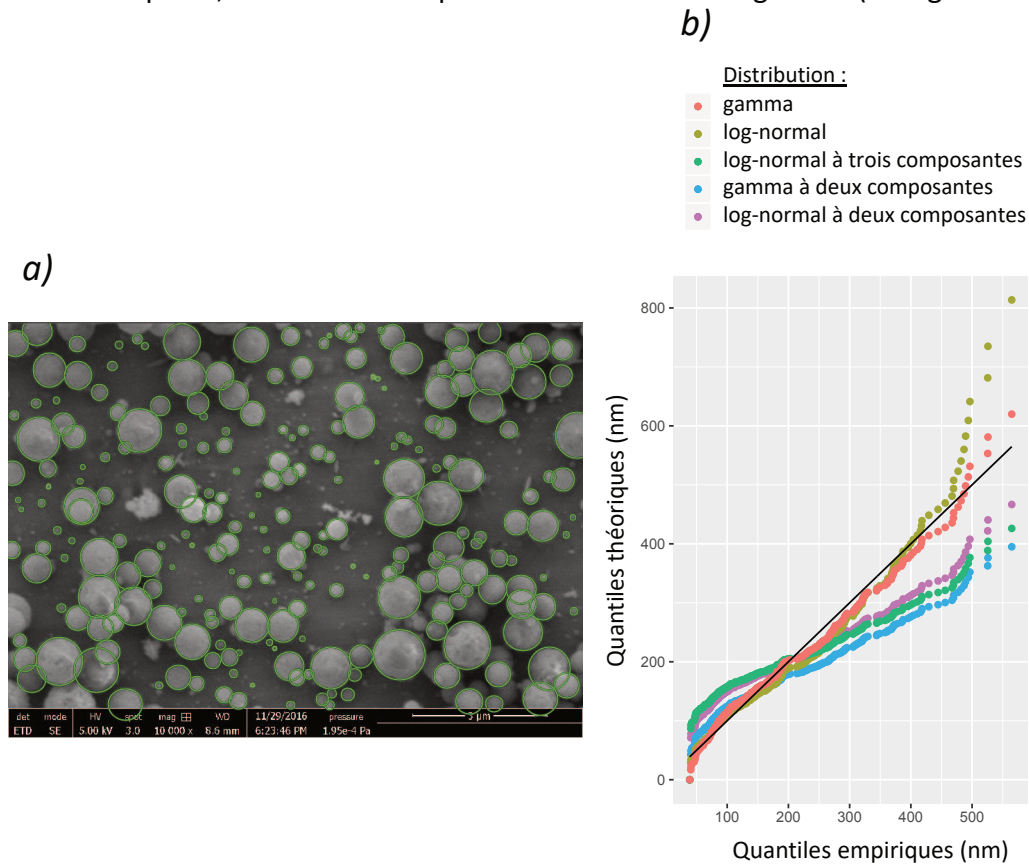
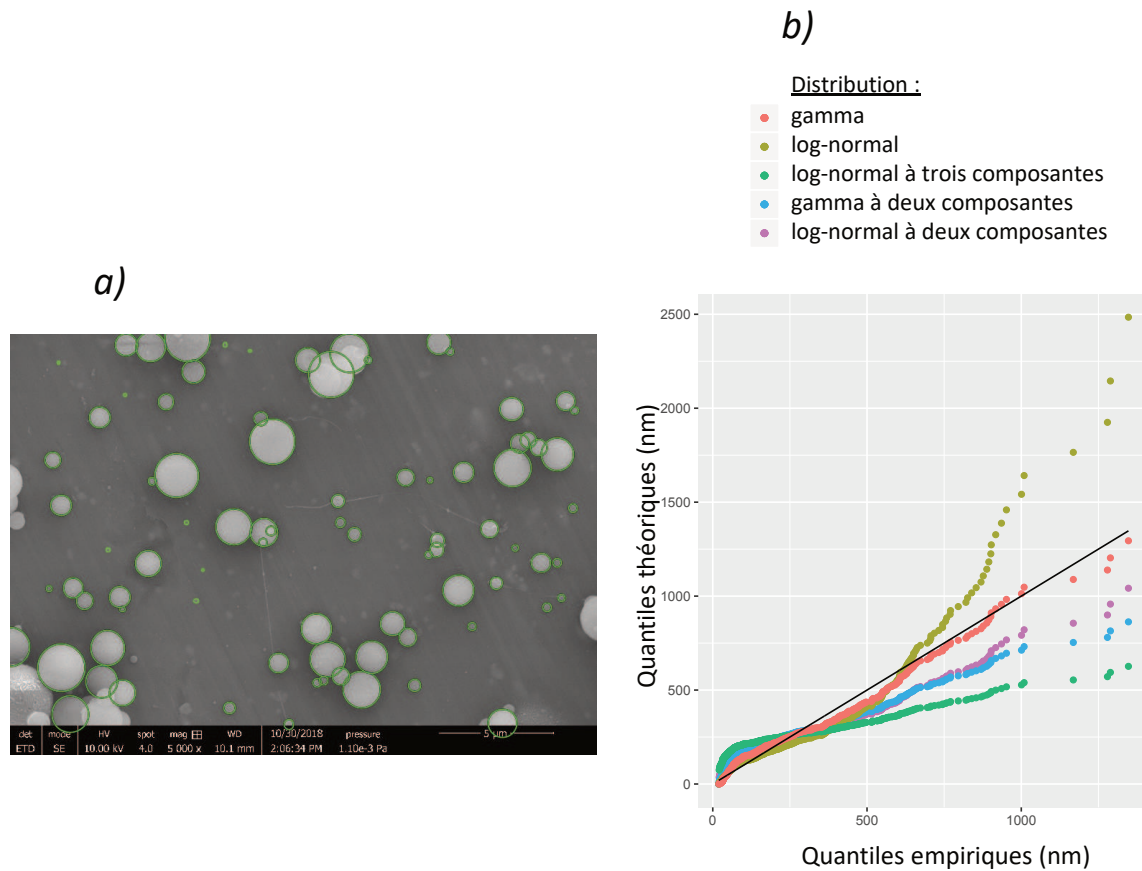


Figure 91 a) Comptage manuel des tailles de particules. Un cercle est tracé autour de chaque particule pour mesurer l'aire. Échantillon : 1 ch TC1 90Ac, 0,397 mL/h, 30 kV, distance aiguille-collecteur : 7 cm, aiguille : 340/640 biseauté. Dispositif simple. b) Comparaison des quantiles de la distribution de taille des particules avec la distribution des quantiles théoriques des distributions théoriques ajustées aux données.

De même pour un échantillon effectué avec l'électrode extractrice un comptage a été effectué sur 552 particules dans différentes zones du collecteur, la même tendance est toujours visible (Figure 92):



➔ La distribution en taille des particules peut être décrite par une distribution gamma.

Aucune distribution bimodale n'a pu être observée, cela implique que le mécanisme de rupture du jet n'est pas axisymétrique comme souvent reporté en P-EHD. L'autre mécanisme de rupture souvent rencontré en P-EHD est le mode asymétrique, ce mode est causé par une conductivité de la solution trop importante.

La distribution gamma est rencontrée par exemple pour les jets non électrifiés (Eggers et Villermaux, 2008).

En effet, il a été démontré pour un ligament dont l'étirement est suffisamment rapide que le diamètre du jet décroît rapidement, ainsi la longueur d'onde des perturbations dominantes est constamment modifiée, il en résulte qu'aucune taille de goutte ne peut être choisie (Marmottant, 2001), dans sa thèse Marmottant montre alors que les tailles finales des gouttes obtenues vont suivre une distribution gamma (Marmottant, 2001). La taille moyenne de cette distribution est alors de l'ordre du diamètre du ligament au moment où il se sépare du jet (Eggers et Villermaux, 2008).

Dans le cas de la P-EHD lorsque le jet subit des perturbations de type asymétrique, le jet est accéléré et étiré très fortement (Gañán-Calvo *et al.*, 2018). L'explication donnée par Mar-mottant pourrait alors éventuellement s'appliquer au cas de la P-EHD de chitosan.

4.2.2. Moyenne de la distribution

Comme reporté plus tôt dans l'analyse bibliographique (Loi L2) le modèle de Gañán-Calvo permet de prédire l'ordre de grandeur de la taille des gouttes à l'aide de la relation suivante :

$$d_{goutte-axi} = 1,89d_j = \frac{k_d}{\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho\epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \quad \text{Eq. 89}$$

Avec $k_d = 2,9$. Dans ce modèle les gouttes produites font 1,89 fois la taille du jet car le mécanisme de rupture est axisymétrique. Comme dans notre la rupture considérée est asymétrique, nous faisons l'hypothèse que la taille des gouttes est diamètre égal à celle du jet, la relation modifiée est donc la suivante :

$$d_g = d_j = \frac{k_d}{1,89\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho\epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \quad \text{Eq. 90}$$

Il est possible de considérer alors la taille moyenne des particules comme la taille moyenne des gouttes après évaporation du solvant grâce à la relation introduite par Zhang & Kawakami (2010) :

$$d_p = d_g \times \left(\frac{C_{ch}}{\rho_p} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 91}$$

Avec C_{ch} la concentration en chitosan dans la solution et ρ_p la densité des particules de chitosan. Le rayon final des particules est donc :

$$r = \frac{k_d}{2 \times 1,89\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho\epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \times \left(\frac{C_{ch}}{\rho_p} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 92 – L14}$$

où la densité ρ_p est une constante inconnue. La figure (Figure 93) présente la comparaison de ce modèle avec la taille des particules obtenues pour différentes solutions et débits pour des échantillons avec peu de gouttes écrasées. Les 13 échantillons pour lesquels le comptage des particules a été effectué sont présentés en annexe.

Après ajustement la densité des particules est estimée égale à $0,19 \text{ g. cm}^{-3}$. Les fournisseurs indiquent une densité du chitosane comprise entre $0,15 \text{ g. cm}^{-3}$ et $0,3 \text{ g. cm}^{-3}$ pour le chitosan en flocons ainsi cette valeur n'est pas anormale. Cependant cette valeur est basse en comparaison de la densité du chitosan calculée à partir de sa structure cristalline ($\rho = 1,35 \text{ g. cm}^{-3}$ pour le chitosan et $\rho = 1,38 \text{ g. cm}^{-3}$ pour l'acétate de chitosan (Sakurai *et al.*, 1985; Yamamoto *et al.*, 1997)). Cette différence suggère que les particules sont poreuses.

Maîtrise et contrôle des différents modes EHD pour la production de particules submicrométriques

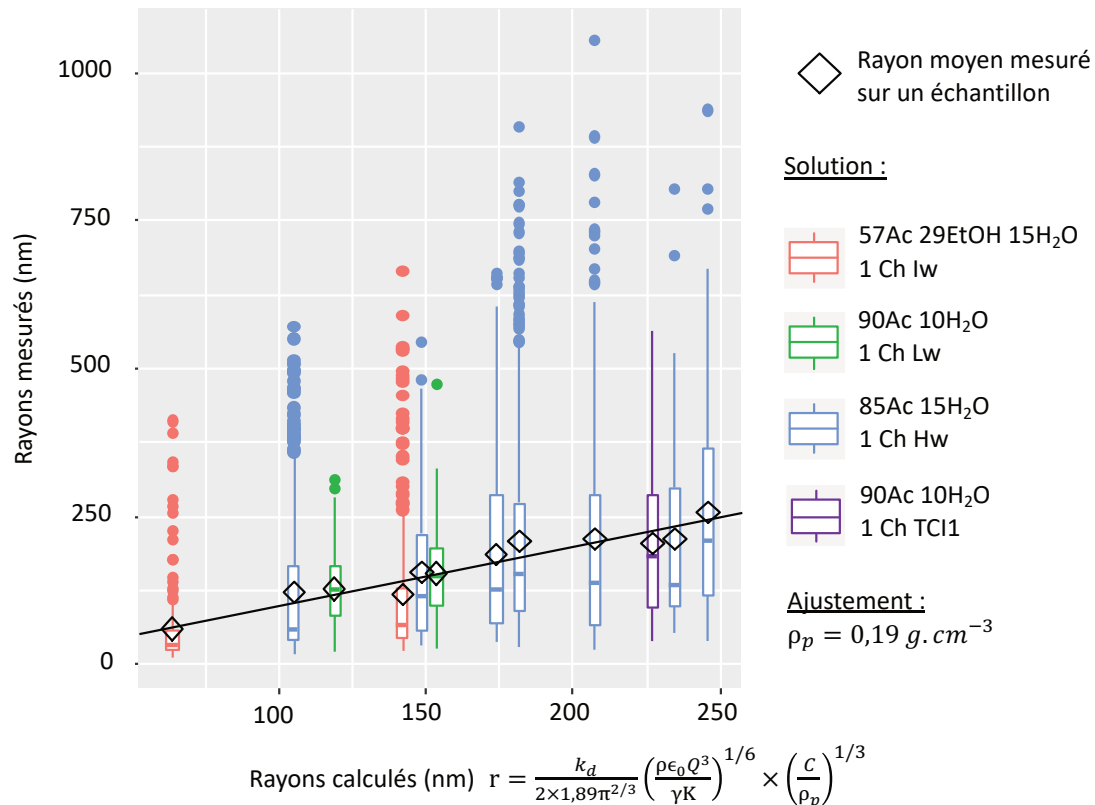


Figure 93 Boîtes à moustaches de la distribution en taille des particules pour différents échantillons. Chaque boîte à moustache représente un échantillon pour lequel au moins 100 particules ont été mesurées à partir des images MEB. Les losanges représentent les rayons moyens mesurés pour chaque échantillon. En abscisse, le rayon prédit avec les formules de Gañán-Calvo, Zhang et Kawakami et en considérant que le rayon moyen des gouttes produites est égal à celui du jet. En ordonnée, les rayons mesurés.

Pour tester la validité du modèle un graphique similaire avec barres d'erreur a été produit (Figure 94). L'estimation de l'erreur standard sur le rayon moyen mesuré (erreur verticale) est faite par méthode de ré-échantillonnage (bootstrap).

L'estimation de l'erreur standard sur le rayon prédit théoriquement (erreur horizontale) est faite en considérant que la source d'erreur principale ne vient pas de la mesure elle-même mais des variations des propriétés de la solution en fonction de la température et du vieillissement. Pour la conductivité, on considère à partir des données sur le vieillissement que l'incertitude relative sur la conductivité est de 20%, $\frac{\Delta K}{K} \approx 0,2$, pour la tension superficielle, il est possible de considérer une erreur relative de 10% (Davila et Barrero, 1997), $\frac{\Delta \gamma}{\gamma} \approx 0,1$. Pour les calculs, la densité est estimée à partir d'une simple loi des mélanges ce qui mène à une erreur de 10%; $\frac{\Delta \rho}{\rho} \approx 0,1$. D'après le fournisseur du pousse-seringue, l'erreur sur le débit est $\frac{\Delta Q}{Q} \approx 0,02$. (L'erreur relative sur la pesée est estimée à 5% à cause de l'humidité contenue dans le chitosan).

À partir de la formule :

$$r = \frac{k_d}{2 \times 1,89\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho\epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \times \left(\frac{C_{ch}}{\rho_p} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 93 – L14}$$

L'incertitude relative totale est donc :

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{1}{3} \frac{\Delta C}{C} \approx 0,1 \quad \text{Eq. 94}$$

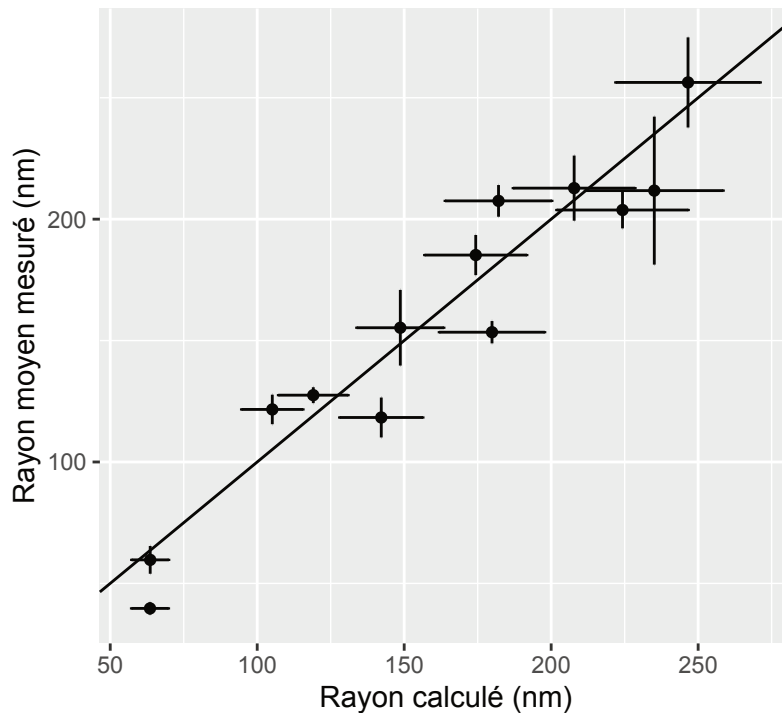


Figure 94 Comparaison du rayon moyen mesuré avec le rayon calculé $r = \frac{k_d}{2 \times 1,89\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho\epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \times \left(\frac{C}{\rho_p} \right)^{1/3}$. Pour chaque observation, l'erreur horizontale correspond à l'erreur standard sur le calcul causée par l'incertitude sur les grandeurs ρ , γ , K et sur le débit Q utilisé. L'incertitude verticale correspond à l'erreur standard sur le rayon moyen mesuré.

Sur la courbe Figure 94, il est possible de constater que le modèle n'explique pas entièrement le rayon mesuré car certains points sont hors de l'intervalle d'erreur. Cependant le modèle possède une valeur prédictive intéressante. Les deux points en bas à gauche de la Figure 94 sont faits avec la même solution et le même débit mais avec des tensions différentes (15 kV et 32 kV), leurs rayons moyens sont alors significativement différents (60 nm et 40 nm respectivement). Ces résultats sont cohérent avec le fait que la constante k_d montre une légère dépendance par rapport au diamètre de l'aiguille et à la tension utilisée (Gañán-Calvo, 1999).

Le modèle a aussi été comparé avec d'autres résultats de la littérature (Figure 95). Après comparaison le modèle permet de prédire les variations de diamètre mesurées par Zhang et Kawakami à l'exception de quelques points dont la conductivité est importante ($K > 0,6$ S/m). Le modèle ajusté aux données de Zhang et Kawakami diffère du modèle de l'étude présente par la constante $\rho_p = 0,035g.cm^{-3}$. Cela se vérifie expérimentalement par le fait que Zhang et Kawakami rapportent la présence de cavités à la surface des particules ce qu'ils

expliquent par la formation rapide d'une peau de polymère à la surface de la goutte au début du séchage suivie d'une réduction de taille liée à l'évaporation du solvant, le rayon mesuré est donc plus important, il faut aussi noter que la déposition a lieu sous flux d'azote avec une humidité relative inférieure à 20%.

Pour Ardila *et al.* la densité estimée $\rho_p = 1,04 \text{ g.cm}^{-3}$ est proche de la densité du chitosan sous forme cristalline ce qui suggère que les sphères produites sont peu poreuses, les conditions d'évaporation sont 20 % < humidité relative < 30 % et 22°C. Les quatre points repérés sur le graphe (Figure 95) par un astérisque correspondent à la pulvérisation d'une même solution avec un débit constant en faisant varier la distance et la tension appliquée (15 kV \rightarrow 33 kV, 5cm \rightarrow 11 cm), ces paramètres ont une influence faible sur le rayon final.

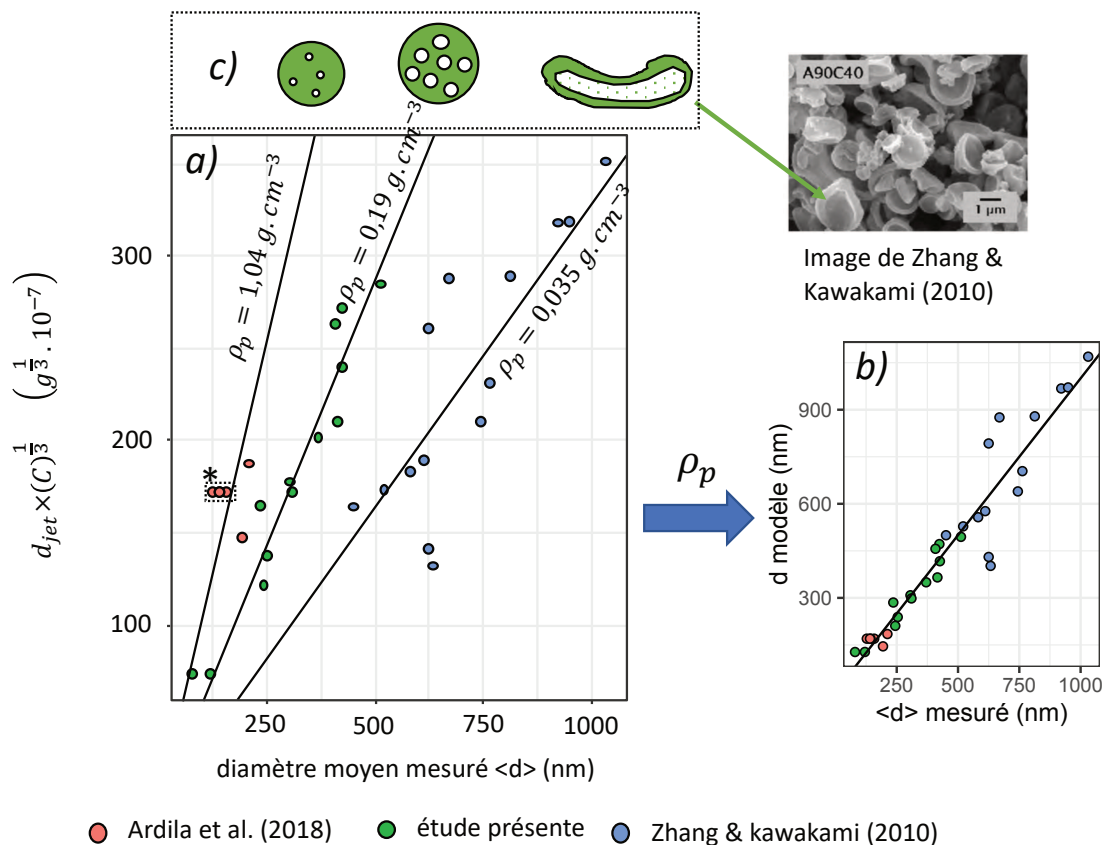


Figure 95 Comparaison du modèle avec les résultats présents dans la littérature. A) Pour chaque échantillon la valeur $d_{jet} \times (C)^{\frac{1}{3}}$ est calculée avec le modèle de Gañán-Calvo et est représentée en fonction du diamètre moyen mesuré <d>. Le modèle considéré est $d_{jet} \times (C)^{\frac{1}{3}} \times (\rho_p)^{-\frac{1}{3}} = \langle d \rangle$, donc pour un tracé de $d_{jet} \times (C)^{\frac{1}{3}}$ en fonction de <d>, la pente est égale à $(\rho_p)^{\frac{1}{3}}$, à chaque jeu de données correspond une densité ρ_p différente. B) Les densités calculées à partir du graphe a) sont incluses dans le modèle final pour représenter $d_{jet} \times (C)^{\frac{1}{3}} \times (\rho_p)^{-\frac{1}{3}}$ en fonction de <d>. C) Représentation schématique de la variation de densité des particules de chitosan.

Au final ces différences de densité calculées peuvent avoir plusieurs origines :

- Conditions d'évaporation différentes.
- Méthodes de comptage différentes : en effet Ardila *et al.* et Zhang et Kawakami ont utilisé des logiciels de comptage, l'utilisation de ces logiciels peut poser problème surtout si les particules se recouvrent.

Le modèle utilisé implique que la viscosité des solutions n'a pas d'effet sur la taille finale des particules ce qui est contraire aux conclusions de Zhang et Kawakami et Ardila *et*

al., cependant le modèle utilisé dans l'article de Zhang et Kawakami ($\langle d_p \rangle \sim \left(\frac{c_{ch}}{\rho_p}\right)^{\frac{1}{3}} * Q^{\frac{1}{3}}$) n'a pas permis d'expliquer la variation de taille des particules alors que ce modèle le permet.

Remarque : les résultats de Sreekumar *et al.* ont été volontairement exclus en raison d'un mauvais comptage de la taille des particules (voir annexe Figure 123).

Pour tester les limites du modèle il faudrait de nouvelles expériences en faisant varier la concentration en chitosan utilisée, parmi les données disponibles seules celles de Ardila *et al.* ont une concentration variable. De plus, en fonction de la concentration en chitosan le mécanisme d'évaporation pourrait changer modifiant alors ρ_p . Une hypothèse forte du modèle est que le rayon des gouttes est celui du jet, il est possible que la relation soit plutôt $r_g = k_1 r_j$ avec $k_1 \neq 1$. Dans le cadre du modèle développé ici la constante k_1 serait absorbée dans le terme d'évaporation.

Une analyse par sonde ionique focalisée (FIB : Focused Ion Beam) sur les particules produites permettrait de vérifier leur densité et donc d'évaluer la validité du modèle d'évaporation. Additionnellement, capturer une image du jet par microscopie permettrait de mesurer précisément la taille du jet et d'affiner le modèle d'évaporation.

Enfin malgré la présence de décharge couronne le modèle de Gañán-Calvo permet toujours de décrire les variations de taille des particules produites.

4.2.3. Largeur de la distribution

La largeur de la distribution est mesurée à l'aide du coefficient de variation :

$$CV = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{d}} = \frac{1}{\bar{d}} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad \text{Eq. 95}$$

Cet indice permet d'évaluer la largeur relative de la distribution. Par exemple, pour une application en vectorisation, le but serait de minimiser la polydispersité des particules pour mieux prédire leur comportement. Pour les échantillons réalisés le coefficient de variation est compris entre 0,36 et 1,4. L'influence de différents paramètres (tension électrique, distance aiguille-collecteur, distance aiguille-électrode, débit et conductivité) sur le coefficient de variation est étudiée. Après comparaison le seul paramètre significatif trouvé est la conductivité de la solution.

Une corrélation est trouvée entre la conductivité et le coefficient de variation de la distribution ($p\text{-value} = 3,202 \cdot 10^{-13}$, $R^2=0,9733$) (Figure 96).

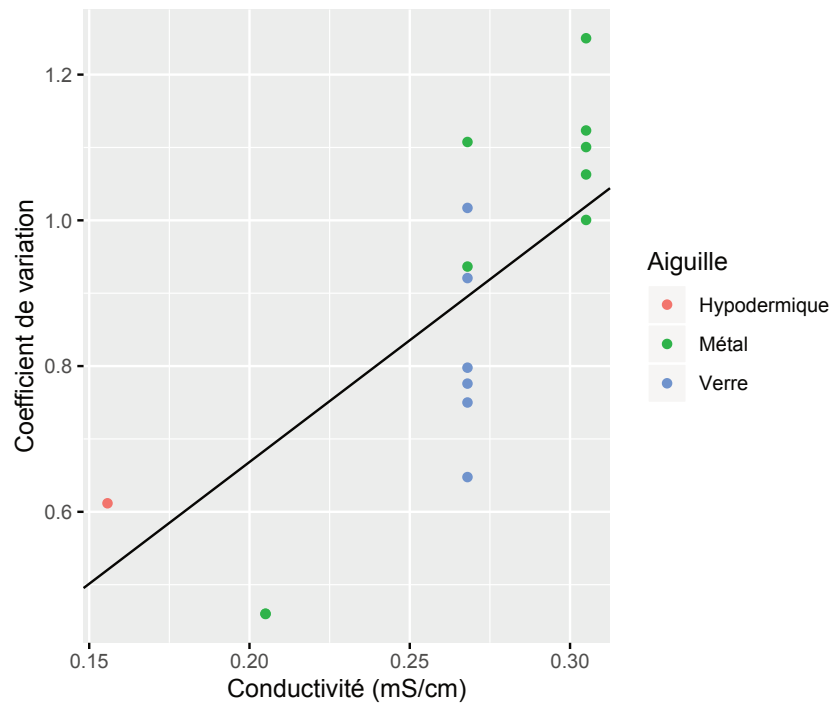


Figure 96 Influence de la conductivité sur le coefficient de variation.

➔ La polydispersité peut être limitée en réduisant la conductivité.

Cette tendance est facilement vérifiable sur la Figure 93 où l'on peut vérifier que les échantillons produits avec la solution 90Ac (basse conductivité) ont les distributions de tailles de particules les plus étroites.

Le fait que la polydispersité soit corrélée à la conductivité est cohérent, en effet, une conductivité importante favorise les mouvements de fouet de la rupture asymétrique du jet.

4.3. Particules en milieu aqueux

Pour tester la mise en suspension des particules de chitosan, une feuille d'aluminium sur laquelle était déposé des particules a été immergée dans de l'eau puis soumise à sonication pour suspendre les particules.

L'eau est laissée à sécher sur une feuille d'aluminium et enfin passée au microscope électronique à balayage.

Après évaporation de la solution, aucune particule n'a été déposée sur l'aluminium indiquant que les particules de chitosan n'ont pas gardé leur forme dans l'eau et sont probablement dissoutes.

Par analyse des spectres IR-TF des dépôts, il est possible de constater que les échantillons sont constitués d'acétate de chitosan et de résidus d'acide acétique (cf. Figure 97a). Le

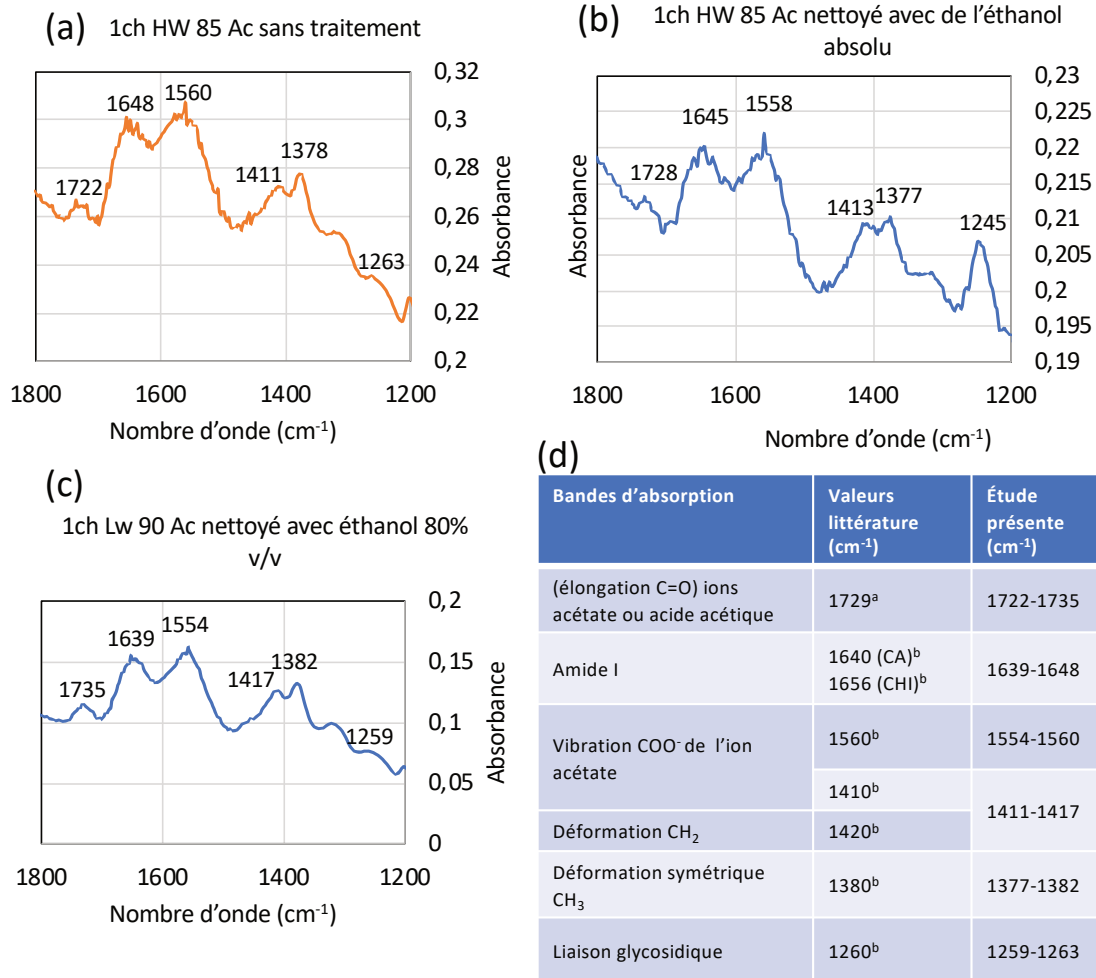
chitosan forme donc un sel soluble avec l'acide acétique expliquant la difficulté à suspendre les particules en solution.

Ce résultat est contraire à celui rapporté par Arya *et al.* qui après caractérisation IR-TF rapportent que les particules de chitosan produites avec ou sans protocole de neutralisation sont dépourvue d'ions acétate (Arya *et al.*, 2009).

Deux protocoles de neutralisation ont été testés : immersion 30 minutes dans de l'éthanol absolu et immersion 30 minutes dans 80% v/v éthanol. Après spectroscopie IR-TF, il est possible de constater que les échantillons sont toujours formés d'acétate de chitosan et d'acide acétique (Figure 97bc).

Trois futurs protocoles à tester sont :

- (i) le nettoyage du chitosan avec de l'éthanol en augmentant progressivement la concentration en eau (immersions successives de 30 minutes dans 100% v/v, 70% v/v, 50% v/v, 0% v/v éthanol comme suggéré par (Madihally et Matthew, 1999; Arya *et al.*, 2009)).
- (ii) Racler les particules de chitosan et les placer dans la solution de neutralisation utilisée dans la partie III.2.2.1. Remarque : cette méthode ne peut être utilisée directement sur feuille d'aluminium car la soude attaquerait l'aluminium.
- (iii) Pulvérisation directe dans une solution de nettoyage.



^aArya et al. (2009), ^bMauricio-Sánchez et al. (2018)

Figure 97 Spectres IR-TF acquis sur les dépôts de particules de chitosan sans protocole de neutralisation a) et avec protocole de neutralisation b,c). ^a(Arya et al., 2009)^b(Mauricio-Sánchez et al., 2018).

5. Conclusion

La P-EHD pour la production de particules de chitosan peut être améliorée en utilisant une aiguille en verre avec un petit diamètre et une électrode extractrice. La taille moyenne des particules peut être prédite à l'aide de la formule de Gañán-Calvo (L2) et d'un modèle d'évaporation simple.

$$r = \frac{k_d}{2 \times 1,89\pi^{2/3}} \left(\frac{\rho\epsilon_0 Q^3}{\gamma K} \right)^{1/6} \times \left(\frac{C_{ch}}{\rho_p} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 96}$$

Avec $k_d = 2,9$. Pour les échantillons considérés la distribution en taille des particules semble suivre une distribution gamma et non log-normale, la polydispersité de cette distribution peut être réduite en diminuant la conductivité de la solution. Les résultats rapportés sont en accord avec la courbe rapportée par Zhang et Kawakami, à l'avenir il serait intéressant de tester les limites de cette courbe et d'explorer sa validité pour des conductivités plus faibles.

En raison de la conductivité importante des solutions, la P-EHD de solutions de chitosan peut être accompagnée de décharge couronne ce qui pourrait expliquer les instabilités remarquées par certains auteurs. À l'avenir pour produire des particules de chitosan de manière monodisperse il serait intéressant de supprimer complètement la décharge couronne en utilisant des aiguilles de diamètre inférieur à 0,1 mm comme suggéré dans (Borra, 2018).

V. De la nature à la mise en forme du polymère

Une approche biomimétique a été mise en place dans le but de développer de nouveaux matériaux à base de chitosan. Les propriétés ciblées sont l'hygrochromie présente chez certains scarabées et l'hydrophobie des ailes de cigales méditerranéennes. La bioinspiration s'intéresse aux formes, matériaux, processus et interactions des systèmes biologiques. L'approche développée ici s'intéresse aux formes présentes chez certains insectes. Dans l'objectif de réaliser des matériaux bio-inspirés à base de chitosan, nous nous sommes intéressés à plusieurs insectes pour étudier comment la chitine (dont le chitosan est un dérivé) était mise en forme dans la nature.

Plus spécifiquement nous nous sommes intéressés à deux scarabées dont les élytres¹⁴ présentent des propriétés hygrochromiques et mécaniques intéressantes (*Dynastes hercules* et *Tmesisternus isabellae*) et à la cigale méditerranéenne dont les ailes sont hydrophobes.

Ces trois insectes sont particulièrement intéressants, car en arrangeant des formes simples ; films, fibres et billes ils possèdent des propriétés telles que l'hygrochromie, l'hydrophobie ou encore des propriétés mécaniques supérieures.

Ce pourquoi nous nous intéressons aux formes présentes dans ces insectes et à la reproduction de ces formes.

V. De la nature à la mise en forme du polymère.....	181
1. De <i>Tmesisternus isabellae</i> à la production d'un film hygrochrome	183
1.1. L'hygrochromie chez <i>T.isabellae</i>	183
1.2. Abstraction et stratégie applicative	183
1.3. Production d'un film hygrochrome.....	184
2. De <i>Dynastes hercules</i> à la production de fibres.....	188
2.1. Présentation de <i>D.hercules</i>	188
2.2. Étude de la structure des élytres de scarabée et de <i>Dynastes hercules</i>	189
2.3. Abstraction.....	196
2.4. Reproduire les fibres.....	197
3. Des cigales méditerranéennes aux billes en arrangement compact	200
3.1. Les ailes de cigales méditerranéennes.....	200
3.2. Abstraction et stratégie applicative	201
3.3. Reproduire la nature.....	202
4. Conclusion	205

¹⁴ Élytre : Aile antérieure des coléoptères, fortement sclérifiée, pouvant former un étui sous lequel se replie l'aile postérieure et protégeant celle-ci. (Larousse).

D'après la norme ISO 18458 - Biomimétique : terminologie, concepts et méthodologie, la démarche biomimétique correspond aux étapes suivantes :

- Analyse des systèmes biologiques
- Abstraction de ces systèmes en un modèle
- Application du modèle à un besoin technique ou organisationnel (produit, service) répondant à un besoin défini.

Dans ce chapitre la même démarche est réalisée, la première étape est réalisée par caractérisation des spécimens et/ou à l'aide de la littérature. Dans la seconde étape un modèle simplifié des formes étudiées est élaboré. Enfin la stratégie applicative est présentée.

1. De *Tmesisternus isabellae* à la production d'un film hydrochrome

1.1. L'hygrochromie chez *T.isabellae*

T. isabellae est un scarabée présentant des propriétés hygrochromiques. Lors d'une augmentation de l'humidité la couleur de ses élytres passe de dorée à rouge. Le phénomène provient des écailles de l'élytre et a été expliqué par Liu *et al.* À l'intérieur deux types de plans se succèdent, des plans contenant de la mélanoprotéine, et des plans contenant des particules et de l'air. D'après Liu *et al.* le changement de couleur provient de deux phénomènes (Liu *et al.*, 2009):

(i) Lorsque l'humidité augmente la mélanoprotéine absorbe l'eau et les plans correspondants augmentent en taille changeant la couleur des écailles de l'élytre.

(ii) Lorsque l'humidité augmente de l'eau infiltre la couche constituée de particules et d'air et change l'indice de réfraction du milieu, ce qui a pour effet de changer la couleur des écailles.

En tirant partie du mécanisme (ii) Seo *et al.* ont pu produire un film hydrochrome, pour cela ils ont arrangé des billes de silice de tailles très régulières dans un arrangement compact (Seo *et Lee*, 2017).

1.2. Abstraction et stratégie applicative

Pour le mécanisme (i), l'hygrochromie est due au changement d'épaisseur des couches de mélanoprotéines lors du changement d'humidité changeant le chemin parcouru par la lumière. Le chitosan présente un comportement similaire à la mélanoprotéine, en présence d'humidité il peut gonfler. Il est donc possible d'utiliser ce même mécanisme pour obtenir un comportement hygrochromique (Figure 98). La stratégie envisagée consiste alors à déposer successivement des couches de chitosan et d'alginate pour recréer une structure multicouche. Dans une étude future il pourrait être envisagé de réticuler ioniquement l'alginate pour qu'il n'enfle plus lors d'un changement d'humidité et obtenir ainsi des couches de tailles fixes et d'autres de tailles variables (Martinsen, Skjåk-Bræk *et Smidsrød*, 1989).

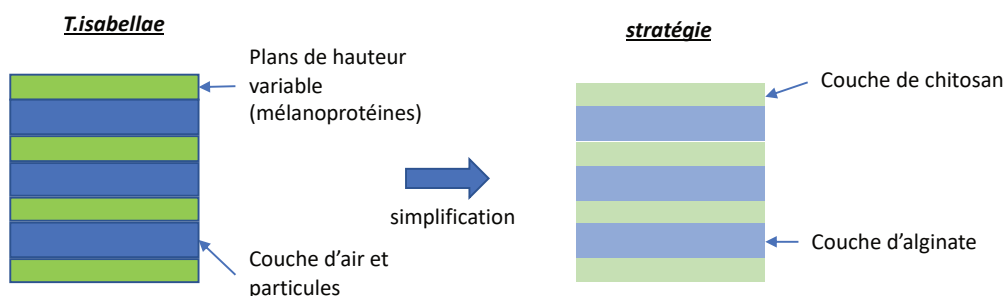


Figure 98 Structure simplifiée des écailles de *T.isabellae* et stratégie pour la réalisation d'un capteur d'humidité.

1.3. Production d'un film hygrochrome

Des films de chitosan et d'alginate de différentes épaisseurs ont été réalisés par assemblage couche par couche (Layer-by-layer assembly) en adaptant un protocole décrit par Zhou *et al.* (Zhou *et al.*, 2010).

Pour cette méthode, un wafer de silicium poli est trempé successivement dans des solutions contenant tour à tour un polyélectrolyte positif (chitosan) puis un polyélectrolyte négatif (alginate). Les polyélectrolytes s'adsorbent tour à tour sur la surface permettant de faire un dépôt multicouche.

Une solution de base contenant 0,6 % v/v d'acide acétique est réalisée, le pH est ajusté à 5, puis 1 g/L d'alginate ou de chitosan est ajouté à la solution pour réaliser les solutions de dépôt. Une partie de la solution est gardée sans ajout de polymère pour avoir une solution de rinçage.

Pour chaque cycle de dépôt le wafer de silicium est trempé alternativement dans une solution de rinçage, une solution de chitosan, une solution de rinçage et une solution d'alginate. Le wafer reste 8 minutes dans chaque solution puis est retiré à la vitesse de 400 $\mu\text{m/s}$, il est alors laissé à sécher pendant 4 minutes avant d'être introduit dans la solution suivante.

Un premier dépôt de 15 cycles a été effectué puis observé au microscope optique (Figure 99). En conditions ambiantes le dépôt est jaune (Figure 99a), lorsqu'il est placé au-dessus d'une source de vapeur (bécher d'eau chaude) la couleur vire au vert (Figure 99b), enfin lorsque la source de vapeur est retirée le matériau reprend rapidement sa couleur originelle (Figure 99cd).

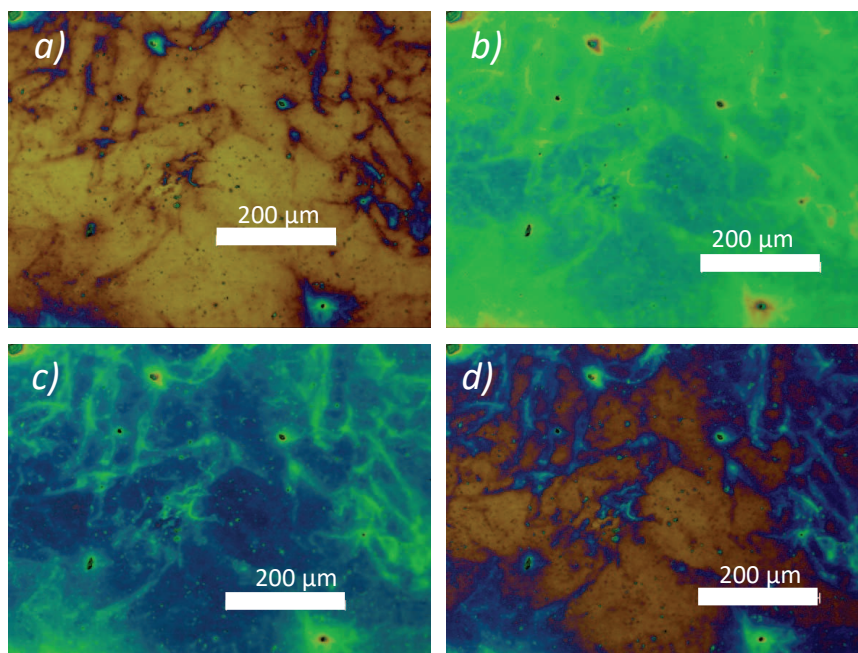


Figure 99 Microscopie optique d'un dépôt réalisé par assemblage couche par couche de chitosan et d'alginate sur un wafer de silicium poli. Lorsque le dépôt est placé au-dessus d'une source d'eau chaude la couleur change immédiatement.

La rapidité du phénomène suggère que le mécanisme n'est pas lié à un changement d'épaisseur des couches de chitosan ou d'alginate mais plutôt de l'adsorption d'une couche d'eau à la surface affectant les propriétés visuelles.

Différents dépôts ont été réalisés avec un nombre de cycle variant entre 4 et 20. Pour chaque nombre de cycle différent une couleur différente du dépôt est observée. Les spectres de réflectance de ces dépôts ont été mesurés pour ces différents dépôts (Figure 100a). Ces spectres sont représentés à côté des microscopies dans la Figure 100a. Pour chaque nombre de cycles, une couleur différente est obtenue. Pour comprendre cette évolution un modèle optique simplifié a été utilisé pour expliquer le changement de couleur des dépôts avec le nombre de cycles la Figure 100b. Ce modèle permet d'expliquer les variations observées sur les spectres de réflectance (comparaison des valeurs mesurées et calculées).

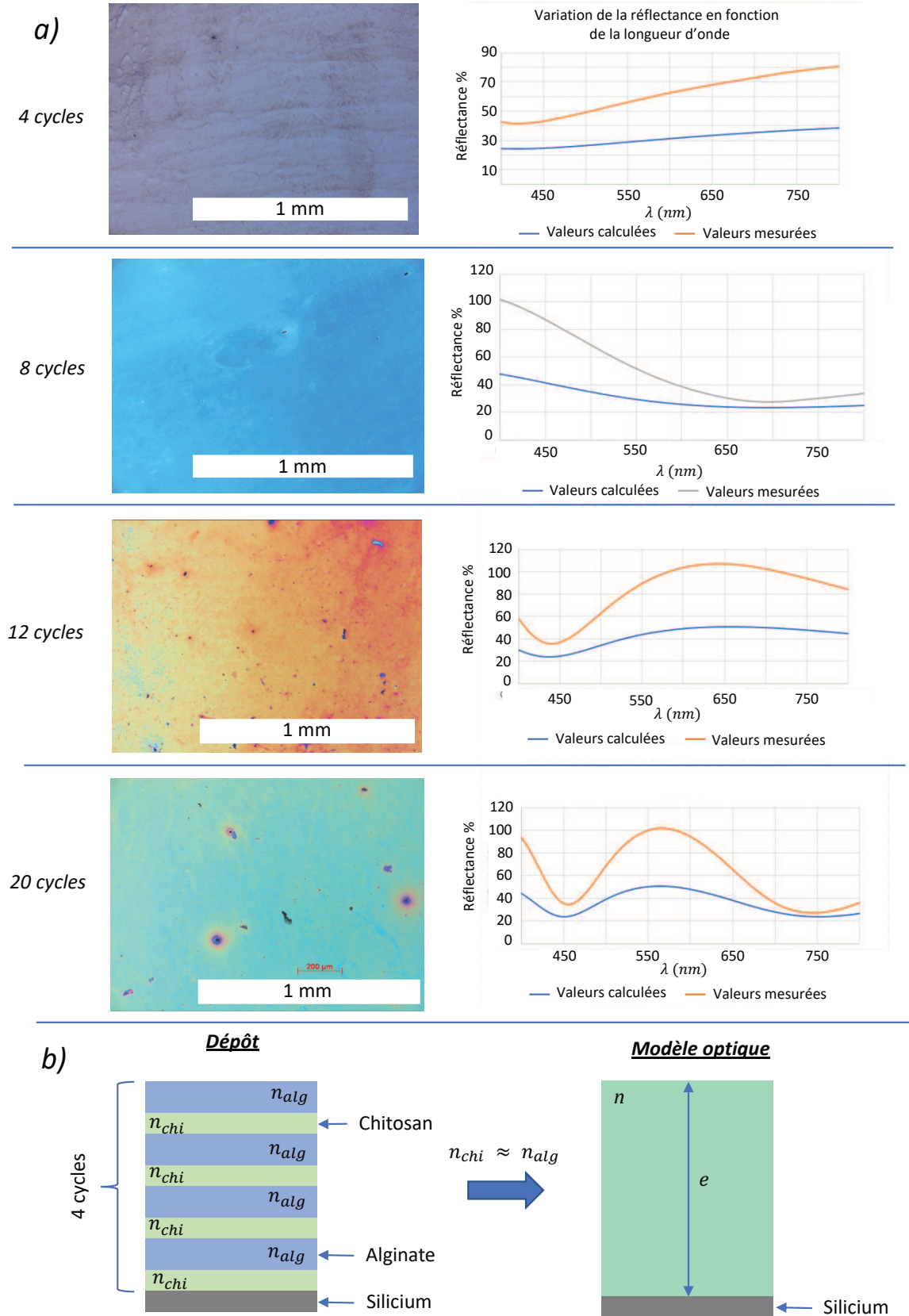


Figure 100 a) Microscopies optiques et spectres de réflectance des dépôts obtenus pour différents nombres de cycles. b) Le modèle optique simplifié est utilisé pour calculer un spectre de réflectance en fonction d'une épaisseur donnée.

Basé sur le fait que l'alginate et le chitosan ont un indice de réfraction proche (respectivement 1,50 et 1,54) un modèle simplifié a été mis en place dans lequel il est considéré que le dépôt forme une unique couche d'indice de réfraction moyen 1,52.

Il est alors possible de calculer un spectre théorique pour une épaisseur donnée à l'aide des formules suivantes (MacLeod, 2010) :

$$R(\lambda) = \left(\frac{1 - Y}{1 + Y} \right)^2 \quad \text{Eq. 97}$$

$$Y = \frac{n_2 \cos \delta + i n_1 \sin \delta}{\cos \delta + i \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \sin \delta} \quad \text{Eq. 98}$$

$$\delta = \frac{2\pi * EP * n_1}{\lambda} \quad \text{Eq. 99}$$

Avec n_1 l'indice de réfraction moyen de la couche de chitosan et d'alginate, n_2 l'indice de réfraction du silicium (3,5), EP l'épaisseur du dépôt et Y l'admittance optique du dépôt.

En faisant coïncider les minimaux et maximaux des courbes théoriques calculées à l'aide de cette formule avec ceux des courbes expérimentales il est possible d'obtenir la taille des dépôts. Pour deux séries de dépôts 5 échantillons ont été arrêtés à différents nombres de cycles ; les valeurs d'épaisseur mesurées à l'aide du modèle indiquent que l'épaisseur des dépôts augmente linéairement avec le nombre de cycles et qu'un cycle correspond au dépôt d'une couche chitosan-alginate de ~19 nm.

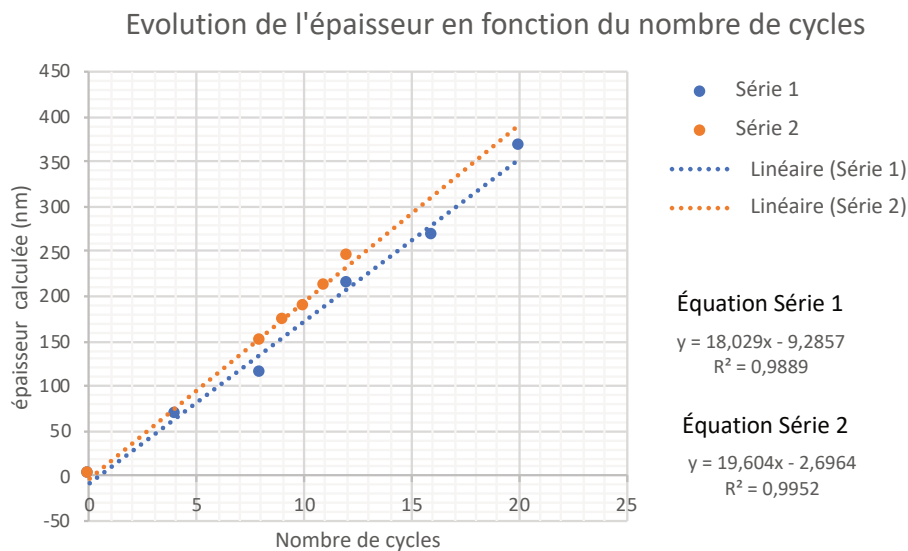


Figure 101 Épaisseur mesurée du dépôt à l'aide du modèle optique comparée avec le nombre de cycles.

La prochaine étape sera d'acquérir un spectre de réflectance en conditions d'humidité contrôlée pour mesurer le décalage du spectre. La comparaison d'un modèle dans lequel une couche d'eau est présente à la surface et d'un modèle pour lequel le dépôt gonfle devrait permettre de savoir si l'eau est effectivement adsorbée ou absorbée.

2. De *Dynastes hercules* à la production de fibres

2.1. Présentation de *D.hercules*

Un scarabée aux propriétés remarquables est *D. hercules* aussi connu sous le nom de scarabée rhinocéros. *D. hercules* peut être trouvé du sud du Mexique jusqu'à la Bolivie ainsi que dans les Antilles, l'adulte male peut atteindre la taille de 180 mm et est donc l'un des plus grands scarabées (Keller et Cave, 2015).

En plus de ses dimensions *D. hercules* est aussi connu pour ses propriétés hydrochromiques, en effet ses élytres changent de couleur en fonction de l'humidité. Cette propriété a été expliquée par Hinton et Jarman en 1972 qui ont observé qu'une couche spongieuse sous la surface de l'élytre pouvait se remplir d'eau et passer d'une couleur jaune pâle à une couleur noire (Hinton et Jarman, 1972).

Rassart *et al.* en 2008 ont montré que cette propriété pouvait être expliquée en considérant que cette couche spongieuse forme un cristal photonique 3D de chitine et d'air/eau. Pour cela ils ont créé un modèle prenant en compte les dimensions de la couche spongieuse et ont pu calculer le spectre de réflectance théorique de la couche idéalisée dans le cas où elle était rempli d'eau ou d'air, le résultat est une chute du spectre de réflectance dans la gamme du visible lorsque l'espace entre les fibres de chitine est rempli d'eau (Rassart *et al.*, 2008).

En plus de l'hydrochromie, *D.hercules* est potentiellement intéressant pour les propriétés mécaniques de sa cuticule¹⁵. En effet, dans la nature les cuticules d'insecte sont un exemple de matériau présentant une résistance maximale pour un poids minimal (Bond, Richman et McNaughton, 1995). Plus spécifiquement les élytres de scarabées se démarquent par leurs propriétés mécaniques et tribologiques (Vincent et Wegst, 2004; Yu *et al.*, 2013) et ont inspiré le design de nouvelles structures en nid d'abeille présentant une haute résistance à la compression et à la rupture en flexion (Chen *et al.*, 2014, 2015, 2016; Zhang *et al.*, 2016).

La couche spongieuse de l'élytre de *D. hercules* responsable de l'hydrochromie a déjà été étudiée mais aucune étude ne s'était intéressée à la caractérisation de l'élytre complète. Pour ces raisons une étude de l'élytre complète de l'élytre de *D.hercules* a été menée. De plus la couche spongieuse a été caractérisée pour obtenir nos propres mesures de la couche.

Des spécimens de *D.hercules* ont été fournis par l'insectarium de Besançon et un protocole de caractérisation multi-échelle a été mis en place. La structure générale de l'élytre a été caractérisée par tomographie à rayons X au sein de l'Institut Jean Lamour. La structure aux échelles microscopique et nanométrique a été caractérisée par microscopie électronique à balayage et à transmission au sein de l'Institut Charles Gerhardt et de l'Université de Montpellier, le détail des matériels et méthodes est disponible dans l'article (Roux-Pertus *et al.*, 2017).

¹⁵ «Couche externe chitineuse, imperméable et généralement très dure sécrétée par l'épiderme des arthropodes, qui détermine la forme du corps et protège les organes internes». source : Office Québécois de la langue française.

Après une présentation de la structure générale des élytres de scarabées, la structure de *D. hercules* est comparée à cette structure, l'utilisation de la tomographie à rayons X a permis de confirmer la structure 3D des élytres de scarabée de manière non destructive. Par la suite nous nous sommes intéressés à reproduire les fibres constituant la cuticule par électrofilage.

2.2. Étude de la structure des élytres de scarabée et de *Dynastes hercules*

Les cuticules sont l'exosquelette des insectes qui les protègent des agressions de l'environnement et servent d'attache pour les muscles. Après la mue, la cuticule est composée de trois couches, qui sont de la plus extérieure à la plus intérieure : l'épicuticule, l'exocuticule et l'endocuticule (voir Figure 102c). L'épicuticule est une fine couche composée principalement de cire, de protéines et de lipides (Hadley, 1986). Les autres couches sont constituées de fibres de chitine dans une matrice protéinique. Une diversité importante de protéines présente dans le cuticule affectent ses propriétés mécaniques (Klowden, 2013). L'exocuticule est l'endroit où la sclérification durcit la carapace (Capinera, 2008) tandis que l'endocuticule est résistante et flexible. L'exocuticule et l'endocuticule peuvent être distinguées par le changement de contraste lors de l'observation au MEB (voir Figure 102c).

Les élytres sont des excroissances de la paroi du corps des scarabées (Klowden, 2013), elles se développent comme un sandwich de deux cuticules sécrétées par une couche dorsale et ventrale de cellules épidermiques séparées par l'hémolymphe¹⁶ et les trabécules (Arakane *et al.*, 2012). Les élytres de *D. hercules* partagent la même structure (Figure 102b) il est possible de distinguer les deux cuticules, l'une dorsale (CD) et l'autre ventrale (CV) qui sont séparées par des trabécules et l'espace de l'hémolymphe (H).

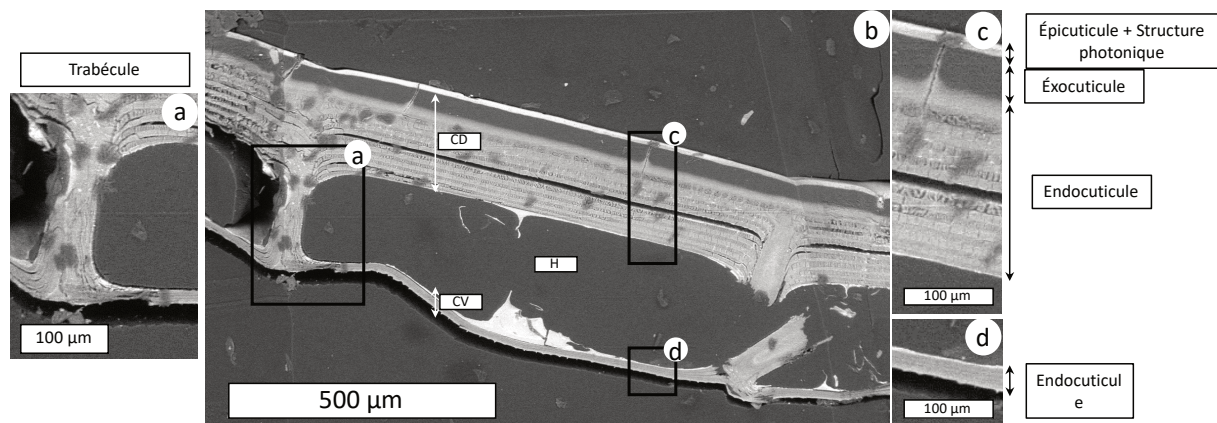


Figure 102 Coupe droite d'une élytre de *D. hercules* observée au microscope électronique à balayage. CD : cuticule dorsale, CV : cuticule ventrale, H : espace de l'hémolymphe. a) Grossissement d'une trabécule. b) Vue globale. c) Cuticule dorsale. d) Cuticule ventrale.

Les caractéristiques 3D de la structure des élytres de scarabée ont été élucidées par chen *et al.* et représentées en 2017 (J. Chen *et al.*, 2017) ; le centre de l'élytre est constitué d'une cuticule dorsale et d'une cuticule ventrale séparées par des trabécules ou par une structure trabéculaire en nid d'abeille. Les trabécules sont composées de fibres de chitine et ont un cœur protéinique (Tuo *et al.*, 2016).

¹⁶ Hémolymphe : Le fluide remplissant l'hémocœle et les vaisseaux dorsaux. « Équivalent » du sang chez les insectes, l'hémolymphe assure le transport des nutriments, des hormones, des déchets, de l'eau et de la chaleur, les hémocytes sont considérés comme faisant partie de l'hémolymphe. (Capinera, 2008)

La taille ainsi que la distribution des trabécules varie entre les espèces et varie en fonction de l'espérance de vie, les scarabées ayant une grande longévité ont une plus grande densité de trabécules, Chen *et al.* ont fait l'hypothèse que cette variation serait le résultat d'une optimisation entre un design robuste pour une espèce à longue espérance de vie et légèreté pour une espèce dont la longévité est moins importante (Chen *et al.*, 2007; Chen et Wu, 2013).

L'épicuticule dorsale visible Figure 103 est une fine couche de 3,3 μm d'épaisseur. En dessous de l'épicuticule des petits filaments forment la couche spongieuse qui est responsable des propriétés hygrochromiques de l'élytre.

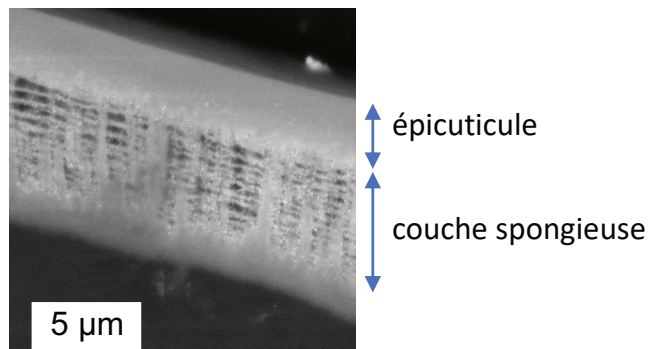


Figure 103 Microscopie électronique de l'épicuticule et de la couche spongieuse de l'élytre de *D. hercules*

Dans la couche spongieuse le diamètre des fibres reliant les piliers a été mesuré à partir d'images MEB. Après mesure les filaments horizontaux ont un diamètre moyen de 150 ± 10 nm, Rassart *et al.* et Bickings rapportent respectivement 174 nm et 175 nm (Rassart *et al.*, 2008; Bickings, 2014).

Dans l'exocuticule (voir Figure 104) les fibres sont arrangées de manière hélicoïdale, les lignes blanches apparentes sur l'image correspondent aux microfibrilles parallèles au plan d'observation, la distance entre deux plans avec la même orientation est mesurée égale à 290 nm.

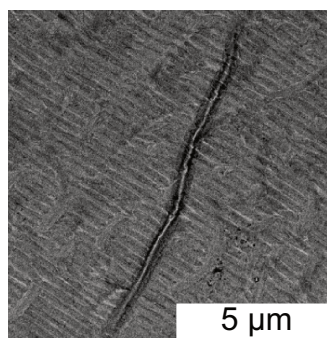


Figure 104 Microscopie MET de l'exocuticule.

L'endocuticule est formé de la succession de couches de microfibrilles alignées, entre deux couches l'orientation est environ de 90° . Entre deux couches orthogonales est présente une fine couche de microfibrilles en hélicoïde pour faire la transition de manière continue entre les deux couches (Neville et Luke, 1969). On parle alors d'élytres de type pseudo

orthogonal (Van De Kamp et Greven, 2010). La structure pseudo-orthogonale est présentée Figure 105, les couches sont formées d'une brique de base qui est la microfibrille (Giraud-Guille, 1984) présentée Figure 105a. L'arrangement des microfibrilles dans les larges couches de microfibrilles unidirectionnelles est présenté Figure 105c, l'arrangement dans les couches hélicoïdales est présenté Figure 105d. Enfin la succession des deux types de couche dans une zone de transition est présentée Figure 105e. L'arrangement hélicoïdal des microfibrilles dans les couches du second type est responsable de l'illusion de motifs paraboliques lors de l'étude des coupes transverses des élytres à l'aide de microscopie électronique (Bouligand, 1965).

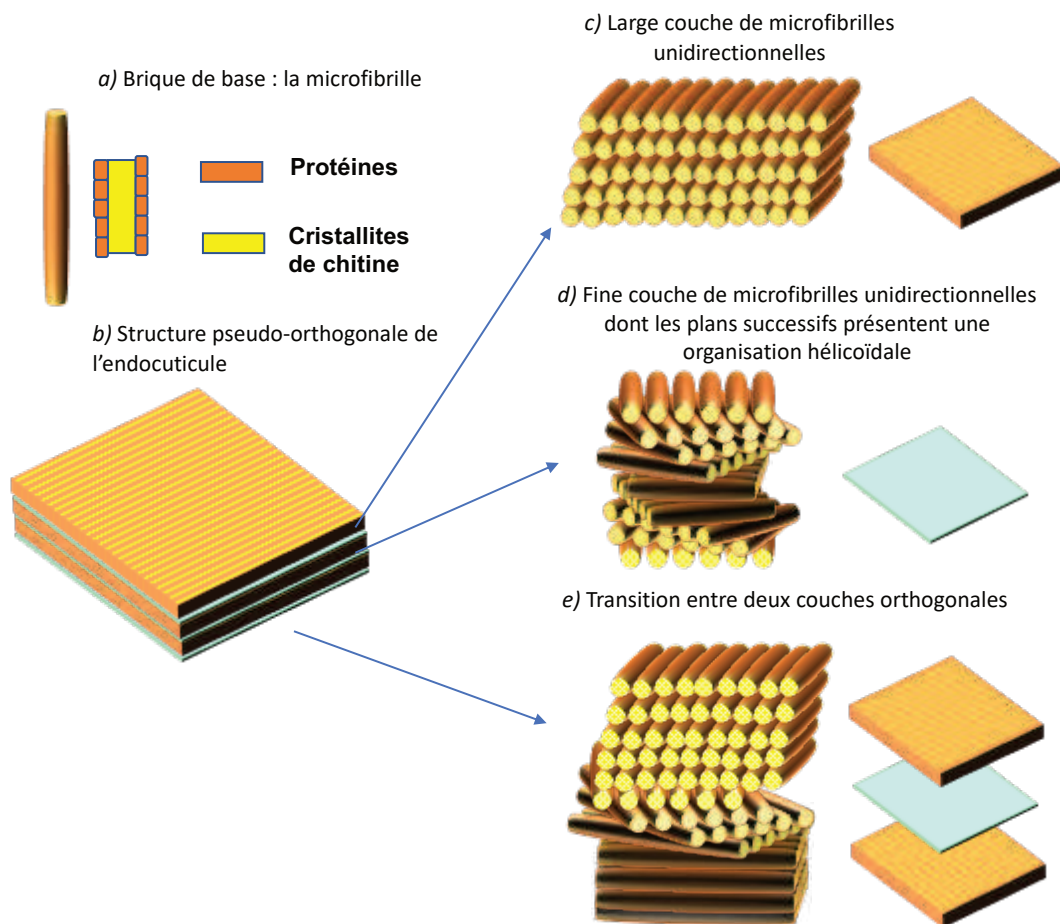


Figure 105 a) Présentation de la microfibrille. b) Vue générale de la structure pseudo-orthogonale de l'endocuticule comme empilement de couches de microfibrilles. c) Organisation des microfibrilles dans une large couche de microfibrilles unidirectionnelles. d) Organisation des microfibrilles dans une fine couche de transition. e) Organisation des microfibrilles dans une zone de transition entre deux couches orthogonales.

En outre, les larges couches de microfibrilles unidirectionnelles sont soit continues soit subdivisées en faisceaux parallèles de microfibrilles (macrofibres). De larges couches constituées de macrofibres correspondent à la morphologie « balken » de la littérature germanique (Wigglesworth, 1972; Van De Kamp et Greven, 2010) et peuvent être appelées plus simplement « macrofiber cuticle » en anglais (Van de Kamp, Riedel et Greven, 2016) voir Figure 106ab.

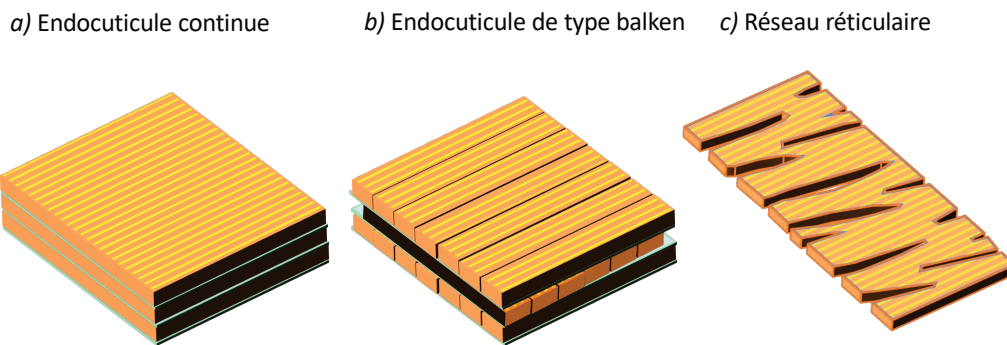


Figure 106 a,b) Deux types d'endocuticules étudiées dans la littérature d'après la dichotomie faite par (Van De Kamp et Greven, 2010). c) Réseau réticulaire décrit par Chen et al. (Chen et al., 2007).

À partir de l'observation de sections obliques de l'endocuticule en microscopie électronique Chen et al. ont constaté que les macrofibres de l'endocuticule ne sont pas distinctes mais qu'elles forment un réseau réticulaire (Chen et al., 2007). Ce point est important pour les propriétés mécaniques de la couche.

Dans le cas de *D. hercules* l'endocuticule présente le même profil que le type Balken (voir Figure 107).

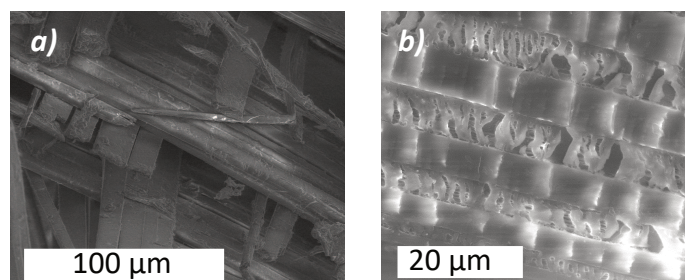


Figure 107 a) Coupe oblique grossière de l'endocuticule de *D. hercules* observée au microscope électronique à balayage en mode environnemental. b) Coupe transverse de l'endocuticule effectuée au microtome et observée à l'aide d'électrons secondaires.

Les macrofibres étudiées ont une largeur moyenne de 2 µm et occupent 80% de l'espace d'une couche. La hauteur des macrofibres varie au sein de l'élytre, les plans les plus proches de la surface ont une hauteur de 10 µm, cette hauteur diminue jusqu'à 2 µm dans les plans les plus intérieurs. D'après la littérature entre deux plans de macrofibres alignées, une fine couche de microfibrilles arrangées en hélicoïde devrait être présente (Van De Kamp et Greven, 2010), cependant elles ne sont ici pas visibles à cause de la méthode de préparation des échantillons et d'acquisition des images.

Par l'étude de *Tenebrio molitor*, *Oryctes nasicornis* et *O. rhinoceros* Neville et al. ont mis en avant le fait que les cuticules sont traversées par des canalicules intracuticulaires¹⁷ qui sont aplatis dans la direction des microfibrilles unidirectionnelles (Neville, Thomas et Zelazny, 1969). Comme l'orientation des microfibrilles change entre deux plans successifs les canalicules prennent une forme de ruban. Aplatis dans la direction perpendiculaire au plan

¹⁷ Canalicules intracuticulaires : « [...] canaux creusés dans toute l'épaisseur de la cuticule, aboutissant à la base de l'épicuticule. ». Traduction du terme « pore canals » proposée par Jeuniaux et al. (Jeuniaux, Compère et Goffinet, 1986).

d'observation les canalicules ne sont pas visibles par observation au MEB et au MET (Neville, Thomas et Zelazny, 1969).

Après étude par microscopie électronique à transmission il apparaît que l'endocuticule ventrale de *D. hercules* est composée d'une endocuticule continue dont les couches sont traversées par de tels canalicules. Ainsi dans la cuticule ventrale l'organisation est différente, l'endocuticule n'est pas constituée de macrofibres mais de couches continues de microfibrilles unidirectionnelles

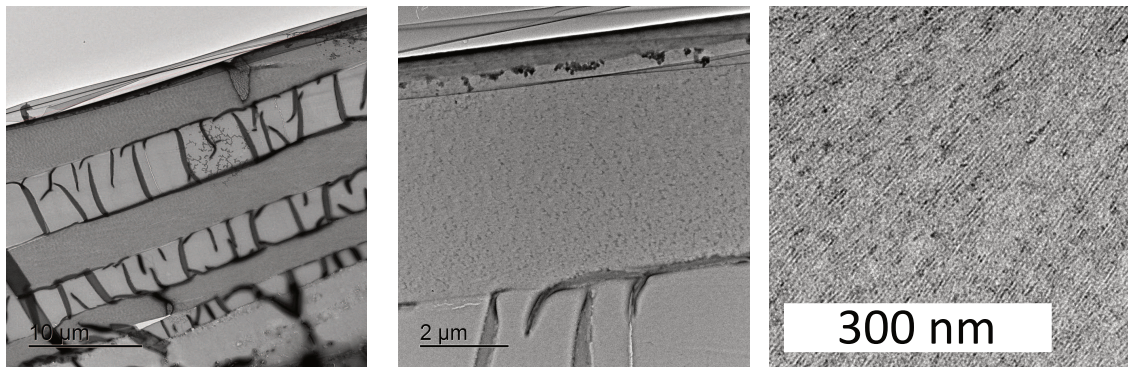


Figure 108 Microscopie MET d'une coupe transverse de l'endocuticule ventrale de l'élytre de *D. hercules*.

Les microfibrilles sont elles-mêmes constituées de cristallites de chitine entourées de protéines (Jeuniaux, Compère et Goffinet, 1986), après mesure ces cristallites ont un diamètre de $2,3 \pm 0,4$ nm. La morphologie observée pour les microfibrilles (voir Figure 109d) correspond à l'arrangement homogène et dense des microfibrilles décrit par Giraud-Guille (Giraud-Guille, 1984).

Enfin la structure générale est présentée Figure 109. À partir des images prises par tomographie à rayons X une reconstitution 3D de l'élytre entière a été conçue. Une partie de de cette reconstitution 3D est représentée Figure 109b : deux cuticules dorsales et ventrales sont séparées par des trabécules et un espace vide qui est celui de l'hémolymphe. Les autres parties de la figure sont les mêmes images que montrées précédemment mais de manière à montrer leur emplacement dans l'élytre.

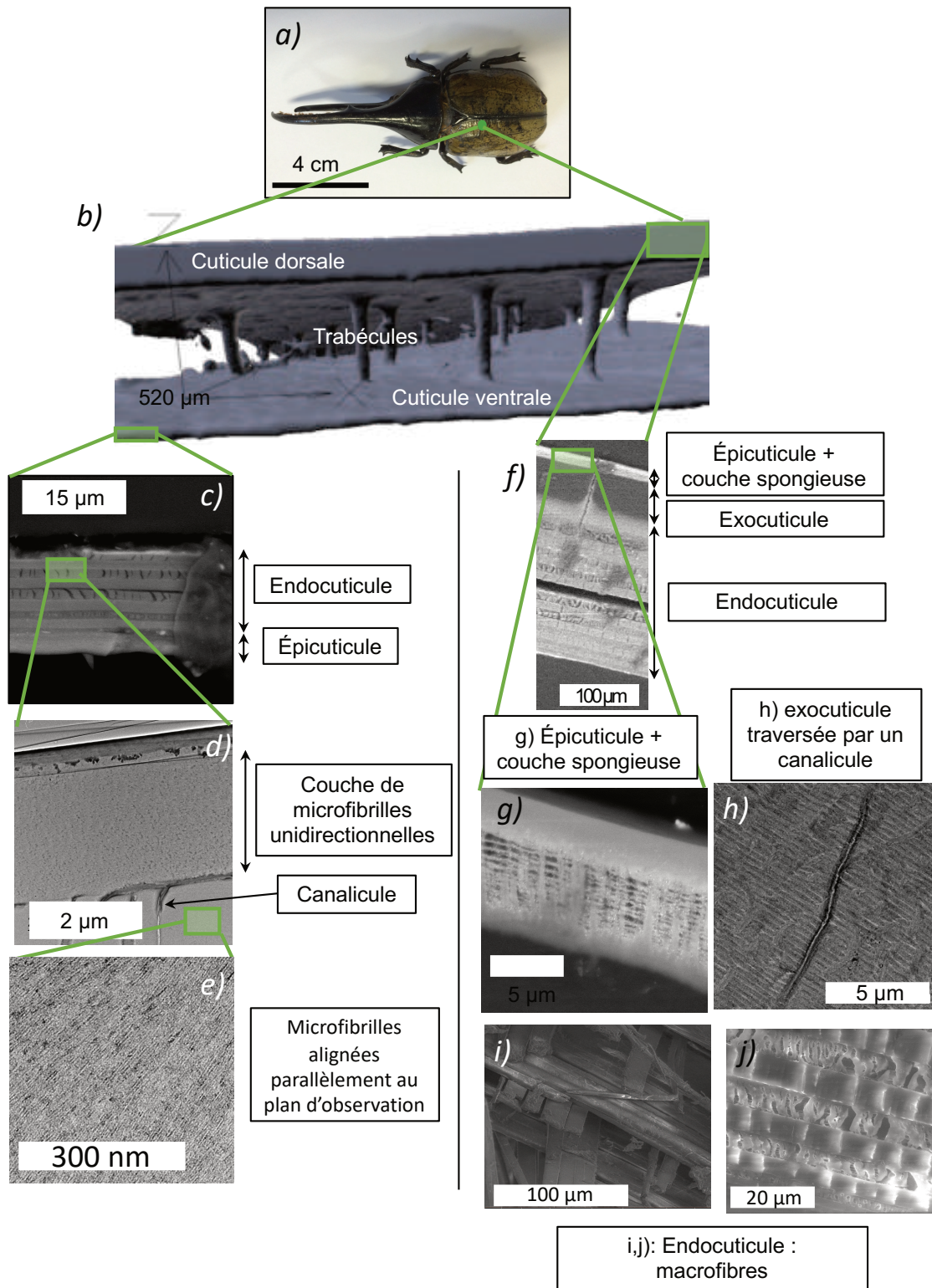


Figure 109 a) Photographie d'un spécimen de *Dynastes hercules*. b) Tomographie à rayons X de l'élytre de *Dynastes hercules*. c) Coupe transversale de la cuticule ventrale par MEB. de) Coupes transversales de la cuticule ventrale par MET. f) Coupe transversale de la cuticule dorsale par MEB g) Épicuticule et couche spongieuse par MEB h) Exocuticule dorsale (PMET) ij) Endocuticule dorsale (MEB).

La distribution des trabécules a été caractérisée par tomographie à rayons X, à l'issue de la caractérisation, des coupes tomographiques transversales en nuances de gris sont obtenues. Une segmentation adaptative (sur 81 pixels) a été effectuée pour transformer ces images en données binaires (Roux-Pertus *et al.*, 2017). Ensuite à l'aide du logiciel Fiji (Schindelin *et al.*,

2012) les données binaires ont permis de créer un modèle 3D de l'élytre sur lequel les dimensions des trabécules ont pu être mesurées (Figure 110a). Après mesure les trabécules ont un rayon moyen de 91 nm (déviatoin standard de 33 nm) et une hauteur moyenne de 305 μm (déviatoin standard de 41 μm).

Pour évaluer la distribution spatiale des trabécules des coupes coronales ont été projetées sur le plan (Oxy), la projection est représentée Figure 110b, à partir de cette projection la fonction d'autocorrélation est calculée sur le rectangle repéré par une étoile Figure 110b. Figure 110c est présenté en contraste de couleur la fonction d'autocorrélation calculée, les deux flèches bleues montrent la ligne sur laquelle le profil est représenté. Le profil montre de clairs pics périodiques indiquant une périodicité dans la répartition des trabécules selon l'axe (Oy). Pour une longueur à peu près supérieure à ~ 8 mm les pics sont moins intenses, ainsi la périodicité est maintenue sur une petite distance. Dans la direction (Ox) aucun ordre n'a été trouvé ceci pourrait montrer une absence de périodicité dans cette direction ou pourrait être dû au fait que lors de la projection, la courbure de l'élytre est aplatie faussant les distances mesurées.

La projection peut aussi être utilisée pour calculer la densité des trabécules. Après mesure la densité est de $10,5 \text{ mm}^{-2}$, ce nombre se situe entre *P. inclinatus* et *A. dichotoma* qui ont respectivement 35 trabécules par millimètre carré et 6 trabécules par millimètre carré. Chen *et al.* ont émis l'hypothèse que la durée de vie d'un scarabée était proportionnel à la densité des trabécules ; les durées de vie et densités rapportées par Chen *et al.* (*P.inclinatus* et *A.dichotoma*) sont comparées avec celles de *D.hercules* (Figure 110d) qui a une longévité comprise entre 3 et 6 mois au stade adulte (Keller et Cave, 2015).

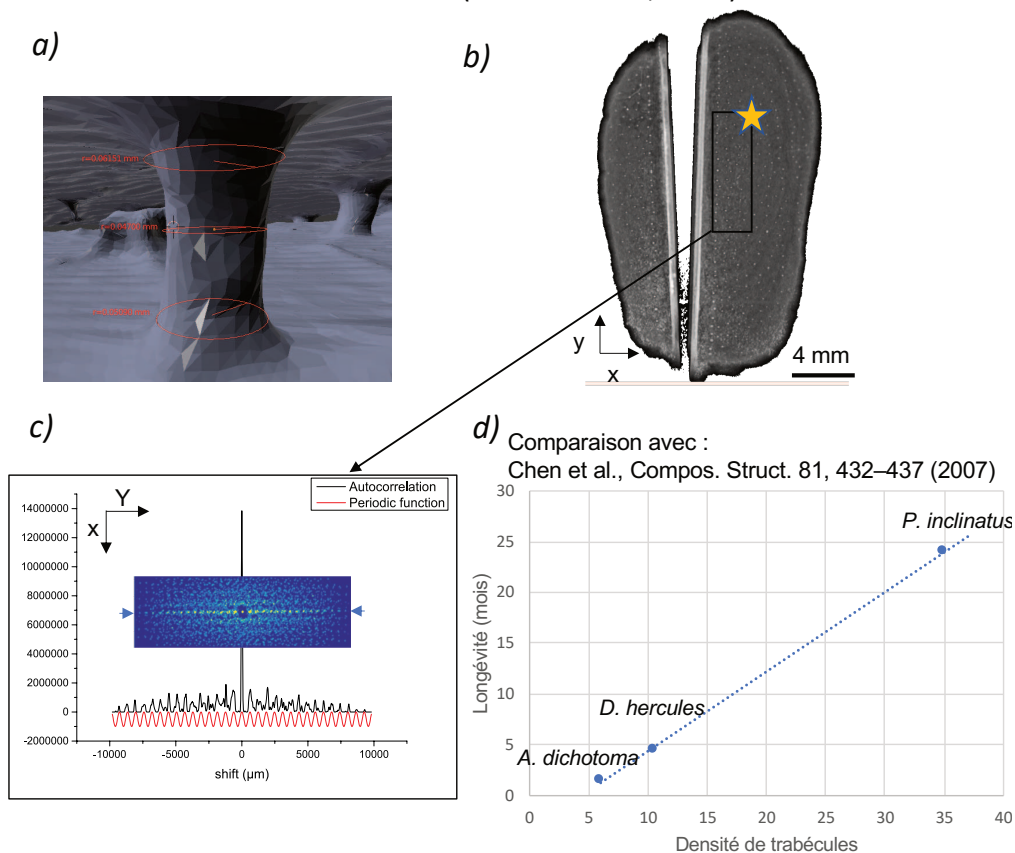


Figure 110 Caractérisation par tomographie 3D de l'élytre de scarabée. a) Mesures des propriétés de l'élytre sur le modèle 3D produit à partir des données de tomographie. b) Projection des coupes coronales sur le plan (Oxy). c) Fonction d'autocorrélation 2D calculée sur la zone repérée par une étoile en b), un profil est sélectionné entre les deux flèches sur lequel est représenté

la fonction d'autocorrélation. d) Comparaison de la longévité et de la densité de trabécules selon différentes espèces, les valeurs pour *A.dichotoma* et *P.inclinatus* rapportées par Chen *et al.* sont comparées avec la densité mesurée pour *D.hercules* (Chen *et al.*, 2007), au stade adulte *D.hercules* a une durée de vie de 3 à 6 mois (Keller et Cave, 2015) .

Le résultat vient confirmer l'hypothèse de Chen *et al.* selon laquelle la densité de trabécules est optimisée en fonction de la longévité de l'espèce.

2.3. Abstraction

Dans la couche spongieuse des fibres supposément de chitine sont arrangées verticalement et horizontalement permettant l'obtention d'un cristal phonique 3D (Rassart *et al.*, 2008; Bickings, 2014). Dans les autres parties de l'élytre les microfibrilles qui sont les briques de base de la cuticule sont arrangées de diverses manières pour créer différentes structures :

Dans la couche spongieuse : Des structures fibreuses d'environ 160 nm et 350 nm de diamètre permettent de créer une structure 3D responsable de l'hygrochromie de l'élytre. Rassart *et al.* font l'hypothèse que les fibres sont formées de chitine cependant cette hypothèse n'a pas été vérifiée. Lorsque l'eau pénètre l'espace entre les fibres de chitine, le changement des propriétés optiques du milieu est responsable du changement de couleur.

Dans l'exocuticule dorsale : les microfibrilles sont arrangées en hélicoïde avec un pas de 290 nm.

Dans l'endocuticule dorsal : des macrofibres alignées de largeur environ égale à 2 µm et de hauteur entre 2 µm et 10 µm. Au sein d'un même plan ces fibres sont alignées, et l'orientation change d'environ 90° entre chaque plan. Ces macrofibres peuvent éventuellement former un réseau réticulaire.

Remarque : ces macrofibres sont elles-mêmes constituées de microfibrilles (Van De Kamp et Greven, 2010) qui est la brique de base des cuticules (Giraud-Guille, 1984). Dans cette étude les macrofibres ont été caractérisées en coupe droite ; pour *A.dichotoma* en coupe transversale Chen *et al.* ont montré que les macrofibres d'un même plan sont toutes reliées et forment un réseau réticulaire (Chen *et al.*, 2007).

Dans l'endocuticule ventrale : des microfibrilles alignées de diamètre environ égal à 3 nm dont l'arrangement dense forme des plans. L'orientation de ces microfibrilles change d'environ 90° entre deux plans.

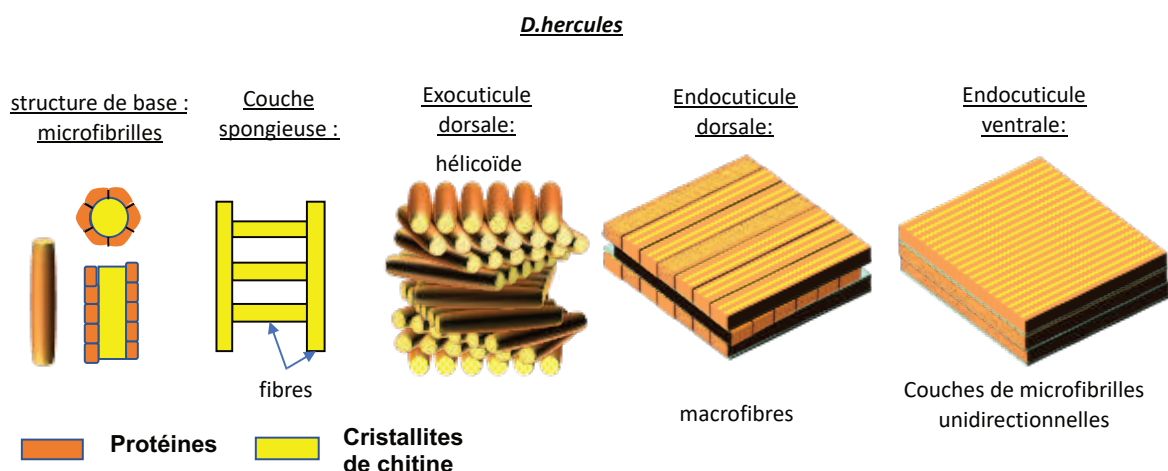


Figure 111 Structures de l'élytre de *D.hercules*. L'arrangement de microfibrilles mène à des structures variées.

L'étude menée s'est intéressée à la forme des matériaux, cette approche est suffisante pour comprendre les propriétés hydrochromiques de la couche spongieuse et pour mettre en avant des arrangements de fibres optimisés par la nature cependant pour expliquer les propriétés mécaniques des cuticules l'aspect chimique devrait aussi être exploré notamment l'interaction chitine-protéine, la proportion d'eau et le processus de sclérisation (ou tannage) qui changent les propriétés mécaniques de la cuticule (Vincent et Wegst, 2004).

2.4. Reproduire les fibres

Dans le but de reproduire des fibres de chitosan ayant les mêmes dimensions nous sommes intéressés à la méthode de l'électrofilage pour reproduire des fibres aux mêmes dimensions que celles de la couche spongieuse et de l'endocuticule ventrale.

Dans la couche spongieuse les fibres ont un diamètre de 161 nm et 350 nm.

Des fibres de chitosan peuvent être obtenues en suivant un protocole défini par Ohkawa (Ohkawa *et al.*, 2004), utiliser un collecteur cylindrique tournant permet alors d'obtenir des fibres alignées et de tailles uniformes.

Un plan d'expérience a été mené dans le but de contrôler la taille des fibres; les paramètres de contrôle choisis ont été la concentration en chitosan ($3,5 \text{ g.dL}^{-1}$ à 5 g.dL^{-1}), le débit de la solution ($0,5 \text{ mL/h}$ à 1 mL/h), la distance aiguille-collecteur (5 cm à 8 cm) et la vitesse de rotation du collecteur (150 à 450 rpm). L'utilisation d'un logiciel de plan d'expérience (design expert V8) a permis de réduire le nombre d'expériences utilisées à 21.

Après expérimentation, les fibres produites ont un diamètre moyen compris entre 100 et 300 nm , l'utilisation du logiciel de plan d'expérience a permis de déterminer la relation suivante pour le diamètre moyen des fibres :

$$\begin{aligned}
 d = & 92,20906 + 1048,13729 Q - 77,06296 d_0 - 4,23242 C_{\text{ch}} \\
 & - 0,91664 V_{\Omega} - 158,33513 C_{\text{ch}} \times Q + 16,75356 C_{\text{ch}} \times d_0 \\
 & + 0,06408 C_{\text{ch}} \times V_{\Omega} - 31,16149 Q \times d_0 - 0,43311 Q \times V_{\Omega} \\
 & + 0,14149 d_0 \times V_{\Omega}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 100}$$

Avec d le diamètre moyen en nm, C_{ch} la concentration de chitosan en g.dL^{-1} , Q le débit en mL/h , d_0 la distance aiguille-collecteur en cm, et V_{Ω} la vitesse angulaire du collecteur en rotations/minute. Ce modèle permet de prédire 71% de la variance observée.

Comme attendu, une augmentation du débit augmente le diamètre des fibres, tandis qu'augmenter la distance d'évaporation et la vitesse de rotation du collecteur à l'effet contraire.

Les fibres produites avec $\{C_{\text{ch}}=5 \text{ g.dL}^{-1}; Q=0,5 \text{ mL/h}; d_0=7 \text{ cm}; V_{\Omega}=230 \text{ rpm}\}$ présentent un diamètre moyen de 159 nm . Pour produire des fibres de 350 nm une solution possible d'après le modèle est d'utiliser $\{C_{\text{ch}}=3,5 \text{ g.dL}^{-1}; Q=1,7 \text{ mL/h}; d_0=7 \text{ cm}; V_{\Omega}=150 \text{ rpm}\}$.

- Des fibres ayant des dimensions similaires à celle de la couche spongieuse de l'élytre de *D.hercules* peuvent être produites. L'organisation de ces fibres selon une structure similaire demeure cependant plus complexe.

Fibres de l'endocuticule dorsale :

Les fibres de l'endocuticule dorsale ont une largeur de 2 μm et une hauteur entre 2 μm et 10 μm .

Dans le but de produire des fibres de diamètre plus important le débit a été augmenté à 5,955 mL/h et la distance à 10 cm pour favoriser l'évaporation. Lors de cette expérience à cause du débit important le solvant n'a pas eu le temps de s'évaporer complètement ce qui permet de mettre en avant un mécanisme de formation des fibres à débit important (Figure 112).

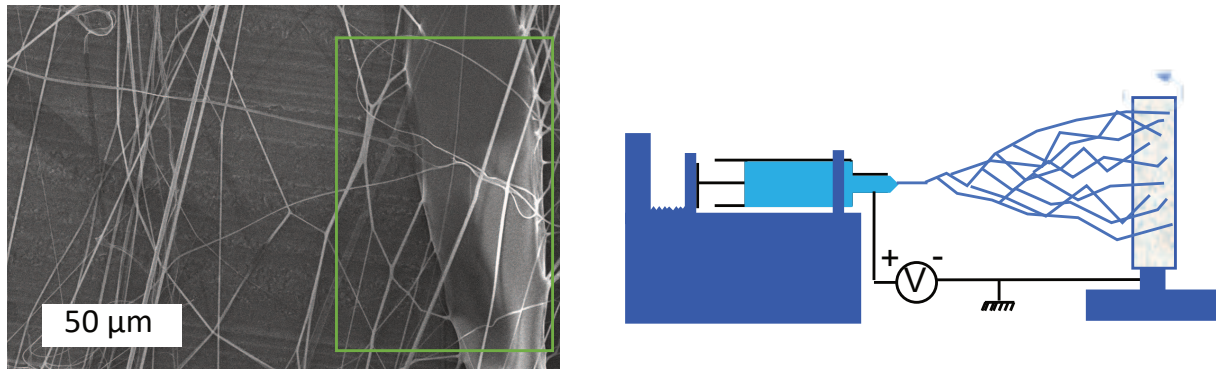


Figure 112 Division des fibres en plusieurs fibres au cours de l'électrofilage. L'encadré en vert montre une nouvelle fibre qui se forme à partir de la fibre principale.

En raison de la volatilité du solvant et de l'élongation du jet, la répartition des charges change, ce qui peut résulter en l'émission d'un nouveau jet à partir du jet principal, ce phénomène est nommé « splaying » (Doshi et Reneker, 1995; Garg et Bowlin, 2011). Ce phénomène peut ainsi se répéter menant à des fibres plus petites encore. Le phénomène limitant pourrait être la solidification des fibres lorsque l'évaporation est suffisante. Une confirmation visuelle de ce phénomène lors de la production de fibres est l'augmentation du volume occupé par les fibres entre l'aiguille et le collecteur (Figure 112).

Dans ces conditions augmenter la distance aiguille-collecteur permettra de laisser plus de temps à la séparation du jet principal en fibres et la taille finale ne devrait dépendre que de l'équilibre entre séparation et solidification.

Les fibres produites précédemment ont un diamètre moyen de 438 nm, pour fabriquer des fibres dont le diamètre est proche de 1 μm le débit a été augmenté à 9,925 mL/h, la distance augmentée à 15 cm pour favoriser l'évaporation et la tension diminuée à 15 kV pour obtenir un cône-jet.

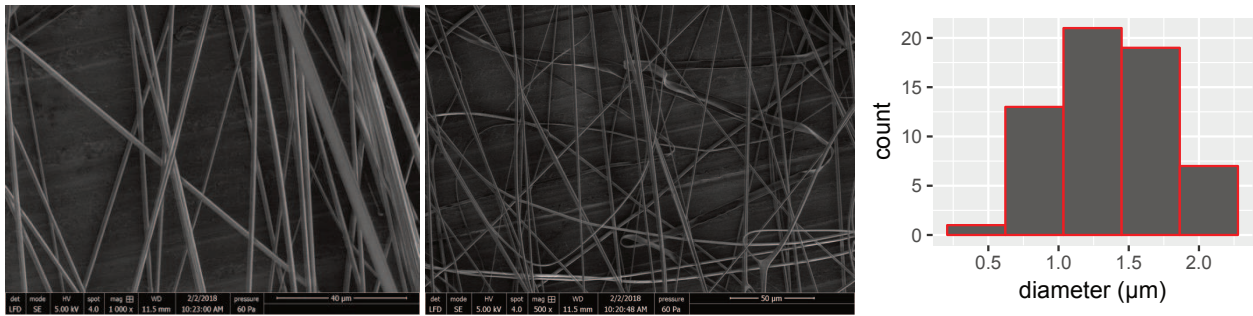


Figure 113 Fibres obtenues.

Il est alors possible d'obtenir des fibres dont le diamètre moyen estimé est $1,38 \pm 0,05 \mu m$ et l'écart-type estimé est $0,38 \pm 0,03 \mu m$. Il est possible de voir que le même phénomène est en jeu car certaines fibres ont des branches. Le diamètre obtenu est proche de celui des macrofibres de l'endocuticule de scarabée, cependant le taux d'occupation n'est pas aussi important probablement à cause d'un mauvais alignement des fibres.

Ces fibres alignées pourront par la suite être utilisées comme plis pour former des stratifiés. Pour maîtriser l'orientation successive des fibres il faudra décoller la feuille d'aluminium du collecteur rotatif, changer son orientation puis recommencer la déposition. L'utilisation d'un collecteur au diamètre plus important pourrait être un moyen simple d'améliorer l'alignement des fibres en augmentant la vitesse de surface du collecteur pour une même vitesse angulaire.

3. Des cigales méditerranéennes aux billes en arrangement compact

Les ailes de cigale sont constituées principalement de chitine. Ces ailes présentent des propriétés hydrophiles, antibactériennes (Pogodin *et al.*, 2013) et autonettoyantes. Dans le but de démontrer les possibilités de l'EHD, un protocole a été mis en place pour tenter de reproduire la morphologie de surface des ailes de cigales à partir de chitosan. Cette partie s'intéresse d'abord à la caractérisation des ailes puis à leur reproduction.

3.1. Les ailes de cigales méditerranéennes

Pour mesurer l'hydrophobicité des ailes, l'angle de contact entre une goutte d'eau et une aile a été mesuré. Un angle de contact moyen avec l'eau de 114° a été trouvé, l'aile a donc effectivement un comportement hydrophobe (angle supérieur à 90°).

La composition chimique de l'aile de cigale a été étudiée par spectroscopie IR-TF (Figure 114).

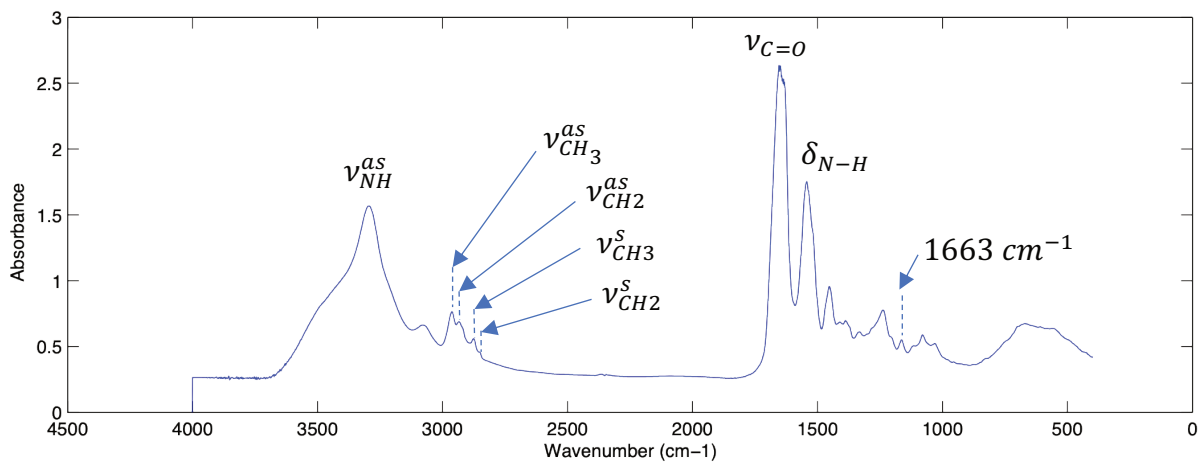


Figure 114 Spectre IR-TF d'une aile de cigale.

La présence de chitine, de protéines et de cire est attendue. Le spectre correspond à ces groupes. Les pics ν_{NH}^{as} , ν_{NH}^s , $\nu_{C=O}$ et δ_{N-H} caractéristiques de l'amide sont visibles respectivement à 3294 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} et 1542 cm^{-1} ceci est en adéquation avec la présence de protéines et de chitine. Comme indiqué par (Tobin *et al.*, 2013) la présence relativement importantes des pics CH_2 est indicative de la présence de longues chaînes hydrocarbonées et donc de cire. Le pic à 1163 cm^{-1} pourrait être attribué à la vibration d'élongation asymétrique ν_{C-O-C}^{as} de la chitine, cependant à cause des nombreux pics cela pourrait aussi être dû à d'autres espèces chimiques.

La morphologie des ailes de cigale a été caractérisée en MEB environnemental (Figure 115b) et par AFM (Figure 115cde).

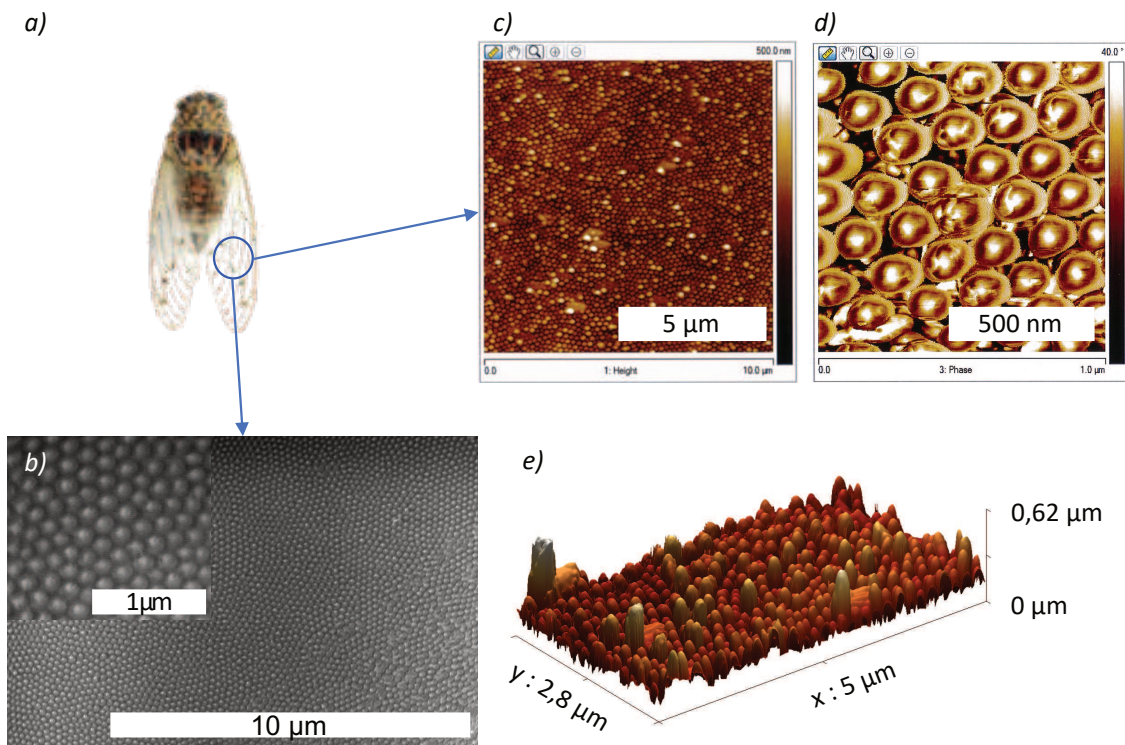


Figure 115 a) Photo d'une cigale méditerranéenne b) microscopie en MEB environnemental d'une aile de cigale c,d) images AFM en contraste de hauteur et de phase de cette même aile e) représentation 3D de la morphologie.

Les ailes de cigales présentent en surface des formes hémisphériques arrangées de manière hexagonale. La figure suivante illustre le profil vertical de ces formes (Figure 116) :

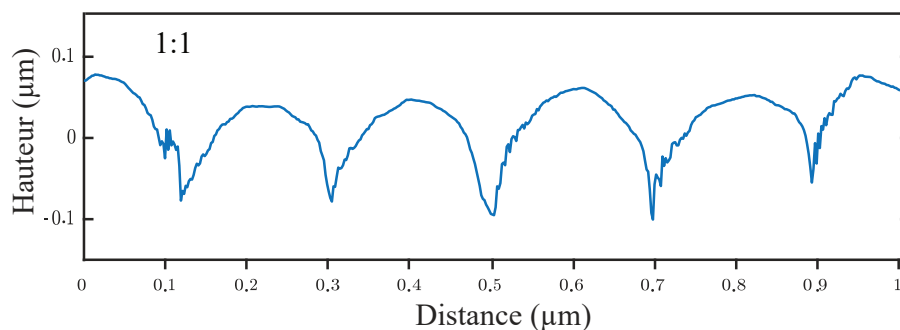


Figure 116 Une ligne est choisie pour dessiner le profil des hémisphères formant l'aile. Le ratio 1:1 est conservé pour ne pas déformer l'image.

À partir des mesures acquises au MEB ces hémisphères ont un diamètre moyen de 162 ± 3 nm et la distribution de leurs rayons présente un écart-type de 13 ± 2 nm. L'image en contraste de phase révèle un déphasage différent sur les sommets par rapport à la base. Ce déphasage pourrait montrer une différence de composition au sommet, comme par exemple la présence d'une couche de cire.

3.2. Abstraction et stratégie applicative

Les ailes de cigales méditerranéennes sont recouvertes de formes hémisphériques qui possèdent éventuellement de la cire à leur sommet (Figure 117). Dans le but de reproduire une surface similaire il a été choisi de créer une surface constituée de billes arrangées de manière compacte.

La P-EHD sur support solide permet d'obtenir des particules de chitosan qui ont des tailles du même ordre de grandeur. Cependant elles ne sont pas arrangées de manière compacte. De plus comme expliqué plus tôt ces particules contiennent de l'acide acétique et se dissolvent donc au contact de l'eau. Pour neutraliser les particules et déposer les particules de manière compacte il a été décidé de pratiquer la pulvérisation en milieu aqueux alcalin, puis de déposer les particules sur une couche d'alginate par trempage (Figure 117). Ainsi, le collecteur est remplacé par un bain de coagulation (80 mL eau + 2.8 g NaOH) (méthode adaptée de (Pancholi *et al.*, 2009)) (Figure 117). Par la suite une couche d'alginate est déposée par trempage sur un substrat en silicium poli. Puis le substrat est trempé quelques secondes dans la solution puis relevé et rincé abondamment avec une solution d'eau.

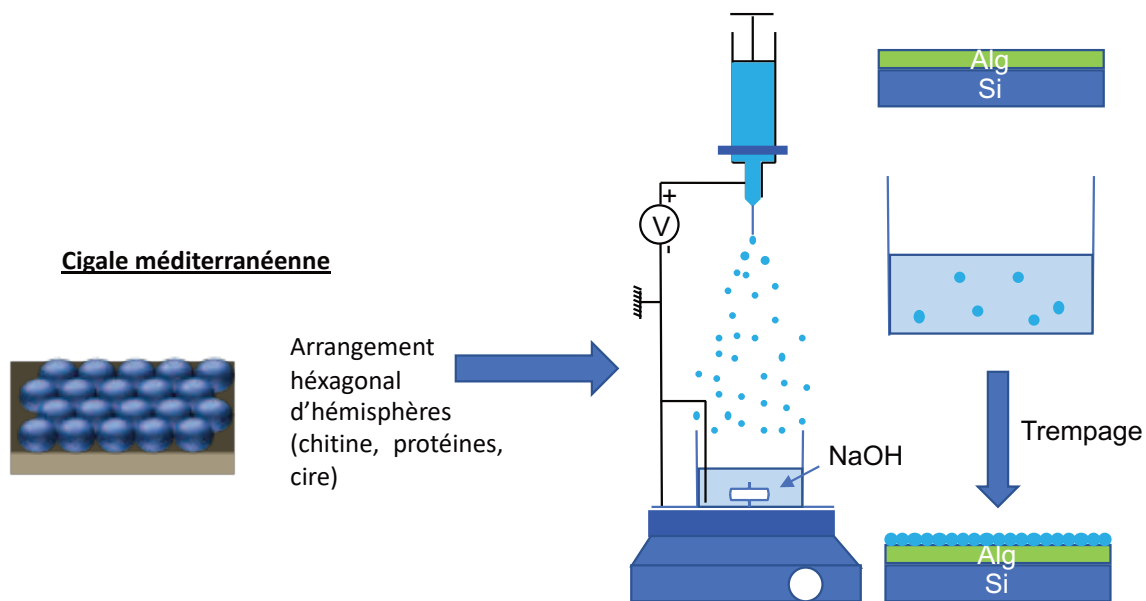


Figure 117 Structure observée pour les ailes de cigales méditerranéennes.

3.3. Reproduire la nature

Le dépôt obtenu est observé au microscope optique et comparé avec une microscopie électronique du même échantillon mais pulvérisé sur collecteur solide Figure 118. Les particules déposées sur couche d'alginate présentent un arrangement compact cependant leur diamètre est bien plus important que celui des particules déposées sur collecteur solide (Tableau 19).

Tableau 19 Comparaisons des distributions mesurées pour P-EHD en milieu liquide et solide.

	Rayon (μm)	Déviatoin standard (μm)	CV
Collecteur solide	$0,250 \pm 0,010$	$0,091 \pm 0,007$	0,36
Collecteur liquide	$2,54 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,04$	0,16

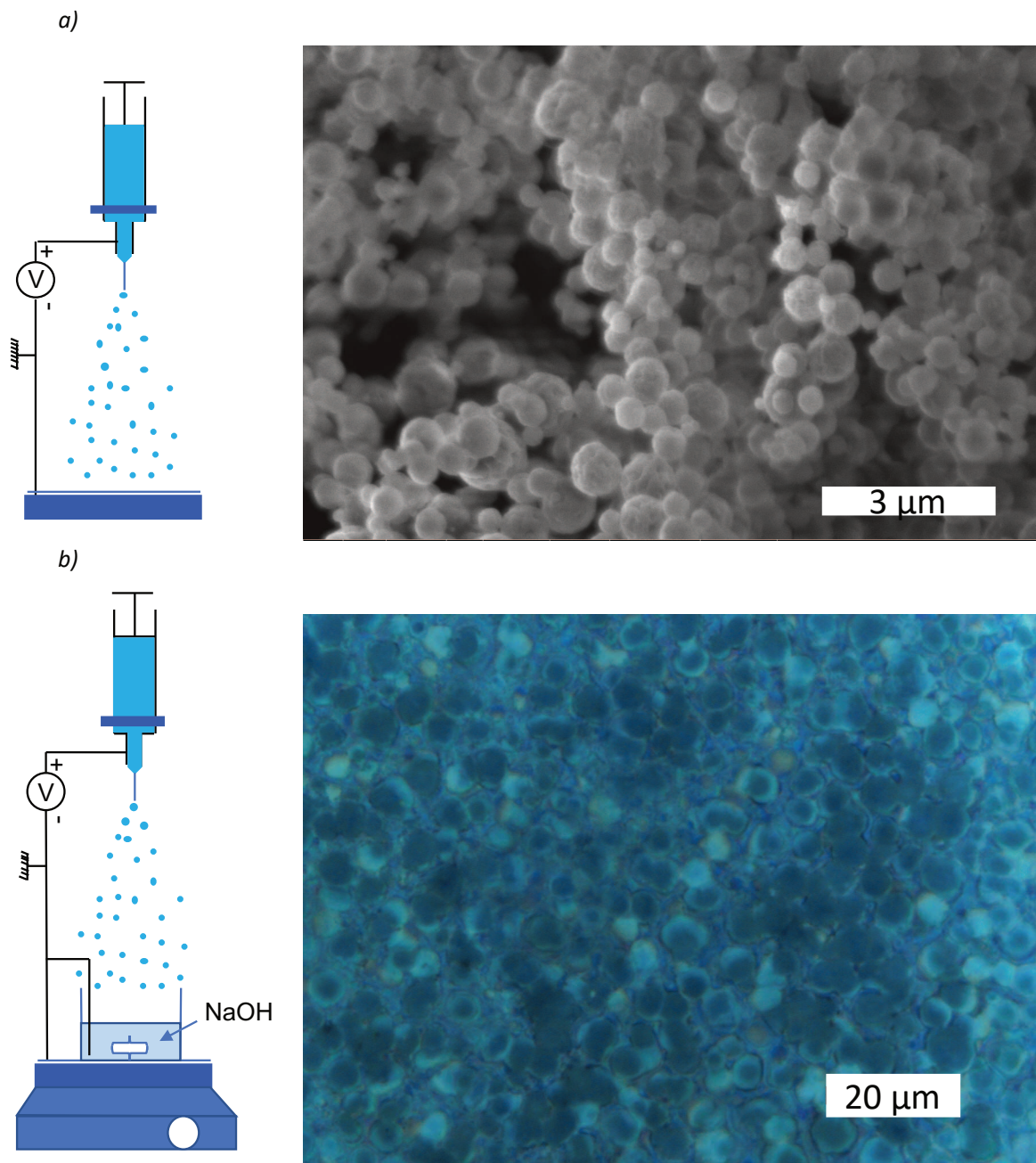


Figure 118 Comparaison de la P-EHD en milieu liquide et solide. a) Microscopie électronique des particules pulvérisées sur collecteur solide. b) Microscopie optique des particules pulvérisées en milieu liquide. Potentiel : 33 kV, distance : 7cm, débit : 0,397 mL/h, aiguille : 340/640, chitosan TCl1, solvant 90Ac.

Un arrangement compact de billes de chitosan est bien observé, cependant le diamètre est bien plus important que celui attendu (moyenne 2,7 μm). Ce comportement pouvait être attendu car comme expliqué dans la littérature les particules neutralisées (Kim and Lee 2011) tendent à s'agréger en solution formant des particules plus grosses (en plus du gonflement du chitosan en milieu aqueux).

Les premiers tests montrent l'efficacité de la méthode pour disposer les particules de manière compacte, cependant la taille des particules n'est pas celle voulue. Pour développer

la méthode, il conviendrait d'explorer d'autres méthodes de gélification du chitosan pour contrôler la taille.

4. Conclusion

Parmi les insectes, des éléments simples tels que des fibres, des billes et des plans permettent par leur arrangement de créer des structures complexes (Figure 119). Ces structures confèrent des propriétés mécaniques et chromiques d'intérêt.

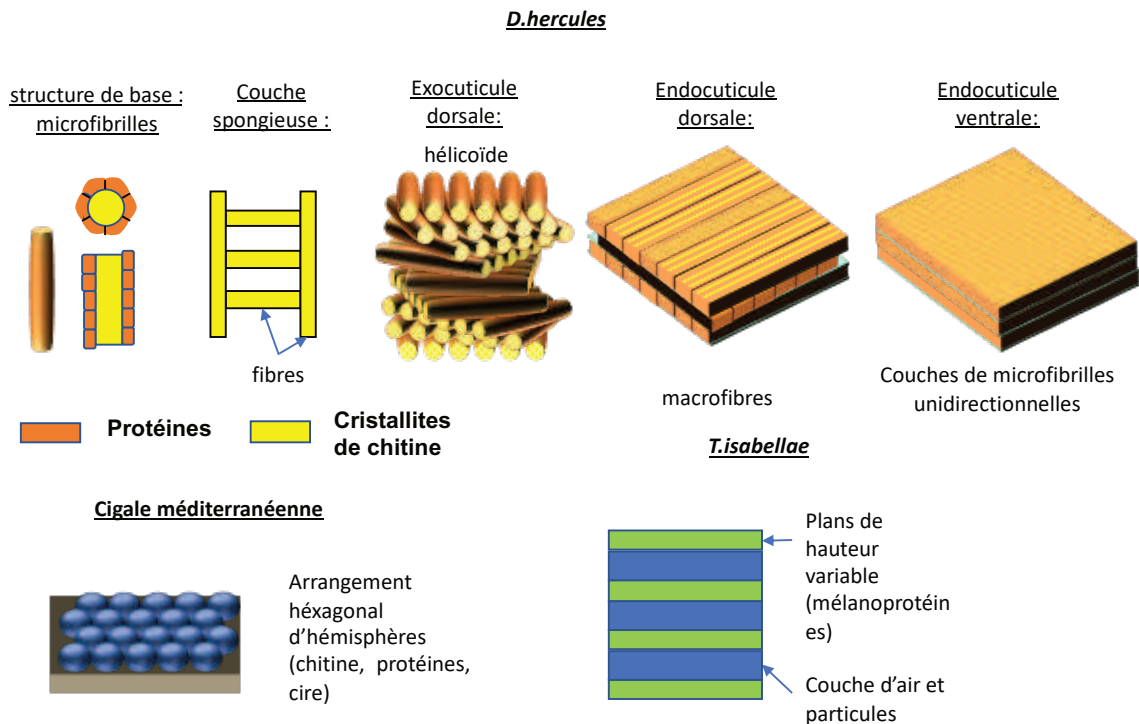


Figure 119 Formes présentes dans les insectes conférant des propriétés hygrochromiques ou de meilleures performances mécaniques. La couche spongieuse est représentée comme idéalisée par Bickings (Bickings, 2014).

Ces structures complexes peuvent être simplifiées et donner des pistes pour des matériaux aux nouvelles fonctionnalités ; notamment un dispositif hygrochromique a été mis en place à partir d'un design très simple.

VI. Conclusion et perspectives

La question posée était de savoir comment produire des particules de chitosan de tailles uniformes et contrôlées à l'aide de P-EHD.

Pour répondre à cette question il a été nécessaire de comprendre les propriétés physiques des solutions de chitosan et comment cela impacte la P-EHD.

Pour les solutions nous nous sommes intéressés à l'influence de la masse moléculaire, du DDA, de la concentration et de la proportion d'acide acétique, d'eau et d'éthanol sur les propriétés physiques des solutions (conductivité, tension superficielle, viscosité).

Nous nous sommes aussi intéressés à la mesure de la permittivité des solutions. Des mesures exactes de la permittivité n'ont pas été possibles, cependant qualitativement aucune différence significative n'a été observée lors de l'ajout de chitosan aux solutions.

Les paramètres permettant une P-EHD stable ont été mis en avant. Dans le travail effectué, les causes physiques menant à l'instabilité du jet sont comprises à partir des images et films capturés lors des expériences, des mesures du courant moyen et des morphologies des dépôts. Deux types de solution ont été testés : l'une en régime semi-dilué enchevêtré et l'autre en régime semi-dilué non enchevêtré. L'étude a permis de montrer l'obtention d'un cône-jet avec la solution en régime enchevêtré ; pour l'autre solution aucun jet n'a pu être visualisé et les dépôts sont accompagnés de gouttes écrasées dont l'ordre de taille est supérieur à celui des particules produites en mode cône-jet. Cela pointe vers le fait que l'utilisation d'une solution avec une viscosité insuffisante est liée à des instabilités du cône-jet.

Pour aller plus loin il serait nécessaire de caractériser la forme du jet à l'aide d'un microscope rapide et/ou de mesurer la présence de décharges impulsionnelles.

L'utilisation d'une aiguille en verre de petit diamètre s'est révélée être bénéfique pour l'obtention d'un cône-jet par rapport à l'utilisation d'une aiguille en métal de diamètre plus grand.

En outre, il serait utile de s'intéresser à l'utilisation de différents débits adimensionnels pour comparer les expériences faites avec différentes solutions et débits (Lee *et al.*, 2013; Gañán-Calvo *et al.*, 2018; Rosell-Llompart, Grifoll et Loscertales, 2018).

Un modèle a été mis en place pour contrôler la taille des particules en fonction de leur évaporation et des paramètres ont été trouvés pour obtenir des distributions de tailles homogènes. Le modèle d'évaporation mis en place devrait être vérifié en comparant la taille des gouttes ou du jet et la taille des particules obtenues. Des analyses FIB permettraient aussi de confirmer le modèle d'évaporation.

Enfin les expériences menées suggèrent que l'utilisation de solutions avec des conductivités plus faibles permettrait d'obtenir des distributions de tailles plus homogènes. Ce constat devrait mener à l'avenir à utiliser des concentrations de chitosan plus faibles et des proportions en acide acétique plus importantes. L'utilisation d'un chitosan à la masse moléculaire plus grande devrait alors être faite pour obtenir une viscosité suffisante avec une faible concentration de chitosan. Une autre voie intéressante serait d'abaisser la température de

l'aiguille et du liquide pour augmenter la viscosité et diminuer la conductivité sans changer les solutions utilisées.

L'étude de la pulvérisation du chitosan en mode micro goutte-à-goutte pourrait permettre d'expliquer les expériences rapportées par Wang et al. (2015) et Le et al. (2018) et être une voie pour l'obtention de gouttes de tailles monodisperses. Additionnellement, l'utilisation de ce mode pourrait permettre d'utiliser le chitosan dans le cadre de l'e-jet printing dans le but d'imprimer des structures à base de chitosan avec une résolution améliorée par rapport aux bioimprimantes usuelles.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la bio inspiration comme moteur d'innovation. La présence importante de la chitine dans les animaux et végétaux, et plus particulièrement chez les insectes, en fait un candidat idéal. Nous nous sommes intéressés à l'hydrophobie des ailes de cigales et aux propriétés hygrochromiques de certaines ailes de scarabée. L'approche utilisée a permis de développer un prototype de capteur d'humidité et s'avère prometteuse pour développer des matériaux aux nouvelles propriétés.

VII. Bibliographie

- Adachi, T. *et al.* (1999) « Preparation of spherical and porous chitosan particles by suspension evaporation with O/W/O multiple emulsions », *Polymer Journal*, 31(4), p. 319-323. doi: 10.1295/polymj.31.319.
- Akter, F. (2016) « Principles of Tissue Engineering », in *Tissue Engineering Made Easy*. doi: 10.1016/B978-0-12-805361-4.00002-3.
- Almería, B. *et al.* (2010) « Controlling the morphology of electrospray-generated PLGA microparticles for drug delivery », *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 343(1), p. 125-133. doi: 10.1016/j.jcis.2009.10.002.
- Álvarez, E. *et al.* (1997) « Surface tension of organic acids + water binary mixtures from 20°C to 50°C », *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42(5), p. 957-960. doi: 10.1021/je970025m.
- Apelblat, A. (2014) « Properties of Citric Acid and Its Solutions », in *Citric Acid*. Cham: Springer International Publishing, p. 13-141. doi: 10.1007/978-3-319-11233-6_2.
- Arakane, Y. *et al.* (2012) « Formation of rigid, non-flight forewings (Elytra) of a beetle requires two major cuticular proteins », *PLoS Genetics*, 8(4). doi: 10.1371/journal.pgen.1002682.
- Aravindakshan, N. P. *et al.* (2018) « The origin of the conductivity maximum vs. mixing ratio in pyridine/acetic acid and water/acetic acid », *Journal of Chemical Physics*, 149(9). doi: 10.1063/1.5039623.
- Ardila, N. *et al.* (2018) « Chitosan electrospraying: Mapping of process stability and micro and nanoparticle formation », *Journal of Aerosol Science*. Elsevier Ltd, 126(June), p. 85-98. doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.08.010.
- Arya, N. *et al.* (2009) « Electrospraying: A facile technique for synthesis of chitosan-based micro/nanospheres for drug delivery applications », *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 88(1), p. 17-31. doi: 10.1002/jbm.b.31085.
- Arya, N. et Katti, D. S. (2015) « Poly(D,L-lactide-co-glycolide)-chitosan composite particles for the treatment of lung cancer », *International Journal of Nanomedicine*, 10, p. 2997-3011. doi: 10.2147/IJN.S78120.
- Asarch, A. et Scheinman, P. L. (2008) « Sorbitan Sesquioleate, a Common Emulsifier in Topical Corticosteroids, Is an Important Contact Allergen », *Dermatitis*, 19(6), p. 323-327. doi: 10.2310/6620.2008.08013.
- Atay, E. *et al.* (2018) « Development and characterization of chitosan/gelatin electrosprayed microparticles as food grade delivery vehicles for anthocyanin extracts », *Food Hydrocolloids*. Elsevier Ltd, 77, p. 699-710. doi: 10.1016/j.foodhyd.2017.11.011.
- Aziz, S. B. *et al.* (2018) « Electrical and Dielectric Properties of Copper Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on Chitosan: CBH Model for Ion Transport Mechanism », *International Journal of Electrochemical Science*, 13, p. 3812-3826. doi: 10.20964/2018.04.10.
- Balcerzak, J., Kucharska, M. et Gruchala, B. (2013) « Preparation of micro and nanostructures of chitosan by ultrasonic coalescence of W/O emulsions », *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 18, p. 13-20.
- Baxter, A. *et al.* (1992) « Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan », *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3), p. 166-169. doi: 10.1016/S0141-8130(05)80007-8.
- Bedian, L. *et al.* (2017) « Bio-based materials with novel characteristics for tissue engineering applications – A review », *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V.,

- 98, p. 837-846. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.048.
- Benoît, J., Richard, J. et Vernier-Julienne, M.-C. (2018) « Microencapsulation », *Technique de l'ingénieur*.
- Berthold, A., Cremer, K. et Kreuter, J. (1996) « Preparation and characterization of chitosan microspheres as drug carrier for prednisolone sodium phosphate as model for anti-inflammatory drugs », *Journal of Controlled Release*, 39(1), p. 17-25. doi: 10.1016/0168-3659(95)00129-8.
- Bhatia, S. K. (2012) « 3.1 READING Bhatia, Sujata K.. Bio-Based Materials Step into the Operating Room », (September), p. 49-53.
- Bickings, C. M. (2014) *Bioinspired composites design : mechanical and optical characterization of the Hercules beetle elytra* NAVAL POSTGRADUATE. Monterey, California: Naval Postgraduate School. Disponible sur: <http://calhoun.nps.edu/handle/10945/48128> (Consulté le: 27 juin 2016).
- Bigucci, F. et al. (2008) « Chitosan/pectin polyelectrolyte complexes: Selection of suitable preparative conditions for colon-specific delivery of vancomycin », *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 35(5), p. 435-441. doi: 10.1016/j.ejps.2008.09.004.
- Bobreshova, O. V. et al. (2004) « Conductivity of aqueous solutions of low-molecular chitosan », *Russian Journal of Electrochemistry*, 40(7), p. 694-697. doi: 10.1023/B:RUEL.0000035250.54523.e8.
- Bock, N., Dargaville, T. R. et Woodruff, M. A. (2012) « Electro spraying of polymers with therapeutic molecules: State of the art », *Progress in Polymer Science*, p. 1510-1551. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.03.002.
- Bond, G. M., Richman, R. H. et McNaughton, W. P. (1995) *Mimicry of natural material designs and processes*, *Journal of Materials Engineering and Performance*. doi: 10.1007/BF02649071.
- Borra, J. P. (2018) « Review on water electro-sprays and applications of charged drops with focus on the corona-assisted cone-jet mode for High Efficiency Air Filtration by wet electro-scrubbing of aerosols », *Journal of Aerosol Science*. Elsevier Ltd, 125(April), p. 208-236. doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.04.005.
- Borra, J. P., Ehouarn, P. et Boulaud, D. (2004) « Electrohydrodynamic atomisation of water stabilised by glow discharge - Operating range and droplet properties », *Journal of Aerosol Science*, 35(11), p. 1313-1332. doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.05.011.
- Borra, J. P., Tombette, Y. et Ehouarn, P. (1999) « Influence of electric field profile and polarity on the mode of EHDA related to electric discharge regimes », *Journal of Aerosol Science*, 30(7), p. 913-925. doi: 10.1016/S0021-8502(98)00779-4.
- Bouligand, Y. (1965) « Sur une architecture torsadée répandue dans de nombreuses cuticules d'Arthropodes. », *Sur une architecture torsadée répandue dans de nombreuses cuticules d'Arthropodes*. (Comptes Rendus Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris), 261(11), p. 3665-3668.
- Brugnerotto, J. et al. (2001) « An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization », *Polymer*, 42(8), p. 3569-3580. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00713-8.
- Cai, Y. et Gevelber, M. (2013) « The effect of relative humidity and evaporation rate on electrospinning: Fiber diameter and measurement for control implications », *Journal of Materials Science*, 48(22), p. 7812-7826. doi: 10.1007/s10853-013-7544-x.
- Calvo, P. et al. (1997) « Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers », *Journal of Applied Polymer Science*, 63(1), p. 125-132. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970103)63:1<125::AID-APP13>3.0.CO;2-4.
- Campbell, A. N. et Gieskes, J. M. T. M. (1964) « THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF THE SYSTEM: ACETIC ACID – CHLOROFORM – WATER AT 25 °C », *Canadian Journal of Chemistry*, 42(6), p.

- 1379-1387. doi: 10.1139/v64-211.
- Canty, A. et Ripley, B. D. (2019) « boot: Bootstrap R (S-Plus) Functions ».
- Capinera, J. L. (2008) *Encyclopedia of Entomology*. Édité par J. L. Capinera. Dordrecht: Springer. doi: 10.1007/978-1-4020-6359-6.
- Carvalho, C. R. *et al.* (2017) « Investigation of cell adhesion in chitosan membranes for peripheral nerve regeneration », *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 71, p. 1122-1134. doi: 10.1016/j.msec.2016.11.100.
- Champion, J. A. et Mitragotri, S. (2006) « Role of target geometry in phagocytosis », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(13), p. 4930-4934. doi: 10.1073/pnas.0600997103.
- Chan, B. P. et Leong, K. W. (2008) « Scaffolding in tissue engineering: General approaches and tissue-specific considerations », *European Spine Journal*, 17(SUPPL. 4), p. 467-479. doi: 10.1007/s00586-008-0745-3.
- Chang, J.-., Lawless, P. A. et Yamamoto, T. (1991) « Corona discharge processes », *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(6), p. 1152-1166. doi: 10.1109/27.125038.
- De Chaumont, F. *et al.* (2012) « Icy: An open bioimage informatics platform for extended reproducible research », *Nature Methods*, 9(7), p. 690-696. doi: 10.1038/nmeth.2075.
- Chedly, J. *et al.* (2017) « Physical chitosan microhydrogels as scaffolds for spinal cord injury restoration and axon regeneration », *Biomaterials*, 138, p. 91-107. doi: 10.1016/j.biomaterials.2017.05.024.
- Chen, D. R. et Pui, D. Y. H. (1997) « Experimental investigation of scaling laws for electrospraying: Dielectric constant effect », *Aerosol Science and Technology*, 27(3), p. 367-380. doi: 10.1080/02786829708965479.
- Chen, J. *et al.* (2007) « Optimal composite structures in the forewings of beetles », *Composite Structures*, 81(3), p. 432-437. doi: 10.1016/j.compstruct.2006.09.006.
- Chen, J. *et al.* (2014) « Compressive and flexural properties of biomimetic integrated honeycomb plates », *Materials and Design*, 64, p. 214-220. doi: 10.1016/j.matdes.2014.07.021.
- Chen, J. *et al.* (2015) « Review of beetle forewing structures and their biomimetic applications in China: (II) on the three-dimensional structure, modeling and imitation », *Materials Science and Engineering C*, 55, p. 620-633. doi: 10.1016/j.msec.2015.04.045.
- Chen, J. *et al.* (2016) « Compressive failure modes and parameter optimization of the trabecular structure of biomimetic fully integrated honeycomb plates », *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 69, p. 255-261. doi: 10.1016/j.msec.2016.06.087.
- Chen, J. *et al.* (2017) « The 3D lightweight structural characteristics of the beetle forewing », *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 71, p. 1347-1351. doi: 10.1016/j.msec.2016.10.060.
- Chen, J. et Wu, G. (2013) « Beetle forewings: Epitome of the optimal design for lightweight composite materials », *Carbohydrate Polymers*, 91(2), p. 659-665. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.061.
- Chen, Q. *et al.* (2017) « Chitosan-PVA monodisperse millimeter-sized spheres prepared by electrospraying reduce the thromboembolic risk in hemorrhage control », *Journal of Materials Chemistry B*, 5(20), p. 3686-3696. doi: 10.1039/c7tb00032d.
- Cheng, T. *et al.* (2013) « Pure chitosan and chitosan/chitosan lactate blended nanofibres made by single step electrospinning », *Autex Research Journal*, 13(4), p. 128-133. doi: 10.2478/v10304-012-0040-6.
- Cho, J. *et al.* (2006) « Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and

- ionic strength », *Journal of Food Engineering*, 74(4), p. 500-515. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.01.047.
- Clanet, C. et Lasheras, J. C. (1999) « Transition from dripping to jetting », *Journal of Fluid Mechanics*, 383, p. 307-326. doi: 10.1017/S0022112098004066.
- Clarke, S. P. (2013) *Development of Hierarchical Magnetic Nanocomposite Materials for Biomedical Applications*. Dublin City University.
- Clasen, C. et al. (2006) « The beads-on-string structure of viscoelastic threads », *Journal of Fluid Mechanics*, 556, p. 283-308. doi: 10.1017/S0022112006009633.
- Cloupeau, M. (1994) « Recipes for use of EHD spraying in cone-jet mode and notes on corona discharge effects », *Journal of Aerosol Science*. Pergamon, 25(6), p. 1143-1157. doi: 10.1016/0021-8502(94)90206-2.
- Cloupeau, M. et Prunet-Foch, B. (1989) « Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode », *Journal of Electrostatics*, 22(2), p. 135-159. doi: 10.1016/0304-3886(89)90081-8.
- Cloupeau, M. et Prunet-Foch, B. (1994) « Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review », *Journal of Aerosol Science*, 25(6), p. 1021-1036. doi: 10.1016/0021-8502(94)90199-6.
- Comert, F. et al. (2016) « Coacervation and precipitation in polysaccharide-protein systems », *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 12(18), p. 4154-4161. doi: 10.1039/c6sm00044d.
- Comert, F. et Dubin, P. L. (2017) « Liquid-liquid and liquid-solid phase separation in protein-polyelectrolyte systems », *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V., 239, p. 213-217. doi: 10.1016/j.cis.2016.08.005.
- Crini, G., Badot, P.-M. et Guibal, E. (2009) *Chitine et chitosane - du biopolymère à l'application*. presses universitaires de franche-comté. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00355301>.
- Crouse, J. Z. et al. (2015) « Development of a microscale red blood cell-shaped pectin-oligochitosan hydrogel system using an electrospray-vibration method: preparation and characterization », *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 13(4), p. 0-0. doi: 10.5301/jabfm.5000250.
- Crubezy, E. et al. (1998) « False teeth of the Roman world [3] », *Nature*, 391(6662), p. 29.
- Danaei, M. et al. (2018) « Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems », *Pharmaceutics*, 10(2), p. 1-17. doi: 10.3390/pharmaceutics10020057.
- Davila, J. et Barrero, a (1997) « Current and Droplet Size in the Elctrospraying of Liquids. Scaling Laws », *Journal of Aerosol Science*, 28(2), p. 249-275.
- Davison, A. C. et Hinkley, D. V. (1997) *Bootstrap Methods and Their Applications*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Day, P., Manz, A. et Zhang, Y. (2012) *Microdroplet technology: Principles and emerging applications in biology and chemistry*, *Microdroplet Technology: Principles and Emerging Applications in Biology and Chemistry*. doi: 10.1007/978-1-4614-3265-4.
- Dev, A. et al. (2010) « Preparation of poly(lactic acid)/chitosan nanoparticles for anti-HIV drug delivery applications », *Carbohydrate Polymers*, 80(3), p. 833-838. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.12.040.
- Doshi, J. et Reneker, D. H. (1995) « Electrospinning process and applications of electrospun fibers », *Journal of Electrostatics*, 35(2-3), p. 151-160. doi: 10.1016/0304-3886(95)00041-8.
- Dowling, M. B. et al. (2011) « A self-assembling hydrophobically modified chitosan capable of reversible hemostatic action », *Biomaterials*. Elsevier Ltd, 32(13), p. 3351-3357. doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.12.033.

- Drogoz, A. *et al.* (2007) « Polyelectrolyte complexes from polysaccharides: Formation and stoichiometry monitoring », *Langmuir*, 23(22), p. 10950-10958. doi: 10.1021/la7008545.
- Drude, P. (1900) « Zur Elektronentheorie der Metalle », *Annalen der Physik*, 306(3), p. 566-613. doi: 10.1002/andp.19003060312.
- Duan, B. *et al.* (2004) « Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide) », *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 15(6), p. 797-811. doi: 10.1163/156856204774196171.
- Duft, D. *et al.* (2003) « Rayleigh jets from levitated microdroplets », *Nature*, 421(6919), p. 128-128. doi: 10.1038/421128a.
- Eggers, J. et Villermaux, E. (2008) « Physics of liquid jets », *Reports on Progress in Physics*, 71(3). doi: 10.1088/0034-4885/71/3/036601.
- El-hefian, E. A., Misran, M. et Hamid, A. (1970) « Study of Surface Tension of Chitosan Solutions », *Malaysian Journal of Science*, Volume 22(Issue 1). Disponible sur: <http://e-journal.um.edu.my/public/article-view.php?id=1925> (Consulté le: 5 juillet 2017).
- Espinosa-Andrews, H. *et al.* (2007) « Gum arabic-chitosan complex coacervation », *Biomacromolecules*. doi: 10.1021/bm06111634.
- Estevinho, B. N. *et al.* (2013) « Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications - A review », *Trends in Food Science and Technology*, p. 138-155. doi: 10.1016/j.tifs.2013.04.001.
- Fan, W. *et al.* (2012) « Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Elsevier B.V., 90(1), p. 21-27. doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.09.042.
- Fernández de la Mora, J. (2007) « The Fluid Dynamics of Taylor Cones », *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39(1), p. 217-243. doi: 10.1146/annurev.fluid.39.050905.110159.
- Filipović-Grčić, J. *et al.* (2000) « Chitosan microspheres with hydrocortisone and hydrocortisone-hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex », *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9(4), p. 373-379. doi: 10.1016/S0928-0987(99)00078-0.
- Fukui, Y. *et al.* (2010) « Preparation of monodispersed polyelectrolyte microcapsules with high encapsulation efficiency by an electrospray technique », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V., 370(1-3), p. 28-34. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.08.039.
- Gañán-Calvo, A. M. (1999) « THE SURFACE CHARGE IN ELECTROSPRAYING: ITS NATURE AND ITS UNIVERSAL SCALING LAWS », *Journal of Aerosol Science*, 30(7), p. 863-872. doi: 10.1016/S0021-8502(98)00780-0.
- Gañán-Calvo, A. M. (2004) « On the general scaling theory for electrospaying », *Journal of Fluid Mechanics*, 507(507), p. 203-212. doi: 10.1017/S0022112004008870.
- Gañán-Calvo, A. M. *et al.* (2018) « Review on the physics of electrospray: From electrokinetics to the operating conditions of single and coaxial Taylor cone-jets, and AC electrospray », *Journal of Aerosol Science*. Elsevier Ltd, 125(May), p. 32-56. doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.05.002.
- Gañán-Calvo, A. M., Rebollo-Muñoz, N. et Montanero, J. M. (2013) « The minimum or natural rate of flow and droplet size ejected by Taylor cone-jets: Physical symmetries and scaling laws », *New Journal of Physics*, 15. doi: 10.1088/1367-2630/15/3/033035.
- Garg, K. et Bowlin, G. L. (2011) « Electrospinning jets and nanofibrous structures », *Biomicrofluidics*, 5(1), p. 1-19. doi: 10.1063/1.3567097.
- Gartner, C. *et al.* (2011) « Interplay between structure and dynamics in chitosan films investigated with solid-state NMR, dynamic mechanical analysis, and X-ray diffraction »,

- Biomacromolecules*, 12(4), p. 1380-1386. doi: 10.1021/bm200193u.
- Gary, C. (1998) « Effet couronne sur les réseaux électriques aériens », *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0), p. 1-27.
- Geerse, van K. B. (2003) *Applications of Electrospray: from people to plants*.
- Geng, X., Kwon, O. H. et Jang, J. (2005) « Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution », *Biomaterials*, 26(27), p. 5427-5432. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.066.
- Genta, I. et al. (1997) « A multiple emulsion method to entrap a lipophilic compound into chitosan microspheres », *International Journal of Pharmaceutics*, 152(2), p. 237-246. doi: 10.1016/S0378-5173(97)00096-3.
- Giraud-Guille, M. M. (1984) « Calcification initiation sites in the crab cuticle: The interprismatic septa - An ultrastructural cytochemical study », *Cell and Tissue Research*, 236(2), p. 413-420. doi: 10.1007/BF00214245.
- Goldman, R. (2005) « Curvature formulas for implicit curves and surfaces », *Computer Aided Geometric Design*, 22(7 SPEC. ISS.), p. 632-658. doi: 10.1016/j.cagd.2005.06.005.
- Gómez-Mascaraque, L. G., Sanchez, G. et López-Rubio, A. (2016) « Impact of molecular weight on the formation of electrosprayed chitosan microcapsules as delivery vehicles for bioactive compounds », *Carbohydrate Polymers*, 150, p. 121-130. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.012.
- Grace, J. M. et Marijnissen, J. C. M. (1994) « A review of liquid atomization by electrical means », *Journal of Aerosol Science*, 25(6), p. 1005-1019. doi: 10.1016/0021-8502(94)90198-8.
- Gu, Z. et al. (2013) « Glucose-responsive microgels integrated with enzyme nanocapsules for closed-loop insulin delivery », *ACS Nano*, 7(8), p. 6758-6766. doi: 10.1021/nn401617u.
- Guarino, V. et al. (2015) « Electro fluido dynamic techniques to design instructive biomaterials for tissue engineering and drug delivery », in *AIP Conference Proceedings*, p. 020004. doi: 10.1063/1.4937282.
- Guarino, V., Altobelli, R. et Ambrosio, L. (2016) « Chitosan Microgels and Nanoparticles via Electrofluidodynamic Techniques for Biomedical Applications », *Gels*, 2(1), p. 2. doi: 10.3390/gels2010002.
- Guarino, V., Wan Abdul Khodir, W. K. et Ambrosio, L. (2012) « Biodegradable microparticles and nanoparticles by electrospraying techniques », *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 10(3), p. 191-196. doi: 10.5301/JABFM.2012.10369.
- Gucht, J. van der et al. (2011) « Polyelectrolyte complexes: Bulk phases and colloidal systems », *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 361(2), p. 407-422. doi: 10.1016/j.jcis.2011.05.080.
- Hackley, V. A. (2000) *Guide to the Nomenclature of Particle Dispersion Technology for Ceramic Systems*. Washington: National Institute of Standards and Technology.
- Hadley, N. F. (1986) « The Arthropod cuticle », *Scientific American*, 255(1), p. 104-112. doi: 10.1038/scientificamerican.0786-104.
- Haider, A., Haider, S. et Kang, I. K. (2015) « A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology », *Arabian Journal of Chemistry*. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015.
- Haider, S. et al. (2013) « Highly aligned narrow diameter chitosan electrospun nanofibers », *Journal of Polymer Research*, 20(4). doi: 10.1007/s10965-013-0105-9.
- Hammond, S. J. (2015) © 2015 Samuel James Hammond ALL RIGHTS RESERVED. doi: <https://doi.org/doi:10.7282/T3CC12N1>.
- Harpur, I. G., Bailey, A. G. et Hashish, A. H. (1996) « A design method for the electrostatic

- atomization of liquid aerosols », *Journal of Aerosol Science*, 27(7), p. 987-996. doi: 10.1016/0021-8502(96)00044-4.
- Hartman, R. P. A. (1998) « Electrohydrodynamic Atomization in the Cone Jet Mode », *Thesis*, p. 177.
- Hartman, R. P. A. *et al.* (2000) « Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode », *Journal of Aerosol Science*, 31(1), p. 65-95. doi: 10.1016/S0021-8502(99)00034-8.
- Haynes, W. M., Lide, D. R. et Bruno, T. J. (éd.) (2017) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97th éd. CRC Press.
- He, P., Davis, S. S. et Illum, L. (1999) « Chitosan microspheres prepared by spray drying », *International Journal of Pharmaceutics*, 187(1), p. 53-65. doi: 10.1016/S0378-5173(99)00125-8.
- He, Q. *et al.* (2011) « Preparation of chitosan films using different neutralizing solutions to improve endothelial cell compatibility », *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(12), p. 2791-2802. doi: 10.1007/s10856-011-4444-y.
- Hess, M. *et al.* (2006) « Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006) », *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), p. 2067-2074. doi: 10.1351/pac200678112067.
- Hijano, A. J. *et al.* (2015) « Periodic emission of droplets from an oscillating electrified meniscus of a low-viscosity, highly conductive liquid », *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 91(1), p. 1-12. doi: 10.1103/PhysRevE.91.013011.
- Hijazi, N. *et al.* (2017) « Chitosan nanoparticles generation using CO₂ assisted processes To cite this version : HAL Id : hal-01611626 ».
- Hildebrand, H. F. (2013) « Biomaterials – a history of 7000 years », 14, p. 119-133. doi: 10.1515/bnm-2013-0014.
- Hinton, H. E. et Jarman, G. M. (1972) « Physiological colour change in the Hercules beetle », *Nature*, 238(5360), p. 160-161. doi: 10.1038/238160a0.
- Hoemann, C. D. et Fong, D. (2017) « Immunological responses to chitosan for biomedical applications », in *Chitosan Based Biomaterials Volume 1*. Elsevier, p. 45-79. doi: 10.1016/B978-0-08-100230-8.00003-0.
- Hu, J. F. *et al.* (2012) « Predicting chitosan particle size produced by electrohydrodynamic atomization », *Chemical Engineering Science*, 82, p. 159-165. doi: 10.1016/j.ces.2012.07.034.
- Huang, Y., Cai, Y. et Lapitsky, Y. (2015) « Factors affecting the stability of chitosan/tripolyphosphate micro- and nanogels: Resolving the opposing findings », *Journal of Materials Chemistry B*. Royal Society of Chemistry, 3(29), p. 5957-5970. doi: 10.1039/c5tb00431d.
- Islam, S. *et al.* (2011) « Surface Deposition of Chitosan on Wool Substrate by Electro spraying », *Advanced Materials Research*, 331, p. 165-170. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.331.165.
- IUPAC (1997) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. (the « Gold Book »). 2nd ed, *Blackwell Scientific Publications*. 2nd ed. Édité par A. D. McNaught et A. Wilkinson. Oxford: IUPAC. doi: 10.1351/goldbook.
- Jarrige, J. (2008) *Décharges électriques Décontamination Elimination des COV Générateur de Marx Plasma non-thermique Streamer Stérilisation Traitements de surface*.
- Jaworek, A. *et al.* (2014) « Corona discharge in electro spraying », *Journal of Electrostatics*. Elsevier Ltd, 72(2), p. 166-178. doi: 10.1016/j.elstat.2014.01.004.
- Jaworek, A. et Krupa, A. (1998) « Main Modes of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids », in *Third International Conference on Multiphase Flow, ICMF'98*, p. 1-5. Disponible sur:

- http://www.imp.gda.pl/fileadmin/old_imp/ehd/lyon-98s.pdf (Consulté le: 23 septembre 2016).
- Jaworek, A. et Krupa, A. (1999) « Classification of the modes of EHD spraying », *Journal of Aerosol Science*, 30(7), p. 873-893. doi: 10.1016/S0021-8502(98)00787-3.
- Jayakumar, R. *et al.* (2011) « Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications », *Biotechnology Advances*. Elsevier Inc., 29(3), p. 322-337. doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.01.005.
- Jayasinghe, S. N. et Edirisinghe, M. J. (2002) « Effect of viscosity on the size of relics produced by electrostatic atomization », *Journal of Aerosol Science*, 33(10), p. 1379-1388. doi: 10.1016/S0021-8502(02)00088-5.
- Jayasinghe, S. N. et Edirisinghe, M. J. (2003) « Electrostatic atomization of chitosan », *Journal of Materials Science Letters*, 22(20), p. 1443-1445. doi: 10.1023/A:1025771732647.
- Jeuniaux, C. (1982) « La chitine dans le règne animal », *Bulletin de la Société Zoologique de France*, 107(3), p. 363-386. Disponible sur: <http://hdl.handle.net/2268/190178>.
- Jeuniaux, C., Compère, P. et Goffinet, G. (1986) « Structure, synthèse et dégradation des chitinoprotéines de la cuticule des crustacés décapodes », *Bolletino di zoologia*, 53(2), p. 183-196. doi: 10.1080/11250008609355502.
- Ju, X. *et al.* (2017) « Red-blood-cell-shaped chitosan microparticles prepared by electrospraying », *Particuology*, 30, p. 151-157. doi: 10.1016/j.partic.2016.05.011.
- Kaatze, U., Menzel, K. et Pottel, R. (1991) « Broad-band dielectric spectroscopy on carboxylic acid/water mixtures. Dependence upon composition », *Journal of Physical Chemistry*, 95(1), p. 324-331. doi: 10.1021/j100154a059.
- Van De Kamp, T. et Greven, H. (2010) « On the architecture of beetle elytra », *Entomologie heute*, 22(22), p. 191-204.
- Van de Kamp, T., Riedel, A. et Greven, H. (2016) « Micromorphology of the elytral cuticle of beetles, with an emphasis on weevils (Coleoptera: Curculionoidea) », *Arthropod Structure and Development*, 45(1), p. 14-22. doi: 10.1016/j.asd.2015.10.002.
- Karimian, S. A. M., Mashayekhan, S. et Baniasadi, H. (2016) « Fabrication of porous gelatin-chitosan microcarriers and modeling of process parameters via the RSM method », *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, p. 288-295. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.03.061.
- Karnchanajindanun, J. *et al.* (2010) « Preparation and characterization of genipin-cross-linked chitosan microparticles by water-in-oil emulsion solvent diffusion method », *Natural Science*, 02(10), p. 1061-1065. doi: 10.4236/ns.2010.210131.
- Katsarov, P. D. *et al.* (2017) « Optimization of Chitosan Microspheres Spray Drying via 32 Full Factorial Design », *Folia medica*, 59(3), p. 310-317. doi: 10.1515/folmed-2017-0037.
- Kayitmazer, A. B., Koksall, A. F. et Kilic Iyilik, E. (2015) « Complex coacervation of hyaluronic acid and chitosan: Effects of pH, ionic strength, charge density, chain length and the charge ratio », *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 11(44), p. 8605-8612. doi: 10.1039/c5sm01829c.
- Keller, O. et Cave, R. D. (2015) « Hercules Beetle *Dynastes hercules* (Linnaeus , 1758) (Insecta : Coleoptera : Scarabaeidae) 1 », *University of Florida*, p. 1-4.
- Kim, K. S. et Lee, H. (2002) « Densities, viscosities, and surface tensions of the trifluoroethanol + quinoline system », *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(2), p. 216-218. doi: 10.1021/je0102558.
- Kim, M. Y. et Lee, J. (2011) « Chitosan fibrous 3D networks prepared by freeze drying », *Carbohydrate Polymers*, 84(4), p. 1329-1336. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.01.029.

- Kim, S. Y. *et al.* (2011) « Size control of chitosan capsules containing insulin for oral drug delivery via a combined process of ionic gelation with electrohydrodynamic atomization », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(24), p. 13762-13770. doi: 10.1021/ie200915x.
- Klinkesorn, U. *et al.* (2006) « Characterization of spray-dried tuna oil emulsified in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition », *Food Research International*, 39(4), p. 449-457. doi: 10.1016/j.foodres.2005.09.008.
- Klossner, R. R. *et al.* (2008) « Correlation of Chitosan 's Rheological Properties and Its Ability to Electrospin », *Biomacromolecules*, 9, p. 2947-2953. doi: 10.1021/bm800738u.
- Klowden, M. J. (2013) *Physiological Systems in Insects: Third Edition*. Third edit, *Physiological Systems in Insects: Third Edition*. Third edit. Amsterdam: Elsevier/AP. doi: 10.1016/C2011-0-04120-0.
- Kofuji, K. *et al.* (2005) « Preparation of chitosan microparticles by water-in-vegetable oil emulsion coalescence technique », *Reactive and Functional Polymers*, 62(1), p. 77-83. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.09.002.
- Kongsong, M. *et al.* (2014) « Design, synthesis, fabrication and in vitro evaluation of mucoadhesive 5-amino-2-mercaptobenzimidazole chitosan as low water soluble drug carriers », *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 88(3), p. 986-997. doi: 10.1016/j.ejpb.2014.08.016.
- Koppolu, B. prasanth *et al.* (2014) « Controlling chitosan-based encapsulation for protein and vaccine delivery », *Biomaterials*, 35(14), p. 4382-4389. doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.01.078.
- Korina, E. *et al.* (2013) « Multifunctional hybrid materials from poly(3-hydroxybutyrate), TiO₂nanoparticles, and chitosan oligomers by combining electrospinning/electrospraying and impregnation », *Macromolecular Bioscience*, 13(6), p. 707-716. doi: 10.1002/mabi.201200410.
- Korkut, S., Saville, D. A. et Aksay, I. A. (2008) « Enhanced stability of electrohydrodynamic jets through gas ionization », *Physical Review Letters*, 100(3), p. 1-4. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.034503.
- Koukaras, E. N. *et al.* (2012) « Insight on the Formation of Chitosan Nanoparticles through Ionotropic Gelation with Tripolyphosphate », *Molecular Pharmaceutics*, 9(10), p. 2856-2862. doi: 10.1021/mp300162j.
- Kreith, E. F. et Boehm, R. F. (2000) *CRC Handbook of Thermal Engineering, The, The CRC Handbook of Thermal Engineering*. doi: 10.1201/9781420050424.
- Kulkarni, A. D. *et al.* (2016) « Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications », *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 44(7), p. 1615-1625. doi: 10.3109/21691401.2015.1129624.
- De La Mora, J. F. *et al.* (1990) « Generation of submicron monodisperse aerosols in electrosprays », *Journal of Aerosol Science*, 21, p. 673-676. doi: 10.1016/0021-8502(90)90332-R.
- De La Mora, J. F. et Loscertales, I. G. (1994) « The current emitted by highly conducting Taylor cones », *Journal of Fluid Mechanics*, 260(1), p. 155. doi: 10.1017/S0022112094003472.
- De La Vega, J. C. *et al.* (2013) « Uniform polymer microspheres: monodispersity criteria, methods of formation and applications », *Nanomedicine*, 8(2), p. 265-285. doi: 10.2217/nnm.12.210.
- Labrude, P. et Becq, C. (2003) « Le pharmacien et chimiste Henri Braconnot (Commercy 1780-Nancy 1855) », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 91(337), p. 61-78. doi:

10.3406/pharm.2003.5479.

Langer, R. et Tirrell, D. A. (2004) « Designing materials for biology and medicine », *Nature*, 428(6982), p. 487-492. doi: 10.1038/nature02388.

Lao, J. et Nedelec, J.-M. (2014) « Verres bioactifs », *Techniques de l'ingénieur*, 33(0), p. 17. Disponible sur: <https://cizr-sslvpn-out1.insa-lyon.fr/+CSCO+0h756767633A2F2F6A6A6A2E677270756176646872662D7661747261767268652E7365++/res/pdf/encyclopedia/42573210-n4955.pdf>.

Larricq-Fourcade, C. (2006) *Etude de la pulvérisation assistée en air d'une nappe liquide et influence d'un vent ionique sur les instabilités hydrodynamiques*, Thèse.

Le, N.-T. et al. (2018) « Mapping electrospray modes and droplet size distributions for chitosan solutions in unentangled and entangled concentration regimes », *Advanced Powder Technology*, 29(12), p. 3007-3021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.10.006>.

Lee, A. et al. (2013) « Optimization of experimental parameters to determine the jetting regimes in electrohydrodynamic printing », *Langmuir*, 29(44), p. 13630-13639. doi: 10.1021/la403111m.

Lefrou, C. (2013) *Electrochimie : Concepts fondamentaux illustrés*. Nouvelle e. Édité par P. Fabry et J.-C. Poignet. Les Ulis, France: EDP Sciences (Collection Grenoble sciences).

Levengood, S. K. L. et Zhang, M. (2014) « Chitosan-based scaffolds for bone tissue engineering », *Journal of Materials Chemistry B*, 2(21), p. 3161-3184. doi: 10.1039/c4tb00027g.

Li, J. et Fontelos, M. A. (2003) « Drop dynamics on the beads-on-string structure for viscoelastic jets: A numerical study », *Physics of Fluids*, 15(4), p. 922-937. doi: 10.1063/1.1556291.

Li, S. et al. (2017) « Remote controlled drug release from multi-functional Fe₃O₄/GO/Chitosan microspheres fabricated by an electrospray method », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 151, p. 354-362. doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.12.029.

Li, W. et al. (2012) « Nanofibrous mats layer-by-layer assembled via electrospun cellulose acetate and electrospayed chitosan for cell culture », *European Polymer Journal*, 48(11), p. 1846-1853. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.08.001.

Lin, S. P. et Reitz, R. D. (1998) « DROP AND SPRAY FORMATION FROM A LIQUID JET », *Annual Review of Fluid Mechanics*. Annual Reviews, 30(1), p. 85-105. doi: 10.1146/annurev.fluid.30.1.85.

Liszi, J., Felinger, A. et Kristóf, E. H. (1988) « Static relative permittivity of electrolyte solutions », *Electrochimica Acta*, 33(9), p. 1191-1194. doi: 10.1016/0013-4686(88)80148-8.

Liu, D. et al. (2017) « Microfluidic-assisted fabrication of carriers for controlled drug delivery », *Lab on a Chip*. Royal Society of Chemistry, 17(11), p. 1856-1883. doi: 10.1039/c7lc00242d.

Liu, F. et al. (2009) « Structural color change in longhorn beetles *Tmesisternus isabellae* », *Optics Express*, 17(18), p. 16183. doi: 10.1364/OE.17.016183.

Liu, Z., Bai, H. et Sun, D. D. (2011a) « Facile fabrication of porous chitosan/TiO₂/Fe₃O₄ microspheres with multifunction for water purifications », *New J. Chem.*, 35(1), p. 137-140. doi: 10.1039/C0NJ00593B.

Liu, Z., Bai, H. et Sun, D. D. (2011b) « Facile fabrication of porous chitosan/TiO₂/Fe₃O₄ microspheres with multifunction for water purifications », *New J. Chem.*, 35(1), p. 137-140. doi: 10.1039/C0NJ00593B.

Loeb, L. B. (1965) *ELECTRICAL CORONAS Their Basic Physical Mechanisms*. Berkeley and Los Angeles: UNIVERSITY OF CALIFORNIA PRESS.

López-Herrera, J. M. et al. (2004) « An experimental study of the electrospraying of water in

- air at atmospheric pressure », *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15(2), p. 253-259. doi: 10.1016/j.jasms.2003.10.018.
- MacLeod, H. A. (2010) *Thin-Film Optical Filters, Thin-Film Optical Filters, Fourth Edition*. CRC Press. doi: 10.1201/9781420073034.
- Madhally, S. V. et Matthew, H. W. T. (1999) « Porous chitosan scaffolds for tissue engineering », *Biomaterials*, 20(12), p. 1133-1142. doi: 10.1016/S0142-9612(99)00011-3.
- Maeng, Y.-J. et al. (2009) « Culture of human mesenchymal stem cells using electrosprayed porous chitosan microbeads », *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 9999A, p. NA-NA. doi: 10.1002/jbm.a.32417.
- Majedi, F. S. et al. (2012) « Microfluidic synthesis of chitosan-based nanoparticles for fuel cell applications », *Chemical Communications*, 48(62), p. 7744-7746. doi: 10.1039/c2cc33253a.
- Marmottant, P. (2001) *Atomisation d'un jet liquide par un courant gazeux*. Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Martinsen, A., Skjåk-Bræk, G. et Smidsrød, O. (1989) « Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads », *Biotechnology and Bioengineering*, 33(1), p. 79-89. doi: 10.1002/bit.260330111.
- Matsuura, T. et Maruyama, T. (2017a) « Calcium phosphate-polymer hybrid microparticles having functionalized surfaces prepared by a coaxially electrospray technique », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 526, p. 64-69. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.10.036.
- Matsuura, T. et Maruyama, T. (2017b) « Hollow phosphorylcholine polymer vesicles prepared by a coaxial electrospray technique », *Colloid and Polymer Science*, 295(7), p. 1251-1256. doi: 10.1007/s00396-017-4110-0.
- Mauricio-Sánchez, R. A. et al. (2018) « FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning », *Vibrational Spectroscopy*. Elsevier B.V., 94, p. 1-6. doi: 10.1016/j.vibspec.2017.10.005.
- McKee, M. G. et al. (2004) « Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters », *Macromolecules*, 37(5), p. 1760-1767. doi: 10.1021/ma035689h.
- Melcher, J. R. (1981) *Continuum Electromechanics*. Cambridge, MA: MIT Press.
- Melcher, J. R. et Taylor, G. I. (1969) « Electrohydrodynamics: A Review of the Role of Interfacial Shear Stresses », *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1(1), p. 111-146. doi: 10.1146/annurev.fl.01.010169.000551.
- Meng, F. et al. (2009) « Electrohydrodynamic liquid atomization of biodegradable polymer microparticles: Effect of electrohydrodynamic liquid atomization variables on microparticles », *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), p. 526-534. doi: 10.1002/app.30107.
- Mi, F.-L. et al. (1999) « Kinetic Study of Chitosan Tripolyphosphate Complex Reaction and Acid-Resistive Properties of the Chitosan Tripolyphosphate Gel Beads Prepared by in-Liquid Curing Method », *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, p. 1551-1564.
- Mitra, S. et al. (2001) « Tumour targeted delivery of encapsulated dextran-doxorubicin conjugate using chitosan nanoparticles as carrier », *Journal of Controlled Release*, 74(1-3), p. 317-323. doi: 10.1016/S0168-3659(01)00342-X.
- Mitragotri, S. et Lahann, J. (2009) « Physical approaches to biomaterial design », *Nature Materials*, 8(1), p. 15-23. doi: 10.1038/nmat2344.
- Le Moyne, L. (2010) « Atomisation, pulvérisation et aérosols Instrumentation », *Techniques de l'ingénieur États de la matière*, base docum(ref. article : af3620).

- Naghibi Beidokhti, H. R. *et al.* (2017) « Preparation, Characterization, and Optimization of Folic Acid-Chitosan-Methotrexate Core-Shell Nanoparticles by Box-Behnken Design for Tumor-Targeted Drug Delivery », *AAPS PharmSciTech*, 18(1), p. 115-129. doi: 10.1208/s12249-015-0445-3.
- Nardello-Rataj, V. et Ontiveros, J. F. (2019) « Microfluidique et formulation - Émulsions et systèmes colloïdaux complexes Microfluidique et formulation ´ emulsions et syste ` mes colloï », *Technique de l'ingénieur*, 33(0).
- Neville, A. C. et Luke, B. M. (1969) « A Two-system model for chitin-protein complexes in insect cuticles », *Tissue and Cell*, 1(4), p. 689-707. doi: 10.1016/S0040-8166(69)80041-8.
- Neville, A. C., Thomas, M. G. et Zelazny, B. (1969) « Pore canal shape related to molecular architecture of arthropod cuticle », *Tissue and Cell*, 1(1), p. 183-200. doi: 10.1016/S0040-8166(69)80011-X.
- Ohkawa, K. *et al.* (2004) « Electrospinning of chitosan », *Macromolecular Rapid Communications*. WILEY-VCH Verlag, 25(18), p. 1600-1605. doi: 10.1002/marc.200400253.
- Oliveira, B. F., Santana, M. H. A. et Ré, M. I. (2005) « Spray-dried chitosan microspheres cross-linked with d, l-glyceraldehyde as a potential drug delivery system: preparation and characterization », *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(3), p. 353-360. doi: 10.1590/S0104-66322005000300004.
- Oliveira, M. S. N. et McKinley, G. H. (2005) « Iterated stretching and multiple beads-on-a-string phenomena in dilute solutions of highly extensible flexible polymers », *Physics of Fluids*, 17(7), p. 1-4. doi: 10.1063/1.1949197.
- Omidi, J., Khorram, M. et Samimi, A. (2010) « Combined method of complex coacervation and electrospray for encapsulate preparation », *Journal of Applied Polymer Science*, 117(1), p. 322-328. doi: 10.1002/app.30988.
- Orellano, M. S. *et al.* (2017) « AOT reverse micelles as versatile reaction media for chitosan nanoparticles synthesis », *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 171, p. 85-93. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.04.074.
- Paecharoenchai, O. *et al.* (2011) « Development of Chitosan Nanoparticles for Gene Delivery Using Electrohydrodynamic Spraying Techniques », *Advanced Materials Research*, 194-196, p. 541-544. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.541.
- Pakravan, M., Heuzey, M. C. et Ajji, A. (2011) « A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning », *Polymer*. Elsevier Ltd, 52(21), p. 4813-4824. doi: 10.1016/j.polymer.2011.08.034.
- Pancholi, K. *et al.* (2009) « Novel electrohydrodynamic preparation of porous chitosan particles for drug delivery », *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(4), p. 917-923. doi: 10.1007/s10856-008-3638-4.
- Park, I. *et al.* (2017) « Experimental investigations on characteristics of stable water electrospray in air without discharge », *Physical Review E*, 95(6), p. 1-8. doi: 10.1103/PhysRevE.95.063110.
- Pérez-Masiá, R., Lagaron, J. M. et Lopez-Rubio, A. (2015) « Morphology and Stability of Edible Lycopene-Containing Micro- and Nanocapsules Produced Through Electrospinning and Spray Drying », *Food and Bioprocess Technology*, 8(2), p. 459-470. doi: 10.1007/s11947-014-1422-7.
- Perugini, P. *et al.* (2000) « Study on glycolic acid delivery by liposomes and microspheres », *International Journal of Pharmaceutics*, 196(1), p. 51-61. doi: 10.1016/S0378-5173(99)00439-1.
- Pessoa, A. C. S. N., Sipoli, C. C. et De La Torre, L. G. (2017) « Effects of diffusion and mixing

- pattern on microfluidic-assisted synthesis of chitosan/ATP nanoparticles », *Lab on a Chip*. doi: 10.1039/c7lc00291b.
- Phromsopa, T. et Baimark, Y. (2010) « Chitosan microparticles prepared by the water-in-oil emulsion solvent diffusion method for drug delivery », *Biotechnology*, 9(1), p. 61-66. doi: 10.3923/biotech.2010.61.66.
- Pina, M. F. *et al.* (2017) « The generation of compartmentalized nanoparticles containing siRNA and cisplatin using a multi-needle electrohydrodynamic strategy », *Nanoscale*, 9(18), p. 5975-5985. doi: 10.1039/C7NR01002H.
- Pogodin, S. *et al.* (2013) « Biophysical model of bacterial cell interactions with nanopatterned cicada wing surfaces », *Biophysical Journal*. The Biophysical Society, 104(4), p. 835-840. doi: 10.1016/j.bpj.2012.12.046.
- Ponce-Torres, A. *et al.* (2018) « The steady cone-jet mode of electro spraying close to the minimum volume stability limit », *Journal of Fluid Mechanics*, 857, p. 142-172. doi: 10.1017/jfm.2018.737.
- Prado, L. B. *et al.* (2017) « Characterization of PCL and Chitosan Nanoparticles as Carriers of Enoxaparin and Its Antithrombotic Effect in Animal Models of Venous Thrombosis », *Journal of Nanotechnology*, 2017. doi: 10.1155/2017/4925495.
- Prokhorov, E. *et al.* (2016) « Proton conductivity and relaxation properties of chitosan-acetate films », *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd, 215, p. 600-608. doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.148.
- Quellet, C. (2016) « Microencapsulation des parfums en cosmétique », *Techniques de l'ingénieur*.
- R Core Team (2018) « R: A Language and Environment for Statistical Computing ». Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Radaei, P., Mashayekhan, S. et Vakilian, S. (2017) « Modeling and optimization of gelatin-chitosan micro-carriers preparation for soft tissue engineering: Using Response Surface Methodology », *Materials Science and Engineering C*, 75, p. 545-553. doi: 10.1016/j.msec.2017.02.108.
- Ramos, A. (éd.) (2011) *Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems*, *Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems*. Vienna: Springer Vienna. doi: 10.1007/978-3-7091-0900-7.
- Rasekh, M. *et al.* (2015) « Hollow-layered nanoparticles for therapeutic delivery of peptide prepared using electro spraying », *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26(11). doi: 10.1007/s10856-015-5588-y.
- Rassart, M. *et al.* (2008) « Diffractive hygrochromic effect in the cuticle of the hercules beetle *Dynastes hercules* », *New Journal of Physics*, 10. doi: 10.1088/1367-2630/10/3/033014.
- Ratner, B. D. *et al.* (1996) *BIOMATERIALS SCIENCES An Introduction to Materials in Medicine*. 1st editio. Academic Press.
- Ratner, B. D. (2015) « Healing with medical implants: The body battles back », *Science Translational Medicine*. doi: 10.1126/scitranslmed.aaa5371.
- Rayleigh, F. R. S. (1878) « Lord Rayleigh on the Instability of Jets », *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-10(1), p. 4-13. doi: 10.1145/3007748.3018280.
- Reverchon, E. et Antonacci, A. (2006) « Chitosan microparticles production by supercritical fluid processing », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(16), p. 5722-5728. doi: 10.1021/ie060233k.
- Riboux, G. *et al.* (2011) « Whipping instability characterization of an electrified visco-capillary jet », *Journal of Fluid Mechanics*, 671(December 2015), p. 226-253. doi:

10.1017/S0022112010005586.

Richard, C. (2010) « Corrosion et traitements de surface des biomatériaux », *Techniques de l'ingénieur*, cor140(0), p. 1-20.

Ridel, L. (2015) *Émulsions de Pickering : approche théorique et applications : analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux : obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering*. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01260157>.

Rinaudo, M. (1999) « Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan International Journal of Polymer », *Polymer*, 3861(August), p. 7029-7032. doi: 10.1080/10236669908009742.

Rinaudo, M. (2006) « Chitin and chitosan: Properties and applications », *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(7), p. 603-632. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

Rinaudo, M., Milas, M. et Le Dung, P. (1993) « Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion », *International Journal of Biological Macromolecules*, 15, p. 281-285. Disponible sur: NON.

Rosell-Llompart, J., Grifoll, J. et Loscertales, I. G. (2018) « Electrospays in the cone-jet mode: From Taylor cone formation to spray development », *Journal of Aerosol Science*. Elsevier Ltd, 125(April), p. 2-31. doi: 10.1016/j.jaerosci.2018.04.008.

Roux-Pertus, C. et al. (2017) « Multiscale characterization of the hierarchical structure of *Dynastes hercules* elytra », *Micron*, 101, p. 16-24. doi: 10.1016/j.micron.2017.05.001.

Roy, J. C. et al. (2018) « Influence of process parameters on microcapsule formation from chitosan—Type B gelatin complex coacervates », *Carbohydrate Polymers*, 198(June), p. 281-293. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.06.087.

Rutz, J. K. et al. (2016) « Elaboration of microparticles of carotenoids from natural and synthetic sources for applications in food », *Food Chemistry*. Elsevier Ltd, 202, p. 324-333. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.01.140.

Sæther, H. V. et al. (2008) « Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan », *Carbohydrate Polymers*, 74(4), p. 813-821. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.04.048.

Sakurai, K. et al. (1985) « CRYSTAL STRUCTURE OF CHITOSAN », *Sen'i Gakkaishi*, 41(9), p. T361-T368. doi: 10.2115/fiber.41.9_T361.

Salager, J., Anton, R. et Aubry, J. (2006) « Formulation des émulsions par la méthode du HLD Formulation des émulsions par la méthode du HLD », 33(0), p. 1-20.

Sano, M. et al. (1999) « Relationship between Solubility of Chitosan in Alcoholic Solution and Its Gelation. », *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 47(7), p. 1044-1046. doi: 10.1248/cpb.47.1044.

Santo, V. E. et al. (2012) « Chitosan-chondroitin sulphate nanoparticles for controlled delivery of platelet lysates in bone regenerative medicine », *Journal of tissue engineering and regenerative medicine*, 6(s3), p. s47-s59. doi: 10.1002/term1519.

Scalera, F. et al. (2016) « Synthesis of chitosan-based sub-micrometric particles by simple coacervation », *IEEE Transactions on Nanotechnology*. doi: 10.1109/TNANO.2016.2573923.

Scheideler, W. J. et Chen, C. H. (2014) « The minimum flow rate scaling of Taylor cone-jets issued from a nozzle », *Applied Physics Letters*, 104(2). doi: 10.1063/1.4862263.

Schindelin, J. et al. (2012) « Fiji: An open-source platform for biological-image analysis », *Nature Methods*, 9(7), p. 676-682. doi: 10.1038/nmeth.2019.

Seo, H. et al. (2005) « Preparation of Polysaccharide Nanofiber Fabrics by Electro Spray Deposition: Additive Effects of Poly(ethylene oxide) », *Polymer Journal*, 37(6), p. 391-398. doi: 10.1295/polymj.37.391.

- Seo, H. B. et Lee, S. Y. (2017) « Bio-inspired colorimetric film based on hygroscopic coloration of longhorn beetles (*Tmesisternus isabellae*) », *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 7(February), p. 1-8. doi: 10.1038/srep44927.
- Seol, Y. J. et al. (2004) « Chitosan sponges as tissue engineering scaffolds for bone formation », *Biotechnology Letters*, 26(12), p. 1037-1041.
- Shao, L. et Qi, C. (2017) « Chitosan microspheres-supported palladium species as an efficient and recyclable catalyst for Mizoroki-Heck reaction », *New Journal of Chemistry*, 41(16), p. 8156-8165. doi: 10.1039/c7nj01918a.
- Shen, Y. Bin et al. (2014) « Preparation of chitosan microparticles with diverse molecular weights using supercritical fluid assisted atomization introduced by hydrodynamic cavitation mixer », *Powder Technology*. Elsevier B.V., 254, p. 416-424. doi: 10.1016/j.powtec.2014.01.054.
- Shenoy, S. L. et al. (2005) « Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit », *Polymer*, 46(10), p. 3372-3384. doi: 10.1016/j.polymer.2005.03.011.
- Shi, J. et al. (2016) « Simultaneous electrospinning and spraying toward branch-like nanofibrous membranes functionalised with carboxylated MWCNTs for dye removal », *Materials Letters*, 166, p. 26-29. doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.024.
- Silva, M. C. et Andrade, C. T. (2009) « Evaluating conditions for the formation of chitosan/gelatin microparticles », *Polímeros*. doi: 10.1590/s0104-14282009000200010.
- Smith, D. P. H. (1986) « The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids », *IEEE Transactions on Industry Applications*, IA-22(3), p. 527-535. doi: 10.1109/TIA.1986.4504754.
- Sonaje, K. et al. (2012) « Opening of epithelial tight junctions and enhancement of paracellular permeation by chitosan: Microscopic, ultrastructural, and computed-tomographic observations », *Molecular Pharmaceutics*, 9(5), p. 1271-1279. doi: 10.1021/mp200572t.
- Songsurang, K. et al. (2011) « Electrospray fabrication of doxorubicin-chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for delivery of doxorubicin », *Archives of Pharmacal Research*, 34(4), p. 583-592. doi: 10.1007/s12272-011-0408-5.
- Souza, J. M. et al. (2014) « Properties and controlled release of chitosan microencapsulated limonene oil », *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 24(6), p. 691-698. doi: 10.1016/j.bjp.2014.11.007.
- Sreekumar, S. et al. (2017) « Preparation and optimization of submicron chitosan capsules by water-based electro spraying for food and bioactive packaging applications », *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 34(10), p. 1795-1806. doi: 10.1080/19440049.2017.1347284.
- Stoleru, E. et al. (2016) « Polyethylene materials with multifunctional surface properties by electro spraying chitosan/vitamin E formulation destined to biomedical and food packaging applications », *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 25(4), p. 295-307. doi: 10.1007/s13726-016-0421-0.
- Sunintaboon, P. et al. (2012) « One-step preparation of chitosan/sodium dodecyl sulfate-stabilized oil-in-water emulsion of Zingiber cassumunar Roxb. oil extract », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V., 414, p. 151-159. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.07.031.
- Takeuchi, H. et al. (2000) « Spray-dried lactose composite particles containing an ion complex of alginate-chitosan for designing a dry-coated tablet having a time-controlled releasing function », *Pharmaceutical Research*, 17(1), p. 94-99. doi: 10.1023/A:1007530927887.
- Tang, K. et Gomez, A. (1994) « On the structure of an electrostatic spray of monodisperse

- droplets », *Physics of Fluids*, 6(7), p. 2317-2332. doi: 10.1063/1.868182.
- Tatoulian, L. (2006) *Polymérisation en post-décharge de film liquide déposé par Electro-Spray à Pression Atmosphérique : Mécanismes, propriétés des couches minces et faisabilité du procédé*. Paris VI.
- Taylor, G. (1964) « Disintegration of Water Drops in an Electric Field », *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280(1382), p. 383-397. doi: 10.1098/rspa.1964.0151.
- « Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part 1.13. Definitions, Terminology and Symbols for Rheological Properties » (1979) *Pure and Applied Chemistry*, p. 1213. doi: 10.1351/pac197951051213.
- Tian, X. et Groves, M. J. (1999) « Formulation and Biological Activity of Antineoplastic Proteoglycans Derived from Mycobacterium vaccae in Chitosan Nanoparticles », *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 51(2), p. 151-157. doi: 10.1211/0022357991772268.
- Tobin, M. J. et al. (2013) « High-spatial-resolution mapping of superhydrophobic cicada wing surface chemistry using infrared microspectroscopy and infrared imaging at two synchrotron beamlines », *Journal of Synchrotron Radiation*. International Union of Crystallography, 20(3), p. 482-489. doi: 10.1107/S0909049513004056.
- Tokumitsu, H., Ichikawa, H. et Fukumori, Y. (1999) « Chitosan-gadopentetic acid complex nanoparticles for gadolinium neutron-capture therapy of cancer: preparation by novel emulsion-droplet coalescence technique and characterization. », *Pharmaceutical research*, p. 1830-5. doi: 10.1023/A:1018995124527.
- Townsend, J. S. (1914) « XI. The potentials required to maintain currents between coaxial cylinders », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. doi: 10.1080/14786440708635186.
- Tu, H. et al. (2017) « Chitosan-rectorite nanospheres immobilized on polystyrene fibrous mats via alternate electrospinning/electrospraying techniques for copper ions adsorption », *Applied Surface Science*, 426, p. 545-553. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.159.
- Tuo, W. et al. (2016) « Non-hollow-core Cybister trabeculae and compressive properties of two biomimetic models of beetle forewings », *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 69, p. 933-940. doi: 10.1016/j.msec.2016.07.062.
- Uspenskii, S. A. et al. (2010) « Properties of acetic-acid alcohol-containing solutions of chitosan », *Fibre Chemistry*, 42(2), p. 88-91. doi: 10.1007/s10692-010-9228-5.
- Vauthier, C., Zandanel, C. et Ramon, A. L. (2013) « Chitosan-based nanoparticles for in vivo delivery of interfering agents including siRNA », *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. Elsevier Ltd, 18(5), p. 406-418. doi: 10.1016/j.cocis.2013.06.005.
- Verdoold, S. et al. (2014) « A generic electro spray classification », *Journal of Aerosol Science*. Elsevier, 67, p. 87-103. doi: 10.1016/j.jaerosci.2013.09.008.
- Villicaña-Molina, E. et al. (2019) « Pectin and chitosan microsphere preparation via a water/oil emulsion and solvent evaporation method for drug delivery », *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. Taylor & Francis, 0(0), p. 1-9. doi: 10.1080/00914037.2019.1581199.
- Vincent, J. F. V. et Wegst, U. G. K. (2004) « Design and mechanical properties of insect cuticle », *Arthropod Structure and Development*, 33(3), p. 187-199. doi: 10.1016/j.asd.2004.05.006.
- Vu, D., Li, X. et Wang, C. (2013) « Adsorption of As(III) from aqueous solution based on porous magnetic/chitosan/ferric hydroxide microspheres prepared via electrospinning », *Science China Chemistry*, 56(5), p. 678-684. doi: 10.1007/s11426-012-4817-1.
- Walton, W. H. (1948) « Feret's statistical diameter as a measure of particle size [2] », *Nature*,

- 162(4113), p. 329-330. doi: 10.1038/162329b0.
- Wang, L. Y., Ma, G. H. et Su, Z. G. (2005) « Preparation of uniform sized chitosan microspheres by membrane emulsification technique and application as a carrier of protein drug », *Journal of Controlled Release*, 106(1-2), p. 62-75. doi: 10.1016/j.jconrel.2005.04.005.
- Wang, X. X. et al. (2015) « Monodisperse erythrocyte-sized and acid-soluble chitosan microspheres prepared via electrospraying », *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 5(43), p. 34243-34250. doi: 10.1039/c5ra04726a.
- Wang, Y. et al. (2013) « Fabrication of core-shell micro/nanoparticles for programmable dual drug release by emulsion electrospraying », *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6). doi: 10.1007/s11051-013-1726-y.
- Wang, Z. et al. (2018) « Natural periodicity of electrohydrodynamic spraying in ethanol », *Journal of Aerosol Science*. Elsevier Ltd, 117(December 2017), p. 127-138. doi: 10.1016/j.jaerosci.2017.12.008.
- Whitesides, G. M. (2006) « The origins and the future of microfluidics », *Nature*, 442(7101), p. 368-373. doi: 10.1038/nature05058.
- Wigglesworth, V. B. (1972) *The Principles of Insect Physiology*. 1^{re} éd, *The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference*. 1^{re} éd. Springer Netherlands. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Williams, D. F. (1986) « Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials. », in *European cells & materials*. Chester, England: Elsevier.
- Van Woensel, M. et al. (2016) « Development of siRNA-loaded chitosan nanoparticles targeting Galectin-1 for the treatment of glioblastoma multiforme via intranasal administration », *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V., 227, p. 71-81. doi: 10.1016/j.jconrel.2016.02.032.
- Wu, G. et al. (2014) « Chitosan-based biopolysaccharide proton conductors for synaptic transistors on paper substrates », *Journal of Materials Chemistry C*, 2(31), p. 6249-6255. doi: 10.1039/c4tc00652f.
- Xu, S. et al. (2013) « Preparation and Characterization of Folate-Chitosan-Gemcitabine Core-Shell Nanoparticles for Potential Tumor-Targeted Drug Delivery », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(1), p. 129-138. doi: 10.1166/jnn.2013.6794.
- Xu, Y. et Hanna, M. A. (2007) « Electrosprayed bovine serum albumin-loaded tripolyphosphate cross-linked chitosan capsules: Synthesis and characterization », *Journal of Microencapsulation*, 24(2), p. 143-151. doi: 10.1080/02652040601058434.
- Yamamoto, A. et al. (1997) « Conformational behavior of chitosan in the acetate salt: An X-ray study », *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 61(7), p. 1230-1232. doi: 10.1271/bbb.61.1230.
- Yang, C. H. et al. (2007) « Using a cross-flow microfluidic chip and external crosslinking reaction for monodisperse TPP-chitosan microparticles », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 124(2), p. 510-516. doi: 10.1016/j.snb.2007.01.015.
- Yang, C. H. et al. (2009) « Microfluidic emulsification and sorting assisted preparation of monodisperse chitosan microparticles », *Lab on a Chip*, 9(1), p. 145-150. doi: 10.1039/b807454b.
- Yang, C. H. et al. (2016) « Microfluidic assisted synthesis of silver nanoparticle-chitosan composite microparticles for antibacterial applications », *International Journal of Pharmaceutics*. Elsevier B.V., 510(2), p. 493-500. doi: 10.1016/j.ijpharm.2016.01.010.
- Yu, M. et al. (2013) « Mechanical and Frictional Properties of the Elytra of Five Species of

- Beetles », *Journal of Bionic Engineering*, 10(1), p. 77-83. doi: 10.1016/S1672-6529(13)60201-2.
- Yu, M., Ahn, K. H. et Lee, S. J. (2016) « Design optimization of ink in electrohydrodynamic jet printing: Effect of viscoelasticity on the formation of Taylor cone jet », *Materials and Design*. Elsevier Ltd, 89, p. 109-115. doi: 10.1016/j.matdes.2015.09.141.
- Yu, R. *et al.* (2017) « Graphene Oxide/Chitosan Aerogel Microspheres with Honeycomb-Cobweb and Radially Oriented Microchannel Structures for Broad-Spectrum and Rapid Adsorption of Water Contaminants », *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(26), p. 21809-21819. doi: 10.1021/acsami.7b04655.
- Yunoki, A. *et al.* (2014) « Preparation of inorganic/organic polymer hybrid microcapsules with high encapsulation efficiency by an electrospray technique », *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(15), p. 11973-11979. doi: 10.1021/am503030c.
- Zamora-Mora, V. *et al.* (2014) « Chitosan microgels obtained by on-chip crosslinking reaction employing a microfluidic device », *Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics*, 1(1), p. 56-61. doi: 10.2478/optof-2014-0004.
- Zhang, L. *et al.* (2013) « Zwitterionic hydrogels implanted in mice resist the foreign-body reaction », *Nature Biotechnology*. Nature Publishing Group, 31(6), p. 553-556. doi: 10.1038/nbt.2580.
- Zhang, S. et Kawakami, K. (2010) « One-step preparation of chitosan solid nanoparticles by electrospray deposition », *International Journal of Pharmaceutics*, 397(1-2), p. 211-217. doi: 10.1016/j.ijpharm.2010.07.007.
- Zhang, T. *et al.* (2014) « Chitosan/Phytic Acid Polyelectrolyte Complex: A Green and Renewable Intumescent Flame Retardant System for Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(49), p. 19199-19207. doi: 10.1021/ie503421f.
- Zhang, X. *et al.* (2016) « The influence mechanism of processing holes on the flexural properties of biomimetic integrated honeycomb plates », *Materials Science and Engineering C*. Elsevier Ltd, 69, p. 798-803. doi: 10.1016/j.msec.2016.07.048.
- Zhong, C. *et al.* (2011) « A polysaccharide bioprotonic field-effect transistor », *Nature Communications*. Nature Publishing Group, 2(1), p. 475-476. doi: 10.1038/ncomms1489.
- Zhou, J. *et al.* (2010) « Layer by layer chitosan/alginate coatings on poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles for antifouling protection and Folic acid binding to achieve selective cell targeting », *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 345(2), p. 241-247. doi: 10.1016/j.jcis.2010.02.004.

VIII. Annexes

VIII. Annexes	<i>i</i>
1. Calcul de la courbure moyenne et de la force de tension superficielle dans un cône de Taylor.....	iii
2. Calcul de la divergence du tenseur de Maxwell autour de l'interface air-gaz	iv
3. Continuité de la composante tangentielle du champ électrique à l'interface air-gaz ($E_t = E_{t0} = E_{ti}$)	vii
4. Valeurs de la littérature utilisées pour comparaison des expériences.....	viii
5. Élaboration d'un modèle pour la taille des particules.....	x
6. Tableau récapitulatif des expériences	xiv

1. Calcul de la courbure moyenne et de la force de tension superficielle dans un cône de Taylor

Dans le cas où la surface à la forme d'un cône alors la courbure moyenne H à un point M est:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = H = \frac{\cos(\theta)}{2r} \quad \text{Eq. 101}$$

Avec θ le demi-angle au sommet du cône et r le distance du point M à l'axe du cône :

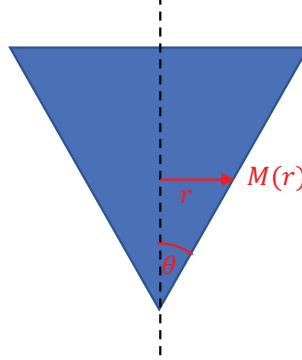


Figure 120 Coordonnées utilisées pour représenter la courbure du cône.

La courbure moyenne H en coordonnées cartésiennes peut être calculée à l'aide de la formule suivante (Goldman, 2005):

$$H = \frac{(\vec{\nabla}F)^T \overline{\overline{Hess}}(F) \vec{\nabla}F - |\vec{\nabla}F|^2 \text{tr}(\overline{\overline{Hess}}(F))}{2|\vec{\nabla}F|^3} \quad \text{Eq. 102}$$

Avec la fonction $F(x,y,z)=0$ qui permet de définir de manière implicite la surface étudiée qui est ici un cône. $(\vec{\nabla}F)^T$ est la transposée du gradient de cette fonction, $\overline{\overline{Hess}}(F)$ est la matrice Hessienne de la fonction F .

Pour un cône dont le sommet est à l'origine et l'axe de révolution est l'axe (Oz) alors le cône peut être défini comme l'ensemble des points vérifiant l'équation

$$F(x, y, z) = 0 \quad \text{Eq. 103}$$

Avec

$$F(x, y, z) = x^2 + y^2 - z^2 \tan^2(\theta) \quad \text{Eq. 104}$$

Après calcul pour un point $M_0 (x_0, 0, z_0)$ appartenant à la surface du cône il vient :

$$H(M_0) = \frac{\cos(\theta)}{2x_0} = \frac{\cos(\theta)}{2r} \quad \text{Eq. 105}$$

Comme la courbure est identique sur la surface du cône par rotation autour de l'axe (Oz) on considère pour n'importe quel point correspond à une section circulaire de rayon r :

$$H(M(r)) = \frac{\cos(\theta)}{2r} \quad \text{Eq. 106}$$

Dans le cône de Taylor on obtient donc :

$$\|\vec{f}_Y\| = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 2 \cdot \gamma \cdot H = \frac{\cos(\theta)}{r} \sim \frac{\gamma}{r}$$

2. Calcul de la divergence du tenseur de Maxwell autour de l'interface air-gaz

Dans le cas électrostatique pour un liquide incompressible diélectrique linéaires, les forces électriques peuvent être évaluées comme la somme de la force de Coulomb et des forces de polarisation (Melcher, 1981);

$$\vec{f}_e^v = q_v^e \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} |\vec{E}|^2 \vec{\nabla} v$$

Avec q_v^e la densité de charge volumique et $\vec{\nabla} \varepsilon$ le gradient de permittivité au sein du liquide. \vec{f}_e^v est une force volumique aussi connue sous le nom de densité de force de Korteweg-Helmholtz. Cette formule n'est pas utilisable sous cette forme car la densité de charge considérée n'est pas volumique.

Cette force volumique peut aussi être exprimée comme la divergence du tenseur des contraintes de Maxwell :

$$\vec{f}_e^v = \vec{\nabla} \cdot [\varepsilon \vec{E} \otimes \vec{E} - \frac{1}{2} \varepsilon \vec{E} \cdot \vec{E} \bar{\bar{I}}]$$

Où \otimes est le produit tensoriel et $\bar{\bar{I}}$ la matrice identité.

Pour calculer la force surfacique on choisit un volume élémentaire Ω (représenté en rouge Figure 121ab) entourant une portion de surface. L'élément Ω a une épaisseur élémentaire de supérieur à λ_d et une largeur et longueur égales à dl . Pour calculer la force surfacique on calcule la force électrique totale exercée sur ce volume élémentaire que l'on divise par sa surface $dS = dl^2$:

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{dS} \iiint_{\Omega} \vec{f}_e^v dV$$

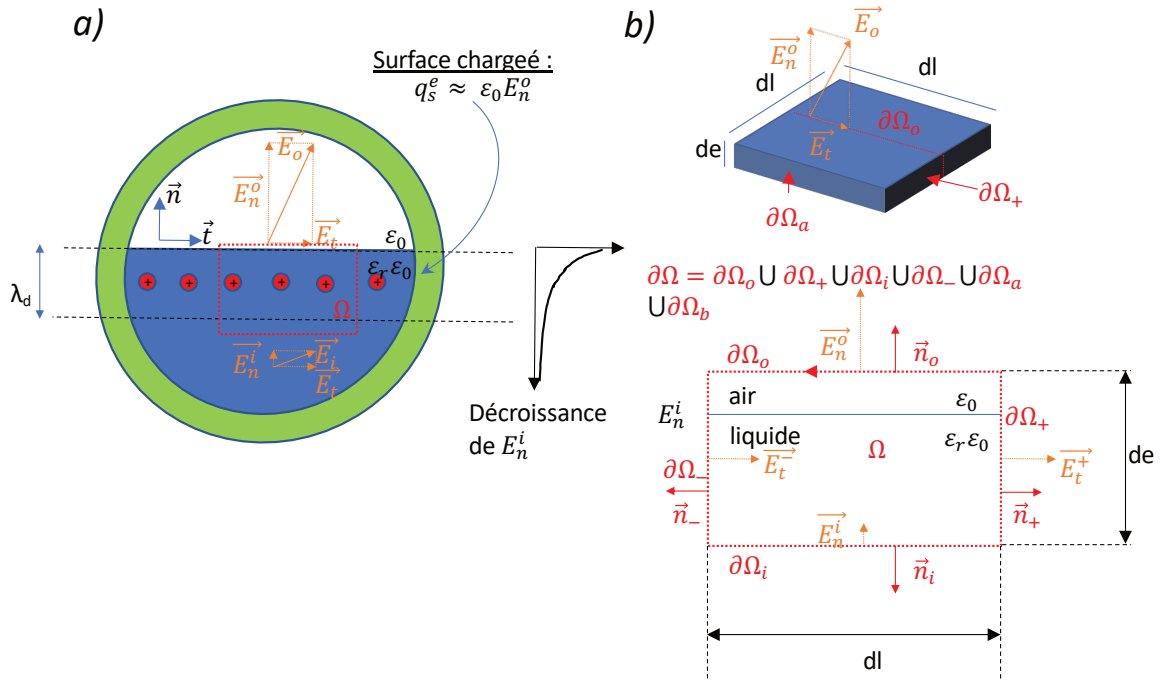


Figure 121 Calcul des forces électriques surfaciques. a) Interface idéalisée : les charges sont réparties dans une couche de la longueur de Debye. Le champ électrique possède une composante normale E_n et tangentielle E_t à la surface. À l'intérieur du liquide le champ électrique est noté \vec{E}^i , à l'extérieur \vec{E}^o . \vec{n} est le vecteur sortant unitaire normal à la surface du liquide. b) Élément Ω représenté en 3D, d'épaisseur e et largeur et longueur l . \vec{E}_t^+ , \vec{E}_t^- sont les composantes tangentielles à la surface évaluées respectivement à droite et à gauche du domaine Ω . $\vec{n}_o, \vec{n}_+, \vec{n}_i, \vec{n}_-$ sont les vecteurs sortants unitaires normaux aux sous-contours $\partial\Omega_o, \partial\Omega_+, \partial\Omega_i, \partial\Omega_-$.

En appliquant le théorème de flux-divergence on peut exprimer l'intégrale volumique en intégrale surfacique :

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{S} \iiint_{\Omega} \vec{f}_e^v dV = \frac{1}{S} \iiint_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \left[\varepsilon \vec{E} \otimes \vec{E} - \frac{1}{2} \varepsilon \vec{E} \cdot \vec{E} \vec{I} \right] dV = \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega} \left(\varepsilon \vec{E} \otimes \vec{E} - \frac{1}{2} \varepsilon \vec{E} \cdot \vec{E} \vec{I} \right) \cdot \vec{n} dS$$

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega} \left(\varepsilon \vec{E} (\vec{E} \cdot \vec{n}) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}|^2 \vec{n} \right) dS$$

On peut diviser le calcul de l'intégrale sur le contour $\partial\Omega$ en six surfaces $\partial\Omega = \partial\Omega_o \cup \partial\Omega_+ \cup \partial\Omega_i \cup \partial\Omega_- \cup \partial\Omega_a \cup \partial\Omega_b$, à l'extérieur du liquide ; $\varepsilon = \varepsilon_o$, à l'intérieur du liquide $\varepsilon = \varepsilon_o \varepsilon_r$ l'intégrale devient alors :

$$\begin{aligned}
 \vec{f}_e^S &= \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_o} \left(\varepsilon_0 \vec{E}(\vec{E} \cdot \vec{n}_o) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}_o|^2 \vec{n}_o \right) dS + \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_+} \left(\varepsilon \vec{E}(\vec{E} \cdot \vec{n}_+) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}_+|^2 \vec{n}_+ \right) dS \\
 &+ \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_i} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}(\vec{E} \cdot \vec{n}_i) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}_i|^2 \vec{n}_i \right) dS \\
 &+ \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_-} \left(\varepsilon \vec{E}(\vec{E} \cdot \vec{n}_-) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}_-|^2 \vec{n}_- \right) dS \\
 &+ \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_a} \left(\varepsilon \vec{E}(\vec{E} \cdot \vec{n}_a) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}_-|^2 \vec{n}_a \right) dS \\
 &+ \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_b} \left(\varepsilon \vec{E}(\vec{E} \cdot \vec{n}_b) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}_-|^2 \vec{n}_b \right) dS
 \end{aligned}$$

En faisant l'approximation que \vec{E} ne varie pas selon la direction transverse pour l'élément Ω considéré, les intégrales sur les bords $\partial\Omega_a$ et $\partial\Omega_b$ s'annulent, de même pour $\partial\Omega_+$ et $\partial\Omega_-$, au final :

$$\begin{aligned}
 \vec{f}_e^S &= \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_o} \left(\varepsilon_0 \vec{E}(E_n^o) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}_o|^2 \vec{n}_o \right) dS + \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_+} \left(\varepsilon \vec{E}(E_t^+) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}_+|^2 \vec{n}_+ \right) dS \\
 &+ \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_i} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}(-E_n^i) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}_i|^2 \vec{n}_i \right) dS \\
 &+ \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_-} \left(\varepsilon \vec{E}(-E_t^-) - \frac{1}{2} \varepsilon |\vec{E}_-|^2 \vec{n}_- \right) dS
 \end{aligned}$$

$$\vec{f}_e^S = \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_o} \left(\varepsilon_0 \vec{E}^o(E_n^o) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}^o|^2 \vec{n}_o \right) dS + \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_i} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}^i(-E_n^i) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}^i|^2 \vec{n}_i \right) dS$$

$$\vec{f}_e^S = \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_o} \left(\varepsilon_0 \vec{E}^o(E_n^o) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}^o|^2 \vec{n}_o \right) dS + \frac{1}{S} \iint_{\partial\Omega_i} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}^i(-E_n^i) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}^i|^2 \vec{n}_i \right) dS$$

$$\vec{f}_e^S = \varepsilon_0 \vec{E}^o(E_n^o) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}^o|^2 \vec{n}_o + \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}^i(-E_n^i) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}^i|^2 \vec{n}_i$$

$$\vec{f}_e^S = \varepsilon_0 (E_n^o \vec{n} + E_t^o \vec{t})(E_n^o) + \left(\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}^i|^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}^o|^2 \right) \vec{n} + \varepsilon_0 \varepsilon_r (E_n^i \vec{n} + E_t^i \vec{t})(-E_n^i)$$

$$\begin{aligned}
 \vec{f}_e^S &= \varepsilon_0 (E_n^o)^2 \vec{n} + \varepsilon_0 E_t^o E_n^o \vec{t} \\
 &+ \left(\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r (E_n^i)^2 \vec{n} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r (E_t^i)^2 \vec{n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_n^o)^2 \vec{n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_t^o)^2 \vec{n} \right) \\
 &- \varepsilon_0 \varepsilon_r E_n^i{}^2 \vec{n} - \varepsilon_0 \varepsilon_r E_n^i E_t^i \vec{t}
 \end{aligned}$$

On considère que $E_t = E_t^o = E_t^i$ (continuité de la composante tangentielle du champ électrique à l'interface) :

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_n^o)^2 \vec{n} + \varepsilon_0 E_t E_n^o \vec{t} + \left(\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_t^2 \vec{n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_t)^2 \vec{n} \right) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_n^{i2} \vec{n} - \varepsilon_0 \varepsilon_r E_n^i E_t \vec{t}$$

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_n^o)^2 \vec{n} + \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_r - \varepsilon_0) E_t^2 \vec{n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_n^{i2} \vec{n} + \varepsilon_0 E_t (E_n^o - \varepsilon_r E_n^i) \vec{t}$$

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_n^o)^2 \vec{n} + \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_r - \varepsilon_0) E_t^2 \vec{n} - \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_r - \varepsilon_0) E_n^{i2} \vec{n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_n^{i2} \vec{n} + \varepsilon_0 E_t (E_n^o - \varepsilon_r E_n^i) \vec{t}$$

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_n^{o2} - E_n^{i2}) \vec{n} + \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_r - \varepsilon_0) E_t^2 \vec{n} - \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \varepsilon_r - \varepsilon_0) E_n^{i2} \vec{n} + \varepsilon_0 E_t (E_n^o - \varepsilon_r E_n^i) \vec{t}$$

Finalement on obtient :

$$\vec{f}_e^s = \frac{1}{2} \varepsilon_0 (E_n^{o2} - E_n^{i2}) \vec{n} + \frac{\varepsilon_0}{2} (\varepsilon_r - 1) (E_t^2 - E_n^{i2}) \vec{n} + \varepsilon_0 E_t (E_n^o - \varepsilon_r E_n^i) \vec{t}$$

3. Continuité de la composante tangentielle du champ électrique à l'interface air-gaz ($E_t = E_t^o = E_t^i$)

Dans le cas électrostatique :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} = \vec{0}$$

En intégrant sur la surface de l'élément Ω il vient :

$$\iint_{\Omega} \vec{\nabla} \times \vec{E} \cdot d\vec{S} = 0$$

En appliquant le théorème de Stokes :

$$\int_{\partial\Omega} \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0$$

$$\int_{\partial\Omega_o} \vec{E}^o \cdot d\vec{l}_o + \int_{\partial\Omega_+} \vec{E}^+ \cdot d\vec{l}_+ + \int_{\partial\Omega_i} \vec{E}^i \cdot d\vec{l}_i + \int_{\partial\Omega_-} \vec{E}^- \cdot d\vec{l}_- = 0$$

Or on considère $\vec{E}^+ = \vec{E}^-$ sur l'élément Ω , donc :

$$\int_{\partial\Omega_o} \vec{E}^o \cdot d\vec{l}_o + \int_{\partial\Omega_i} \vec{E}^i \cdot d\vec{l}_i = 0$$

$$-E_t^o \cdot l_o + E_t^i \cdot l_i = 0$$

$$E_t^i = E_t^o = E_t$$

4. Valeurs de la littérature utilisées pour comparaison des expériences

Tableau 20 * Valeurs estimées. ** Valeurs extraites de graphes. C_{ch} (Concentration en polymère). Valeurs utilisées pour les calculs de la partie II.3.2.1. #Jayasinghe & Edirisinghe (2003). *Kim et al. (2011). Nd : Non défini.

Auteur	Nu- méro d'ex- pé- rience	C_{ch} (g.dL- 1)	K (S.m ⁻¹)	γ (N.m ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	Débit (m ³ .s ⁻¹)	Diamètre mesuré (m)	ϵ_r	η (Pa.s)	
#	1	5	0,023	0,058	1289	1,67E-9	Nd	37	1,127	
Sreekumar et al. (2017)	1	0,8	0,134	0,0375	951*	1,39E-11	2,61E-07	42*	0,044	
	2	1,5	0,1153	0,037	951*	1,39E-11	2,71E-07	42*	0,139	
	3	0,1	0,041	0,0311	951*	4,17E-11	4,46E-07	42*	0,0331	
	5	1,5	0,135	0,0323	951*	4,17E-11	0,0000005	42*	0,0378	
	8	0,5	0,0493	0,0322	951*	2,78E-11	3,62E-07	42*	0,0312	
	9	1	0,0663	0,032	951*	2,78E-11	6,65E-07	42*	0,0966	
	10	0,5	0,0445	0,0318	951*	1,39E-11	3,91E-07	42*	0,1033	
	11	1	0,0623	0,0325	951*	1,39E-11	8,48E-07	42*	0,1155	
Zhang et Kawakami (2010)	3	2,5	0,0338	0,0322	1045*	1,38E-10	1,03E-06**	20*	0,0807	
	4	2,5	0,0338	0,0322	1045*	1,13E-10	9,21E-07**	20*	0,0807	
	5	2,5	0,0338	0,0322	1045*	6,00E-11	7,63E-07**	20*	0,0807	
	6	2,5	0,2073	0,039	992*	6,00E-11	4,51E-07	20*	0,0719	
	7	2,5	0,1608	0,0354	972*	6,00E-11	5,21E-07	20*	0,0883	
	8	2,5	0,1223	0,033	951*	6,00E-11	5,82E-07	20*	0,1	
	9	2,5	0,914	0,0306	930*	6,00E-11	6,33E-07	20*	0,1083	
	10	2,5	0,63	0,0288	909*	6,00E-11	6,25E-07	20*	0,1649	
	11	2,5	0,0564	0,0342	1039*	1,38E-10	9,49E-07**	20*	0,0939	
	12	2,5	0,0564	0,0342	1039*	1,13E-10	8,13E-07**	20*	0,0939	
	13	2,5	0,0564	0,0342	1039*	6,00E-11	7,44E-07**	20*	0,0939	
	14	2,5	0,1001	0,0357	1034*	1,38E-10	6,69E-07**	20*	0,0855	
	15	2,5	0,1001	0,0357	1034*	1,13E-10	6,25E-07**	20*	0,0855	
	16	2,5	0,1001	0,0357	1034*	6,00E-11	6,11E-07**	20*	0,0855	
	Ardila et al. (2018)	opt	2	0,089	0,036	1034*	5,56E-11	1,28E-07	40*	0,56
		opt1	2	0,089	0,036	1034*	5,56E-11	1,58E-07	40*	0,56
opt2		2	0,089	0,036	1034*	5,56E-11	1,43E-07	40*	0,56	
opt3		2	0,089	0,036	1034*	5,56E-11	1,41E-07	40*	0,56	
90Ac		1	0,0153**	0,032*	1045*	5,56E-11	2,12E-07	20*	0,1**	
70Ac		1	0,0565**	0,036	1034*	5,56E-11	1,94E-07	40*	0,1**	

Annexes

Wang et al. (2015)	1	1	2	0,070*	992*	3,0556E-11	Nd	73*	0,00123
Le et al. (2018)	Lw1	0,2	1,465	0,0534	1012	4,17E-12	Nd	75*	0,00774
	Lw2	0,2	1,465	0,0534	1012	8,33E-12	Nd	75*	0,00774
	Lw3	0,2	1,465	0,0534	1012	1,25E-11	Nd	75*	0,00774
	Lw4	0,2	1,465	0,0534	1012	1,67E-11	Nd	75*	0,00774
	Lw5	0,2	1,465	0,0534	1012	3,33E-11	Nd	75*	0,00774
	Lw6	0,2	1,465	0,0534	1012	5,00E-11	Nd	75*	0,00774
	Lw7	0,2	1,465	0,0534	1012	1,25E-10	Nd	75*	0,00774
	Hw1	0,2	1,463	0,0537	1011,6	4,17E-12	Nd	75*	0,0121
	Hw2	0,2	1,463	0,0537	1011,6	8,33E-12	Nd	75*	0,0121
	Hw3	0,2	1,463	0,0537	1011,6	1,25E-11	Nd	75*	0,0121
	Hw4	0,2	1,463	0,0537	1011,6	1,67E-11	Nd	75*	0,0121
	Hw5	0,2	1,463	0,0537	1011,6	3,33E-11	Nd	75*	0,0121
	Hw6	0,2	1,463	0,0537	1011,6	5,00E-11	Nd	75*	0,0121
	*	1	3	0,00531	0,0967	996	2,78E-11	Nd	73*

5. Élaboration d'un modèle pour la taille des particules

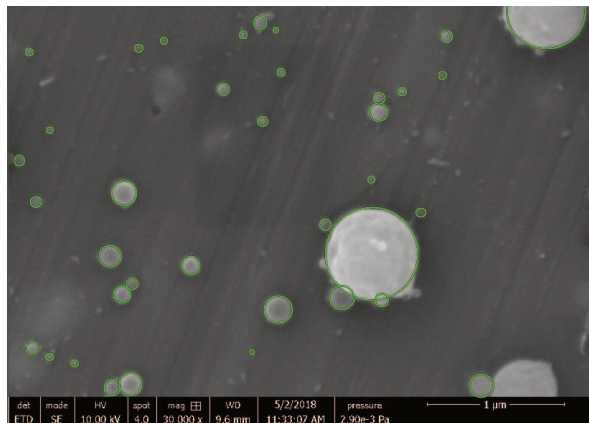
Pour établir un modèle de tailles des particules 13 échantillons ont été sélectionnés sur lesquels peu ou pas de gouttes écrasées sont présentes. Pour chaque échantillon un comptage est effectué à la main : les échantillons sont les suivants :

Tableau 21 Échantillons pour l'établissement d'un modèle.

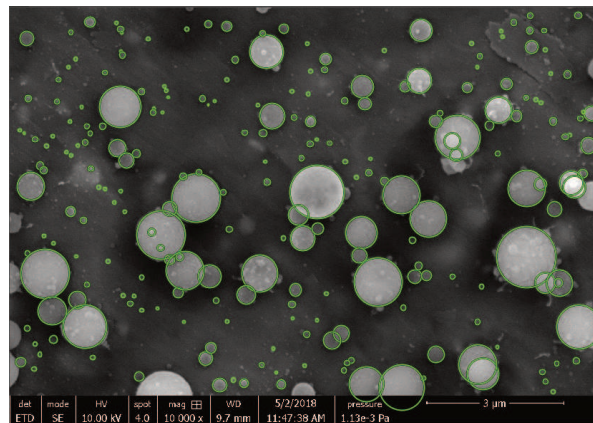
Échantillon	Tension (kV)	Distance Collecteur (cm)	Distance électrode (cm)	debit (mL/h)	Solution	Aiguille	Moyenne(nm)	Écart type (nm)
1	15	15	15	0,0397	1ch lw 57Ac29etOH	410/720-d-m	59,68838	74,60355
2	20	15	15	0,1985	1ch lw 57Ac29etOH	410/720-d-m	118,3232	125,7745
3	25	15	15	0,1985	1ch Lw 90Ac	410/720-d-m	153,4472	70,6236
4	25	15	15	0,1191	1ch Lw 90Ac	410/720-d-m	127,5157	58,62706
5	30	7	7	0,397	1ch TCl1 90Ac	340/640-b-m	203,7716	124,6477
6	32	15	15	0,0397	1ch lw 57Ac29etOH	410/720-d-m	39,70238	43,69386
7	7	15	1	0,397	1ch Hw 85Ac	410/720-d-m	212,7748	199,2781
8	8	15	1	0,508	1ch Hw 85Ac	207/414-d-v	248,3983	160,8777
9	10	15	1	0,1016	1ch Hw 85Ac	207/414-d-v	121,6397	123,7123
10	10	15	1	0,2032	1ch Hw 85Ac	207/414-d-v	155,2824	123,88506
11	10	15	1	0,3048	1ch Hw 85Ac	207/414-d-v	207,5276	161,0303
12	10	15	1	0,2794	1ch Hw 85Ac	207/414-d-v	166,5344	153,3363
13	10	15	1	0,5588	1ch Hw 85Ac	207/414-d-v	256,3091	192,2369

Pour chaque échantillon plus de 100 particules ont été comptées. Une microscopie est présentée pour chaque échantillon (Figure 122), le comptage effectué est en vert ; pour la plupart des échantillons plusieurs microscopies ont été nécessaires pour obtenir 100 particules. Remarque : lorsque des particules aux formes oblongues sont présentes seules les particules sphériques sont comptées.

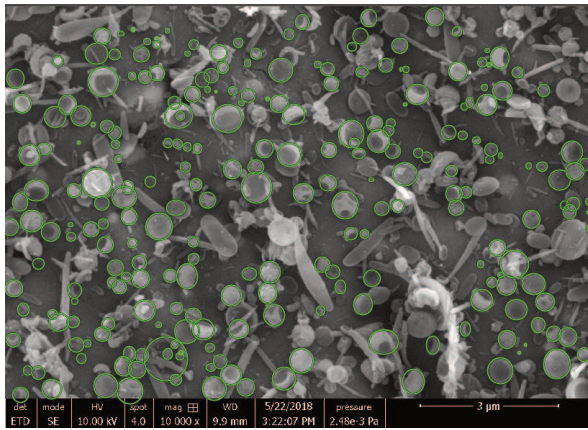
Échantillon 1



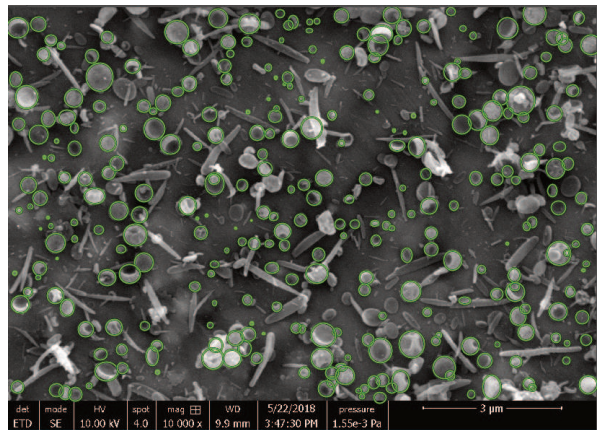
Échantillon 2



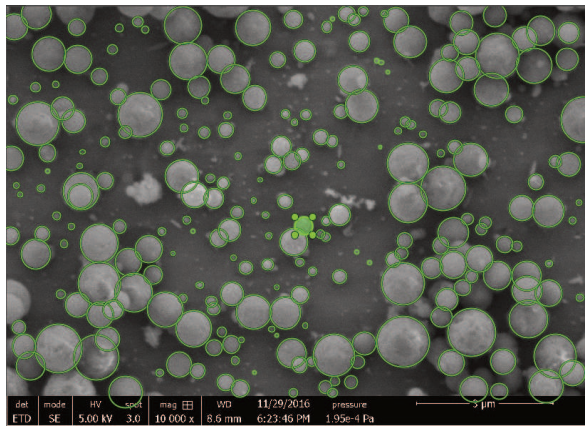
Échantillon 3



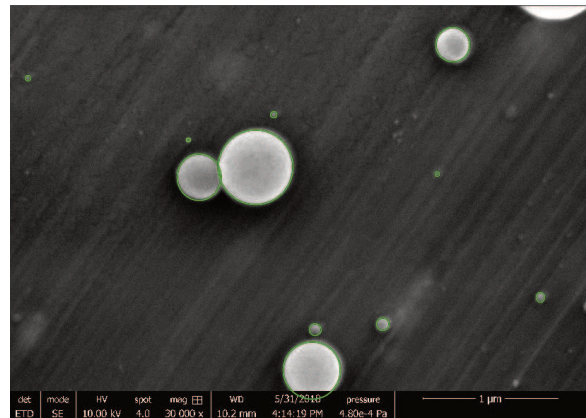
Échantillon 4



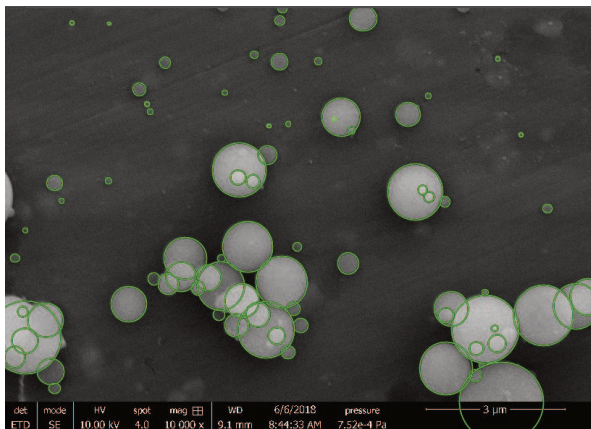
Échantillon 5



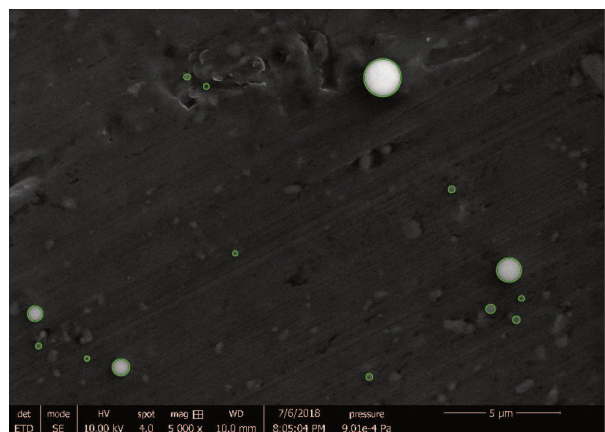
Échantillon 6



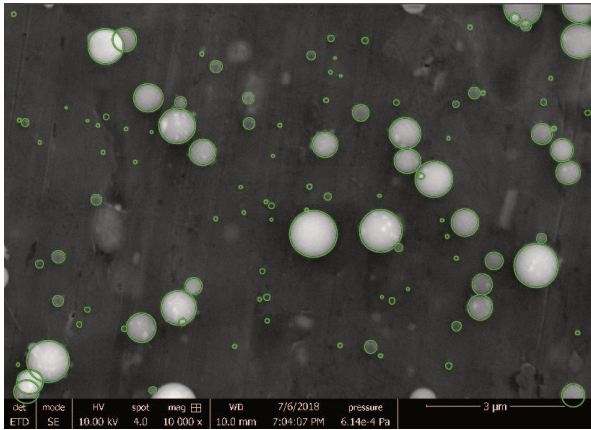
Échantillon 7



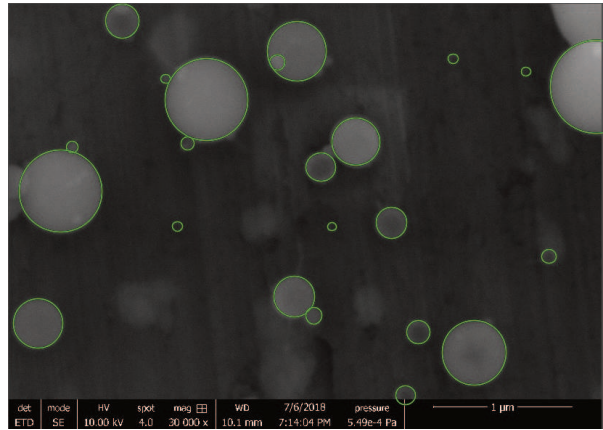
Échantillon 8



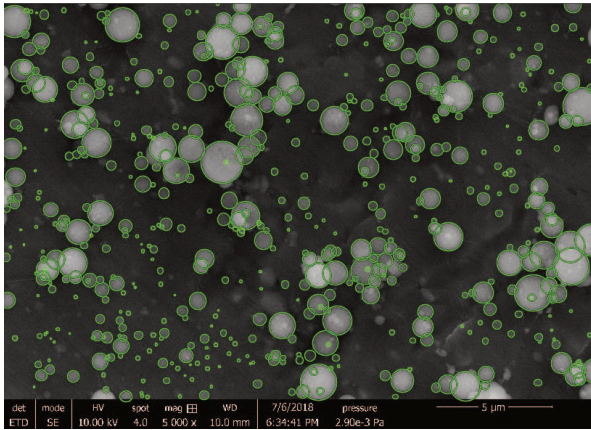
Échantillon 9



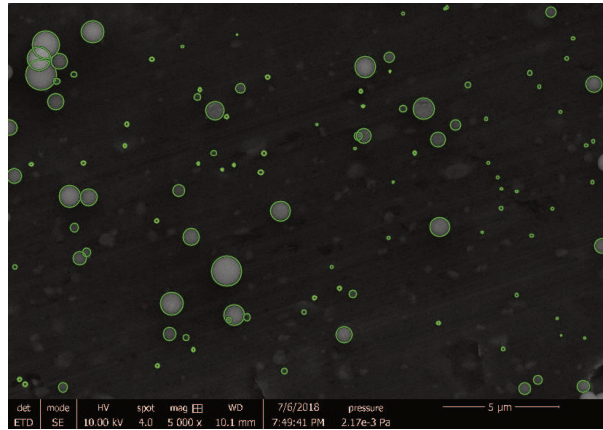
Échantillon 10



Échantillon 11



Échantillon 12



Échantillon 13

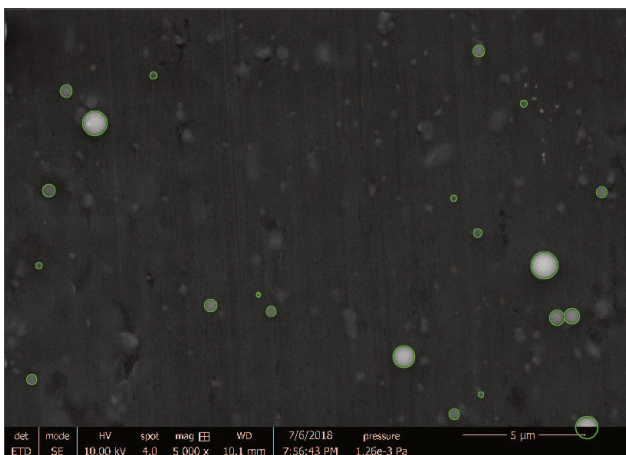


Figure 122 Microscopie MEB des échantillons choisies pour le comptage. Le contour vert montre la façon dont l'aire des particules a été mesurée.

Sreekumar *et al.* dans l'article (Sreekumar *et al.* 2017) rapportent une taille moyenne de 391 nm. Après recomptage rapide à l'aide d'un logiciel le diamètre moyen mesuré est de 54 nm. Une sphère de diamètre équivalent à 391 nm est représentée en orange pour montrer quelle

taille ferait une telle particule. Probablement Sreekumar *et al.* n'ont compté que les plus grosses particules (Figure 123).

Données de comptage de Sreekumar *et al.*

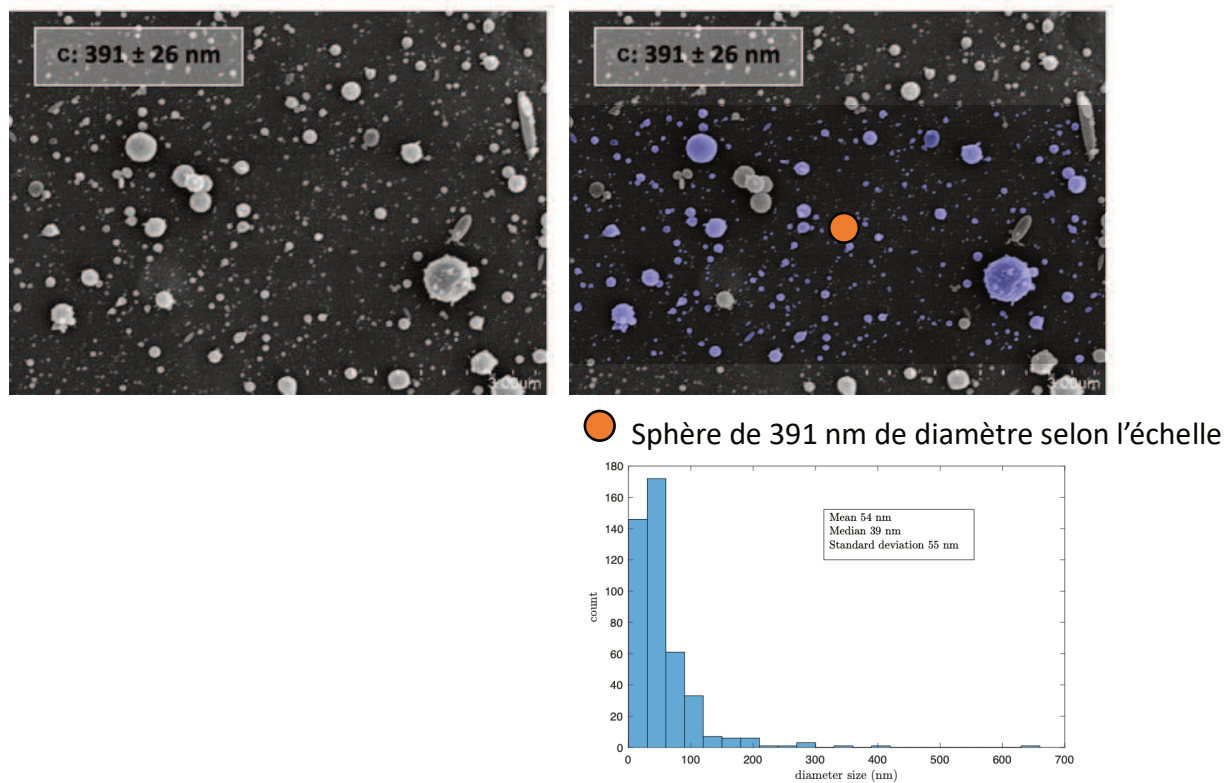


Figure 123 À gauche image reproduite de l'article de Sreekumar *et al.* (2017). Le diamètre moyen mesuré est de 391 nm. En haut à droite : comptage rapide avec imageJ des diamètres, un filtre est montré sur une zone pour montrer le comptage effectué, les particules collées ou non sphériques sont exclues. En bas à droite, distribution mesurée.

6. Tableau récapitulatif des expériences

Annexes

Échantillon	Tension (kV)	Distance collecteur (cm)	Distance électrode (cm)	Débit (mL/h)	canule d.i. (µm)	canule d.e. (µm)	Forme canule	Métériau canule	Concentration (g/dL)	chitosan	Solvant
Elec Spray 129	30	7	7	0,397	340	640	droite	acier inoxydable	1	TCI1	90Ac
Elec Spray 134	30	7	7	0,397	340	640	droite	acier inoxydable	0,75	TCI1	90Ac
Elec Spray 135	32	7	7	0,397	340	640	droite	acier inoxydable	0,75	TCI1	90Ac
Elec Spray 136	29	7	7	0,397	340	640	droite	acier inoxydable	0,75	TCI1	90Ac
Elec Spray 137	30	7	7	0,794	340	640	droite	acier inoxydable	0,75	TCI1	90Ac
Elec Spray 138	30	7	7	0,397	340	640	droite	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Elec Spray 139	28	7	7	0,397	340	640	droite	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Elec Spray 140	32	7	7	0,794	260	460	biseau	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Elec Spray 141	30	7	7	0,794	260	460	biseau	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Elec Spray 142	32	10	10	0,794	260	460	biseau	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Elec Spray 143	33	10	10	0,794	260	460	biseau	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Elec Spray 144	34	10	10	0,794	260	460	biseau	acier inoxydable	0,5	TCI1	90Ac
Lw 12	32	12	12	0,1985	260	460	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
Lw 13	32	12	12	0,0794	260	460	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
Lw 14	32	10	10	0,0794	260	460	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
lw 1	32	10	10	0,0794	260	460	droite	acier inoxydable	1	lw	85,7Ac
Lw 15	28	10	10	0,0794	260	460	droite	acier inoxydable	2	Lw	90Ac
lw 3	28	10	10	0,794	260	460	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
lw 4	28	10	10	1,985	260	460	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
lw 7	32	10	10	0,397	260	460	droite	acier inoxydable	0,5	lw	60Ac30etoh15H2O
lw 8	28	7	7	5,955	260	460	droite	acier inoxydable	0,5	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 1	20	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	85,7Ac
hypo 2	28	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	85,7Ac
hypo 3	30	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	85,7Ac
hypo 4	32	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	85,7Ac
hypo 5	34	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	85,7Ac
stain 1	15	15	15	0,0397	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
stain 3	20	15	15	0,1985	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
stain 4	25	15	15	0,1985	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
stain 6	25	15	15	0,3176	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
stain 7	25	20	20	0,3176	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 10	41	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 11	41	7	7	0,794	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 13	41	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 6 bis	41	7	7	0,1985	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 7 bis	41	7	7	0,397	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 8 bis	41	7	7	0,2779	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
hypo 9 bis	41	7	7	0,3176	340	640	biseau	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
stain 9	25	15	15	0,1985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
stain 10	25	15	15	0,1588	410	720	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
stain 11	25	15	15	0,1191	410	720	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
stain 13	20	15	15	0,1985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
stain 14	17,5	15	15	0,1985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
stain 15	17,5	15	15	0,0397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Lw	90Ac
Elec Spray 151	25	15	15	0,0794	340	640	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
Elec Spray 155	32	15	15	0,0397	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
Elec Spray 156	17	7	7	0,0397	410	720	droite	acier inoxydable	1	lw	60Ac30etoh15H2O
Elec Spray 157	20	15	15	0,0397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 158	20	15	15	0,0397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 159	18	15	15	1,985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 160	18	7	7	1,985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 161	32	15	15	1,985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 162	9	15	1	1,985	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 163	17	7	7	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 164	14	15	1	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 165	7	15	1	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 166	13	7	7	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 167	15	10	10	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 170	9	15	1	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 171	8,15	15	1	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 172	28	15	15	0,397	410	720	droite	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 173	28	7	7	0,762	340	640	biseau	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 178	28	7	7	0,762	340	640	biseau	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 179	20	7	7	1,27	340	640	biseau	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 180	20	7	7	0,127	340	640	biseau	acier inoxydable	1	Hw	85Ac
Elec Spray 181	8	15	1	0,508	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 182	10	15	1	0,508	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 183	10	15	1	0,1016	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 184	10	15	1	0,2032	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 185	10	15	1	0,3048	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 186	10	15	1	0,2794	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 187	10	15	1	0,5588	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 188	10	15	1	0,5588	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 189	8	7	7	0,127	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 190	10	7	7	0,381	214	414	droite	verre	1	Hw	85Ac
Elec Spray 192	14	15	1	0,381	214	414	droite	verre	1	Lw	85Ac
Elec Spray 193	14	15	1	0,127	214	414	droite	verre	1	Lw	85Ac