



**HAL**  
open science

# Control and characterization of the properties of Pickering emulsions stabilized with silica particles from a chemical product design approach

Diego Ramos

► **To cite this version:**

Diego Ramos. Control and characterization of the properties of Pickering emulsions stabilized with silica particles from a chemical product design approach. Chemical and Process Engineering. Université de Lorraine, 2022. English. NNT : 2022LORR0204 . tel-04105855

**HAL Id: tel-04105855**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04105855v1>**

Submitted on 25 May 2023

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

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



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## 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 bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## 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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**Thèse**

**Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

**Mention : GÉNIE DES PROCÉDÉS ET DES PRODUITS ET DES  
MOLÉCULES**

par **Diego Mauricio RAMOS REMOLINA**

**Sous la direction de Véronique SADTLER et Thibault ROQUES-  
CARMES**

**Contrôle et caractérisation des propriétés d'émulsions de Pickering  
stabilisées avec des particules de silice à partir d'une approche type génie des  
produits formulés**

**Le 6 décembre 2022**

**Membres du jury :**

<b>Directeur(s) de thèse :</b>	<b>Mme. Véronique SADTLER</b>	<b>Professeure, ENSIC, Nancy</b>
	<b>M. Thibault ROQUES-CARMES</b>	<b>Maître de conférences, ENSIC, Nancy</b>
<b>Rapporteurs :</b>	<b>Mme. Marie-Alexandrine BOLZINGER</b>	<b>Professeure, Université Claude Bernard, Lyon</b>
	<b>Mme. Véronique SCHMITT</b>	<b>Directrice de recherche, CRPP, Bordeaux</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>M. Lazhar BENYAHIA</b>	<b>Professeur, Les Mans Université, Le Mans</b>
	<b>M. Romain KAPEL (Président du jury)</b>	<b>Professeur, Université de Lorraine, Nancy</b>
<b>Membres invités :</b>	<b>Mme. Anne SAPIN-MINET</b>	<b>Professeure, Université de Lorraine, Nancy</b>
	<b>M. Philippe MARCHAL</b>	<b>Ingénieur de recherche, LRGP, Nancy</b>



## REMERCIEMENTS

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein du groupe Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), appartenant au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP – UMR CNRS 7274) à Nancy. Je remercie mes directeurs de thèse, Mme. Véronique SADTLER et M. Thibault ROQUES-CARMES, de m'avoir confié cette aventure dans le monde des émulsions de Pickering. Merci pour le temps et l'énergie dédiés, avec beaucoup d'humanité, aux échanges (longs, rapides ou très rapides) qui ont contribué à mon développement scientifique et personnel. J'ai pu constater qu'un problème naît avec une galaxie de solutions comme sœur.

Je tiens à remercier Mme. Marie-Alexandrine BOLZINGER, Professeure à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et associée au Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP), ainsi que Mme. Véronique SCHMITT, Directrice de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de l'Université de Bordeaux, d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je tiens également à remercier M. Romain KAPEL, Professeur à l'Université de Lorraine et associé au LRGP, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Aussi, j'aimerais remercier M. Philippe MARCHAL d'avoir énormément contribué au progrès scientifique de ces travaux. Les échanges sur l'histoire de la science autour d'un café, qui peut également porter conseil de toute sorte, sont toujours appréciés. Merci à Mme. Cécile LEMAÎTRE pour son aimable prédisposition et réactivité lors des diverses sollicitations scientifiques (ou de commande de matériel). Merci de nous avoir aidés avec l'importante mise en place de la boîte à gants.

Je tiens à remercier M. Lazhar BENYAHIA et M. Frédérick NIEPCERON de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), grâce à qui j'ai pu visuellement accéder à l'univers microscopique des émulsions de Pickering. Merci pour les conseils et la grande expertise partagés dans ce domaine. Merci également à M. Philippe ARNOUX du LRGP, qui m'a partagé et conseillé sur les fluorophores à utiliser pour le marquage et postérieure observation des particules de silice en microscopie confocale.

Je remercie également Mme. Maud LEBRUN pour sa réactivité et sa bonne humeur, à chaque fois qu'un souci technique ou administratif ou d'une autre nature se dessinait dans l'horizon. Merci de m'avoir fait découvrir et formé aux multiples possibilités techniques à disposition au laboratoire. Je tiens aussi à remercier M. Khalid FERJI et son équipe du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) de m'avoir formé et mis à disposition les appareils nécessaires pour les mesures de taille des particules de silice.

Aussi, j'aimerais remercier Mme. Anne SAPIN-MINET, Professeure à la Faculté de Pharmacie de Nancy, pour son soutien professionnel et personnel très humain depuis mes premiers pas dans la faculté en tant que doctorant chargé d'enseignement. Merci pour la sérénité et les mots de réconfort fournis.

Un grand merci à tous les stagiaires que j'ai pu co-encadrer dans le terrain et qui ont toujours réagi avec rigueur, efficacité et enthousiasme à toutes mes sollicitations. Merci à Emma, Samir, Quentin, Azza, Baran et Justine, qui m'ont permis de démultiplier mes bras, mes yeux et mes expériences scientifiques (et durant des périodes assez restrictives). Je remercie également tous les collègues de bureau, qui donnaient un peu de couleur et de lumière aux journées dans le laboratoire, voire au-delà. J'en garde de très beaux souvenirs. Merci.

Enfin, gracias infinitas a mi mamá y mi papá, por estar siempre ahí, presentes, como si el océano y la tierra que nos separan no existiesen. Une pensée pleine de remerciements pour ma « famille » française, qui s'est intéressé à ma thèse et m'a soutenu comme ça, comme une vraie famille.

## TABLE DE MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>18</b>
<b>1. Émulsions de Pickering .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1. Notions énergétiques de l'émulsification.....</b>	<b>18</b>
<b>1.2. Emulsions stables et instables .....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.1. Définition d'émulsions stables et instables.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.2. Déstabilisations réversibles.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.3. Déstabilisations irréversibles.....</b>	<b>21</b>
<b>1.3. Mouillabilité d'une particule solide et sens de l'émulsion.....</b>	<b>22</b>
<b>1.3.1. Angle de contact d'une particule solide.....</b>	<b>22</b>
<b>1.3.2. Energie d'adsorption d'une particule solide aux interfaces.....</b>	<b>22</b>
<b>1.3.3. Angle de contact et nature chimique des particules et des liquides .....</b>	<b>25</b>
<b>1.3.4. Angle de contact et rugosité de la particule .....</b>	<b>25</b>
<b>1.4. Mécanismes de stabilisation des interfaces par des particules .....</b>	<b>27</b>
<b>1.4.1. Stabilisation physique .....</b>	<b>27</b>
<b>1.4.2. Stabilisation et tension interfaciale.....</b>	<b>28</b>
<b>2. Formulation des émulsions de Pickering.....</b>	<b>30</b>
<b>2.1. Nature et géométrie des particules stabilisantes .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2. Concentrations en particules et en phase dispersée.....</b>	<b>32</b>
<b>3. Répartition des particules entre les interfaces et la phase continue des émulsions ..</b>	<b>34</b>
<b>4. Comportement rhéologique d'émulsions de Pickering .....</b>	<b>35</b>
<b>5. Références.....</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE II. MATHÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>	<b>47</b>
<b>1. Produits chimiques .....</b>	<b>48</b>
<b>2. Préparation des suspensions et émulsions .....</b>	<b>48</b>
<b>2.1. Préparation des suspensions .....</b>	<b>48</b>
<b>2.2. Préparation des émulsions .....</b>	<b>50</b>
<b>3. Caractérisations .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1. Caractérisation des particules partiellement hydrophobes .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.1. Mesure de l'angle de contact.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.2. Mesure de l'énergie de surface critique des particules .....</b>	<b>54</b>

3.1.3. Mesure de la taille des particules de silice par DLS.....	55
3.2. Caractérisation des émulsions.....	56
3.2.1. Sens de l'émulsion .....	56
3.2.2. Microscopie confocale .....	57
3.2.3. Distribution de la taille de gouttes des émulsions.....	58
3.2.3.1. Émulsions inverses.....	58
3.2.3.2. Émulsions directes .....	61
3.2.3.3. Microscopie confocale .....	61
3.2.4. Comportement rhéologique.....	61
3.2.4.1. Caractérisation par rhéologie classique .....	62
3.2.4.2. Caractérisation par rhéo-réacteur .....	63
3.2.5. Quantification de la répartition des particules entre les interfaces et la phase continue au sein des émulsions directes.....	66
3.2.5.1. Centrifugation.....	67
3.2.5.2. Récupération de la phase continue.....	68
3.2.5.3. Gravimétrie .....	69
3.2.5.4. Redispersion des gouttes dans une phase continue sans silice.....	70
4. Références.....	72
<b>CHAPITRE III. ÉMULSIONS INVERSES ET DIRECTES STABILISÉES AVEC UNE MÊME QUALITÉ DE PARTICULES DE SILICE .....</b>	<b>75</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>76</b>
<b>Versatility of silica particles to stabilize direct oil-in-water and reverse water-in-oil Pickering emulsions .....</b>	<b>80</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>82</b>
<b>2. Materials and Methods.....</b>	<b>84</b>
<b>2.1. Materials .....</b>	<b>84</b>
<b>2.2. Characterization of partially hydrophobic silica particles.....</b>	<b>84</b>
<b>2.2.1. Contact angle measurement .....</b>	<b>85</b>
<b>2.2.2. Critical surface energy measurement .....</b>	<b>86</b>
<b>2.3. Preparation of silica particle suspensions .....</b>	<b>86</b>
<b>2.4. Preparation of direct and reverse emulsions .....</b>	<b>87</b>
<b>2.5. Characterization of the emulsions .....</b>	<b>87</b>
<b>2.5.1. Rheological characterization .....</b>	<b>88</b>
<b>2.5.2. Droplets size distribution .....</b>	<b>89</b>



2.5.2.1. Reverse W/O emulsions .....	89
2.5.2.2. Direct O/W emulsions .....	89
2.5.3. Fluorescent confocal microscopy .....	89
2.5.3.1. Fluorescent labeling in reverse W/O emulsions .....	90
2.5.3.2. Fluorescent labeling in direct O/W emulsions.....	90
<b>3. Results and discussion .....</b>	<b>90</b>
<b>3.1. Behavior of the silica particles .....</b>	<b>90</b>
<b>3.2. Organization of partially hydrophobic silica particles in oily or aqueous suspensions.....</b>	<b>93</b>
<b>3.3. Reverse and direct emulsions with liquid phases of close viscosity values (<math>\eta_{\text{Dodecane}} \approx \eta_{\text{Water}}</math>) .....</b>	<b>96</b>
<b>3.3.1. Reverse and direct emulsions of dodecane and water stabilized by 1 % of partially hydrophobic silica particles .....</b>	<b>97</b>
<b>3.3.2. Reverse and direct emulsions of dodecane and water, stabilized by 4 % of partially hydrophobic silica particles .....</b>	<b>100</b>
<b>3.4. Reverse and direct emulsions with liquid phases of different viscosity values (<math>\eta_{\text{Paraffin oil}} \gg \eta_{\text{Water}}</math>) .....</b>	<b>102</b>
<b>3.4.1. Reverse and direct emulsions of paraffin oil, water and 1 % of partially hydrophobic silica particles .....</b>	<b>104</b>
<b>3.4.2. Reverse and direct emulsions of paraffin oil, water and 4 % of partially hydrophobic silica particles .....</b>	<b>106</b>
<b>3.5. Evolution of the particles and droplets organization in water-in-paraffin oil and water-in-dodecane reverse emulsions .....</b>	<b>109</b>
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>111</b>
<b>5. References .....</b>	<b>113</b>
<b>Supporting article: Versatility of silica particles to stabilize direct oil-in-water and reverse water-in-oil Pickering emulsions .....</b>	<b>116</b>
<b>CHAPITRE IV. PROPRIÉTÉS D'ÉMULSIONS DIRECTES PRÉPARÉES AVEC DEUX PROCÉDÉS À DIFFÉRENTES PUISSANCES VOLUMIQUES .....</b>	<b>119</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>120</b>
<b>Insight into the Emulsification Process Effect on Particles Distribution in Pickering Emulsions: a Series of Rheological and Gravimetric Tests .....</b>	<b>124</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>126</b>
<b>2. Results and discussion .....</b>	<b>127</b>
<b>2.1 Emulsions preparation and average droplet size characterization .....</b>	<b>127</b>
<b>2.2 Experimental materials balance .....</b>	<b>128</b>

2.3 Control of the particle distribution by the emulsification process .....	130
3. Conclusions .....	134
<b>Properties of direct O/W emulsions stabilized by non-conventional particles of partially hydrophobic silica controlled by rotor-stator or ultrasonic emulsification</b>	<b>137</b>
1. Introduction .....	139
2. Materials and methods .....	141
2.1. Chemical substances .....	141
2.2. Preparation of particle suspensions and emulsions .....	142
2.2.1. Preparation of silica particles suspension .....	142
2.2.2. Preparation of O/W direct emulsions .....	143
2.2.2.1. Rotor-stator emulsification process .....	143
2.2.2.2 Ultrasonic emulsification process .....	143
2.3. Characterization of silica suspensions and Pickering emulsions .....	144
2.3.1. Particle size distribution of the particles of silica .....	144
2.3.2. Microscopy imaging of emulsions .....	145
2.3.3. Droplet size distribution of emulsions .....	145
2.3.4. Rheological characterization of emulsions .....	146
2.3.5. Experimental material balance .....	147
3. Results and Discussions .....	148
3.1. Evolution of the average particle size of silica dispersed in water .....	148
3.2. Properties of O/W direct emulsions stabilized by partially hydrophobic silica particles .....	149
3.2.1. Average droplet size and confocal microscopy .....	149
3.2.2. Stability .....	153
3.2.3. Viscosity .....	155
3.3. Characterization of the repartition of silica particles inside the O/W emulsions .....	157
4. Conclusions .....	160
5. References .....	162
<b>Supporting article: Properties of direct O/W emulsions stabilized by non-conventional particles of partially hydrophobic silica controlled by rotor-stator or ultrasonic emulsification</b> .....	<b>166</b>
<b>CHAPITRE V. ÉMULSIONS DIRECTES STABLES TRÈS CONCENTRÉES À FAIBLE CONTENU DE PARTICULES</b> .....	<b>167</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>168</b>

<b>Preparation of stable direct oil-in-water Pickering emulsions with high content of dispersed phase and stabilized with low content of hydrophobic particles.....</b>	<b>171</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>173</b>
<b>2. Materials and methods .....</b>	<b>175</b>
<b>2.1. Chemical substances .....</b>	<b>175</b>
<b>2.2. Preparation of particle suspensions and Pickering emulsions .....</b>	<b>176</b>
<b>2.2.1. Preparation of silica particles suspension .....</b>	<b>176</b>
<b>2.2.2. Preparation of O/W direct Pickering emulsions.....</b>	<b>176</b>
<b>2.2.2.1. Rotor-stator emulsification process.....</b>	<b>177</b>
<b>2.2.2.2 Ultrasonic emulsification process .....</b>	<b>177</b>
<b>2.5. Characterization.....</b>	<b>178</b>
<b>2.5.1. Particle size distribution of the particles of silica .....</b>	<b>178</b>
<b>2.3.2. Microscopy imaging of emulsions .....</b>	<b>178</b>
<b>2.5.3. Droplet size distribution of emulsions .....</b>	<b>179</b>
<b>2.5.4. Rheological characterization of emulsions .....</b>	<b>179</b>
<b>2.5.5. Experimental material balance .....</b>	<b>181</b>
<b>2.5.6. Rheological modeling .....</b>	<b>182</b>
<b>3. Results and Discussions .....</b>	<b>182</b>
<b>3.1. Average droplet size .....</b>	<b>182</b>
<b>3.3.2. Rheological behavior .....</b>	<b>187</b>
<b>3.3.3. Stability.....</b>	<b>190</b>
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>192</b>
<b>5. References .....</b>	<b>194</b>
<b>CHAPITRE VI. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>198</b>



*« Mirá esa luz en la ventana, en aquella casita [...] Qué misterioso es el mundo [...] Conversás con el vigilante de la esquina, le hacés tomar confianza y al rato descubrís que él también es un misterio. »*

*Sobre héroes y tumbas, Ernesto Sábato*

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie chimique durant le vingtième siècle a principalement dirigé ses efforts dans l'optimisation des procédés inscrits dans la « chimie de commodité » [1, 2], qui concerne la fabrication des produits parfaitement définis sur le plan chimique, par exemple les solvants organiques (méthanol, éthanol, acétone, entre autres), mais qui laissent peu de place à la différenciation entre les fabricants [3]. De ce fait, la seule différenciation possible s'inscrivait dans l'optimisation du procédé de fabrication afin par exemple d'abaisser les coûts de production pour l'industriel ou assurer un niveau de qualité pour le client [1, 2]. Néanmoins, à partir du dernier quart du vingtième siècle et suite à la première crise pétrolière, la seule réduction des coûts de production ne suffit plus aux industriels pour répondre aux nouveaux enjeux économiques et ils ont dû s'intéresser à la satisfaction des besoins de plus en plus précis et exigeants des clients [2, 3]. Les clients s'attendent ainsi aujourd'hui à avoir accès à des produits faits (pratiquement) sur mesure et la formulation de produits, en tant que science, ouvre sa place dans l'industrie [3]. La formulation de produits peut s'entendre comme l'ensemble d'opérations (chimiques et/ou de mélange) qui permettent d'associer et de mettre en forme plusieurs ingrédients afin d'obtenir une certaine fonction d'usage (peindre un mur, hydrater la peau, s'attaquer à une maladie, entre autres) et remplir un cahier de charges défini (conditions d'utilisation, de stockage, de transport, etc.) [3]. Une méthodologie permettant d'optimiser cette démarche (besoins clients – propriétés d'usage – fabrication produit) paraît nécessaire. Le génie des produits formulés propose de répondre à cette nécessité. Le génie de produits formulés est un processus de décision [1, 2, 4]. Celui-ci consiste à (i) identifier les besoins à satisfaire par un produit afin de (ii) proposer et (iii) choisir efficacement les idées de produits satisfaisant ces besoins ainsi que (iv) la fabrication du produit envisagé [1].

Le génie des produits formulés cherche, dans sa démarche, à comprendre et maîtriser le lien entre les propriétés microscopiques (physico-chimie), mésoscopiques (organisation des éléments constitutifs d'un système) et macroscopiques (propriétés d'usage) d'un produit fini. Cette maîtrise tient compte du couplage entre la composition et le procédé de fabrication d'un produit afin de remplir un cahier de charges bien défini. Le génie des produits cherche donc à caractériser un produit dans ses trois échelles constitutives (micro-, méso- et macroscopiques) pour essayer de le comprendre dans sa globalité et contrôler ses propriétés d'usage. Ceci offre la possibilité d'étudier des systèmes complexes, généralement hors-équilibre et à plusieurs composants. La complexité de ces systèmes n'est pas seulement due au nombre de composants mais aussi aux nombreuses interactions entre eux, interactions qui peuvent avoir lieu à toutes les échelles. La modification d'un seul paramètre dans une seule des échelles peut entraîner des conséquences sur les autres et donc impacter la totalité du comportement d'un système. Le lien direct entre le paramètre modifié et l'impact sur le système peut s'avérer peu évident.

Dans ce contexte, le défi du scientifique est d'essayer de comprendre et déceler les différents leviers qui interviennent dans la composition et fabrication d'un produit formulé afin d'obtenir une propriété d'usage tout en respectant un cahier de charges. L'équipe du Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), appartenant à l'axe Génie des Produits au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP – UMR CNRS 7274), s'intéresse particulièrement à ce défi scientifique. L'étude du lien entre les propriétés macroscopiques (notamment le comportement rhéologique des systèmes), les processus physico-chimiques aux interfaces et le procédé de fabrication d'un matériau se trouve au cœur des recherches du GEMICO. Dans ce contexte, les émulsions se positionnent comme un terrain d'expérimentation favorable pour l'étude de ce lien. En effet, leurs propriétés macroscopiques et d'usage, telles que la stabilité et le comportement rhéologique,

dépendent non seulement de leur composition mais aussi du procédé d'émulsification. Par exemple, Schubert *et al.* [5] mentionnent l'existence de modèles (fonction de propriété) qui permettent de lier la microstructure (taille de goutte moyenne, distribution de taille de gouttes, type de tensioactif et adjuvants) des émulsions à des propriétés d'usage. De plus, ils le différencient des modèles qui lient la microstructure au procédé (fonction de procédé). L'équation 1 montre un exemple de fonction de procédé, elle montre le rapport entre la taille de goutte d'une émulsion ( $d_{3,2}$ ) et l'énergie délivrée ( $\varepsilon_V$ , puissance volumique) par le mobile d'agitation. Les valeurs du coefficient  $a_i$  ainsi que de l'exposant  $-b$  sont d'origine expérimentale.

$$d_{3,2} = a_i \varepsilon_V^{-b} \quad (1)$$

Parmi les produits émulsifiés, les émulsions de Pickering, ou émulsions stabilisées par des particules solides, sont donc un terrain expérimental intéressant pour le génie des produits formulés. Elles font partie des systèmes complexes puisque composées au moins de trois constituants : deux phases liquides immiscibles et une phase de particules solides stabilisantes. Ces émulsions ont par ailleurs attiré depuis quelques années l'attention des industriels grâce à leur stabilité exceptionnelle face aux phénomènes de coalescence et de mûrissement d'Ostwald. En effet, l'énergie d'adsorption des particules aux interfaces est très élevée en comparaison avec celle des tensioactifs dans les émulsions « classiques », ce qui garantit une couverture « pérenne » (ou du moins dans les temps expérimentaux ou d'usage) des interfaces et donc une diminution du risque de coalescence entre interfaces dénuées de toute protection. Des émulsions de Pickering ont été récemment développées dans les domaines alimentaire, cosmétique ou même pharmaceutique. Le principal objectif de ces industries est d'obtenir des formulations stables capables d'encapsuler des molécules fragiles (parfums ou principes actifs), qui puissent être éventuellement libérées de façon contrôlée.



De par la complexité de ces émulsions ainsi que les intérêts scientifiques et industriels qu'elles suscitent, une question fondamentale, à notre avis, se pose afin de dessiner une approche pour comprendre ces systèmes : quels leviers composition-procédé pourraient permettre de contrôler les propriétés macroscopiques des émulsions de Pickering ? Dans le but d'aborder cette question, nous avons travaillé avec des systèmes modèles composés de dodécane ou paraffine, eau et particules de silice.

Dans un premier temps, nous proposons d'intervenir sur l'échelle microscopique des émulsions en inversant la nature des phases dispersantes et dispersées afin d'obtenir des émulsions inverses eau-dans-huile ou directes huile-dans-eau. Il s'agit d'étudier si cette modification des phases continue et dispersée permet de contrôler la distribution des tailles de goutte des émulsions, leur comportement rhéologique et l'organisation des particules de silice dans les émulsions.

Dans un deuxième temps, nous proposons d'intervenir sur des émulsions directes à l'échelle mésoscopique en contrôlant les tailles des particules et de gouttelettes, à travers le procédé d'émulsification. Des émulsions préparées avec un procédé délivrant une faible puissance volumique et un autre à puissance élevée, représentés respectivement par un rotor-stator et une sonde à ultrasons, sont étudiées.

Enfin, dans un troisième temps, nous proposons d'intervenir sur des émulsions de Pickering directes à l'échelle macroscopique en modifiant l'organisation des particules et des gouttelettes à travers la variation des fractions de phase dispersée et de particules. Aussi, nous nous demandons s'il est possible d'atteindre la même fraction maximale de phase dispersée avec deux procédés différents, toujours représentés par le rotor-stator ou la sonde à ultrasons. De plus, à travers un modèle rhéologique, nous avons essayé de prédire la fraction maximale de phase dispersée qu'il est possible d'incorporer dans nos émulsions de Pickering ainsi que la répartition des particules entre les interfaces et la phase continue.

L'ensemble de travaux présentés par la suite visent à développer une approche des émulsions de Pickering par le prisme du génie des produits formulés.

## Références

- [1] E. L. Cussler et G. D. Moggridge, *Chemical product design*, Cambridge University press 2nd Edition (2011).
- [2] A. W. Westberg et E. Subrahmanian, *Product design*, *Comput. Chem. Eng.* 24 (2000) 959-966.
- [3] J.-M. Aubry et G. Schorsch, *Formulation - Présentation générale*, Techniques de l'ingénieur J2110 V1 (1999) 1-20.
- [4] R. Gani, *Chemical product design: challenges and opportunities*, *Comput. Chem. Eng.* 28 (2004) 2441-2457.
- [5] H. Schubert, R. Engel et L. Kempa, *Principles of structured food emulsions: Novel formulations and trends*, 13th World Congress of Food Science and Technology (2006).

*« [...] l'esprit croit ce qu'il voit et fait ce qu'il croit : c'est le secret de la fascination. »*

*Le théâtre et son double, Antonin Artaud*

# CHAPITRE I.

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1. Émulsions de Pickering

#### 1.1. Notions énergétiques de l'émulsification

L'énergie interfaciale ( $\Delta E_{E/H}$ ) entre deux liquides non-miscibles (*i.e.* eau et huile) peut être définie comme la barrière énergétique à franchir pour disperser un des liquides dans l'autre afin d'obtenir un système macroscopiquement homogène. Le procédé de dispersion, générateur d'aire interfaciale ( $\Delta A_{E/H}$ ), doit fournir au système un travail au moins égal à cette énergie [1]. Aussi, des dispersions homogènes peuvent se former spontanément (*microémulsions*) grâce à l'énergie physicochimique du système. L'énergie interfaciale (équation 1) dépend de l'aire et de la tension ( $\gamma_{E/H}$ ) interfaciales. Il existe donc une relation intime entre l'énergie délivrée au système et les gouttelettes (interfaces) créées, caractérisées principalement par leur diamètre.

$$\Delta E_{E/H} = \gamma_{E/H} \cdot \Delta A_{E/H} \quad (1)$$

Différents procédés et outils de dispersion permettent d'obtenir une dispersion de liquides : turbines Rushton, mélangeurs statiques, moulins colloïdaux, homogénéisateurs à haute pression, rotor-stators ou disperseurs à ultrasons [2]. La caractérisation énergétique de ces outils est un des paramètres clés pour la maîtrise de la taille des gouttelettes générées, associé à l'extension de l'aire interfaciale produite [3]. Dans le cadre de ces travaux, une attention particulière sera portée au disperseur rotor-stator et au disperseur à ultrasons. La densité de puissance ( $\varepsilon_V$ , exprimée en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ ) caractérise énergétiquement ces outils et permet une estimation approximative du diamètre des gouttelettes dispersées *via* des corrélations dans la

littérature [3 – 5]. Elle correspond à la puissance délivrée par un mélangeur dans un volume défini.

Dans le cas du rotor-stator, la densité de puissance peut être estimée à partir de l'équation (2), où interviennent la masse volumique du système agité ( $\rho$ ), la vitesse linéaire de rotation du rotor ( $v$ ) et la taille de l'entrefer ( $a$ ) [3, 6, 7]. La densité de puissance d'un rotor-stator est estimée entre  $10^3$  et  $10^7$   $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$  [5, 6, 7, 51].

$$\varepsilon_V = \frac{P}{V} = \frac{\rho v^3}{4a} \quad (2)$$

Dans le cas du disperseur à ultrasons, cette estimation théorique peut s'avérer un peu plus complexe. La puissance délivrée au système ( $P$ , équation 3) dépend de plusieurs paramètres comme, par exemple, la fréquence ou l'amplitude d'onde de l'ultrason ( $A$ , équation 4), qui nécessite la connaissance du coefficient d'absorption ultrasonore dans le milieu de transport ( $\alpha$ ). Néanmoins, certaines estimations de la puissance dissipée ( $\varepsilon_V$ ) par cet outil la placent autour de  $10^8 - 10^9$   $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$  [8, 9].

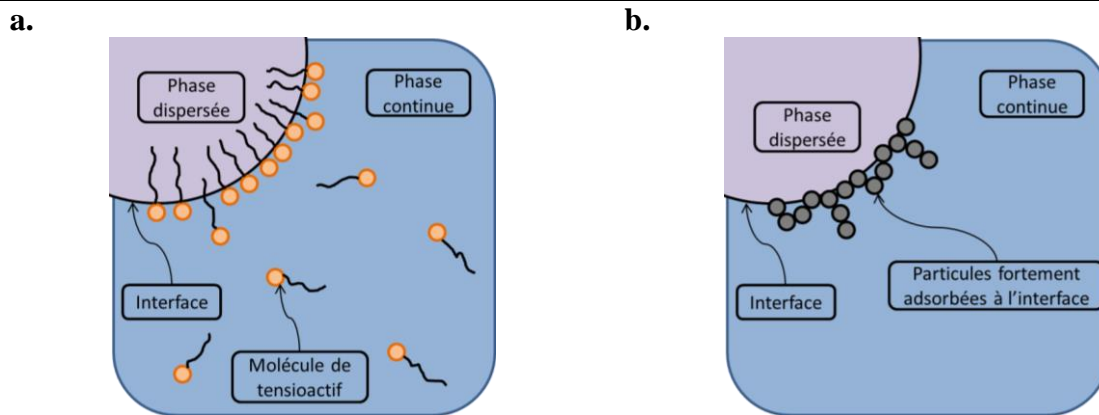
$$P = \frac{1}{2} \rho c A^2 S (2\pi f_0)^2 \quad (3)$$

$$A = A_0 e^{-\alpha x} \quad (4)$$

Afin de stabiliser les interfaces générées par le procédé et former une émulsion (gouttelettes de phase dispersée dans une phase continue), il est nécessaire d'introduire un troisième composant : l'émulsifiant. Si la phase dispersée est huileuse et la phase continue aqueuse, le sens de l'émulsion est direct. Dans le cas contraire, l'émulsion est dite inverse [77].

Le cas le plus classique pour formuler des émulsions consiste à introduire des molécules tensioactives (Figure 1a), qui stabilisent les interfaces en diminuant l'énergie interfaciale. Ces tensioactifs peuvent être moléculaires ou macromoléculaires. Cependant, depuis 1907 [10],

des émulsions stabilisées par des particules solides, connues couramment sous le nom d'émulsions de Pickering (Figure 1b), sont aussi élaborées. Une attention particulière sera portée à ces dernières dans le cadre des travaux cette thèse.



**Figure 1.** Schémas illustratifs d'interfaces liquide/liquide stabilisées par (a) molécules de tensioactifs et (b) particules solides.

## 1.2. Emulsions stables et instables

### 1.2.1. Définition d'émulsions stables et instables

Une émulsion stable est une émulsion dont les propriétés physiques, chimiques et microbiologiques n'évoluent pas au cours du temps [5]. Par opposition, les propriétés d'une émulsion instable ne sont pas constantes dans la durée. Les différents mécanismes de déstabilisation physico-chimiques d'une émulsion sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 1.2.2. Déstabilisations réversibles

Les phénomènes de déstabilisation réversibles ne modifient pas la taille des gouttelettes des émulsions. Ils concernent le phénomène de migration des gouttes au sein de l'émulsion. Ils sont représentés par 3 mécanismes : crémage, sédimentation et floculation [77].

La floculation désigne le regroupement de gouttelettes. Celle-ci peut modifier le comportement rhéologique de l'émulsion ou la concentration locale de phase dispersée, par exemple. L'origine de ce phénomène se trouve dans le déséquilibre de forces attractives et répulsives entre les gouttelettes d'une émulsion. En effet, lorsque les forces attractives sont plus importantes que les répulsives, les gouttelettes peuvent se regrouper et rester dans cet état. La floculation peut entraîner comme conséquence le crémage ou la sédimentation du système [2].

Le crémage et la sédimentation correspondent respectivement aux phénomènes de déplacement des gouttes au sein de l'émulsion vers le haut et vers le bas [77]. Ces phénomènes trouvent leur origine dans l'accélération de la pesanteur et la différence de densité entre les phases huileuse et aqueuse. Généralement, les huiles étant plus légères que l'eau, les émulsions directes huile-dans-eau crèment quand les émulsions inverses eau-dans-huile sédimentent [2].

### **1.2.3. Déstabilisations irréversibles**

Les mécanismes de déstabilisation irréversibles modifient la taille des gouttelettes des émulsions et par conséquent leur nombre aussi. Ils résultent de l'instabilité thermodynamique des émulsions qui conduit à réduire l'aire interfaciale et aussi l'énergie totale du système. Ils sont représentés par 2 mécanismes : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence [77].

Le mûrissement d'Ostwald est l'augmentation spontanée de taille des plus grosses gouttelettes dans une émulsion par la disparition des plus petites [77]. L'origine de ce phénomène se trouve dans la pression capillaire (ou de Laplace), la solubilité non-nulle entre deux phases liquides et l'inhomogénéité de la taille des gouttelettes au sein d'une émulsion. L'ensemble de ces conditions favorisent le flux de matière depuis les petites gouttelettes vers les plus grosses [2, 5, 77].

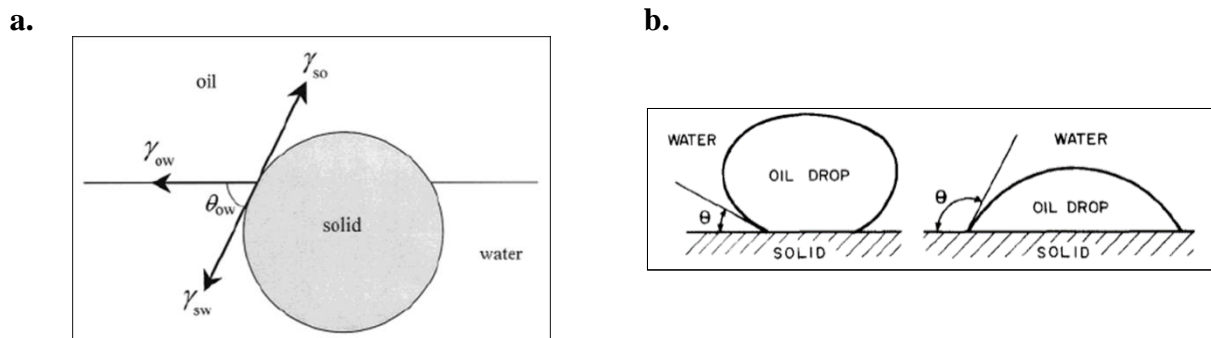
La coalescence est le rapprochement et la fusion d'une ou de plusieurs gouttelettes en une plus grosse. L'origine de ce phénomène se trouve dans l'instabilité des interfaces liquides due à la tension interfaciale. La conséquence ultime de la coalescence est une séparation complète des phases liquides d'une émulsion [77].

### 1.3. Mouillabilité d'une particule solide et sens de l'émulsion

#### 1.3.1. Angle de contact d'une particule solide

L'angle de contact liquide/liquide/solide ( $\theta_{ow}$ , Figure 2a) caractérise le mouillage d'une particule adsorbée à une interface liquide/liquide. L'équation d'Young (équation 5) montre le lien de  $\theta_{ow}$  avec les tensions interfaciales eau/huile ( $\gamma_{ow}$ ), eau/solide ( $\gamma_{sw}$ ) et huile/solide ( $\gamma_{so}$ ). La Figure 2b montre une autre façon d'appréhender l'angle de contact.

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos \theta_{ow} \quad (5)$$



**Figure 2.** Schémas illustratifs de l'angle de contact triphasique ( $\theta$ ). (a) Vecteurs des tensions interfaciales dans l'équation d'Young (équation 5), extrait de [11]. (b) Une autre façon d'appréhender l'angle de contact triphasique, extrait de [12].

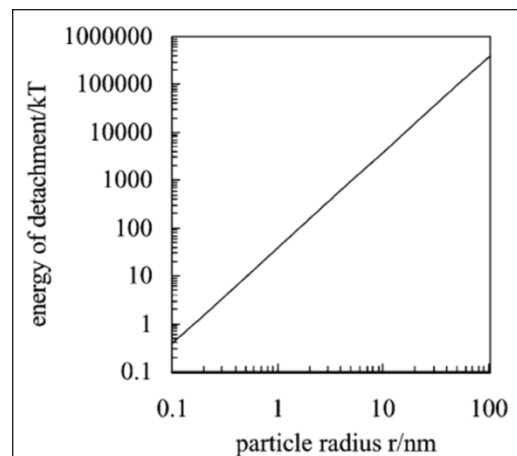
#### 1.3.2. Energie d'adsorption d'une particule solide aux interfaces

L'énergie d'adsorption d'une particule solide à une interface eau/huile est estimée à partir de l'énergie nécessaire pour l'en détacher (énergie de désorption). L'équation 6 montre le



rapport entre l'angle de contact, la tension interfaciale eau/huile et le rayon de la particule ( $R$ ). Le signe entre parenthèses est positif lorsque la particule est désorbée dans la phase huileuse et négatif dans le cas contraire [28, 44]. La Figure 3 montre l'évolution de  $\Delta E$  en fonction de la taille de la particule. Cette énergie augmente de façon monotone avec la taille de la particule et peut atteindre des valeurs autour de  $10^6 k_B T$  [13]. L'énergie d'adsorption très élevée expliquerait en partie la stabilité des émulsions de Pickering face à la coalescence et au mûrissement d'Ostwald. L'autre explication concerne la gêne stérique causée par les particules et qui empêcherait le rapprochement des interfaces (risque de coalescence).

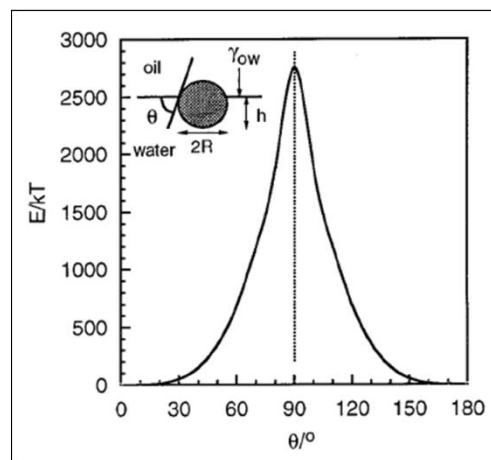
$$\Delta E = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta_{ow})^2 \quad (6)$$



**Figure 3.** Évolution de l'énergie de désorption (liée par définition à l'énergie d'adsorption) d'une particule adsorbée à une interphase liquide/liquide en fonction de sa taille. Extrait de [13].

De plus, l'équation 6 montre que l'énergie d'adsorption d'une particule est maximale lorsque la valeur de l'angle de contact est de  $90^\circ$  (Figure 4). Dans ce cas, les mêmes particules peuvent stabiliser des émulsions directes huile-dans-eau ou inverses eau-dans-huile et le sens de l'émulsion dépendra de la phase liquide dans laquelle les particules sont

dispersées avant émulsification mais aussi du ratio volumique des phases [1, 19, 20]. Ce comportement n'est pas possible pour les émulsions préparées avec des tensioactifs car leur solubilité (paramètre thermodynamique) détermine la phase continue de l'émulsion. Ainsi, la phase continue de l'émulsion est celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble (règle de Bancroft) [78]. Les particules ayant un angle de contact (mesuré dans l'eau, Figure 4) inférieur à  $90^\circ$  stabilisent des émulsions directes et, dans le cas contraire, des émulsions inverses [1, 28]. D'un point de vue géométrique, ceci s'explique à partir de la courbure de l'interface liquide/liquide induite par la particule. En effet, la fraction de la surface des particules dont l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  sera plus importante dans l'eau que dans l'huile. Par conséquent, le côté convexe de la courbure de l'interface est exposé dans l'eau. L'inverse se produit pour les particules à angle de contact supérieur à  $90^\circ$  [13].



**Figure 4.** Évolution de l'énergie de désorption ( $\Delta E$ ) d'une particule adsorbée à une interface liquide/liquide en fonction de son angle de contact. L'énergie est maximale lorsque la valeur de l'angle de contact atteint  $90^\circ$ . Graphique extrait de [28].

### **1.3.3. Angle de contact et nature chimique des particules et des liquides**

L'angle de contact liquide/liquide/solide de la particule peut être contrôlé en modifiant la chimie de surface des particules stabilisantes ou la tension interfaciale entre les liquides.

La fonctionnalisation de surface d'une particule modifie les tensions interfaciales liquide/solide. Selon ce constat et d'après la relation entre l'angle de contact et les tensions interfaciales (équation 5), Binks & Clint [11] ont trouvé une façon d'estimer la valeur de l'angle de contact triphasique à partir du pourcentage de fonctions hydrophiles (hydroxyyles) se trouvant à la surface de particules de silice. Leurs résultats ont effectivement montré que l'angle de contact de la silice diminuait au fur et à mesure que le pourcentage de groupements hydroxyyles augmentait (hydrophilie incremented). De plus, ils ont trouvé que cet angle était supérieur à 90 ° pour des pourcentages de groupements hydroxyyles inférieurs à 50 % (particules plutôt hydrophobes) et qu'il prenait des valeurs plus faibles pour des pourcentages au-delà de 50 % (particules plutôt hydrophiles).

Dans d'autres travaux, Binks & Lumsdom [14] ont utilisé des particules de silice pour stabiliser des émulsions de Pickering avec des phases hydrophiles et lipophiles de nature chimique variable (tension interfaciale liquide/liquide contrôlée). Ils ont constaté que lorsque la tension interfaciale était minimale, l'angle de contact était maximal. Par exemple, la tension interfaciale eau/eucalyptol était de 16,9 mJ·m<sup>-2</sup>, avec un angle de contact mesuré des particules de 161 °. Pour comparaison, la tension interfaciale eau/perfluoroheptane était de 56,7 mJ·m<sup>-2</sup> et 92 ° l'angle de contact des mêmes particules.

### **1.3.4. Angle de contact et rugosité de la particule**

Contrôler la rugosité et le mouillage initial des particules dans les émulsions de Pickering permet de contrôler l'angle de contact.

Le liquide piégé (accrochage ou *pinning*, en anglais) dans les pics et vallées (rugosité) [15, 17] à la surface d'une particule solide mouillée [16] peut impacter l'angle de contact lorsque, après mouillage, la particule est adsorbée à une interface eau/huile. Ce liquide produit une diminution de l'énergie d'adsorption de la particule aux interfaces [18]. Selon l'équation 6, à rayon de particule et tensions interfaciales eau/huile constants (même particule et mêmes liquides), un angle « effectif » (et favorable à la phase du mouillage initial) apparaît suite à la diminution de l'énergie d'adsorption [20, 52, 53]. San-Miguel *et al.* [18] ont modulé la rugosité de particules hydrophiles (copolymère d'acide méthacrylique/méthyl-méthacrylate) et ont observé une diminution de l'angle de contact de particules mouillées dans l'eau allant de 60° pour les lisses, jusqu'à 20 °, pour les plus rugueuses. Zanini *et al.* [19] ont travaillé avec des particules de silice hydrophiles à rugosité contrôlée qui, selon le mouillage initial (eau ou huile), pouvaient afficher des différences d'angle de contact, entre 10 ° (particules lisses) et 100 ° (particules le plus rugueuses). Wang *et al.* [20] ont remarqué que des particules hydrophiles de silice avec une certaine rugosité avaient une faible énergie d'adsorption à une interface eau/huile lorsqu'elles étaient initialement mouillées dans l'huile [20]. Mable *et al.* [21] ont utilisé des particules d'un copolymère tribloc (glycérol-monométhacrylate, 2-hydroxypropylméthacrylate et benzyl-méthacrylate) à rugosité modulable et ont mesuré le pourcentage de particules adsorbées aux interfaces d'émulsions de Pickering. Ce pourcentage était maximal (environ 85 %) pour les particules les plus rugueuses.

## 1.4. Mécanismes de stabilisation des interfaces par des particules

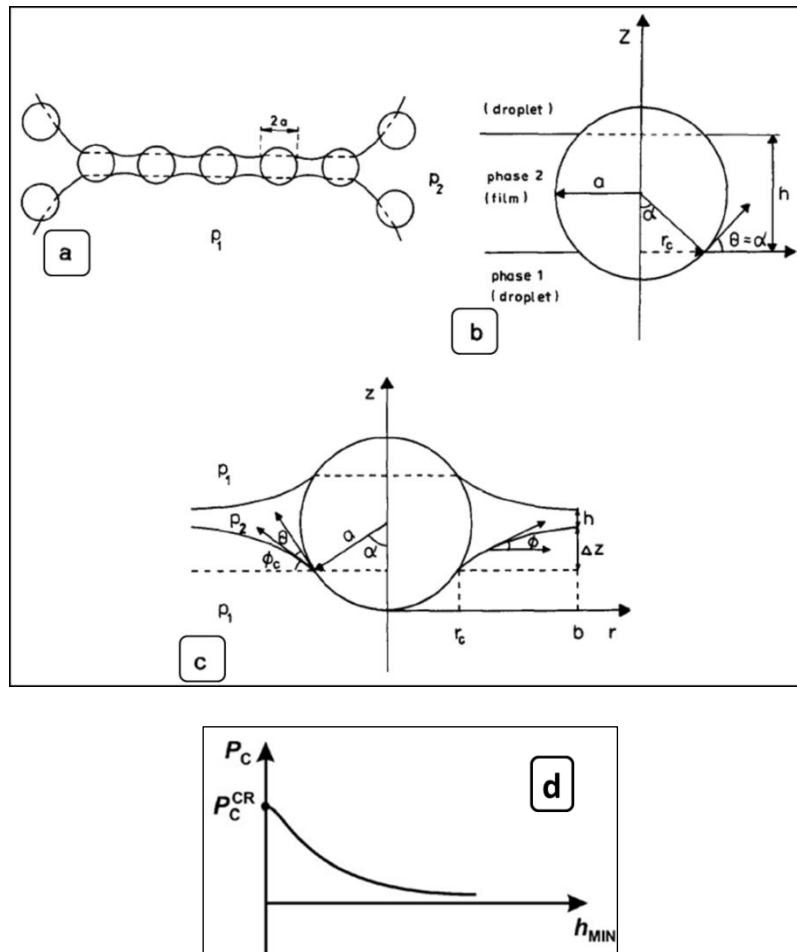
### 1.4.1. Stabilisation physique

Les particules adsorbées aux interfaces des émulsions de Pickering stabilisent les gouttelettes en modulant la pression de Laplace à travers l'angle de contact liquide/liquide/solide ( $\theta$ ).

Lorsque des particules sont adsorbées aux interfaces, un ménisque apparaît autour (Figure 5a et 5c). Le profil de ce ménisque est décrit par la loi de Laplace (équation 8), qui lie la ligne de contact du ménisque à la pression capillaire ( $P_C$ ). L'angle  $\Phi_c$  (de la ligne de contact) est lié à l'angle de contact « effectif » de la particule à travers un troisième angle,  $\alpha$  (Figure 5b et 5c). Denkov et son équipe ont abouti à une solution de l'équation 8. Ils ont trouvé un rapport (équation 9) entre l'épaisseur du film interfacial ( $h$ ) et l'angle de contact de la particule, selon les paramètres géométriques affichés dans les Figures 5b et 5c. Tous les détails de la démonstration peuvent être consultés dans leurs travaux [22, 23]. En résumé, deux interfaces peuvent s'approcher à une distance  $h$  avant d'atteindre une pression capillaire critique ( $P_C^{CR}$ , Figure 5d), qui engendrerait ensuite leur coalescence.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \cdot \sin(\phi)) = \frac{P_1 - P_2}{\gamma_{L/L}} = \frac{P_C}{\gamma_{L/L}} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} h &= 2(a \cdot \cos(\alpha) - \Delta z) \\ \alpha &= \theta + \phi_c \end{aligned} \quad (9)$$



**Figure 5.** Schémas illustratifs de (a) ménisques formés par des particules adsorbées par deux interfaces proches. La valeur du paramètre  $\alpha$  de l'équation 9 peut varier selon (b) l'absence ( $\alpha = \theta$ ) ou (c) la formation de ménisques ( $\alpha = \theta + \Phi_c$ ) autour de la particule. L'angle  $\Phi_c$  apparaît lors de la formation d'un ménisque autour de la particule solide. Schémas extraits de [22]. (d) Schéma illustratif de l'évolution de la pression capillaire ( $P_c$ ) en fonction de la distance entre les interfaces. Schémas extraits de [54].

#### 1.4.2. Stabilisation et tension interfaciale

À l'inverse des émulsifiants moléculaires qui abaissent la tension interfaciale, la stabilisation d'interfaces par la diminution de la tension interfaciale due à l'adsorption de particules demeure un sujet de débat. Certains travaux récents ont témoigné d'une réduction

de cette tension lorsque des particules étaient adsorbées aux interfaces liquide/liquide. Par exemple, Hua *et al.* [24] ont rapporté une diminution de la tension interfaciale toluène/eau de 23,2 à 9,7 mN·m<sup>-1</sup> avec de particules d'or de 5 nm de diamètre. Une autre équipe de chercheurs a enregistré un changement de 30 à 8,5 mN·m<sup>-1</sup> pour des interfaces n-dodécane/eau stabilisées avec du noir de carbone (diamètre des agrégats entre 0,1 et 7 µm) [25]. D'autres auteurs ont mesuré une chute de la tension interfaciale de 51 à 45 mN·m<sup>-1</sup> pour des interfaces n-hexadécane/eau stabilisées avec des particules de silice de diamètre entre 240 et 250 nm [26].

L'équation 10 montre une tension interfaciale redéfinie ( $\gamma'_{ow}$ ) pour une interface recouverte de particules, qui dépend de la tension interfaciale de l'interface nue ( $\gamma_{ow}$ ), du nombre de particules à l'interface ( $N_S$ ) et de l'énergie d'adsorption de ces particules ( $\Delta E$ ). L'équation 11 montre le lien entre la tension interfaciale de l'interface recouverte de particules, l'angle de contact liquide/liquide/solide ( $\theta_{ow}$ ) et la fraction d'aire interfaciale occupée par les particules ( $\Phi_S$ ) [26, 27]. Ce dernier paramètre ferait donc intervenir l'influence de l'organisation des particules aux interfaces sur la tension interfaciale. L'explication de ce phénomène trouverait ses origines dans les interactions à longue portée (par exemple, de Coulomb) entre les particules adsorbées et l'élasticité de l'interface [27, 26].

$$\gamma'_{ow} = \left( \frac{\partial E'}{\partial A} \right) = \gamma_{ow} + \frac{N_S \Delta E}{A} \quad (10)$$

$$\gamma'_{ow} = \gamma_{ow} (1 - \Phi_S (\cos \theta_{ow})^2) \quad (11)$$

## 2. Formulation des émulsions de Pickering

### 2.1. Nature et géométrie des particules stabilisantes

Les particules stabilisantes des émulsions de Pickering peuvent avoir des origines, formes et tailles différentes [29 – 32].

La taille des particules stabilisantes est un des paramètres clés déterminant la taille minimale des gouttes d'émulsions [73]. Il est admis que la taille des particules doit être inférieure à la taille des gouttes stabilisées, ainsi des particules submicroniques sont capables de stabiliser des gouttes ayant un diamètre de quelques microns [74]. Levine *et al.* [75] ont remarqué ce phénomène pour des émulsions inverses et directes de toluène et eau, préparées avec une turbine et stabilisées avec des particules de silice de 0,286  $\mu\text{m}$  modifiées en surface par des groupements hydrophobes. Ils observent que les particules forment une couche compacte (empilement hexagonal compact) aux interfaces des gouttelettes et que les gouttelettes les plus petites sont systématiquement au moins un ordre de grandeur au-dessus de la taille des particules. Aussi, ils réussissent la stabilisation de gouttelettes de diamètre de 1 mm. Binks & Lumsdon [30] ont également stabilisé des émulsions inverses et directes de toluène et eau avec des particules de silice à taille modulée. Les particules de silice les plus petites (0,16  $\mu\text{m}$ ) ont stabilisé des gouttelettes de diamètre proche du micron. En revanche, les plus grosses ( $\sim 6 \mu\text{m}$ ) ont stabilisé les plus grosses tailles de goutte, environ 50  $\mu\text{m}$ . Kim *et al.* [76] ont travaillé avec des particules de silice avec des tailles qui varient entre 5 et 80 nm pour préparer aux ultrasons des émulsions dodécane-dans-eau dont la taille de goutte a évolué respectivement entre 1,6 et 24,5  $\mu\text{m}$ .

Les particules de silice, utilisées dans le cadre de cette thèse, ont été largement étudiées dans la littérature. Quelques exemples d'études sont présentés dans le Tableau 1, qui montre aussi des exemples de rapport entre les ordres de grandeur de la taille des particules et celle des gouttelettes.

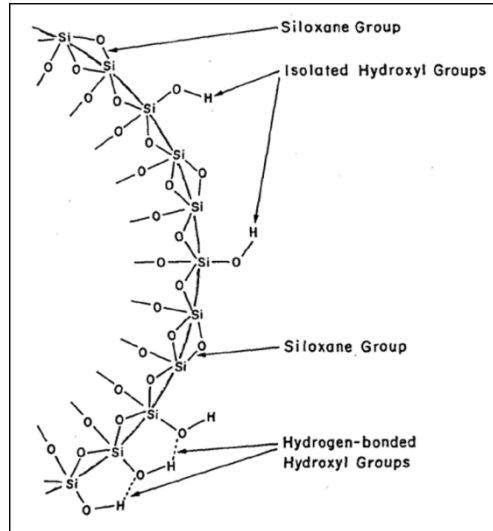


**Tableau 1.** Émulsions de Pickering stabilisées avec des particules de silice et préparées avec différents outils d'émulsification.

Nature de la particule ( $\theta$ )	Sens de l'émulsion	Diamètre		Outil d'émulsification	Référence
		Particules (nm)	Gouttelettes ( $\mu\text{m}$ )		
Hydrophile*	H/E	12	5 – 20	Rotor-stator	[33]
Hydrophile (< 30 °)	H/E	200 ***	5 – 100	Rotor-stator	[34]
Hydrophile (50 – 70 °)	H/E	100 ***	2 – 10	Rotor-stator ou ultrasons	[36]
Hydrophile (< 35 °)	H/E	15	20 – 60	Rotor-stator	[37]
Hydrophile*	H/E	200 ***	20	Rotor-stator	[38]
Hydrophile (75 °)	H/E	50	~ 1,3	Agitateur à rouleaux	[39]
Hydrophile*	H/E	30 – 470	15 – 50	Agitation	[40]
Hydrophile (60 °)	H/E	12	25	Rotor-stator	[41]
Hydrophile* ou hydrophobe*	H/E ou E/H	25 ou 16	100 – 1000	Rotor-stator ou homogénéisateur à haute pression	[42]
Hydrophobe** (~ 90 °)	H/E	80 – 140	~ 10 $\mu\text{m}$	Ultrasons	[44]

\* Angle de contact  $\theta$  non indiqué. \*\* Angle de contact  $\theta$  calculé. \*\*\* Diamètre des agrégats.

Les particules d'oxyde de silice sont en effet très versatiles. Leurs propriétés de surface, telle l'affinité pour une phase hydrophile ou lipophile, sont modulables lors du procédé de fabrication. La surface de particules de silice peut être recouverte par des groupements (i) silanols libres, (ii) silanols formant des ponts hydrogène ou (iii) siloxanes (Figure 6). Selon le caractère hydrophobe plus ou moins prononcé du milieu liquide environnant, les particules peuvent recréer des ponts hydrogène et former un réseau de particules [43]. Ces particules s'avèrent très attractives lors des études d'affinité d'interfaces.

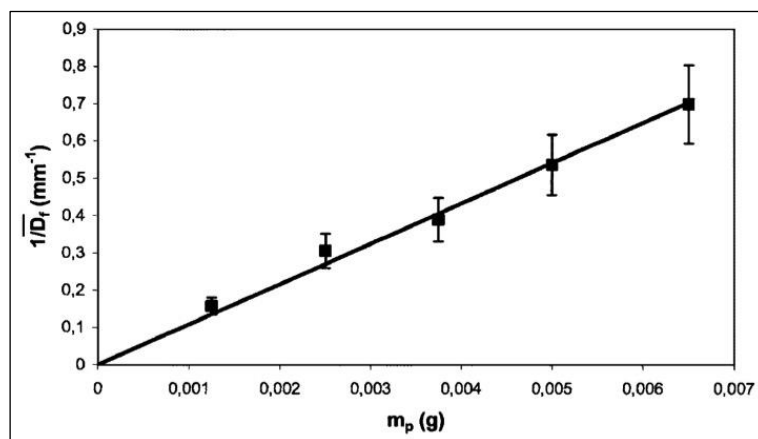


**Figure 6.** Schéma des fonctions chimiques retrouvées à la surface des particules d'oxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ) permettant de contrôler leur affinité par une phase hydrophile ou lipophile et les possibles interactions entre elles. Schéma extrait de [43].

## 2.2. Concentrations en particules et en phase dispersée

Le phénomène de *coalescence limitée* (équation 12) explique le contrôle de la taille de goutte des émulsions de Pickering ( $D$ ) à travers la quantité de particules stabilisantes ( $m_p$ ), le taux de couverture des interfaces par les particules ( $\Phi_S$ ), le volume de phase dispersée ( $V_D$ ) et la puissance du procédé d'émulsification ( $a_p$  étant le rapport entre l'aire interfaciale développée par le procédé et la quantité de particules dans l'émulsion) [42, 44, 45]. En d'autres mots, la quantité de particules doit être suffisante pour recouvrir et protéger de la coalescence les interfaces créées par le procédé afin d'atteindre une taille de goutte ciblée (Figure 7).

$$D = 6 \frac{\Phi_S V_D}{a_p m_p} \quad (12)$$



---

**Figure 7.** Évolution du diamètre de goutte en fonction de la masse de particules (équation 12) dans une émulsion inverse E/H de 75 % (p/p) d'eau, stabilisée avec des particules de silice partiellement hydrophobe (diamètre de la particule native égal à 16 nm). Graphique extrait de [42].

---

La concentration de phase dispersée dans les émulsions de Pickering directes peut atteindre expérimentalement des valeurs autour de 70 % avant inversion de phase (les émulsions directes deviennent inverses et vice-versa) [79]. Fernandes Barros *et al.* [80] constatent expérimentalement ce seuil de 70 % (v/v) pour des émulsions PDMS-dans-eau stabilisées avec des particules amphiphiles de silice et à une concentration de 1 % (p/p) de particules. Binks & Lumsdon [82] constatent aussi une inversion de phase à environ 70 % (v/v) d'émulsions PDMS-dans-eau stabilisées avec 2 % (p/p) de particules de silice (taille d'agrégat de 100 – 500 nm) avec une taille de goutte de 100  $\mu\text{m}$ . Akartuna *et al.* [81] réussissent la stabilisation d'émulsions huile-dans-eau concentrées à 72 % (v/v) avec des particules de silice de 80 nm. Arditty *et al.* [42] ont réussi à émulsifier des systèmes à des fractions d'huile plus élevées (90 %) avec des particules de silice de 25nm et ayant des tailles de goutte entre 2 et 6 mm.

### 3. Répartition des particules entre les interfaces et la phase continue des émulsions

La stabilité et le comportement rhéologique des émulsions de Pickering sont fortement conditionnés par la répartition des particules entre les interfaces et la phase continue de l'émulsion. Deux cas extrêmes ont été principalement identifiés dans la littérature. D'un côté, toutes les particules sont adsorbées aux interfaces [38, 55]. Et d'un autre côté, la plupart des particules demeurent dans la phase continue, formant des ponts entre les gouttelettes de l'émulsion [38, 47, 56]. Dans ce dernier cas, le comportement rhéologique de l'émulsion correspond à celui d'un gel. Néanmoins, des cas intermédiaires, qui sont généralement liés à la mouillabilité des particules, peuvent être observés. Quelques auteurs ont documenté ce comportement. Binks & Lumsdon ont trouvé que des particules de silice partiellement hydrophobes ( $\theta = 125^\circ$ ) se retrouvaient principalement dans la phase huileuse (90 %) des émulsions inverses. Le comportement contraire a été observé lorsque les mêmes particules devenaient plus hydrophiles, environ 95 % des particules se retrouvaient dans la phase continue des émulsions directes [14]. Joseph et son équipe ont trouvé que des particules de cacao (hydrophiles) se retrouvaient à 46 % dans la phase continue d'émulsions directes préparées avec un rotor-stator [57].

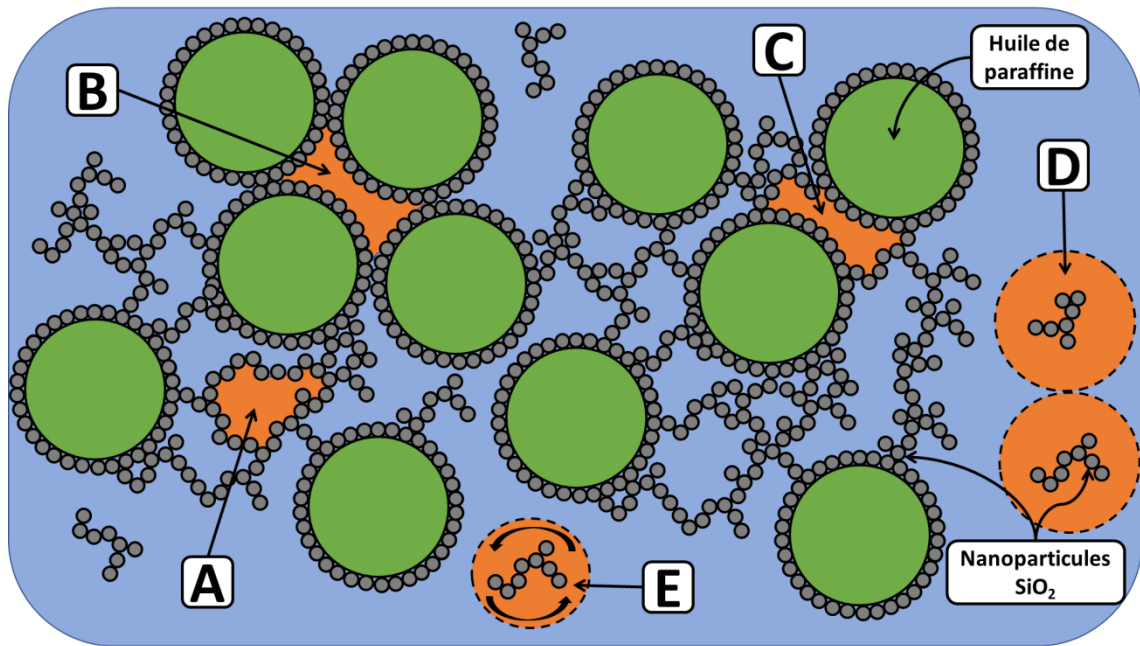
Le Tableau 2 présente des techniques qualitatives (principalement d'imagerie) et quantitatives (principalement gravimétriques) pour décrire la répartition des particules dans les émulsions.

**Tableau 2.** Techniques de caractérisation de la répartition et organisation de particules au sein des émulsions de Pickering.

Technique	Répartition	Référence
Microscopie confocale	Qualitative	[58 – 62]
Microscopie électronique à transmission	Qualitative	[63 – 66]
Microscopie à force atomique	Qualitative	[63 – 67]
Réflectométrie neutronique	Qualitative	[68, 69]
Spectroscopie Raman	Qualitative	[63]
Suivi du comportement rhéologique	Validation de la présence de particules dans la phase continue.	[47, 70]
Gravimétrie	Quantitative	[30, 57, 71, 72]

#### 4. Comportement rhéologique d'émulsions de Pickering

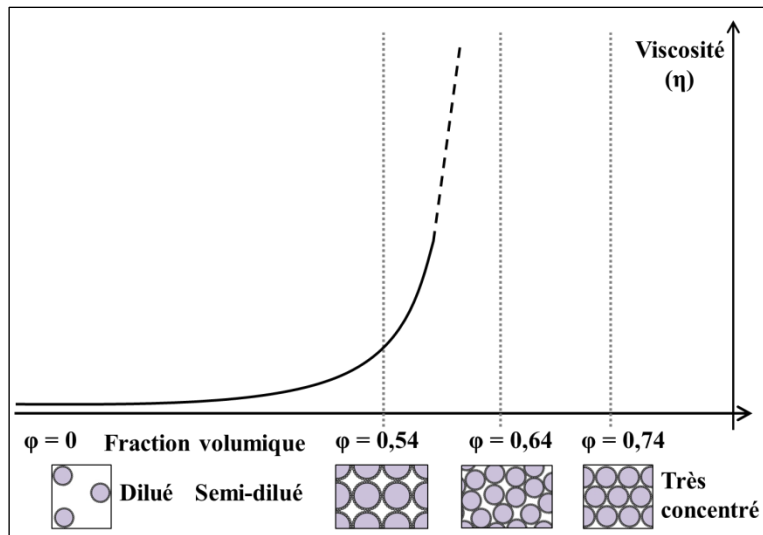
Les émulsions de Pickering sont des fluides complexes, non seulement en raison du nombre de composants mais aussi parce que ceux-ci peuvent s'y organiser de différentes façons selon les interactions possibles (Figure 8). De plus, les interactions peuvent avoir des origines diverses selon la nature physico-chimique des constituants (par exemple, forces d'attraction-répulsion électrostatique, de van der Waals ou liaison hydrogène) ou selon la taille des particules (encombrement stérique, pontage, entre autres) [46].



**Figure 8.** Schéma de différentes organisation de gouttelettes, particules et phase continue au sein d'une émulsion de Pickering (*i.e.* directe stabilisée avec nanoparticules de silice). (A) Phase continue piégée entre particules associées aux gouttelettes. (B) Phase continue piégée entre particules adsorbées aux gouttelettes. (C) Phase continue piégée entre particules associées et adsorbées aux gouttelettes. (D) Phase continue piégée par les couches d'hydratation de particules. (E) Phase continue entraînée (piégée) par la rotation de particules.

Les propriétés de transport (par exemple la viscosité) de ces fluides ont des valeurs critiques dépendantes de la fraction volumique de phase dispersée. Par exemple, lorsque les fractions de phase dispersée sont très élevées, une transition assimilée à un changement de phase sol-gel peut avoir lieu, c'est-à-dire que le système gélifie et la viscosité diverge (Figure 9). Dans ce cas, la phase dispersée s'organise en occupant le volume du système, formant des réseaux interconnectés d'un extrême à l'autre du volume du système [46]. Le système a atteint la fraction volumique d'empilement maximal ( $\phi_m$ ), qui pour des sphères dures et

monodisperses peut valoir 0,64 (empilement aléatoire compact) ou 0,74 (empilement cubique à faces centrées ou hexagonal compact) [48 – 50].



**Figure 9.** Schéma montrant l'évolution de la viscosité d'une suspension de sphères dures monodisperses en fonction de leur fraction volumique. Les différents régimes de dilution (dilué, semi-dilué et très concentré) ainsi que les empilements des objets à certaines fractions volumiques de phase dispersée y sont affichés ( $\phi = 0,54$  empilement cubique simple,  $\phi = 0,64$  aléatoire compact et  $\phi = 0,74$  cubique à faces centrées ou hexagonal compact).

Des modèles rhéologiques dépendants de la fraction de phase dispersée et de la viscosité de la phase continue ( $\eta_F$ ) ont été proposés afin de décrire le comportement des émulsions. Le modèle d'Einstein pour systèmes dilués (équation 13) ou celui de Krieger-Dougherty pour systèmes concentrés (équation 14) en sont quelques exemples [48, 50]. Par ailleurs, Paal s'est inspiré de ces modèles pour en développer un autre afin de décrire le comportement d'émulsions concentrées à faibles taux de cisaillement [48]. Aussi, Quemada propose dans ses travaux un modèle à partir du principe de dissipation minimal de l'énergie, dans lequel la valeur de la fraction maximale ( $\phi_m$ ) est supposée égale à 0,64 (équation 15) [49].

$$\eta = \eta_F(1 + 2,5\varphi) \quad (13)$$

$$\eta = \eta_F\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-2,5\varphi_m} \quad (14)$$

$$\eta = \eta_F\left(1 - \frac{\varphi}{0,64}\right)^{-2} \quad (15)$$

Il est possible de partir de ce dernier pour en proposer un autre (équation 16), qui tient compte des écarts au comportement idéal (*i.e.* sphères dures et monodisperses) à travers le paramètre de fraction volumique effective ( $\varphi_{Effective} = \alpha\varphi$ ). Cependant, le coefficient  $\alpha$  étant généralement inconnu, le « modèle Quemada » peut se réécrire de la façon suivante.

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_F\left(1 - \frac{\varphi_{Effective}}{\varphi_m}\right)^{-2} = \eta_F\left(1 - \frac{\alpha\varphi}{\varphi_m}\right)^{-2} \\ &= \eta_F\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m/\alpha}\right)^{-2} = \eta_F\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m^{Effective}}\right)^{-2} \end{aligned} \quad (16)$$

Avec  $\varphi_m^{Effective} = \varphi_m/\alpha$  ;  $\varphi_m = 0,64$  (sphères dures monodisperses) et  $\alpha \geq 1$ ,  $\varphi_m^{Effective}$  étant déterminé expérimentalement par ajustement. Rouillet *et al.* [50] ont adopté la même démarche pour des émulsions huile-dans-eau stabilisées avec des protéines (caséinate de sodium). Ils ont estimé pour leur système la valeur du paramètre  $\varphi_m^{Effective}$  égale à  $79 \pm 2$ . Cette approche sera principalement utilisée au Chapitre 5.



## 5. Références

- [1] Ph. Finkle, H. D. Draper and J. H. Hilderbrand, *The theory of emulsification*, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2780-2788.
- [2] P. Brochette, *Émulsification – Élaboration et étude des émulsions*, Techniques de l'ingénieur J2150 V2 (2018).
- [3] B. Brocart, P. A. Tanguy, C. Magnin and J. Bousquet, *Design of in-line emulsification processes for water-in-oil emulsions*, J. Dispers. Sci. Technol. 23 (2002) 45-53.
- [4] N. Vankova, S. Tcholakova, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, V. D. Vulchev and Th. Danner, *Emulsification in turbulent flow 1. Mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes*, J. Colloid Interface Sci. 312 (2007) 363-380.
- [5] H. Schubert, R. Engel and L. Kempa, *Principles of structured food emulsions: Novel formulations and trends*, 13th World Congress of Food Science and Technology (2006).
- [6] W. J. Ganley and J. S. Duijneveldt, *Steady-state droplet size in montmorillonite stabilised emulsions*, Soft Matter 12 (2016) 6481-6489.
- [7] A. T. Utomo, M. Baker and A. W. Pacek, *Flow pattern, periodicity and energy dissipation in a batch rotor-stator mixer*, Chem. Eng. Res. Des. 86 (2008) 1397-1409.
- [8] M. Girard, D. Vidal, F. Bertrand and J. R. Tavares et M.-C. Heuzey, *Evidence-based guidelines for the ultrasonic dispersion of cellulose nanocrystals*, Ultrason. Sonochem. 71 (2021) 105378.
- [9] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhem and B. Abismail, *Ultrasound emulsification – An overview*, J. Dispers. Sci. Technol. 23 (2002) 333-349.
- [10] S. U. Pickering, *CXCVI. - Emulsions*, J. Chem. Soc. Trans. 91 (1907) 368-1645.
- [11] B. P. Binks and John H. Clint, *Solid wettability from surface energy components: relevance to Pickering emulsions*, Langmuir 18 (2002) 1270-1273.

- [12] S. Levine and E. Sandford, *Stabilisation of emulsions droplets by fine powders*, Can. J. Chem. Eng. 62 (1985) 258-268.
- [13] B. P. Binks, *Particles as surfactants – similarities and differences*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 7 (2002) 21-41.
- [14] B. P. Binks and O. Lumsdon, *Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 2959-2967.
- [15] B. Raphaet, *États de surface – Caractérisation*, Techniques de l'ingénieur R1230 V2 (2008).
- [16] D. M. Kaz, R. McGorty, M. Mani, M. P. Brenner and V. N. Manoharan, *Physical ageing of the contact line on colloidal particles at liquid interfaces*, Nat. Mat. 11 (2012) 138-142.
- [17] B. Raphaet, *États de surface – Mesure*, Techniques de l'ingénieur R1231 V1 (2006).
- [18] A. San-Miguel and S. H. Behrens, *Influence of nanoscale particle roughness on the stability of Pickering emulsions*, Langmuir 28 (2012) 12038-12043.
- [19] M. Zanini, C. Marschelke, S. E. Anachkov, E. Marini, A. Synytska and L. Isa, *Universal emulsion stabilization from the arrested adsorption of rough particles at liquid-liquid interfaces*, Nat. Commun. (2017) 15701.
- [20] A. Wang, R. McGorty, D. M. Kaz and V. N. Manoharan, *Contact-line pinning controls how quickly colloidal particles equilibrate with liquid interfaces*, Soft Matter 12 (2016) 8958-8967.
- [21] C. J. Mable, N. J. Warren, K. L. Thompson, O. O. Mykhaylyk and S. P. Armes, *Framboidal ABC triblock copolymer vesicles: a new class of efficient Pickering emulsifiers*, Chem. Sci. 6 (2015) 6179-6188.

- [22] N. D. Denkov, I. B. Ivanov, P. A. Kralchevsky and D. T. Wasan, *A possible mechanism of stabilisation of emulsions by solid particles*, J. Colloid Interface Sci. 150 (1992) 589-593.
- [23] S. Tcholakova, N. D. Denkov and A. Lips, *Comparison of solid particles, globular proteins, and surfactants as emulsifiers*, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 1608-1627.
- [24] X. Hua, M. A. Bevan and J. Frechette, *Reversible partitioning of nanoparticles at an oil-water interface*, Langmuir 32 (2016) 11341-11352.
- [25] K. C. Powell and A. Chauhan, *Interfacial tension and surface elasticity of carbon black (CB) covered oil-water interface*, Langmuir 30 (2014) 12287-12296.
- [26] Y. Zhang, S. Wang, J. Zhou, R. Zhao, G. Benz, S. T. Tcheimou, J. C. Meredith and S. H. Behrens, *Interfacial activity of nonamphiphilic particles in fluid-fluid interfaces*, Langmuir 33 (2017) 4511-4519.
- [27] K. Du, E. Glowoski, T. Emrick, Th. P. Russel and A. D. Dinsmore, *Adsorption energy of nano- and microparticles at liquid-liquid interfaces*, Langmuir 26 (2010) 12518-12522.
- [28] B. P. Binks and S. O. Lumsdon, *Influence of particle wettability on the type and stability on surfactant-free emulsions*, Langmuir 16 (2000) 8622-8631.
- [29] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock and C. P. Whitby, *Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions*, Langmuir 21 (2005) 8161-8167.
- [30] B. P. Binks and S. O. Lumsdon, *Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effect of particle size*, Langmuir 17 (2001) 4540-4547.
- [31] J. H. Schulman and J. Leja, *Control of contact angles at the oil water interfaces – Emulsions stabilized by solid particles (BaSO<sub>4</sub>)*, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 598-605.
- [32] S. Abend and G. Lagaly, *Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents*, Clay Miner. 36 (2001) 557-570.

- [33] H. Hassander, B. Johansson and B. Törnell, *The mechanism of emulsion stabilization by small silica (ludox) particles*, Colloids Surf. 40 (1989) 93-105.
- [34] B. P. Binks and C. P. Whitby, *Nanoparticle silica-stabilized oil-in-water emulsions: improving emulsion stability*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 253 (2005) 105-115.
- [35] H. Barthel, *Surface interactions of dimethylsiloxyl group-modified fumed silica*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 101 (1995) 217-226.
- [36] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger and Y. Chevalier, *Pickering emulsions with bare silica*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 343 (2009) 70-74.
- [37] B. P. Binks, J. A. Rodrigues and W. J. Frith, *Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant*, Langmuir 23 (2007) 3626-3636.
- [38] T. S. Horozov, B. P. Binks and T. Gottschalk-Gaudig, *Effect of the electrolyte in silicone oil-in-water emulsions stabilised by fumed silica particles*, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 6398-6404.
- [39] S. Simovic and C. A. Prestidge, *Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface*, Langmuir 19 (2003) 3785-3792.
- [40] S. Wang, Y. He and Y. Zou, *Study of Pickering emulsions stabilized by mixed particles of silica and calcite*, Particuology 8 (2010) 390-393.
- [41] C. P. Whitby, D. Fornasiero and J. Ralston, *Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 329 (2009) 173-181
- [42] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt and F. Leal-Calderon, *Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions*, Eur. Phys. J. E 11 (2003) 273-281.
- [43] R. Villota, J. G. Hawkes and H. Cochrane, *Food applications and toxicological implications of amorphous silicon dioxide*, Crit. Rev. Food Sci. Nut. 23 (1986) 289-321.

- [44] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger and Y. Chevalier, *Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 351 (2010) 348-356
- [45] M. Destribats, *Émulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux*, Université de Bordeaux Thèse (2010).
- [46] D. Quemada, *Modélisation rhéologique structurelle*, Livre Lavoisier Paris (2006).
- [47] S. F. Velandia, Ph. Marchal, C. Lemaître, V. Sadtler and Th. Roques-Carmes, *Evaluation of the repartition of the particles in Pickering emulsions in relation with their rheological properties*, J. Colloid Interface Sci. 589 (2021) 286-297.
- [48] R. Pal, *A simple model for the viscosity of Pickering emulsions*, Fluids 3 (2018) 2-13.
- [49] D. Quemada, *Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle*, Rheol. Acta 16 (1977) 82-94.
- [50] M. Rouillet, P. S. Clegg and W. J. Frith, *Viscosity of protein-stabilized emulsions: Contributions of components and development of a semipredictive model*, J. Rheo. 63 (2019) 179-190.
- [51] D. J. French, P. Taylor, J. Fowler and P. S. Clegg, *Making and breaking bridges in Pickering emulsion*, J. Colloid Interface Sci. 441 (2015) 30-38.
- [52] R. N. Wenzel, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988-994.
- [53] A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 546-550.
- [54] S. Tcholakova, N. D. Denkov and A. Lips, *Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers*, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 1597-1712.
- [55] M. Destribats, S. Gineste, E. Laurichesse, H. Tanner, F. Leal-Calderon, V. Héroguez and V. Schmitt, *Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties?*, Langmuir 30 (2014) 9313–9326.

- [56] M. Dinkgreve, K. P. Velikov and D. Bonn, *Stability of LAPONITE®-stabilized high internal phase Pickering emulsions under shear*, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 22973-22977.
- [57] C. Joseph, R. Savoie, C. Harscoat-Schiavo, J. Monteil, F. Leal-Calderon and C. Faure, *O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: Role of the emulsification process and of composition parameters*, Food Res. Int. 116 (2019) 755-766
- [58] A. Schroder, M. Laguerre, J. Sprakel, K. Schroen and C.C. Berten-Carabin, *Pickering particles as interfacial reservoirs of antioxidants*, J. Colloid Interface Sci. 575 (2020) 489-498.
- [59] F. Sabri, W. Raphael, K. Berthomier, L. Fradette, J.R. Tavares and N. Virgilio, *One-step processing of highly viscous multiple Pickering emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 560 (2020) 536-545.
- [60] Y. Xue, X. Li and J. Dong, *Interfacial characteristics of block copolymer micelles stabilized Pickering emulsion by confocal laser scanning microscopy*, J. Colloid Interface Sci. 563 (2020) 33-41.
- [61] L.L. Dai, S. Tarimala, C.Y. Wu, S. Guttula and J. Wu, *The structure and dynamics of microparticles at Pickering emulsion interfaces*, Scanning 30 (2008) 87-95.
- [62] M. Kaganyuk and A. Mohraz, *Role of particles in the rheology of solid-stabilized high internal phase emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 540 (2019) 197-206.
- [63] M.C. Tatry, Y. Qiu, V. Lapeyre, P. Garrigue, V. Schmitt and V. Ravaine, *Sugar-responsive Pickering emulsions mediated by switching hydrophobicity in microgels*, J. Colloid Interface Sci. 561 (2020) 481-493.
- [64] Y. Bao, Y. Zhang, P. Liu, J. Ma, W. Zhang, C. Liu and D. Simion, *Novel fabrication of stable Pickering emulsion and latex by hollow silica nanoparticles*, J. Colloid Interface Sci. 553 (2019) 83-90.

- [65] J. Wang, H. Deng, Y. Sun and C. Yang, *Montmorillonite and alginate co-stabilized biocompatible Pickering emulsions with multiple-stimulus tunable rheology*, J. Colloid Interface Sci. 562 (2020) 529-539.
- [66] C.E.P Silva, K.C. Tam, J.S. Bernardes and W. Loh, *Double stabilization mechanism of O/W Pickering emulsions using cationic nanofibrillated cellulose*, J. Colloid Interface Sci. 574 (2020) 207-216.
- [67] E. Tsabet and L. Fradette, *Study of the properties of oil, particles, and water on particle adsorption dynamics at an oil/water interface using the colloidal probe technique*, Chem. Eng. Res. Des. 109 (2016) 307-316.
- [68] J.R. Lu, T.J. Su and R.K. Thomas, *Structural conformation of bovine serum albumin layers at the air–water interface studied by neutron reflection*, J. Colloid Interface Sci. 213 (1999) 426-437.
- [69] M. Campana, S.L. Hosking, J.T. Petkov, I.M. Tucker, J.R.P. Webster, A. Zarbakhsh and J.R. Lu, *Adsorption of bovine serum albumin (BSA) at the oil/water interface: A neutron reflection study*, Langmuir 31 (2015) 5614–5622.
- [70] S.F. Velandia, D. Ramos, M. Lebrun, P. Marchal, C. Lemaitre, V. Sadtler and T. Roques-Carnes, *Exploring the link between interfacial and bulk viscoelasticity in reverse Pickering emulsions*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 624 (2021) 126785.
- [71] D.M. Ramos, V. Sadtler, P. Marchal, C. Lemaître, L. Benyahia and T. Roques-Carnes, *Insight into the emulsification process effect on particles distribution in Pickering emulsions: A series of rheological and gravimetric tests*, Chem. Eng. Trans. 86 (2021).
- [72] T. Fuma and M. Kawaguchi, *Rheological responses of Pickering emulsions prepared using colloidal hydrophilic silica particles in the presence of NaCl*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 465 (2015) 168-174.

- [73] D. E. Tambe and M. M. Sharma, *The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsions stability*, Adv. in Colloid Interface Sci. 52 (1994) 1 - 63.
- [74] Y. Chevalier and M.-A. Bolzinger, *Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 439 (2013) 23 - 34 .
- [75] S. Levine, B. D. Bowen and S. J. Partridge, *Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and Oil/Water interface*, Colloids Surf. 38 (1989) 325 - 343.
- [76] I. Kim, A. J. Worthen, K. P. Johnston, D. A. DiCarlo and C. Huh, *Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams*, J. of Nanopart. Res. 18 (2016) 82.
- [77] J.-P. Canselier and M. Poux, *Procédés d'émulsification - Mécanismes de formation des émulsions*, Techniques de l'ingénieur (2021) J2152 V2.
- [78] E. Ruckenstein, *Microemulsions, macroemulsions, and the Bancroft rule*, Langmuir 12 (1996) 6351 - 6353.
- [79] A. M. Bago Rodriguez and B. P. Binks, *High internal phase Pickering emulsions*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 57 (2022) 101556.
- [80] F. M. Fernandes Barros, C. Chassenieux, M. M. de Souza Lima et L. Benyahia, *Structure and rheology during catastrophic phase inversion of Pickering emulsions stabilized with fumed silica particles*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 593 (2020) 124630.
- [81] I. Akartuna, A. R. Studart, E. Tervoort and L. J. Gauckler, *Macroporous ceramics from particle-stabilized emulsions*, Adv. Mater. 20 (2008) 4714 - 4718.
- [82] B. P. Binks and O. Lumsdon, *Catastrophic inversion of Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica*, Langmuir 16 (2000) 2539 - 2547.



*« C'est vague. Je ne vois que lorsque je touche. »*

*Littoral, Wajdi Mouawad*

## **CHAPITRE II.**

### **MATÉRIELS ET MÉTHODES**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les produits, notamment la silice, et les méthodes utilisés dans toute cette étude. Certaines méthodes seront présentées en détail.

#### **1. Produits chimiques**

L'huile de paraffine a été fournie par Fisher Scientific et le n-dodécane (99 % pureté) par Honeywell. Le chlorure de sodium acheté chez Sigma Aldrich présentait une pureté de 99,5 % selon le fabricant. L'eau (Milli-Q) dans les préparations affichait une résistivité de 18 M $\Omega$ ·cm. Les fluorophores rouge de Nil et rhodamine B provenaient de chez Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Les particules partiellement hydrophobes de silice HDK H30 issues de chez Werker Chemie AG ont été utilisées en tant qu'agent stabilisant. Cette silice est obtenue à partir de la fonctionnalisation de surface d'une silice hydrophile. D'abord, la silice hydrophile est synthétisée par hydrolyse de chlorosylanes volatiles en présence d'oxygène et hydrogène dans une flamme à plus de 1500 °C. Ensuite, sa surface est fonctionnalisée avec des sylanés. La qualité HDK H30 est en particulier fonctionnalisée avec du tétraméthyl chlorosylane [1, 2]. À la fin du procédé, des agrégats de silice d'environ 200 nm sont obtenus. Des mesures en SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ont confirmé l'ordre de grandeur de taille de ces particules.

#### **2. Préparation des suspensions et émulsions**

##### **2.1. Préparation des suspensions**

Un aspect important de cette étape a concerné la correcte manipulation des particules de silice nanométriques. Les nanoparticules pouvant présenter des risques pour la santé, une

boîte à gants hermétiquement fermée a été utilisée pour la pesée et préparation des suspensions. Les EPI (équipes de protection individuelle) utilisés ont été un masque FFP3, des gants de nitrile, des lunettes de sécurité et une blouse spécialement dédiée à ces manipulations. De plus, les déchets ont été placés dans de doubles sacs plastiques à fermeture par curseur avant d'être jetés [3].

Des suspensions huileuses et aqueuses de silice ont été préparées avant émulsification. Les particules de silice partiellement hydrophobes ont été dispersées dans la phase huileuse (suspension huileuse) ou dans la phase aqueuse (suspension aqueuse). Les deux protocoles de préparation différaient seulement par le temps d'agitation, qui était beaucoup plus long pour la préparation des suspensions aqueuses en raison du caractère principalement hydrophobe de cette silice. Plus précisément, les particules de silice ont été introduites dans la phase huileuse (ou aqueuse) selon la formulation préparée. Les suspensions ont été principalement préparées à deux fractions de silice, 1 et 4 wt.% par rapport au volume d'huile (ou d'eau). Ensuite, le mouillage des particules a été facilité par un agitateur magnétique pendant 10 minutes. Dans le cas particulier de la suspension aqueuse, cette étape durait au moins 48 h, afin que plus aucune particule ne soit observable à l'interface suspension/air. Le caractère hydrophobe de cette silice rend difficile le mouillage par l'eau. Ce comportement a été attribué à l'hydrophobicité des particules. Enfin, les particules de silice mouillées ont été dispersées dans la phase lipophile (ou hydrophile) avec une sonde de sonication 550 de Fisher (Figure 1b) pendant 10 minutes à une puissance de 120 W et des pulsations ultrasoniques de 2 s. Les quantités de particules de silice, d'huile ou d'eau incorporées ont été systématiquement enregistrées.

## 2.2. Préparation des émulsions

Chaque émulsion avait un volume total de 70 mL. Les émulsions étaient principalement préparées à 20 et 50 vol.% de phase dispersée par rapport au volume total de l'émulsion. Dans certains cas, les fractions étaient variées entre 5 et 65 vol.%, cette dernière étant la limite d'incorporation maximale de phase huileuse dans nos émulsions.

Les émulsions inverses et directes étaient préparées à l'aide d'un rotor-stator UltraTurrax® DI 25 Basic d'IKA-Werke GmbH & CO, équipé de la tige S 25 N-10G (Figure 1a). La dispersion des phases liquides était réalisée en mode batch de la façon suivante. Selon la formulation souhaitée, un volume de phase dispersée aqueuse (ou huileuse) était d'abord versé sur la suspension huileuse (ou aqueuse) des particules de silice, préparée au préalable. Ensuite, une longueur équivalente à deux diamètres de la tige du rotor-stator était immergée dans la suspension de particules. Enfin, l'émulsion était préparée avec le rotor-stator à 13.500 rpm pendant 10 minutes.

a.



b.



**Figure 1.** Photographies illustratives des (a) rotor-stator et (b) sonicateur utilisés dans les procédés d'émulsification.

Les émulsions directes ont également été préparées *via* un procédé d'émulsification aux ultrasons. Ce procédé comporte une étape de dispersion au rotor-stator suivie d'une étape d'homogénéisation aux ultrasons. L'étape de dispersion était effectuée selon le protocole préalablement décrit. L'étape d'homogénéisation se déroulait ensuite avec la même sonde de sonication que celle utilisée pour la dispersion de la silice. La température était contrôlée grâce à un bain de glace. D'abord, une longueur équivalente à deux diamètres de la tige de la sonde était immergée dans l'émulsion. Ensuite, la puissance de la sonde était fixée à 120 W et chaque pulsation d'ultrasons durait 2s pour un temps d'exposition aux ultrasons de 10 minutes. Afin d'assurer une incorporation totale de l'huile dans l'émulsion, celle-ci était soumise encore à 10 minutes d'agitation au rotor-stator. Enfin, cette étape était suivie de 10 minutes de sonication supplémentaires.

### **3. Caractérisations**

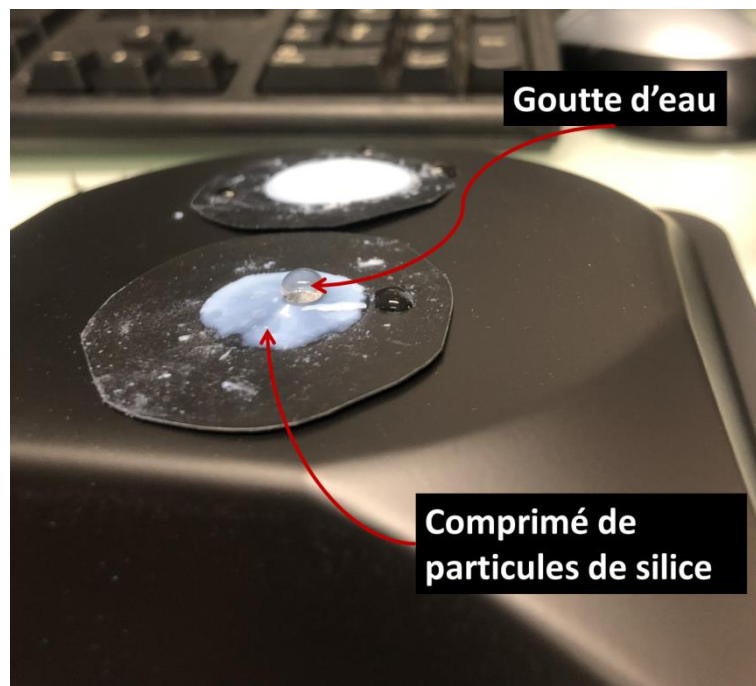
#### **3.1. Caractérisation des particules partiellement hydrophobes**

Il nous a paru nécessaire de caractériser les particules de silice commerciale, notamment en termes de degré d'hydrophobie et de propriétés de surface. Dans ce but, certaines méthodes ont été développées dans le cadre de cette étude : mesure d'angle de contact sur surface plane et saupoudrage de mélanges à tension superficielle modulée. Aussi, leur taille a été caractérisée par diffusion dynamique de la lumière.

##### **3.1.1. Mesure de l'angle de contact**

La mesure de l'angle de contact ( $\theta_{ow}$ ) huile/eau/silice nécessite une surface plane si possible non rugueuse. En général, les auteurs utilisent une plaque de verre plane avec un taux de greffage d'organosilane contrôlé pour simuler la particule de silice. Nous avons estimé qu'il

était plus pertinent de travailler directement avec la silice en la mettant sous forme de plaque plane. Cette stratégie a déjà été reportée dans la littérature [4 – 6]. Il a donc été nécessaire de fabriquer et mettre en forme des comprimés de silice à partir de la silice en poudre (HDK H30). Nous nous sommes dans un premier temps assurés que l'absence ou la très faible porosité de la silice comprimée permettait d'évaluer l'angle de contact (Figure 2).



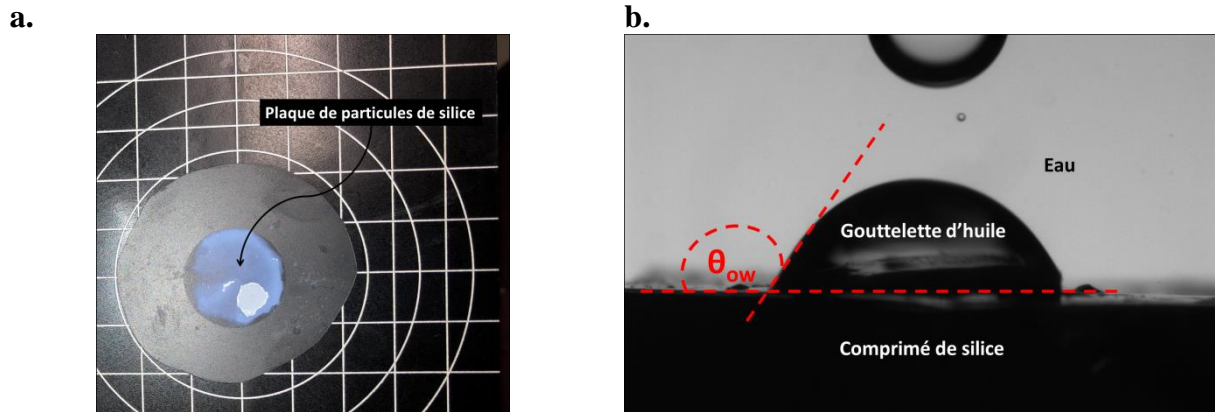
---

**Figure 2.** Goutte d'eau déposée sur le comprimé de silice. La goutte ne traverse pas le comprimé.

---

Dans la première étape, le comprimé a été fabriqué dans une presse hydraulique Instron, équipée d'un capteur de force de 50 kN. Les diamètres de la matrice et du poinçon étaient respectivement de 20 mm et 19 mm. La force de compression maximale a été fixée à 10 kN. Une petite feuille de polypropylène a été placée entre le plan de travail de la presse et la matrice afin d'éviter l'adhésion entre le futur comprimé et le plan de travail. Dans un premier temps, la matrice a été complètement remplie avec les particules de silice et un premier cycle

de compression a été réalisé. Dans un deuxième temps, la matrice est remplie de nouveau avec les particules de silice, suivi d'un deuxième cycle de compression. Trois cycles de compression ont été effectués au total. Le comprimé ainsi obtenu est présenté sur la Figure 3a.



**Figure 3.** Photographies illustratives (a) du comprimé de particules de silice fabriqué et (b) de l'ensemble goutte/plaque pour mesure de l'angle de contact.

Dans la deuxième étape, le comprimé de particules de silice fabriqué précédemment a été utilisé pour mesurer l'angle de contact triphasique. Cette mesure a été réalisée par une technique optique grâce à l'appareil de mesure d'angle de contact OCA 15 EC®. Une cellule en quartz GC 10 et des aiguilles de dosage jetables SNS-D de 1,36 mm, courbées vers le haut, ont été utilisées pour la mesure d'angle de contact. L'équipement et les accessoires ont été fournis par DataPhysics Instruments GmbH. Pour mesurer  $\theta_{ow}$  (eau/huile/silice), il est nécessaire de mettre en contact une goutte d'huile dans un environnement aqueux sur la silice. D'abord, le comprimé de silice a été placé dans le fond de la cuve remplie d'eau. Un aspect important est de garder le comprimé de silice au fond de la cuve. C'est une étape délicate car des bulles d'air ou une agitation involontaire pourraient le déplacer du fond de la cuve. Ensuite, l'aiguille de la seringue remplie d'huile est immergée dans la cellule à proximité de la plaque. Une goutte de 4  $\mu\text{L}$  est formée, puis délicatement déposée sur le comprimé (Figure

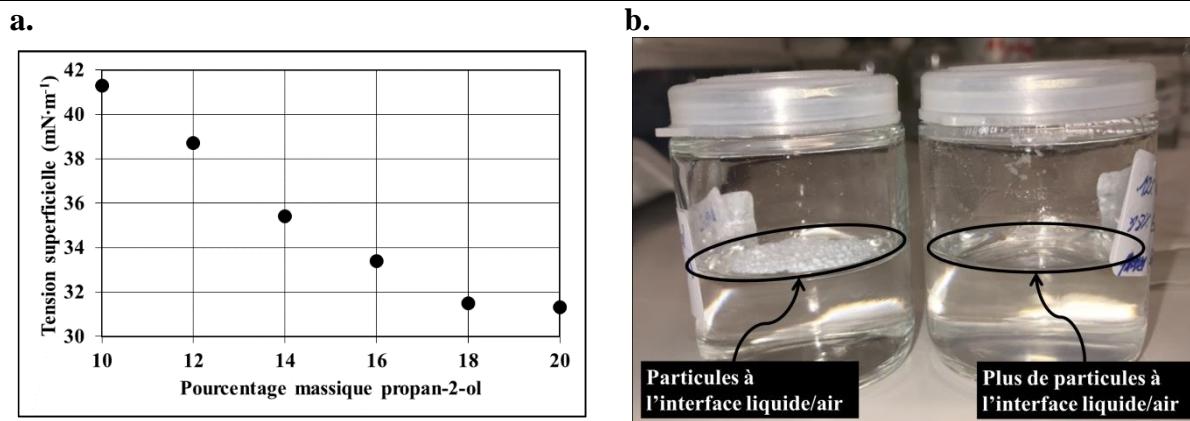
3b). Avant la mesure de  $\theta_{ow}$ , il est indispensable d'attendre quelques minutes pour atteindre l'équilibre [7]. En général, une dizaine de mesures sont nécessaires pour obtenir une valeur précise de  $\theta_{ow}$ . Dans le cas présent, il était difficile de faire plus de deux mesures par plaque. Trois plaques ont été utilisées pour obtenir une valeur de  $\theta_{ow}$ .

### 3.1.2. Mesure de l'énergie de surface critique des particules

Une deuxième méthode nous a paru intéressante afin de travailler sur la poudre non compressée et de quantifier plus précisément l'énergie de surface de la poudre. Des mesures de montée capillaire auraient permis cela, mais auraient nécessité de travailler avec plusieurs solvants [8]. Nous avons donc mis en place une méthode plus rapide qui donne une valeur d'énergie de surface critique, c'est-à-dire non thermodynamique mais représentative de la poudre [9, 10].

L'énergie de surface critique des particules a été déterminée en saupoudrant la surface d'un liquide (Figure 4). Le liquide était un mélange eau/propan-2-ol. Les fractions massiques de l'alcool ont été variées entre 10 et 20 %, ce qui correspond à des tensions superficielles liquide/vapeur comprises entre 41 et 31 mJ/m<sup>2</sup> (Figure 4a). L'énergie critique des particules a été assimilée à la valeur de la tension superficielle liquide/vapeur du mélange contenant la fraction minimale de propan-2-ol à laquelle les particules plongeaient spontanément dans le liquide (Figure 4b). Il a donc été nécessaire de mesurer l'énergie de surface du mélange eau/propan-2-ol en utilisant la méthode d'arrachement avec un tensiomètre à plaque de Wilhelmy.





**Figure 4.** (a) Tension superficielle de la série des mélanges eau/propan-2-ol en fonction de la fraction massique de l'alcool. (b) Photographie illustrative de particules de silice saupoudrées sur l'eau (à gauche) et sur une solution aqueuse à 12 % de propan-2-ol (à droite).

### 3.1.3. Mesure de la taille des particules de silice par DLS

La taille des particules de silice est un paramètre clé dans la stabilisation d'émulsions de Pickering. Afin de la déterminer, des mesures ont été effectuées avec la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) dans l'instrument Malvern High Performance Particle Sizer® (HPPS). La viscosité et l'indice de réfraction du dispersant dans les paramètres logiciels correspondaient à ceux de l'eau. La température de mesure a été fixée à 20 °C. Lors de l'allumage de l'appareil, il fallait dans un premier temps laisser la température de l'instrument se stabiliser pendant au moins 30 minutes sans cellule de mesure et avec le couvercle fermé.

Des essais ont été effectués pour définir les conditions optimales de mesure. Il était important que (i) les signaux d'intensité et de diamètre en nombre soient assez proches, (ii) l'indice de polydispersité (PDI) de la distribution granulométrique ne soit pas au-dessus de 0,5, (iii) le nombre de comptes par seconde (cps) soit proche de 100-200 kcps et que (iv) la courbe de la fonction de corrélation affiche une chute abrupte. La concentration maximale pour la mesure a été établie entre 0.01 et 0.1 mg/L. Les suspensions diluées ont été obtenues à partir de suspensions mères de particules de silice préparées à 4 ou 1 % en poids. Les

dilutions ont été effectuées dans des fioles jaugées. Les suspensions diluées ont été versées dans la cellule de mesure. La cellule de mesure avait une capacité de 4,5 mL, des échantillons d'environ 3,5 mL y ont été systématiquement introduits. Après avoir rempli la cellule de mesure, celle-ci a été introduite dans l'instrument. Une fois la température stabilisée, la distribution de taille des particules de silice en suspension aqueuse a pu être mesurée.

## **3.2. Caractérisation des émulsions**

De nombreuses méthodes de caractérisation des émulsions ont été utilisées. Celles-ci seront décrites dans cette partie.

### **3.2.1. Sens de l'émulsion**

Dans le cadre de cette thèse, la détermination du sens de l'émulsion a été fondamentale. Étant donné que nous avons souhaité stabiliser des émulsions inverses eau-dans-huile (E/H) et directes huile-dans-eau (H/E) avec les mêmes particules commerciales de silice partiellement hydrophobe HDK H30, nous devons nous assurer du sens (nature) de l'émulsion finale.

Dans un premier temps, dû à la praticité de leur mise en place, les tests de solubilité ont été menés juste après préparation. En effet, ceux-ci demandent simplement d'utiliser deux béchers contenant l'un un petit volume (environ 10 mL) de phase hydrophile et l'autre de phase lipophile ainsi qu'une petite pipette pasteur (pour échantillonner l'émulsion) et deux agitateurs en verre. Environ 3 gouttes d'émulsion sont déposées dans chaque bécher et puis, les contenants de chacun doivent être remués afin de redisperser les échantillons d'émulsion. L'émulsion sera aisément redispersée dans le bécher ayant le liquide compatible avec sa phase externe (continue) [11].

Par ailleurs, le comportement de certaines émulsions dans le temps a également contribué à la vérification de leur sens. Si les émulsions crémaient, celles-ci étaient directes (huile-dans-eau). En revanche, si elles sédimentaient, elles étaient inverses (eau-dans-huile).

### **3.2.2. Microscopie confocale**

La microscopie confocale permet de distinguer clairement chaque composant de l'émulsion, c'est-à-dire, les particules de silice ainsi que les phases huileuse et aqueuse. De plus, cette technique rend possible la visualisation de l'organisation des particules en suspension avant et après le procédé, en particulier leur répartition dans la phase continue et aux interfaces.

Les images de microscopie confocale ont été obtenues avec un microscope confocal LSM 800 de ZEISS International. Les grossissements ont été fixés à x10, x25 et x63. Des émulsions et suspensions fraîches marquées directement avec des fluorophores ont été préparées dans le but d'obtenir ces clichés microscopiques. Selon la nature de la suspension et le sens de l'émulsion, les particules ont été marquées avec du rouge de Nil (suspensions huileuses et émulsions inverses) ou de la rhodamine B (suspensions aqueuses ou émulsions directes). Dans tous les cas, une solution mère à 500 mg/L de fluorophore était d'abord préparée. Ensuite, une quantité de la solution était diluée dans les différentes suspensions et émulsions préparées jusqu'à l'obtention d'une concentration finale de 10 ppm (Figure 5).



**Figure 5.** Photographies (a) d'une solution huileuse de rouge de Nile à 10 ppm, (b) de sa suspension correspondante avec 1 wt.% de particules de silice à 10 ppm de rouge de Nile et (c) d'une émulsion avec 1 wt.% de particules et 20 % de dodécane à 10 ppm de rouge de Nile.

---

### 3.2.3. Distribution de la taille de gouttes des émulsions

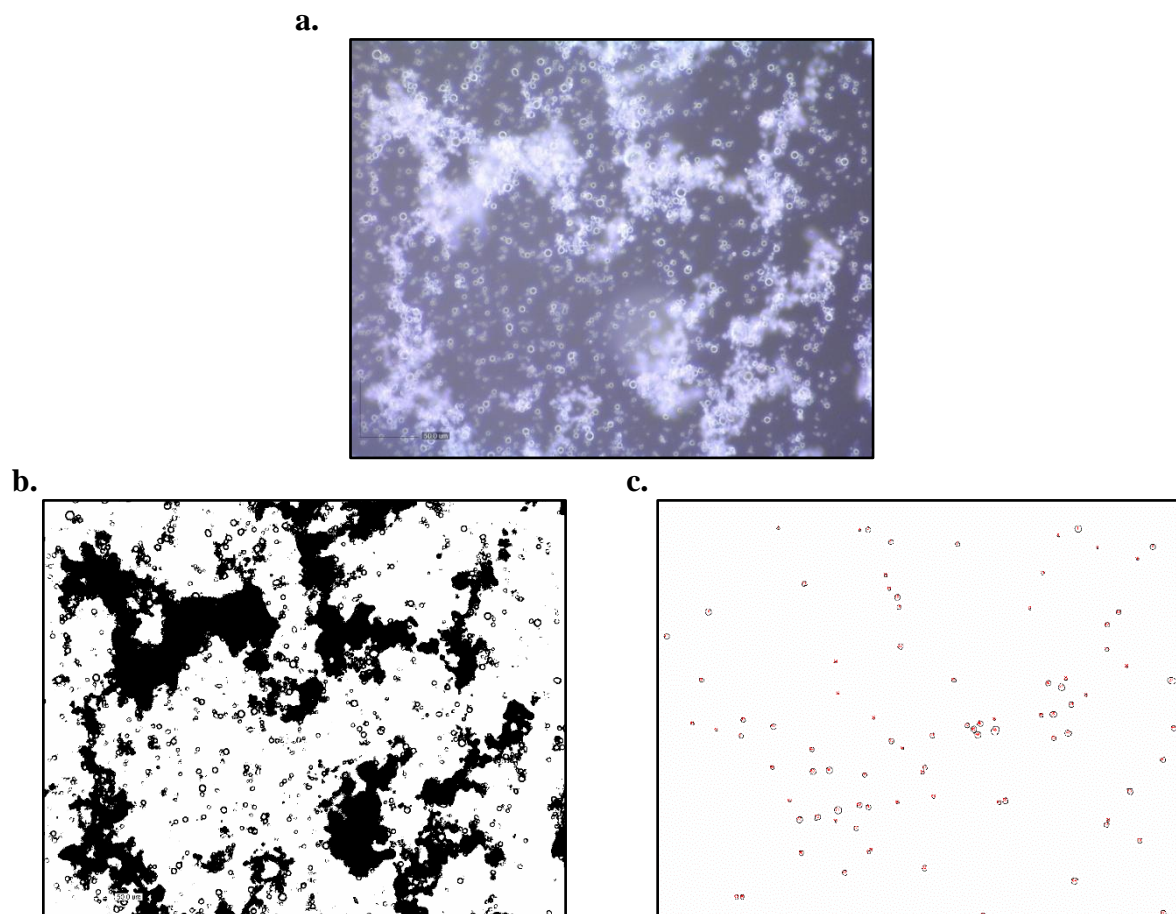
Le mode de suivi de la distribution de la taille des gouttes a été adapté selon le sens de l'émulsion. Pour les émulsions directes, des mesures de diffraction de la lumière ont été utilisées. Pour les émulsions inverses, des clichés microscopiques ont été employés afin de ne pas utiliser trop d'huile avec l'appareil de diffusion de la lumière et d'éviter un long nettoyage systématique.

#### 3.2.3.1. Émulsions inverses

La distribution de taille de gouttes des émulsions inverses a été obtenue à partir de l'analyse de clichés microscopiques (Figure 6a). Les clichés ont été pris avec un microscope numérique DinoLite AM5415T8. Le grossissement a été fixé à x900. Les paramètres pour la capture d'images ont été réglés à 40 ou 100 Luma. La fonction *white balance* a été activée.

Les clichés ont été analysés à l'aide du logiciel en libre accès Fiji de ImageJ [12, 13], développé dans le cadre du projet coopératif SciJava. La préparation des clichés pour l'analyse a été faite en cinq étapes : 1) l'échelle du cliché a été définie à l'aide de l'outil *Set scale* (menu déroulant *Analyze*), 2) le contraste de l'image a dû être amélioré à l'aide des outils (i) *Substract Background* (menu *Process*) et (ii) *Adjust Brightness/Contrast* (menu *Image*), 3), l'image a été transformée en une image à 8 bits, 4) le seuil pour définir les contours des objets sur les clichés a été fixé par l'un des algorithmes suivants (inclus dans Fiji) : *Shanbang*, *Moments* ou *Default* (Figure 6b) et 5) les gouttelettes sont comptabilisées avec l'outil *Analyze Particles* (menu *Analyze*).

---



---

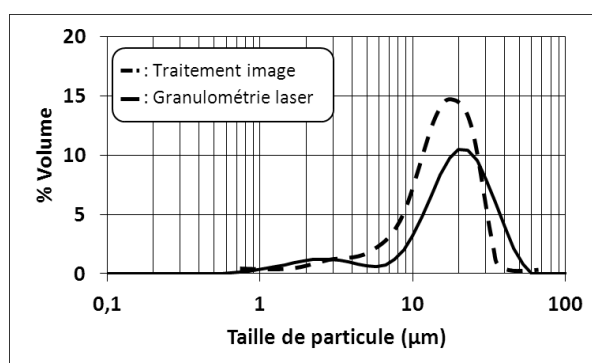
**Figure 6.** Images illustratives de (a) cliché microscopique, (b) empreinte des contours définis d'objets ronds et (c) croquis des objets à compter identifiés par le logiciel.

---

Les paramètres pour comptabiliser les gouttelettes ont été réglés comme suit. L'aire minimale à détecter a été calculée à partir de la résolution minimale du microscope (1,5 µm) et donc fixée à 1,77 µm<sup>2</sup>. La circularité devait être comprise entre 0,8 et 1,0 avec l'option *Exclude on Edges* activée. Le paramètre adimensionnel *AR* devait être inférieur à 1,3 et celui de *Round* supérieur à 0,7 (Figure 6c). Par ailleurs, l'équation (1) permet d'écarter les données aberrantes ; seules les données comprises dans les bornes étaient retenues. Les distributions de tailles proviennent de l'analyse au moins de deux clichés différents d'un même échantillon. Au minimum, une trentaine de gouttes a été comptabilisée par cliché microscopique [14 – 17].

$$-2 < \frac{x - \bar{x}}{s} < 2 \quad (1)$$

En parallèle, afin de valider les distributions de taille de goutte obtenues par imagerie, certaines ont été comparées à des distributions de taille issues d'une granulométrie laser (*Static Light Scattering - SLS*). La Figure 7 montre une comparaison entre une distribution par imagerie et une autre par granulométrie laser.



**Figure 7.** Comparaison des distributions de taille de goutte d'un même échantillon obtenues par traitement d'image et par granulométrie laser (*SLS*). Émulsion directe de 20 vol.% dodécane, stabilisée avec 4 wt.% de silice et préparée au rotor-stator.

### **3.2.3.2. Émulsions directes**

La distribution de taille de gouttes des émulsions directes a été mesurée avec un MasterSizer 2000®. Cet équipement utilise la technique de diffraction statique de la lumière (*Static Light Scattering - SLS*) combinée au modèle de diffraction de Fraunhofer pour obtenir la distribution des tailles [18]. L'unité de dispersion de l'appareil a été remplie avec de l'eau déionisée et sa vitesse d'agitation fixée à 1500 rpm. Les mesures ont été faites de la manière suivante. D'abord, les émulsions étaient mélangées doucement avant échantillonnage, puis un volume suffisant de l'émulsion était versée dans l'unité de dispersion de l'appareil afin d'obtenir un niveau d'obscurcissement de 20 %. Le cycle de mesure était réglé pour faire 3 mesures sur un même échantillon tous les 10 s. Enfin, entre chaque échantillon, l'unité de dispersion était complètement vidée, rincée une fois à l'éthanol et suivi de trois rinçages à la saumure. Afin de vérifier les mesures obtenues avec l'appareil, celles-ci étaient comparées avec des clichés pris avec le microscope DinoLite AM5415T8. Les deux distributions de taille de gouttes correspondaient bien.

### **3.2.3.3. Microscopie confocale**

Pour toutes les émulsions (inverses et directes) les clichés de microscopie confocale ont aussi permis de valider par observation les distributions de taille de gouttes obtenues *via* les autres deux méthodes.

### **3.2.4. Comportement rhéologique**

Deux types de rhéomètre ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. D'une part, un rhéomètre rotatif équipé d'une géométrie classique a été employé avec les émulsions inverses. D'autre part, un rhéo-réacteur a été utilisé avec les émulsions directes. Ce rhéomètre rotatif

est équipé d'une géométrie spéciale constituée d'une cuve en rotation et d'un mobile d'agitation fixe. Il a été utilisé pour s'affranchir de possibles instabilités de type crémage lors de la mesure avec les émulsions de Pickering. Il a également l'avantage de pouvoir mesurer avec une assez bonne précision des valeurs de viscosité relativement faibles.

#### **3.2.4.1. Caractérisation par rhéologie classique**

Le comportement rhéologique des émulsions et suspensions a été caractérisé avec un rhéomètre rotatif ARES de TA Instruments à déformation imposée (Figure 8). Toutes les mesures ont été réalisées à 20 °C, la température était contrôlée *via* un système Peltier. Une géométrie classique plateau-plateau de 50 mm de diamètre a été choisie pour tous les tests. L'entrefer était fixé à 1 mm. Les caractérisations rhéologiques se sont déroulées de la façon suivante. Tout d'abord, l'émulsion était doucement mélangée. Ensuite, un volume de l'émulsion était placé sur le plateau inférieur à l'aide d'une spatule-cuillère et puis, le plateau supérieur était abaissé jusqu'à obtention d'un entrefer de 1 mm. Le volume échantillonné était suffisant pour remplir complètement l'entrefer sans déborder. Après cette mise-en-place de l'échantillon, trois mesures rhéologiques successives étaient réalisées dans l'ordre suivant : (i) écoulement en mode rotationnel, (ii) mode oscillatoire, balayage en déformation et (iii) mode oscillatoire, balayage en fréquence. Chaque cycle de mesures était réalisé trois fois. La vitesse de cisaillement du test d'écoulement était variée entre 100 et 1 s<sup>-1</sup> en mode logarithmique. Le délai avant mesure et le temps de mesure étaient fixés à 20 s chacun. Le balayage en déformation était réalisé à une fréquence fixe de 10 rad/s et en mode logarithmique entre 0,01 et 100 % de déformation. Le balayage en fréquence était conduit à une déformation fixe de 0,01 % et en mode logarithmique entre 100 et 1 rad/s.

La viscosité est calculée à partir des données de vitesse et de contrainte de cisaillement obtenues lors des tests d'écoulement en mode rotationnel, selon l'équation 2. De son côté, le



module de cisaillement complexe ( $G^*$ ) est le vecteur caractéristique du comportement viscoélastique d'un fluide. Lorsqu'une déformation est imposée à un fluide viscoélastique (*i.e.* par le rhéomètre), une partie de l'énergie peut être restituée (énergie conservée) et le faire revenir à son état initial (déformation élastique) et une autre partie peut être dissipée sans contribuer à son retour à l'état initial (déformation plastique). Ainsi, les deux composantes du vecteur  $G^*$  (équation 3) sont le module élastique ou conservatif ( $G'$ ) et le module visqueux ou dissipatif ( $G''$ ) [19].

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

$$G^* = G' + G'' \quad (3)$$



**Figure 8.** Photographie du rhéomètre rotatif équipé de la géométrie classique plan-plan.

---

### 3.2.4.2. Caractérisation par rhéo-réacteur

La sensibilité du rhéomètre est un paramètre important lors de la caractérisation des émulsions de Pickering car leur comportement rhéologique est dépendant de la concentration

des phases dispersées solide (particules de silice) et liquide (huileuse ou aqueuse). La configuration géométrique du rhéo-réacteur développé dans notre laboratoire [20, 21] permet d'avoir une assez bonne sensibilité de la mesure pour détecter les changements du comportement rhéologique attribués à une variation de la concentration des phases dispersées.

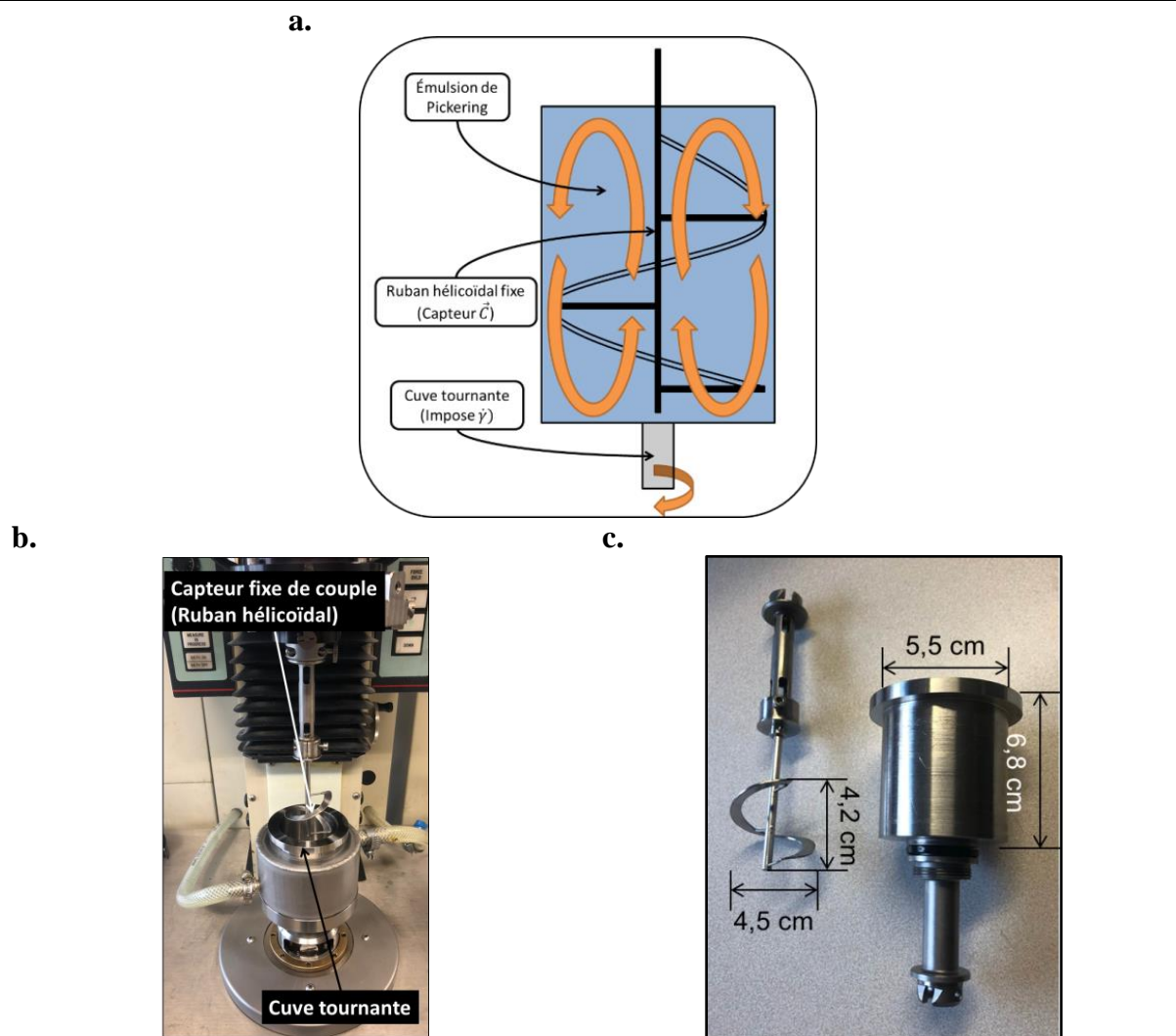
Le rhéo-réacteur se différencie des rhéomètres classiques par la présence d'un mobile d'agitation (stator), relié à un couplemètre, et d'une cuve tournante (rotor), capable d'imposer la déformation (Figure 9a). Cette géométrie spéciale permet non seulement d'avoir une bonne sensibilité (car les couples générés sont plus élevés qu'en géométrie plan-plan) aux mesures mais surtout de pouvoir travailler dans des conditions industrielles (cuve agitée). Dans le cadre de cette thèse, un ruban hélicoïdal a été choisi en tant que mobile d'agitation pour favoriser la mise en suspension des gouttelettes dans l'émulsion, ce qui est possible grâce au flux axial généré par celui-ci (flèches orange de la Figure 9a). Le rhéo-réacteur utilisé est montré sur la Figure 9b. La hauteur de la cuve était de 6,8 cm et son diamètre de 5,5 cm. Le diamètre du ruban hélicoïdal était de 4,5 cm et son pas-de-vis égal à 4,2 cm (Figure 9c). L'écart entre le fond de la cuve et le bout du ruban a été fixé à 4 mm. Toutes les expériences étaient réalisées à 20 °C, la température étant contrôlée par un bain thermostaté.

Cette géométrie a été étalonnée avec un fluide newtonien (glycérine) de viscosité connue afin d'obtenir les constantes caractéristiques d'appareil  $K_\tau$  (constante de contrainte) et  $K_{\dot{\gamma}}$  (constante de déformation) permettant de convertir le couple  $C$  et la vitesse de rotation  $\Omega$  (grandeurs mesurées) en contrainte  $\tau$  et vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (grandeurs rhéologiques) suivant les relations

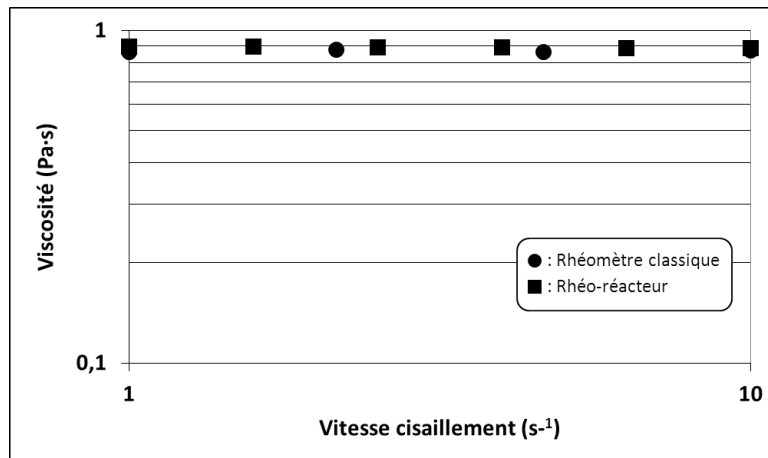
$$\tau = K_\tau \cdot C$$

$$\dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \cdot \Omega$$

Les valeurs suivantes ont ainsi été obtenues  $K_\tau = 0,90988 \text{ Pa}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $K_\dot{\gamma} = 2,749 \text{ Pa}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . À la fin de l'étalonnage, la viscosité du fluide newtonien doit être mesurée sur un rhéomètre classique et sur le rhéo-réacteur pour vérifier l'absence d'artefacts de mesure comme affiché dans la Figure 10, où les deux mesures se superposent.



**Figure 9.** (a) Schéma représentant le fonctionnement du rhéo-réacteur, (b) photographie du rhéo-réacteur et (b) photographie de sa géométrie avec dimensions.



**Figure 10.** Mesures de viscosité de la glycérine (fluide newtonien) menées avec un rhéomètre classique (géométrie plateau-plateau) et le rhéo-réacteur du laboratoire. Les deux courbes se superposent.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées de la manière suivante. Tout d'abord, l'émulsion était agitée manuellement en décrivant un mouvement de vortex, afin de réhomogénéiser le système et obtenir un échantillon représentatif. Ensuite, le ruban hélicoïdal était abaissé et puis, un volume suffisant d'émulsion pour le recouvrir était versé dans la cuve du rhéo-réacteur. Enfin, le test d'écoulement étaient effectués avec balayage logarithmique de vitesses de cisaillement entre  $100 \text{ s}^{-1}$  et  $1 \text{ s}^{-1}$ , le temps avant mesure et le temps de mesure ont été fixés à 20 s chaque.

### 3.2.5. Quantification de la répartition des particules entre les interfaces et la phase continue au sein des émulsions directes

Comprendre la répartition de particules au sein des émulsions est un aspect important de cette étude. Nous voulions pouvoir quantifier la quantité de particules attachée aux gouttes et celle dans la phase continue. Une approche gravimétrique a été développée dans le cadre de

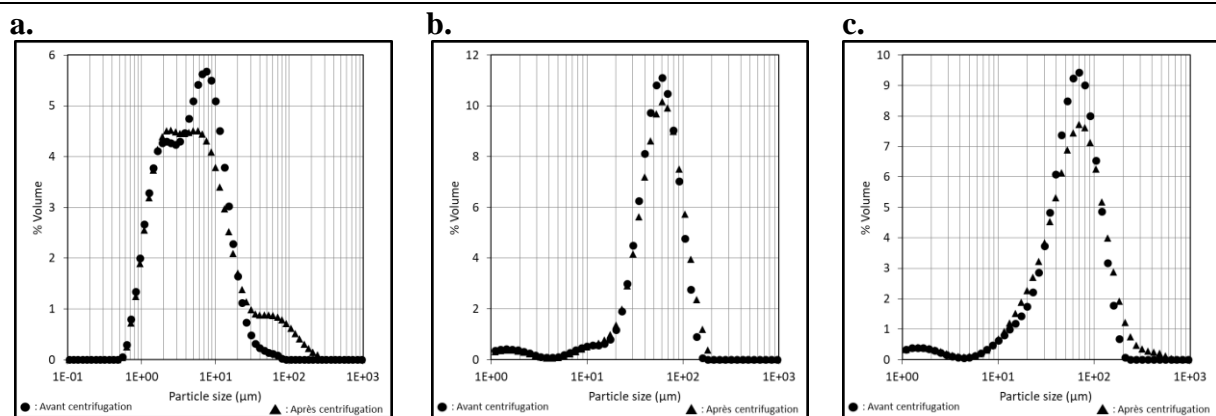
cette thèse. Elle s'inspire de deux méthodes assez proches reportées dans la littérature [22, 23]. Nous présenterons l'approche et la mise en place de cette méthode. Le principe consiste à séparer les gouttes de phase dispersée de la phase continue sans casser l'émulsion par centrifugation, puis de quantifier la quantité de particules dans une des phases (*i.e.* la phase continue) par gravimétrie. Cette méthode a été utilisée uniquement avec les émulsions directes (Chapitre 4).

La répartition des particules de silice entre les interfaces et la phase continue de l'émulsion a été quantifiée grâce à une technique gravimétrique en trois étapes : centrifugation, séparation des phases et gravimétrie. Cette approche gravimétrique a été vérifiée à travers d'une caractérisation rhéologique.

### **3.2.5.1. Centrifugation**

Cette première étape a permis d'accélérer la séparation de la phase dispersée de la phase continue des émulsions tout en évitant de les casser. Les émulsions ont été centrifugées à 20 °C dans une centrifugeuse Beckman-Coulter, modèle Allegra X-22. D'abord, les 70 mL d'émulsion ont été divisés en deux volumes de 35 mL et versés dans deux tubes à centrifuger de 50 mL chaque, provenant de Grenier Bio-one. Une optimisation du procédé de séparation a été mise en place. Pour cela nous avons centrifugé les émulsions à deux vitesses différentes (3000 et 10000 rpm ou 950 et 10800 g) et testé deux temps différents à chaque fois (5 minutes et 30 minutes). Les émulsions centrifugées à 10000 rpm cassaient indépendamment du temps de centrifugation. Les émulsions centrifugées à 3000 rpm pendant 5 minutes ne présentaient pas une séparation nette des phases, la frontière entre les phases dispersée et continue était floue. Cette frontière était bien définie au bout de 30 minutes de centrifugation à 3000 rpm. L'existence de cette frontière nette était indispensable afin d'extraire correctement la phase continue. Par conséquent, les tubes ont été centrifugés à 3000 rpm pendant 30 minutes. Enfin,

deux phases distinctes, de densité et coloration différente sont apparues à l'issue de la centrifugation. La phase la plus légère et complètement blanche a été appelée « crème », la plus lourde « phase continue ». La crème était principalement constituée d'huile et de particules de silice dans le cas des émulsions directes (huile-dans-eau). La distribution de tailles de goutte a été contrôlée avant et après centrifugation (Figure 11).



**Figure 11.** Distributions de tailles de goutte avant et après centrifugation d'une émulsion préparée (a) aux ultrasons et (b, c) au rotor-stator.

### 3.2.5.2. Récupération de la phase continue

Dans cette deuxième étape, la phase continue de l'émulsion était séparée de la phase dispersée et récupérée comme suit. La phase continue était prélevée avec des aiguilles jetables de 1 mm de diamètre et 80 mm de longueur. Les aiguilles étaient couplées à une seringue de 35 mL à bout excentré. La seringue devait traverser la crème (phase légère) pour atteindre la phase continue (phase lourde) et pourvoir récupérer cette dernière. Afin d'éviter toute entrée de crème dans l'aiguille, une petite quantité d'air (environ 1 mL) était tout d'abord aspirée dans la seringue et lentement relâchée lorsque l'aiguille traversait la crème. Une fois la crème traversée, la phase continue était doucement aspirée dans la seringue.

### 3.2.5.3. Gravimétrie

Dans cette dernière étape, la quantité de silice dans la phase continue était déterminée. D'abord, un échantillon de 1 mL de la phase continue précédemment prélevée était récupéré avec une micropipette Eppendorf®, puis versé dans une petite capsule métallique. Ensuite, la capsule était placée sur une plaque chauffante à une température de 180 °C afin de sécher l'eau et récupérer les particules de silice sèches. Enfin, la masse de l'ensemble était suivie toutes les 3 minutes jusqu'à l'obtention d'une masse constante, soit en moyenne entre 20 et 30 minutes. Une poudre blanche demeurait sur la capsule à la fin de l'expérience (particules de silice présentes dans la phase aqueuse) comme affiché dans la Figure 12.



**Figure 12.** Photographie de la capsule métallique utilisée pour la gravimétrie avec les particules de silice sèches. Une poudre blanche peut être observée à la surface de la capsule.

---

La concentration interfaciale des particules de silice ( $I$ ) et la fraction massique de particules adsorbées aux interfaces ( $F_{Adhérée, Interfaces}$ ) ont été calculées à partir de la masse de silice totale dans le système ( $m_{Silice, Totale}$ ), la masse de silice dans la phase continue

( $m_{Silice,Continue}$ ), l'aire interfaciale développée par le procédé d'émulsification ( $A_{Interfaciale}$ ) à travers les équations 4 et 5. Aussi, le volume occupé ( $V_{Agrégat\ silice}$ ) par les particules aux interfaces a été pris en compte dans le calcul de la concentration interfaciale de silice, étant donné que celle-ci était modifiée par le procédé d'émulsification. Afin de donner une idée de la précision de la méthode, pour une émulsion directe préparée au rotor-stator avec 50 vol.% d'huile de paraffine et 1 wt.% de particules de silice, la valeur de  $\Gamma$  présentait 11,2 % d'incertitude. L'incertitude de  $F_{Adhérée,Interfaces}$  était de 5,5 %. Ces valeurs ont été calculées sur 3 échantillons différents.

$$\Gamma = \frac{m_{Silice,Totale} - m_{Silice,Continue}}{\rho_{Silice} \cdot A_{Interfaciale} \cdot V_{Agrégat\ silice}} \quad (4)$$

$$F_{Adhérée,Interfaces} = \frac{m_{Silice,Totale} - m_{Silice,Continue}}{m_{Silice,Totale}} \quad (5)$$

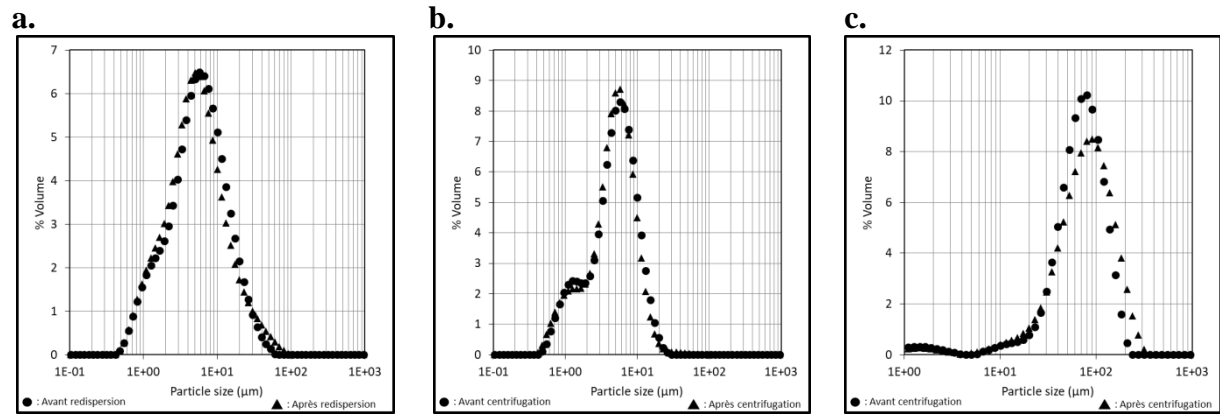
#### 3.2.5.4. Redispersion des gouttes dans une phase continue sans silice

Les phases séparées ont été utilisées pour mettre en avant la stabilité des émulsions vis-à-vis de la coalescence et également valider le bilan de matière dans certaines configurations.

Les propriétés d'une émulsion fraîchement préparée étaient comparées à celles de sa crème (après centrifugation et récupération de sa phase continue) redispersée dans un milieu aqueux vierge de particules de silice. Le volume du milieu aqueux était tel que la concentration finale de phase dispersée dans l'émulsion correspondait à celle de sa formulation originale. La crème était versée dans ce milieu. Afin d'éviter toute déstabilisation de l'émulsion, la redispersion était effectuée manuellement et doucement en décrivant un mouvement vortex. La taille moyenne de gouttes ( $d_{50}$ ) était contrôlée avant et après la redispersion de la crème (Figure 13). Les variations n'étaient pas significatives. La courbe d'écoulement de la crème redispersée était obtenue par une caractérisation en rhéologie classique, selon le protocole



décrit précédemment et comparées aux courbes obtenues avec une émulsion toute juste préparée.



**Figure 13.** Distribution de tailles de goutte d'une émulsion préparée (a, b) aux ultrasons et (c) au rotor-stator.

#### 4. Références

- [1] Wacker Chemie AG, *HDK – Pyrogenic silica with personalized service Product overview* (2018).
- [2] Wacker Chemie AG, *Technical Data Sheet of HDK H30 silica* (2018).
- [3] Institut National de la Recherche Scientifique – INRS, *Les silices amorphes synthétiques*, Fiche pratique de sécurité Editions INRS ED 53 (2022) 1-6.
- [4] L. Forny, K. Saleh, R. Denoyel and I. Pezron, *Contact angle assesement of hydrophobic silica nanoparticles related to the mechanisms of dry water formation*, *Langmuir* 26 (2010) 2333-2338.
- [5] B. P. Binks and J. A. Rodrigues, *Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil*, *Langmuir* 19 (2003) 4905-4912.
- [6] E. Tsabet and L. Fradette, *Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions*, *Chem. Eng. Res. Des.* 97 (2015) 9-17.
- [7] Th. Roques-Carmes, V. Matthieu and A. Gigante, *Experimental contribution to the understanding of the dynamics of spreading of Newtonien fluids : Effect of volume, viscosity and surfactant*, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 180-197.
- [8] H. Alloul, Th. Roques-Carmes, T. Hamieh, A. Razafitianamaharavo, O. Barres, J. Toufaily and F. Villeras, *Effect of chemical modification on surface free energy components of Aerosil silica powders determined with capillary rise technique*, *Powder Technol.* 246 (2013) 575-582.
- [9] P. Stevens and L. Gypen, *Wettability of powders*, *Pharm. Dev. Belgium* 51 (1974) 150-155.
- [10] M. Kassir, Th. Roques-Carmes, T. Hamieh, J. Toufaily, M. Akil and F. Villeras, *Improvement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> induced by organic pollutant enrichment*

*at the surface of the organografted catalyst*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 485 (2015) 73-83.

[11] R. Aveyard, B.P. Binks and J.H. Clint, *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*, Adv. Colloid Interface Sci. 100 – 102 (2003) 503–546.

[12] M. D. Abramoff, P. J. Magalhaes and S. J. Ram, *Image processing with ImageJ*, Biophotonics international (2004) July Edition.

[13] H. Katerpalli, V. T. John, A. Tripathi and A. Bose, *Microstructure and rheology of particle stabilized emulsions : Effects of particle shape and inter-particle interactions*, J. Colloid Interface Sci. 485 (2017) 11-17.

[14] K. P. Oza and S. G. Frank, *Microcrystalline cellulose stabilized emulsions*, J. Dispers. Sci. Technol. 7 (1986) 543-561.

[15] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt and F. Leal-Calderon, *Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions*, Eur. Phys. J. E 11 (2003) 273-281.

[16] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn et F. Leal-Calderon, *Materials based on solid-stabilized emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 659-664.

[17] B. P. Binks, A. Desforges and D. G. Duff, *Synergistic stabilization of emulsions by a mixture of surface-active nanoparticles and surfactant*, Langmuir 23 (2007) 1098-1106.

[18] B. R. Midmore, *Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion*, J. Colloid Interface Sci. 213 (1999) 352-359.

[19] T. G. Mezger, *Applied rheology with Joe Flow on rheology road*, Anton Paar GmbH 5 (2018).

[20] A. Aït-Kadi, Ph. Marchal, L. Choplin, A.-S. Chrissemant and M. Bousmina, *Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy*, Can. J. Chem. Eng. 80 (2002) 1166-1174.

- [21] E. Paruta-Tuarez, Ph. Marchal and L. Choplin, *Application of the systemic rheology to the in situ follow-up of viscosity evolution with reaction time in the synthesis of urethane prepolymers*, Int. J. Adhes. Adhes. 50 (2014) 32-36.
- [22] T. Fuma and M. Kawaguchi, *Rheological responses of Pickering emulsions prepared using colloidal hydrophilic silica particles in the presence of NaCl*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 465 (2015) 168-174.
- [23] C. Joseph, R. Savoie, C. Harscoat-Schiavo, D. Pintori, J. Monteil, F. Leal-Calderon and C. Faure, *O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: Role of the emulsification process and of composition parameters*, Food Res. Int. 116 (2019) 755-766.

*« Et souvent, vous le constaterez, leur beauté n'est autre que la manifestation  
innocente et sans froid de cette puissance. »*

*Berlin ton danseur est la mort, Enzo Corman*

## CHAPITRE III.

# ÉMULSIONS INVERSES ET DIRECTES STABILISÉES AVEC UNE MÊME QUALITÉ DE PARTICULES DE SILICE

### Introduction

Les émulsions de Pickering sont des émulsions stabilisées par des particules solides ou molles. Ces particules doivent pouvoir être mouillées par les phases aqueuse et huileuse des émulsions afin de stabiliser les interfaces des gouttelettes. La mouillabilité des particules est caractérisée par leur angle de contact solide/liquide/liquide. Il a été admis pendant longtemps que cet angle définissait le sens de l'émulsion. Des émulsions directes huile-dans-eau sont stabilisées par des particules avec un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  (particules à nature plutôt hydrophile). Des émulsions inverses eau-dans-huile sont stabilisées par des particules avec un angle de contact supérieur à  $90^\circ$  (particules à nature plutôt hydrophobe). Néanmoins, d'après les travaux présentés dans la synthèse bibliographique, hormis l'angle de contact d'autres paramètres, comme le procédé d'émulsification, peuvent intervenir dans la détermination du sens des émulsions de Pickering. Le but de ces premiers travaux est d'étudier le contrôle des propriétés des émulsions inverses et directes formulées avec une même qualité de silice commerciale. La teneur en particules est variée entre 1 et 4 % (en masse par rapport au volume de la phase continue) avec 20 % (en volume par rapport au volume total de l'émulsion) de phase dispersée. La phase huileuse est du dodécane ou de la paraffine. Un rotor-stator est utilisé pour l'émulsification de tous les systèmes.

La mouillabilité des particules est caractérisée par les techniques décrites dans le chapitre Matériels et Méthodes (section 3.1). Les particules présentent un comportement hydrophobe. En effet, leur angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , leur tension interfaciale critique ( $38 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est cohérente avec des particules de silice à caractère hydrophobe et leur mouillabilité est

plus facile dans des phases lipophiles (dodécane ou huile de paraffine) que dans l'eau (hydrophile). Aussi, l'organisation de ces particules, initialement dispersées dans une phase huileuse ou aqueuse, est caractérisée.

Des observations en microscopie confocale permettent de suivre le changement de l'organisation des particules avant et après leur dispersion dans les trois liquides utilisés (dodécane, huile de paraffine ou eau). Les particules de silice sèche se présentent sous forme d'agglomérats de tailles comprises principalement entre 10 – 20  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, elles se dispersent différemment suivant leur affinité : la conservation d'une organisation sous forme de gros agglomérats est observée dans la phase aqueuse, tandis que la dispersion dans les phases lipophiles est principalement submicronique, même si quelques agglomérats de grande taille ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) sont observés dans le dodécane. De plus, les particules dispersées dans les phases lipophiles forment des réseaux (observés en microscopie confocale). Des mesures du module élastique des suspensions huileuses permettent de vérifier l'existence et de mesurer la force des réseaux. Le module élastique du réseau dans la paraffine a une valeur de 1000 Pa alors que celle du dodécane est de 7 Pa.

Il est possible de préparer des émulsions inverses, que la phase huileuse soit du dodécane ou de la paraffine. Des émulsions directes huile-dans-eau avec les deux huiles peuvent également être préparées dans les suspensions aqueuses. Les images de microscopie confocale montrent dans tous les cas que la silice est adsorbée aux interfaces. Ceci est vrai pour les deux concentrations de 1 et 4 % p/v de silice considérées. Néanmoins, la taille moyenne des gouttelettes est indépendante du sens de l'émulsion et de la concentration de silice lorsque les viscosités des deux phases sont très proches (eau-dans-dodécane et dodécane-dans-eau). Lorsque le dodécane est remplacé par l'huile de paraffine (la viscosité de la paraffine 100 fois plus importante que l'eau), les tailles de goutte les plus petites (inférieures à 5  $\mu\text{m}$ ) sont obtenues pour les émulsions inverses pour les deux concentrations de silice étudiées. La taille

de goutte moyenne des émulsions directes paraffine-dans-eau est toujours de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  pour 1 et 4 % p/v de particules.

Les particules de silice et les gouttelettes dispersées s'organisent différemment selon la nature de la phase continue des émulsions et la concentration de silice. À la concentration de 1 % p/v et dans le cas du dodécane, les particules forment un réseau interconnecté avec les gouttelettes d'eau. Dans la paraffine, aucune particule n'est perceptible (en microscopie confocale) dans cette phase continue. Par contre dans l'eau, les particules de silice conservent une organisation sous forme d'agrégats microniques. Par ailleurs, la viscosité des émulsions inverses et directes à cette fraction de silice suit l'ordre relatif des viscosités des phases continues ( $\eta_{\text{Eau}} < \eta_{\text{Dodécane}} < \eta_{\text{Huile de paraffine}}$ ). La viscosité dans ce cas est contrôlée par la phase continue de l'émulsion.

À 4 % p/v de particules de silice dans l'huile, la connectivité entre les gouttelettes d'eau et les particules des émulsions inverses (dans dodécane ou paraffine) est évidente, ce qui n'est pas le cas des émulsions directes. En effet, les valeurs des modules élastiques des émulsions inverses dans dodécane ou paraffine sont égales à 1000 Pa et confirment l'existence du réseau gouttelettes-particules dans les émulsions inverses. Néanmoins, le réseau n'est pas construit de la même façon dans les deux phases lipophiles. En effet, le module élastique de la suspension de silice dans paraffine a cette même valeur de 1000 Pa, que ce soit pour des émulsions à 5 ou 10 % v/v d'eau dispersée. Le comportement rhéologique de ces émulsions inverses de paraffine est donc défini par la phase continue. Les gouttelettes d'eau se dispersent dans le réseau de particules existant dans la paraffine. En revanche, les gouttelettes d'eau dispersées dans le dodécane contribuent à la formation du réseau particules-gouttelettes car le module élastique prend les valeurs de 7 Pa pour la suspension de silice dans dodécane (sans eau), 400 Pa pour 10 % v/v d'eau et atteint 1000 Pa pour 20 % v/v d'eau dispersée. D'un autre côté, les valeurs des modules des émulsions directes dodécane-dans-eau ou



paraffine-dans-eau sont inférieurs à 11 Pa, ce qui permet de conclure que les particules de silice sont organisées différemment dans les émulsions directes.

Ces travaux permettent de montrer qu'une même qualité de silice commerciale est capable de produire des émulsions inverses et directes stables. Ceci peut être avantageux au niveau industriel puisque les propriétés (rhéologiques et de taille de goutte) de ces émulsions de Pickering peuvent être contrôlées grâce à la dispersion (et donc le mouillage) initiale de la silice dans une phase aqueuse ou huileuse.

Le détail de ces travaux est présenté dans la suite de ce chapitre sous forme de publication.

## **Versatility of silica particles to stabilize direct oil-in-water and reverse water-in-oil**

### **Pickering emulsions**

Diego M. Ramos<sup>a</sup>, Véronique Sadtler<sup>a</sup>, Philippe Marchal<sup>a</sup>, Cécile Lemaitre<sup>a</sup>, Frédéric Niepceron<sup>b</sup>, Lazhar Benyahia<sup>b</sup>, Thibault Roques-Carmes<sup>a,\*</sup>

a) Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54001 Nancy, France

b) Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS, Le Mans Université. 1 avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

(\*) corresponding author: Thibault Roques-Carmes: [thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr](mailto:thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr),

Tel.: +33 (0)3 72 74 38 33

## Abstract

The versatility of particles as stabilizers of oil-in-water and water-in-oil emulsions has been recently developed. In this study, the same partially hydrophobic commercial silica particles are employed to stabilize direct oil-in-water and reverse water-in-oil emulsions. Emulsions were prepared with 20 vol.% of liquid dispersed phase (water or oil) and stabilized by 1 and 4 wt.% of silica particles dispersed in an oily (dodecane or paraffin oil) or aqueous phase (brine). They were analyzed *via* classical optical microscopy, confocal microscopy, static light scattering and rheology. Versatility of these partially hydrophobic silica particles was evidenced since it was possible to prepare stable emulsions of different nature, *i.e.* reverse and direct, with exactly the same particles at two different concentrations. This feature allowed controlling the nature and the properties of external (continuous) and internal (dispersed) phases. Viscosity of both phases had an important effect on the average droplet size of emulsions. When the external phase was more viscous (as in the case of paraffin oil) than the internal one, the smallest droplets were produced. In contrast, when the internal phase was more viscous, the largest droplets were produced. Also, morphology and organization of the partially hydrophobic silica particles were determined by the nature of the external phase. This had an impact on the construction process and strength of the network of silica particles. The versatility of the silica particles becomes a key in product design engineering.

**Keywords:** Pickering emulsions, dodecane, paraffin, silica, organization, reverse, direct emulsions, stability

## 1. Introduction

The use of particles inside dispersed liquid/liquid systems is a relevant option to stabilize emulsions [1, 2]. These peculiar types of emulsions are denoted as Pickering emulsions. It is generally admitted that the presence of the particles hinders significantly the coalescence of the droplets [3]. In addition, the recent uses of bioparticles allow the development of innovative products based on Pickering emulsions [4-6].

The type of emulsions, direct oil-in-water O/W and reverse water-in-oil W/O, depends on the oil-versus-water wetting preference (wettability) of the particles. The wettability is characterized by the contact angle of the particles at the water/oil interface [7]. The first approach is empirical and considers that the phase which preferentially wets the particles is the continuous phase of the emulsion [8]. Another approach considers that the initial dispersion of the particles (in oil or water) during the preparation of the emulsions also influences the type of emulsion. In the case of intermediate wettability, the continuous phase of the emulsion corresponds to that in which the particles are initially dispersed [9, 10]. The origin of this phenomenon comes from the contact angle hysteresis [11]. Actually, for particles dispersed in water, the receding contact angle should be considered while for particles in oil, the advancing contact angle has to be analyzed. The other explanation comes from surface heterogeneities on the particles surface, in particular its roughness [12]. In fact, the surrounding initial liquid around the particles (initially trapped by the surface roughness) has a non-negligible influence on the mobility and adsorption of the particles at the interface. Indeed, trapped liquid on particle roughness controls desorption energy of the particle from the W/O interface [13]. For an optimal anchoring at the interface, the initial film of liquid on the particles has to dewet from the surface of the particles.

Droplet size distribution of emulsions is an important parameter defining end-user properties like viscosity [14]. An important parameter controlling the droplets size is the

viscosity of the external (or continuous) and internal (or dispersed) phases of emulsions. Indeed, efficiency of the shear rate that creates interfaces (and hence droplets) depends on those viscosities [15]. For example, Velandia *et al.* [16] obtained average droplet sizes around 25  $\mu\text{m}$  for reverse water-in-oil Pickering emulsions when the viscosity of the continuous phase was close to that of water ( $\eta_{Oil}/\eta_{Water} \sim 1$ ). Binks *et al.* [18] produced reverse water-in-toluene ( $\eta_{Oil}/\eta_{Water} \sim 0.5$ ) with average droplet sizes between 20 and 40  $\mu\text{m}$ . Yan *et al.* [10] produced direct oil-in-water emulsions ( $\eta_{Oil}/\eta_{Water} \sim 2$ ) with average droplet sizes reaching 50  $\mu\text{m}$ . Frelichowska *et al.* [17] also produced direct Pickering emulsions with a viscosity ratio between phases ( $\eta_{Oil}/\eta_{Water}$ ) near 20 and obtained average droplet sizes around 14  $\mu\text{m}$ .

Organization of particles and dispersed phase in Pickering emulsions could be controlled by the external (continuous) phase of emulsion. More precisely, hydrophobic (*i.e.* induced dipoles) or hydrophilic (*i.e.* hydrogen bonds or permanent dipoles) interactions between the stabilizing particles and the continuous phase can create droplet-particle networks into Pickering emulsions [19]. Barros *et al.* [20] obtained a network of hydrophobic silica that interconnected droplets of silicon oil dispersed in water. Velandia *et al.* [16] demonstrated through rheological characterizations the existence of a tridimensional network of particles linking droplets of water in dodecane. Ganley & van Duijneveldt [21] obtained hexadecane-in-water emulsions stabilized by a network of montmorillonite platelets. Dinkerve *et al.* [22] also observed formation of a clay particles network with confocal microscopy when stabilizing silicon oil-in-water emulsions.

In this paper, a content of 1 or 4 wt.% of the same silica particles were dispersed with a rotor-stator in the oily or aqueous phase to stabilize, respectively reverse W/O or direct O/W Pickering emulsions, with 20 vol.% of dispersed phase. The aqueous phase corresponded to brine for all the emulsions. The oily phase corresponded to n-dodecane ( $\eta_{Oil} \sim \eta_{Water}$ ) or paraffin oil ( $\eta_{Oil} \gg \eta_{Water}$ ) of fairly same physico-chemical nature (mineral oil). Results show

that viscosity ratio of the dispersed and continuous phase strongly defines size of the dispersed droplets. Concentration of particles and nature of the external phase are determining in the organization of droplets and particles into emulsions. Stable Pickering emulsions are obtained and analyzed *via* digital and confocal microscopy, static light scattering, image treatment, and rheology.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Materials**

The paraffin oil used in this study was provided by Fisher Scientific and was declared as general-purpose grade. The n-dodecane from Honeywell, was declared of reagent grade with at least 99 % of purity. All the aqueous phases corresponded to a brine of NaCl at 2 wt.% prepared in our laboratory with deionized water (Milli-Q, 18 M $\Omega$ ·cm). The NaCl salt, obtained from Sigma-Aldrich, had a purity at least equal to 99.5 %. Partially hydrophobic silica particles HDK H30 from Wacker Chemie AG were employed as stabilizing agent. The particle size of the dry native particles was declared equal to 20 nm according to supplier technical data. Rhodamine B and Nile red were purchased from Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

### **2.2. Characterization of partially hydrophobic silica particles**

The characterization of the hydrophobicity degree of the partially hydrophobic silica should help to understand the versatile behaviour of these particles. In other words, the characterization of their wettability, or their wetting preference, may shed light on their behaviour in reverse and in direct emulsions. To do so, the contact angle and the critical surface energy of the particles were measured as described below.

### 2.2.1. Contact angle measurement

Measure of the triphasic contact angle was made in two steps: fabrication of a silica tablet and measurement of the contact angle.

In a first time, a tablet of silica particles was produced through a compression process in a hydraulic press from Instron equipped with a 50 kN force sensor. The diameters of the matrix and of the punch were, respectively, 20 mm and 19 mm. The maximal compression force was fixed to 10 kN. In order to avoid cohesion between the tablet and the work plan of the press, a small sheet of polypropylene was placed between the work plan and the matrix. Then, the matrix was filled with silica particles, which were compressed a first time. After that, the matrix was filled with a second layer of silica particles and another compression cycle was carried out. This compression cycle was repeated until 3 layers of particles. At the end, a bluish tablet of silica particles was recovered to make measurements of the liquid/liquid/solid contact angle.

In a second time, the liquid/liquid/solid contact angle was measured with the previously fabricated tablet of silica particles. It was measured with the optical contact angle measuring system OCA 15EC®. The glass cell for analysis was the GC 10 model. The needle for analysis corresponded to upward bent disposable dosing needles SNS-D of 1.36 mm of inner diameter. All the instruments and accessories came from DataPhysics Instruments GmbH. At the beginning, the glass cell was filled with water and the needle with oil (paraffin or dodecane). Then, the needle was submerged in the glass cell, the tip pointed upwards. After that, the tablet of silica particles was positioned on the interface water/air, where it remained floating. Finally, an oil droplet of 1-5  $\mu\text{m}$  of diameter was dropped off under the tablet and the liquid/liquid/solid ( $\theta_{ow}$ ) contact angle could be measured (Figure 1).

### **2.2.2. Critical surface energy measurement**

To determine the critical surface energy of the silica particles, they were sprinkled onto the surface of a liquid in contact with air. The liquid consisted of mixtures of water/propan-2-ol. The mass fraction of alcohol was varied between 10 and 20 wt.% which corresponded to liquid/vapor surface tension ranging between 41 and 31 mJ·m<sup>-2</sup>. The critical surface energy of the particles was determined as the value of the liquid/vapor surface tension corresponding to the mixture containing the minimum amount of propan-2-ol for which the particles sunk into the liquid.

### **2.3. Preparation of silica particle suspensions**

Two kinds of suspensions were prepared prior to emulsification. The particles were dispersed in the oil phase (oily suspension) or in the aqueous phase (aqueous suspension). The only difference in the protocol was the time of stirring which was significantly longer for the aqueous dispersion. In details, a predefined quantity of silica, according to the desired formulation, was poured into a 56 mL of oily phase (or aqueous phase). First, two fractions of silica 1 and 4 wt.% relatively to the oil volume (or water volume) were prepared corresponding to silica masses of 0.56 g and 2.24 g, respectively. Second, the silica wetting process by the oil was facilitated by means of a magnetic stirrer for 10 min. In the special case of the aqueous dispersion, this step lasted at least 48 h, until no more particles could be observed at the surface of the suspension. This was due to the hydrophobic character of the silica particles. Third, the wetted silica was dispersed into the lipophilic phase (or hydrophilic phase) with the 550 Fisher sonic probe for 10 min at 120 W of power and ultrasonic pulsations of 2s.



## **2.4. Preparation of direct and reverse emulsions**

All the emulsions were prepared with a dispersed phase fraction of 20 vol.% unless stated otherwise. Aqueous phase for all emulsions was a brine of 2 wt.% NaCl prepared with deionized water. The dispersion of the liquid phases was made in a batch mode. The rotor-stator was an UltraTurrax® DI 25 Basic and the S 25 N-10G stem from IKA-Werke GmbH & CO.

The reverse W/O emulsions were prepared in a batch mode as follows. A volume of 14 mL of the brine (without particles) was poured onto the previously prepared oily suspension (silica dispersion in dodecane or paraffin). A clearly separated biphasic system was obtained. Then, the rotor-stator stem was immersed into the oily phase at depth equalling 2 times its diameter. Finally, the rotor-stator was turned on at 13500 rpm for 10 minutes. A total emulsion volume of 70 mL was obtained.

The direct O/W emulsions were prepared in batch mode. A volume of 14 mL of the lipophilic dispersed phase (paraffin oil or dodecane without particles) was first poured into the previously prepared aqueous silica suspension. A clearly separated biphasic system was also obtained. Then, the rotor-stator stem was immersed into the aqueous phase at depth equalling 2 times its diameter.. Finally, the emulsification process was carried out at 13500 rpm for 10 min. A total emulsion volume of 70 mL was obtained.

## **2.5. Characterization of the emulsions**

Rheological behavior (with rheometer) and droplets size distribution (by laser scattering or image treatment) of the Pickering emulsions as well as the droplets and particles organization into them (by confocal fluorescent microscopy) were characterized. Rheological

characterization method was independent of the emulsions nature (W/O or O/W). However, the presence of an external (continuous) oily phase in the emulsions forced the use of different protocols to measure droplet size. For direct O/W emulsions, it was possible to use a static laser scattering (SLS) device but it was not the case for reverse W/O emulsions, in order to avoid a high waste of oil and a deep cleaning of the equipment after each measurement (in oil). On the other hand, due to the initial dispersion of silica particles in aqueous (direct O/W emulsion) or oily (reverse W/O emulsion) medium, protocols of fluorescent labeling of the particles in emulsions were different even if images were obtained with the same confocal microscope. All these protocols are explained below.

### **2.5.1. Rheological characterization**

The rheological behaviour of the suspensions and the emulsions was characterized with an ARES strain-controlled rheometer from TA Instruments. All the tests were made at 20 °C, the temperature was controlled by a Peltier system. A plate-plate geometry of 50 mm of diameter was chosen for all the tests. The gap was fixed at 1 mm. The rheological tests were conducted as follows. First, the emulsion was gently shaken. After that, a sample of emulsion was placed over the lower plate with a spatula and the upper plate was then lowered until a gap of 1 mm was reached. The sample volume was enough to fill the gap. Then, the rheological tests were made in the following order for a same sample: flow test (steady-state regime), strain sweep test (oscillatory regime) and frequency sweep test (linear oscillatory regime). Each rheological test was repeated three times. The main parameters of the flow test were a shear rate sweep between  $100\text{ s}^{-1}$  and  $1\text{ s}^{-1}$  in logarithmic sweeping mode, including a delay before measure fixed at 20 s and a measurement time of 20 s. To determine the linear viscoelastic domain of the samples, strain sweep tests were made at amplitudes ranging between 0.01 and 1 at constant frequency of 10 rad/s in a logarithmic sweeping mode. Frequency sweep tests

were performed at constant strain amplitude of 0.01 for frequencies ranging 100 rad/s and 1 rad/s in a logarithmic sweeping mode.

## **2.5.2. Droplets size distribution**

### **2.5.2.1. Reverse W/O emulsions**

The droplet size distribution was obtained from snapshot captures and image analysis. The images were taken with a digital microscope DinoLite AM4515T8. The magnification was fixed at x900. The main conditions of the snapshot capture were 40 or 100 Luma and the white balance function was activated. The images were analysed with the public domain software Fiji from ImageJ, developed by the cooperative project SciJava.

### **2.5.2.2. Direct O/W emulsions**

The droplet size distribution and the average droplet size ( $d_{50}$ ) of the emulsion were measured with a MasterSizer 2000®. This equipment used a static light scattering technique combined with the Fraunhofer diffraction model to obtain the droplet size distribution of the emulsion.

## **2.5.3. Fluorescent confocal microscopy**

Confocal microscopy images were obtained with a confocal microscope LSM 800 from ZEISS International. Magnifications were possible at x10, x25 and x63. Fresh silica suspensions and Pickering emulsions were prepared on purpose and analyzed through confocal microscopy.

### **2.5.3.1. Fluorescent labeling in reverse W/O emulsions**

Particles-in-oil suspensions were prepared before emulsification as follows. A mother solution of 500 mg/L of Nile red in oil (dodecane or paraffin) was prepared and then diluted in order to obtain a final concentration of 10 ppm into different oily particle suspensions and reverse Pickering emulsions. The particles were dispersed into the diluted oily solutions. They were stored in a dark fresh place. Mother solution and samples were red-purple colored.

### **2.5.3.2. Fluorescent labeling in direct O/W emulsions**

Particles-in-water suspensions were prepared before emulsification as follows. A mother solution of 100 mg/L of rhodamine B was prepared and then diluted in order to have a final concentration of 10 ppm into different particles suspensions and Pickering emulsions. The particles were dispersed into the diluted aqueous solutions. They were stored in a dark fresh place. Mother solution and samples were pink colored.

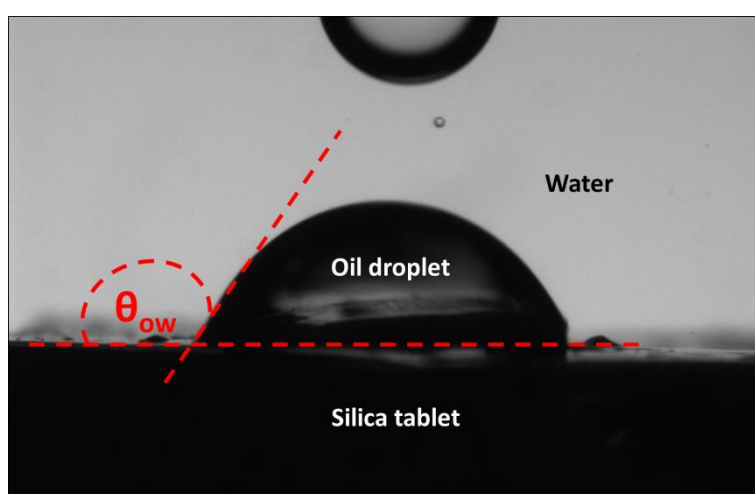
## **3. Results and discussion**

### **3.1. Behavior of the silica particles**

Figure 1 displays a picture of a dodecane droplet on a tablet of compressed silica particles where the liquid/liquid/solid angle ( $\theta_{ow}$ ) is indicated. The hydrophobic silica exhibits a contact angle of 122 °. In the literature, it is claimed that the water/oil/particles contact angle drives the type of emulsion, since it is linked to wettability of the silica particles [11, 24 – 26]. Particles with a contact angle larger than 90 ° should stabilize reverse W/O, otherwise direct O/W emulsions are expected. However, this is not always the case since here the contact angle remains constant while the type of emulsion changes, as described in sections 3.3 and 3.4. Indeed, reverse emulsions are obtained only when the particles are initially wetted by the oil. When the particles are dispersed in the water, despite the contact angle value higher than

90° and the large silica aggregates, direct O/W emulsions are formulated. These results correspond well with findings of the literature [9-11].

Consequently, it seems natural that a first approach to assess the behavior of the structuration of particle-stabilized emulsions is to characterize and discuss the properties of the stabilizing agent, *i.e.* the partially hydrophobic silica nanoparticles, in particular its wettability.



---

**Figure 1.** Measurement of the solid/liquid/liquid contact angle ( $\theta_{ow}$ ) of silica /water/dodecane.

---

The technical data sheet of the HDK H30 silica particles indicated that half of the silanol groups of the surface were functionalized with dichloromethylsilane, which would correspond to 1 group of silanol (SiOH) per nm<sup>2</sup> [26]. Binks & Clint [27] considered that the percentage of unmodified silanol groups remaining on the surface of modified silica particles could be linked to their degree of hydrophobic behavior and hence to the behavior of the liquid/liquid/solid contact angle. The contact angle of a particle adsorbed at a liquid-1/liquid-2 interface depends on the particle/liquid-1, particle/liquid-2 and liquid-1/liquid-2 interfacial tensions. Each one these interfacial tensions may be expressed in terms of the surface tension

(surface exposed to air) of each phase (liquid-1/air, liquid-2/air and particle/air). In other words, the contact angle depends on the chemical nature of each component. In the case of a silica particle, its surface tension was linearly related to the remaining percentage of silanol groups on it; thus a lower percentage of remaining silanol groups meant lower surface tension. Those works presented the behavior of the contact angle of silica particles with different percentages of remaining silanol groups at a water/oil interface for different oils. For the sake of better understanding of our work, focus is done over the system where a silica particle has 50 % of remaining silanol groups (which is supposedly the case for the silica used in the present study) and stabilizes a dodecane-in-water emulsion. In this case, the contact angle was estimated to be  $80.5^\circ$  [27]. However, our system showed a value of  $122^\circ$  that would rather correspond to a remaining percentage of silanol on the surface of the silica particle under 25 % [27], this suggests a rather hydrophobic nature of the HDK H30 silica particles.

Furthermore, when measuring the critical interfacial tension of these silica particles, they remained onto the liquid surface for a mass fraction of 10 wt.% of propan-2-ol. Conversely, when the mass fractions were larger than or equal to 12 wt.%, the particles had sunk into the mixture. Consequently, the critical surface energy of silica particles was evaluated to  $38 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . This value is rather consistent with hydrophobic silica particles described in the literature [28]. In parallel, similar experiments were conducted with water, paraffin and dodecane liquids. When the silica particles were deposited onto the water, the particles remained at the surface. On the opposite, the particles were totally incorporated into the dodecane and the paraffin. In addition, it is important to stress the larger necessary stirring time for the preparation of the aqueous dispersion (48 h) in comparison to that in oil (10 min). This confirms also the hydrophobic nature of the silica particles.

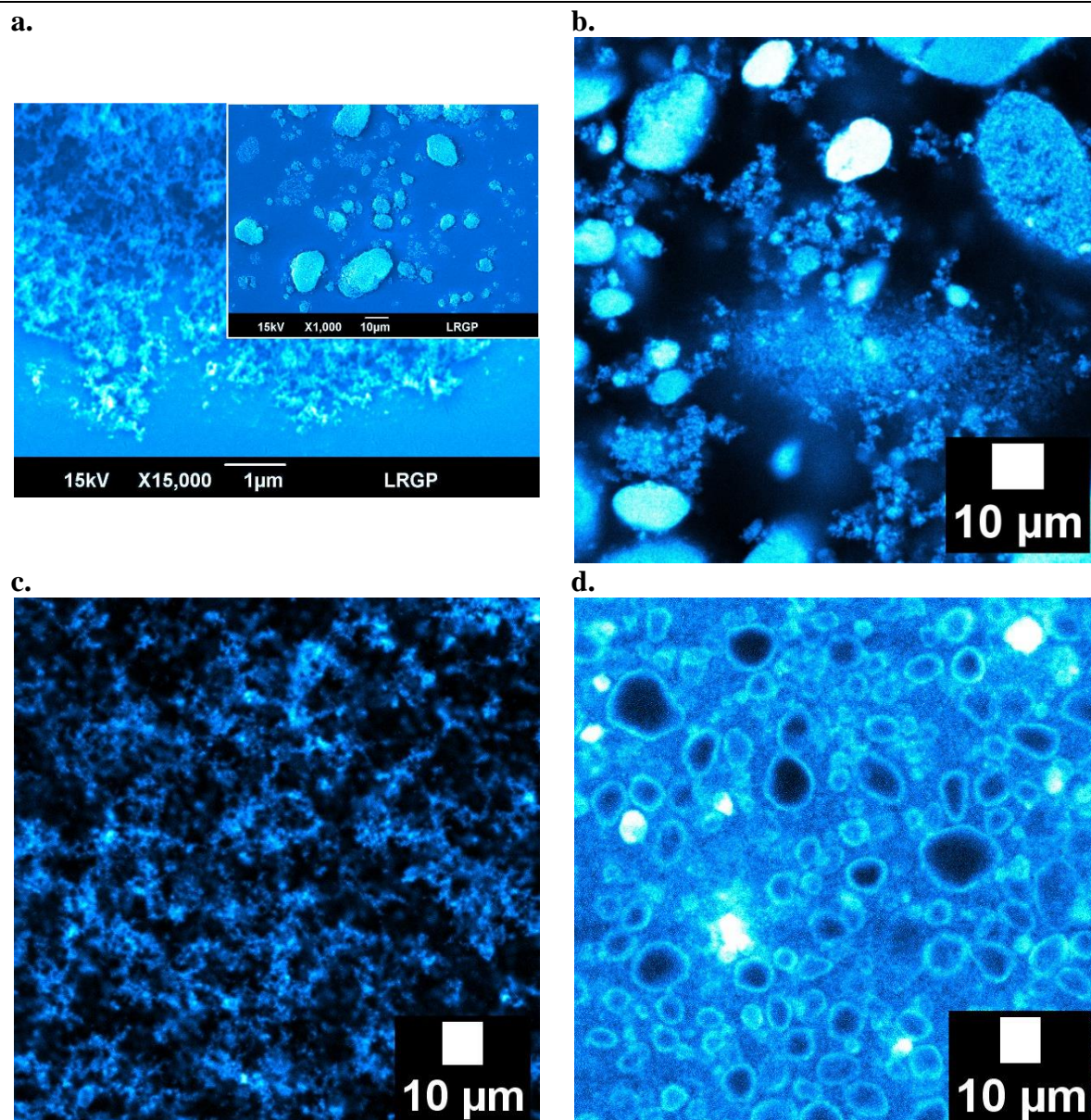
The gap between the expected behavior and the experimental results may find its origins in the orientation of the polar groups of the silica particles into each one of the liquid phases.

Indeed, the polar groups in contact with water (polar phase) are logically completely immersed into it, so their interactions can be predicted. Conversely, the orientation of the polar groups in contact with oil (non-polar phase) is not intuitive, so their interactions cannot be easily predicted by theoretical arguments [27].

These experiences suggest that the silica particles used in this paper behave rather as hydrophobic particles, so that they would be more likely to stabilize W/O emulsions. As they do not have the same affinity for the polar and non-polar phases, it would be interesting to know if they behave in a different way when dispersed in oil (non-polar phase) and when dispersed in water (polar phase).

### **3.2. Organization of partially hydrophobic silica particles in oily or aqueous suspensions**

Figure 2a displays the dry silica powder observed through SEM. Large (~10-20  $\mu\text{m}$ ) and small ( $< 1\mu\text{m}$ ) aggregates of silica are observed. Figures 2b and 2c show the organization of the partially hydrophobic silica particles when dispersed in an oily phase (dodecane or paraffin oil, respectively) through confocal microscopy. In paraffin, the dispersion of particles is the most homogeneous. This allows a better interconnectivity among particles, compared to the suspensions in dodecane or water where interconnectivity is less obvious. Also, Figure 2b shows that large aggregates of silica are still present in dodecane. Figure 2d shows the structure of the same silica particles when dispersed in water. With the same time of ultrasonic dispersion, the majority of silica particles remain aggregated, like in the solid dry state (Figure 2a), and form big micrometric aggregates, corresponding to the non-spherical dark objects with a blue corona or completely blue.

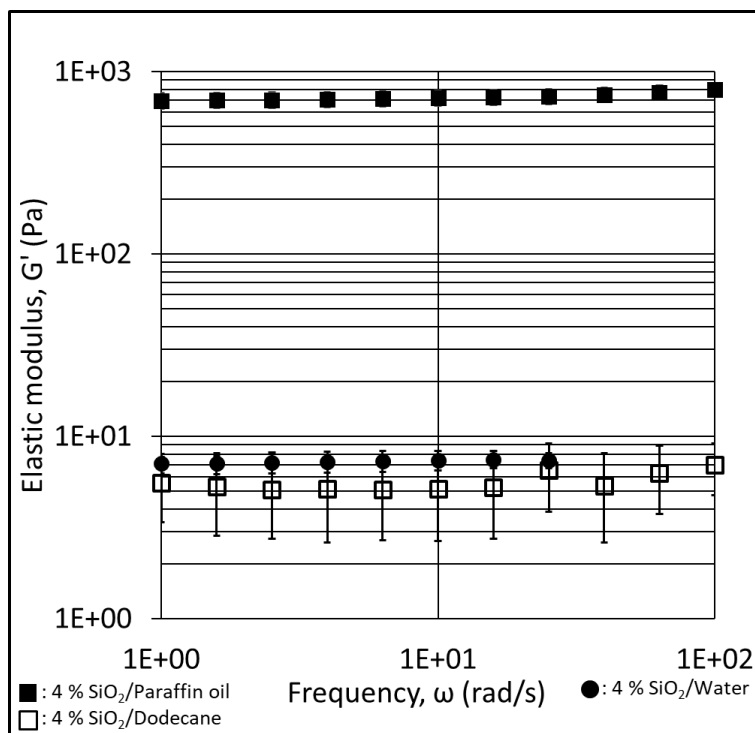


**Figure 2.** Scanning electron microscopy of (a) dry silica particles. Confocal fluorescence images of suspensions of silica particles in (b) dodecane, (c) paraffin oil and (d) water. The concentration of silica particles is 4 wt.%. Particles are represented in blue.

---



Furthermore, Figure 3 compares the elastic moduli of silica particle suspensions prepared in dodecane, paraffin oil and water. Figures S1, S2 and S3 of the Supporting information display the evolution of the elastic  $G'$  and viscous  $G''$  modulus as a function of the oscillatory frequency of those suspensions of silica particles. The elastic modulus  $G'$  is larger than the viscous modulus for all the strain and frequency evaluated. In addition, the elastic modulus remains constant with the frequency. In other words,  $G'$  does not depend on the frequency while the phase-shift angle  $\delta$  is very low, which is indicative of a solid-like viscoelastic behavior. These three behaviors reflect the existence of a three-dimensional connectivity of silica particles that extends throughout the volume of the samples. Consequently, these partially hydrophobic silica particles are able to interact independently of the medium, even if the nature of interactions is not the same (network in Figures 2b and 2c or repulsive forces in Figure 2d). However, it is interesting to notice that the strength of networks is not the same. Indeed, the silica suspension in paraffin (liquid with the highest viscosity) behaves as the strongest gel with an elastic modulus  $G'$  of 600-700 Pa. In contrast, the strength of the gel formed into dodecane or water appears much lower than that obtained in paraffin. Their elastic moduli are about 7.0 Pa in the linearity region. It seems appropriate to speak about weak gels of silica in dodecane or water. The observed behavior shall mean that the network of silica is less strong in those cases when compared to the silica particles dispersed in paraffin oil. Indeed, the highest interconnectivity of particles was observed in the paraffin oil (Figure 2c). The strongest gel is obtained with the most viscous liquid (paraffin being over 100 times more viscous than dodecane or water).



**Figure 3.** Rheological behavior of oily (dodecane and paraffin oil) and aqueous suspensions prepared with 4 wt.% of silica particles. Mechanical spectra showing the elastic modulus ( $G'$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ).

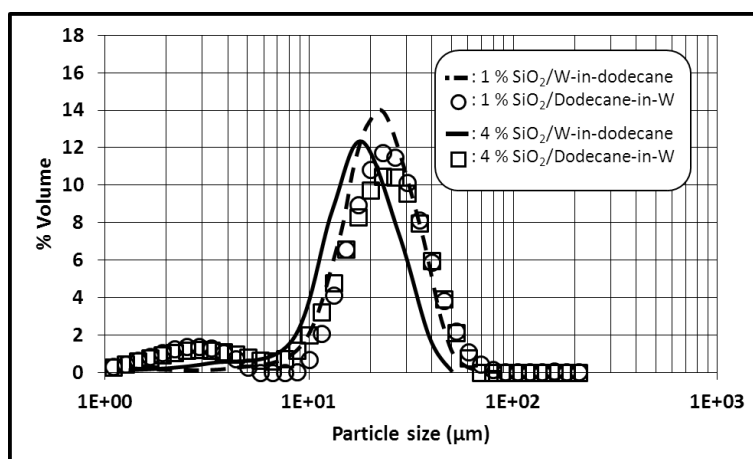
### 3.3. Reverse and direct emulsions with liquid phases of close viscosity values ( $\eta_{Dodecane} \approx \eta_{Water}$ )

Table 1 shows the diameters of reverse and direct emulsions prepared at two different contents of silica particles, with dodecane and water. Their droplet size distributions are shown in Figure 4. The droplet diameter of emulsions prepared with different continuous phases seems to remain unchanged. This could be explained by the viscosity of both liquid phases that are very close ( $\eta_{Dodecane} = 1,4 \times 10^{-3}$  Pa·s and  $\eta_{Water} = 1,0 \times 10^{-3}$  Pa·s). Indeed, shearing efficiency of the dispersed phase by the emulsification device increases with the viscosity of the continuous phase, which means that the average droplet size diminishes [11]. If there is no significant difference between viscosities of both phases, the same droplet size

could be expected at the end of the emulsification process for reverse and direct emulsions prepared with liquid phases of similar viscosities. Consequently, the average droplet size can be controlled through viscosity of the continuous phase.

**Table 1.** Average droplet diameter of reverse W/O and direct O/W emulsions prepared with water and dodecane as the oily phase.

Silica content (wt.%)	Reverse W/O emulsions	Direct O/W emulsions
1	$17.7 \pm 8.0 \mu\text{m}$	$19.8 \pm 2.6 \mu\text{m}$
4	$13.9 \pm 7.0 \mu\text{m}$	$19.7 \pm 0.8 \mu\text{m}$

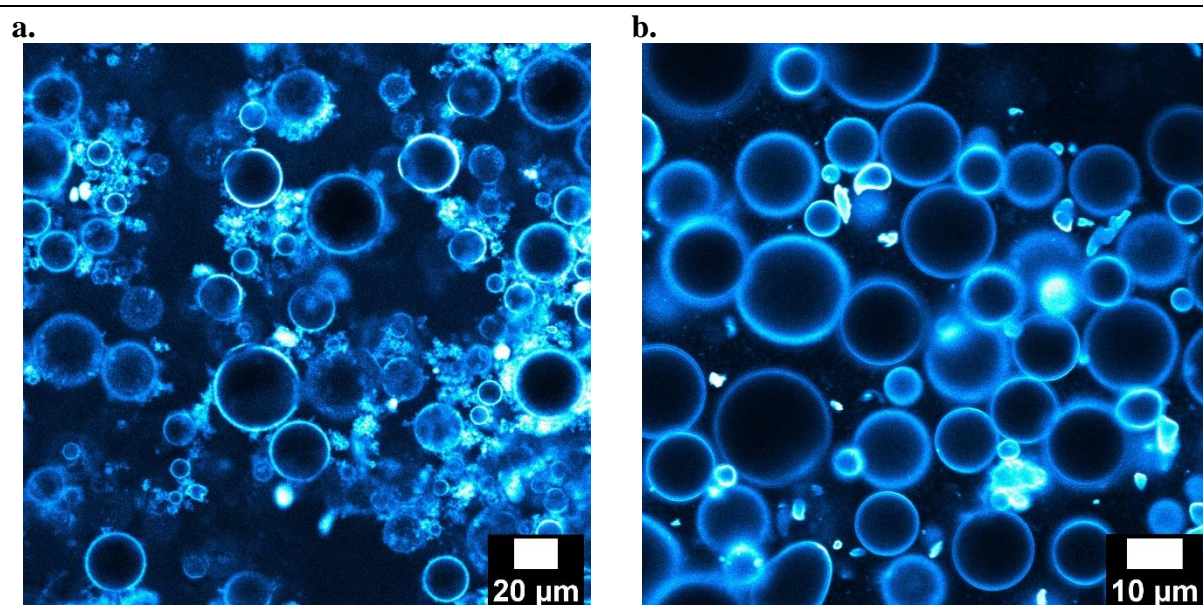


**Figure 4.** Droplet size distributions of reverse water-in-dodecane (by image treatment) and direct dodecane-in-water (by SLS) emulsions with 1 or 4 wt.% of silica particles.

### 3.3.1. Reverse and direct emulsions of dodecane and water stabilized by 1 % of partially hydrophobic silica particles

Reverse and direct emulsions of dodecane and water were prepared and stabilized with 1 wt.% of partially hydrophobic silica in the continuous phase. Images obtained from these emulsions by confocal microscopy are shown in Figure 5. The silica particles are represented in a bluish coloration and the dispersed phases correspond to black round objects in each image. Both kinds of emulsion have populations of droplets with a similar size, as shown

before in Table 1. In both images, it can be considered that the liquid interfaces are covered with the partially hydrophobic silica particles as the droplets have a bluish corona, independently of the nature of the emulsion. It is also interesting to notice that the behavior of the aggregates of silica is not the same following the nature of the continuous phase. Indeed, when it is dodecane (Figure 5a), particles of the partially hydrophobic silica remain in the continuous phase and seem to create interconnections among droplets. The same behavior is not seen in the aqueous continuous phase. All the silica particles diffuse towards the oil/water interfaces (Figure 5b).



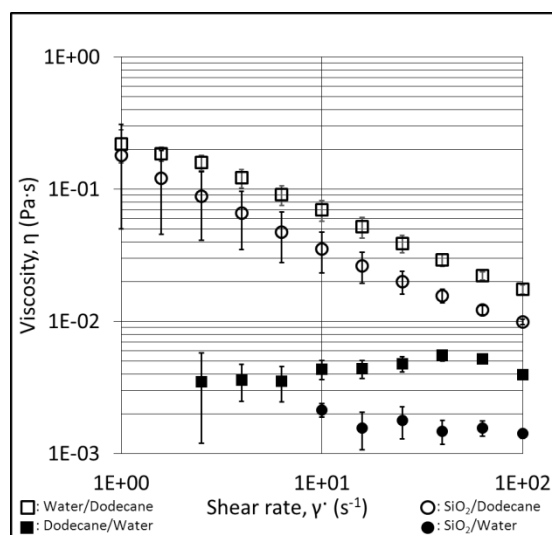
---

**Figure 5.** Confocal fluorescence images of (a) reverse and (b) direct emulsions prepared with dodecane and 1 wt.% of partially hydrophobic silica particles.

---

Behavior of viscosity ( $\eta$ ) against shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) of oily and aqueous suspensions with a content of 1 wt.% of silica particles as well as emulsions are represented in Figure 6. White circles depict the viscosity of the oily suspension, which exhibits a shear-thinning (non-Newtonian) behavior. Its viscosity is significantly higher than the aqueous suspension (black circles). The viscosity difference between both suspensions can be attributed to the different

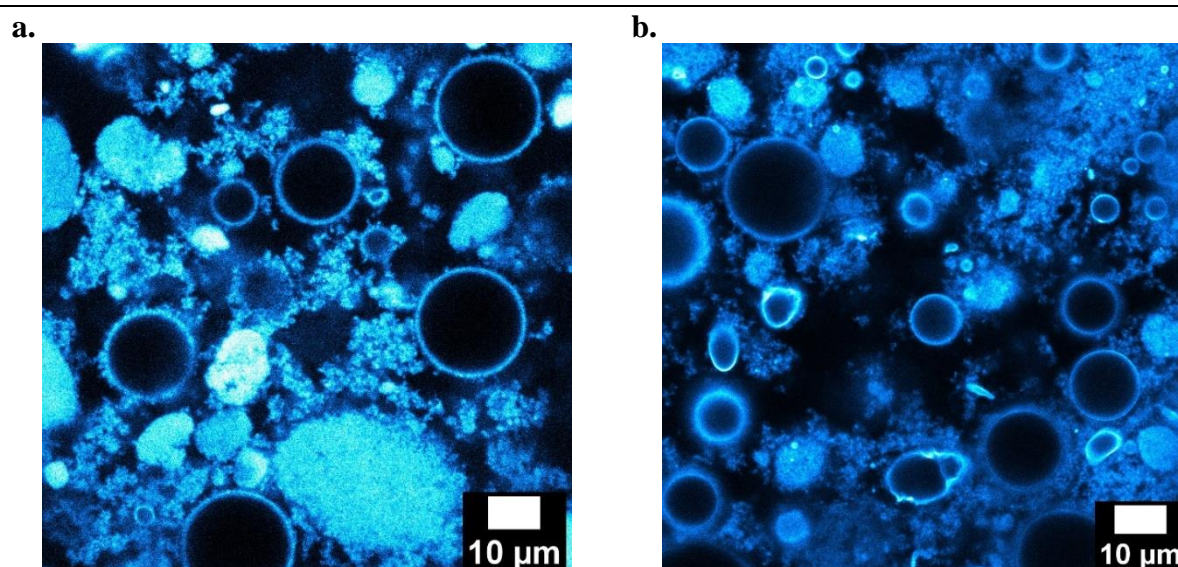
nature of inter particle interactions, leading in particular to compact aggregates in aqueous suspension (Figure 2). On the other hand, white squares in Figure 6 represent the viscosity behavior of reverse W/O emulsion, which exhibits also a shear-thinning behavior. Viscosity of reverse emulsion is also higher than the O/W direct emulsion (black squares). Since the viscosities of the pure liquid phases are very close and that it is much higher when silica particles are dispersed in oil, the viscosity difference between both emulsions can be attributed to the interactions created among droplets by the silica particles in the continuous oily phase (Figure 5). Figure 6 shows that the rheological behavior (in a flow test) is clearly dominated by the dispersion of silica in the continuous phase since the emulsions follow the same evolution as the suspensions. The presence of droplets does not seem to be the predominant factor on the rheological behavior, although it is possible that some connectivity between droplets is favored by the silica particles (Figure 5a).



**Figure 6.** Comparison of the rheological behavior of reverse and direct emulsions prepared with dodecane and 1 wt.% of partially hydrophobic silica particles. Flow curves showing the viscosity ( $\eta$ ) as a function of the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ).

### 3.3.2. Reverse and direct emulsions of dodecane and water, stabilized by 4 % of partially hydrophobic silica particles

Emulsions of dodecane and water were also prepared with 4 wt.% of partially hydrophobic silica in the continuous phase. Images from these emulsions were obtained by fluorescent confocal microscopy (Figure 7). Droplets size distributions of both emulsions seem to be the same, as expected from Table 1. Figure 7a and 7b show a bluish corona around the droplets of reverse and direct emulsions, this corresponds to the presence of particles of partially hydrophobic silica on the liquid interfaces within the emulsions. On the other hand, in comparison with dodecane and water emulsions prepared with 1 wt.% of silica particles (Figure 5), it is interesting to notice a larger amount of silica in the continuous phase. This is logical since the content of silica was four-folded (from 1 to 4 wt.%). This remaining silica seems to create a network in both cases. And particles aggregates are observed in the continuous phase as it was the case of particles suspensions in dodecane or water (respectively, Figure 2b and 2d).

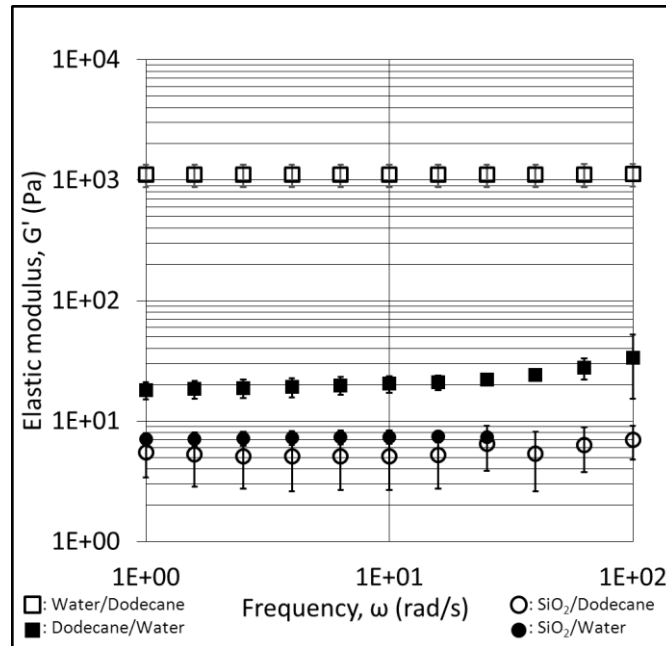


---

**Figure 7.** Confocale fluorescence images of (a) reverse and (b) direct emulsions prepared with dodecane and 4 wt.% of partially hydrophobic silica particles.

---

In order to quantify the strength and number of contacts of each network, the elastic moduli ( $G'$ ) of both emulsions were measured as a function of the frequency ( $\omega$ ). The results are presented in Figure 8 for the reverse (white squares) and direct emulsions (black squares). In both cases, the values of the elastic moduli were independent of the frequency applied and higher than the viscous moduli, which is the distinctive behavior of a gel. This is surprising for 20 vol.% emulsions since the gel behavior of classical surfactant emulsions takes place for contents of dispersed phase over 50 %. This could mean that percolation (contact between droplets) in our case is achieved through the presence of the silica aggregates into the continuous phase. However, the strengths of both networks are not the same. The reverse emulsion exhibits the strongest one. It may appear surprising to obtain a gel of silica at that relatively low amount of silica, *i.e.* 4 wt.%. This quantity of particles corresponds to a low volume content of 1.8 vol.%. This indicates that the agglomerates of particles are extremely open since a network is obtained at low silica content into the oily phase. This would confirm that the nature of the continuous phase can control formation of the network among droplets, built up by the partially hydrophobic silica particles. In other words, the incomplete connectivity of silica-in-dodecane suspensions observed in Figure 2b is compensated for by the water droplets, resulting in higher elastic moduli.



**Figure 8.** Comparison of the rheological behavior of reverse and direct emulsions prepared with dodecane and 4 wt.% of partially hydrophobic silica particles. Mechanical spectra showing the elastic modulus ( $G'$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ).

### 3.4. Reverse and direct emulsions with liquid phases of different viscosity values ( $\eta_{\text{Paraffin oil}} \gg \eta_{\text{Water}}$ )

Reverse and direct emulsions of paraffin oil and water were prepared and stabilized with two different contents of particles of partially hydrophobic silica, Table 2 presents their droplet sizes and Figure 9 their droplet size distributions. Conversely to emulsions prepared with dodecane as oily phase, droplet size here depends on the nature of the continuous phase. While the viscosities of liquid phases were very close for the dodecane-water systems, the viscosity of paraffin oil (oily phase) is over 100 times the viscosity of water (aqueous phase). The dispersed phase with low viscosity resists less to deformation than the high viscosity dispersed phase, so that the shearing forces produced by a homogenization device, *i.e.* rotor-stator homogenizer, deform and break easily the liquid/liquid interfaces with low resistance to



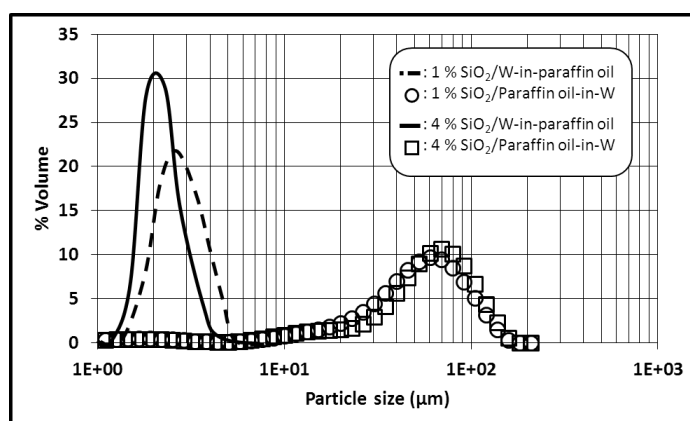
deformation (and subsequent breakage). This behavior can be better depicted by the time ( $t$ ) required to deform and break a drop of dispersed phase by shearing forces as follows [11]:

$$t \approx \frac{\eta_D r}{\gamma} \quad (3)$$

where  $\eta_D$  is the dispersed phase viscosity,  $r$  is the droplet radius and  $\gamma$  is the interfacial tension. Equation (3) shows that the deformation time is proportional to the viscosity of the dispersed phase. A dispersed phase of high viscosity (*i.e.* paraffin oil) will need more time to deform and break than a dispersed phase of low viscosity (*i.e.* water). This means that viscosity of the dispersed phase can also control the average droplet size of Pickering emulsions.

**Table 2.** Average droplet diameter of reverse W/O and direct O/W emulsions prepared with water and paraffin as the oily phase.

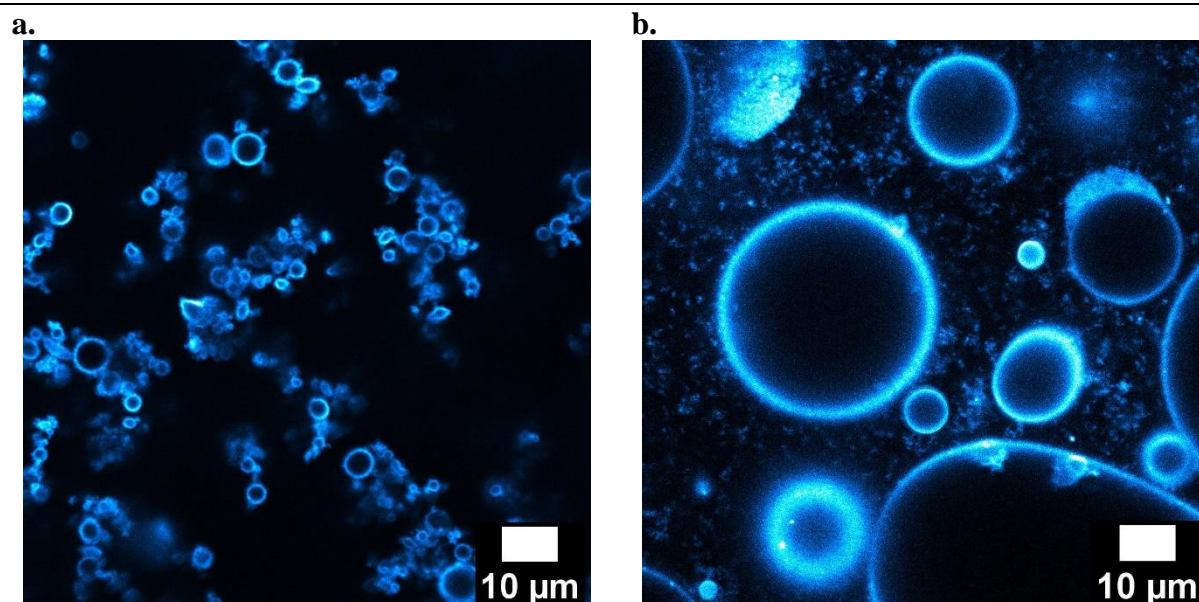
Silica content (wt.%)	Reverse W/O emulsions	Direct O/W emulsions
1	$2.3 \pm 0.5 \mu\text{m}$	$55.1 \pm 12.6 \mu\text{m}$
4	$1.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$	$53.5 \pm 1.2 \mu\text{m}$



**Figure 9.** Droplet size distributions of reverse water-in-paraffin oil (by image treatment) and direct paraffin oil-in-water (by SLS) emulsions with 1 or 4 wt.% of silica particles.

### 3.4.1. Reverse and direct emulsions of paraffin oil, water and 1 % of partially hydrophobic silica particles

Emulsions of reverse and direct nature were prepared with paraffin oil and water, and stabilized by 1 wt.% of partially hydrophobic silica in the continuous phase. Images taken in fluorescent confocal microscopy are presented in Figure 10 where the silica particles are represented in blue. Droplet size distributions of both kinds of emulsion are absolutely not the same, which confirms the results from Table 2. Furthermore, it can be noticed that droplets in reverse and direct emulsions exhibit a bluish corona, showing the presence of partially hydrophobic silica particles at the liquid/liquid interfaces. On the other hand, these images confirm the different organization of the aggregates of silica when initially dispersed in an oily or aqueous phase. Some agglomerates of about 1 - 10  $\mu\text{m}$  remain in the aqueous continuous phase, while they are not at all observed in the oily continuous phase.

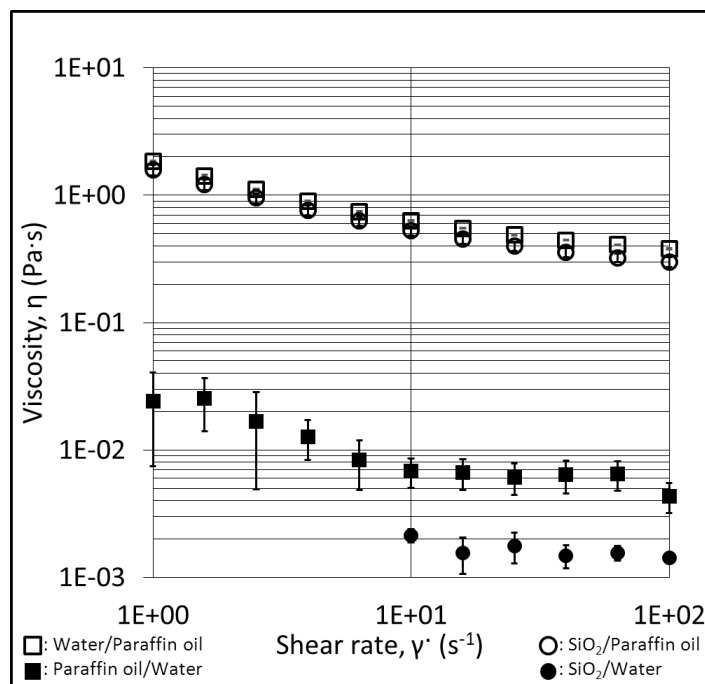


**Figure 10.** Confocale fluorescence images of (a) reverse and (b) direct emulsions prepared with paraffin oil and 1 wt.% of partially hydrophobic silica particles.

---

Behavior of viscosity as a function of the shear rate was also characterized for oily and aqueous suspensions with a content of 1 wt.% of silica particles and for emulsions (Figure 11). White and black circles represent respectively viscosity behaviors of the oily and aqueous silica suspensions. Viscosity of the silica suspension in paraffin oil is higher than that in water and depicts a shear-thinning behavior. On the other hand, white squares represent viscosity of water-in-paraffin oil reverse emulsion, which also behave as a shear-thinning fluid with a viscosity substantially higher than that of the direct emulsion (black squares). The viscosity of the reverse emulsion is thus controlled by the viscosity of its external phase (continuous phase) with 1 wt. % of silica particles. This confirms control of the continuous phase over the rheological behavior of emulsion, without neglecting a slight contribution of the droplets.

Furthermore, it is interesting to observe that the rheological behavior and the viscosity values of direct emulsions are fairly the same regardless of the nature of the oily phase, *i.e.* dodecane or paraffin oil (Figures 6 and 11). Finally, the viscosities of the emulsions considered in the present study stabilized with 1 wt.% seem to follow the relative order of the viscosities of their continuous phases ( $\eta_{Water} < \eta_{Dodecane} < \eta_{Paraffin\ oil}$ ). The continuous phase seems to control once more the final viscosity of Pickering emulsions.

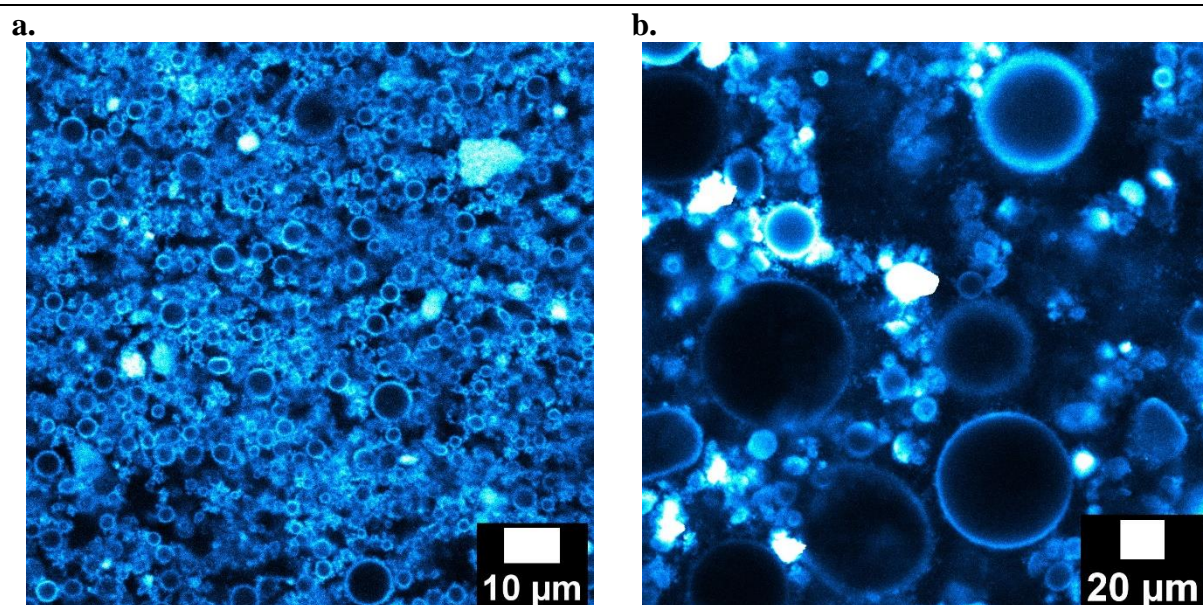


**Figure 11.** Comparison of the rheological behavior of reverse and direct emulsions prepared with paraffin oil and 1 wt.% of partially hydrophobic silica particles. Flow curves showing the viscosity ( $\eta$ ) as a function of the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ).

### 3.4.2. Reverse and direct emulsions of paraffin oil, water and 4 % of partially hydrophobic silica particles

The same emulsions of paraffin oil and water were prepared but stabilized this time with 4 wt.% of particles silica. The corresponding fluorescent confocal microscopy images are displayed in Figure 12. Distributions of the droplets size correspond fairly well to droplet sizes reported in Table 2. As silica is stained in blue, it is possible to see that all the liquid/liquid interfaces of these reverse and direct emulsions are also covered by the partially hydrophobic silica particles. This would mean that the silica particles are always capable to move from the phase where they were originally dispersed (*i.e.* the continuous phase) to liquid/liquid interfaces, independently of the chemical nature (lipophilic or hydrophilic) and viscosity of the continuous phase. This phenomenon was also observed by Zanini and

coworkers who played on surface roughness of particles to produce reverse and direct emulsions [12]. However, dispersion state of the silica particles into emulsion is not the same whether the continuous phase is oil or water. A lot of particle aggregates are still present in the aqueous continuous phase, which corresponds to those already observed in an aqueous suspension of silica (Figure 2d). The presence of large aggregates is not obvious when paraffin oil is the continuous phase, which is consistent with the absence of large aggregates in the paraffin suspension (Figure 2c).

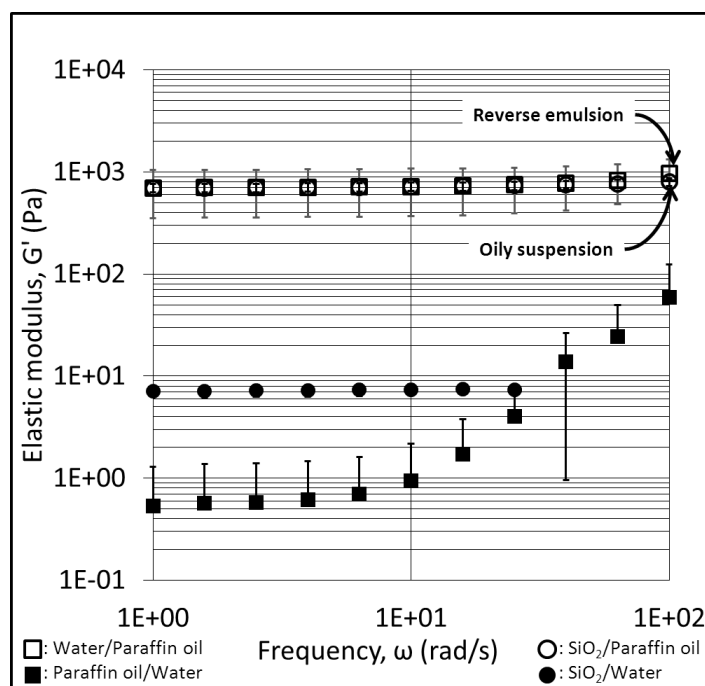


**Figure 12.** Confocal fluorescence images of (a) reverse and (b) direct emulsions prepared with paraffin oil and 4 wt.% of partially hydrophobic silica particles.

---

The evolution of elastic moduli as a function of frequency is represented for these reverse and direct emulsions in Figure 13. Elastic modulus values of the reverse emulsion (white squares) are constant, independent of the frequency. The same can also be observed for the direct emulsion (black squares) until a frequency value of 10 rad/s. Furthermore, elastic moduli of the reverse emulsion are always higher than those of the direct emulsion. These differences could be the manifestation of different aggregation states of the silica aggregates

whether dispersed in an oily (paraffin oil, Figure 2c) or aqueous (water, Figure 2d) phase. In water, the silica particles would be in the most aggregated state, unable to create a strong and stable network of silica particles.



**Figure 13.** Comparison of the rheological behavior of reverse and direct emulsions prepared with paraffin oil and 4 wt.% of partially hydrophobic silica particles. Mechanical spectra showing the elastic modulus ( $G'$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ).

At this point, it is interesting to note that mechanical spectra from dodecane-in-water and paraffin oil-in-water are fairly close and their values are about two orders of magnitude lower than the case of water-in-dodecane and water-in-paraffin oil reverse emulsions, whose elastic moduli have the same value. Indeed, it is fairly logical that the elastic moduli of direct dodecane-in-water and paraffin oil-in-water emulsions are the same since the continuous phase of both is water. But it is more surprising that elastic moduli from water-in-dodecane and water-in-paraffin oil reverse emulsions be the same when stabilized by 4 wt.% of silica

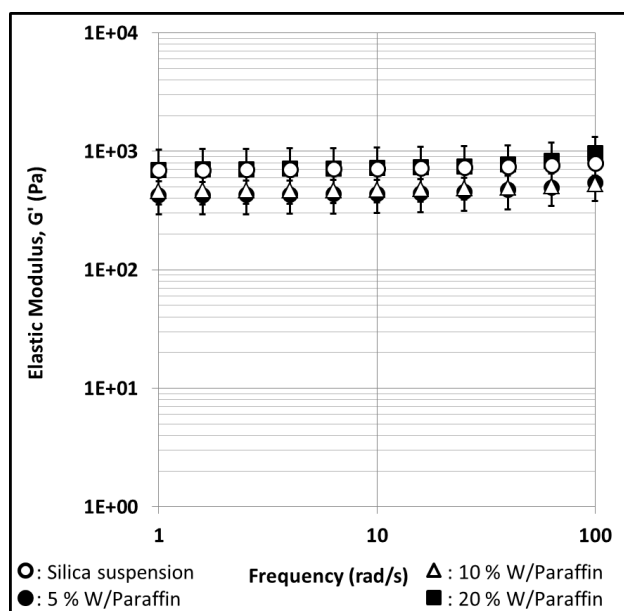
particles since the viscosity ratio between both oils is near 100. This means that, when silica particles content is significantly increased (from 1 to 4 wt%), the rheological behavior of the emulsions is dominated by the particle network in the continuous phase.

### **3.5. Evolution of the particles and droplets organization in water-in-paraffin oil and water-in-dodecane reverse emulsions**

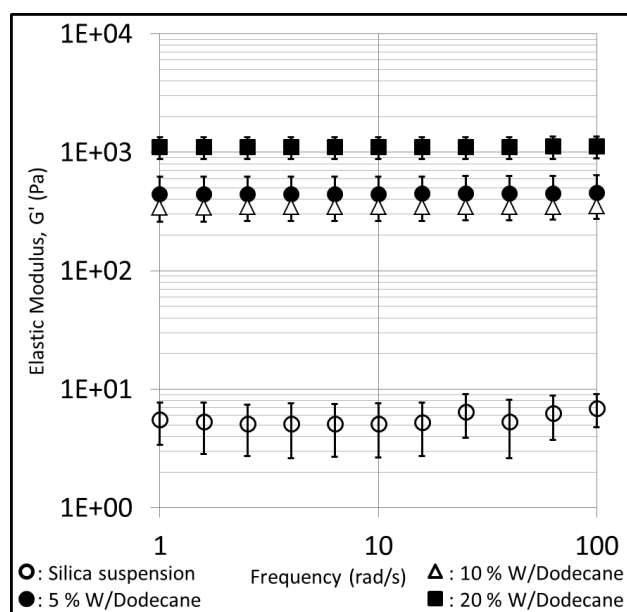
In order to better understand the influence of the nature of the oily continuous phase, small variations of the concentration of the dispersed phase were made while measuring elastic modulus values each time (Figure 14). Two cases can be distinguished. For the water-in-dodecane system (with 4 wt.% of silica), the elastic modulus increases progressively with water addition. Its rheological behavior is not initially dominated by the silica particles. However, as the water concentration is increased, the added water droplets contribute to connectivity between the silica particles leading to an overall increase of the elastic modulus. For the the water-in-paraffin oil system (with 4 wt.% of silica) however, values of  $G'$  are close, independently of the concentration of aqueous phase. The rheological behavior of the system would be dominated by the network of silica particles and the emulsion could be described as a network of silica particles containing water inclusions.

As a consequence, the viscosity of the oily phase controls the organization of the partially hydrophobic silica particles. More interestingly and in other words, it would allow controlling the manner how the network among dispersed objects is built up.

a.



b.



**Figure 14.** Comparison of the rheological behavior of reverse W/O emulsions stabilized with 4 wt.% of silica particles and suspension of silica particles (4 wt.%) dispersed in (a) paraffin and (b) dodecane. Elastic modulus ( $G'$ ) as a function of the frequency ( $\omega$ ).



#### 4. Conclusions

In this study, the same partially hydrophobic silica particles were used to stabilize W/O reverse and O/W direct emulsions. Emulsions were prepared with 20 vol.% of liquid dispersed phase (water, dodecane or paraffine oil) and stabilized by 1 or 4 wt.% silica particles dispersed in an oily (dodecane or paraffin oil) or aqueous phase (water). These systems were analyzed *via* classical microscopy, confocal microscopy, static light scattering and rheology.

Versatility of these partially hydrophobic silica particles was evidenced since it was possible to prepare stable emulsions of different nature, *i.e.* reverse and direct, with exactly the same particles at two different concentrations.

Versatility of these partially hydrophobic silica particles allowed controlling the nature of external (continuous) and internal (dispersed) phases. When the external phase was of hydrophobic nature, particles could form intimate connections and create strong networks (elastic moduli about 600 – 700 Pa) with droplets. In contrast, when the external phase was hydrophilic, interactions between particles were not that strong (elastic moduli about 7 Pa).

Furthermore, physical properties of the continuous and dispersed phase could be controlled thanks to the already highlighted versatility of these silica particles. When the continuous phase was more viscous (paraffin oil) than the dispersed one (dodecane or water), the smallest droplets were produced. In contrast, when the dispersed phase was more viscous, the largest droplets were produced. Moreover, the suspension of particles in the continuous phase controlled rheological behavior of the emulsions.

When the silica content was maximum (4 wt.%), the continuous phase controlled the organization of the particles-droplets network. It was concluded that water droplets were

embedded in the network of silica particles in paraffin oil. In contrast, water droplets created progressively a droplets-particles network in dodecane.

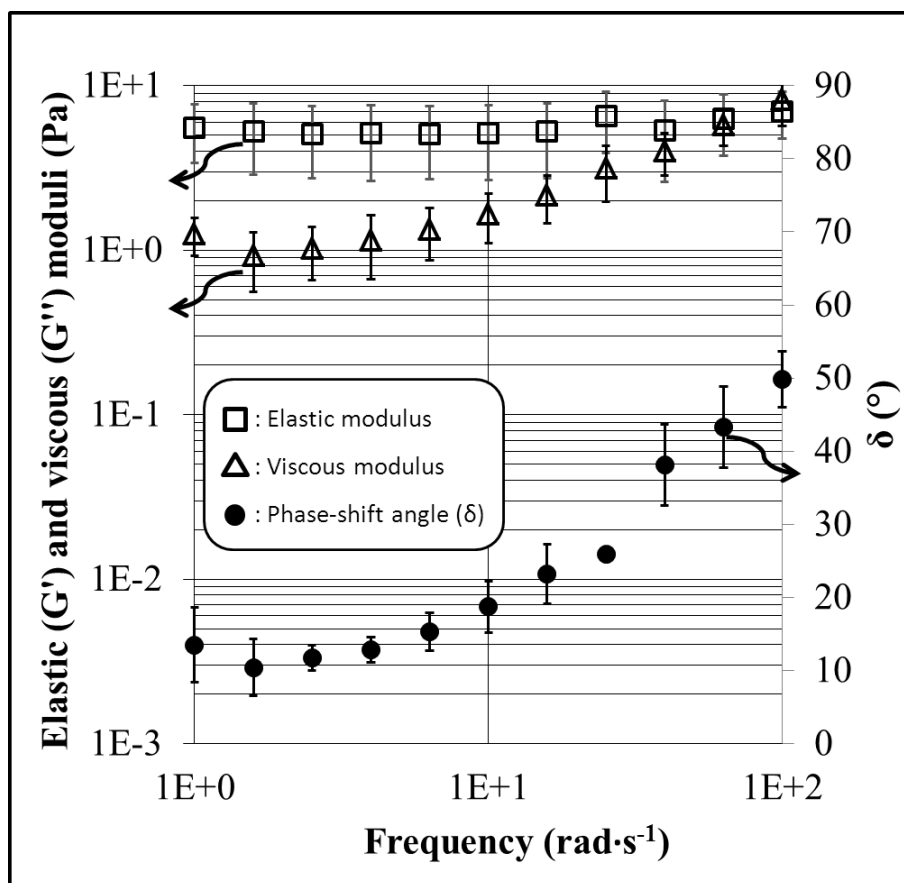
## 5. References

- [1] V. Schmitt, M. Destribats and R. Backov, *Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof*, C. R. Physique 15 (2014) 761-774.
- [2] Y. Chevalier and M.A. Bolzinger, *Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 439 (2013) 23-34.
- [3] J. Wu and G-H Ma, *Recent studies of Pickering emulsions: Particles make the difference*, Small 12 (2016) 4633–4648.
- [4] Y. Yang, Z. Fang, X. Chen, W. Zhang, Y. Xie, Y. Chen, Z. Liu and W. Yuan, *An overview of Pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications*, Front. Pharmacol. 8 (2017) 287.
- [5] C. Albert, M. Beladjine, N. Tsapis, E. Fattal, F. Agnely and N. Huang, *Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications*, J. Control. Release 309 (2019) 302-332.
- [6] S. Lam, K.P. Velikov and O.D. Velev, *Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 19 (2014) 490-500.
- [7] M. Destribats, S. Gineste, E. Laurichesse, H. Tanner, F. Leal-Calderon, V. Héroguez and V. Schmitt, *Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties?*, Langmuir 30 (2014) 9313–9326.
- [8] P. Finkle, H. Draper, J. Hildebrand, *The theory of emulsification*, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2780-2788.
- [9] B. Binks and S. Lumsdon, *Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 2959-2967.
- [10] N. Yan, M. R. Gray and J. H. Masliyah, *On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 193 (2001) 97-107.

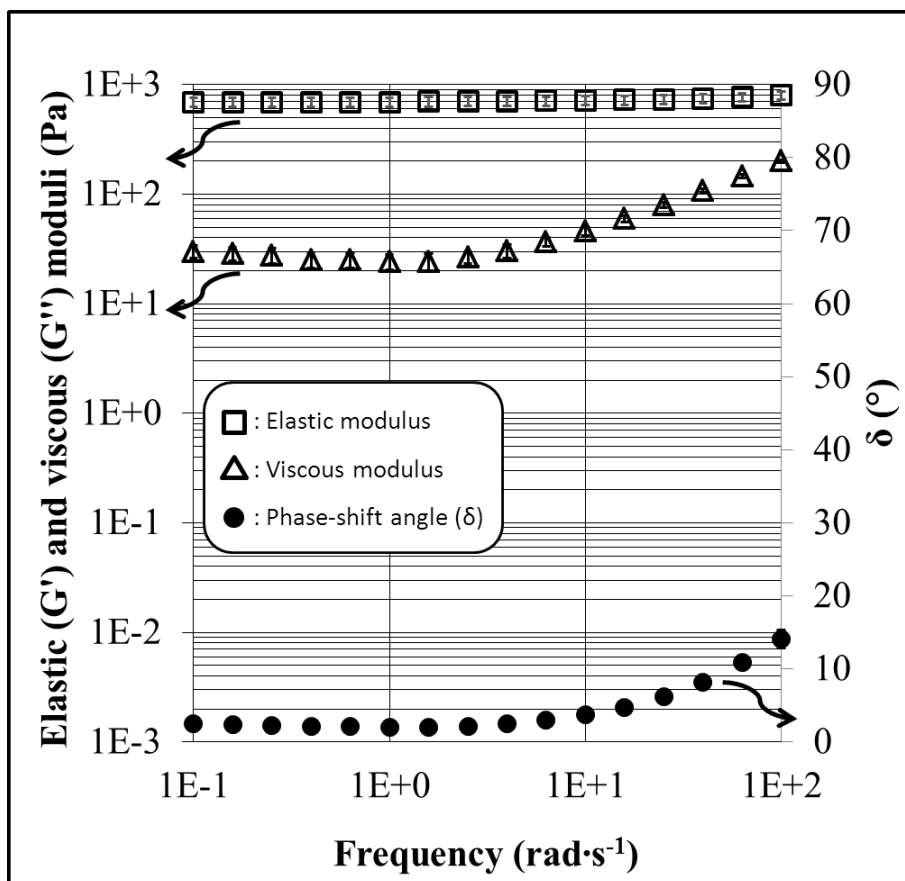
- [11] B.P. Binks and J. A. Rodrigues, *Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil*, Langmuir 19 (2003) 4905-4912.
- [12] M. Zanini, C. Marschelke, S. E. Svelostav, E. Marini, A. Synytska and L. Isa, *Universal emulsion stabilisation from the arrested adsorption rough particles at liquid-liquid interfaces*, Nat. Commun. 8 (2017) 15701.
- [13] A. San-Miguel and S. H. Behrens, *Influence of nanoscale particle roughness on the stability of Pickering emulsions*, Langmuir 28 (2012) 12038-12043.
- [14] M. Rouillet, P. S. Clegg and W. J. Frith, *Viscosity of protein-stabilized emulsions : Contributions of components and development of a semipredictive model*, J. Rheo. 63 (2019) 179-190.
- [15] W. D. Pandolfe, *Effect of dispersed and continuous phase viscosity on droplet size of emulsions generated by homogenization*, J. Dispersion Sci. Technol. 2:4 (1981) 459-474.
- [16] S.F. Velandia, P. Marchal, C. Lemaitre, V. Sadtler and T. Roques-Carmes, *Evaluation of the repartition of the particles in Pickering emulsions in relation with their rheological properties*, J. Colloid Interface Sci. 589 (2021) 286-297.
- [17] J. Frelichowska, M.A. Bolzinger and Y. Chevalier, *Effects of solid particle content on properties of O/W Pickering emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 351 (2010) 348-356.
- [18] B. P. Binks, J. H. Clint and C. P. Whitby, *Rheological behaviour of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic bentonite particles*, Langmuir 21 (2005) 5307-5316.
- [19] R. Villota, J. G. Hawkes and H. Cochrane, *Food applications and toxicological implications of amorphous silicon dioxide*, Crit. Rev. Food Sci. Nut. 23 (1986) 289-321.
- [20] F. M. Fernandes Barros, Ch. Chassenieux, T. Nicolai, M. M. de Souza Lima and L. Benyahia, *Effect of the hydrophobicity of fumed silica particles and the nature of oil on the structure and rheological behaviour of Pickering emulsions*, J. Dispers. Sci. Technol. 40 (2019) 1169-1178.

- [21] W. J. Ganley, J. S. van Duijneveldt, *Controlling rheology of montmorillonite stabilized oil-in-water emulsions*, *Langmuir* 33 (2017) 1679-1686.
- [22] M. Dinkgreve, K. P. Velikov and D. Bonn, *Stability of LAPONITE®-stabilized high internal phase Pickering emulsions under shear*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 22973-22977.
- [23] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhem and B. Abismail, *Ultrasound emulsification – An overview*, *J. Dispers. Sci. Technol.* 23 (2002) 333-349
- [24] V. N. Paunov, O. J. Cayreb, P. F. Noblea, S. D. Stoyanovc, K. P. Velikovc and M. Golding, *Emulsions stabilised by food colloid particles: Role of particle adsorption and wettability at the liquid interface*, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2007) 381–389.
- [25] R. Aveyard, B.P. Binks and J.H. Clint, *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*, *Adv. Colloid Interface Sci.* 100 – 102 (2003) 503–546.
- [26] Wacker Chemie AG, *Technical Data Sheet of HDK H30 silica* (2018).
- [27] B. P. Binks and J. H. Clint, *Solid wettability from surface energy components: Relevance to Pickering emulsions*, *Langmuir*, 18 (2002) 1270-1273.
- [28] H. Alloul, T. Roques-Carmes, T. Hamieh, A. Razafitianamaharavo, O. Barres, J. Toufaily and F. Villiéras, *Effect of chemical modification on surface free energy components of Aerosil silica powders determined with capillary rise technique*, *Powder Technol.* 246 (2013) 575-582.

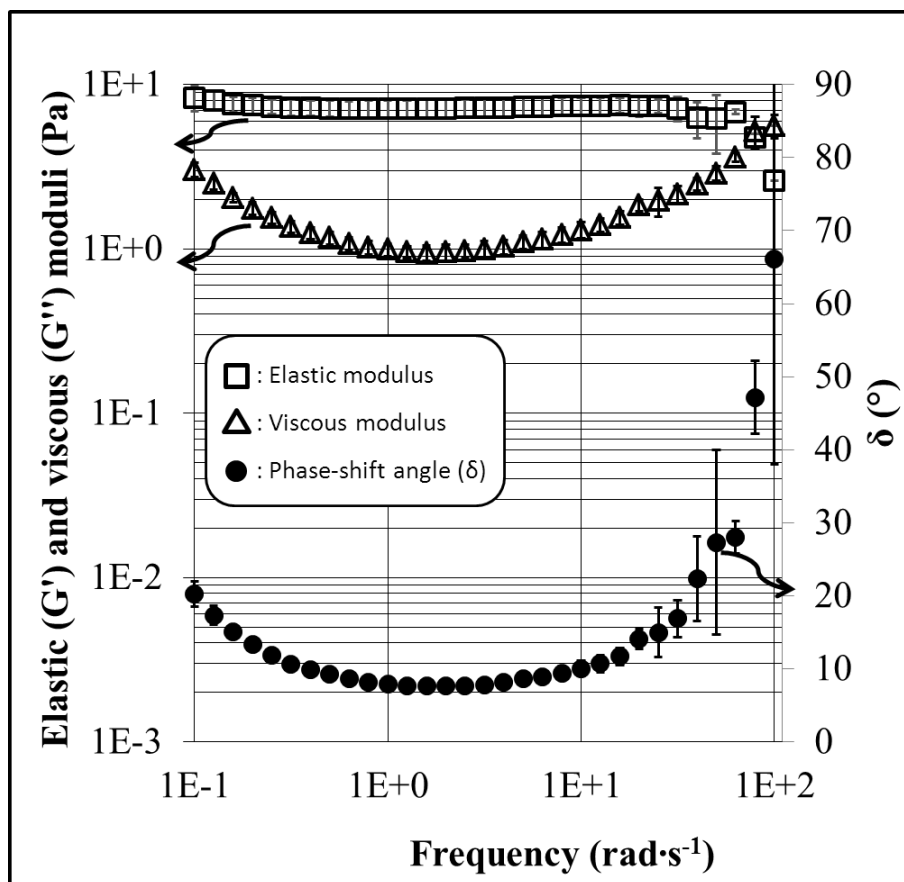
Supporting article: Versatility of silica particles to stabilize direct oil-in-water and reverse water-in-oil Pickering emulsions



**Figure S1.** Evolution of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) modulus of suspension of silica particles dispersed in dodecane as a function of the oscillatory frequency. The  $\delta$  symbol corresponds to the phase-shift angle. The silica content is equal to 4 wt.%.



**Figure S2.** Evolution of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) modulus of suspension of silica particles dispersed in paraffin as a function of the oscillatory frequency. The symbol  $\delta$  corresponds to the phase-shift angle. The silica content is equal to 4 wt.%.



**Figure S3.** Evolution of the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) modulus of suspension of silica particles dispersed in a 2 % brine of NaCl as a function of the oscillatory frequency. The symbol  $\delta$  corresponds to the phase-shift angle. The silica content is equal to 4 wt.%.



*« Si vous roulez un rocher dans une porte ouverte, elle n'est pas fermée pour cela ; et la fenêtre non plus d'ailleurs, parce que pour voir de loin, c'est pas des yeux qu'on se sert, et donc vous ne comprenez guère les choses. »*

*L'arrache-cœur, Boris Vian*

## CHAPITRE IV.

# PROPRIÉTÉS D'ÉMULSIONS DIRECTES PRÉPARÉES AVEC DEUX PROCÉDÉS À DIFFÉRENTES PUISSANCES VOLUMIQUES

### Introduction

Dans le chapitre précédent, des émulsions inverses eau-dans-huile ou directes huile-dans-eau stables ont été préparées avec les mêmes particules de silice. Les propriétés de l'émulsion ont été contrôlées: nature physico-chimique des phases dispersées et continue, distribution de tailles des gouttelettes et comportement rhéologique. Les particules de silice utilisées dans ces travaux ont montré un comportement non-conventionnel puisque, malgré leur nature plutôt hydrophobe (mouillabilité caractérisée par un angle de contact supérieur à 90 °) et favorable à la stabilisation des émulsions inverses, elles ont stabilisé des émulsions directes. C'est pourquoi dans la suite de ces travaux un accent est mis sur les émulsions directes huile-dans-eau.

Dans une première partie des travaux, trois procédés d'émulsification sont testés à travers trois mobiles d'agitation capables de délivrer des puissances volumiques différentes d'ordre de grandeur  $10^4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  (turbine Rushton),  $10^7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  (rotor-stator) et  $10^9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  (sonde à ultrasons). Ces travaux préliminaires montrent des différences sur l'organisation de la phase huileuse, en particulier avec des tailles de gouttes d'autant plus petites que le procédé est énergétique. Ces travaux ont permis par ailleurs de mettre en place une méthode couplée rhéologie-gravimétrie pour quantifier la répartition des particules entre les interfaces huile/eau et la phase continue des émulsions. Il est possible de modéliser la viscosité d'une suspension en fonction de la concentration des solides suspendus ; une courbe maîtresse est ainsi obtenue. Les émulsions préparées avec les puissances volumiques intermédiaires et élevées sont stables sur au moins 2 mois, alors que les émulsions préparées avec le procédé le moins énergétique

se déstabilisent plus rapidement, en 2 semaines. Ce résultat marquant définit par la suite les procédés utilisés, rotor-stator et ultrasons, pour l'étude systématique des émulsions de Pickering stables.

Dans une deuxième partie des travaux, les tailles de particules et de gouttes varient en fonction du choix d'outil d'émulsification, donc de l'énergie délivrée au système ( $10^7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  par le rotor-stator ou  $10^9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  par la sonde à ultrasons), ce qui permet de contrôler la rhéologie des émulsions. Avant émulsification et indépendamment du procédé, les particules de silice sont dispersées dans l'eau avec une même sonde à ultrasons et pendant la même durée (20 minutes), selon la méthode de préparation décrite dans le chapitre Matériels et Méthodes (section 2.1). La taille des particules de silice est suivie depuis l'étape de mouillage ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), en passant par celle de dispersion (taille d'agrégats de 400 nm et  $10 \mu\text{m}$ ) et jusqu'à celle d'émulsification. Pour cette dernière étape, une suspension aqueuse de silice (sans huile de paraffine dispersée) est exposée à 40 minutes d'ultrasons (suspension subissant de plus le temps de sonication d'une émulsion préparée aux ultrasons) et puis, la taille de particule est mesurée. Les mesures de DLS et les observations en microscopie confocale montrent les mêmes tailles d'agrégats, à savoir 400 nm et  $10 \mu\text{m}$ . Cette taille n'évolue pas non plus lorsque la suspension est soumise à un temps équivalent d'émulsification au rotor-stator, ni après émulsification de la phase huileuse avec ce même outil. Par contre, après l'émulsification de la phase huileuse avec le procédé le plus énergétique (disperseur à ultrasons), la microscopie confocale permet d'observer que les plus gros agrégats de silice dans la phase aqueuse ont disparu au profit d'agrégats submicroniques. La réduction de taille des particules de silice lors du procédé d'émulsification aux ultrasons est favorisée par la présence de l'huile de paraffine.

Par ailleurs, un effet plus marqué de la concentration de particules sur la taille des gouttelettes est observée pour les émulsions préparées aux ultrasons. La sonde à ultrasons est le mobile d'agitation qui délivre la puissance volumique la plus importante ( $10^9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Cette

énergie se partage en trois parties : (i) réduction de la taille des gouttelettes (production de l'aire interfaciale la plus étendue), (ii) réduction de la taille des agrégats de silice (en présence de l'huile de paraffine) et (iii) promotion de la diffusion des agrégats depuis la phase continue vers les interfaces. Autrement dit, la présence d'huile de paraffine, les petites tailles des agrégats de silice et l'énergie fournie par ce procédé sont des conditions favorables à la diffusion des particules vers les interfaces huile/eau créées, et à la stabilisation de petites gouttelettes. Ceci est de plus vérifié par le nombre de particules adsorbées aux interfaces qui est plus grand dans le cas des émulsions préparées aux ultrasons que celles au rotor-stator. Ce nombre a pu être déterminé grâce au bilan de matière mis en place dans la première partie des travaux. Il est calculé à partir du rapport entre la masse de particules adsorbées aux interfaces et la taille moyenne de gouttes. Vu le comportement différent des agrégats à travers les deux procédés d'émulsification, l'hypothèse suivante peut être formulée : les agrégats adsorbés aux interfaces des émulsions préparées aux ultrasons ont de tailles submicroniques alors que, dans le cas du rotor-stator, ces particules sont microniques. Dans les deux cas, les particules sont assimilées à des sphères. Le rapport entre les deux taux d'adsorption (ultrasons et rotor-stator) peut être de l'ordre de 10000 particules. Ainsi, par le choix du procédé, il est possible de modifier l'organisation et la taille des agrégats de particules de silice au sein des émulsions huile dans eau, la taille de gouttes, et par conséquent la viscosité des émulsions. En effet, les émulsions formulées aux ultrasons, qui ont la plus petite taille de goutte, sont les plus visqueuses.

L'ensemble de travaux montrent qu'il est possible d'obtenir des émulsions directes stables huile-dans-eau avec des particules de silice partiellement hydrophobe pourvu que les procédés d'émulsification dépassent un certain seuil énergétique. L'organisation des particules et de la phase huileuse dépend de l'énergie délivrée par le procédé, ce qui conduit à des viscosités

différentes, offrant ainsi la possibilité de contrôler le comportement rhéologique des émulsions par un procédé adapté.

Les deux parties des travaux sont présentées sous forme de deux publications dans la suite de ce chapitre.

**Insight into the Emulsification Process Effect on Particles Distribution in Pickering  
Emulsions: a Series of Rheological and Gravimetric Tests**

Diego M. Ramos<sup>a,\*</sup>, Véronique Sadtler<sup>a</sup>, Philippe Marchal<sup>a</sup>, Cécile Lemaître<sup>a</sup>, Lazhar Benyahia<sup>b</sup>, Thibault Roques-Carmes<sup>a</sup>

a) Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), UMR CNRS 7274, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, Nancy,

France

b) Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR CNRS 6283, Le Mans Université, Le Mans, France

(\*) correspondig author: Diego M. Ramos: [diego-mauricio.ramos@univ-lorraine.fr](mailto:diego-mauricio.ramos@univ-lorraine.fr)

### **Abstract**

This work aims to develop a method to quantify the particles distribution in Pickering emulsions. Particle stabilized oil-in-water emulsions of different formulations were produced with different emulsification processes. These emulsions were then centrifugated to separate the oily from the aqueous phase. Successive rheological and gravimetric tests on the same aqueous phases provide information about the silica fraction adsorbed at the emulsion interfaces and the particle interfacial concentration. The emulsification process changes the average droplet size of the emulsion, and results also show that the silica fraction in the dispersed phase and the silica interfacial concentration are modified. Moreover, the silica behaviour may be dictated by the nature of the stirrer, the time and the shear speed of the emulsification process.

**Key words:** Pickering emulsions, direct, gravimetry, rheology, Rushton turbine, rotor-stator device, sonicator.

## 1. Introduction

Particle-stabilized emulsions, otherwise known as Pickering emulsions, are claimed to be very stable against coalescence. As a consequence, this behaviour has not only drawn the scientists' attention but has also promoted the development of new products (Tang et al., 2015; Foo et al., 2017). Pickering emulsions thus appear to be an interesting alternative in comparison to the classic surfactant-stabilized emulsions (Monazzami et al. 2016).

The properties and the stabilization of these emulsions are affected by the repartition of the particles inside the system. The particles can be adsorbed at the oil/water droplet interface or be located mainly inside the continuous phase (Ganley and van Duijneveldt, 2017). In the last case, a gel of particles is generally encountered (Velandia et al., 2021). Intermediate situations are also obtained depending on the water/oil/particles contact angle.

It becomes then pertinent to use techniques to determine the repartition of the particles in these systems. Different microscopic techniques can be applied such as confocal microscopy (Dai et al., 2008), cryoTEM (Bao Y. et al., 2019), AFM (Tatry et al., 2020), Raman (Wei et al., 2019). But these techniques lead to qualitative data rather than quantitative ones.

In this paper, we develop and describe a method to measure the amount of particles in contact with the droplets as well as the particle content in the continuous phase. The method is based on the separation of the dispersed phase from the continuous phase of the emulsion. The analysis of the resultant particles residue in the continuous phase is obtained first by measuring its viscosity and then by weighing the solid obtained after drying the suspension. A mass balance approach gives access to the particle content in contact with the droplets. Another aim of the paper is to study the impact of the emulsification process on the repartition of the particles within oil-in-water emulsions.



## **2. Results and discussion**

### **2.1 Emulsions preparation and average droplet size characterization**

Three batch emulsification processes, involving three different stirrers, were mainly studied in order to monitor the process effect on particle distribution within the emulsions. The dispersion systems included ultrasonic homogenizer (US), rotor-stator homogenizer (UT), and Rushton turbine blender (RT). The studied emulsions were prepared for two different fractions of paraffin oil (20% V/V and 50% V/V) and two different fractions of silica in the aqueous suspension (1 wt.% and 4 wt.%, relatively to water phase).

The silica aqueous suspensions, in which the paraffin oil is dispersed, contained partially hydrophobic silica particles dispersed into deionized water. The paraffin oil was provided by Fisher Scientific. The silica particles, HDK H30, were supplied by Wacker Chemie AG. Based on the data sheet of the supplier, it was hydrophobized silica with 50% of the silanol groups grafted by organosilanes. However, our analysis pointed out a greater hydrophobic behavior of the silica with surfaces properties closed to that of other silica with 70% of hydrophobized silanol groups. The particle size was equal to 20 nm from TEM measurements but the DLS measurements indicated larger particle size when dispersed in water (diameter of around 600 nm).

The suspensions were prepared as follows: first, the required amount of silica powder was added to a predefined volume of deionized water. Then, the silica was dispersed by means of a magnetic stirrer for at least 48 h. Finally, the suspension was subject to an ultrasonic homogenization process for 20 min, at 20 kHz and 20 % of the maximum power. The ultrasonic probe was a model 550 from Fisher Scientific. This treatment was applied before emulsification.

The emulsification was produced by mixing the oily and aqueous phases in a batch mode, through three emulsification processes, namely ultrasonic homogenizer (US), rotorstator

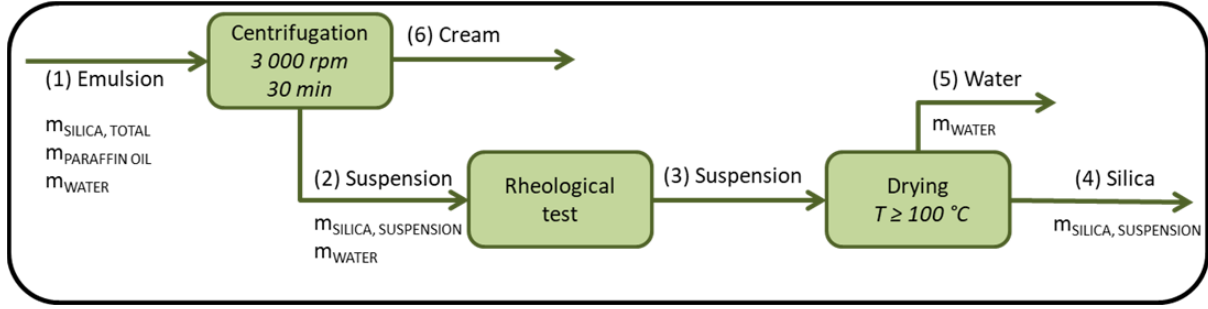
homogenizer (UT), and Rushton turbine blender (RT). The stirring time was fixed to 20 min for UL and RT, while a duration of 10 min was applied with the rotor-stator homogenizer UT. The volume of the prepared emulsions was equal to 70 mL.

The average droplet size ( $d_{50}$ ) of the emulsions was then measured using a static light scattering technique (SLS) and the Fraunhofer diffraction model to calculate the granulometric distribution of the droplets size, using a Malvern MasterSizer 2000 equipment and software. The emulsion type was determined from the dispersion of an emulsion sample into distilled water and into paraffin oil. For all prepared emulsions, a drop from the emulsion dispersed into water and remained as a drop into oil, indicating oil-in-water emulsions, regardless of the formulation and process used (Binks and Lumsdon, 2000).

## **2.2 Experimental materials balance**

In order to obtain information about the silica particles distribution within the emulsion, and thus about the emulsification process, an experimental materials balance is proposed (Figure 1). It is based on a centrifugation method followed by rheological and gravimetric analysis.

Centrifugation was applied at 3,000 rpm (950 g) for 30 minutes to best separate the emulsions while avoiding coalescence. Special attention was given to the emulsions  $d_{50}$  before and after centrifugation, which remained unchanged for all the systems.

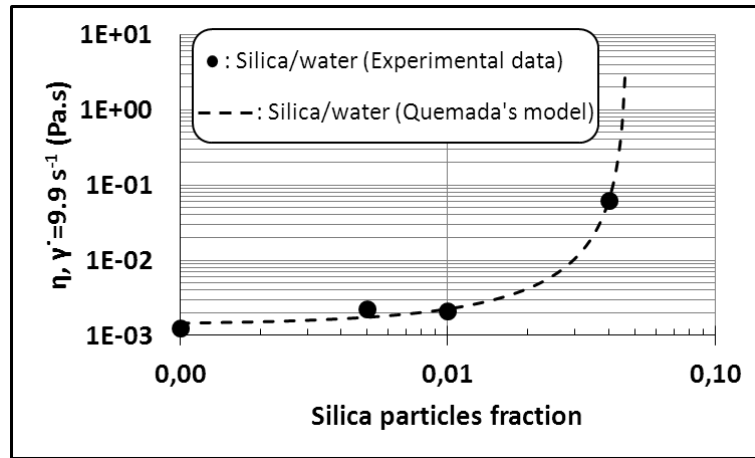


**Figure 1.** Block diagram describing the experimental material balance steps.

The continuous phase of the emulsion is recovered after centrifugation, as described in section 3.2.5 of the Materials and Methods chapter, and its rheological behavior is then characterized. As these rheological tests are non-destructive, it is also possible to measure the silica particles concentration of the recovered phase *via* a gravimetric test and so to verify, in a direct way, the information obtained with the rheological characterizations. Indeed, the rheological behavior of a suspension is related to its particle concentration (Quemada, 1977). Therefore, it is possible to build a standard curve relating the silica fraction suspended in water to the viscosity of the aqueous suspension (Figure 2).

The standard silica aqueous suspensions were prepared following the preparation process previously described in section 2.1 and their viscosity was measured using a strain-controlled rheometer (ARES from TA Instruments) with parallelplate geometry. The viscosity behavior of the suspension may be modeled by means of Eq (1), where  $\eta$  is the silica suspension viscosity,  $\eta_F$  is the distilled water viscosity,  $\Phi$  is the silica volume fraction and  $\Phi_m^{Effective}$  is an adjustable parameter related to the maximum packing fraction of the droplets.

$$\eta = \eta_F \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m^{Effective}} \right)^{-2} \quad (1)$$



**Figure 2.** Viscosity of the silica aqueous suspension as a function of the silica concentration (points). Rheological modeling of a silica aqueous suspension as a function of the silica fraction (dashed line).

### 2.3 Control of the particle distribution by the emulsification process

Table 1 shows the mass fraction of silica adsorbed by the emulsion droplets (Adsorbed silica) and the average diameter of the droplets ( $d_{50}$ ) for emulsions prepared with 1 and 4 % of silica and with the three emulsification processes. The adsorbed silica fraction is calculated as follows:

$$\text{Adsorbed silica} = \frac{m_{\text{Silica,Total}} - m_{\text{Silica,Suspension}}}{m_{\text{Silica,Total}}} \quad (2)$$

where  $m_{\text{Silica,Total}}$  denotes the total mass of silica introduced in the emulsion and  $m_{\text{Silica,Suspension}}$  refers to the mass of silica remaining in the aqueous continuous phase, *i.e.* non adsorbed on the droplets (Figure 1).

This fraction is over 60 % for all the processes and formulations, which means that more than half of the whole quantity of silica particles is adsorbed at the interfaces. This behaviour

is the consequence of the relative hydrophobicity of these particles, with a high affinity for the oil phase.

**Table 1.** Fraction of silica adsorbed by the emulsion droplets (Adsorbed silica) and average diameter of the droplets ( $d_{50}$ ). 20: emulsions with 20 % of paraffin oil; 50: 50 % of paraffin oil. RT: Rushton turbine, UT: Rotorstator, US: Ultrasonic homogeniser.

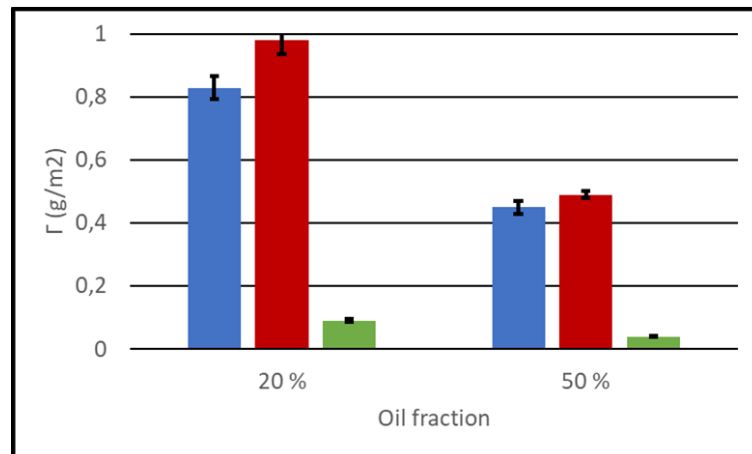
Property	Silica content	RT20	RT50	UT20	UT50	US20	US50
Adsorbed silica	4 %	0.70 ± 0.07	0.86 ± 0.08	0.66 ± 0.07	0.99 ± 0.05	0.70 ± 0.01	0.63 ± 0.01
	1 %	-	-	-	0.63 ± 0.04	0.77 ± 0.02	0.67 ± 0.01
$d_{50}$ (µm)	4 %	126 ± 13.2	81 ± 1.9	56 ± 1.2	74 ± 0.2	5 ± 1.4	8 ± 0.8
	1 %	-	-	55 ± 12.6	70 ± 8.6	7.2 ± 1.2	18 ± 5.8

The emulsions  $d_{50}$  appears to be controlled by the energy supplied to the system. The most energetic process, *i.e.* US, produces the smaller droplet sizes, with an average diameter smaller than 10 µm, compared to RT and UT generating droplet sizes between 55 and 126 µm.

The smallest silica surface concentration ( $\Gamma$ ) is also exhibited for the US emulsion (Figure 3). Indeed, for a constant composition, the lower the droplet size, the higher the interfacial area. Consequently, the  $d_{50}$  of emulsions controls the surface concentration of the silica particles bound to the interfacial area,  $\Gamma$ , which is calculated as shown in Eq(3).

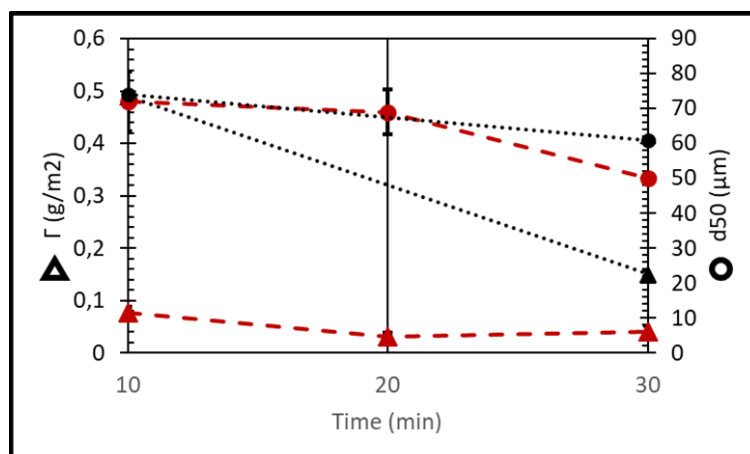
$$\Gamma = \frac{m_{Silica,Total} - m_{Silica,Suspension}}{A_{Interfacial}} \quad (3)$$

where  $A_{\text{Interfacial}}$  represents the total interfacial area created by all the droplets. It is estimated from the dispersed phase fraction and the droplet diameter ( $d_{50}$ ). The silica surface concentration  $\Gamma$  is around  $0.1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  for the most energetic process, *i.e.* US, while it is over  $0.4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  for the less energetic processes.



**Figure 3.** Silica surface concentration ( $\Gamma$ ) for the emulsions containing 4 % of silica particles. Blue: RT process; red: UT process; green: US process.

On the other hand, the energy supplied to the system with a same stirring device can also be modified *via* the process time. For example, the energy supplied by the rotor-stator homogenizer UT during 10 minutes of emulsification is around  $1.3 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ , during 20 minutes it is around  $2.5 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$  and during 30 minutes it is around  $3.8 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ . Figure 4 represents the parallel evolution of  $\Gamma$  and  $d_{50}$  with the emulsification time. As shown in Figure 4, at a fixed silica content, the longest process time produces the smallest  $d_{50}$ , and so the highest interfacial area.



**Figure 4.** Evolution of  $\Gamma$  and  $d_{50}$  for emulsions containing 50 % of paraffin oil prepared with the rotor-stator homogenizer during different emulsification times. Dots:  $d_{50}$ ; triangles:  $\Gamma$ ; red-dashed lines: emulsions containing 1 % of silica; black-dotted line: emulsions containing 4 % of silica.

The  $\Gamma$  values for the rotor-stator homogenizer thus diminishes with the stirring time. The increase of the interfacial area (due to the reduction of the  $d_{50}$ ) cannot fully explain this temporal reduction of  $\Gamma$ . An additional explanation comes from the fact that some silica can be ejected from the interfaces to the bulk of the emulsion. This aspect was already reported for Pickering emulsions during the emulsification processes under strong shearing (Ganley and van Duijneveldt, 2016). This desorption of the silica is observed for both silica contents.

For a mechanical mixer, such as a Rushton turbine, the energy supplied to the system can also be modified by changing the stirring speed, while keeping the process time constant. It was observed that increasing the stirring speed of the rotor-stator homogenizer from 13,500 rpm ( $1.3 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ ) to 24,000 rpm ( $7.3 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ ) modified the fraction of adsorbed silica from 0.66 to 0.77, respectively. Also, the  $d_{50}$  of the emulsion was decreased from 56  $\mu\text{m}$  to 40  $\mu\text{m}$ . Therefore, the distribution of the silica particles at the interfaces changes too.

### 3. Conclusions

A method coupling rheological measurements and mass balance was developed to quantify the silica distribution in Pickering emulsions. In order to obtain information about the effect of the emulsification process, a Rushton turbine, a high-shear homogenizer and an ultrasonic homogenizer were used to disperse paraffin oil into a silica suspension, for 20 % V/V and 50 % V/V oil and for 1 % wt. and 4 % wt. silica. The nature of the stirrer determined the emulsions  $d_{50}$ . The ultrasonic probe produced emulsions of average diameter of 10  $\mu\text{m}$  while the two other agitation systems led to larger droplets size of 56 – 126  $\mu\text{m}$ . The method developed here was based on the separation of the emulsion phases, followed by a series of rheological and gravimetric tests. Significant information about the particles distribution in emulsion can be obtained thanks to this method. First, regardless of the stirrer nature, the systems adsorbed over 60 % of the total silica. However, the silica interfacial concentration was around 0.1  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  for the most energetic process, *i.e.* US, while it was over 0.4  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  for the less energetic processes. Also, it was possible to modify silica distribution by changing the process time. For the high-shear homogenizer, the silica interfacial concentration and the  $d_{50}$  of the emulsion decreased by increasing the emulsification time. Finally, the stirrer speed may also control the silica distribution, so that the highest speed lead to an adsorbed silica fraction around 0.80.

The method developed in this paper gives an insight of the effect of the emulsification process on the silica particles distribution in the emulsion. Furthermore, it could be inferred that the process controls the distribution of particles between the oil droplets and the bulk.

Future work will address the validation of the methodology with other methods such as confocal microscopy. The preliminary microscopy results compare well with the data presented here, thus improving and confirming the significance of our method.



#### 4. References

- Bao Y., Zhang Y., Liu P., Ma J., Zhang W., Liu C., Simion D., 2019, *Novel fabrication of stable Pickering emulsions and latex by hollow silica nanoparticles*, Journal of Colloid and Interfaces Science, 553, 83-90.
- Binks B.P., Lumsdon S.O., 2000, *Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica*, Langmuir, 16, 2539 – 2547.
- Dai L.L., Tarimala S., Wu C.-Y., Guttula S., Wu J., 2008, *The structures and dynamics of microparticles at Pickering emulsion interfaces*, Scanning, 30, 87-95.
- Foo M.L., Tan K.W., Wu T.Y., Chan E.S., Chew I.M.L., 2017, *A characteristic study of nanocrystalline cellulose and its potential in forming Pickering emulsion*, Chemical Engineering Transactions, 60, 97-102.
- Ganley W.J., van Duijneveldt J.S., 2016, *Steady-state droplet size in montmorillonite stabilised emulsions*, Soft Matter, 12, 6481 – 6489.
- Ganley W.J., van Duijneveldt, 2017, *Controlling the rheology of montmorillonite stabilized oil-in-water emulsions*, Langmuir, 33, 1679 – 1686.
- Monazzami A., Vahabzadeh F., Aroujalian A., 2016, *Study on formation of oil-in-water (o/w) pickering type emulsion via complexation between diesel and  $\beta$ -cyclodextrin*, Chemical Engineering Transactions, 53, 265-270
- Quemada D., 1977, *Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle*, Rheologica Acta, 16, 82 – 94.
- Tang J., Quinlan P.J., Tam K.C., 2015, *Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications*, Soft Matter, 11, 3512 – 3529.

Tatry M.-C., Qiu Y., Lapeyre V., Garrigue P., Schmitt V., Ravaine V., 2020, *Sugar-responsive Pickering emulsions mediated by switching hydrophobicity in microgels*, Journal of Colloid and Interfaces Science, 561, 481 – 493.

Velandia S.F., Marchal P., Lemaitre C., Sadtler V., Roques-Carnes T., 2021, *Evaluation of the repartition of the particles in Pickering emulsions in relation with their rheological properties*, Journal of Colloid and Interfaces Science 589, 286-297.

Wei Z., Cheng J., Huang Q., 2019, *Food-grade Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin fibrils*, Food Hydrocolloids, 94, 592 – 602.

**Properties of direct O/W emulsions stabilized by non-conventional particles of partially hydrophobic silica controlled by rotor-stator or ultrasonic emulsification**

Diego M. Ramos<sup>a</sup>, Véronique Sadtler<sup>a</sup>, Philippe Marchal<sup>a</sup>, Cécile Lemaitre<sup>a</sup>, Lazhar Benyahia<sup>b</sup>, Thibault Roques-Carmes<sup>a,\*</sup>

a) Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54001 Nancy, France

b) Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS, Le Mans Université. 1 avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

(\*) corresponding author: Thibault Roques-Carmes: [thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr](mailto:thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr),

Tel.: +33 (0)3 72 74 38 33

## Abstract

Oil-in-water (O/W) Pickering emulsions are generally stabilized by rather hydrophilic particles. In this study, non-conventional or anti-bancroft O/W Pickering emulsions stabilized by partially hydrophobic silica particles are addressed. The particles are initially dispersed (wetted) in water. Paraffin oil-in-water emulsions containing 20 and 50 vol.% of dispersed phase stabilized with 1 or 4 wt.% of silica particles are formulated. Two emulsification mixers, *i.e.* high energy ( $\sim 10^9$  W/m<sup>3</sup>) sonicator and less energetic ( $\sim 10^7$  W/m<sup>3</sup>) rotor-stator, were employed in two emulsification processes. Control of the properties of emulsions by both emulsification processes is evaluated. Special focus is put on the organization, size and partitioning (interfaces/continuous phase) of the particles during the emulsification processes. Emulsions stable over 2 months are obtained since the particles are adsorbed at the O/W interfaces for all the emulsions. The most energetic process (sonicator) favors a disaggregation of the silica particles only in the presence of paraffin oil. In addition, the energy promotes diffusion of the smallest disaggregated particles to the O/W interfaces. Conversely, the less energetic process (rotor-stator) is less suited to reduce significantly size of the silica aggregates and is less suited to transfer the aggregates from the continuous phase to the O/W interfaces. The energy delivered by the emulsification mixer controls the particles organization and partitioning, and thus the final properties of Pickering O/W emulsion.

**Keywords:** Pickering emulsions, paraffin, silica, partially hydrophobic silica, partitioning, ultrasonic, rotor-stator mixer, direct emulsions, stability

## 1. Introduction

Particle-stabilized emulsions, otherwise known as Pickering emulsions, are an interesting alternative to classic surfactant-stabilized emulsions. Indeed, the presence of solid particles at the liquid interfaces and in the bulk conditions their end-use properties (for example, flowing and spreading ability), which draws the attention of industry and scientists. As a consequence, the development of new products has been promoted and a lot of studies are led to understand their structure [1].

The type of emulsions, direct oil-in-water O/W and reverse water-in-oil W/O, depends on the oil-versus-water wetting preference (wettability). The wettability is characterized by the contact angle of the particles at the water/oil interface [2]. The first approach is empirical and considers that the phase which preferentially wets the particles is the continuous phase of the emulsion [3]. Another approach considers the initial dispersion of the particles (in oil or water) during the preparation of emulsions. It influences also the type of emulsions. In the case of intermediate wettability, the continuous phase of the emulsion corresponds to that in which the particles are initially dispersed [4], [5]. The origin of this phenomenon comes from the contact angle hysteresis [6]. Actually, for particles inside the water, the receding contact angle has to be used while for particles in oil, the advancing contact angle has to be analyzed. The other explanation comes from the fact that the surrounding initial liquid around the particles has an influence on the mobility and adsorption of the particles at the interface. For an optimal anchoring at the interface, the initial film of liquid on the particles has to dewet from the surface of the particles. This has been demonstrated for particles with controlled roughness [7], [8] or even observed for natural sourced particles with pronounced surface heterogeneities (roughness) [9]. Recently, we have demonstrated that O/W Pickering emulsions could be formulated with partially hydrophobic silica (HDK H30). This preliminary study was conducted for 20 vol.% of paraffin or dodecane oil and prepared with a

rotor-stator stirrer. To our knowledge, no systematic study has been performed on this kind of non-conventional, atypical and anti-bancroft emulsions. This is one of the aims of this study.

In addition, the repartition of the particles inside the emulsion influences considerably the stability and also the end-use properties of the emulsions such as the texture, as well as flowing, and spreading ability of the emulsion. Two extremes configurations can be encountered. On the one hand, all the particles are anchored onto the droplets while no particle remains in the continuous phase [2]. On the other hand, all the particles remain in the continuous phase forming bridge between the droplets [10] [11]. This configuration leads generally to a gel behavior of the emulsion. A lot of intermediate configurations occur and are mainly related to the contact angle value of the particle at the interface. The impact of the contact angle on the partitioning of the particles into Pickering emulsions starts to be documented [4], [5].

Several approaches have been developed to probe the repartition of the particles in the emulsions. Confocal laser scanning microscopy [12], [13], [14], [15], [16], transmission electron cryomicroscopy [17], [18], [19], [20], atomic force microscopy (AFM) [17], [18], [19], [20], [21], neutron reflectometry [22], [23], Raman spectroscopy [19] and gel trapping are some examples [24]. We recently highlighted that rheology of the emulsions [10] or even interfacial rheology [25] can give pertinent information on the morphology of the particles inside Pickering emulsions. It is difficult with all these techniques to quantitatively estimate in the whole volume of the emulsion both the quantity of particles remaining inside the continuous phase and those adsorbed onto the droplets. Gravimetric approaches based on the separation of the emulsion phases followed by a quantitative determination of the number of particles inside one of them are well suited to tackle this issue [26], [27]. However, they do not give information on the configuration of the particles into the continuous phase. A

coupling of several techniques appears necessary to efficiently probe the partitioning and the morphology of the particles inside Pickering emulsions.

In this study, non-conventional or anti-Bancroft O/W Pickering emulsions stabilized by partially hydrophobic silica particles were produced. The particles are initially dispersed (wetted) in water. Paraffin/W emulsions containing 20 or 50 vol.% of dispersed phase stabilized with 1 or 4 wt.% of silica particles are formulated. Two emulsification mixers, *i.e.* high energy sonicator and less energetic rotor-stator, were employed in two emulsification processes. Particular interest was given to the organization, size and partitioning (interfaces/continuous phase) of the particles during the emulsification processes. Emulsions stable over 2 months were obtained since the particles were systematically adsorbed at the paraffin/W interfaces for all the systems. The most energetic process (sonicator, about  $10^9$  W/m<sup>3</sup>) favored disaggregation of the silica particles only in the presence of paraffin oil. Furthermore, its energy promoted diffusion of the smallest disaggregated particles to the paraffin/W interfaces. Conversely, the less energetic process (rotor-stator, about  $10^7$  W/m<sup>3</sup>) was not able to reduce significantly the size of the silica aggregates neither to transfer the aggregates from the continuous phase to the paraffin/W interfaces. Another aim of this study is to try to understand how energy delivered by the emulsification mixer controls internal structure and then final properties of Pickering O/W emulsions.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Chemical substances**

The paraffin oil was provided by Fisher Scientific (general-purpose grade). All the aqueous phases were prepared with a brine of 2 % NaCl (Sigma-Aldrich, 99.5 % of purity) in deionized water (Milli-Q, 18 M $\Omega$ ·cm). Powder of partially hydrophobic silica particles HDK H30 from Wacker Chemie AG were employed as stabilizing agent. From previous works

[28], their triphasic contact angle (silica/paraffin oil/water), was estimated to  $122^\circ$  and their critical surface energy to  $38 \text{ mJ/m}^2$ . These values are consistent with a rather hydrophobic behavior of silica particles, able to mostly stabilize water-in-oil emulsions. The native particle size was equal to 20 nm from SEM measurements. Powder of rhodamine B was provided by Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

## **2.2. Preparation of particle suspensions and emulsions**

Preparation of the suspensions of silica particles and the direct O/W emulsions is described in this section. First, the dispersion of the particles in water is shown. Then, the dispersion and homogenization of an oily phase into the silica suspension by two different processes are also presented. Each process was characterized by the used emulsification tool, *i.e.* a rotor-stator mixer or an ultrasonic probe.

### **2.2.1. Preparation of silica particles suspension**

The silica particle suspensions were mainly prepared at 1 wt.% and 4 wt.% of particles content relatively to water volume. All the suspensions were prepared by the means of a 550 Fisher sonic probe, the power was fixed at 120 W and each ultrasound pulsation lasted 2 s. First, a predefined quantity of powder of silica particles, according to the desired formulation, was poured into the aqueous phase. Then, the nanoparticles were wetted by the aqueous continuous phase with a magnetic stirrer for 48 hours. This long wetting step was necessary due to the hydrophobic nature of the silica. After that, in order to produce the particle suspension of silica, the wetted silica was disaggregated and dispersed into the aqueous phase with the sonic probe for 20 min. An equivalent length of 1 diameter of the probe was immersed into the suspension. Suspensions resulting from this process were used to disperse the oily phase in the emulsification processes.



### **2.2.2. Preparation of O/W direct emulsions**

Emulsions were prepared in batches of 70 mL. The emulsions were prepared at 20 vol.% and 50 vol.% of paraffin oil content respectively to the emulsion volume. When 20 vol.% of oil was dispersed in a 1 or 4 wt.% silica suspension, the content of silica particles relatively to emulsion volume corresponded to 0.8 and 3.2 wt.%, respectively. Silica particles content in emulsions with 50 vol.% of oil corresponded to 0.5 and 2 wt.% when dispersed in a 1 or 4 wt.% silica suspension. Note that for emulsions prepared with sonication, additional emulsions were prepared with silica content of 0.5 wt.%. Each formulation was subjected to both emulsification processes. The nature of emulsions, direct oil-in water or reverse water-in oil, was determined through a dilution test.

#### **2.2.2.1. Rotor-stator emulsification process**

Emulsions resulting from this emulsification process will be referred hereafter as rotor-stator emulsions. The dispersion and homogenization of the oily phase was performed in a batch mode with an UltraTurrax® DI 25 Basic using the S 25 N-10G stem from IKA-Werke GmbH & CO. First, a predefined volume of paraffin oil was poured in the previously prepared suspension of silica. A biphasic system was obtained. After that, an equivalent length of 2 diameters of the rotor-stator stem was immersed into the oily phase. Then, the rotor-stator was turned on at 13,500 rpm for 10 minutes.

#### **2.2.2.2 Ultrasonic emulsification process**

Emulsions issued from this process will be referred hereafter as sonicator emulsions. First, the dispersion of the oily phase was made in a batch mode with an UltraTurrax® (DI 25 Basic utilizing the S 25 N-10G stem), for 10 minutes at 13,500 rpm. Second, the homogenization

process was carried on with a 550 Fisher sonicator. Equivalent length of 1 diameter of the ultrasonic probe was immersed into the pre-emulsion. The power was fixed at 120 W and each ultrasound pulsation lasted 2 s, the total time of exposure to ultrasounds was 10 minutes. In order to ensure complete oil incorporation and a recirculating flow, emulsions were agitated once more with the rotor-stator during 10 minutes. This step was followed again by 10 minutes of ultrasonic homogenization.

### **2.3. Characterization of silica suspensions and Pickering emulsions**

In a first step, the particle size distribution of the silica particles (stabilizing agent) in suspension was characterized. In a second step, four different characterizations of emulsions were performed: droplet size distribution, viscosity behavior, microscopical characterization and an experimental material balance, which are detailed below.

#### **2.3.1. Particle size distribution of the particles of silica**

The size of the stabilizing agent, *i.e.* particles of silica, can be related to the stabilization of Pickering emulsions. In order to determine it, measurements were made with the dynamic light scattering (DLS) technique with a Malvern High Performance Particle Sizer (HPPS) instrument. Viscosity and refractive index of the dispersant in software parameters corresponded to those of brine. Measuring temperature was set at 20 °C. When turned on, it was important in a first step to let the temperature of the instrument stabilize for at least 30 minutes without measuring cell and with closed lid. The software could be opened at the end of this stabilization process. Diluted suspensions were poured into the measuring cell.

### **2.3.2. Microscopy imaging of emulsions**

Confocal microscopy was also used to characterize the emulsions. The main advantage of this microscopy is the possibility to clearly distinguish each component within the emulsion, *i.e.* the paraffin oil, the particles of silica and the water. Furthermore, this technique allowed also visualization of the arrangement of the silica particles in suspension, before and after the emulsification process.

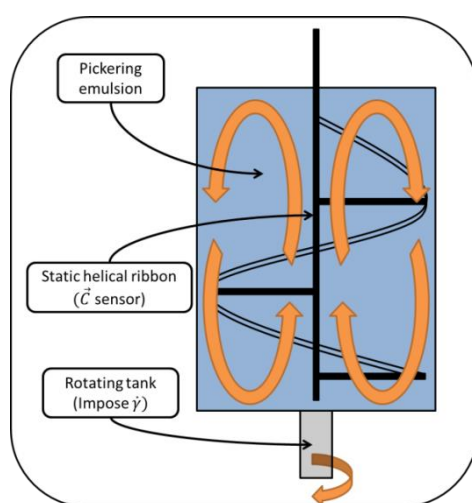
Confocal microscopy images were obtained with a confocal LSM 800 microscope from ZEISS International. The magnification was fixed at x25 and x63. Fresh emulsions and suspensions were prepared on purpose to obtain images from confocal microscopy. Particles were marked before emulsification as follows. A mother solution of 100 mg/L of rhodamine B was prepared and then diluted in order to have a final concentration of 10 ppm in different particles suspensions and Pickering emulsions. They were stored in a dark fresh place. The resulting samples were pink. The paraffin oil was not marked with any fluorescent dye.

### **2.3.3. Droplet size distribution of emulsions**

Droplet size distribution of emulsions was measured with a MasterSizer 2000<sup>®</sup>. This equipment uses a static light scattering technique (SLS) combined with the Fraunhofer diffraction model to obtain the emulsion droplet size distribution. To do so, emulsions were gently mixed before sampling, and then a sample of emulsion was poured into the dispersion unit of the device, filled with deionized water, until an obscuration level near 20 %. The rotation speed of the dispersion stirrer was fixed at 1500 rpm. The program was set to make three measurements of a same sample each 10 s. At the end of the test, the dispersion unit was completely emptied, cleaned with pure ethanol and washed three times with deionized water.

### 2.3.4. Rheological characterization of emulsions

Creaming of some emulsions could introduce an artifact during rheological measurements. Axial mixing of Pickering emulsions controls this behavior by gently continuously mixing the system [29]. A home-made rheo-reactor, a rotative rheometer equipped with a ribbon impeller (stator) placed in a rotating tank (rotor), previously developed in our laboratory was well adapted (Figure 1).



**Figure 1.** Schematic diagram of the rheo-reactor in laboratory. Its static stirring device (torque captor) is therein illustrated. The lower arrow shows the rotative direction of the tank (shear generator). The four upper arrows show the direction of the flux (axial) into the rheo-reactor.

The rheological behavior of emulsions was characterized with the rheo-reactor. The tank height was 6.8 cm and its diameter 5.5 cm. The pitch of the helical ribbon impeller was 4.2 cm and its diameter 4.5 cm. All the tests were made at 20 °C, the temperature was controlled by a thermostatic bath. The gap between the bottom of the tank and the impeller end was fixed at 4 mm. For this special geometry, the value of the stress constant ( $K_T$ ) was 0.90988 Pa.g<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> and of the strain constant ( $K_{\dot{\gamma}}$ ) was 2.749 Pa.g<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. The rotational velocity ( $\Omega$ )

of the tank was imposed and the torque ( $C$ ) was measured through the static helicoidal ribbon. So that the shear stress ( $\tau$ ) and shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) were obtained from the measured quantities

$$\tau = K_{\tau} \cdot C \qquad \dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \cdot \Omega$$

The rheological tests were made as follows. First, the emulsion was gently shaken, describing a vortex movement, in order to obtain a homogeneous system and a representative sampling. After that, the emulsion was poured into the rheo-reactor and the helical ribbon was lowered. Then, a flow test was performed in logarithmic sweeping mode between 100 rad/s and 1 rad/s. The delay before measurement and the measurement time were fixed at 30 s each. This procedure was repeated three times for each product.

### 2.3.5. Experimental material balance

With the purpose of quantifying the repartition of the particles into emulsions, an experimental material balance was carried on [28]. The basic idea was to separate the continuous phase from the dispersed phase without breaking the emulsion. To this aim, an accelerated creaming was performed via moderate centrifugation.

Firstly, the emulsions were centrifuged with an Allegra X-22 centrifuge from Beckman-Coulter. The emulsions were centrifuged for 30 minutes at 3,000 rpm. Two phases clearly appeared at the end of the centrifugation. The lightest phase will be referred as the “cream” and the heaviest one as the “continuous phase”. The droplet size ( $d_{50}$ ) of emulsions was controlled before and after centrifugation. No significant variation of diameter was observed.

Secondly, the continuous phase was removed from the emulsion. The weights of the recovered cream and of the continuous phase were recorded.

Thirdly, the silica content in the continuous phase was determined with a gravimetric method. A volume of emulsion was poured into a metallic container, heated up to a temperature over 180 °C. The whole system weight was controlled every 3 minutes until a

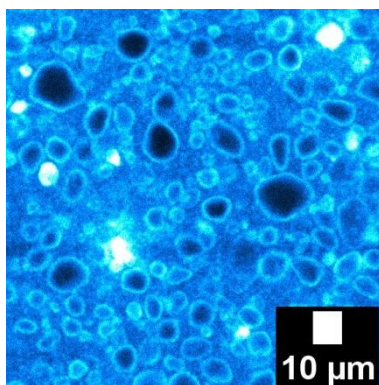
constant weight was reached. A white powder was observed at the end of the procedure. It corresponded to silica particles.

In parallel, emulsion creams were stored under darkness conditions at 20 °C in order to follow and study their stability. After 1 day or even up to 2 months of storage, some of them were redispersed (gently hand-shaking) in a particles-free continuous phase and size measurements were done.

### **3. Results and Discussions**

#### **3.1. Evolution of the average particle size of silica dispersed in water**

As previously exposed in section 2, emulsions resulting from two different emulsification processes were characterized. However, the dispersion process to obtain the silica suspension prior to emulsification was the same for both processes. After 48 hours of wetting of the partially hydrophobic silica particles in water, the size of particle aggregates was around  $9006 \pm 136$  nm. Figure 2 displays the confocal microscopy snapshot of an aqueous suspension of silica particles after 40 minutes of ultrasonic disaggregation (simulating total time of ultrasonic exposure to produce sonicator emulsions). Silica particles are represented in blue. In the image, big micrometric aggregates ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) are still perceived. As expected, the rather hydrophobic character of these silica particles prevented their full disaggregation in water even after 40 minutes of sonication. The energy delivered by the ultrasonic probe to disaggregate the silica in a hydrophilic environment met its limits.

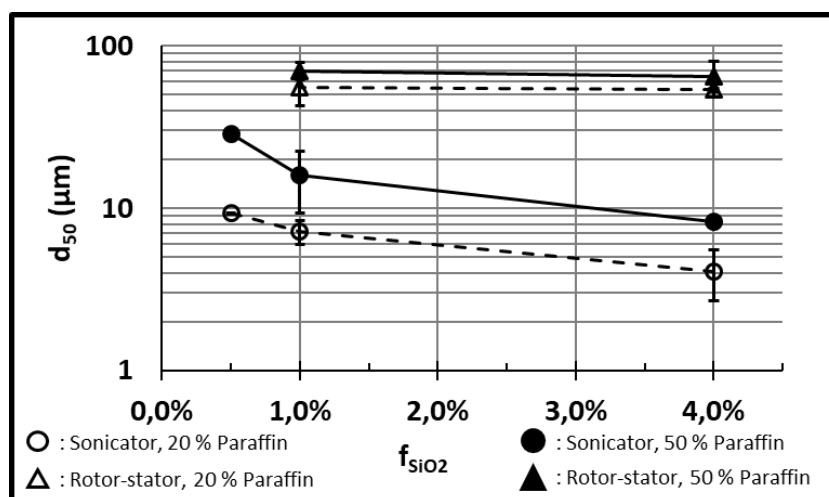


**Figure 2.** Confocal fluorescence images of an aqueous suspension of silica after 40 minutes of ultrasonic disaggregation. Silica particles are bluish.

### 3.2. Properties of O/W direct emulsions stabilized by partially hydrophobic silica particles

#### 3.2.1. Average droplet size and confocal microscopy

The average droplet size ( $d_{50}$ ) of emulsions as a function of the silica content and for oil contents of 20 vol.% and 50 vol.% is displayed in Figure 3.



**Figure 3.** Average droplet size ( $d_{50}$ ) of 20 vol. % and 50 vol. % O/W direct emulsions, stabilized with a suspension of 0.5, 1 or 4 wt.% silica particles content ( $f_{SiO_2}$ ) and prepared with the rotor-stator or the sonicator. The lines in the figure are meant to guide the reader.

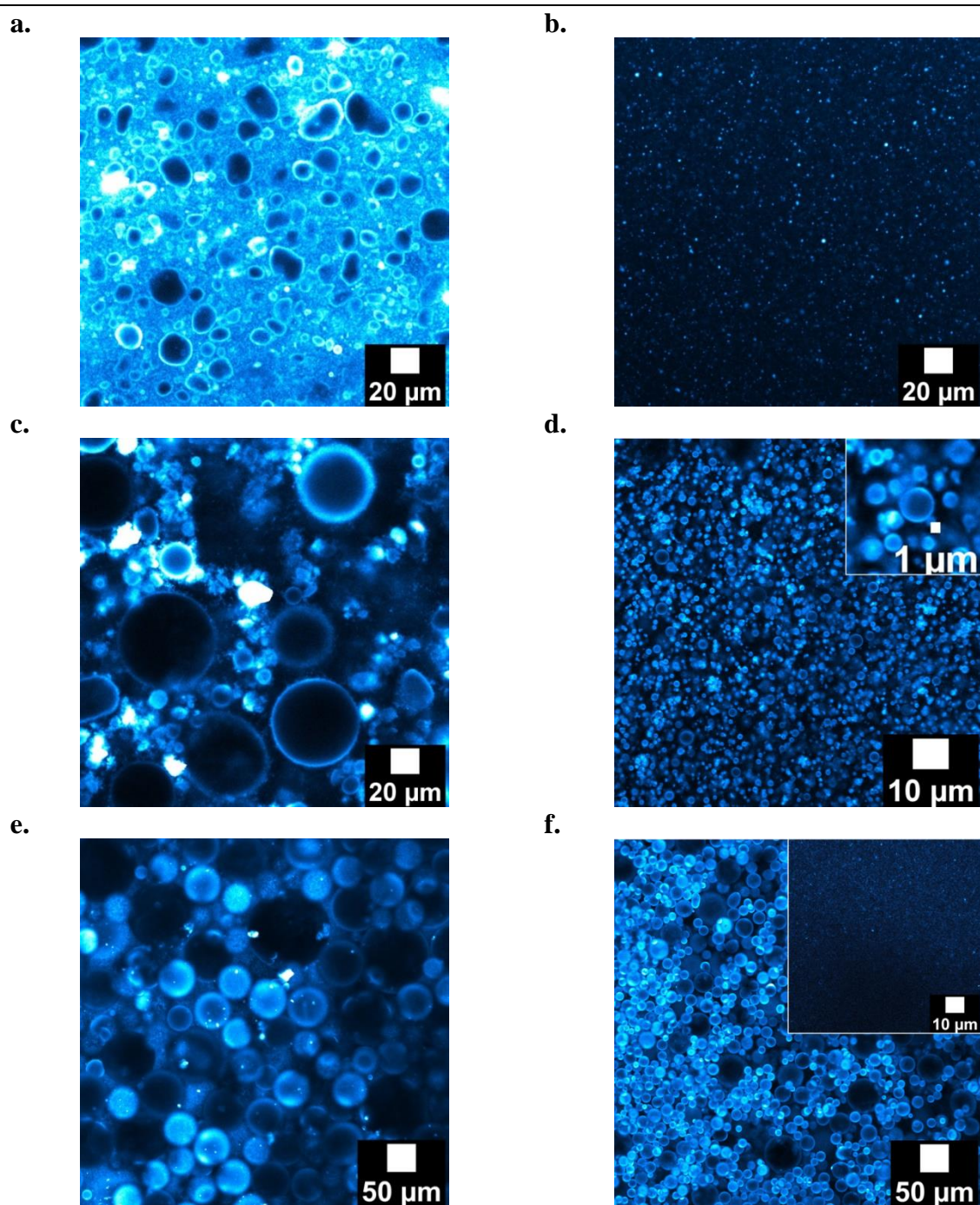
The average droplet size of rotor-stator emulsions is systematically higher (50 – 70  $\mu\text{m}$ ) than that of sonicator emulsions (4 – 20  $\mu\text{m}$ ). This would be consistent with the energy provided by each emulsification device, which are about  $10^7 \text{ W/m}^3$  for the rotor-stator and  $10^9 \text{ W/m}^3$  for the sonicator [30]. The most energetic device is able to produce the largest interfacial area to be stabilized by the silica particles. This means that for a same content of dispersed phase and stabilizing agent, the smallest droplets are produced by the sonicator. Also, increasing silica content from 0.5 to 4 wt.% in sonicator emulsions produces a reduction of the average droplet size from 28.8 to 8.3  $\mu\text{m}$  at 50 vol.% of paraffin oil, for exemple. This was expected as the highest content of stabilizing agent (silica particles) would be able to stabilize the biggest interfacial area (developed by the emulsification process), producing in consequence the smallest droplets. In contrast, no effect of the particle content in the average droplet size of rotor-stator emulsions was perceived, even when it was four-folded (from 1 wt.% to 4 wt.%).

Images obtained from confocal microscopy are displayed in Figure 4. First, they confirm the behaviour of average droplet sizes displayed in Figure 3. Furthermore, the contours of droplets of rotor-stator and sonicator emulsions are blue, which means that silica particles are indeed attached to O/W interfaces for all the prepared emulsions. However, the organisation of the silica particles varies. It depends on the oil content, the silica amount and the stirring mode. This is in particular perceptible when a significant amount of silica is contained in the emulsion (4 wt.%). Figure 4c, displaying a rotor-stator emulsion, shows that micrometric silica aggregates are present around droplets while they are not present around droplets of a sonicator emulsion (Figure 4d). Actually, the energy dissipated by the stirrer plays three roles. A part of the energy serves to reduce the size of the droplets, another part of the energy produces the breakage of the silica aggregates, and the last part of the energy aims to promote



the transfer of the silica particles from the continuous phase to the O/W interface. The energy delivered from the ultrasonic probe is probably enough to fill the three roles.

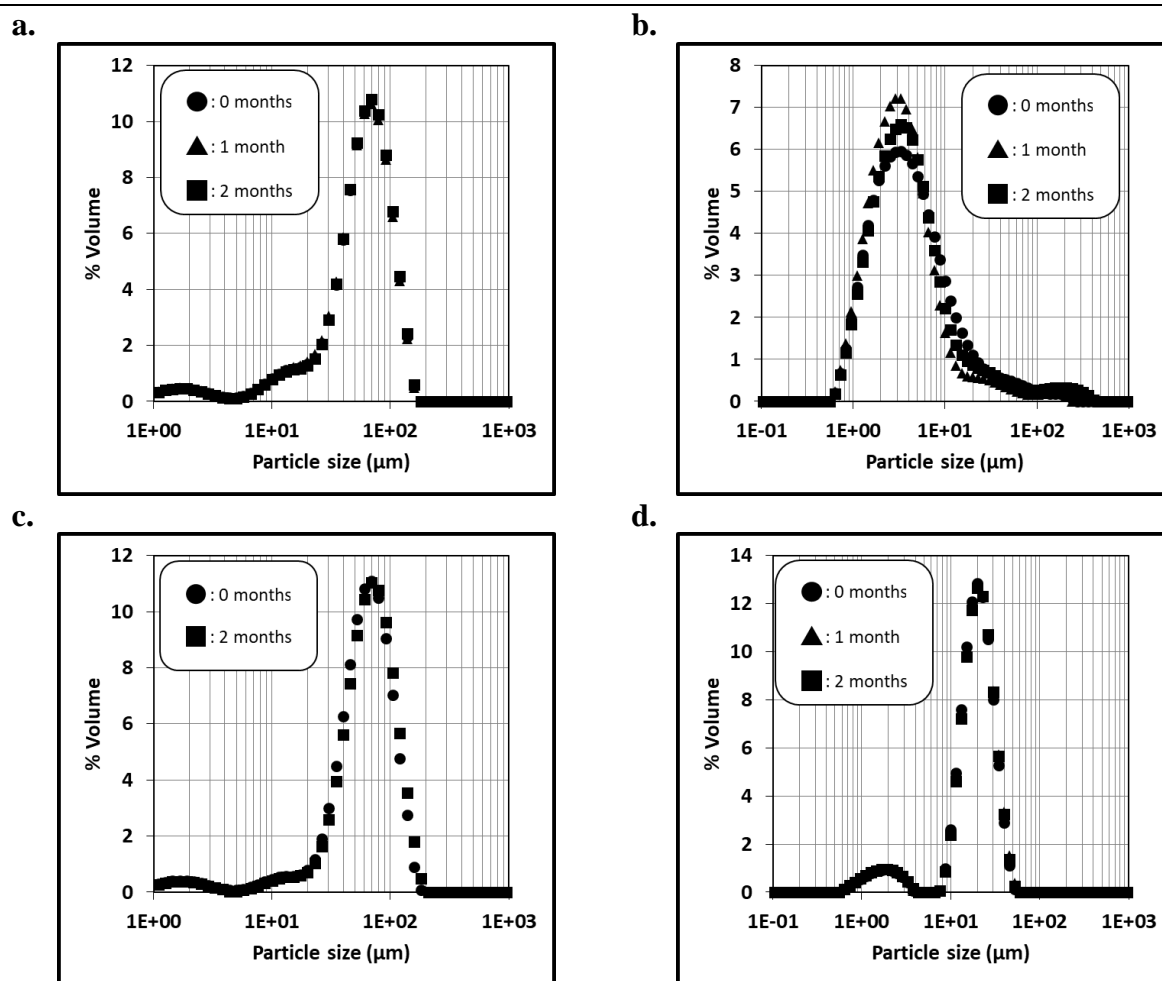
Silica particles must be numerous enough and able to reach interfaces in order to stabilize them. The structure of the silica particles is not the same whether the emulsion is prepared with a rotor-stator (Figure 4a) or a sonicator (Figure 4b). Only small aggregates of silica are present in the continuous phase of sonicator emulsions, in coherence with the measured particles sizes in DLS ( $402 \pm 293$  nm). However, in the continuous phase of rotor-stator emulsions, besides small nanometric aggregates, large micrometric aggregates are also observed. Two reasons could explain this difference between both emulsification processes. First, the contact (wetting or partial wetting) of these rather hydrophobic particles with the oily phase during emulsification promotes their disaggregation. So, hydrophobic chemical functions (dimethylsiloxyl) in surface of the silica particles are not exposed anymore (or not totally exposed) to hydrophilic interactions (hydrogen bonds or dipole-dipole interactions, for example) of the continuous phase (water) [31], [32]. Once the silica particles disaggregated, thermodynamics must favour this final (smaller) aggregation state. Second, the energy delivered from the sonication probe (about  $10^9$  W/m<sup>3</sup>) is not only enough to break O/W interfaces but also to promote diffusion of silica particles towards them. The energy delivered by the rotor-stator (about  $2.2 \times 10^7$  W/m<sup>3</sup>) is not sufficient to promote this mass transfer of the silica from the continuous phase to the interfaces [33]. Indeed, even after 30 minutes of mixing, the average droplet size of rotor-stator emulsions is not significantly modified ( $d_{50} = 61.4 \pm 0.6$  μm). It can be concluded that the successful disaggregation of partially hydrophilic particles depends on (i) the physico-chemistry of the environment and (ii) the energy delivered by the emulsification process. In other words, silica particles must be wetted (totally or partially) by a compatible physico-chemical environment and the energy delivered by the emulsification process must be enough to promote their diffusion to O/W interfaces.



**Figure 4.** Confocal fluorescence images of emulsions prepared with rotor-stator (left side of mosaics) or sonicator (right side of mosaics) process. (a, b) Continuous phases after separation of emulsions containing (c, d) 20 vol.% of dispersed phase and stabilized with 4 wt.% of silica particles. (e, f) Emulsions containing 50 vol.% and 1 wt.% of silica particles. Silica particles are bluish.

### 3.2.2. Stability

It was possible to emulsify 20 and 50 vol.% of paraffin oil into aqueous suspensions containing 1 and 4 wt.% of partially hydrophobic silica particles. At the end of rotor-stator and sonicator emulsification processes no leaking of oil from emulsions was observed. The O/W emulsions were stable during several months (Figure 5). The emulsions were stored in a dry and dark place at 20 °C. It is interesting to note that the droplet size distributions do not change significantly, or even do not change at all with time. In addition, no separation of oil was visible during this period. Coalescence of the droplets does not occur due to the presence of silica at the oil/water interfaces for all the emulsions. So, direct Pickering emulsions were successfully stabilized by rather hydrophobic silica particles and this, independently of the energy delivered by the emulsification process ( $10^7$  or  $10^9$  W/m<sup>3</sup>).



**Figure 5.** Evolution through several months of the droplet size distributions from rotor-stator emulsions (left side of mosaics) and sonicator emulsions (right side of mosaics). Emulsions prepared with (a, b) 20 vol. % of oil and 4 wt. % of particles as well as (c, d) 50 vol. % of oil and 1 wt. % of particles are showed.

Additional experiments were performed to assess the stability of these Pickering emulsions. After separation of phases (centrifugation of emulsions at 3,000 rpm for 30 minutes), the cream was recovered and stored in a dark room at constant temperature of 20 °C. After a period (from 1 day up to 2 months for some samples), the cream was redispersed in a silica-free continuous phase. Droplet size distributions were measured for these emulsions and compared with those of fresh emulsions. The results are reported in Figure S1 of the

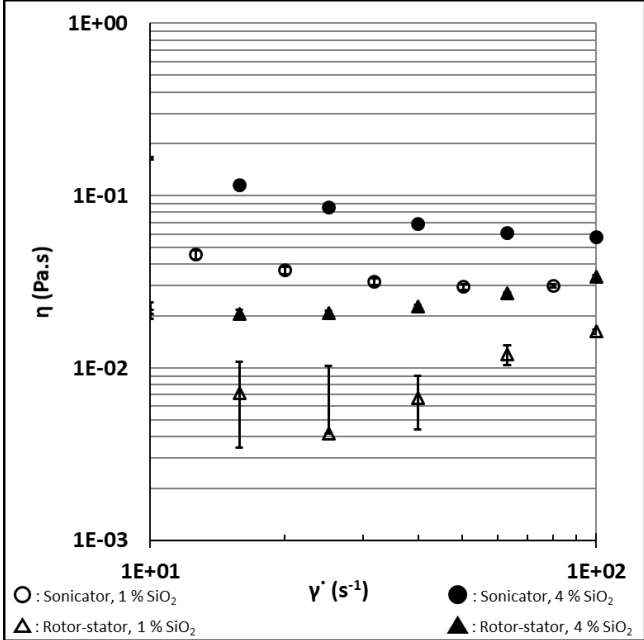
Supporting material. No substantial variation of the droplet size distributions can be observed between fresh emulsions and redispersed creams. These results confirm stability of these Pickering emulsions, more particularly the absence of coalescence even after centrifugation. In addition, this verifies also the strong anchoring energy of the silica particles at the O/W droplets interface since no detachment of particles seems to occur after redispersion of cream in silica-free continuous phase, contrarily to what is currently observed with surfactant-based emulsions.

### **3.2.3. Viscosity**

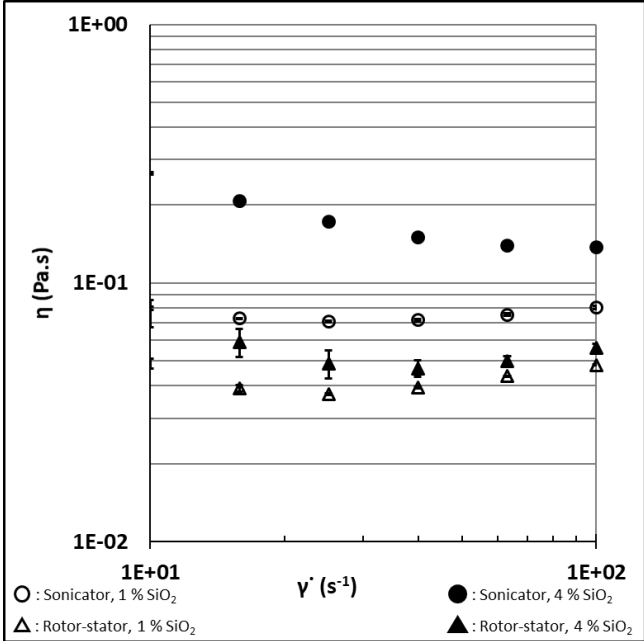
Figures 6a and 6b show the viscosity of emulsions as a function of the shear rate for the rotor-stator and sonicator emulsions prepared with 20 vol. % and 50 vol. % of paraffin oil stabilized by 1 wt. % and 4 wt. % of partially hydrophobic silica particles. The rheological behaviour of emulsions is consistent with the non-Newtonian behaviour of these systems. In particular, the viscosity ( $\eta$ ) decreases with the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) as expected for emulsions, which are classically shear-thinning [29], [34]. The slight increase of the flow curves at high shear rates is not physical can be explained by secondary re-circulations of emulsion in the rheo-reactor. Figure 6 also shows that viscosity values of rotor-stator emulsions are lower than those of sonicator emulsions. The lower values of  $d_{50}$  of the latter compared to the former could explain this difference. At a same fraction of paraffin, the highest interfacial area is developed by the smallest droplets, increasing the surface interaction between objects in the emulsion and so the viscosity of the system. In addition, for emulsions prepared with the same fraction of paraffin oil and the same homogenization device, the viscosity of emulsions stabilized by 4 wt.% of particles is greater than those stabilized by 1 wt. %. Total quantity of particles in each system should explain this trend, the highest amount is into emulsions containing 4 wt.% of particles. This is explained by the fact that a higher quantity of particles

means higher possibilities of interactions among dispersed objects. This increases the viscosity of the emulsion.

a.



b.



**Figure 6.** Comparison of the flow curves of rotor-stator and sonicator O/W emulsions, stabilized with 1 and 4 wt. % of particles and prepared with (a) 20 % and (b) 50 % of paraffin oil. Evolution of viscosity ( $\eta$ ) as a function of the shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) is displayed.

### 3.3. Characterization of the repartition of silica particles inside the O/W emulsions

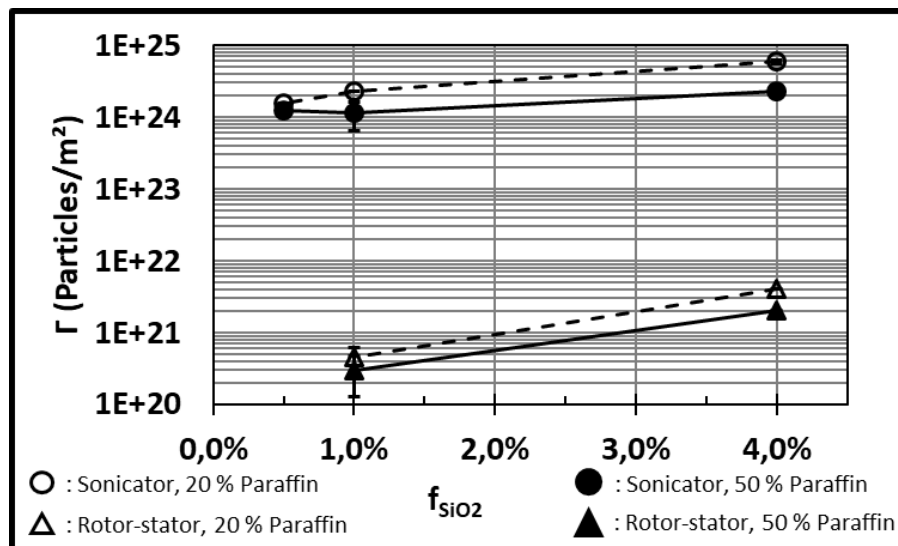
Previously, the impact of the emulsification process in the silica particles organization and  $d_{50}$  of emulsions was observed (Figures 3 and 4). Moreover, images from confocal microscopy highlight (qualitatively) that the organization of particles into emulsion depends on the emulsification process (Figure 4). Thus, in order to quantify the silica particles associated to the dispersed phase of the emulsion, gravimetric analysis were realized. Two parameters help to its quantification. The first one, the fraction of silica particles attached to interfaces (Equation 1) is calculated from the silica particles recovered in the continuous phase ( $m_{Silica,Continuous}$ ) and the whole quantity of silica in the emulsion ( $m_{Silica,Total}$ ). For example, the masses of silica particles recovered in the continuous phase of emulsions prepared with 20 vol.% of paraffin oil, stabilized by 4 wt.% (2.240 g) of silica particles were  $m_{Silica,Continuous} = 0.751$  g for the rotor-stator process and 0.541 g for the sonicator process. For emulsions prepared with 50 vol.% of oil and 1 wt.% (0.350 g) of silica particles, those values reached 0.136 g (rotor-stator process) and 0.094 g (sonicator process). Fractions of adsorbed particles were estimated around 60 % for the rotor-stator emulsions and 75 % for the sonicator ones. These results emphasize that higher amount of particle are attached at the interfaces compared to those remaining in the continuous phase. This is particularly true for the sonicator emulsions.

$$Fraction\ on\ the\ droplets = \frac{m_{Silica,Total} - m_{Silica,Continuous}}{m_{Silica,Total}} \quad (1)$$

The second parameter used to study the particle repartition within the emulsion is the interfacial concentration of silica  $\Gamma$  (Equation 2), which corresponds to the number of silica particles per unit of developed area ( $A_{Interfacial}$ ). It is calculated from the silica particles

remaining in the emulsions cream ( $m_{Silica,Total} - m_{Silica,Continuous}$ ), the silica density ( $\rho_{Silica}$ ) and the size of aggregates ( $V_{Silica\ aggregate}$ ). The latter was calculated assuming that the aggregates were spherical and that their size was about 10  $\mu\text{m}$  in rotor-stator emulsions and 400 nm in the sonicator ones. This parameter is important to take into account size of the silica aggregates attached into the O/W interfaces.

$$\Gamma = \frac{m_{Silica,Total} - m_{Silica,Continuous}}{\rho_{Silica} \cdot A_{Interfacial} \cdot V_{Silica\ aggregate}} \quad (2)$$



**Figure 7.** Interfacial concentration of 20 vol. % and 50 vol. % O/W emulsions prepared with the sonicator and rotor-stator homogenizers.

Figure 7 shows the adsorbed number of particles relative to the surface of the droplets for the different emulsions. It can be noticed that the interfacial concentration of silica particles increases with the quantity of particles present in the emulsion. These results correspond to those reported with classical adsorption isotherms for which  $\Gamma$  increases with the concentration of particles [35], [36]. In parallel, the interfacial concentration decreases as the



fraction of paraffin increases. On one side, at the same silica concentration, a higher fraction of paraffin oil means a higher volume of dispersed phase available to produce droplets, and creates a larger interfacial area. On the other side, a higher content of paraffin oil, and thus a lower content of water with a constant concentration of silica particles, reduces the quantity of silica particles within emulsion. The emulsions prepared with the highest fraction of paraffin oil distribute the smallest quantity of particles (0.5 or 2 wt.% of silica relatively to emulsion volume) in a larger interfacial area than those prepared with the lowest fractions of paraffin (0.8 or 3.2 wt.% of silica relatively to emulsion volume). Figure 7 also shows that sonicator emulsions have the highest interfacial concentration of silica particles. This should be explained by the energy supplied during the emulsification process by each stirrer and by two effects taking place simultaneously. First, for a same emulsion composition, energy delivered by the rotor-stator ( $10^7 \text{ W/m}^3$ ) only creates big droplets while more important energy provided by sonicator ( $10^9 \text{ W/m}^3$ ) is able to produce the smallest droplets (Figure 3). Consequently, more droplets are produced, and more interfacial area is generated to distribute the particles of silica. Second, since the energy delivered by the sonicator is enough to produce the disaggregation of silica during emulsification (in presence of oil), silica particles attached to interfaces are less voluminous (Figure 4c) compared to those in rotor-stator emulsions (Figure 4d). As a consequence, in a unit area, it seems possible that the number of particles arranged is higher when particles are the smallest ones. To sum up, the energy provided by the sonicator is able to create the highest interfacial area and also to produce the smallest particles, and hence the highest interfacial concentrations. These results confirm qualitatively and quantitatively the previous conclusions and the confocal fluorescence images of the emulsions.

In conclusion, repartition of silica particles among O/W interfaces depends on (i) the energy delivered by the emulsification stirrer, (ii) the content in dispersed phase and (iii) the stabilizing agent as well as (iv) the structure of the particles.

#### 4. Conclusions

In this study, non-conventional O/W Pickering emulsions stabilized by hydrophobic silica particles initially wetted in the aqueous phase are addressed. The influence of two different emulsification processes, *i.e.* sonicator and rotor-stator, on the dispersion of silica particles and droplets into Pickering emulsions was evaluated. In particular, special focus was made in the impact of each process on the structuration and the repartition of partially hydrophobic silica particles. Emulsions with 20 or 50 vol.% of dispersed oil phase (paraffin), with a continuous water phase containing 1 or 4 wt.% of silica particles were characterized by granulometry, confocal microscopy, gravimetry and rheology.

The highly energetic disaggregation process (sonicator,  $10^9$  W/m<sup>3</sup>) met a limit in decreasing size of partially hydrophobic silica particles when the environment is purely hydrophilic (water). However, during the emulsification process in presence of the hydrophobic liquid phase (paraffin oil), disaggregation of particles is promoted as well as the diffusion of small particles towards the O/W interfaces. In contrast, a less energetic process (rotor-stator,  $10^7$  W/m<sup>3</sup>) is not able to favor the disaggregation of particles and to produce an efficient transfer of the aggregates towards the interfaces.

The most energetic process (sonicator) produces the smallest droplets not only because it generates the largest interfacial area but also, because silica particles can diffuse to new O/W interfaces and stabilize them. However, the size of the aggregates and their repartition is significantly affected by the stirring energy.

Stable emulsions, over 2 and 8 months, were obtained thanks to the hydrophobic silica particles regardless of the emulsification process (rotor-stator or sonicator).

The emulsification process impacts repartition of silica particles into Pickering emulsions. More precisely, when emulsions were prepared with the most energetic process ( $10^9$  W/m<sup>3</sup>), the silica particles were distributed on a larger interfacial area than when prepared with the less energetic process ( $10^7$  W/m<sup>3</sup>). Also, diffusion of particles to O/W interfaces was favored with the former process.

The emulsification process is a mean to control viscosity and droplet size of Pickering emulsions through the energy delivered to the system, by modifying the organization of silica particles. As a consequence, diffusion and repartition of the silica particles among O/W interfaces into emulsions are impacted too.

## 5. References

- [1] V. Scmitt, M. Destribats and R. Backov, *Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof*, C. R. Physique 15 (2014) 761-774
- [2] M. Destribats, S. Gineste, E. Laurichesse, H. Tanner, F. Leal-Calderon, V. Héroguez and V. Schmitt, *Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties?*, Langmuir 30 (2014) 9313–9326.
- [3] P. Finkle, H. Draper and J. Hildebrand, *The theory of emulsification*, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2780-2788.
- [4] B. Binks and S. Lumsdon, *Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 2959-2967.
- [5] N. Yan, M. R. Gray and J. H. Masliyah, *On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 193 (2001) 97-107.
- [6] B.P. Bink and J. A. Rodrigues, *Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil*, Langmuir 19 (2003) 4905-4912.
- [7] M. Zanini, C. Marschelke, S. E. Svelostav, E. Marini, A. Synytska and L. Isa, *Universal emulsion stabilisation from the arrested adsorption rough particles at liquid-liquid interfaces*, Nat. Comm. 8 (2017) 15701.
- [8] A. San-Miguel and S. H. Behrens, *Influence of nanoscale particle roughness on the stability of Pickering emulsions*, Langmuir 28 (2012) 12038-12043.
- [9] B. P. Binks, J. H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock and C. P. Whitby, *Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions*, Langmuir 21 (2005) 8161-8167.

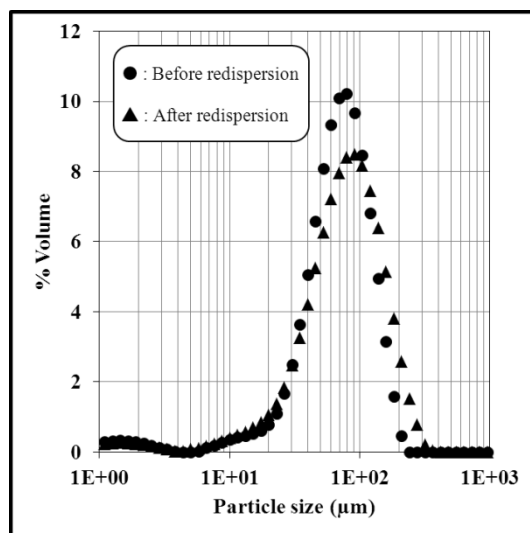
- [10] S.F. Velandia, P. Marchal, C. Lemaitre, V. Sadtler and T. Roques-Carmes, *Evaluation of the repartition of the particles in Pickering emulsions in relation with their rheological properties*, J. Colloid Interface Sci. 589 (2021) 286-297.
- [11] M. Dinkgreve, K. P. Velikov and D. Bonn, *Stability of LAPONITE®-stabilized high internal phase Pickering emulsions under shear*, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 22973-22977.
- [12] A. Schroder, M. Laguerre, J. Sprakel, K. Schroen and C.C. Berten-Carabin, *Pickering particles as interfacial reservoirs of antioxidants*, J. Colloid Interface Sci. 575 (2020) 489-498.
- [13] F. Sabri, W. Raphael, K. Berthomier, L. Fradette, J.R. Tavares and N. Virgilio, *One-step processing of highly viscous multiple Pickering emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 560 (2020) 536-545.
- [14] Y. Xue, X. Li and J. Dong, *Interfacial characteristics of block copolymer micelles stabilized Pickering emulsion by confocal laser scanning microscopy*, J. Colloid Interface Sci. 563 (2020) 33-41.
- [15] L.L. Dai, S. Tarimala, C.Y. Wu, S. Guttula and J. Wu, *The structure and dynamics of microparticles at Pickering emulsion interfaces*, Scanning 30 (2008) 87-95.
- [16] M. Kaganyuk and A. Mohraz, *Role of particles in the rheology of solid-stabilized high internal phase emulsions*, J. Colloid Interface Sci. 540 (2019) 197-206.
- [17] M.C. Tatry, Y. Qiu, V. Lapeyre, P. Garrigue, V. Schmittand V. Ravaine, *Sugar-responsive Pickering emulsions mediated by switching hydrophobicity in microgels*, J. Colloid Interface Sci. 561 (2020) 481-493.
- [18] Y. Bao, Y. Zhang, P. Liu, J. Ma, W. Zhang, C. Liu and D. Simion, *Novel fabrication of stable Pickering emulsion and latex by hollow silica nanoparticles*, J. Colloid Interface Sci. 553 (2019) 83-90.

- [19] J. Wang, H. Deng, Y. Sun and C. Yang, *Montmorillonite and alginate co-stabilized biocompatible Pickering emulsions with multiple-stimulus tunable rheology*, J. Colloid Interface Sci. 562 (2020) 529-539.
- [20] C.E.P Silva, K.C. Tam, J.S. Bernardes and W. Loh, *Double stabilization mechanism of O/W Pickering emulsions using cationic nanofibrillated cellulose*, J. Colloid Interface Sci. 574 (2020) 207-216.
- [21] E. Tsabet and L. Fradette, *Study of the properties of oil, particles, and water on particle adsorption dynamics at an oil/water interface using the colloidal probe technique*, Chem. Eng. Res. Des. 109 (2016) 307-316.
- [22] J.R. Lu, T.J. Su and R.K. Thomas, *Structural conformation of bovine serum albumin layers at the air–water interface studied by neutron reflection*, J. Colloid Interface Sci. 213 (1999) 426-437.
- [23] M. Campana, S.L. Hosking, J.T. Petkov, I.M. Tucker, J.R.P. Webster, A. Zarbakhsh and J.R. Lu, *Adsorption of bovine serum albumin (BSA) at the oil/water interface: A neutron reflection study*, Langmuir 31 (2015) 5614–5622.
- [24] V. N. Paunov, O. J. Cayre, P. F. Noblea, S. D. Stoyanov, K. P. Velikov and M. Golding, *Emulsions stabilized by food colloid particles: Role of particle adsorption and wettability at the liquid interface*, J. Colloid Interface Sci. 312 (2007) 381–389.
- [25] S.F. Velandia, D. Ramos, M. Lebrun, P. Marchal, C. Lemaitre, V. Sadtler and T. Roques-Carnes, *Exploring the link between interfacial and bulk viscoelasticity in reverse Pickering emulsions*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 624 (2021) 126785.
- [26] T. Fuma and M. Kawaguchi, *Rheological responses of Pickering emulsions prepared using colloidal hydrophilic silica particles in the presence of NaCl*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 465 (2015) 168-174.

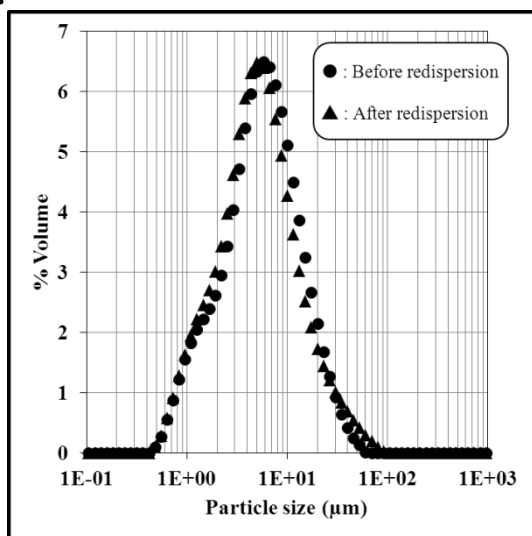
- [27] C. Joseph, R. Savoie, C. Harscoat-Schiavo, D. Pintori, J. Monteil and F. Leal-Calderon, C. Faure, *O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: Role of the emulsification process and of composition parameters*, Food Res. Int. 116 (2019) 755-766.
- [28] D.M. Ramos, V. Sadtler, P. Marchal, C. Lemaître, L. Benyahia, T. Roques-Carnes, *Insight into the emulsification process effect on particles distribution in Pickering emulsions: A series of rheological and gravimetric tests*, Chem. Eng. Trans. 86 (2021).
- [29] M. Roustan, *Agitation. Mélange – Caractéristiques des mobiles d'agitation*, Techniques de l'ingénieur (2005) J 3 802.
- [30] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhem and B. Abismail, *Ultrasound emulsification – An overview*, J. Dispers. Sci. Technol. 23 (2002) 333-349.
- [31] B. P. Binks and J. H. Clint, *Solid wettability from surface energy components: Relevance to Pickering emulsions*, Langmuir, 18 (2002) 1270-1273.
- [32] R. Villota, J. G. Hawkes and H. Cochrane, *Food applications and toxicological implications of amorphous silicon dioxide*, Crit. Rev. Food Sci. Nut. 23 (1986) 289-321.
- [33] K. Golemanov, S. Tcholakova, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan and A. Lips, *Latex-particle-stabilized emulsions of anti-Bancroft type*, Langmuir 22 (2006) 4968-4977
- [34] S.R. Derkach, *Rheology of emulsions*, Adv. Colloid Interface Sci. 151 (2009) 1-23.
- [35] X. Hua, J. Frechette and M.A. Bevan, *Nanoparticle adsorption dynamics at fluid interfaces*, Soft Matter 19 (2018) 3818-3828.
- [36] M. I. Volkova-Gugeshashvili, A. G. Volkov and V. S. Markin, *Adsorption at liquid interfaces: The generalized Frumkin isotherm and interfacial structure*, Russ. J. Electrochem. 42 (2006) 1073–1078.

Supporting article: Properties of direct O/W emulsions stabilized by non-conventional particles of partially hydrophobic silica controlled by rotor-stator or ultrasonic emulsification

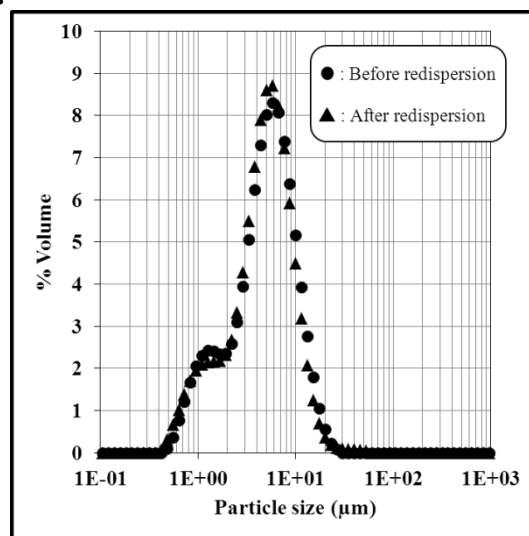
a.



b.



c.



**Figure S1.** Droplet size distributions of emulsions (dots) and of redispersed creams in silica-free continuous phases. (a) Rotor-stator emulsion with 4 wt.% silica particles and 50 vol.% paraffin oil. Sonicator emulsions with 20 % of paraffin oil and stabilized with (b) 1 wt.% or (c) 4 wt.% silica particles.



*« L'idéal, comme nous les savons, c'est ce qu'il n'est jamais possible de  
trouver. »*

*L'insoutenable légèreté de l'être, Milan Kundera*

## CHAPITRE V.

# ÉMULSIONS DIRECTES STABLES TRÈS CONCENTRÉES À FAIBLE CONTENU DE PARTICULES

### Introduction

Dans les chapitres précédents, des particules de silice partiellement hydrophobes ont été utilisées pour stabiliser des émulsions inverses et directes préparées avec, dans un premier temps, un même procédé d'émulsification. Dans un deuxième temps, des émulsions directes ont été formulées avec ces mêmes particules et préparées avec deux procédés d'émulsification délivrant deux puissances volumiques différentes. L'obtention d'émulsions directes stables avec des particules théoriquement adaptées, en termes d'affinité, à la préparation d'émulsions inverses est un résultat marquant des travaux précédents.

Dans les derniers travaux de cette thèse, les limites de la composition d'émulsions directes, préparées avec les deux procédés d'émulsification retenus précédemment, sont poussées jusqu'à une concentration de 65 % v/v. Au-delà de cette concentration, l'incorporation d'huile n'est pas possible avec les particules de silice utilisées. Des émulsions directes stables à 65 % v/v de phase dispersée sont obtenues, même lorsque la quantité de silice rapportée au volume totale de l'émulsion est très faible (0,35 % p/v comparé à 1,4 % p/v) et qu'elles sont préparées avec le procédé le moins énergétique ( $10^7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  contre  $10^9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Ces résultats confirment la robustesse du système Pickering ainsi que des procédés de fabrication.

La quantité (en nombre) de silice adsorbée aux interfaces, estimée avec la méthode utilisée dans le Chapitre IV, est la plus importante dans le cas des émulsions préparées aux ultrasons à toutes les fractions de paraffine dispersée. Ce qui confirme la répartition de l'énergie des ultrasons en trois parties : (i) diminution de la taille de goutte, (ii) diminution de la taille des agrégats de silice et (iii) promotion de la migration des particules depuis la phase continue

vers les interfaces. L'effet de la fraction de paraffine sur la taille de gouttes est plus important pour les émulsions préparées aux ultrasons que celles au rotor-stator.

La taille moyenne de gouttes des émulsions préparées aux ultrasons est toujours inférieure à celles obtenues au rotor-stator. Aussi, la viscosité des premières est toujours supérieure à celle des dernières. Ces deux paramètres sont liés. En particulier, les images de microscopie confocale des émulsions à 65 % v/v et 1 % p/v (donc 0,35 % p/v rapporté au volume total de l'émulsion) de silice montrent que les gouttelettes s'organisent différemment selon le procédé. Les gouttelettes les plus petites occupent tout l'espace focal, les interactions stériques sont le plus nombreuses et la viscosité des émulsions est donc la plus élevée. Au contraire, moins d'interactions sont observées entre les gouttelettes les plus grosses, des interstices sans objets sont visibles. La viscosité des émulsions préparées au rotor-stator est la plus faible. Lorsque la quantité de silice est augmentée à 4 % p/v (donc 1,4 % p/v rapporté au volume total de l'émulsion), de la silice en excès est perçue dans la phase continue d'émulsions préparées au rotor-stator. Cette silice contribue à créer plus d'interactions entre les gouttelettes et la viscosité des émulsions augmente. La viscosité des émulsions peut être contrôlée *via* le procédé d'émulsification et la quantité de silice.

La viscosité est une propriété de transport importante lors de la conception d'un procédé car elle conditionne le dimensionnement des pompes et tuyaux, appareillage au cœur des industries chimiques, cosmétiques, pharmaceutiques ou alimentaires, pour n'en citer que quelques exemples. De ce point de vue, la modélisation du comportement rhéologique des émulsions peut s'avérer intéressante dans l'industrie car elle permet d'anticiper le comportement d'un système. En outre, si l'interprétation et les entrées du modèle sont « simples », l'anticipation du comportement rhéologique peut être attractive. L'évolution de la viscosité des émulsions de Pickering considérées dans cette thèse en fonction de leur fraction volumique s'ajuste assez bien au modèle de Quemada modifié, présenté dans la synthèse

bibliographique. Ce modèle ne nécessite que de connaître la viscosité et la fraction de phase dispersée de quelques émulsions. Il est capable de prédire la fraction maximale de phase dispersée incorporable dans les émulsions. Dans le cas de nos émulsions, cette fraction est estimée autour de 70 % v/v. La fraction trouvée expérimentalement est de 65 % v/v. Aussi, ce modèle est capable de quantifier les particules présentes dans la phase continue des émulsions de Pickering. La viscosité de la phase continue estimée à partir du modèle est toujours supérieure à celle de l'eau pure (0,001398 Pa·s).

De plus, la viscosité est une propriété d'usage des produits finis et qui définit la « texture » perçue par l'utilisateur. Le contrôle de cette propriété peut être un atout dans la démarche du génie des produits formulés. L'identification des paramètres (de composition ou de procédé de fabrication du produit) pour la contrôler s'avère intéressante dans l'industrie car ceci amplifie la marge de manœuvre de l'industriel dans la réussite de son cahier de charges, généralement imposé. La viscosité des émulsions de Pickering des travaux présentés peut être donc contrôlée grâce à plusieurs leviers. Côté composition, la viscosité augmente avec la fraction de phase dispersée (à procédé et fraction de silice constants) et avec l'augmentation de la fraction de silice (à procédé et phase dispersée constants). Côté procédé, l'émulsification la plus énergétique (sonde à ultrasons) produit les émulsions les plus visqueuses (à composition constante) en réduisant la taille des gouttes.

Ce dernier chapitre de résultats permet finalement d'approcher une vision globale des émulsions de Pickering à partir du couplage composition-procédé et d'identifier plusieurs leviers qui permettent de les contrôler.

Les résultats des travaux de ce chapitre de thèse sont présentés dans la suite sous la forme d'article.

**Preparation of stable direct oil-in-water Pickering emulsions with high content of dispersed phase and stabilized with low content of hydrophobic particles**

Diego M. Ramos<sup>a</sup>, Véronique Sadtler<sup>a</sup>, Philippe Marchal<sup>a</sup>, Cécile Lemaitre<sup>a</sup>, Lazhar Benyahia<sup>b</sup>, Thibault Roques-Carmes<sup>a,\*</sup>

a) Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54001 Nancy, France

b) Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS, Le Mans Université. 1 avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

(\*) corresponding author: Thibault Roques-Carmes: [thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr](mailto:thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr),

Tel.: +33 (0)3 72 74 38 33

## Abstract

The effect of two different emulsification processes, *i.e.* sonicator and rotor-stator, on the rheological behavior and stability of direct Pickering emulsions prepared with particles of partially hydrophobic silica is studied. The continuous phase is an aqueous suspension containing 1 or 4 wt.% of silica particles. The dispersed oil phase fraction is varied between 0.10 and 0.65. Emulsions are mainly characterized by average size measurements, confocal microscopy images and rheology. The most energetic process (ultrasonic emulsification) is able to modify the organization of silica particles and droplets within the emulsions. The most viscous emulsions are obtained with this process. A rheological model is proposed, based on the minimum energy dissipation principle, that describes rather successfully the behavior of Pickering emulsions. The maximal fractions of dispersed phase in direct O/W Pickering emulsions are also successfully predicted by the model. This model is a useful tool to predict the maximal possible concentrations of a dispersed phase into a product. All prepared emulsions were stable, even those prepared with the less energetic emulsification process (rotor-stator), stabilized with the lowest content of partially hydrophobic silica (1 wt.%) and containing the highest fraction of dispersed phase (0.65). Besides the advantage of predicting the rheological behavior of Pickering emulsions, it is important to guarantee that the direct emulsions prepared with partially hydrophobic silica are stable even at maximum content of paraffin oil.

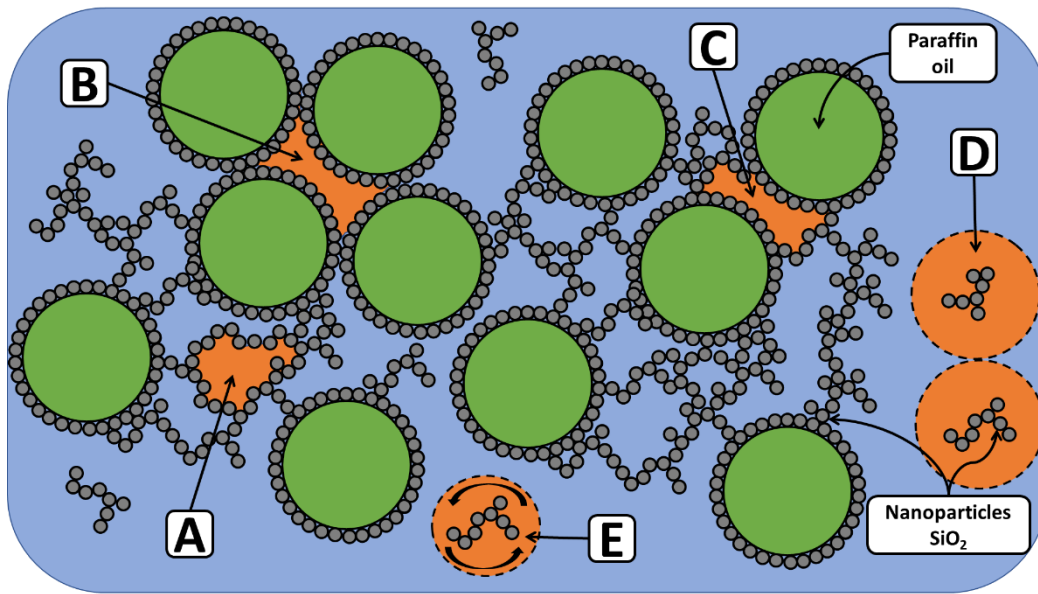
**Keywords:** Pickering emulsions, partially hydrophobic silica, oil content, rotor-stator mixer, ultrasonic probe, direct emulsions, stability, rheological modeling

## 1. Introduction

Pickering emulsions are claimed to be very stable against coalescence. This special feature has drawn scientists' and industrials' attention. Study and development of new products based on Pickering technology has met a recent success [1 – 3] and even led to the development of new biomedical applications [4 – 5]. In order to predict the behavior of emulsions (and to reach a better understanding of the organization of their components) rheological modeling of Pickering emulsions has been performed [6 – 8]. These models describe, in particular, the evolution of viscosity with the content of dispersed phase. However, they do not consider any information about the emulsions stability through time; it appears necessary to follow that stability to complete the theoretical predictions of the emulsions behavior.

The organization of phases and particles within Pickering emulsions has been studied for different systems as it defines their rheological behavior. In other words, organization of the dispersed objects (*i.e.* droplets and stabilizing particles) plays an important role in the definition of their macroscopic properties [9 – 11]. A method to study organization and interactions of the particles in Pickering emulsions is to follow the evolution of the rheological properties with the fraction of dispersed phase. In order to sharpen the comprehension, a rheological model based on the principle of minimum energy dissipation [12] is applied to the experimental data. This model describes the viscosity of suspensions as a function of the fraction of dispersed phase. It assimilates suspended objects to hard spheres having the same size and neutrally charged in surface (so no interactions with the continuous phase, like hydration). However, droplets in liquid suspensions (*i.e.* emulsions) behave more like soft spheres, they may be deformed. Furthermore, stabilizing agents (*i.e.* solid particles) at liquid/liquid interfaces add additional volume to droplets (steric effect) [6] or they even may produce hydration of droplets surface, increasing also their volume [7]. Understanding the behaviour of each suspended object in such complex systems to make predictions on its

properties is not easy. A global view of the complex system seems to be a good approach. This is why a model taking into account an “effective volume” must be employed when modelling rheological behaviour of Pickering emulsions. Figure 1 displays some other possible configurations determining the effective volume. A modified Quemada model is used in this work (equation 1) [8]. It gives access to contributions of each component (*i.e.* continuous and dispersed phase) to viscosity ( $\eta$ ) of the liquid dispersion (*i.e.* direct O/W Pickering emulsion) through two adjustable parameters: viscosity of the continuous phase ( $\eta_F$ ) and maximal effective fraction of dispersed phase ( $\phi_{Max}^{Eff}$ ), also known as the jamming or percolation threshold.



**Figure 1.** Diagram showing different possible structures occurring in a direct O/W Pickering emulsion. Continuous phase trapped (A) among particles not in contact with droplets, (B) exclusively among droplets interfaces, (C) among particles and droplets interfaces, (D) inside hydration layer of an aggregate and (E) inside the excluded volume of an aggregate.

$$\eta = \eta_F \left( \frac{\phi_D}{\phi_{Max}^{Eff}} \right)^{-2} \quad (1)$$



As the direct Pickering emulsions are stabilized with partially hydrophobic silica, dispersed in water, it is interesting to follow their stability. Indeed, it is generally admitted that stable direct oil-in-water Pickering emulsions are prepared with mostly hydrophilic particles dispersed in water [25]. Droplet size distributions of the prepared emulsions were followed over 1 week. Two stirrers delivering different power were employed, *i.e.* ultrasonic probe ( $\sim 10^9$  W/m<sup>3</sup>) and rotor-stator mixer ( $\sim 10^7$  W/m<sup>3</sup>), to emulsify Pickering systems ranging from 0.10 to 0.65 paraffin oil fraction and stabilized with 1 wt.% silica particles. Another series was carried out with the rotor-stator for emulsions stabilized with 4 wt.% silica particles. In particular, we discuss prediction of the behavior of emulsions by rheological modeling and stability (against coalescence) of emulsions containing the highest content of paraffin oil, with low or high content of partially hydrophobic silica and prepared with low or high energy delivered during the emulsification process.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Chemical substances**

The paraffin oil was provided by Fisher Scientific (general-purpose grade). All the aqueous phases were prepared with a brine of 2 % NaCl (Sigma-Aldrich, 99.5 % purity) in deionized water (Milli-Q, 18 M $\Omega$ ·cm). Dried particles of partially hydrophobic silica HDK H30 from Wacker Chemie AG were employed as stabilizing agent. From previous works [21], their contact angle (paraffin oil/water/silica), was estimated as 122° and their critical surface energy was equal to 38 mJ/m<sup>2</sup>. These values are consistent with a rather hydrophobic behavior of silica particles, able to mostly stabilize water-in-oil emulsions. The native particle size was equal to 20 nm from SEM measurements. Rhodamine B was provided by Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

## **2.2. Preparation of particle suspensions and Pickering emulsions**

Preparation of the suspensions of silica particles and the direct O/W emulsions is described in this section. First, the dispersion of the particles in water is analyzed. Then, the dispersion and homogenization of an oily phase into the silica suspension through two different processes are also presented. Each process is denoted by the emulsification tool, *i.e.* a rotor-stator mixer or an ultrasonic probe.

### **2.2.1. Preparation of silica particles suspension**

The silica particles suspensions were mainly prepared with 1 wt.% and 4 wt.% of particles content relatively to water volume. All the suspensions were prepared by mean of a 550 Fisher sonic probe, with a power was fixed to 120 W and ultrasound pulsations lasting 2 s. First, a predefined quantity of silica particles, according to the desired formulation, was poured into the aqueous phase. Then, the particles were wetted by the aqueous continuous phase with a magnetic stirrer for 48 hours. This long wetting step was necessary due to the hydrophobic nature of the silica. After that, in order to produce the particle suspension of silica, the wetted silica was dispersed into the aqueous phase with the sonic probe for 20 min. An equivalent length of 1 diameter of the probe was immersed into the suspension. Suspensions resulting from this process were then used to disperse the oily phase in the emulsification processes.

### **2.2.2. Preparation of O/W direct Pickering emulsions**

Emulsions were prepared in batches of 70 mL, with fractions of paraffin oil between 0.05 and 0.65 respectively to the volume of the emulsion. The formulations were then subjected to

an emulsification processes: either with a rotor-stator mixer or with an ultrasonic probe. The nature of emulsions was determined by a dilution test [13].

#### **2.2.2.1. Rotor-stator emulsification process**

Emulsions resulting from this emulsification process were referred hereafter as rotor-stator emulsions. The dispersion and homogenization of the oily phase was made in a semi-batch mode with an UltraTurrax® DI 25 Basic using the S 25 N-10G stem from IKA-Werke GmbH & CO. The paraffin oil was contained in a syringe. In parallel, the silica suspension was inserted in the beaker. Then, an equivalent length of 2 diameters of the rotor-stator stem was immersed into the suspension. For the emulsification, 1.0 mL of the paraffin oil was poured into the aqueous silica suspension. Just after the contact, the rotor-stator was turned on at 13,500 rpm during 20 s. Then, another volume of 1.0 mL of the oil was added into the emulsification system. This procedure was repeated until a defined volume of paraffin (to reach a specific dispersed phase fraction) was introduced into the emulsions. At the end of the addition, the emulsion was maintained under stirring for 5 min.

#### **2.2.2.2 Ultrasonic emulsification process**

Emulsions issued from this process will be referred hereafter as sonicator emulsions. First, the dispersion of the oily phase was made in a semi-batch mode with an UltraTurrax® (DI 25 Basic utilizing the S 25 N-10G stem). This dispersion process followed the same protocol to prepare the rotor-stator emulsions described in section 2.2.21. Second, the homogenization process was carried on with a 550 Fisher sonicator. Equivalent length of 1 diameter of the ultrasonic probe was immersed into the pre-emulsion. The power was fixed at 120 W and each ultrasound pulsation lasted 2 s, the total time of exposure to ultrasounds was 10 minutes. In order to ensure complete oil incorporation and a recirculating flow, emulsions were

agitated once more with the rotor-stator during 10 minutes. This step was followed again by 10 minutes of ultrasonic homogenization.

## **2.5. Characterization**

In a first step, the particle size distribution of the silica particles (stabilizing agent) in suspension was characterized. In a second step, four main characterizations of emulsions were performed, which are detailed below: droplet size distribution, viscosity behavior, microscopical characterization and an experimental material balance.

### **2.5.1. Particle size distribution of the particles of silica**

In order to determine size of the silica particles in suspension, measurements were made with the dynamic light scattering (DLS) technique in the Malvern High Performance Particle Sizer (HPPS) instrument. Viscosity and refractive index of the dispersant in software parameters corresponded to those of water. Measuring temperature was set at 20 °C. When turned on, it was important in a first step to let the temperature of the instrument stabilize for at least 30 minutes without measuring cell and with closed lid. After that, diluted suspensions were poured into the measuring cell and measurement started then.

### **2.3.2. Microscopy imaging of emulsions**

Confocal microscopy was also used to characterize the emulsions. The main advantage of this microscopy is the possibility to clearly distinguish each component within the emulsion, *i.e.* the paraffin oil, the particles of silica and the water. Furthermore, this technique allowed also visualization of the arrangement of the silica particles in suspension, before and after the emulsification process.

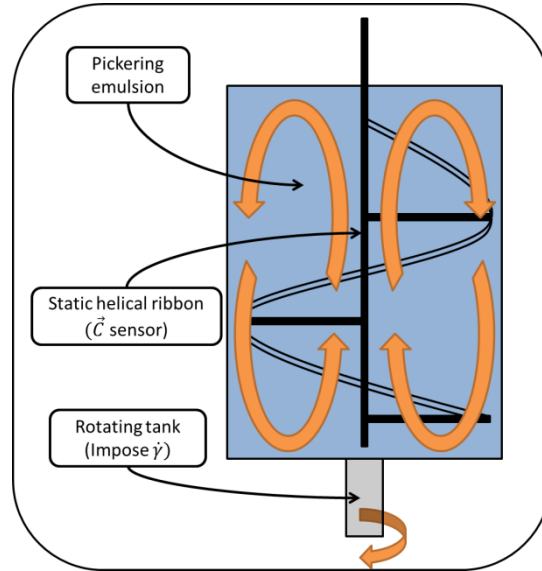
Confocal microscopy images were obtained with a confocal LSM 800 microscope from ZEISS International. The magnification was fixed at x25 and x63. Fresh emulsions and suspensions were prepared on purpose to obtain images from confocal microscopy. Particles were marked before emulsification as follows. A mother solution of 100 mg/L of rhodamine B was prepared and then diluted in order to have a final concentration of 10 ppm in different particles suspensions and Pickering emulsions. They were stored in a dark fresh place. The resulting samples were pink. The paraffin oil was not marked with any fluorescent dye.

### **2.5.3. Droplet size distribution of emulsions**

Droplet size distribution of emulsions was measured with a MasterSizer 2000<sup>®</sup>. This equipment uses a static light scattering technique (SLS) combined with the Fraunhofer diffraction model to obtain the emulsion droplet size distribution. To do so, emulsions were gently mixed before sampling, and then a sample of emulsion was poured into the dispersion unit of the device, filled with deionized water, until an obscuration level near 20 %. The rotation speed of the dispersion stirrer was fixed at 1500 rpm. The program was set to make three measurements of a same sample each 10 s. At the end of the test, the dispersion unit was completely emptied, cleaned with pure ethanol and washed three times with deionized water.

### **2.5.4. Rheological characterization of emulsions**

Creaming of some emulsions could introduce an artifact during rheological measurements. Axial mixing of Pickering emulsions controls this behavior by gently continuously mixing the system [29]. A home-made rheo-reactor, a rotative rheometer equipped with a ribbon impeller (stator) placed in a rotating tank (rotor), previously developed in our laboratory was well adapted (Figure 2).



**Figure 2.** Schematic diagram of the rheo-reactor in laboratory. Its static stirring device (torque captor) is therein illustrated. The lower arrow shows the rotative direction of the tank (shear generator). The four upper arrows show the direction of the flux (axial) into the rheo-reactor.

The rheological behavior of emulsions was characterized with the rheo-reactor. The tank height was 6.8 cm and its diameter 5.5 cm. The pitch of the helical ribbon impeller was 4.2 cm and its diameter 4.5 cm. All the tests were made at 20 °C, the temperature was controlled by a thermostatic bath. The gap between the bottom of the tank and the impeller end was fixed at 4 mm. For this special geometry, the value of the stress constant ( $K_\tau$ ) was 0.90988 Pa.g<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> and of the strain constant ( $K_{\dot{\gamma}}$ ) was 2.749 Pa.g<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. The rotational velocity ( $\Omega$ ) of the tank was imposed and the torque ( $C$ ) was measured through the static helicoidal ribbon. So that the shear stress ( $\tau$ ) and shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) were obtained from the measured quantities

$$\tau = K_\tau \cdot C$$

$$\dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \cdot \Omega$$

The rheological tests were made as follows. First, the emulsion was gently shaken, describing a vortex movement, in order to obtain a homogeneous system and a representative

sampling. After that, the emulsion was poured into the rheo-reactor and the helical ribbon was lowered. Then, a flow test was performed in logarithmic sweeping mode between 100 rad/s and 1 rad/s. The delay before measurement and the measurement time were fixed at 30 s each. This procedure was repeated three times for each product.

### **2.5.5. Experimental material balance**

With the purpose of quantifying the partitioning of the particles into emulsions, an experimental material balance was carried on [21]. The basic idea was to separate the continuous phase from the dispersed phase without breaking the emulsion. To this aim, an accelerated creaming was performed via moderate centrifugation.

Firstly, the emulsions were centrifuged in the model Allegra X-22 centrifuge from Beckman-Coulter. The emulsions were centrifuged for 30 minutes at 3,000 rpm. Two phases clearly appeared at the end of the centrifugation. The lightest phase will be referred as the “cream” and the heaviest one as the “continuous phase”. The droplet size ( $d_{50}$ ) of emulsions was controlled before and after centrifugation. No significant variation of diameter was observed.

Secondly, the continuous phase was removed from the emulsion. The weights of the recovered cream and of the continuous phase were recorded.

Thirdly, the silica content in the continuous phase was determined with a gravimetric method. A volume of emulsion was poured into a metallic container, heated up to a temperature over 180 °C. The whole system weight was controlled every 3 minutes until constant weight was reached. A white powder, composed of silica particles, was observed at the end of the procedure. It corresponded to silica particles.

### 2.5.6. Rheological modeling

Rheological model from equation 1 was applied in this work to the experimental data. Viscosity of the continuous phase ( $\eta_F$ ) and the maximal effective fraction ( $\phi_{Max}^{Eff}$ ) were fitted to the data through the least square method (equation 2). The minimum of the function was calculated thanks to the solver tool of Excel®. The algorithm of the macro was a loop that fitted at first  $\eta_F$ , then  $\phi_{Max}^{Eff}$  and evaluated the difference between previous data ( $x_{n-1}$ ) and new data ( $x_n$ ) for each parameter. Fitting was accepted by the algorithm when the difference was at least under 0.1 % (equation 3).

$$Min \sum_{i=1}^n (\eta_{Exp} - \eta_{Calc})_i^2 \quad (2)$$

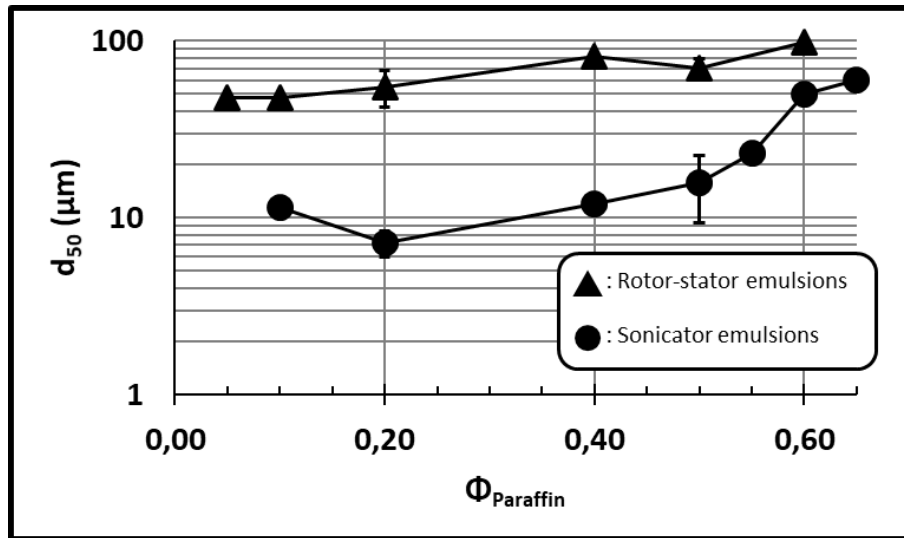
$$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_{n-1}} 100 < 0.1 \% \quad (3)$$

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Average droplet size

Figure 3 shows the evolution of average droplet size of emulsions as a function of the paraffin fraction. Rotor-stator (black triangles) and sonicator (black circles) emulsions were stabilized with 1 wt.% silica particles in water. As expected, for all the preparations, average droplet sizes of sonicator emulsions (10 – 60  $\mu\text{m}$ ) were smaller than those of rotor-stator emulsions (50 – 100  $\mu\text{m}$ ). From previous work (Chapter 2), it was stated that this gap is due to the difference between the energy delivered by the sonicator ( $\sim 10^9 \text{ W/m}^3$ ) and the rotor-stator ( $\sim 10^7 \text{ W/m}^3$ ) during the emulsification processes. The most energetic device is able to produce the largest interfacial area (smallest droplets) to be stabilized by the silica particles.



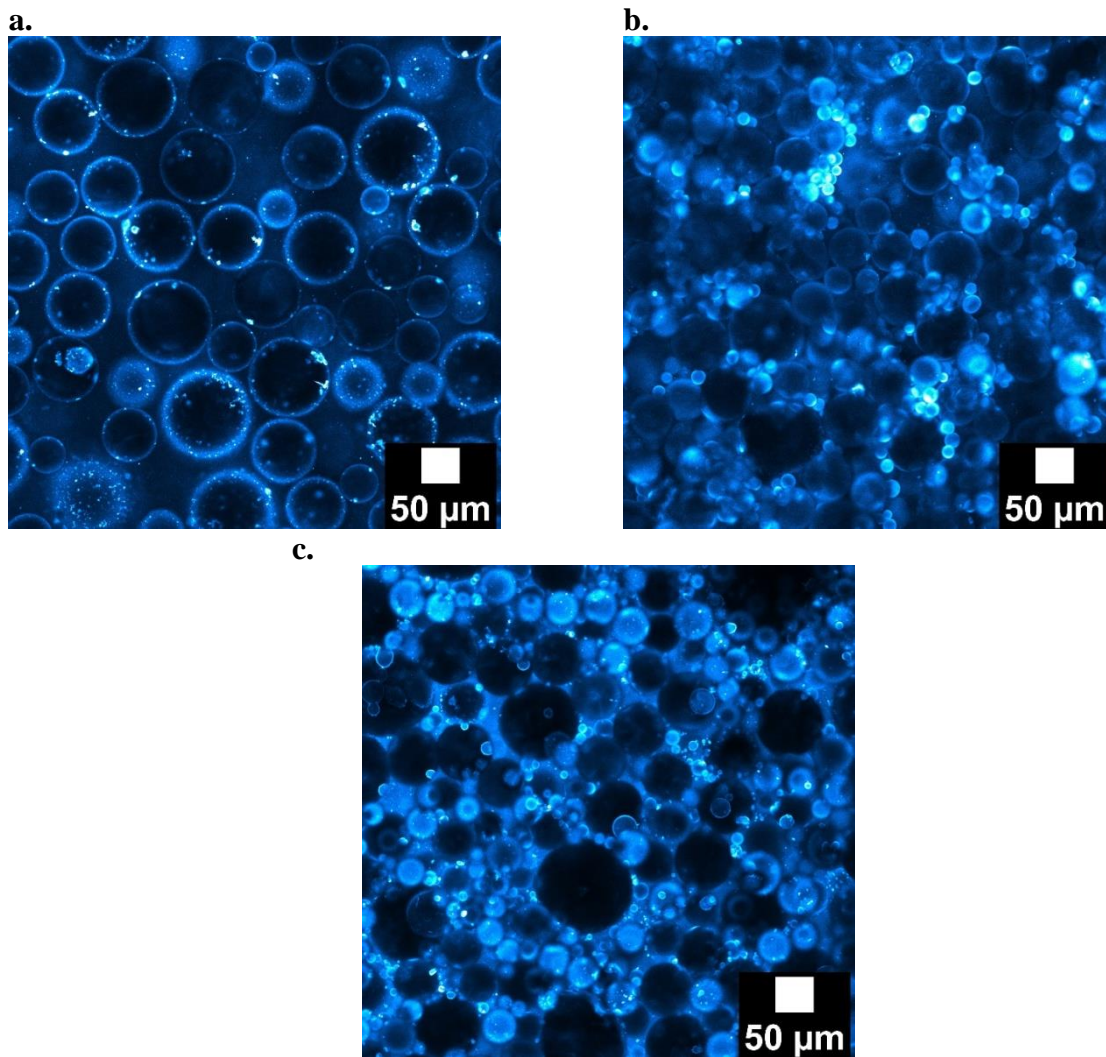


**Figure 3.** Evolution of the average droplet size ( $d_{50}$ ) of droplets in rotor-stator and sonicator emulsions, prepared with 1 % wt. of particles, as a function of the content in paraffin oil.

Moreover, average droplet size increases with the paraffin oil fraction in all the emulsion systems (Figure 3). Equation 4 shows an estimation of average droplet diameter of Pickering emulsions from the volume of dispersed phase ( $V_d$ ) and the quantity of particles ( $m_p$ ), besides other parameters as the size of stabilizing particles ( $d_p$ ), their density ( $\rho_p$ ) and the coverage fraction (by particles) of droplets interfaces ( $C$ ) [26]. On the one hand, droplet size increases with the paraffin oil fraction. On the other hand, it is important here to specify that, since the silica content is referred to the continuous phase of emulsions, the quantity of particles into emulsions diminishes as the fraction of paraffin oil increases. Emulsions prepared with suspensions of 1 wt.% silica particles and 0.10 of paraffin fraction contain more silica (0.9 wt.% referred to the emulsion volume) than those with 0.65 (0.55 wt.% referred to the emulsion volume). As a consequence (and from equation 4), it is expected that the average droplet size of emulsions increases with the fraction of paraffin oil.

$$D = 4C\rho_p d_a \frac{V_d}{m_p} \quad (4)$$

Figures 4a and 4b display confocal microscopy images of emulsions with the highest paraffin oil fraction (0.65) and with 1 wt.% of silica particles, prepared with the rotor-stator or the sonicator devices, respectively. The silica particles are represented in blue. Both images show that all the droplets are surrounded by a bluish corona, showing the stabilization of interfaces by the presence of silica particles. Furthermore, they confirm that the average droplets size of rotor-stator emulsions, at this paraffin fraction, is bigger than the one of sonicator emulsions. It is also interesting to notice that the smallest droplets (sonicator, Figure 4b) occupy the whole visual field while some droplet-free regions (in the continuous phase) are present between the biggest droplets (rotor-stator, Figure 4a). Moreover, it seems that the particles at the interfaces of the rotor-stator emulsion are bigger than those at the interfaces of the sonicator one. Finally, it seems, from the visual texture of the image, that some particles remain in the continuous phase of the rotor-stator emulsion.



---

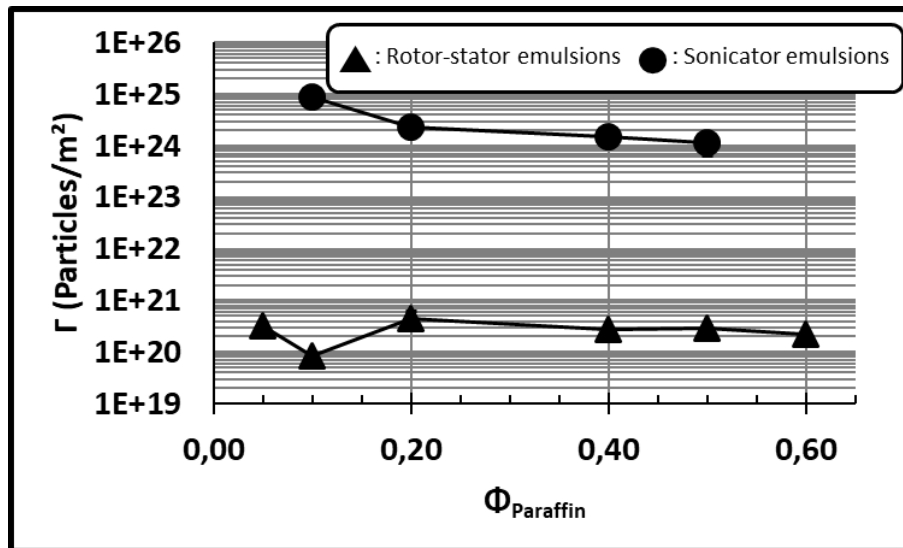
**Figure 4.** Confocal microscopy images from emulsions with 1 wt.% silica particles prepared with (a) the rotor-stator device or (b) the sonicator. Image (c) shows an emulsion prepared with 4 wt.% particles and the rotor stator. Fraction of paraffin oil was 0.65 for all the systems. Silica particles are represented in blue.

---

Equation 5 corresponds to the quantity of particles adsorbed at the interfaces ( $I$ ). It is calculated from the silica particles remaining in the emulsions cream ( $m_{Silica,Total} - m_{Silica,Continuous}$ ), the particles density ( $\rho_{Silica}$ ) and the size of aggregates ( $V_{Silica\ aggregate}$ ). As explained in Chapter 4. Aggregates are assimilated to spheres with a diameter of 10  $\mu\text{m}$  for

rotor-stator emulsions and 400 nm for the sonicator ones. The evolution of the quantity of aggregates adsorbed at the interfaces shown in Figure 5 confirms the observations of Chapter 4. This quantity is substantially larger for sonicator emulsions than for rotor-stator emulsions (about 10,000 times higher). A slight reduction of  $\Gamma$  is observed for sonicator emulsions when the paraffin content is increased while rotor-stator emulsions are not significantly affected. The amount of adsorbed silica is reduced since the interfacial area increases (sonicator produces the smallest droplets at a same oil fraction). Energy from the sonicator generates the biggest interfacial area and promotes also breakage and diffusion of silica aggregates from the aqueous phase to the interfaces.

$$\Gamma = \frac{m_{Silica,Total} - m_{Silica,Continuous}}{\rho_{Silica} \cdot A_{Interfacial} \cdot V_{Silica\ aggregate}} \quad (5)$$



**Figure 5.** Evolution of the interfacial concentration of silica particles ( $\Gamma$ ) while increasing the paraffin oil content ( $\Phi_{Paraffin}$ ) into emulsion. Rotor-stator and sonicator emulsions were stabilized with 1 wt.% of silica particles.

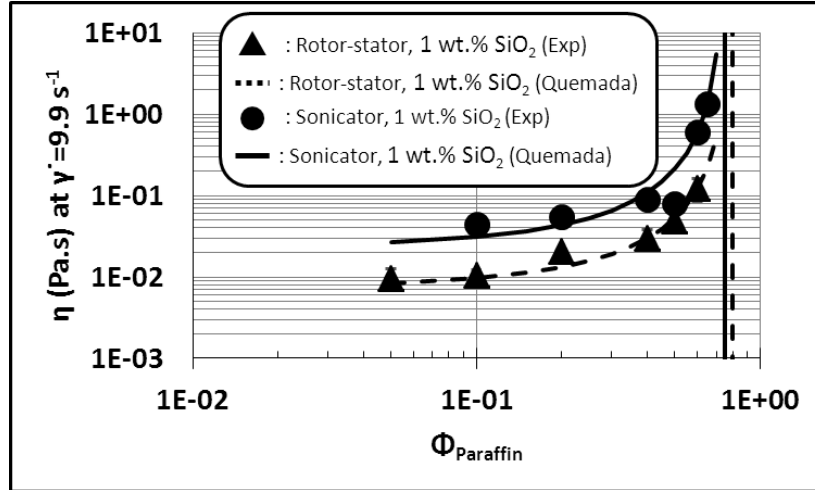
### 3.3.2. Rheological behavior

Figure 6a shows the evolution of the viscosity (at a shear rate of  $9.9 \text{ s}^{-1}$ ) of emulsions prepared with rotor-stator (black triangles) or sonicator (black circles) and stabilized with 1 wt.% silica particles, as a function of their fraction of paraffin oil. As expected, viscosity of Pickering emulsions increases with the fraction of dispersed phase. Also, it can be noticed that a slight increase of viscosity with the paraffin fraction takes place up to around 0.50. And a sharp increase is recorded for paraffin oil above this fraction. This kind of trend was already reported in the literature [8], [20]. Moreover, it is important to notice that viscosity of rotor-stator emulsions is always lower than the one of sonicator emulsions. This behavior is consistent with the difference of energy delivered to the system by each stirrer in the emulsification process. As expected, energy provided by the sonicator ( $\sim 10^9 \text{ W/m}^3$ ) is enough to generate a bigger interfacial area than the one produced by the rotor-stator ( $\sim 10^7 \text{ W/m}^3$ ). The quantity of droplets within sonicator emulsions is consequently higher than that of rotor-stator emulsions. So, more steric interactions among dispersed objects become possible. Sonicator emulsions are then the most viscous at a defined fraction of dispersed phase. Viscosity thus depend on the emulsification process.

Figure 6b shows evolution of viscosity (also at a shear rate of  $9.9 \text{ s}^{-1}$ ) of rotor-stator emulsions prepared with two different contents of silica, 1 wt.% (black triangles) or 4 wt.% (white triangles). In both cases, viscosity of Pickering emulsions increases with the fraction of dispersed phase, as expected. For a same quantity of energy delivered to the system (same emulsification process), increasing the fraction of paraffin oil allows production of a larger interfacial area. So, the quantity of droplets and also of their interactions with each other increases, rising up viscosity of the emulsion. Also, at the highest fractions, emulsions prepared with the highest content of particles (4 wt.%) are the most viscous ( $3.29 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  vs.  $0.12 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  with 1 wt.%). The average droplets sizes of rotor-stator emulsions at the highest paraffin

oil fraction are about 90  $\mu\text{m}$  whether stabilized by 1 wt.% or 4 wt.% silica particles (Figures 4a and 4c, respectively). Consequently, the droplets occupy the same volume regardless of the silica content. However, particles excess in emulsions with 4 wt.% of silica would help droplets to fulfill the emulsions volume and so, reach firstly the maximal fraction of dispersed paraffin oil. This aspect is visually confirmed in Figure 4c where a network of droplets is linked *via* the silica particles (bluish background) in between. Conversely, for the 1 wt.% silica emulsion, the droplets are in direct contact (mostly dark background and not bluish in Figure 4a). Viscosity of Pickering emulsions may thus also be controlled through the quantity of stabilizing particles.

a.



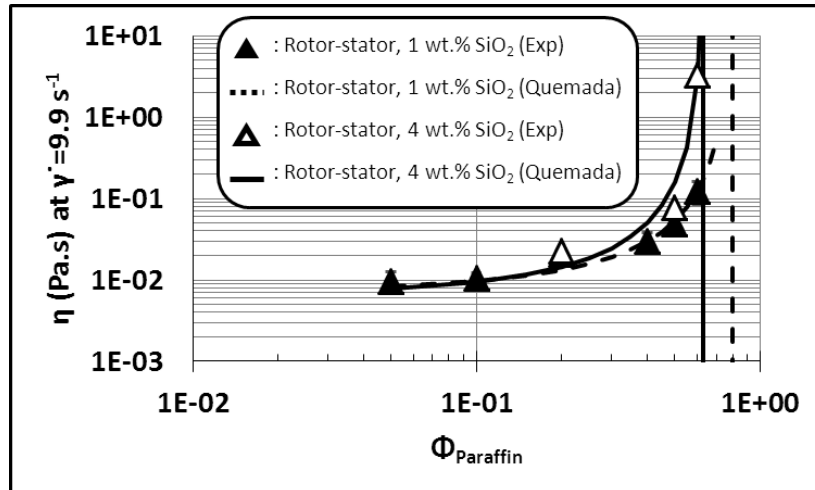
*Rotor-stator, 1 wt.% of silica particles*

$$\eta_{\dot{\epsilon}mulsion} = 0.007407 \left(1 - \frac{\Phi_{Paraffin}}{0.79}\right)^{-2}$$

*Sonicator, 1 wt.% of silica particles*

$$\eta_{\dot{\epsilon}mulsion} = 0.02360 \left(1 - \frac{\Phi_{Paraffin}}{0.74}\right)^{-2}$$

b.



*Rotor-stator, 4 wt.% of silica particles*

$$\eta_{\dot{\epsilon}mulsion} = 0.006676 \left(1 - \frac{\Phi_{Paraffin}}{0.62}\right)^{-2}$$

**Figure 6.** Evolution and equations from the rheological modelling of viscosity ( $\eta$ ) as a function of paraffin fraction ( $\Phi_{Paraffin}$ ) of (a) rotor-stator emulsions compared with sonicator emulsions and prepared with 1 wt.% of silica particles as well as (b) rotor-stator emulsions prepared with 1 or 4 wt.% of silica particles.

The rheological model of minimum energy dissipation, initially proposed by Quemada [12] and modified [8], was used to fit the data (equation 1). The agreement between the model and

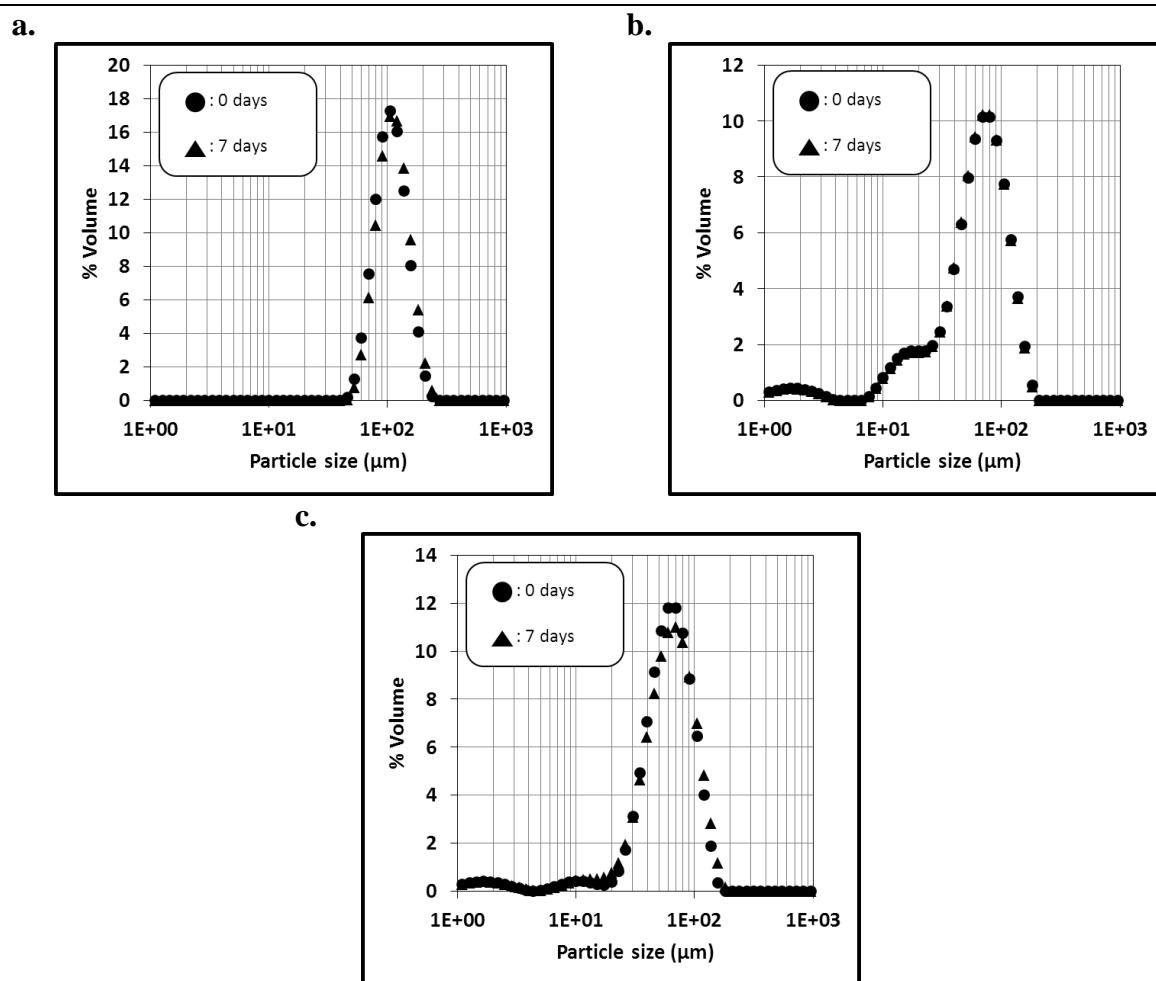
the experimental data is good. The obtained equations are given in Figure 6. Maximal fractions of dispersed phase predicted by modeling for all the emulsions are not so far from the one experimentally found. It was possible to completely emulsify paraffin oil at a volume fraction of 0.65 but it was not possible to obtain completely emulsification of paraffin oil at a volume fraction of 0.70 (experimentally in our emulsions). Since the maximal fraction (or jamming fraction of percolation threshold) corresponds to a solid-like behavior of emulsions, the viscosity at this fraction tends to infinity (asymptotes). This means that dispersed objects into emulsions have very strong and close interactions, like in a solid structure. Formation of a network of droplets is expected. And it means also that these objects are organized in a way that completely fulfills the whole volume, so there is no place to disperse more paraffin oil (or silica particles) into emulsions. The real maximal fraction of dispersed phase ( $\Phi_{Max}$ ) lies between 0.65 and 0.70 for the emulsions considered in this work. The gap between the experimental maximal fractions and those predicted by the rheological model have already been observed by other authors and could be attributed to viscous-electrical interactions and size polydispersity, which are not taken into account in the model but may in the real system [7], [6], [22 – 24]. Experimental error should also contribute to this gap. Furthermore, it is interesting to notice that in every case, viscosities of the continuous phases ( $\eta_F$ ) computed from rheological modeling were higher than experimental viscosity of water ( $\eta_{Water} = 0.001398 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), predicting the presence of silica particles (which increase the viscosity) in the continuous phases of emulsions.

### **3.3.3. Stability**

It was previously explained that the droplet size of emulsions increased with the paraffin oil fraction not only because the volume of oil was rising but also because the amount of silica particles to stabilize interfaces was diminishing. It appears important to figure out if direct



emulsions obtained at the highest fraction of paraffin oil were stable over time, even if stabilized with particles of partially hydrophobic silica. Figure 7 displays evolution of droplet size distribution during 1 week of emulsions prepared with the maximal fraction of paraffin oil (0.65). The distributions correspond fairly well to images obtained by confocal microscopy (Figure 4). At that fraction of paraffin oil, the silica content of a 1 wt.% suspension corresponds to 0.35 wt.% when referring to the whole emulsion volume. It corresponds to 1.4 wt.% for a suspension of 4 wt.%. Emulsions prepared with the highest silica content and the lowest energetic process (rotor-stator,  $\sim 10^7$  W/m<sup>3</sup>) were stable during that period of time. Interestingly, emulsions stabilized by the lowest quantity of partially hydrophobic silica (and with the highest paraffin content) were also stable over 7 days, independently of the energy delivered by the stirrer (rotor-stator or sonicator) to emulsify the system.



**Figure 7.** Evolution through 1 week of droplet size distributions of the Pickering emulsions with paraffin oil fraction of 0.65. Emulsions with 1 wt.% of silica particles, prepared with (a) the rotor-stator or (b) the sonicator device. And (c) emulsions with 4 wt.% of silica particles prepared with the rotor-stator device.

#### 4. Conclusions

The effect of two different emulsification processes, *i.e.* sonicator and rotor-stator, on the rheological behavior and stability of Pickering emulsions prepared with partially hydrophobic silica particles, at low (1 wt.%) and high (4 wt.%) silica content was studied. The dispersed phase fraction of all the emulsions prepared with 1 wt.% of silica particles was varied between 0.10 and 0.65. Rotor-stator emulsions stabilized by 4 wt.% of silica particles were

also prepared with 0.20, 0.50 and 0.65 of paraffin oil fraction. Emulsions were mainly characterized by average size measurements, confocal microscopy images and rheology.

The most energetic process (sonicator,  $10^9$  W/m<sup>3</sup>) produced systematically the smallest droplets into emulsions if compared with the less energetic one (rotor-stator,  $10^7$  W/m<sup>3</sup>). Also, the former was able to modify the structure of silica particles within emulsions, producing the smallest silica particles. Both properties explained the highest viscosity of emulsions produced by this emulsification process. The viscosity of Pickering emulsions can then be controlled through its emulsification process.

A rheological model based on the minimum energy dissipation energy principle was proposed and described fairly well the behavior of Pickering emulsions, in particular, the evolution of the viscosity as a function of the dispersed oil fraction and the effect of the emulsification process on the viscosity. The maximal fraction of dispersed phase in direct O/W Pickering emulsions was also well predicted. Even if a gap exists between the model and the experiments, the complexity of the system could justify it. Industrially, this model is an useful tool to predict maximal possible concentrations of dispersed phase into a product (for example, a dermal cream). However, generalizing conclusions of this model could be complex.

Emulsions prepared with the maximal fraction of paraffin oil (0.65) were stable over 1 week. This was true for the emulsion prepared with the less energetic process (rotor-stator,  $\sim 10^7$  W/m<sup>3</sup>) but stabilized with the highest quantity of silica particles (4 wt.%). This was also observed for the emulsions stabilized with the lowest quantity of particles (1 wt.%) whether prepared with the most energetic process (sonicator,  $\sim 10^9$  W/m<sup>3</sup>) or the less energetic one ( $\sim 10^7$  W/m<sup>3</sup>). It was then possible to stabilize direct emulsions containing the highest fraction of dispersed phase, stabilized by partially hydrophobic silica particles and prepared with the less energetic process.

## 5. References

- [1] D. Arab, A. Kantzas and S. L. Bryant, *Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: A critical review*, J. Pet. Sci. Eng., 163 (2018) 217-242.
- [2] J. Tang, P. J. Quinlan and K. C. Tam, *Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications*, Soft Matter 11 (2015) 3512-3529.
- [3] H. Schubert, R. Engel and L. Kempa, *Principles of structured food emulsions: Novel formulations and trends*, 13th World Congress of Food Science and Technology (2006).
- [4] C. L. G. Harman, M. A. Patel, S. Guldin and G.-L. Davies, *Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 39 (2019) 173-189.
- [5] T. Zongguang, H. Yanping, Z. Quangang, W. Wei, Y. Tao, C. Zhongjian and L. Yi, *Utility of Pickering emulsions in improved oral drug delivery*, Drug Discov. Today 25 (2020) 2038-2045
- [6] B. H. Tan, K. C. Tam, Y. C. Lam and C. B. Tan, *Microstructure and rheological properties of pH-responsive core-shell particles*, Polymer 46 (2005) 10066-10076.
- [7] M. Boulet, M. Britten and F. Lamarche, *Voluminosity of some food proteins in aqueous dispersions at various pH and ionic strengths*, Food Hydrocoll. 12 (1998) 433-441.
- [8] M. Rouillet, P. S. Clegg and W. J. Frith, *Viscosity of protein-stabilized emulsions : Contributions of components and development of a semipredictive model*, J. Rheo. 63 (2019) 179-190.
- [9] X.-Y. Wang and M.-C. Heuzey, *Chitosan-based conventional and Pickering emulsions with long-term stability*, Langmuir 32 (2016) 929-936.
- [10] M. H. Asfour, H. Elmotasem, D. M. Mostafa and A. A. A. Salama, *Chitosan based Pickering emulsions as a promising approach for topical application of rutin in a solubilized*

*form intended for wound healing: In vitro and in vivo study*, Int. J. Pharm. 534 (2017) 325-338.

[11] T. Suzuki, C. Morishita and M. Kawaguchi, *Effects of surface properties on rheological and interfacial properties of Pickering emulsions prepared by fumed silica suspensions pre-adsorbed poly(n-isopropylacrylamide)*, J. Dispers. Sci. Technol. 31 (2010) 1479-1488.

[12] D. Quemada, *Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle*, Rheol. Acta 16 (1977) 82-94.

[13] R. Aveyard, B.P. Binks and J.H. Clint, *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*, Adv. Colloid Interface Sci. 100 – 102 (2003) 503–546.

[14] P. Brochette, *Émulsification – Élaboration et étude des émulsions*, Techniques de l'ingénieur J2150 V2 (2018).

[15] B. Brocart, P. A. Tanguy, C. Magnin and J. Bousquet, *Design of in-line emulsification processes for water-in-oil emulsions*, J. Dispers. Sci. Technol. 23 (2002) 45-53.

[16] N. Vankova, S. Tcholakova, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, V. D. Vulchev and Th. Danner, *Emulsification in turbulent flow I. Mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes*, J. Colloid Interface Sci. 312 (2007) 363-380.

[17] H. Schubert, R. Engel and L. Kempa, *Principles of structured food emulsions: Novel formulations and trends*, 13th World Congress of Food Science and Technology (2006).

[18] W. J. Ganley and J. S. Duijneveldt, *Steady-state droplet size in montmorillonite stabilised emulsions*, Soft Matter 12 (2016) 6481-6489

[19] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm and B. Abismail, *Ultrasound emulsification – An overview*, J. Dispers. Sci. Technol. 23 (2002) 333-349.

- [20] S. F. Velandia, Ph. Marchal, C. Lemaître, V. Sadtler and Th. Roques-Carmes, *Evaluation of the repartition of the particles in Pickering emulsions in relation with their rhéological properties*, J. Colloid Interface Sci. 589 (2021) 286-297.
- [21] D.M. Ramos, V. Sadtler, P. Marchal, C. Lemaître, L. Benyahia and T. Roques-Carmes, *Insight into the emulsification process effect on particles distribution in Pickering emulsions: A series of rheological and gravimetric tests*, Chem. Eng. Trans. 86 (2021).
- [22] J. Roovers, *Concentration dependence of the relative viscosity of star polymers*, Macromolecules 27 (1994) 5359-5364.
- [23] R. J. Farris, *Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data*, Transactions of the Society of Rheology 12 (1968) 281-301.
- [24] H. M. Shewan and J. R. Stokes, *Viscosity of soft spherical micro-hydrogel suspensions*, J. Colloid Interface Sci. 442 (2015) 75-81.
- [25] P. Finkle, H. Draper and J. Hildebrand, *The theory of emulsification*, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2780-2788.
- [26] M. Destribats, *Émulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux*, Université de Bordeaux Thèse (2010).

*« L'important, dit Castel, ce n'est pas que cette façon de raisonner soit bonne,  
mais qu'elle fasse réfléchir. »*

*La Peste, Albert Camus*

## CHAPITRE VI.

### CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ces travaux de thèse, nous avons formulé et caractérisé des émulsions de Pickering inverses eau-dans-huile et directes huile-dans-eau. Les phases huileuses pouvaient être de l'huile de paraffine ou du dodécane et la phase aqueuse était de l'eau. Des particules de silice partiellement hydrophobes ont stabilisé les émulsions, leurs concentrations par rapport à la phase continue ont été principalement 1 ou 4 % p/v. Les procédés d'émulsification majoritairement utilisés, et représentés par un disperseur rotor-stator ou un disperseur à ultrasons, ont produit des émulsions stables.

Afin de dresser un portrait des émulsions, nous avons proposé de les caractériser à trois échelles. À l'échelle microscopique, l'angle de contact et l'énergie de surface critique des particules de silice a permis de caractériser leur affinité par la phase aqueuse (ou huileuse). Les particules ont montré un caractère plutôt hydrophobe avec un angle de contact liquide/liquide/solide supérieur à  $90^\circ$  et une tension interfaciale critique de  $38 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  (valeur cohérente avec celle des particules à caractère hydrophobe). À l'échelle mésoscopique, nous avons caractérisé la distribution de tailles de gouttes et des agrégats de particules de silice ainsi que la répartition de ces derniers entre les interfaces et la phase continue des émulsions. Aussi, des observations en microscopie confocale ont permis d'affiner les caractérisations à cette échelle. À l'échelle macroscopique, les mesures de viscosité ou du module élastique des émulsions ont permis de caractériser leur comportement rhéologique. Ainsi, nous avons souhaité comprendre l'organisation des constituants des émulsions de Pickering à partir d'une approche type génie des produits formulés.

Dans un premier temps, nous avons proposé de formuler des émulsions inverses eau-dans-huile ou directes huile-dans-eau avec les mêmes ingrédients (particules stabilisantes, phases



huileuses et aqueuse) et même procédé d'émulsification (rotor-stator). Les agrégats de particules de silice et les gouttelettes se sont organisés différemment selon la concentration et l'affinité des particules par la phase continue (huileuse ou aqueuse) des émulsions. À 4 % p/v de particules et dans les émulsions inverses (eau-dans-dodécane ou eau-dans-paraffine), des réseaux interconnectés gouttelettes-agrégats se sont formés. Au contraire, à cette concentration de particules de silice mais dans les émulsions directes (dodécane-dans-eau ou paraffine-dans-eau), les réseaux ont été inexistant. À 1 % p/v de particules et dans les émulsions inverses ou directes, la formation du réseau n'a pas été confirmée. De plus, la présence du réseau gouttelettes-particules a déterminé le comportement rhéologique des émulsions. En effet, lorsque ce réseau s'est formé, le module élastique des émulsions (inverses à 4 % p/v de particules) valait 1000 Pa. Si aucun réseau ne s'est formé, le module élastique des émulsions (inverses à 1 % p/v de particules ou directes aux deux concentrations de particules de silice) n'atteignait pas cette valeur. La présence du réseau gouttelettes-particules contrôle donc le comportement rhéologique de ces émulsions de Pickering.

Dans un deuxième temps, nous avons d'une part étudié trois outils d'émulsification, turbine Rushton, rotor-stator et sonde à ultrasons, délivrant respectivement trois puissances volumiques différentes de  $10^4$ ,  $10^7$  et  $10^9$   $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$ , afin de formuler des émulsions directes eau-dans-paraffine à 1 et 4 % p/v de particules de silice. Seuls les procédés à puissance volumique moyenne et élevée (rotor-stator et sonde à ultrasons, respectivement) ont produit des émulsions stables sur au moins 2 mois. Ce résultat a permis d'écarter la turbine Rushton pour d'autres études systématiques dans cette thèse. D'autre part, nous avons proposé de contrôler les tailles des particules et des gouttelettes à travers le choix du procédé d'émulsification (rotor-stator ou sonde à ultrasons). Les agrégats de particules de silice dispersés dans l'eau diminuaient de taille au contact de l'huile de paraffine et sous ultrasons (de 10  $\mu\text{m}$  à 400 nm). Ce comportement n'a pas été observé pour les émulsions fabriquées au rotor-stator. Les petits

agrégats de silice ont pu stabiliser les interfaces des plus petites gouttelettes, produites par la sonde à ultrasons. Par conséquent, les émulsions les plus visqueuses ont été préparées avec la sonde à ultrasons. Le choix du procédé d'émulsification (ou énergie fournie au système) a donc permis de contrôler le comportement rhéologique de ces émulsions de Pickering.

Enfin, dans un troisième temps, le rotor-stator et la sonde à ultrasons ont permis de préparer des émulsions de Pickering directes paraffine-dans-eau à 1 ou 4 % p/v de particules de silice (concentrations effectives de 0,35 ou 1,4 % p/v, respectivement, par rapport au volume total de l'émulsion) et dont la concentration en phase dispersée a été poussée jusqu'à 65 % v/v (incorporation maximale de paraffine atteinte expérimentalement). Toutes les émulsions ont été stables même si formulées avec une quantité très faible de particules (0,35 contre 1,4 % p/v) et avec l'outil de dispersion le moins énergétique ( $10^7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  du rotor-stator contre  $10^9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$  de la sonde à ultrasons). Nous avons proposé dans ce dernier chapitre de modéliser la viscosité des émulsions de Pickering en fonction de leur concentration en phase dispersée en utilisant un modèle rhéologique « simple » (la connaissance de la viscosité de quelques émulsions à différentes fractions de paraffine suffit). Les données de viscosité se sont ajustées assez bien au modèle. De plus, la concentration maximale de paraffine prédite par le modèle (autour de 70 % v/v) est assez proche de celle trouvée expérimentalement (65 % v/v). Aussi, le modèle a été capable de prédire la présence de particules de silice dans la phase continue de ces émulsions. Estimée par ce modèle, la viscosité de la phase continue de ces émulsions a effectivement été supérieure à celle de l'eau pure (0,001398 Pa·s). La validation d'un modèle rhéologique expérimentalement « simple » à mettre en place et à interpréter peut être un atout dans le génie des produits formulés. Sur le modèle, l'industriel peut, par exemple, fixer une viscosité souhaitée (généralement imposée par un cahier de charges) et « s'amuser » à tester différents paramètres de formulation (composition et procédé) des émulsions lui permettant de

l'atteindre. L'industriel pourrait ainsi envisager une optimisation des coûts (matériels et énergétiques) de production, par exemple.

Dans cette thèse, nous avons proposé une approche issue du génie des produits formulés pour essayer de saisir l'effet de l'organisation des constituants de nos émulsions de Pickering sur les propriétés mesurées au long de ces travaux. La caractérisation des émulsions aux échelles micro-, méso- et macroscopique nous a permis d'approcher une compréhension globale du comportement de ces systèmes complexes. Pour l'instant, nous n'avons pas mesuré expérimentalement (mais seulement estimé) l'énergie fournie aux différents systèmes durant les procédés d'émulsification. Il pourrait être intéressant de faire ces mesures. Un dispositif pour faire des bilans de matière et d'énergie pourrait être imaginé, par exemple dans un vase Dewar (système adiabatique fermé). Et aussi, à partir de ces bilans, il serait intéressant soit de valider une fonction de procédé soit d'en proposer une. La fonction de procédé permettrait ainsi de lier l'énergie fournie par le procédé d'émulsification à une certaine propriété d'usage (viscosité ou autre) de l'émulsion de Pickering. Ceci serait un atout dans le génie des produits formulés car l'industriel aurait encore plus d'outils pour réussir un certain cahier de charges.