

**Intitulé du Sujet de Thèse** : Étude expérimentale de la floculation et de la synthèse de nouveaux matériaux par congélation de suspensions

**Laboratoire** : MADIREL

**Equipe** : INPACT

**Directeur de thèse** : Mickaël ANTONI

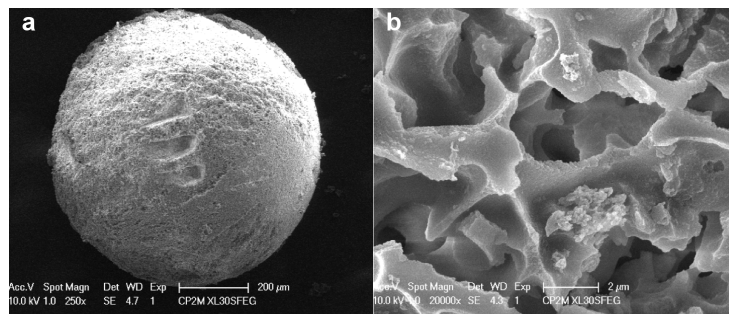
**Co-Encadrant** : Mathieu NESPOULOUS

**email** : m.antoni@univ-amu.fr

### Contexte de l'étude

La congélation de suspensions est d'un intérêt fondamental en science des matériaux, en métallurgie, en conservation des aliments ou encore en science des aérosols. Un scénario de congélation en deux étapes a été récemment mis en évidence dans des suspensions en surfusion : d'abord une phase de croissance adiabatique rapide de dendrites durant quelques millisecondes. Un processus plus lent apparaît ensuite. Il est produit par la libération de chaleur latente de solidification et dure plusieurs secondes [1].

De manière surprenante, après un retour à la température ambiante, des microstructures floculées apparaissent. Les suspensions d'origine sont donc modifiées et, de nanodispersées, deviennent microdispersées [2]. Lorsqu'un deuxième cycle de congélation/décongélation est effectué, les microstructures floculent davantage et génèrent, pour des suspensions suffisamment concentrées, des matériaux poreux (voir figure). Ce changement d'échelle s'explique par au moins quatre mécanismes : l'interaction électrostatique entre les nanoparticules chargées et le front de solidification [3], les forces DLVO qui opèrent entre les nanoparticules et créent une pression osmotique, les forces de disjonction entre la glace et les nanoparticules et enfin les forces de traînée visqueuses qui tendent à empêcher le déplacement des nanoparticules [4].



(a) Images de microscopie électronique à balayage d'une goutte après deux cycles de congélation/décongélation et initialement composée de 300 g/L de nanoparticules d'oxyde de silicium. (b) Grossissement montrant la structure poreuse.

La réalisation de cycles de congélation/décongélation pour floculer des particules dans une suspension est une méthodologie simple qui ouvre des perspectives intéressantes et un large éventail d'applications. De nouvelles voies de synthèse pour incorporer des principes actifs dans des structures poreuses, non par post-modification, mais en les incluant dans la suspension originale pourraient par exemple être étudiées avec des suspensions émulsionnées. Les modifications drastiques de la granulométrie induites par la congélation/décongélation pourraient également aider à répondre à des questions fondamentales en science des aérosols. L'une d'elle concerne, les propriétés des particules fines atmosphériques lorsqu'elles évoluent dans un environnement saturé en humidité et dans des conditions de température proches de 0 °C.

## Descriptif du projet

Cette thèse vise à fournir une meilleure compréhension des propriétés des suspensions lors de leur congélation. Dans ce contexte, le candidat se concentrera principalement sur des études expérimentales dans le but de décrire la dynamique de floculation des particules dans des suspensions en surfusion et de caractériser les matériaux floculés ainsi produits par tomographie optique en transmission, microscopie électronique à balayage, diffusion dynamique de la lumière, calorimétrie, porosimétrie au mercure, analyse de surface BET et impédancemétrie. Les suspensions seront constituées de mélanges d'eau, de nanoparticules et de tensioactifs qui seront dispersés dans des matrices liquides, en des émulsions de suspensions ou en phases gazeuses pour créer des aérosols.

Des émulsions de suspensions de nanoparticules d'oxyde de silicium ont été récemment étudiées au laboratoire MADIREL pour différentes concentrations [2]. La possibilité de nouvelles voies de synthèse de matériaux originaux a été validée. L'étape suivante, proposée dans le cadre de cette thèse de doctorat, est de procéder avec une complexité croissante de la composition des suspensions colloïdales pour synthétiser des matériaux aux propriétés ciblées. Des nanoparticules spécifiques (oxyde d'aluminium, oxyde de titane...) modifiées ou non par des tensioactifs (CTAB, SDS...) seront étudiées. Les matériaux produits seront caractérisés dans le but de comprendre le lien entre leurs propriétés et les protocoles expérimentaux suivis pour leur synthèse. Dans ce cadre, l'accent sera également mis sur les conditions pour créer des populations monodisperses de particules floculées sphériques telles que celle représentée sur la figure (a).

Ce travail de thèse portera également sur la congélation de suspensions en aérosols, c'est-à-dire des populations de gouttes contenant des particules en phase continue non plus liquide, comme dans les émulsions, mais gazeuse. L'hypothèse de base est que les phénomènes de floculation impliqués dans les deux systèmes présentent de fortes similitudes.

Les phénomènes de congélation dans les aérosols sont un enjeu majeur, notamment dans le domaine de la microphysique des nuages et, plus globalement, en climatologie. Une augmentation de la concentration des aérosols atmosphériques modifie en effet les propriétés radiatives des nuages, propriétés qui se trouvent être la composante la plus incertaine du forçage radiatif global depuis le début de la période industrielle.

Le candidat travaillera dans une équipe de recherche axée sur les propriétés chimiques des systèmes dispersés (émulsions, milieux poreux, suspensions) et la physico-chimie des interfaces. Elle/Il devra donc avoir des connaissances en thermodynamique, physique et chimie des interfaces. Un intérêt pour les développements instrumentaux ainsi que pour l'optique et le traitement des données sera fortement apprécié.

## Références Bibliographiques

- [1] Nespoulous, M., Denoyel, R., Antoni, M., *Microstructure Formation in Freezing Nanosuspension Droplets*, J. Phys. Chem. letters, **(2018)**, 9(10), 2714-2719
- [2] Nespoulous, M., Antoni, M., Chassigneux, C., Denoyel, R., *Porous silica beads produced by nanofluid emulsion freezing*, Microporous and Mesoporous Materials, 305, **(2020)**, 110362, DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110362
- [3] M. A. Azouni and P. Casses. *Thermophysical properties effects on segregation during solidification*. Adv. Colloid Interface Sci. **(1998)**, 75, 83-106
- [4] N. Kallay and D. Cakara. *Reversible charging of the ice–water interface. Measurement of the Surface Potential*. J. Colloid Interface Sci. **(2000)**, 232, 81-85