

Descriptif de l'UE

5C608	Formulation des dispersions colloïdales et des systèmes assemblés Mots clés : <i>Matière molle, colloïdes, systèmes organisés, surface/interface, formulations, suspensions, émulsions, mousses, fluides complexes (L'UE 5C608 est limitée à 48 étudiants).</i>								
Responsable	Patrick PERRIN, Pr. 33 ^{ème} section, Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, SIMM, ESPCI-Sorbonne Université-CNRS								
ECTS 6	Cours 48	TD	TP	Tutorat OUI	Ecrit 80%	CC 20%	TP	Oral	Eval. répartie oui
<p>Descriptif de l'UE (L'UE est contingentée à 48 étudiants)</p> <p>Ce cours présente les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension des systèmes complexes formulés que sont les dispersions et les systèmes auto-organisés de la matière molle. Ces systèmes, que l'on rencontre dans de nombreux domaines d'applications tels que la pharmacie/médecine, la cosmétique, l'agroalimentaire ou la récupération du pétrole..., se présentent sous la forme de suspensions, de mousses ou d'émulsions. En conséquence, la maîtrise des interactions se produisant dans le volume et aux interfaces détermine généralement les propriétés de ces systèmes. De nombreux exemples de travaux de recherche actuelle ainsi que d'applications sont évoqués en illustration de cours et/ou sous forme de conférence dispensée par un chercheur. Le tutorat consiste en l'étude et la compréhension d'une publication scientifique que chaque binôme doit présenter lors d'un colloque thématique. Cet exercice prépare également à l'examen écrit qui porte sur une publication dans le domaine.</p> <p>Objectifs d'apprentissage</p> <p>A la fin du cours, l'étudiant saura appréhender les formulations complexes, prédire les interactions possibles entre des objets dispersés et sera capable d'identifier les applications potentielles qui leur sont associées. En fonction des propriétés requises par chaque application, il saura déterminer une stratégie de formulation incluant le choix du <i>process</i>, des composés et de l'ajustement des interactions nécessaires à différentes échelles de la dispersion. Il pourra porter un jugement critique sur les publications traitant des thèmes porteurs associés aux milieux dispersés avec l'idée de développer une approche originale en réponse à des questions fondamentale et/ou appliquée.</p> <p>Pré-requis</p> <p>L'UE s'appuie sur les connaissances acquises dans l'UE 4C201 du M1. De façon plus générale, les pré-requis correspondent aux notions développées dans les chapitres suivants de l'ouvrage <i>Chimie Physique</i> de Peter Atkins, Julio de Paula, (4^{ème} édition, De Boeck, 2013) :</p> <p>Partie 1 en intégralité Partie 2 : Chapitre 12 à 19 Partie 3 : Chapitre 20 à 23</p>									
Langue ⁽¹⁾	Cours, TD, TP français						Documents anglais	Bibliographie anglais/français	

(1) Les documents de cours sont en anglais. Les questions des évaluations sont posées en français, les réponses peuvent être faites en anglais ou en français. Les publications étudiées sont en anglais que ce soit pour le projet tutoré ou pour les évaluations réparties.

Fonctionnement de l'UE

NB : L'UE 5C608 est contingentée à 48 étudiants.

Thèmes abordés

1/ Colloïdes : *Synthèse de particules, fonctionnalisation, techniques spécifiques de caractérisation - Interactions et comportement de phase - Transition liquide/solide de suspensions colloïdales (Cristaux et verres colloïdaux, Gels colloïdaux formé par agrégation réversible). Systèmes hybrides : applications médicales en imagerie et en thérapie.*

Après une brève description des enjeux scientifiques et sociétaux, cette partie de l'UE décrit différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de particules nanométriques

Chimie

cristalline ou amorphe (métaux, oxydes, silices) afin d'en contrôler la forme et la composition. Les applications concernent la préparation de semi-conducteurs, de *perovkites* et des particules de silice colloïdales. Muni d'un éventail de particules, le cours explicite ensuite les liens fondamentaux entre les interactions colloïdales et les propriétés macroscopiques des suspensions. L'accent est mis sur le contrôle des propriétés permettant par exemple l'auto-assemblage des particules ou une transition solide-liquide, éventuellement induite par un *stimulus*. L'intérêt de contrôler finement la chimie et la physico-chimie des suspensions colloïdales se concrétise lorsqu'il s'agit d'optimiser les propriétés d'imagerie (IRM, fluo) ou de thérapie dans la cadre d'applications biomédicales. Concernant la seconde application, la thérapie physique étroitement liée aux propriétés intrinsèques des nanoparticules (hyperthermie, photothérapie) est discutée. La libération de molécules actives à partir de nanogels/microgels est également présentée. L'aspect toxicité des nanoparticules clôture ce premier volet de l'UE.

Plan :

-Généralités sur les colloïdes durs: spécificités, applications, enjeux.

-Méthodes de synthèse (réduction, polyol, co-précipitation, décomposition) de particules (métalliques, oxydes, silices) cristallines et amorphes, perovkites, semi-conducteurs, silices colloïdales, théorie de LaMer, techniques de caractérisation (ex. microscopie électronique).

-Interactions colloïdales : modèle DLVO, interactions d'origine stérique et entropique, interactions induites par un champ. Stabilité colloïdale et propriétés macroscopiques des suspensions.

-Transitions liquide/solide des suspensions : verres et cristaux colloïdaux, gels formés par agrégation des particules.

-Contexte et enjeux liés au développement des colloïdes pour la santé, systèmes commerciaux.

Intérêt des nanoparticules, toxicité.

-Systèmes colloïdaux pour l'imagerie et la thérapie (théranostic et thérapie combinée).

2/ Du colloïde associatif à la goutte/bulle : *Phases de tensio-actifs, microémulsions, émulsions/mousses, agents actifs aux interfaces molles (tensio-actifs, polymères, particules), réglages de la courbure des interfaces, règles empiriques et modèles théoriques pour l'utilisation des microémulsions, des émulsions et des mousses, émulsions multiples, vectorisation/encapsulation/libération, milieux dispersés concentrées, rhéologie, émulsions calibrées, fragmentation des gouttes, coalescence limitée, microréacteurs en microfluidique, production de colloïdes de taille calibrée.*

Ce second volet de l'UE s'intéresse aux milieux dispersés « *mous* » formés d'objets dispersés pouvant être colloïdaux/non colloïdaux, organisés/auto-organisés/non organisés, à l'équilibre thermodynamique/hors-équilibre ce qui laisse entrevoir une grande diversité de systèmes formulés-pétrole, bitume, pharmacie/médecine, cosmétique, agroalimentaire- qui relèvent de la matière molle. Une approche multi-échelle permet de comprendre comment la maîtrise des interactions se produisant à l'échelle des interfaces détermine souvent les propriétés macroscopiques (aspect visuel, viscoélasticité, stabilité, nature du milieu continu...) des systèmes dispersés au repos, en mouvement ou lors d'une stimulation. De nombreux paramètres participent à la mise en place de ces réglages fins nécessaires à l'obtention des propriétés désirées en accord avec le cahier des charges du produit à formuler : le choix des molécules (*huiles, agents interfaciaux -tensio-actifs, polymères, particules- taille, forme,*

Chimie

déformabilité, polarité, fonctionnalité chimique...), les conditions d'utilisation (*pH, force ionique, température, stimulation, sollicitations mécaniques...*), interactions (*nature, force...*), méthodes de mise en œuvre (*apport d'énergie mécanique, microfluidique, moyens physicochimiques...*) comptent parmi les plus importants que nous explorons dans ce cours. L'UE décrit un certain nombre d'applications concrètes dans les domaines de la récupération assistée du pétrole par des microémulsions, d'encapsulation de parfum pour des émulsions simples, de fabrication de mousses pour la bière, de production d'émulsions calibrées par fragmentation/cisaillement, par coalescence limitée - émulsions de Pickering/Ramsden -, ou bien encore de préparation d'objets calibrés divers dans des microréacteurs en microfluidique.

Plan :

-Généralités, définitions, enjeux : Echelle de taille et morphologie, tension de surface, Loi de Laplace-Young; Loi de Kelvin, choix de molécules actives à l'interface: tensioactifs, polymères, particules.

-Tensio-actifs en solution : polymorphisme : concentration et courbure: globule, cylindre, lamelles, éponges et vésicules, contrôle de la séquence de formes: du globule à la bicouche.

- Microémulsions : échantillonnage de Winsor, outils physicochimiques pour le contrôle des différentes phases, prédiction et lecture des diagrammes de phases, rôle des éponges dans la récupération assistée du pétrole.

-Emulsions/Mousses :

Type de l'émulsion : contrôle par les tensio-actifs, les polymères, les particules.

Stabilité des émulsions: chemins possibles d'évolution, barrières d'énergie et contre-mesures. Emulsions simples, doubles/multiples, concentrées/mousses bi-liquides, de Pickering/Ramsden.

Mousses : fabrication, stabilité, structure, drainage, films.

Applications des mousses et émulsions :

Systèmes stimulables (vectorisation/encapsulation/libération, boues de forage, capsules de parfums, pesticides) ; fabrications de colloïdes/gouttes/bulles calibrées (coalescence limitée, fragmentation par cisaillement, microréacteurs en microfluidique).

Méthodes pédagogiques :

Les objectifs d'apprentissage visent à ce que l'étudiant soit capable d'appréhender les formulations complexes dans leur globalité. Ainsi, il devra connaître, à l'issue du cours, les principaux composants utilisés dans les formulations modernes. Prédire les interactions possibles entre ces objets est un point essentiel du cours, ces interactions gouvernant les propriétés des formulations à différentes échelles et déterminant donc les applications potentielles. Le cours est suffisamment avancé pour faciliter :

- La lecture d'une grande partie des publications scientifiques ouvertes et des brevets.
- Le dialogue avec la communauté scientifique (institution publique et industrie), ce qui est crucial pour les entretiens d'embauche.

La formulation est un domaine complexe qui demande des connaissances larges et avancées pour prétendre la maîtriser. A l'issue du cours, l'étudiant doit en effet être capable de faire la synthèse des connaissances et de les décloisonner pour montrer qu'il peut lire de façon constructive un rapport sur un sujet inconnu et souvent tentaculaire.

Pour atteindre de tels objectifs, les méthodes pédagogiques mises au point par l'équipe pédagogique de l'UE 5C608 s'appuie sur les éléments suivants.

En parallèle avec les cours, l'étudiant prépare un projet tutoré dont le cadre est décrit ci-après. Le but de ce projet est de fournir l'analyse critique d'une publication scientifique. Le tutorat constitue un apprentissage, dont les acquis sont évalués lors de l'examen final consistant en des questions sur une publication permettant de sonder l'étudiant sur les points suivants :

- faire la part entre les points à comprendre absolument dans l'article et ceux qu'on peut admettre ou contourner (exemple: si un article utilise une technique non étudiée dans les cours spécifiques à l'UE, l'étudiant doit démontrer qu'il peut malgré tout comprendre l'article).
- réfléchir à ce que l'on peut attendre d'un article scientifique : restituer le travail dans son contexte, des résultats sûrs et étayés, des expériences avec plusieurs techniques complémentaires donnant des résultats cohérents, préciser les tendances, les variations sans pour autant accéder aux valeurs absolues....
- se rendre compte que la réalité n'est pas toujours aussi simple qu'elle n'y paraît : exemple, il y a autant de définition de la taille d'une particule, où d'une molécule que de façon de la mesurer (DLS, microscopie...)

Ce type de questionnement a pour but de fournir à l'étudiant en master recherche une méthode de travail adaptée à sa future carrière en recherche ou en RD.

Tutorat (carnet d'exercices, étude de publications)

Le tutorat est organisé sous la forme de l'étude d'une publication fournie (en anglais) à l'étudiant. 4 étudiants environ forment un groupe thématique. Les étudiants sont guidés dans leur lecture par un enseignant, qui les aide à comprendre l'article et à en faire une analyse critique lors de rendez-vous personnalisés. Ce tutorat donne lieu en fin de semestre à une présentation orale sous forme de « mini-colloque » devant l'ensemble des étudiants et des tuteurs.

L'objectif de ce tutorat est de donner des clés pour la lecture et la synthèse d'articles scientifiques, ainsi que pour la communication entre pairs autour d'un thème de recherche.

Cours/conférences complémentaires

Des cours/conférences sont également organisées pour permettre aux étudiants d'étoffer leurs connaissances scientifiques. 3 ou bien 4 intervenants présentent (pour une durée de 2 heures chacun) des sujets issus de leurs thématiques de recherche et qui peuvent varier d'une année sur l'autre. La formulation de membranes lipidiques, les systèmes photo-stimulables, les systèmes formulés contenant des protéines, le barattage du beurre, la fabrication de matériaux poreux à partir d'émulsions, le mouillage sont des exemples de sujets présentés dans le passé. D'autre part, l'étudiant bénéficie par le biais de ces interventions d'une connaissance plus panoramique de la recherche en France car nos intervenants proviennent le plus souvent de laboratoires extérieurs à Sorbonne Université.

Langue d'enseignement

La langue d'enseignement est le français. Les documents sont rédigés en anglais :

- pour la rédaction des documents de cours (bibliographie) et des documents *powerpoint* projetés lors des cours et des cours/conférences.
- lors des examens puisque le sujet s'articule autour d'une publication. L'utilisation de dictionnaires de langues est autorisée pendant l'examen. Les modalités d'examen dépendent de l'enseignant. Les enseignants/surveillants peuvent aussi traduire pour tous les mots les plus ardues.
- lors du tutorat puisque les étudiants analysent des publications en anglais.

Bibliographie :

- Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels

S. Hénon, B. Cabane

- Introduction à la matière molle : la juste argile

M. Daoud, C. Williams

- Chimie Physique

Peter Atkins, Julio de Paula, Jean Touilles, Monique Mottet
4ème édition (2013), Editions De Boeck : Partie 1 en intégralité, Partie 2 : Chapitre 12 à 19,
Partie 3 : Chapitre 20 à 23

-Intermolecular and Surfaces Forces

J. Israelachvili
Associated Press

-The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry and Biology Meet (Advances in Interfacial Engineering

D. Fennel Evans, H. Wennerström
Wiley-VCH

L'essentiel de l'UE:

Pour résumer, l'apprentissage acquis en cours se matérialise par une culture large mais souvent pointue sur la thématique des formulations complexes ; Ce cours permet d'aborder le thème de manière conséquente permettant ainsi à l'étudiant de comprendre un grand nombre de sujets plus avancés avec davantage de facilité. L'examen final sous forme d'analyse de publications permet justement de mesurer comment l'étudiant a assimilé et synthétisé ces connaissances. Sans détenir tous les paramètres inhérents à la description précise d'une publication, il doit savoir puiser dans ses connaissances pour débattre, argumenter, commenter, critiquer un rapport scientifique concernant les systèmes complexes formulés.