

# MATÉRIEL ET MÉTHODES

## Etudes d'hydrogels grâce à des ferrofluides

Antoine ANDRIEUX, Charlotte AUDÉOUD et Mathéo TARDAT

Notre objectif est d'incorporer des ferrofluides dans des hydrogels, d'exploiter leur déformation sous l'effet d'un champ magnétique afin de déterminer des grandeurs visco-élastiques caractéristiques de ces gels (module d'Young et viscosité). Cette méthode est actuellement utilisée en biologie afin d'effectuer des mesures rhéologiques *in vivo* sur des tissus. Ce document vise à présenter les différentes étapes de notre travail en explicitant le matériel utilisé et les méthodes mises en oeuvre.

## 1 Synthèse de magnétite.

### 1.1 Matériel et produits chimiques.

Afin de synthétiser la magnétite  $Fe_3O_4$  nous avons utilisé le matériel suivant :

- Bêchers de 100mL et 200mL
- Epprouvettes graduées de 100mL et 10mL
- Agitateur mécanique
- Plaque chauffante
- Aimant
- Spatules
- Balance de précision

Les produits chimiques nécessaires à la synthèse des nanoparticules sont les suivants :

- $FeCl_2$  (tétrahydraté)
- $HCl$  concentré (6M)
- $FeCl_3$
- Ammoniaque concentré
- Acide oléique
- Ethanol
- Dodécane

## 1.2 Protocole de synthèse.

Nous détaillons ci-dessous le mode opératoire de la synthèse de la magnétite  $Fe_3O_4$  et du ferrofluide en milieu organique (le protocole correspond à celui employé en session de TP de matériaux cristallisés).

1. Dans un bécher de 200 mL, peser 7,2g de  $FeCl_2$  (tétrahydraté).  
Ajouter 4 mL de  $HCl$  concentré.  
Ajouter 20 mL d'eau distillée.  
Agiter jusqu'à dissolution complète de  $FeCl_2$ .
2. Ajouter 29 mL de  $FeCl_3$  (solution massique à 27%).  
Compléter approximativement à 100 mL avec de l'eau distillée.
3. Ajouter 40 mL d'ammoniaque concentré (**sous hotte**).  
Agiter 20 min.

**Observation :** on obtient un précipité noir de nanoparticules de magnétite  $Fe_3O_4$ .

4. Décanté à l'aide d'un aimant pendant 3-4 min et éliminer le surnageant (grossièrement au début puis à l'aide d'une pipette en plastique pour finir).  
Laver le précipité en ajoutant 40 mL d'eau distillée puis en agitant 5 min.  
Décanté puis éliminer à nouveau le surnageant.

**Observation :** le produit obtenu est un ferrofluide aqueux.

5. Chauffer légèrement (sur plaque chauffante, à environ 60°C) 6 g d'acide oléique dans un petit bécher en verre.  
Ajouter cet acide oléique au ferrofluide aqueux et agiter pendant 20 minutes en chauffant au bain-marie à environ 60-80°C
6. Décanté sur plaque et laisser refroidir.  
Éliminer le surnageant.
7. Faire 2 lavages à l'éthanol : ajouter 100 mL d'éthanol puis agiter 5 min, décanté et éliminer le surnageant ; répéter l'opération.
8. Ajouter environ 10 mL d'octane à la pipette progressivement (2 mL par 2 mL) en agitant à la main et en éliminant le surnageant après chaque ajout de 2 mL.
9. Chauffer très légèrement au bain-marie (pas plus de 5 min) à environ 60-70°C afin d'évaporer le reste d'éthanol.  
Ajouter 5 mL d'octane.

**Observation** : on obtient un ferrofluide en milieu organique (cf figure 1).

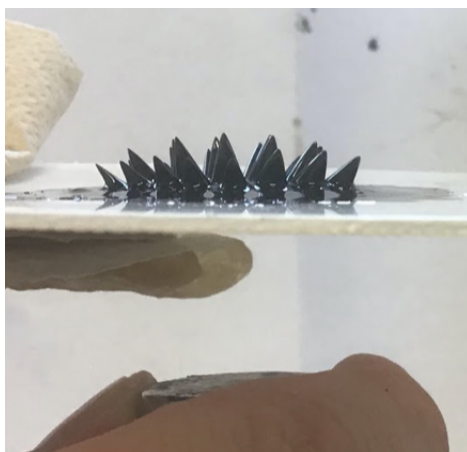


FIGURE 1 – Ferrofluide organique sous stimulation magnétique.

## 2 Synthèse d'hydrogel.

### 2.1 Matériel et produits chimiques.

Matériel employé :

- Bécher de 100mL ou 200mL
- Eprouvettes graduées de 100mL et 10mL
- Agitateur mécanique
- Agitateur horizontal
- Spatules
- Balance de précision
- Flacons

Produits chimiques utilisés :

- Carbopol<sup>®</sup>
- Soude

### 2.2 Protocole de synthèse.

Nous avons choisi de réaliser nos hydrogels sur une base de Carbopol<sup>®</sup> (polymère hydrosoluble très utilisé dans l'industrie notamment en cosmétique). Nous avons réalisé plusieurs gels à des concentrations en Carbopol<sup>®</sup> différentes (de 0,1% à 0,5% en masse), nous décrivons donc le protocole général ci-dessous.

1. Préparer une solution mère de concentration 5g/L en Carbopol<sup>®</sup> pour un volume de solution de l'ordre de 100 mL en veillant à ce que la dissolution soit parfaite (utiliser l'agitateur mécanique).
2. Réaliser les solutions filles aux concentrations souhaitées (fréquemment comprise 0,1% et 0,5% en masse) pour un volume d'environ 5 mL de façon à remplir un flacon pour chaque solution.
3. Disposer les falcons sur l'agitateur horizontal et ajouter la soude aux flacons (la masse de soude ajoutée donc correspondre à la masse de Carbopol<sup>®</sup> divisée par 8). Agiter jusqu'à gelification.

### 3 Injection de ferrofluide dans un hydrogel.

Afin de pouvoir mesurer les propriétés visco-élastiques de l'hydrogel, il faut préalablement être en mesure de stabiliser une goutte de ferrofluide au milieu du gel. Cette étape est en réalité assez délicate, dans la mesure où le ferrofluide est hydrophobe et le gel aqueux.

Matériel utilisé :

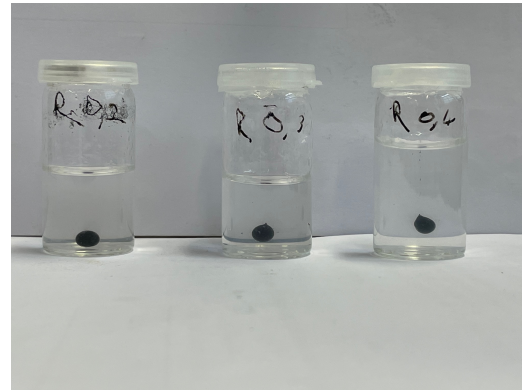
- Support de laboratoire
- Pincettes et noix de serrage
- Seringue et aiguille
- Boy
- Système de glissière (récupéré sur un ancien microscope)

Le montage est assez simple, la seringue remplie de ferrofluide est placée sur le système de glissière qui est fixé au support par le biais d'une pince, de façon à pouvoir déplacer la seringue verticalement. Le gel de Carbopol<sup>®</sup> est placé en-dessous sur un boy et fixé au support. Ensuite, nous pouvons actionner le système manuellement de sorte que l'aiguille rentre dans le gel. Une fois positionnée au centre, nous pouvons pousser la seringue pour tenter de stabiliser une goutte de ferrofluide dans le gel.





(a) Montage employé pour injecter une goutte de ferrofluide dans le gel.



(b) Gels à différentes concentrations et contenant une goutte de ferrofluide.

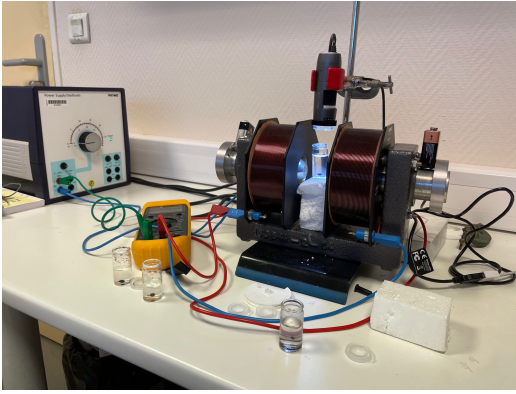
## 4 Déformation des gouttes de ferrofluide.

A partir des injections que nous avons précédemment réalisées, nous sommes à présent en mesure d'appliquer une contrainte magnétique pour déformer la goutte et déterminer le module visco-élastique du gel.

Matériel utilisé :

- Bobines de Helmholtz
- Générateur de courant
- Multimètre
- Gaussmètre
- Support de laboratoire + pince + noix de serrage
- Caméra *Dino-Lite*
- Ordinateur muni du logiciel *DinoXcope*

Nous plaçons le flacon d'hydrogel contenant la goutte de ferrofluide entre l'entrefer des bobines. La caméra est maintenue au dessus de l'échantillon par le biais du support de laboratoire et de la pince, et elle est reliée à l'ordinateur où l'on peut capturer les images en temps réel sous le logiciel après avoir bien focalisé. Le champ magnétique dans l'entrefer est contrôlé par le courant circulant dans les bobines. On le mesure avec le gaussmètre afin de pouvoir tracer une courbe d'étalonnage. La goutte se déforme sous l'action du champ magnétique.



(a) Montage employé pour déformer la goutte de ferrofluide. Le champ généré par les bobines est canalisé dans un barreau en fer réduit au niveau de l'entrefer, ce qui permet d'obtenir des champs élevés (de l'ordre de 1T) au niveau de la goutte. L'ampermètre permet de remonter à la valeur du champ.



(b) Goutte de ferrofluide déformée.

## 5 Mesure des propriétés viscoélastique par rhéologie

Pour évaluer la pertinence de notre procédé visant à remonter à des propriétés viscoélastiques de gels, nous avons utilisé un rhéomètre classique. Cela nous a fourni des valeurs de référence par rapport aux valeurs que nous avons mesurées.

Matériel utilisé :

- Rhéomètre du laboratoire SIMM *ARES*
- Spatules

Avec les spatules, on verse le gel de carbopol sur l'instrument, puis on lance un programme de mesure permettant de mesurer  $G(\omega)$ , avec un balayage en fréquence.

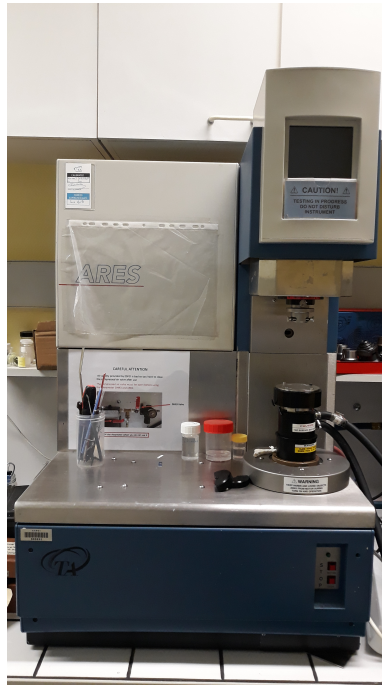


FIGURE 4 – Photo du rhéomètre employé. Le bras rotatif peut descendre jusqu'à l'échantillon, et une plaque exerce un cisaillement sur le gel en tournant, ce qui permet de remonter aux propriétés viscoélastiques du gel.

## 6 Mesures de tensions de surface

Notre bilan énergétique fait intervenir la tension de surface s'exerçant sur la goutte. Il nous faut donc mesurer la tension de surface entre notre goutte de dodécane contenant de la magnétite et notre hydrogel.

Matériel utilisé :

- Tensiomètre *Teclis Instruments*
- Seringue avec aiguille recourbée à extrémité plate
- Logiciel de traitement

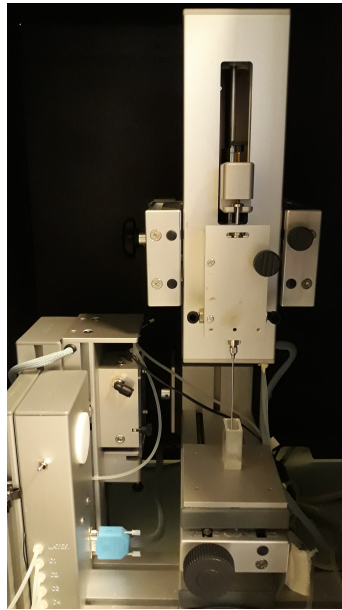


FIGURE 5 – Photo du tensiomètre employé. En haut, le piston qui pousse le contenu de la seringue. En bas, la zone pour insérer la cuve de mesure, avec caméra sur la gauche. Cette partie est située derrière une porte coulissante

On commence par calibrer la machine, puis on place notre seringue de façon à ce que l'aiguille soit devant la caméra, avec l'embout parfaitement horizontal. On crée une goutte montante avec un piston commandé numériquement, car le dodécane (solvant) est plus léger que l'eau. La photo du profil de la goutte permet de remonter à la tension de surface en interpolant cette forme par l'équation de Laplace. Cette reconstruction est effectuée par un logiciel dédié, en supposant que notre goutte possède une symétrie de révolution verticale.

Lors de ces mesures, il faut faire attention à ce qu'il n'y a pas de bulle d'air au sein de la goutte. Cela peut s'avérer délicat car le ferrofluide est très visqueux.