

L'Ecole doctorale : Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements, applications
et innovation

et le Laboratoire de recherche NIMBE - Nanosciences et Innovation pour les
Matériaux la Biomédecine et l'Énergie

présentent

l'AVIS DE SOUTENANCE de Monsieur Tobias LANGE

Autorisé à présenter ses travaux en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université Paris-Saclay, préparé à
l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines en :

chimie

**« Précipitation confinée en gouttes - Développement d'approches
microfluidiques et d'émulsion Pickering à base d'imogolite »**

le VENDREDI 22 NOVEMBRE 2019 à 13h30

à

Amphithéâtre C. Bloch
Bâtiment 772 CEA Orme des merisiers

Membres du jury :

Mme FABIENNE TESTARD, CEA-E5, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, FRANCE -
Directeur de these

M. Hafsa KORRI-YOUSSEFY, Directeur de Recherche, Université Paris-Sud, FRANCE - Examineur

M. Sébastien TEYCHENE, Maître de Conférences, INP Toulouse, FRANCE - Rapporteur

Mme BONELLI BARBARA, Associate Professor, Politecnico de Torino, ITALIE - Rapporteur

M. Laurent MICHOT, Directeur de Recherche, Sorbonne Université, FRANCE - Examineur

M. Romain GROSSIER, Chargé de Recherche, Aix-Marseille Université, FRANCE - Examineur

Mme Sophie CHARTON, Cadre scientifique des EPIC, CEA Marcoule, FRANCE - CoDirecteur de these

M. Antoine THILL, CEA-E5, CEA Paris-Saclay, FRANCE - CoDirecteur de these

« Précipitation confinée en gouttes - Développement d'approches microfluidiques et d'émulsion Pickering à base d'imogolite »

présenté par Monsieur Tobias LANGE

Résumé :

Dans de nombreux secteurs industriels tels que la production de pigments, de catalyseurs, de produits pharmaceutiques, de minerais ou le recyclage de combustibles nucléaire, les étapes de précipitation et de cristallisation sont cruciales. Bien que ces procédés soient utilisés à grandes échelles avec un contrôle relatif des solides formés, les mécanismes de formation ne sont pas toujours bien compris, en particulier à l'échelle microscopique. Une meilleure compréhension des différentes étapes de formation permettrait d'obtenir des leviers de contrôle adapté à chaque composé et application. Cette thèse se place dans ce cadre très général du contrôle de la précipitation et plus particulièrement de la précipitation en gouttes d'émulsion eau dans l'huile. Deux approches différentes ont été explorées pour moduler et suivre la réactivité dans une goutte d'émulsion. La première approche était basée sur le couplage d'une puce microfluidique générateur de gouttes avec la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) in situ. Après une caractérisation complète de la compatibilité du polymère non stoechiométrique thiol-ène-époxy (OSTE+) avec le SAXS, une puce en OSTE+ compatible avec le suivi in situ SAXS a été développée. Un traitement original permettant d'extraire séparément le signal des gouttes du signal de l'huile a permis de valider le montage dans le cas de la précipitation d'oxalate de cerium. La deuxième approche avait pour but l'utilisation de nanotubes d'imogolites pour stabiliser des gouttes d'émulsion et étudier le transport de réactifs entre gouttes via ces nanotubes. Cette approche nécessitait de fonctionnaliser les nanotubes pour les rendre hydrophobe. La caractérisation poussée de la fonctionnalisation des imogolites par des alkylphosphoniques a montré pour la première fois que cette réaction ne conduisait pas à une fonctionnalisation de surface mais à un matériau composite aux propriétés interfaciales remarquables. De nouvelles voies de fonctionnalisation de surface ont été développées pour rendre les imogolites hydrophobes.

Abstract :

In the industrial production of pigments, catalysts, plant protection agents, nuclear fuel and pharmaceuticals precipitation and crystallization plays a fundamental role. Although these processes are often applied and a relative control over the formed solids can be achieved, the processes are not always well understood on a microscopic level. To identify how the solids are formed and which mechanisms govern their formation potentially gives the capabilities to better control such processes. In this thesis two different approaches are explored to study precipitation and crystallization by confining reactions into droplets. The first approach focuses on the combination of a droplet microfluidic device and in-situ small angle X-ray scattering. Off-stoichiometry thiol-ene-epoxy polymer is characterized for the use with in-situ X-ray scattering and a protocol is presented to prepare suitable microfluidic devices from this material. An original approach to isolate the scattering signal of the carrier phase and the droplets is then used to study the precipitation of cerium oxalate in droplets. The second approach aims to use imogolite nanotubes to stabilize droplets against coalescence and to study their transport properties to control reactant feeding into droplets. By fully characterizing the necessary surface modification by alkylphosphonic acids for the first time, evidence is found that the reaction does not yield surface modified tubes. Consequentially, new approaches are explored to obtain individually dispersed imogolite nanotubes with a hydrophobic surface.