



Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Sciences de la Matière

Roberto COMPANYY

Microfluidique et Formulation Optimale des Emulsions - Applications aux Réactions Catalytiques d'Oxydation

Thèse dirigée par :

Pr. Veronique RATAJ, Professeur à l'Université de Lille 1

Pr. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

Soutenue le 13 octobre 2014

Membres du Jury :

Pr. Laurent PRAT

ENSIACET

Rapporteurs

Pr. Jean-Louis SALAGER

Universidad de los Andes. Venezuela

Dr. Véronique SCHMITT

CNRS au CRPP, Bordeaux

Examineurs

Dr. Mikel MORVAN

LOF Solvay, Bordeaux

Pr. Véronique RATAJ

Université de Lille 1

Pr. Jean-Marie AUBRY

ENSCL

RESUME

Le comportement de différents systèmes ternaires eau/huile/surfactif dans des puces microfluidiques de configuration « flow focusing » a été étudié sur la base du concept de "formulation optimale". L'influence des variables de formulation (nature du surfactif, polarité de l'huile (caractérisée par son "Equivalent Alkane Carbon Number" ou EACN), salinité de la phase aqueuse, température) et des variables de procédé (débit des phases aqueuses et huileuses, diamètre et mouillabilité des micro-canaux) sur le comportement de flux des systèmes biphasiques eau/huile en présence de surfactifs non ioniques (e.g. alcools gras polyéthoxylés), anioniques (e.g. dodécylsulfate de sodium) et cationiques (sels d'alkylammonium) a été examiné. La prédominance du comportement « jet flow » à l'approche de la « formulation optimale » permet la comparaison des tensioactifs, comme la méthode des balayages de formulation mais en nécessitant moins de reactif et moins de temps. Des émulsions Tween 80-Span 20/esters/eau, pour des applications en cosmétique, ont ainsi été formulées et caractérisées. Par ailleurs, les avantages de la technologie des microréacteurs ont été démontrés par le développement d'un réacteur à flux continu pour l'oxydation catalytique par le peroxyde d'hydrogène en émulsions de Pickering exemptes de solvant et stabilisées par des complexes à base de cyclodextrines. La comparaison des résultats obtenus à ceux des réactions menées en réacteur classique a mis en évidence un accroissement considérable de la vitesse de réaction.

Titre : MICROFLUIDIQUE ET FORMULATION OPTIMALE DES EMULSIONS - APPLICATIONS AUX REACTIONS CATALYTIQUES D'OXYDATION

Mots clés : microfluidique, microréacteurs, formulation, émulsions, surfactifs, oxydation catalytique, cyclodextrines.

ABSTRACT

The behavior of various ternary surfactant/oil/water systems in microfluidic chips with flow focusing configuration has been studied based on the concept of "optimal formulation." The influence of formulation variables (nature of the surfactant, polarity of oil (characterized by its "Equivalent Carbon Number Alkane" or EACN) salinity of the aqueous phase, temperature) and process variables (flow rate of the aqueous and oil phases, diameter and wettability of the micro-channels) on the flow behavior of water/oil biphasic systems in the presence of nonionic surfactants (e.g. polyoxyethylene fatty alcohols), anionic (e.g. sodium dodecyl sulfate) and cationic (alkylammonium salts) was examined. The predominance of the "jet flow" behavior in the vicinity of the so called "optimal formulation" allows the comparison of surfactants, similarly to scans formulation consuming less products and requiring a shorter time. Emulsions Tween 80-Span 20/esters/water for applications in cosmetics, have been prepared and characterized. Furthermore, the benefits of the microreactors technology were demonstrated by the development of a continuous flow reactor for the catalytic oxidation with hydrogen peroxide in free solvent Pickering emulsion stabilized by complexes with cyclodextrins. Comparison of the results performed in batch reactor showed a significant improvement in the reaction rate.

Title: MICROFLUIDIC AND OPTIMAL FORMULATION OF EMULSIONS – APPLICATIONS IN CATALYTIC OXIDATION.

Keywords: microfluidic, microreactor, formulation, emulsion, surfactant, catalytic oxidation, cyclodextrins.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe **Oxydation et Physicochimie de la Formulation** (EA 4478 Chimie Moléculaire et Formulation) dirigée par le Professeur **Jean-Marie Aubry**. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et de m'avoir accordé sa confiance pour la réalisation de ce projet. Je le remercie également de m'avoir fait partager ses connaissances lors de nos réunions. Je tiens à remercier ma directrice de thèse, le Professeur **Véronique Rataj**, qui a dirigé le projet et m'a soutenu pendant ces 3 années. Tes conseils et ta patience au quotidien m'ont permis de faire aboutir ce travail.

Je remercie le Professeur **Laurent Prat**, de l'ENSIACET de Toulouse, et le Professeur **Jean Louis Salager**, de l'Université de Mérida au Venezuela, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse et avoir permis d'enrichir le manuscrit par vos commentaires et vos critiques. Je remercie aussi le Docteurs **Véronique Schmitt** et **Mikel Morvan** pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Pendant la réalisation de ce travail, j'ai également pu apprécier l'aide du Docteur **Maël Penhoat**, de l'USR MSAP (Université Lille 1) et les conseils fort utiles qu'il m'a apportés sur la technologie microfluidique. Je suis également très reconnaissant au Docteur **Paul Alsters** de la Société DSM à Geleen (Pays-Bas), notamment pour m'avoir permis de réaliser un séjour au sein de son Laboratoire.

Enfin, je remercie :

Tous les enseignants-chercheurs du Laboratoire : **Raphael Lebeuf, Valérie Molinier, Christel Pierlot et Loïc Leclercq**.

Tous mes collègues du Laboratoire: **Andrea, Bing, Aurélie, Adrien, Clémentine, Delphine, Laurianne, Adrien B. Thomas, Christophe, Romain, Maxime, Laura, Benjamin, Mickaël** et les deux stagiaires **BingYu** et **Xuan**. Merci pour tous ces moments de partages scientifique et amical.

Mon ami **Pierre Bertolami**, pour être à mes côtés et m'avoir soutenu pendant ces trois années.

Mes amis : **Aldo, Anne Sophie, Faustine, Mélanie, Alexandra et Laurent** : vous avez comblé le manque de mes amis restés au Venezuela et à me faire sentir comme chez moi en France.

J'adresse également toute ma gratitude à mon colocataire, ami, frère et collègue **Jésus F. Ontiveros** principalement pour son soutien tout le long de mon séjour en France.

Un grand merci également à ma mère **Beatriz Maldonado** et à mes sœurs et frère **Beatriz, Jennifer, Catherine, Jonathan, Lucia et Salvador**. Votre soutien a été indispensable pour la réussite de ce projet. Enfin, je remercie l'ANR qui a permis le financement de cette thèse dans le cadre du Projet CATASURF (ANR-10-CD2I-01).

SOMMAIRE

Microfluidique et Formulation optimale des émulsions - applications aux réactions catalytiques d'oxydation

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES MICROFLUIDIQUES POUR L'ÉMULSIFICATION ET APPLICATIONS AUX REACTIONS D'OXYDATION

1. Introduction	9
2. Procédés de fabrication des puces	12
2.1 Techniques « dures » de microfabrication	13
2.2 Techniques « douces » de microfabrication	15
3. Grandeurs et phénomènes intervenant en microfluidique	17
3.1 Nombre de Reynolds	17
3.2 Nombre capillaire	17
3.3 Nombre de Weber	18
3.4 Diffusion	19
3.6 Rapport surface / volume	19
3.7 Tensions superficielle et interfaciale	20
3.8 Mouillage	24
4. Quelques applications de la microfluidique	25
4.1 Réactions dans les gouttes	26
4.2 Elaboration d'émulsions multiples	30
4.3 Elaboration d'émulsions de Pickering	32
4.4 Etude des phénomènes interracialux	33
5. Microfluidique et émulsions	36
5.1 Différentes géométries des dispositifs de microfluidique	36
5.2 Influence du surfactif	43
5.3 Influence de la mouillabilité	45
5.4 Influence de la viscosité	48
5.5 Influence de la formulation	49
6. Conclusions	52

CHAPITRE 2 FORMULATION DES EMULSIONS PAR MICROFLUIDIQUE

1. Introduction	57
1.1 Formulation optimale et balayages de formulation	57
2. Test et sélection des appareils pour la formation des émulsions par microfluidique	67
3. Influence de la Formulation sur le comportement de flux	71
3.1 Influence du pré-équilibre des phases	71
3.2 Influence de la nature du mélange de tensioactifs (HLB)	75
4. Evaluation du comportement de flux des systèmes S/O/W lors des balayages de formulation	80

4.1 Comportement de flux avec des alcools gras polyéthoxylés définis C _i E _j	80
4.2 Comportement de flux avec des ammoniums quaternaires amphiphiles	84
4.3 Comportement de flux avec dodecylsulfate de sodium.....	86
5. Effet de la température sur le comportement en microfluidique des systèmes C _i E _j /N- alcanes/eau	88
6. Effets de la formulation sur la taille des gouttelettes et sur la stabilité des émulsions.....	93
6.1 Influence de la viscosité de la phase continue	93
6.2 Etude du mélange de 2 surfactifs non ioniques Tween20/Span80 et influence de leur ratio	94
6.3 Influence de l'"Equivalent Alkane Carbon Number" des huiles sur la taille des gouttelettes	95
6.4 Influence de la géométrie et de la formulation/optimisation de la taille des gouttelettes	96
6.5 Comparaison des techniques d'émulsification : agitation mécanique <i>versus</i> microfluidique	98
7. Conclusions	100
8. Partie Expérimentale.....	101

CHAPITRE 3 FORMULATION DES EMULSIONS DE PICKERING A BASE DE CYCLODEXTRINES (CD)

1. Introduction	109
1.1 les émulsions de Pickering : propriétés et caractéristiques physicochimiques	109
1.2 Emulsions de Pickering à base de cyclodextrines (CD)	115
2. Caractérisation du complexe cyclooctène-CD	120
3. Caractérisation des émulsions stabilisées par les complexes β-CD/Huile	121
4. Oxydation en émulsions stabilisées par les complexes β-CD/Substrat.....	126
4.1 Optimisation des conditions d'oxydation du cyclooctène	126
4.2 Oxydation d'autres alcènes	129
4.3 Oxydation des organosulfures	130
4.4 Oxydation des alcools	131
5. Oxydation dans des émulsions β-CD/Substrat dans des réacteurs à flux continu	133
5.1 Optimisation de l'émulsification en continu	133
5.2 Optimisation des conditions d'oxydation du cyclooctène	136
6. Comparaison de l'oxydation avec des émulsions β-CD/Substrat par Batch et en Flux continu	141
7. Conclusions	143
8. Partie Expérimentale	144
Conclusion Générale	149
Bibliographie	155

ANEXES

1. Nouveau Chapitre de Thèse	171
2. Versatile Eco-friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations	183
3. Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants	191

INTRODUCTION GENERALE

Pendant des siècles, l'homme a été fasciné par l'univers à l'échelle micrométrique qui échappe à sa perception naturelle. L'œil humain peut apercevoir à une distance de 20 à 25 cm des objets mesurant 0,05 mm, laissant tout un univers imperceptible à ses capacités innées. L'invention de la loupe en 1250 par le scientifique anglais Roger Bacon a été le premier pas vers l'observation de ce monde « micro » par des techniques microscopiques. Ce n'est que dans les années 1930 que des chercheurs allemands développèrent le premier microscope électronique permettant d'observer des objets avec un grossissement de 100 000. En 1942, est apparu le microscope électronique à balayage (MEB) illustré par la Figure ci-contre montrant un exemple d'image obtenue aujourd'hui et représentant une maille d'un biopolymère utilisé en médecine pour renforcer la paroi abdominale.

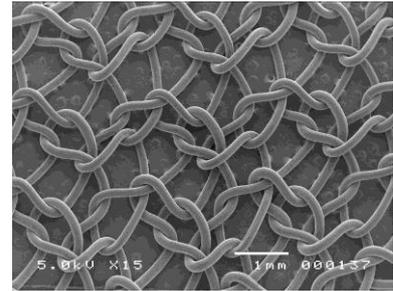


Figure 0.1 Image d'une maille d'un biopolymère utilisé en médecine pour renforcer la paroi abdominale obtenue à partir d'un microscope électronique à balayage (Williams, 2007).



Figure 0.2 Richard Feynman, célèbre physicien auteur de l'article « there's plenty of room at the bottom ».

A la fin des années 50, le physicien Richard Feynman (Figure 2) publia un article avant-gardiste intitulé « *There's Plenty of Room at the Bottom* » prévoyant une grande révolution dans les technologies de miniaturisation (Feynman, 1961). Fortement inspiré par les systèmes biologiques et leur capacité à exécuter des fonctions complexes et à stocker des données à l'échelle microscopique, Feynman avait prédit les nouveaux champs d'applications potentiels du développement des procédés de fabrication des dispositifs miniaturisés. Ces prédictions sont devenues une réalité quand en 1984, le premier « *Micro Electro Mechanical Systems* » (MEMS) en polysilicone fit son apparition. Les MEMS sont des systèmes électromécaniques

dont la taille varie entre 1 et 300 μm .

Le développement des techniques pour la réalisation des MEMS a donné naissance à la **microfluidique** au début des années 90. Comme le montre la Figure 3, reportant le nombre de publications en microfluidique en fonction des années, la microfluidique est une science en pleine essor qui s'intéresse au comportement des fluides s'écoulant dans des canaux de dimensions micrométriques. Elle trouve de nombreuses applications notamment en **biochimie**, en **chimie fine**, en **analyse médicale** ou encore en **synthèse de nanoparticules**. La formation de gouttes de taille homogène et contrôlée, la maîtrise de la température et de la diffusion des réactifs, la meilleure sélectivité, etc, ont amené les scientifiques à s'intéresser à cette technologie pour diverses applications comme l'encapsulation, la formation de microparticules et de fibres, la synthèse organique, etc. Les principales caractéristiques qui justifient son développement et son intérêt sont (Duboin et al., 2013) :

- Un **régime de flux de type laminaire** (faible nombre de Reynolds) permettant un meilleur contrôle du transfert de masse grâce à la diffusion qui prédomine.
- Une **utilisation « sécurisée » de réactifs dangereux** grâce aux faibles quantités manipulées pendant les réactions.
- Un **contrôle de la température** très efficace grâce au rapport élevé surface/volume.

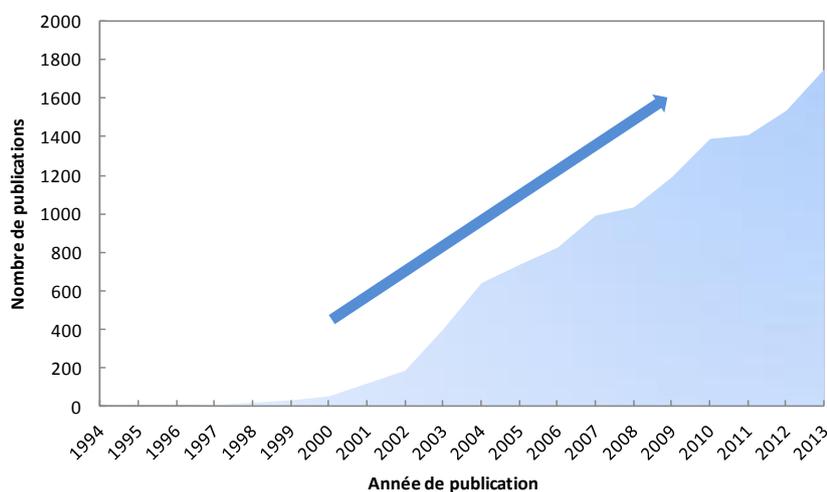


Figure 0.3 Evolution du nombre de publications avec le mot-clé « microfluidic » en fonction des années d'après la base de données SciFinder®.

La Figure ci-dessous représente les principaux domaines d'application de la microfluidique. Nous constatons que le domaine qui utilise le plus cette technologie est le biomédical, suivi par les opérations unitaires et la pharmaceutique.

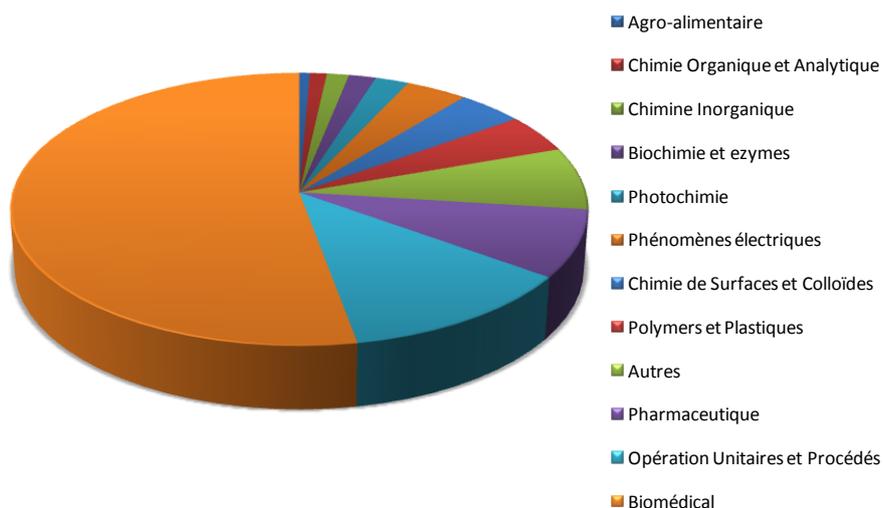


Figure 0.4 Principaux domaines d'application de la microfluidique.

L'écoulement biphasique eau/huile à l'échelle micrométrique permet la formation de gouttes et par conséquent, d'émulsions définies comme des dispersions de deux liquides non miscibles. La maîtrise de la morphologie des émulsions suscite un grand intérêt dans l'industrie car de nombreux produits d'utilisation quotidienne sont à base de ces systèmes microstructurés, l'exemple le plus classique étant le lait. Elles présentent l'avantage de compatibiliser, dans un système macroscopiquement homogène, des phases hydrophiles (généralement aqueuses) et hydrophobes (typiquement des huiles, des corps gras, des solvants organiques). A titre d'exemples, citons les mayonnaises et les glaces dans le domaine de l'agroalimentaire, les émulsions multiples permettant la libération contrôlée de principes actifs dans le domaine pharmaceutique, des crèmes cosmétiques, etc. La Figure 0.5 illustre les différents domaines d'application des émulsions.



Figure 0.5 Domaines d'applications des émulsions.

L'obtention d'une émulsion requière deux éléments essentiels : 1) la présence d'un **agent stabilisant** encore appelé **surfactif** ou plus précisément dans ce cas, un **émulsifiant** ou un **émulsionnant**, qui agit à l'interface eau/huile pour faciliter la dispersion et limiter les phénomènes de coalescence conduisant à la déstabilisation de l'émulsion, et 2) un **apport d'énergie** (sous forme d'énergie mécanique le plus souvent) nécessaire à la création des gouttes. L'exemple illustrant le procédé d'émulsification est la mayonnaise : pour la préparer, il faut de l'huile et de l'eau, non miscibles, ainsi que du jaune d'œuf qui joue le rôle du stabilisant de l'émulsion car il contient un tensioactif naturelle, la lécithine. L'ensemble est mis sous agitation pour l'obtention du produit final. Lors de la formation des émulsions par agitation mécanique, les gouttes de l'émulsion ont des tailles différentes ; on obtient alors des émulsions dites polydisperses. La polydispersité d'une émulsion diminue sa stabilité car la différence de pression interne entre une petite et une grosse gouttelette induit une instabilité

connue sous le nom de mûrissement d'Ostwald. Plus concrètement, la polydispersité de l'émulsion génère également un problème lorsque la même quantité d'actif doit être introduite dans chaque goutte de la phase dispersée.

Pour l'obtention d'émulsions monodisperses, d'autres procédés comme **l'émulsification par membrane** (Joscelyne and Trägårdh, 2000) ont été développés. Des gouttelettes de phase dispersée sont alors générées par passage à travers des pores d'une membrane et dispersées dans la phase continue en écoulement dans un canal principal pour favoriser la séparation des gouttelettes à partir de la surface de la membrane. Le procédé par **température d'inversion de phase**, connu sous le nom de **PIT** (Phase Inversion Temperature), peut également être utilisé pour la formation d'émulsions fines monodisperses lorsque l'émulsifiant présente une sensibilité à la température (Forgiarini et al., 2001). Enfin, **l'émulsification par microfluidique** permet la formation d'émulsions monodisperses (Engl et al., 2008a; Shui et al., 2009a) dans la mesure où la formation des gouttes a lieu indépendamment du phénomène de coalescence, responsable de la polydispersité lors de l'émulsification par agitation mécanique. Ainsi, la taille des gouttelettes peut être contrôlée de manière efficace qu'avec les méthodes conventionnelles.

Les nombreux travaux publiés dans la littérature sur la formation des gouttes par microfluidique s'intéressent essentiellement aux phénomènes physiques impliqués dans la formation des gouttes (Garstecki et al., 2006a; Glawdel and Ren, 2012), à l'effet de la tension interfaciale E/H (Peng et al., 2011a; Shui et al., 2009a), aux viscosités relatives des phases (Tice et al., 2004a; Vladisavljević et al., 2010a; Wehking et al., 2014), à l'effet de la mouillabilité de la surface de la cellule (Li et al., 2007a; Shui et al., 2009a) ainsi qu'à l'influence de la température (Stan et al., 2009). En revanche, il existe peu ou pas de travaux décrivant l'influence de la formulation sur la formation d'émulsions en système microfluidique.

Le comportement des **systèmes ternaires Surfactif (S) / Huile (H) / Eau (E)** (notés SHE) peut être modifié selon trois types de variables : (1) les **variables de formulation**, (2) les **variables de composition** et (3) les **variables de procédé**. Les variables de formulation concernent essentiellement la nature chimique du surfactif et de la phase huileuse (Li et al., 2007), la salinité de la phase aqueuse, l'addition de molécules plus ou moins hydrophobes, la température (Butron Fujiu et al., 2010; Fujiu et al., 2012; Stan et al., 2009) et la pression. Les variables de composition sont toutes les modifications liées à la quantité relative en masse des trois principaux composants du système, c'est-à-dire l'eau, l'huile et le surfactif. En ce qui concerne les variables de procédé, on trouve notamment l'ordre d'addition des composants, le système d'agitation ou, dans le cas de la microfluidique, la mouillabilité de la puce (Nie et al., 2008a) ou la géométrie du système (Gothsch et al., 2011; Wehking et al., 2014).

Le travail de thèse avait un objectif double : 1) étudier le comportement des systèmes ternaires SHE dans des microcanaux en fonction des variables de formulation et de composition et 2) étudier la réactivité de systèmes « d'émulsions catalytiques » vis-à-vis de l'oxydation dans ces microcanaux. Pour cela, nous avons réalisé dans un premier temps un état de l'art des émulsions générées en

systèmes microfluidiques afin notamment d'identifier les systèmes SHE décrits dans la littérature et les études associées mais également les méthodes et les géométries utilisées. Cette veille bibliographique fait l'objet du **premier chapitre** de ce mémoire.

Le **second chapitre** concerne plus précisément l'étude du comportement de flux et l'influence des variables de formulation et de composition sur la formation des gouttes à partir de différents systèmes SHE. Pour cela, plusieurs surfactifs classiquement utilisés, comme le **dodécylsulfate de sodium (SDS)**, des **alcools gras polyéthoxylés** (C_iE_j), des **alkylammonium quaternaires** (Quats) et des dérivés **non ioniques du sorbitan** (Tween et Span), ont été étudiés. Les phases huileuses étaient constituées d'alcane linéaires (C_8-C_{16}), d'alcane chlorés et d'huiles cosmétiques et alimentaires (notamment des esters et des terpènes). Enfin, l'influence de la formulation sur le comportement de flux, de la taille des gouttes et de la stabilité des émulsions microfluidiques a été comparée à celle des émulsions préparées par agitation mécanique.

Dans un second temps, nous nous sommes également intéressés aux systèmes d'émulsion stabilisés par des particules solides, encore appelés « **émulsions de Pickering** ». Les particules utilisées à cette fin ont des tailles inférieures au micron et possèdent des propriétés amphiphiles leur permettant un ancrage irréversible à l'interface eau/huile conduisant à des émulsions particulièrement stables. Différents types de particules peuvent être utilisés pour la stabilisation des émulsions. Le type d'émulsion obtenue, *i.e.* eau-dans-huile ou huile-dans-eau, dépend de l'affinité préférentielle de la particule pour une des deux phases, laquelle peut être déterminée à partir de l'angle de contact. Selon la règle de Bancroft (Bancroft, 1913), la phase pour laquelle le surfactif (dans notre cas la particule) a plus d'affinité, est la phase continue de l'émulsion. Parmi les particules utilisées pour former des émulsions de Pickering, on trouve des silices modifiées (Binks and Whitby, 2004), des particules de latex (Binks and Lumsdon, 2001) et des particules possédant des propriétés catalytiques (Leclercq et al., 2012). Dans le cas présent, nous nous sommes intéressés aux émulsions de Pickering stabilisées par des complexes d'inclusion insolubles formés par des cyclodextrines et diverses huiles.

Les **cyclodextrines** (CDs) sont des molécules en forme de cône tronqué constituées d'unités glucosides. Grace à cette structure, une cavité apolaire permet l'inclusion de molécules invitées. Les CDs étant hydrosolubles, elles permettent ainsi d'augmenter significativement la concentration de molécules organiques dans l'eau (Figure 0.6). Les CDs natives (origine naturelle, provenant de la dégradation de l'amidon par l'action de la bactérie *Bacillus macerans*) les plus utilisées sont les α - β - et γ -CDs avec 6, 7 et 8 groupes glucosides respectivement. Il a été constaté que les α - et β -CDs ne modifient pas la tension de surface de l'eau mais diminuent en revanche la tension interfaciale entre l'eau et l'huile de soja (Duchêne et al., 2003). En effet, la cavité de la cyclodextrine séquestre une chaîne grasse du triglycéride, ce qui permet d'obtenir un précipité solide amphiphile, avec une partie polaire constituée par la CD et la chaîne d'acide gras complexée et une autre partie hydrophobe avec les deux chaînes d'acides gras libres. Ces études, ainsi que celles de Inoue *et. al.* sur les émulsions stabilisées par des complexes de CDs et de divers alcanes et alcools (Hashizaki et al., 2009; Inoue et al., 2010, 2009), montrent les capacités émulsifiantes des CDs natives.

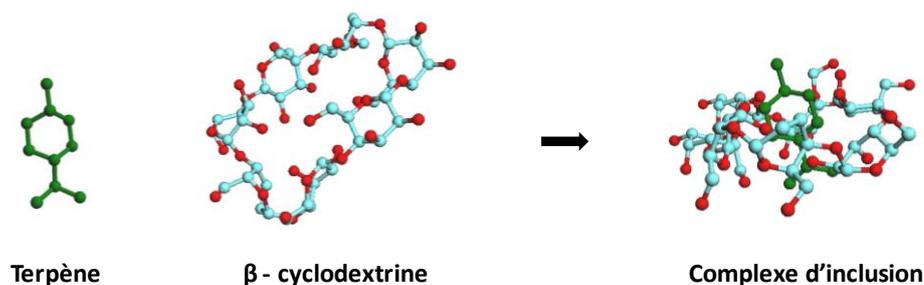


Figure 0.6 Représentation schématique du complexe d'inclusion d'une cyclodextrine avec une molécule d'un terpène.

Le **troisième chapitre** est ainsi consacré aux émulsions stabilisées par des complexes CDs/huile. Il comporte deux parties, chacune d'elles ayant pour objectif final l'utilisation de ces systèmes comme milieu réactionnel catalytique pour l'oxydation. La première partie est dédiée à l'élaboration et à la caractérisation physicochimique d'émulsions de Pickering à base des CDs α , β , γ et de diverses huiles qui sont en fait des substrats organiques potentiellement oxydables tels que le cyclooctène conduisant ainsi à des milieux réactionnels simples et exempts de solvants organiques (sauf dans les cas où le substrat que l'on souhaite oxyder se trouve sous forme solide). Ces émulsions ont été caractérisées notamment par la taille des gouttes et leur stabilité en fonction du type de cyclodextrine, de l'huile et du rapport des trois constituants. Puis, les meilleurs systèmes d'émulsions ont été optimisés en présence d'un agent oxydant (le peroxyde d'hydrogène) et d'un catalyseur, le dodécacyclotungstophosphate de sodium ($[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) de manière à réaliser l'oxydation catalytique d'alcènes, d'alcools et de sulfures. Nous démontrerons ainsi l'efficacité de ces systèmes d'émulsion de Pickering comme milieux réactionnels, parfaitement et facilement recyclables, ne nécessitant pas d'agitation ni de solvant et offrant ainsi une alternative particulièrement intéressante à la catalyse par transfert de phase, largement utilisée mais présentant certains inconvénients. Dans une deuxième partie, nous mettons à profit les avantages des réactions conduites dans des microcanaux, et discutés dans le premier chapitre 1. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux différents paramètres permettant de générer des émulsions de Pickering à base des complexes CD/substrat en flux continu et leur impact sur les caractéristiques des émulsions ainsi générées, en comparaison aux émulsions obtenues classiquement dans la première partie. Enfin, les performances catalytiques de ces émulsions en système microfluidique ont été évaluées et comparées aux résultats obtenus en réacteur classique.



Chapitre 1

ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES D'EMULSIFICATION PAR MICROFLUIDIQUE

SOMMAIRE

1. Introduction	9
2. Procédés de fabrication des puces	12
2.1 Techniques « dures » de microfabrication	13
2.2 Techniques « douces » de microfabrication	15
3. Grandeurs et phénomènes intervenant en microfluidique	17
3.1 Nombre de Reynolds	17
3.2 Nombre capillaire	17
3.3 Nombre de Weber	18
3.4 Diffusion	19
3.5 Rapport surface/volume	19
3.6 Tensions superficielle et interfaciale	20
3.7 Mouillage	24
4. Quelques applications de la microfluidique	25
4.1 Réactions dans les gouttes	26
4.2 Formation d'émulsions multiples	30
4.3 Elaboration d'émulsions de Pickering	32
4.4 Etude des phénomènes interfaciaux	33
5. Microfluidique et émulsions	36
5.1 Différentes géométries des dispositifs de microfluidique	36
5.2 Influence du surfactif	43
5.3 Influence de la mouillabilité	45
5.4 Influence de la viscosité	48
5.5 Influence de la formulation	49
6. Conclusions	52

1. INTRODUCTION

La **microfluidique** est la branche de la mécanique des fluides qui s'intéresse au comportement de flux dans des canaux de dimensions micrométriques. Elle est apparue dans les années 1990 avec le développement des « **Micro Electro Mechanical Systems** » (MEMS), qui sont des systèmes électro mécaniques dont la taille varie entre 1 et 300 μm . Une des premières applications de ces systèmes est l'injection d'encre dans les imprimantes (Tabeling, 2005).

La microfluidique est une technologie en pleine croissance. Elle trouve de nombreuses applications notamment en biochimie, en chimie fine, en analyse médicale ou encore en synthèse de nanoparticules. Les principales caractéristiques qui justifient son développement et son intérêt sont (Duboin et al. 2013):

1. Un régime de flux de type **laminaire** (faible nombre de Reynolds) permettant un meilleur contrôle du transfert de masse grâce à la diffusion qui prédomine.
2. Une utilisation « **sécurisée** » de réactifs dangereux grâce aux faibles quantités manipulées pendant les réactions.
3. Un **contrôle de la température** très efficace grâce au rapport élevé surface/volume.

Le flux multiphasique suscite un grand intérêt en mécanique des fluides. De nombreuses opérations unitaires sont basées sur les interactions entre deux ou plusieurs phases (gaz-liquide, liquide-liquide) comme l'absorption, la distillation, l'extraction liquide-liquide. A l'échelle micrométrique, le flux multiphasique permet la formation de bulles ou de gouttes pouvant être utilisées comme des **microréacteurs** ou permettant l'obtention

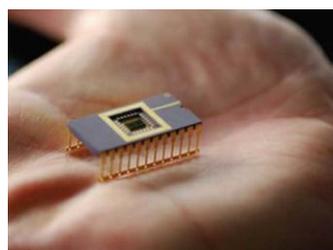


Figure 1.1 Exemple de MEMS : petite pile bêta-voltaïque de durée de vie d'environ 25 ans. (Fink, 2010)

d'émulsions et l'étude de leur comportement. Lorsque l'on travaille dans des conditions micrométriques, les **forces capillaires, interfaciales** et la **mouillabilité** l'emportent sur les forces gravitationnelles régissant ainsi le comportement de flux dans les canaux (Baroud and Willaime, 2004).

Depuis les années 2000, de nombreuses études sur les émulsions formulées à partir des micro-canaux ont été publiées. En effet, les émulsions obtenues par microfluidique présentent une homogénéité et une monodispersité des tailles de gouttes, conséquence de la séparation des phénomènes de formation et de coalescence des gouttes (Umbanhowar, 2000). La formation de gouttes de même taille est une caractéristique recherchée pour l'obtention de billes par exemple, permettant d'encapsuler le même volume de produit dans chaque capsule ainsi formée (He et al., 2005). Par ailleurs, le régime de jet obtenu grâce aux tensions interfaciales ultra-basses, en présence d'un monomère, rend possible la formation des fibres de polymères (Duboin et al., 2013). L'échelle micro est également mise à profit en catalyse du fait des aires interfaciales importantes et des meilleurs transferts de masse entre les différentes phases. De nombreux exemples parmi les

réactions de fluoration, de chloration, de sulfonation et d'oxydation sont décrits dans la littérature (Gunther and Jensen, 2006).

L'influence de la présence de **surfactif** dans les systèmes eau/huile a également été largement étudiée. En effet, celui-ci joue un rôle essentiel dans les émulsions et les systèmes multiphasiques car il permet la stabilisation des gouttes et modifie la tension interfaciale et la mouillabilité. De plus, la microfluidique permet l'analyse des phénomènes liés à la formation des gouttes et l'étude de la coalescence avec ou sans surfactif dans des conditions dynamiques (Baret, 2012).

Depuis 2009, on note une augmentation considérable des publications dans ce domaine, ce qui montre l'intérêt de la communauté scientifique ces dernières années pour cette technologie (Figure 2). En s'appuyant sur la base de données SciFinder et en utilisant les mots clés « **microfluidic** » et « **émulsion** », on recense, rien que pour mars 2014, 1122 publications, dont 325 brevets. L'**Université de Harvard** est l'institution qui présente le plus de publications, grâce aux travaux du Professeur David A. Weitz, (124 articles), traitant de sujets divers allant des études fondamentales sur la coalescence et la dynamique de formation des gouttes dans des micro-canaux aux applications à la synthèse de nanoparticules, ou encore la libération contrôlée de molécules actives par encapsulation dans des émulsions. En ce qui concerne les brevets, les **opérations unitaires** et les **méthodes biomédicales** ressortent comme les champs d'applications de ces dispositifs. Hors les universités ayant déposé des brevets, l'entreprise cosmétique japonaise « MikimotoSeiyakuKk » est en tête avec l'entreprise Américaine « Raindance Technologies Inc, » (7 brevets chacune) dans le domaine de l'analyse médicale. En ce qui concerne les entreprises Européennes, « Novartis », en Suisse, est la société qui ressort avec 6 brevets sur les émulsions en microfluidique pour des applications pharmaceutique.

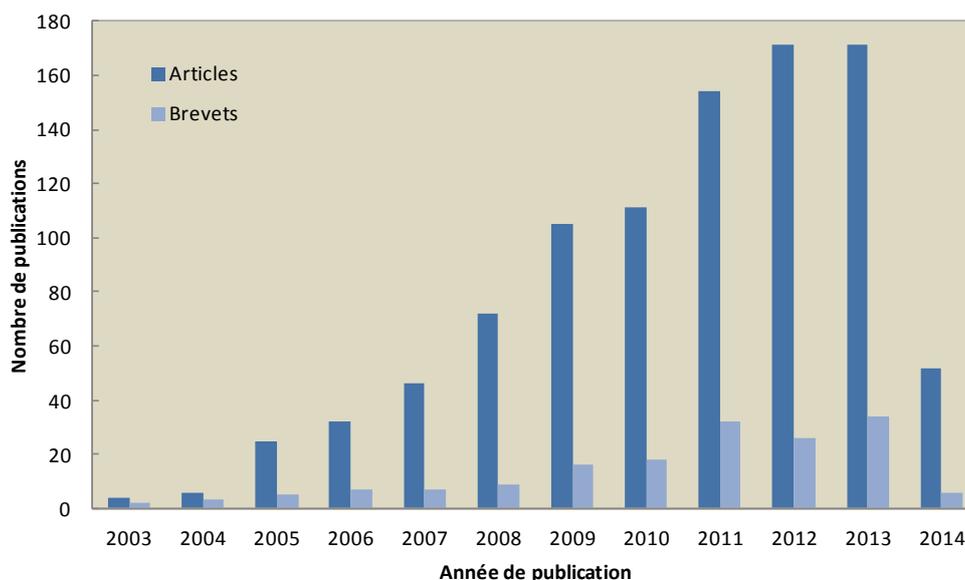


Figure 1.2 Nombre de publications dans la base de données SciFinder incluant les mots clés « microfluidic » et « émulsion » en fonction de l'année de publication.

La Figure 1.2 représente l'évolution du nombre de publications dans la dernière décennie. On constate ainsi que le terme « emulsion » n'est relié à la microfluidique que depuis 2003. D'autre part, si l'on remplace « microfluidic » par « flow behavior », on trouve l'origine de cette science au début des années 1990 avec le développement des procédés de fabrication micrométriques pour des applications en électronique (Tabeling, 2005).

Une analyse plus fine en termes d'applications montre que le domaine pharmaceutique est celui qui a le plus recours à la technologie microfluidique (Figure 1.3). En effet, la possibilité d'utiliser de faibles quantités de produits et d'analyser plusieurs échantillons en très peu de temps facilitent le développement de médicaments et la manipulation de principes actifs au coût élevé. De plus, grâce au rapport élevé longueur / diamètre des micro-canaux, les transferts de chaleur et le contrôle de température sont plus efficaces, ce qui fait de la microfluidique un outil intéressant pour les applications en biochimie et biologie.

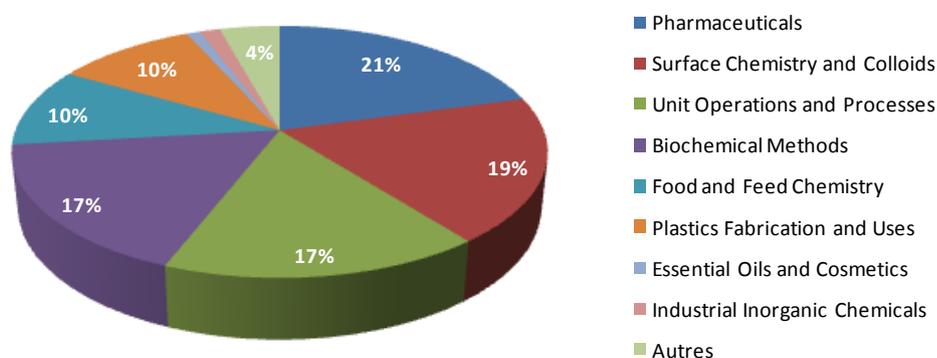


Figure 1.3 Principales applications de la microfluidique.

Pour citer quelques exemples récents dans les différents domaines, on peut commencer par le secteur pharmaceutique qui est, entre autres, intéressé par l'**encapsulation des médicaments** (Kong et al., 2014; Vladisavljević et al., 2013). Les **analyses d'ADN** constituent également une des applications les plus courantes en biochimie (Froehlich and Bolle, 2014). Dans la chimie de surface et les colloïdes, la microfluidique est utilisée pour la formation de systèmes complexes mésoporeux en silice (Yan and Kim, 2014), ainsi que l'obtention d'**émulsions monodisperses multiphasiques gaz/huile/eau** (Yang et al., 2013). L'**extraction liquide-liquide** dans des micro-canaux est une des utilisations au niveau des opérations unitaires multiphasiques (Assmann et al., 2013). Dans le domaine alimentaire, des surfactifs comme le Tween 20 sont utilisés pour la formation de **nano-émulsions de β -carotène** (Jo and Kwon, 2014). Ces nano-émulsions sont également utilisées en cosmétique pour l'**encapsulation d'actifs** antirides (Lee et al., 2013) et d'**extraits de plantes** aux propriétés antioxydantes (Jo et al., 2013). Enfin, pour ce qui est des applications en synthèse, on peut citer l'**oxydation catalytique** en milieux homogènes et hétérogènes impliquant par exemple le peroxyde d'hydrogène et l'acide phosphotungstique (Lévesque and Seeberger, 2011) ou encore l'oxydation de terpènes par l'oxygène singulet (Huang et al., 2008).

2. PROCÉDES DE FABRICATION DES PUCES

Les procédés de microfabrication trouvent leur origine dans la microélectronique. La technique la plus utilisée au niveau industriel depuis 1959 est la photolithographie (Xia and Whitesides, 1998). En fonction de la nature du matériau utilisé pour la réalisation du dispositif, les différentes techniques peuvent être classées en deux groupes (Tabeling, 2005) :

- « **Dures** » : permettent la fabrication de dispositifs entre 0,2 et 500 μm . Elles sont dites « dures » car les matériaux utilisés sont principalement le verre et le silicium.
- « **Douces** » : toutes les techniques dont les matériaux sont des plastiques comme le PMMA (polyméthylméthacrylate) ou des élastomères comme le PDMS (polydiméthylsiloxane). Avec ces procédés, des dimensions entre 0,5 et 500 μm peuvent être obtenues.

Grâce à l'apparition des techniques « douces », la microfluidique a pu se développer d'une façon plus rapide car elles permettent la fabrication de micro-canaux en quelques heures, tandis que les méthodes « dures » requièrent quelques semaines (Beebe et al., 2002). De plus, le coût des plastiques par unité de poids est environ cent fois moins élevé que dans le cas du silicium. D'autres avantages comme la diversité des matériaux, les effets de surface et la transparence sont des avantages des technologies « douces ». Plusieurs méthodes ont été développées pour la fabrication de micro- et nanostructures, elles sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1.1 Méthodes pour la micro et nano-fabrication de dispositifs microfluidique (Xia and Whitesides, 1998).

Méthode	Définition
Moulage par injection	10nm
Gaufrage	25nm
Moulage par coulage	50nm
Ablation au laser	70nm
Micromachining avec un stylet pointu.	100nm
Dépôt induite par laser	1 μm
Micro-usinage électrochimique	1 μm
Photographie à l'halogénure d'argent	5 μm
Tampographie	20 μm
Sérigraphie	20 μm
Impression jet d'encre	50 μm
Electrophotographie	50 μm
Stéréolithographie	100 μm
L'impression par microcontact (μCP)	35nm
Moulage par réplique (REM)	30nm
Moulage par microtransfert (μTM)	1 μm
Micromoulage dans les capillaires (MIMIC)	1 μm
Micromoulage assistée par solvant (SAMIN)	60nm

Les techniques μ CP, REM, μ TM, MIMIC et SAMIN sont basées sur l'impression d'un moule sur la surface d'un matériau organique flexible et sont donc appelées généralement **lithographie douce**. Ces techniques sont les plus utilisées dans la fabrication de micro-canaux, grâce à la simplicité de création de plusieurs répliques du même prototype, la possibilité de les utiliser à température ambiante et à un plus faible coût.

2.1 Techniques « dures » de microfabrication

Les matériaux les plus utilisés dans ces procédures sont la silice, le verre et la céramique. La silice a été le premier matériau utilisé pour la microfluidique, cependant cette technique a rapidement été remplacée par le verre et les polymères. Pour la fabrication de ce type de puces, deux types de méthodes sont utilisées : les **soustractives** (gravure à sec ou mouillé) et les **additives** (déposition de métaux) (Nge et al., 2013).

Pour la manipulation de ces matériaux, il est nécessaire de travailler dans des conditions extrêmement propres, en « **salles blanches** ». Ce sont des environnements fortement contrôlés pour maintenir les taux de poussière et d'autres contaminants (par exemple l'humidité) à un niveau le plus bas. Pour y accéder, il est impératif de porter une tenue particulière, en couvrant ses cheveux, ses chaussures et ses mains avec des gants (Tabeling, 2005).

2.1.1 Gravure humide

La **gravure humide** est une ancienne procédure utilisée depuis le XV^{ème} siècle pour décorer les armures. Elle consiste à soumettre une pièce à une attaque chimique en phase liquide, en protégeant avec un masque les régions de l'objet non modifiées. Cette gravure peut être isotrope ou anisotrope. On parle de **gravure isotrope** quand elle est faite indifféremment suivant les trois directions de l'espace (cavités sphériques). Généralement, il s'agit d'une attaque à la surface avec des solutions acides. Par exemple, l'acide fluorhydrique est utilisé à température ambiante pour faire des gravures sur le verre avec une vitesse de gravure d'approximativement 10 μ m/min. La première étape du procédé est la migration du réactif à la surface, puis la réaction entre la surface et le réactif en formant la cavité désirée, suivie par l'évacuation du produit.

Lorsque l'attaque chimique a lieu préférentiellement dans une direction de l'espace (suivant un plan cristallin), on parle de **gravure anisotrope**. Elle permet la formation de canaux à surface plane, raison pour laquelle elle est fréquemment utilisée dans le domaine des MEMS. Les réactifs utilisés sont des bases à des concentrations de quelques moles par litre. Le taux de gravure dépend de l'orientation cristallographique par rapport à laquelle l'attaque chimique se développe. Une des méthodes les plus courantes est la gravure du silicium avec de la potasse qui génèrent de l'hydrogène créant des irrégularités dans la surface.

2.1.2 Gravure sèche

La **gravure sèche** est une technique qui permet le contrôle de la structure des canaux. Il s'agit de l'attaque par une espèce ionique à la surface d'un substrat. En fonction des conditions de gravure, il est possible de faire des gravures anisotropes ou isotropes. Il existe quatre types de gravure sèche selon la nature du plasma contenant l'espèce ionique (Tabeling, 2005) :

- **Gravure physique** : il s'agit d'une procédure peu sélective et anisotrope, consistant en l'attaque d'une cible par bombardement des ions excités par un champ électrique.
- **Gravure chimique** : de la même façon que pour la gravure physique, les électrons se déplacent sous l'action d'un champ électrique, induisant des réactions chimiques au niveau de la surface du substrat, ce qui produit la formation d'espèces gazeuses puis des trous.
- **Gravure physico-chimique** : combinaison des deux procédures précédentes. C'est l'une des gravures les plus utilisées en microfabrication.
- **Gravure physico-chimique avec inhibiteur** : avec la présence des couches protectrices le long des flancs des cavités gravées, le fond est attaqué par des méthodes physiques et chimiques.

2.1.3 Dépôts sur silicium et verre

Il s'agit d'un procédé qui comprend le dépôt de toutes sortes de matériaux sur une surface quelconque. Ces matériaux peuvent être des métaux, des semi-conducteurs, des protéines, *etc.* De façon générale, ces techniques peuvent être classées en deux groupes : **dépôts physiques (PVD** : « *Physical Vapor Deposition* ») et **dépôts chimiques (CVD** : « *Chemical Vapor Deposition* »). Dans le cas du dépôt physique, comme son nom l'indique, les espèces contenues dans le gaz mis en contact avec la surface, sont adsorbées à la surface par des forces purement physiques, formant une couche. L'évaporation thermique et le dépôt *sputtering* sont deux méthodes basées sur des phénomènes physiques (Tabeling, 2005).

A l'inverse, lorsque l'on parle de dépôts chimiques, les espèces sont liées à la surface par des liaisons chimiques, qui peuvent être formées tantôt dans le gaz (les produits de la réaction sont adsorbés à la surface) tantôt à la surface du matériel (réaction hétérogène). Dans le deuxième cas, l'adhérence est plus forte. En microfluidique, les trois méthodes les plus utilisées reposant sur des techniques de dépôts chimiques sont : le **LPCVD** (*Low Pressure Chemical Vapor Déposition*), le **APCVD** (*Atmosphéric Pressure Chemical Vapor Deposition*) et le **PECVD** (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) (Tabeling, 2005).

2.1.4 Collage

Une autre technique pour la fabrication de micro-canaux est la superposition de pièces, en verre ou en silicium, les unes sur les autres, pour obtenir des sillons creusés. Pour cela, il faut utiliser des colles garantissant une forte adhésion et qui ne réagissent pas avec les réactifs utilisés dans les

micro-canaux. Ce sont des techniques de fusion avec ou sans application d'un champ électrique, dont le collage anodique et le collage par fusion sont les deux procédures les plus utilisées (Tabeling, 2005).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur le système à 400 °C, les électrons induisent la migration des ions sodium du verre à l'interface verre/silicium, ce qui assure l'interpénétration des atomes des deux matériaux à cet endroit. Ce type de procédure est réalisé dans une salle blanche car la présence de poussière sur la surface diminue la qualité du collage. En travaillant à des températures entre 300 et 1100 °C, le collage peut être effectué par fusion (Tabeling, 2005).

En se servant des colles par séchage UV, de lames et de lamelles de microscope et d'aiguilles de seringue, la construction d'une puce microfluidique à bas coût est possible. Les canaux de ce type de dispositif ont des dimensions comprises entre 50 µm et 2 mm de profondeur et entre 130 et 170 µm d'épaisseur (Deng et al., 2011).

2.2 Techniques « douces » de microfabrication

Sur les surfaces molles (cas de quelques polymères et élastomères), la création de micro-canaux est principalement réalisée par des méthodes de **lithographie douce**. On trouve différentes techniques : les monocouches auto-assemblées, le tirage contact, le moulage par réplique et le gaufrage (Xia and Whitesides, 1998).

2.2.1 Monocouches auto-assemblées (SAMs)

Les **monocouches auto-assemblées (SAMs)** en anglais) sont des structures spontanées, formées par les contacts des molécules organiques chimiquement adsorbées à la surface d'un substrat. Les SAMs sont formées par l'immersion du substrat dans une solution de ligands qui réagissent avec la surface, ou bien par exposition du substrat aux vapeurs de l'espèce réactive. Les réactifs et substrats utilisés sont répertoriés dans le Tableau 2 (Xia and Whitesides, 1998).

Tableau 1.2 Substrats et ligands utilisés en SAMs (Xia and Whitesides, 1998)

Substrat	Ligand	Liaison
Au	RSH, ArSH (thiols)	RS-Au
Au	RSSR' (disulfures)	RS-Au
Au	RSR' (sulfures)	RS-Au
Au	RSO ₂ H	RSO ₂ -Au
Au	R ₃ P	R ₃ P-Au
Ag	RSH, ArSH	RS-Ag
Cu	RSH, ArSH	RS-Cu
Pt	RNC	RNC-Pt
SiO ₂ , glass	RSiCl ₃ , RSi(OR') ₃	Siloxane

Le système le plus caractéristique est à base d'or et thiolates d'allyle comme ligand (Delamarche et al., 1994). Dans cette procédure, les atomes de soufre forment des liaisons avec la surface de l'or du substrat, les chaînes alkyles du ligand s'organisent les unes à côtés des autres. Cette structure organisée est thermodynamiquement stable.

2.2.2 Impression par microcontact

L'**impression** ou **tirage contact** (μ CP) a l'avantage qu'une fois le tampon réalisé, il est possible de le reproduire plusieurs fois. Mis à part le fait que ce soit une technique plutôt utilisée pour la fabrication des structures à deux dimensions, elle permet, en combinaison avec d'autres méthodes (e.g. le placage de métaux), de former des systèmes à trois dimensions (Bragdon, 1953). L'encre est transférée à la surface du substrat, par simple contact. C'est une méthode versatile, flexible et peu chère qui permet la formation de modèles en série, sur des surfaces non planes. Par cette méthode, il est possible par exemple d'imprimer un tampon de thiolate d'allyle sur l'or (Delamarche et al., 1994).

2.2.3 Moulage par réplique

La technique de **moulage par réplique** permet l'utilisation d'une large gamme de matériaux. Elle forme un duplicata de la forme, de la morphologie et de la surface d'un moule quelconque, en permettant la création de structures complexes (Kiewit, 1973). La précision de la technique dépend des forces de van der Waals, de la mouillabilité et de la cinétique de remplissage du moule, celui-ci étant de l'ordre de 100 nm.

2.2.4 Gaufrage

Le **gaufrage** est une technique à haut-débit et bas coût utilisée pour l'impression des microstructures sur des matériaux thermoplastiques. Dans ses travaux, Chou et al. ont appliqué le gaufrage pour la création de systèmes en silicone jusqu'à 25nm (Chou et al., 1995). La technique a également été utilisée par la société Dupont pour la création d'hologrammes dans un photopolymère (SURPHEX™) commercialisé par la même société.

3. GRANDEURS ET PHENOMENES INTERVENANT EN MICROFLUIDIQUE

Les **forces capillaires** (qui traduisent les phénomènes entre un solide et un liquide dans des espaces capillaires) et **interfaciales** (qui traduisent les phénomènes au niveau de l'aire de contact entre deux liquides non miscibles) sont très importantes en microfluidique. Aux dimensions submillimétriques, ces forces l'emportent sur la gravité, générant ainsi des phénomènes qui ne se rencontrent pas dans les procédés classiques aux dimensions supérieures. L'écoulement et le comportement de flux sont fortement liés aux interactions du fluide avec la surface des micro-canaux. La compréhension de ces phénomènes est indispensable au développement de dispositifs pour la formation des gouttes, et par extension, des émulsions. D'une façon générale, les grandeurs qui interviennent à cette échelle sont : **la diffusion, le flux laminaire, la résistance au flux, le ratio rapport surface/volume et la tension superficielle**(Beebe et al., 2002).

Dans la suite, chacun des paramètres intervenant sur le comportement de flux dans les microsystèmes ainsi que les nombres sans dimension permettant l'étude et la caractérisation des phénomènes impliqués seront décrits.

3.1 Nombre de Reynolds

Le **nombre de Reynolds** est un nombre sans dimension défini pour des fluides en écoulement dans des géométries de forme cylindrique, comme c'est le cas de la microfluidique, de la forme suivante :

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot d}{\mu} \quad \text{Équation 1.1}$$

Où ρ représente la masse volumique du fluide, V la vitesse, d le diamètre hydraulique du canal et μ la viscosité du fluide. Physiquement, ce nombre représente le rapport des forces d'inertie et des forces visqueuses. Il permet de décrire le régime de flux : pour $Re < 2300$, le flux se déplace en régime laminaire le long du canal c'est-à-dire que le fluide avance comme des strates parallèles dans la même direction, sans se mélanger sauf par diffusion. Lorsque $Re > 4000$, les forces d'inertie l'emportent sur la viscosité du fluide et en conséquence, les courants se mélangent chaotiquement en formant un flux turbulent. Pour des valeurs intermédiaires, on a un régime de transition de laminaire à turbulent (Darby, 2001).

Pour des dimensions inférieures à 1 mm, les forces visqueuses sont plus importantes que les forces d'inertie, raison pour laquelle Re est toujours inférieur à 2300 bien que le comportement de flux soit laminaire, indépendamment de la vitesse du fluide (Beebe et al., 2002).

3.2 Nombre capillaire

Le comportement de flux des systèmes biphases dans des dimensions capillaires a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies, notamment dans les domaines du pétrole et du nucléaire. Ces comportements sont basés principalement sur les interactions entre les phases liquide-gaz (Tabeling, 2005). Depuis l'apparition de la microfluidique, ces concepts ont été appliqués aux

écoulements de deux ou plusieurs phases liquides dans des microsystèmes. Dans ces dimensions, la force de gravité peut être négligée par rapport aux forces capillaires et visqueuses. La force exercée par l'écoulement sur une bulle est approximativement définie par :

$$F \sim \mu l V \quad \text{Equation 1.2}$$

Où μ est la viscosité de la phase continue, l la longueur de la bulle et V la vitesse du liquide. Les forces capillaires sont quant à elles approximativement égales à :

$$F_c \sim \gamma l \quad \text{Equation 1.3}$$

Où γ est la tension interfaciale entre les deux phases liquides. Le rapport entre ces deux grandeurs définit le **nombre Capillaire** (Ca) qui représente donc le rapport entre les forces visqueuses et les forces interfaciales (Baroud and Willaime, 2004) :

$$Ca = \frac{F}{F_c} = \frac{\mu V}{\gamma} \quad \text{Équation 1.4}$$

La valeur de Ca permet de décrire le comportement de flux des systèmes multiphasiques. De façon générale, dans les microsystèmes, la valeur du nombre capillaire est petite, les forces capillaires l'emportant sur les forces visqueuses. Ceci est vrai lorsque les fluides sont des liquides et des gaz. Dans les cas des systèmes liquide-liquide, l'ajout d'un agent surfactif est courant afin d'obtenir des structures définies et contrôlées. Ainsi, la tension interfaciale diminue et Ca augmente, variant en général entre 10^{-3} et 10^{-1} . Cela montre que les forces visqueuses peuvent également être importantes, ce qui conduit à considérer deux cas généraux (Tabeling, 2005) :

- Nombre capillaire Ca faible : les forces capillaires l'emportent et les gouttes sont sphériques. L'écoulement joue un rôle plutôt cinématique, en déplaçant la goutte le long du canal.
- Nombre capillaire Ca plus élevé : formation de structures selon les lignes de courant due à l'importance des forces d'écoulement. Les structures subissent alors une déformation produite par les forces visqueuses.

3.3 Nombre de Weber

En mécanique des fluides, lorsque deux fluides non miscibles sont en écoulement dans un canal, leur interaction peut être décrite par le **nombre de Weber**, sans dimension, qui représente donc les interactions entre les forces d'inertie et la tension superficielle (Haynes, 2012). Ce nombre doit son nom au scientifique Moritz Weber (1971-1951) et s'exprime par la relation suivante :

$$We = \frac{\rho V^2 l}{\sigma} \quad \text{Équation 1.5}$$

Où ρ est la densité du fluide, V la vitesse, l une longueur caractéristique et σ la tension superficielle. Le nombre de Weber donne le rapport entre les forces aérodynamiques exercées par un gaz sur un film de liquide et les forces de tension agissant à la surface de ce liquide. La tension de surface

permet la formation de la goutte. Si les forces inertielles sont plus importantes que les forces superficielles, le nombre de Weber est élevé et la goutte se désintègre alors en plusieurs gouttelettes. Toutefois, le nombre de Weber peut être utile pour prédire la taille des gouttes lors de l'atomisation d'un fluide. En microfluidique, malgré les petites dimensions, des valeurs importantes du nombre de Weber peuvent être obtenues car les vitesses d'écoulement sont importantes à cette échelle (Haynes, 2012).

3.4 Diffusion

Le phénomène de diffusion peut être défini comme le transport de matière résultant de la migration des atomes à la suite des mouvements aléatoires dus à des différences de température ou de concentration (Larousse, 2014). Prenons comme exemple la Figure 1.4 où deux surfaces parallèles séparées par un « milieu » (solide ou fluide) sont représentées :

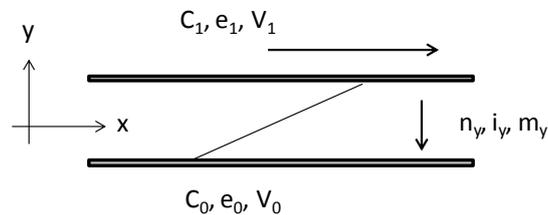


Figure 1.4 Schématisation du transfert de masse, d'énergie d'une surface supérieure à une surface inférieure en écoulement laminaire (Darby, 2001).

Si la surface supérieure est maintenue à une concentration C_1 d'une espèce quelconque (A) soluble dans les deux milieux et plus élevée que la concentration C_0 de la surface inférieure, le transfert de matière se fait dans le sens $-y$, c'est-à-dire de la surface supérieure vers la surface inférieure. Le transport de l'espèce (A), représenté par n_{Ay} , s'écrit :

$$n_{Ay} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dy} \quad \text{Équation 1.6}$$

Où D_{AB} est le coefficient de diffusion molaire de l'espèce (A) dans le milieu inférieur où se trouve l'espèce (B). Cette loi est connue comme la **Loi de Fick ou de diffusion**, formulée en 1855.

Le transport de matière à l'échelle micrométrique est contrôlé par la diffusion résultant de l'absence de mélange par convection caractéristique du régime de flux laminaire. Il s'agit là du principal avantage de cette technologie permettant ainsi un meilleur mélange des réactifs, une meilleure sélectivité des réactions et un meilleur contrôle de la température. Plus de détails seront donnés dans le paragraphe « applications aux réactions dans des micro-canaux ».

3.5 Rapport surface/volume

Dans les micro-canaux, la longueur du tube est toujours beaucoup plus grande que son diamètre ; le rapport surface / volume est donc très élevé. Ceci a des conséquences importantes en termes, par exemple, de transfert de chaleur qui sera d'autant plus efficace lorsque le rapport surface / volume est

important. En contrepartie, les interactions entre le fluide et la paroi augmentent également, c'est la raison pour laquelle la résistance au flux est plus grande, et l'efficacité du pompage diminue. La résistance au flux dépend de phénomènes connus et décrits depuis longtemps en mécanique des fluides. Le débit de flux dans un canal est défini par l'équation suivante :

$$Q = \frac{\Delta P}{R} \quad \text{Équation 1.7}$$

Où ΔP est la différence de pression entre l'entrée et la sortie du système et R la résistance au flux. Dans le cas d'une géométrie cylindrique, R s'écrit :

$$R = \frac{8\mu L}{\pi r^4} \quad \text{Équation 1.8}$$

Où L est la longueur du canal, μ la viscosité du fluide et r le rayon du canal. Cette expression montre que dans le cas de la microfluidique, L étant toujours largement supérieure au rayon r , la résistance au flux est donc toujours importante.

3.6 Tensions superficielle et interfaciale

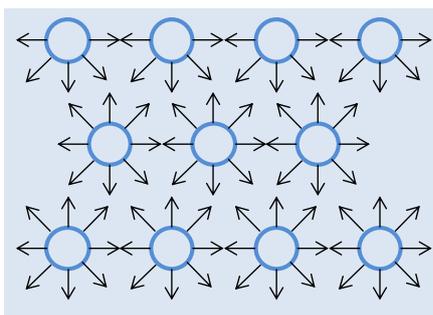


Figure 1.5 Forces d'attraction entre molécules au sein d'un liquide et à la surface en contact avec l'air.

Les forces d'interaction entre les molécules d'un liquide dépendent de la région considérée. Au sein du liquide, ces forces d'interaction sont équilibrées grâce au rapprochement des molécules. En revanche, les molécules en surface ne sont pas complètement entourées par d'autres molécules du même liquide et en conséquence, elles sont soumises à une force d'attraction nette vers l'intérieure de la phase liquide (Figure 1.5). Par ailleurs, la tendance naturelle d'un liquide est de réduire la surface exposée à l'air et toute force exercée sur le liquide pour augmenter la surface aura besoin d'énergie (Salager, 2005).

Prenons le cas d'un film de liquide s'étalant dans un cadre formé par un fil métallique comme dans la Figure 1.6. Une force F est appliquée pour déplacer le film de liquide une distance dx , le travail mécanique (W) exercé sur le film s'écrit alors :

$$dW = Fdx \quad \text{Équation 1.9}$$

La force à appliquer est définie par :

$$F = 2\sigma l \quad \text{Équation 1.10}$$

Où σ représente la tension superficielle et l la longueur du film. Le facteur 2 est dû au fait qu'il y a deux interfaces à considérer. L'Équation 1.9 et l'Équation 1.10 conduisent à :

$$dW = 2\sigma dx \quad \text{Équation 1.11}$$

Etant donné que $2dx$ est l'incrément de l'aire, on peut écrire :

$$dW = \sigma dA \quad \text{Équation 1.12}$$

A partir de l'équation 1.12, la tension superficielle peut être définie comme le travail nécessaire pour créer une unité d'aire (Gennes et al., 2002). La valeur de la tension de surface dépend de la nature du liquide et également des conditions « physicochimiques ».

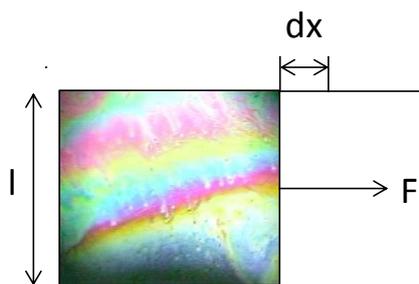


Figure 1.6 Représentation schématique de la tension superficielle.

On parle de tension superficielle lorsque l'on considère des interfaces liquide/gaz ou solide/gaz. Dans le cas de deux liquides non miscibles, on parlera de **tension interfaciale**. A l'échelle moléculaire (Figure 1.7), les forces qui s'exercent à l'interface sont différentes des forces au sein de chaque liquide. Les interactions de type Van der Waals entre les molécules ajoutent un effet sur les interactions interfaciales. En conséquence, la tension interfaciale a une magnitude intermédiaire entre les deux tensions superficielles de chaque liquide.

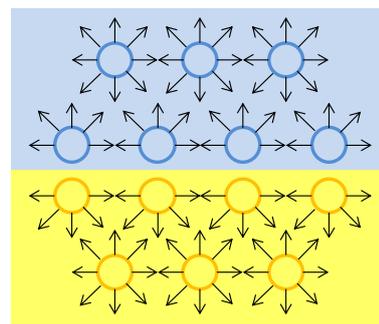


Figure 1.7 Schéma de l'interface entre deux liquides non miscibles.

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer expérimentalement les tensions superficielle et interfaciale. Les plus courantes sont décrites brièvement ci-dessous (de Salager, 2005).

3.6.1 Méthode de Whilhelmy (1863)

Cette méthode utilise une plaque métallique rectangulaire de dimensions connues. La partie inférieure de la plaque est mise en contact avec la surface du liquide. Une force verticale est ensuite appliquée pour enlever la plaque mouillée, en formant une interface incurvée de chaque côté de celle-ci, jusqu'au moment de la séparation entre le liquide et la plaque. Le schéma de la méthode est présenté dans la Figure 1.8.

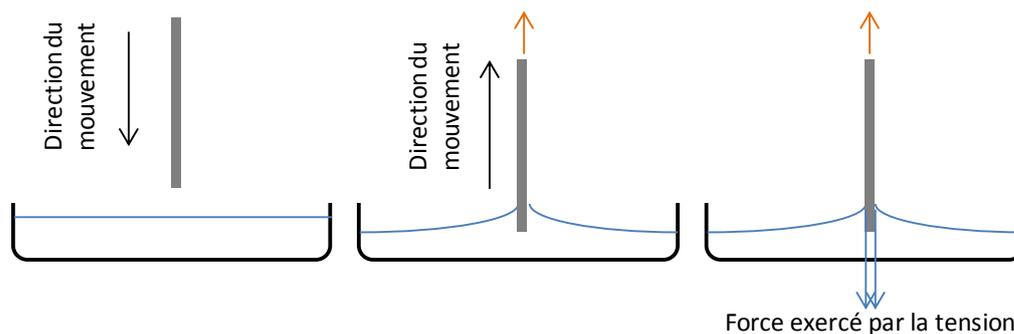
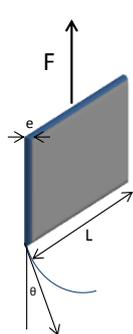


Figure 1.8 Principe de la plaque de Wilhelmy pour la mesure des tensions superficielle et interfaciale.



Juste avant la séparation de la couche du liquide de la plaque, un bilan des forces en équilibre permet d'accéder à la tension superficielle :

$$F = 2(L + e) \sigma \cos\theta \quad \text{Équation 1.13}$$

Sachant que $e \ll L$ et $\theta = 0$, la tension est définie par :

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad \text{Équation 1.14}$$

La précision de cette méthode est théoriquement limitée par la géométrie de la plaque et la précision de la balance. La mesure ne peut pas être plus précise que $\pm 0,2$ mN/m, à moins de travailler dans une atmosphère inerte. La gamme de tensions accessibles par cette méthode se situe entre 30 et 70 mN/m avec une reproductibilité de 2%.

D'autres géométries, basées sur le même principe, peuvent être appliquées pour la mesure des tensions interfaciales. Parmi ces géométries, les plus connues sont celles de l'anneau et du cylindre.

3.6.2 Goutte montante et goutte pendante

Ces deux méthodes permettent la détermination de la tension de surface d'une goutte formée à partir d'un capillaire ou d'une seringue. Dans le cas d'une goutte pendante, l'équilibre entre la force de gravité et la tension qui s'exerce sur la goutte pour réduire l'aire de contact permet de déterminer la tension superficielle. De la même façon, lorsqu'un liquide de densité ρ_1 forme une goutte montante dans un autre liquide de densité ρ_2 (plus élevée que ρ_1), la tension interfaciale peut être déterminée.

La mesure des diamètres indiqués sur la Figure 1.9 permet de déterminer la tension en utilisant les abaques d'Andreas et Hauser (Salager, 2005). C'est une méthode simple avec la difficulté néanmoins de former une goutte stable avec une taille et une forme appropriées, dans un environnement bien isolé de manière à éviter les oscillations de la goutte dues aux perturbations sonores et mécaniques. Cette méthode est utilisée pour déterminer des tensions intermédiaires car elle est peu précise pour des tensions élevées, la goutte n'étant pas suffisamment déformée. A noter que pour des tensions

inférieures à 1 mN/m, la goutte a tendance à se détacher de la pointe de la seringue avant la réalisation de la mesure.

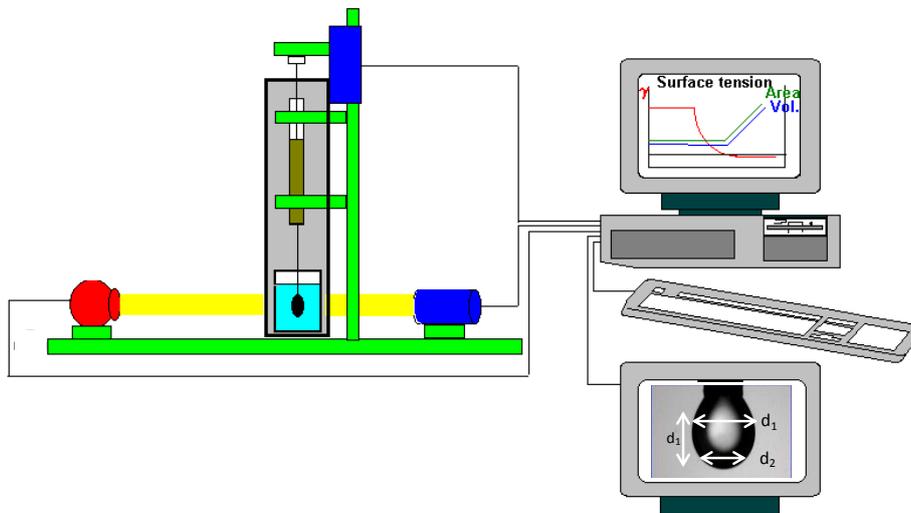


Figure 1.9 Schéma du tensiomètre à goutte pendante et dimensions caractéristiques (d_1 et d_2) mesurées sur la goutte pour la détermination des tensions superficielle et interfaciale. ("Tensiomètre à Goutte," 2014)

3.6.3 Goutte tournante

Cette méthode est basée sur le bilan des forces exercées sur une goutte d'un liquide (L_1) de densité ρ_1 formée dans un tube capillaire rempli par un liquide (L_2) de densité ρ_2 (plus élevée que ρ_1), soumis à une force centripète supérieure à la force de gravité. Ainsi, la goutte se déforme de manière à diminuer l'aire de contact avec le liquide 2. Un schéma de la méthode est présenté sur la Figure 1.10.

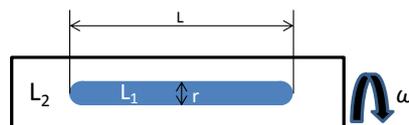


Figure 1.10 Schéma du tensiomètre à goutte tournante.

Pour déterminer la tension interfaciale à partir de cette méthode, il faut que la longueur de la goutte soit quatre fois plus importante que son diamètre. La tension est alors définie par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta\rho \omega^2 r^3 \quad \text{Équation 1.15}$$

Où r est le rayon de la goutte, ω la vitesse de rotation et $\Delta\rho$ la différence de densité entre les deux liquides.

Le tensiomètre à goutte tournante permet la mesure de tensions ultra basses, jusqu'à 10^{-4} mN/m. De plus, il est utilisé pour faire des mesures de tension dynamique car la goutte se forme dès qu'elle entre en contact avec la phase la plus dense (Salager, 2005)

3.7 Mouillage

On appelle **mouillage** la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface. Le comportement d'une goutte de liquide sur une surface est régi par les forces interfaciales à l'équilibre. Le mouillage se caractérise par l'angle de contact θ formé entre la goutte et le solide (Figure 1.11). Le paramètre d'étalement (S) permet de qualifier le mouillage :

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouillé}^{substrat} \quad \text{Équation 1.16}$$

$$S = \sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma) \quad \text{Équation 1.17}$$

Si $S > 0$, on parle de **mouillage total** et l'angle de contact est nul.

Si $S < 0$, le mouillage est **partiel**. Si l'angle de contact à l'équilibre θ_E est $< 90^\circ$, le liquide est mouillant ; par contre si $\theta_E > 90^\circ$, il ne l'est pas.

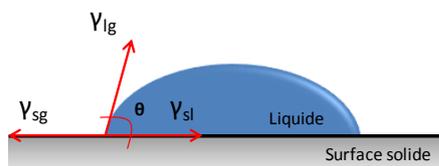


Figure 1.11 Schéma des forces interfaciales d'une goutte posée sur une surface solide.

Pour illustrer ce phénomène, prenons une goutte d'eau déposée d'une part sur du verre propre (≈ 300 mN/m) et d'autre part sur un matériau plastique quelconque (≈ 40 mN/m). Dans le cas du verre, les énergies de surface sont plus fortes que les énergies internes des molécules d'eau et la goutte a tendance à s'étaler. En revanche, à la surface du plastique, les forces entre les molécules d'eau sont plus importantes que l'énergie de surface et en conséquence, la goutte forme une sphère pour diminuer le

contact. Dans le premier cas on dit que l'eau « mouille » la surface du verre (Genies et al., 2002). D'une façon quantitative, on peut exprimer l'équilibre des forces par la loi de Young-Dupré (Équation 1.18):

$$\sigma \cos \theta_E = \sigma_{SO} - \sigma_{SL} \quad \text{Équation 1.18}$$

Ce qui permet d'exprimer le paramètre d'étalement en fonction de l'angle de contact et de la tension superficielle du liquide :

$$S = \sigma(\cos \theta_E - 1) \quad \text{Équation 1.19}$$

La mouillabilité du liquide en microfluidique est un paramètre très important car elle détermine le comportement de flux lorsque l'on travaille avec des systèmes multiphasiques, comme par exemple, les émulsions.

Étant donné que la mouillabilité dépendra de la nature de la phase continue de l'émulsion, il est essentiel de connaître son influence pour le développement des procédés microfluidiques ainsi que pour la formulation de systèmes colloïdaux issus de ces procédés. Plusieurs travaux sur l'influence

de la mouillabilité sont décrits dans la littérature ; les plus importants seront développés dans la section 5.3 de ce chapitre.

4. QUELQUES APPLICATIONS DE LA MICROFLUIDIQUE

Les domaines d'applications de la microfluidique sont vastes. En effet, ils incluent par exemple la **biologie** (une des domaines les plus importants), **l'exploration spatiale**, le **développement de médicaments**, les **analyses ADN**, etc (Nge et al., 2013). La Figure ci-dessous représente quelques exemples d'applications en microfluidique allant de la recherche fondamentale à l'application. L'utilisation des gouttes générées dans des micro-canaux permet non seulement la miniaturisation des réactions dans des compartiments allant de quelques femtolitres à quelques microlitres, mais également un mélange plus rapide des réactifs, un meilleur contrôle des temps de réaction **(D)** de la milliseconde à des mois et le contrôle des propriétés interfaciales **(C)**. La microfluidique à base de gouttelettes peut aider à améliorer et à accélérer la cristallisation des protéines **(B)**, suivi des essais cinétiques enzymatiques **(A)**, et le criblage chimique et biochimique. (Song et al., 2006a).

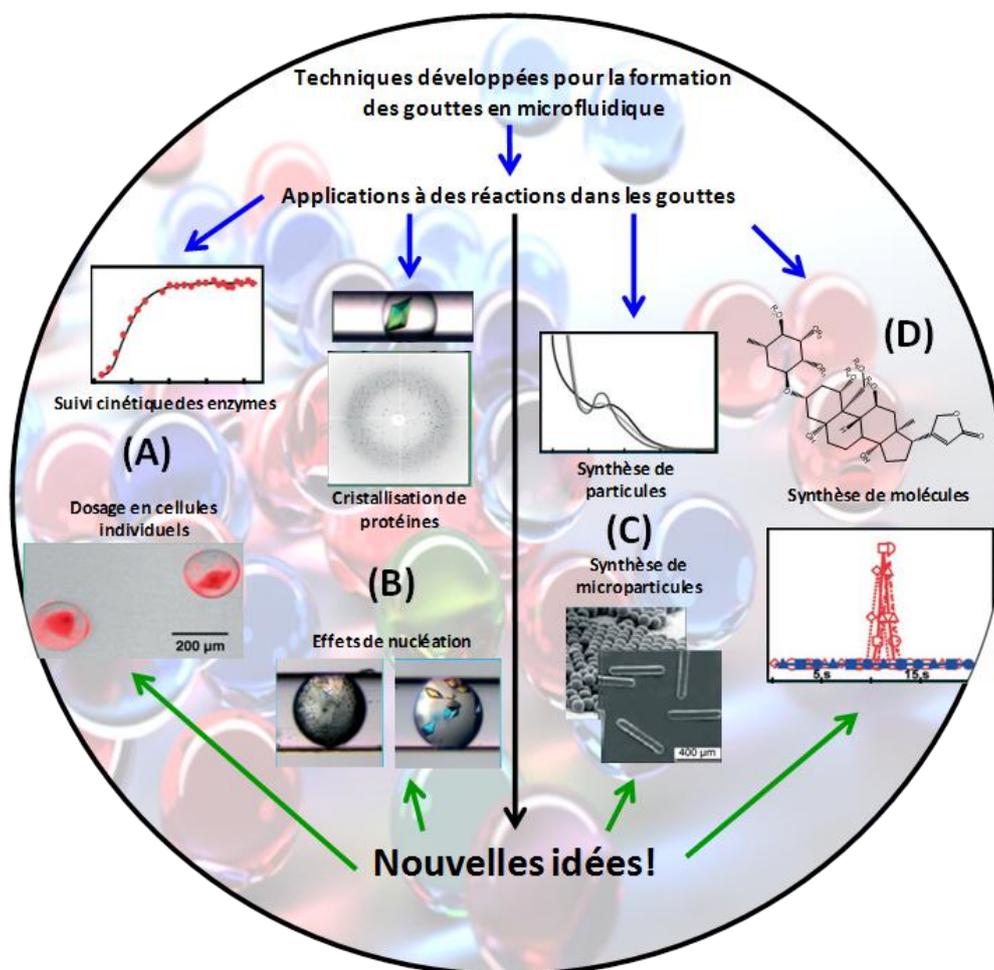


Figure 1.12 Quelques applications des émulsions dans les micro-canaux (Song et al., 2006a).

Dans le cadre des travaux qui ont fait l'objet de cette thèse, nous allons détailler les avantages de la microfluidique pour la mise en place de réactions d'oxydation catalytique et pour l'étude des phénomènes de formations des émulsions stabilisées par des surfactifs ainsi que par des particules.

4.1 Réactions dans les gouttes

Pour la mise en place de réactions dans des dispositifs microfluidiques, un cahier de charges précis doit être respecté, vis-à-vis notamment des performances obtenues à l'échelle macro. Ceci implique le contrôle de l'addition des réactifs dans le mélange réactionnel, le contrôle du temps de réaction et la possibilité de mélanger et séparer, en cours de réaction; le mélange réactionnel. De même, la microfluidique doit apporter des avantages additionnels comme par exemple la possibilité de réaliser plusieurs conditions de réaction en parallèle (Song et al., 2006a).

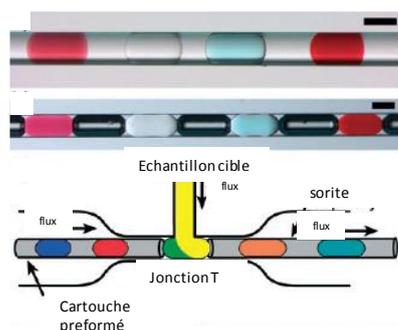


Figure 1.13 Screening des conditions de réactions à partir de la formation des « packages » de flux (Zheng and Ismagilov, 2005).

modifiées avec des changements dans les débits de chaque phase (Song and Ismagilov, 2003). Cette technique permet le screening de plusieurs conditions de réaction sans interrompre l'expérience. La méthode n'est pas limitée à la géométrie de flux croisés. Elle peut être également mise en place dans un système de type « *flow-focusing* » (Song et al., 2006a).

Une autre façon de varier les conditions à l'intérieur des gouttes est l'injection du réactif directement dans le « packages » de liquide après sa formation dans la jonction T. Ce type de procédé est schématisé dans la Figure 1.14 où une entrée latérale, préférentiellement mouillable au réactif, permet l'introduction du composé dans la goutte.

Le mélange du milieu réactionnel est important dans les procédés en flux continu car il détermine le temps de démarrage de la réaction. La microfluidique permet de mélanger les réactifs de façon homogène à partir de convection chaotique, avec des temps de mélange inférieurs à la milliseconde (Song et al., 2003). Le modèle du principe de mélange par convection chaotique est représenté dans la Figure 1.15. Le mélange a lieu principalement par diffusion entre les phases du « package ». Avec des canaux sinueux, l'interface

En ce sens, plusieurs méthodes ont été développées pour l'addition des réactifs. Une des méthodes utilisées est le « *screening* » des conditions de réaction à partir d'une puce de géométrie de flux croisés au régime de l'écoulement par « packages » (Figure 1.13). Dans le dispositif présenté ci-contre, 48 « packages » de 15 nL ont été formés avec plusieurs réactifs (Zheng and Ismagilov, 2005).

Dans le cas où la variation de concentration est la cible pour l'optimisation de la réaction, en utilisant un dispositif de flux croisés avec 3 entrées latérales, les concentrations des « packages » formés sont

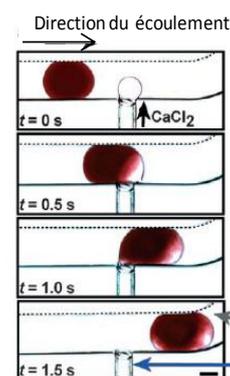


Figure 1.14 Introduction d'un réactif à partir d'un entrée latérale dans une goutte obtenue par une jonction T (Song et al., 2006).

entre les deux moitiés est réorientée par le mouvement du flux et étirée et pliée par des réticulations dans le canal(Song et al., 2003).

La chimie des interfaces joue un rôle important dans les réactions se déroulant dans des gouttes, du fait des valeurs importantes du rapport air-volume, comme mentionné précédemment. Ces interactions peuvent être utilisées notamment pour concentrer des solutés dans une goutte ou optimiser l'efficacité d'un catalyseur (Song et al., 2006a), à l'aide de molécules amphiphiles.

Les réactions dans des micro-canaux peuvent être combinées ou divisées de façon contrôlée par le mélange de deux gouttes ou par division en gouttelettes de taille inférieure. Ceci peut être induit par des forces externes (application d'un champs électrique) (Link et al., 2006) ou par des géométries différentes des canaux (Adamson et al., 2006).

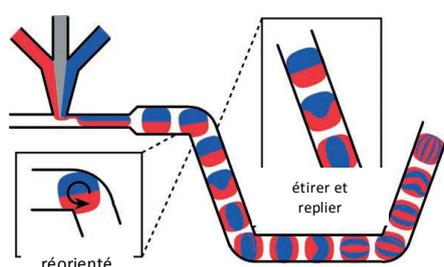


Figure 1.15. Schéma du mélange des réactifs dans une goutte en écoulement dans un microréacteur(Song et al., 2006b).

4.1.1 Réactions d'oxydation dans les micro-canaux

Les premiers travaux relatifs à l'oxydation dans des microréacteurs datent de 2001 et concernaient la photopinacolisation de la benzophénone. Depuis, d'autres types de réactions ont été étudiées. La plupart des réactions décrites se déroulent en systèmes liquides homogènes. Le Tableau 1.3 ci-dessous résume les différents travaux. Au niveau de catalyse homogène, plusieurs études concernent l'oxygène singulet. Des molécules comme le citronellol, l' α -terpinène et d'autres alcools ont ainsi été oxydées. En ce qui concerne de l'oxydation catalytique dans des gouttes dans des micro-canaux, la catalyse hétérogène, des réactions de désulfuration et du clivage ont été mise en place.

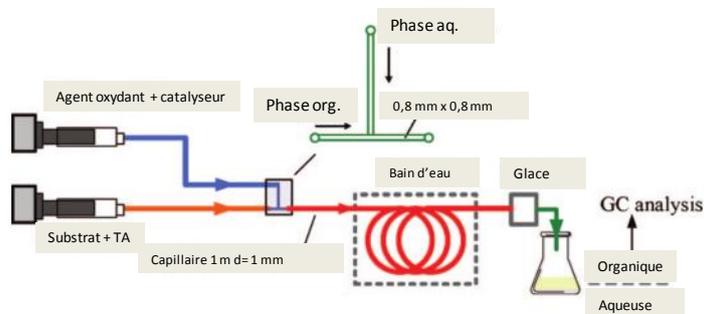
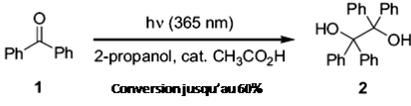
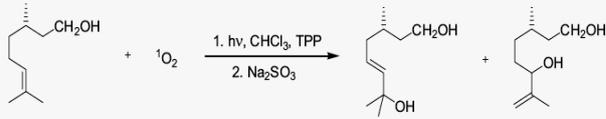
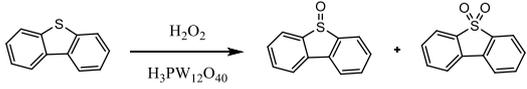
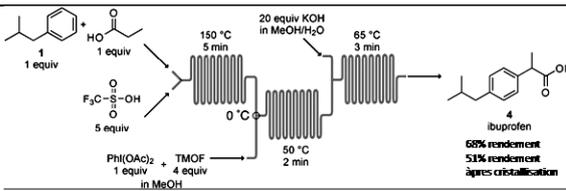
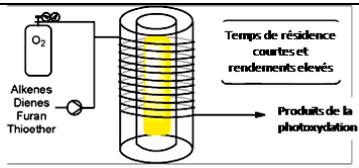
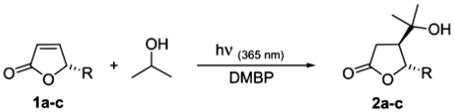
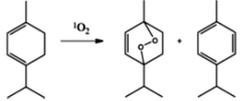
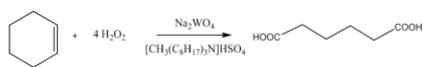
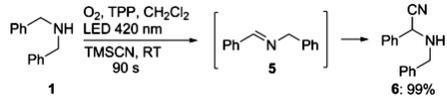


Figure 1.16 Dispositif utilisé pour la désulfuration du DBT (Huang et al., 2008).

Tableau 1.3 Réactions d'oxydation dans des micro-canaux.

Année	Application	Réaction effectuée	Auteur principal
2001	Photopinacolisation de la benzophénone	 <p>1 $\xrightarrow[\text{2-propanol, cat. CH}_3\text{CO}_2\text{H}]{h\nu (365 \text{ nm})}$ 2 Conversion jusqu'à 60%</p>	Lu H.
2006	Chimiluminescence de l'oxygène singlet dans des conditions d'écoulement laminaire	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO} \rightarrow {}^1\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ $2 {}^1\text{O}_2 \rightarrow 2 {}^3\text{O}_2 + h\nu (630-650 \text{ nm}).$	Tsukagoshi K.
2007	Analyse de Piles a combustible sans membrane cellulaire par décomposition du peroxyde d'hydrogène dans un microcanal en forme de Y	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $2 \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Chen F.
2008	Photooxygénation du citronellol		Matsushita Y.
2008	Oxydation catalytique, pour la désulfuration du dibenzothiophène		Huang D.
2009	Synthèse de l'ibuprofène en flux continu		Bogdan A.
2011	Réactions de flux continu hautement efficace en utilisant l'oxygène singlet comme réactif "vert"		Lévesque F.
2011	Addition photosensibilisée d'isopropanol à furanones dans un microréacteur à flux continu		Yavorskyy A.
2012	Piles à combustible de peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $2 \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Shyu J.C.
2012	Électrooxydation d'alcools primaires et secondaires	$\text{RCH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \text{RCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Hill-Cousins J.
2012	Oxydation de l' α -terpinène par l'oxygène singlet		Lumley E.
2013	Clivage du cyclohexène		Shang M.
2014	Cyanuration oxydative à flux continue des amines primaires et secondaires en utilisant l'oxygène singlet		Ushakov D.

En ce qui concerne la catalyse dans des gouttes en flux continu, l'oxydation catalytique utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'acide phosphotungstique a été appliquée à la désulfuration du dibenzothiophène (DBT) dans un réacteur à flux continu, stabilisé par des ammonium quaternaires monocaténares (octadécyl (STAB), cétyl (CTAB) et tétradécyl (TTAB)triméthylammonium). L'effet des concentrations en peroxyde d'hydrogène, en catalyseur, en surfactif, le temps de résidence et la température sont les paramètres principaux intervenant dans les réactions d'oxydation de sulfures (Huang et al., 2008).

Le dispositif utilisé pour l'oxydation du DBT est présenté dans la Figure 1.16. Une solution contenant le catalyseur ($H_3PW_{12}O_{40}$) et l'eau oxygénée est ajoutée par le canal latéral pour former une dispersion de cette phase aqueuse dans une solution d'octane contenant le DBT. Ces résultats montrent que l'efficacité de l'oxydation de sulfures dans des microréacteurs est plus efficace que les systèmes batch où le temps de réaction est de 2 à 3h (Huang et al., 2008). Ces auteurs ont également pu oxyder ainsi le 4,6-diméthylidibenzothiophène (4,6-DMDBT) en abaissant sa concentration de 300 ppm à moins de 5 ppm (limite de détection de la méthode utilisée) à 80°C.

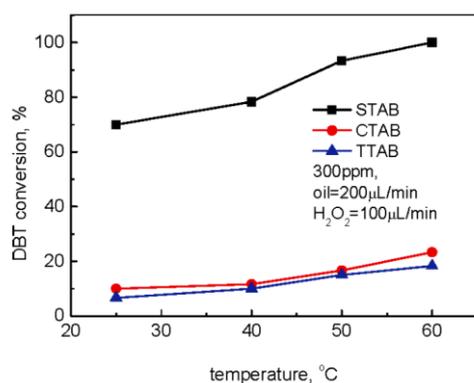


Figure 1.17 Effet de la nature du surfactif sur l'oxydation du dibenzothiophène(Huang et al., 2008).

L'effet de la nature du surfactif sur le taux de conversion du DBT est observé sur la Figure 1.17. L'amélioration de l'activité catalytique suit l'ordre : STAB > CTAB > TTAB. Plus le HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de l'ammonium quaternaire est bas, plus la molécule est hydrophobe. La possibilité de trouver le catalyseur dans le milieu organique augmente avec le caractère hydrophobe du surfactif. Sachant que l'oxydation a lieu à la surface du catalyseur et que le transfert de masse du DBT de la phase organique vers l'interface est cinétiquement limité, la position exacte du catalyseur amphiphile dans l'interface affecte non seulement les propriétés

de l'interface, mais également a une incidence directe sur la résistance lors de l'étape de transfert de masse DBT et le taux de la séquence globale de la catalyse. Par conséquent, l'augmentation de la longueur de chaîne de l'agent surfactif cationique va faciliter la distribution du catalyseur hydrophobe, en faveur d'une moindre résistance au transfert de masse et ensuite la vitesse de réaction augmente (Huang et al., 2008).

L'oxydation « verte » d'alcènes et terpènes, à partir de l'oxygène singulet a été étudiée à l'aide d'un réacteur photochimique à flux continu (Lévesque and Seeberger, 2011). L'influence du débit de phases, ainsi que de la pression et la concentration d'oxygène dans le réacteur a été évaluée pour l'oxydation du citronellol. Puis, les meilleures conditions ont été utilisées pour l'oxydation du α -terpinène, entre autres ainsi que des sulfures et des alcools.

Plus récemment, le clivage du cyclohexène à partir de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène a été utilisé pour la production de l'acide adipique, matière première dans la synthèse du nylon-6,6. Le système utilisé dans ces travaux est présenté dans la Figure 1.18, ainsi que la réaction globale. Les avantages de cette méthode sont : l'absence de solvants, le rendement élevé et la production de H₂O comme seul sous-produit (Shang et al., 2013).

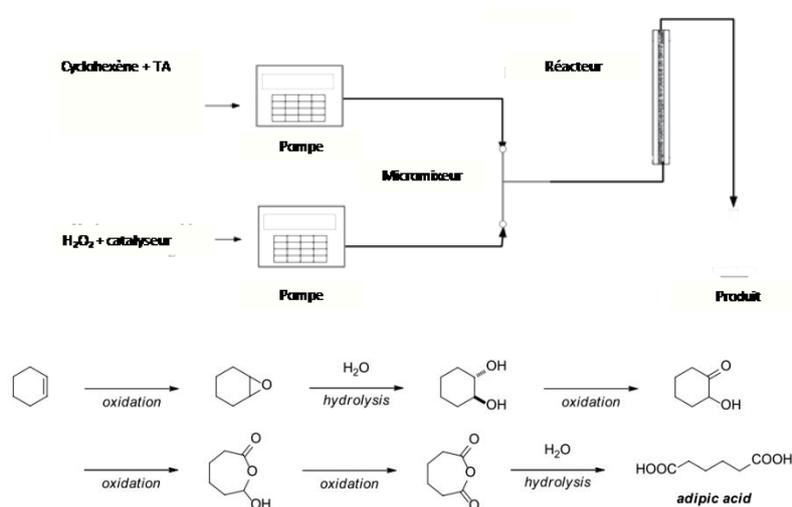


Figure 1.18 Procédé pour la production de l'acide adipique à partir du cyclohexène par oxydation catalytique avec Na₂WO₄.

Cette méthode permet en 20 min d'obtenir un rendement de 0,57 kg L⁻¹ h⁻¹ en acide adipique, plus efficace que la réaction en batch pour laquelle, en 480 min, le rendement est de 0,03 kg L⁻¹ h⁻¹. Les interstices entre les particules du réacteur peuvent être considérés comme des micro-canaux simulés. Cela provoque une redispersion continue du mélange biphasique et assure un meilleur mélange et un meilleur transfert de masse (Shang et al., 2013).

4.2 Elaboration d'émulsions multiples

Les **émulsions multiples** sont des systèmes complexes nécessitant des procédés d'émulsification en deux étapes au minimum et des conditions d'agitation et de formulation très précises. La possibilité de changer le type d'émulsion à partir de la mouillabilité de la surface du matériau constituant les canaux ainsi que la formation d'émulsions monodisperses font de la microfluidique un outil très puissant pour l'obtention d'émulsions multiples pour des applications cosmétiques ou pharmaceutiques notamment. Généralement, les émulsions multiples obtenues suivent un procédé où une émulsion primaire est réalisée initialement dans un mélangeur, pour être ensuite dispersée dans la phase la plus externe formant ainsi l'émulsion multiple (Goubault et al., 2001). Ce

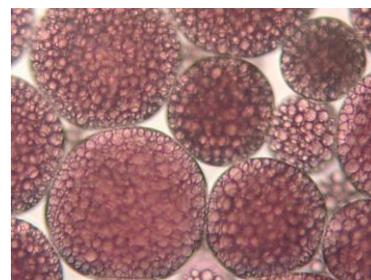


Figure 1.19 Emulsions multiples E/H/E obtenue à partir d'une jonction T.

procédé permet d'obtenir des émulsions avec des distributions de taille de gouttes polydisperses; leur application pour la libération contrôlée d'actifs est limitée (Utada, 2005).

Utada et *al.* ont proposé une méthode pour la production d'émulsions multiples par microfluidique (Utada, 2005). Ce dispositif permet la formation de l'émulsion en une seule étape, avec des tailles de gouttes et un nombre de gouttes encapsulées contrôlés. Le fluide le plus interne est introduit par un capillaire cylindrique (Figure 1.20), le deuxième par la région coaxiale entre le canal rectangulaire et le capillaire, dans la même direction du fluide interne. Puis, la phase la plus externe est pompée dans la région coaxiale à contre-courant, et de cette manière, les trois fluides sont forcés d'entrer par l'orifice du capillaire interne restant. L'émulsion multiple est récupérée à la sortie de ce dernier capillaire.

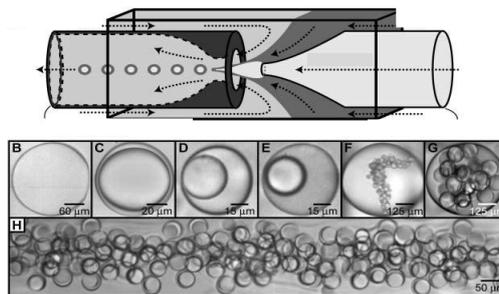


Figure 1.20 Dispositif capillaire pour la formation d'émulsions multiples en jouant sur la mouillabilité du canal (Utada, 2005).

En changeant le débit des phases, Utada *et al.* sont parvenus à changer la taille des gouttes, le nombre des gouttes encapsulées dans l'émulsion, l'épaisseur de la coque et produire ainsi des émulsions parfaitement maîtrisées (Utada, 2005).

Des émulsions plus complexes de type E/H/E/H ont également été obtenues par des méthodes microfluidiques (Panizza et al., 2008). Sans l'utilisation de surfactifs et avec différentes compositions de phases, les gouttes ont été postérieurement solidifiées par photo-polymérisation, pour former des particules sphériques et non sphériques comme le montre la Figure 1.21.

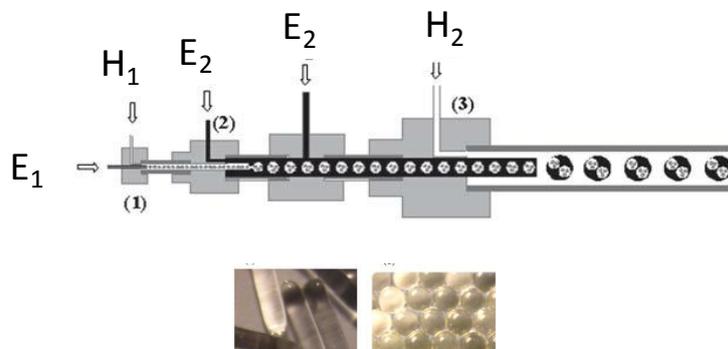


Figure 1.21 Connexion en série de plusieurs « jonctions T » pour la formation d'émulsions multiples (Kim and Weitz, 2011).

Avec une géométrie similaire à celle de la Figure 1.20, en utilisant des surfactifs et en changeant la mouillabilité des surfaces, Kim et *al.* ont généré des émulsions E/H/E/H (Kim and Weitz, 2011).

Comme les gouttes internes (phase E1 sur la figure) sont formées dans un régime « *dripping* », la fréquence de formation augmente avec le débit, tandis que la taille (D_1) ne change pas de façon significative. En conséquence, la fréquence de formation des gouttes de l'émulsion multiple augmente et le diamètre des gouttes du milieu (D_2) est (D_3), diminue. Les diamètres D_2 et D_3 peuvent être déterminés à partir des bilans de matière:

$$D_2 = D_1 \left(1 + \frac{Q_2}{Q_1}\right)^{1/3} \quad \text{Équation 1.20}$$

$$D_3 = D_1 \left(1 + \frac{Q_2 + Q_3}{Q_1}\right)^{1/3} \quad \text{Équation 1.21}$$

Q_1 est le débit de la phase la plus interne, Q_2 celui du centre et Q_3 celui de la phase externe (Kim and Weitz, 2011).

4.3 Elaboration d'émulsions de Pickering

Les émulsions stabilisées par des particules solides connaissent un regain d'intérêt dans la mesure où elles ne requièrent pas de surfactifs. Ces émulsions sont connues sous le nom d'émulsions de Pickering qui les décrit pour la première fois en 1907 (Pickering, 1907). Dans les méthodes conventionnelles d'émulsification, l'énergie mécanique appliquée peut être problématique lorsqu'il s'agit d'émulsions de Pickering. En effet, les particules solides peuvent subir des modifications au

contact des hélices de l'agitateur ou des parois du mélangeur. En conséquence, la formation de structures organisées devient difficile (Q.Y. Xu et al., 2005). La microfluidique étant une méthode où les gouttes sont formées par d'autre type des forces, constitue une alternative à l'émulsification classique lorsque la formation de structures organisées est désirée.

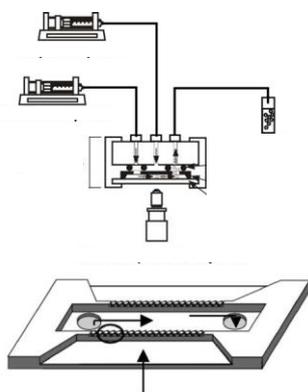


Figure 1.22 Géométrie EDGE pour la production des gouttes

Des émulsions de Pickering de type H/E ont été obtenues avec des particules de silice en présence d'un triglycéride comme phase

huileuse, le tricapryline ($C_8 > 85\%$). Xu et al. (Q.Y. Xu et al., 2005) ont comparé les émulsions obtenues par agitation mécanique à celles obtenues dans des micro-canaux organisés dans une géométrie connue sous le nom de EDGE (Figure 1.22). Cette configuration est constituée d'un canal principal à entrées latérales multiples qui permettent la formation en série des gouttelettes de même taille. Des analyses au microscope ont mis en évidence que l'épaisseur de la couche de particules solides qui stabilise l'émulsion obtenue par agitation mécanique est plus fine que celle des émulsions obtenues dans les micro-canaux.

D'autres types de particules ont été utilisés par Nie et al. (Nie et al., 2008a) pour la formation des émulsions avec une puce de géométrie « *flow-focusing* ». Une dispersion d'acide poly(divinyl-benzène-méthacrylique) dans une solution eau/éthanol (85/15 v/v) a été dispersée dans l'hexadécane. Les particules sont dans la phase dispersée afin d'éviter les pertes en générant des émulsions de Pickering libre des particules floculées dans la phase continue (Figure 1.23).

La formation des gouttes dans une puce « *flow-focusing* » en présence de particules de silice a été comparée à des émulsions stabilisées par du SDS et obtenues dans les mêmes conditions d'émulsification (Priest et al., 2011a). Lorsque les gouttes sont formées avec un amphiphile, la tension interfaciale est modifiée, entraînant la diminution de la fréquence de formations des gouttes. Par contre, en présence des particules, la tension de surface est moins affectée et donc la rupture des gouttes dans la jonction n'est pas modifiée. Cependant, indépendamment du stabilisant dans l'émulsion, le facteur principal qui contrôle la taille des gouttes est le débit de la phase continue.

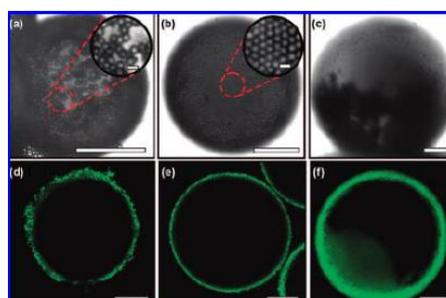


Figure 1.23 Photographie de capsules monodisperses stabilisées par des particules de poly(DVB-MAA) (Nie et al., 2008a)

4.4 Etude des phénomènes interfaciaux

La microfluidique a l'avantage de rendre possible l'observation des gouttes formées par cisaillement de la phase continue. Cela permet le suivi des phénomènes de formation et de coalescence des gouttes *in situ*, ce qui n'était pas envisageable avant avec les autres méthodes d'émulsification. Par ailleurs, la manipulation de petites quantités de liquides et de gouttes (quelques microlitres) permet de limiter les effets indésirables occasionnés par la présence d'impuretés dans la phase dispersée, notamment lorsque l'on travaille avec des huiles naturelles ou des surfactifs bio-synthétisés (Bremond and Bibette, 2012).

La microfluidique peut permettre d'accéder à la tension interfaciale entre deux liquides. La méthode est inspirée de la méthode de la goutte pendante, où la force de gravité est responsable de la formation de la goutte en équilibre avec la tension superficielle. En microfluidique, la goutte est déformée en raison du cisaillement de la phase continue, cette déformation étant liée à la tension interfaciale (Steggmans et al., 2009; Xu et al., 2008). Cette mesure peut être réalisée à l'aide des géométries « courants parallèles » ou « jonction Y ». Les tensions mesurées sont hors équilibre.

Les paramètres qui modifient la tension interfaciale dynamique ont été étudiés à partir d'une « jonction T » avec le système hexane/eau et deux surfactifs (SDS et Tween 20) dont les vitesses de diffusion à l'interface sont différentes (Wang et al., 2009). Etant donné que les concentrations des surfactifs

utilisées sont supérieures à la CMC, la présence des micelles dans la phase aqueuse est assurée. Trois étapes ont été identifiées : premièrement, la molécule de surfactif se déplace de la solution vers l'interface, c'est-à-dire à une distance équivalente au diamètre d'une seule molécule de surfactif. Puis, la molécule est adsorbée à l'interface, ce qui diminue la concentration du monomère au sein de la solution, en altérant l'équilibre micelle/monomère. Finalement, grâce à cette altération dans l'équilibre, les micelles se divisent pour augmenter la concentration du monomère au sein de la phase. Au-delà de la CMC, l'ajout de surfactif augmente le nombre de micelles dans la solution, en accélérant la dissolution du surfactif. En conséquence, la tension interfaciale dynamique diminue avec l'augmentation de la concentration de surfactif. L'effet inverse est obtenu lors de l'augmentation du débit des phases (augmentation du cisaillement à l'interface) car le temps de formation de la goutte diminue, et l'adsorption du surfactif est inadéquate (Wang et al., 2009).

Hudson et al. ont montré que la déformation de la goutte dans une puce microfluidique dépend de façon linéaire du nombre de Reynolds. En revanche, elle est indépendante de la viscosité des deux liquides (Bremond and Bibette, 2012). Une relation adaptée à une géométrie de type «*co-flowing*» a été développée :

$$\frac{d_d^2}{d_n^2} = k \frac{\gamma}{\mu_c U} \quad \text{Équation 1.22}$$

Où d_d est le diamètre de la goutte, d_n le diamètre de l'orifice dans lequel la goutte est formée, k une constante de la puce, γ la tension interfaciale, μ_c la viscosité de la phase continue et U est déterminé à partir de l'équation suivante (Xu et al., 2012):

$$U = \frac{4Q_c}{\pi(D_{in}^2 - d_d^2)} - \frac{4Q_d}{\pi d_d^2} \quad \text{Équation 1.23}$$

Où Q_c et Q_d sont les débits des phases continue et dispersée respectivement, D_{in} est le diamètre du canal de la phase continue. A partir de cette expression, les auteurs ont étudié l'effet de la nature du surfactif sur la tension interfaciale dynamique pour plusieurs systèmes surfactif/huile/eau (Xu et al., 2012).

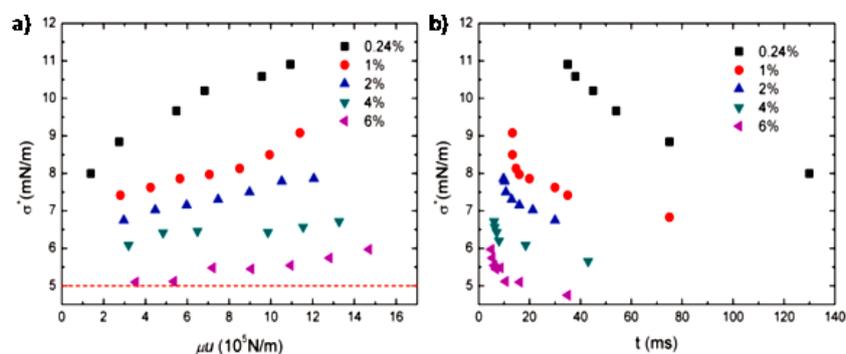


Figure 1.24 a) Effet du cisaillement sur la valeur de la tension interfaciale dynamique et b) temps de formation de la goutte pour différentes concentrations de SDS (Xu et al., 2012).

La tension interfaciale dynamique varie en fonction de la force de cisaillement appliquée sur le courant de liquide dispersé ainsi que du temps de formation de la goutte. Dans la Figure 1.24a, la variation de ces deux variables est présentée pour plusieurs concentrations de SDS. La tension diminue proportionnellement à l'augmentation de la concentration en surfactif. En effet, le nombre de micelles en solution est plus important et en conséquence, la vitesse de transfert de masse augmente. D'autre part, l'incrément du temps de formation de la goutte diminue la tension interfaciale dynamique (Figure 1.24b). Les auteurs précisent que le point d'inflexion observé dans cette figure est dû à la désorption du surfactif c'est-à-dire que lorsque le temps de réaction est suffisamment court, la désorption du surfactif à l'interface peut être négligée ; autrement, la désorption doit être prise en compte. Dans ces études, les effets du débit des phases ainsi que la nature du surfactif (SDS et CTAB) ont été également examinés (Xu et al., 2012).

A partir des interactions des gouttes dans une chambre micrométrique, il a été montré que la cinétique d'absorption des molécules de surfactif est la variable contrôlant la stabilité des émulsions à court terme (Baret et al., 2009). Dans le même sens, les interactions entre deux gouttes ont été observées dans une puce microfluidique, démontrant que la coalescence est plus probable lorsque les deux gouttes sont séparées (Bremond et al., 2008). De plus, cette séparation génère la propagation de la coalescence lorsqu'une file de gouttes interagissent dans un canal (Figure 1.25). Plus récemment, dans un dispositif permettant l'interaction d'un groupe de gouttes dans un espace à deux dimensions, il a été montré que la probabilité de coalescence d'une troisième goutte dépend de l'angle entre les gouttes (Bremond et al., 2011).

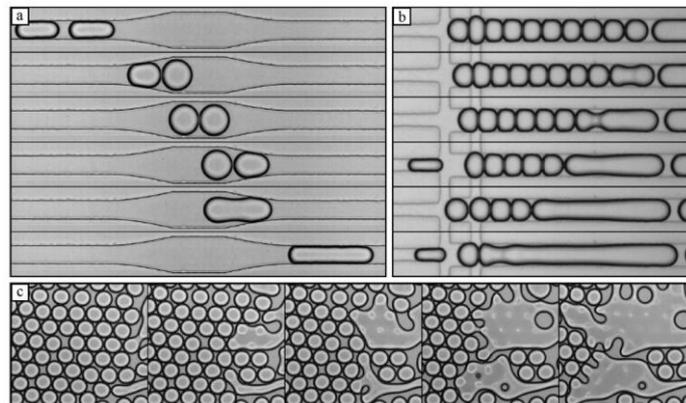


Figure 1.25 Suivi de la coalescence des gouttes dans des micro-canaux. a) cas de deux gouttes b) cas d'une file de gouttes. c) plusieurs gouttes dans un espace 2D(Bremond and Bibette, 2012).

5. MICROFLUIDIQUE ET EMULSIONS

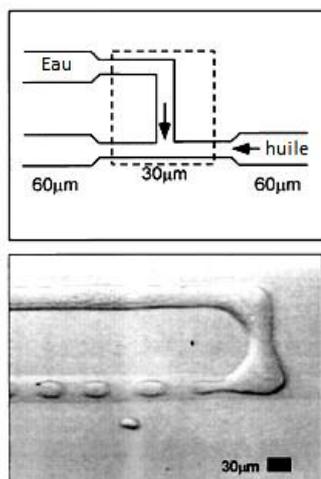


Figure 1.26 Géométrie des micro-canaux utilisés dans les travaux de Thorsen et al. (2001).

Dans les systèmes en continu, les forces interfaciales, visqueuses, de gravité et d'inertie déterminent les comportements de flux (Gunther and Jensen, 2006).

Les premiers travaux décrivant la formation d'émulsions dans des micro-canaux (Figure 1.26) ont été publiés par Thorsen et al. en 2001 (Thorsen et al., 2001). Ces travaux montrent que les gouttes dans un système microfluidique sont formées grâce au cisaillement appliqué par la phase continue sur la phase dispersée. La taille des gouttes varie en fonction de la pression de chaque phase. De même, le diamètre des canaux détermine la taille de gouttes obtenues avec une géométrie quelconque (Thorsen et al., 2001). De plus, la présence du surfactif et sa concentration sont importantes dans le phénomène de formation de la goutte et dans le comportement de flux.

importantes dans le phénomène de formation de la goutte et dans le comportement de flux.

5.1 Différentes géométries des dispositifs de microfluidique

La géométrie des canaux pour la formation des émulsions en microfluidique est particulièrement importante. Il existe en effet plusieurs configurations dont nous décrivons les principales ci-après (Engl et al., 2008b).

5.1.1 Courants parallèles ou « co-flowing »

La géométrie la plus simple pour la dispersion d'un liquide dans un autre est celle générant des **courants parallèles**. Elle consiste en deux canaux concentriques. La phase dispersée s'écoule dans le canal interne et la phase continue dans la région annulaire entre les deux tuyaux (Christopher and Anna, 2007). Cette géométrie a été utilisée par Umbanhowar et al. en 2000 (Umbanhowar et al., 2000). La figure ci-dessous représente la configuration en courants parallèles.

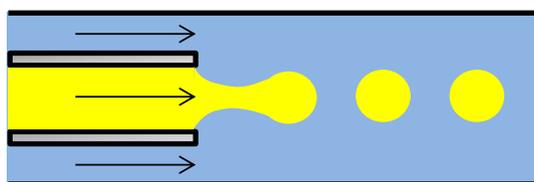


Figure 1.27 Schéma de la formation d'une goutte dans une géométrie de courants parallèles. (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013).

La taille de gouttes produites avec ce type de configuration est limitée par le diamètre du capillaire (Umbanhowar et al., 2000). La formation des gouttes peut avoir lieu dans deux régimes de flux : 1) « *dripping* » : les gouttes se forment juste à la sortie du capillaire ; 2) jet : un filet de la phase

dispersée est formé à la sortie du capillaire, puis il se casse pour former les gouttes. La transition entre ces deux types de comportement a lieu lorsque la vitesse de la phase continue arrive à une valeur critique. Cette valeur critique est directement proportionnelle à la vitesse de la phase dispersée. De la même façon, la diminution de la tension interfaciale des liquides entraîne une diminution de cette valeur de transition (Cramer et al., 2004). La prédiction de cette transition a été étudiée en fonction de la viscosité de la phase continue et du nombre capillaire Ca en trouvant une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Dans des conditions de flux « *dripping* », et en faisant un bilan des forces au niveau de la goutte lorsqu'elle est formée dans une configuration de courants parallèles, la taille des gouttes peut être modélisée à partir de l'expression suivante (Umbanhowar et al., 2000) :

$$\bar{d}^3 - \left(1 + \frac{1}{3Ca}\right)\bar{d}^2 - \frac{\varphi}{\alpha}d + \frac{\varphi}{\alpha} = 0 \quad \text{Équation 1.24}$$

Où d est le diamètre moyen des gouttes ; Ca est le nombre capillaire en fonction de la vitesse de la phase continue ; φ est le débit de la phase continue et α est le ratio parmi les aires de flux des canaux. L'expression ci-dessus peut être simplifiée pour de faibles débits de la phase interne (Umbanhowar et al., 2000):

$$\bar{d} \approx 1 + \frac{1}{3Ca} \quad \text{Équation 1.25}$$

Avec des courants parallèles, il est possible d'obtenir des distributions monodisperses (1 à 2%) où la taille des gouttes peut varier de quelques microns à 80 μm , en fonction de la taille du canal interne du dispositif (Christopher and Anna, 2007).

5.1.2 Flux croisés ou jonction T ou « T jonction »

Une des géométries les plus utilisées pour la production de gouttes dans des micro-canaux est le **flux croisés** ou **jonction T**. Généralement, une simple jonction T peut servir à mettre en place une telle géométrie et c'est d'ailleurs ce qui avait été utilisé dans les premiers travaux sur la production des émulsions par microfluidique (Thorsen et al., 2001). Un schéma général de ce type de géométrie est représenté ci-dessous :

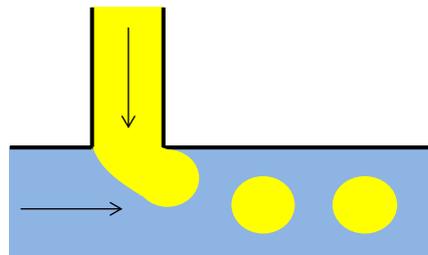


Figure 1.28 Formation des gouttes dans la géométrie de flux croisés ou jonction T (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013).

En fonction de la pression exercée dans chaque phase, Thorsen et *al.* ont montré que les gouttes se forment une fois que les effets visqueux ont dépassé les forces interfaciales, c'est-à-dire $Ca \sim 1$. Ce raisonnement leur a permis d'arriver à l'expression suivante pour la prédiction de la taille des gouttes dans une jonction T :

$$\bar{d} = \frac{2\gamma}{\mu_c \dot{\epsilon}} \quad \text{Équation 1.26}$$

Où μ_c est la viscosité de la phase continue et ϵ le cisaillement exercé à la jonction, sachant que cette dernière valeur n'est pas simple à obtenir ni expérimentalement ni théoriquement. L'utilisation de cette expression est donc limitée (Christopher and Anna, 2007).

Un exemple des travaux effectués avec des flux croisés pour la formation des gouttes est celui de Nisisako et *al.* au Japon (Nisisako et al., 2002). Ils utilisent une puce de PMMA de 100 μm de diamètre interne pour le canal latéral (phase dispersée) et 500 μm pour le canal principal (phase continue). En utilisant de l'huile de tournesol comme phase continue et de l'eau comme phase dispersée, la taille minimale des gouttes obtenue avec ce dispositif est de 100 μm , c'est-à-dire égale au diamètre du canal latéral. Les auteurs confirment également que la taille des gouttes diminue avec l'augmentation du débit de la phase continue (Nisisako et al., 2002).

Deux types de comportement de flux peuvent être obtenus avec la géométrie de flux croisés : celui où la phase dispersée émerge du canal latéral et remplit rapidement le canal principal, puis la goutte se forme (plug flow en anglais) et celui où les gouttes se forment avant d'interagir avec les parois du canal principal. Ce dernier cas est observé généralement lorsque le diamètre du canal latéral est inférieur à celui du canal principal (Christopher and Anna, 2007; Thorsen et al., 2001). Une photographie de deux types de comportement est présentée dans la Figure 1.29:



Figure 1.29 Photographies de deux régimes de flux possibles dans une géométrie jonction T. A gauche gouttes non confinées. A droite, gouttes confinées(Christopher and Anna, 2007).

Formation des gouttes non confinées: Plusieurs études ont montré que le fait d'avoir un canal latéral au moins 5 fois plus petit que le canal principal conduit à la formation des gouttes avant même qu'elles n'interagissent avec la paroi du tuyau. Par exemple, avec un canal de 45 μm connecté latéralement dans un canal de 1 mm, Xu et *al.* ont obtenu des gouttes d'eau et d'huile en jouant sur la mouillabilité de la paroi des canaux entre 100 et 800 μm de diamètre moyen (J. Xu et al., 2005). Ils ont observé que la taille minimale est indépendante du débit des phases. L'équation proposée par Xu et *al.* pour estimer le diamètre des gouttes est :

$$\bar{d}^4 - 2\bar{d}^3 + \frac{\psi}{2}\bar{d}^2 + \frac{\alpha}{2C_\lambda Ca} = 0 \quad \text{Équation 1.27}$$

Où $d = d/D_c$ (D_c est le diamètre hydraulique du tuyau principal). Dans cette expression, Ca s'écrit :

$$Ca = \frac{\mu_c Q_c}{\gamma w_c h} \quad \text{Équation 1.28}$$

Où Q_c est le débit de la phase continue, w_c et h l'épaisseur et la hauteur respectivement du canal principal. Le paramètre α est une relation entre les aires de chaque canal et $C_\lambda = (3 + 2/\lambda)/(1 + 1/\lambda)$ avec $\lambda = \mu_d/\mu_c$. La constante ψ est une relation entre la vitesse de la goutte et la vitesse de la phase continue et cette valeur est normalement comprise entre les valeurs $0 < \psi < 2$. D'après l'équation 28, on comprend que la taille des gouttes dépend principalement du nombre capillaire.

D'autres équations pour la modélisation des tailles de gouttes ont été développées par Xu et al. en fonction de la force de portance dynamique (force perpendiculaire à la direction d'écoulement) et de la flottabilité (force opposée à la gravité exercée sur une particule lorsqu'elle est plongée dans une phase liquide) (J. Xu et al., 2005).

Pour finir, on peut dire que dans la géométrie de flux croisés avec des gouttes non confinées, la formation des gouttes est contrôlée par le débit de la phase continue, c'est-à-dire par la vitesse et le cisaillement appliqué. De plus, le débit de la phase dispersée n'affecte presque pas ce phénomène. Tous les modèles postulés pour la modélisation sont fortement liés aux dimensions utilisées pour la détermination de données expérimentales (Christopher and Anna, 2007).

Formation de gouttes confinées : on parle de gouttes confinées lorsque leur taille est équivalente à la taille du canal. La goutte adopte alors une forme allongée avec un fin film de phase continue autour de la surface. Les gouttes formées dans ces conditions s'appellent « bouchons » car elles obstruent le canal et sa longueur dans la direction de l'écoulement est plus grande que sa largeur. En conséquence, la pression du système augmente en amont, ce qui est positif pour la formation de la goutte car une nouvelle force est exercée à l'interface (Christopher and Anna, 2007). La plupart des travaux effectués avec ce type de flux utilise l'huile comme phase continue avec des viscosités de 10 à 100 mPa.s et la taille du canal latéral est du même ordre de grandeur que le canal principal (Garstecki et al., 2006b; Tice et al., 2004b). Dans tous les cas, la longueur de la goutte est indépendante du débit de la phase continue et elle augmente proportionnellement avec le débit de la phase dispersée en formant des gouttes de taille comprise entre 100 et 350 μm ($1 < L/w_c < 10, w_c > h$).

5.1.3 Flux focalisé ou « *Flow focusing* »

Cette troisième configuration est celle qui permet la formation de plus petites gouttes par rapport aux précédentes. Les gouttes se forment grâce au cisaillement exercé par deux courants de flux perpendiculaires au flux de la phase dispersée. Un schéma de cette géométrie est présenté dans la Figure 1.30 (Gañán-Calvo, 2004).

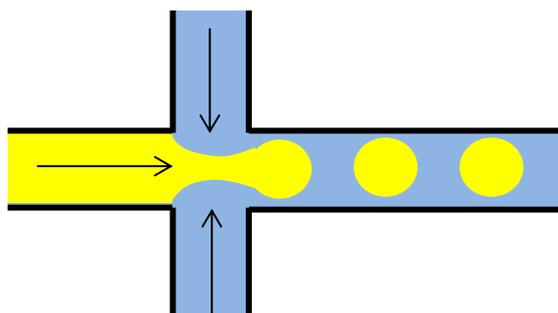


Figure 1.30 Schéma de la géométrie « *flow-focusing* » (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013).

Le premier travail effectué pour la formation de gouttes avec la géométrie « *flow focusing* » a été reporté par Anna et *al.* La formation des gouttes est la conséquence de la coupure du jet du fluide dispersé en amont du contact avec la phase continue. Ward et *al.* ont montré que malgré la dépendance linéaire entre la pression et le débit des phases, la formation des gouttes dépend principalement du changement de la pression (Anna et al., 2003).

Deux régimes de flux différents sont possibles en travaillant avec la géométrie « *flow focusing* ». Le régime appelé « *dripping* » et le régime du jet (voir Figure 1.31). La transition entre ces deux comportements dépend des pressions des fluides et des dimensions des canaux.

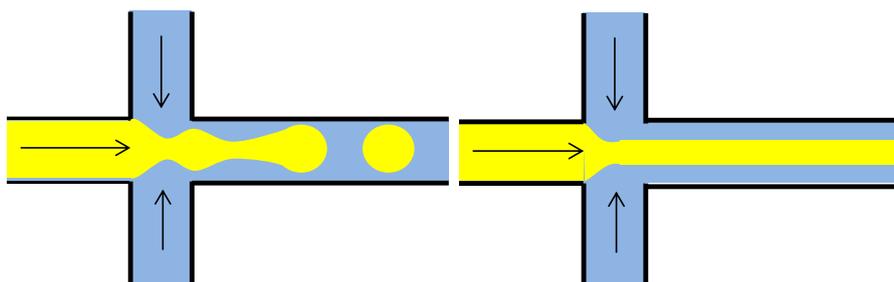


Figure 1.31 Régimes de flux obtenus dans la géométrie « *flow-focusing* ». A gauche, régime d'égouttement. A droite régime de jet (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013).

Du fait de la complexité du phénomène de formation des gouttes, aucune équation n'a été proposée jusqu'à présent pour la modélisation de la taille des gouttes (Christopher and Anna, 2007). Cependant, la taille obtenue à partir de cette configuration peut être inférieure au diamètre de l'orifice de sortie de la phase dispersée avec une excellente monodispersité (<2%). Le diamètre des gouttes diminue avec l'augmentation du nombre capillaire. Zhou et *al.* expliquent que la formation des gouttes dans le régime « *dripping* » est une conséquence des instabilités capillaires, comme celle de Rayleigh (Gennes et al., 2002), et les forces visqueuses du fluide externe qu'exerce le cisaillement sur le filet de phase interne (Zhou et al., 2006). L'augmentation du nombre capillaire amène donc à l'obtention du jet lequel, en dépendant de la tension et de la viscosité de la phase, peut s'étendre tout au long du tuyau. A un moment donné, l'interface du jet peut présenter des ondulations puis se diviser en plusieurs gouttes, de taille plus importante que dans le régime « *dripping* » et ce, de manière moins uniforme. Plusieurs arguments sont donnés dans la littérature pour expliquer la transition entre les deux régimes de flux.

Utada et al. proposent que la transition entre le « *dripping* » et le jet a lieu quand le nombre capillaire arrive à la valeur critique suivante (Utada, 2005):

$$Ca_{cr} = \frac{t_{pincement}}{t_{croissance}} = \frac{\mu_c Q_d}{\gamma R_{jet}^2} \sim 1 \quad \text{Équation 1.29}$$

Où $t_{pincement}$ est l'échelle de temps d'action des forces visco-capillaires et $t_{croissance}$ est le temps de croissance de la goutte. Lorsque ces deux temps sont équivalents, il y a formation du jet. D'autre part, Zhou et al. expliquent la transition à partir du nombre de Weber (We), nombre qui décrit la relation entre les forces interfaciales et la tension interfaciale. Ce nombre de Weber critique est décrit par l'équation suivante (Zhou et al., 2006):

$$We_{cr} = \frac{\rho_d R_{jet}^3 V_{jet}^2}{\gamma \lambda_w^2} \quad \text{Équation 1.30}$$

Dans l'expression, R_{jet} et V_{jet} sont respectivement le rayon et la vitesse du jet et λ_w est la longueur de l'onde du capillaire. Cette équation peut être reformulée en fonction des débits des phases selon l'équation suivante (Zhou et al., 2006) :

$$We_{cr} \sim \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{1/2} \quad \text{Avec } Q_d = \text{cste} \quad \text{Équation 1.31}$$

Ou encore

$$We_{cr} \sim \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{3/2} \quad \text{Avec } Q_c = \text{cste} \quad \text{Équation 1.32}$$

Cependant, ces modèles de prédiction n'ont pas été comparés aux résultats expérimentaux. Une équation pour la modélisation de la taille de goutte dans le régime de jet a été proposée également dans ces travaux, en supposant que le volume de la gouttelette est proportionnel au produit de la vitesse d'écoulement dans le jet et le temps caractéristique de pincement (Utada, 2005):

$$d = 2 \left(\frac{15 Q_d R_{jet} \mu_c}{\pi \gamma} \right) \quad \text{Équation 1.33}$$

L'influence du débit des phases sur le comportement de flux et les divers régimes de formation des gouttes qui peuvent être obtenues dans la géométrie « *flow focusing* » ont été reportés par Anna et al. en dispersant des gouttelettes d'eau dans une solution de Span 80 de concentration 0,67 wt% dans l'huile de silicone (viscosité 6 mPa.s) (Anna et al., 2003).

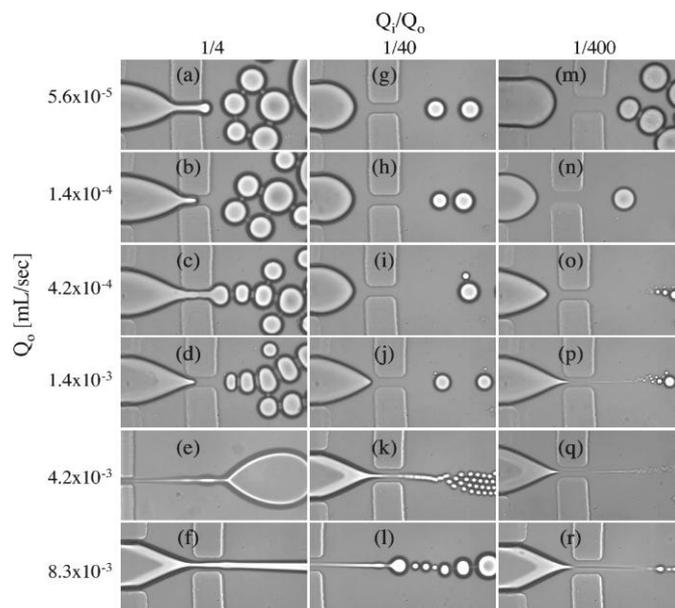


Figure 1.32 Diagramme des différents régimes de formation des gouttes obtenues dans une géométrie « flow-focusing ». Q_i est le débit de la phase interne et Q_o le débit de la phase externe (Anna et al., 2003).

Dans la Figure 1.32, il faut noter que le débit de la phase continue est toujours plus important que celui de la phase dispersée. Les figures 31 a, d, g et m permettent de visualiser la formation d'une émulsion monodisperse de taille équivalente à celle de l'orifice ($43 \mu\text{m}$). Les gouttes sont formées dans l'orifice même, raison pour laquelle des gouttes satellites peuvent être observées. Parfois, les gouttes coalescent quand elles s'approchent à la sortie de l'orifice du fait de la faible vitesse en aval (Figure 1.32 a, c, m). Dans des conditions de fort débit d'huile et de faible débit d'eau (Figure 1.32 h-j, n-p), des émulsions polydisperses et bimodales sont formées. Dans des conditions où le jet est formé à la sortie puis se casse, des gouttes avec des distributions monodisperses et des tailles inférieures à celles de l'orifice peuvent être formées (Figure 1.32 k et q) (Anna et al., 2003).

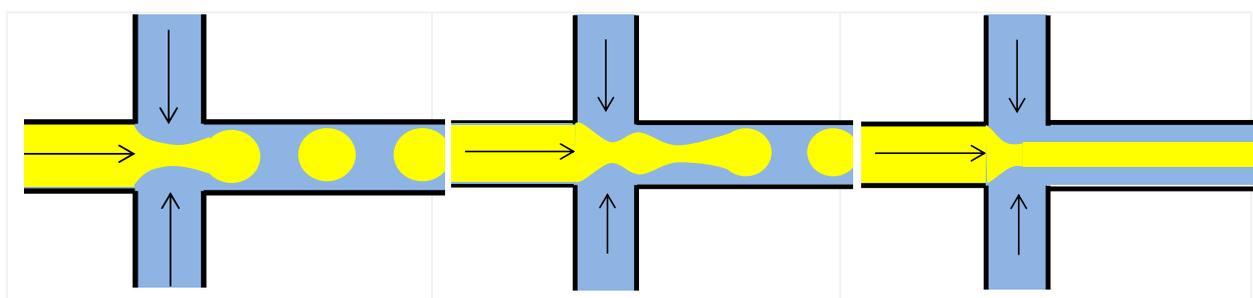


Figure 1.33 Différents régimes de flux dans une géométrie « flow focusing » selon Nie et al. (J.K Nunes and S.S.H. Tsai and J. Wan and H.A. Stone, 2013).

Nie et al. ont résumé les conditions pour obtenir chaque régime de formation des gouttes dans un « flow focusing » selon trois catégories (Figure 1.33), présentées dans le tableau ci-dessous (Nie et al., 2008b).

Tableau 1.4 Régimes de formation de gouttes dans la géométrie « flow-focusing » (Nie et al., 2008b).

Propriété	Régime « dripping » 1	Régime « dripping » 2	Régime de jet
Débits des flux	Q_o et Q_i faibles	Q_o et Q_i moyens	Q_o et Q_i élevés
Point de formation des gouttes	Dans l'orifice	A l'intérieur ou juste après l'orifice	Loin de l'orifice
Distribution des tailles de gouttes	Affinée (<3%)	Variable selon la viscosité des gouttes	Large distribution
Taille et forme des gouttes	Plus grandes que l'orifice	Comparable à la taille de l'orifice	Comparable ou plus petit que la taille de l'orifice

5.2 Influence du surfactif

Du fait de la capacité des molécules tensioactives à agir sur les tensions de surface et interfaciale, elles sont souvent utilisées pour modifier les conditions de flux des systèmes multiphasiques. Selon sa nature et sa structure moléculaire, la molécule de surfactif favorise la dispersion des gouttes d'huile dans l'eau ou vice-versa. Sa présence joue aussi sur la stabilité des émulsions car il se place à l'interface en empêchant le phénomène de coalescence et ainsi la séparation des phases.

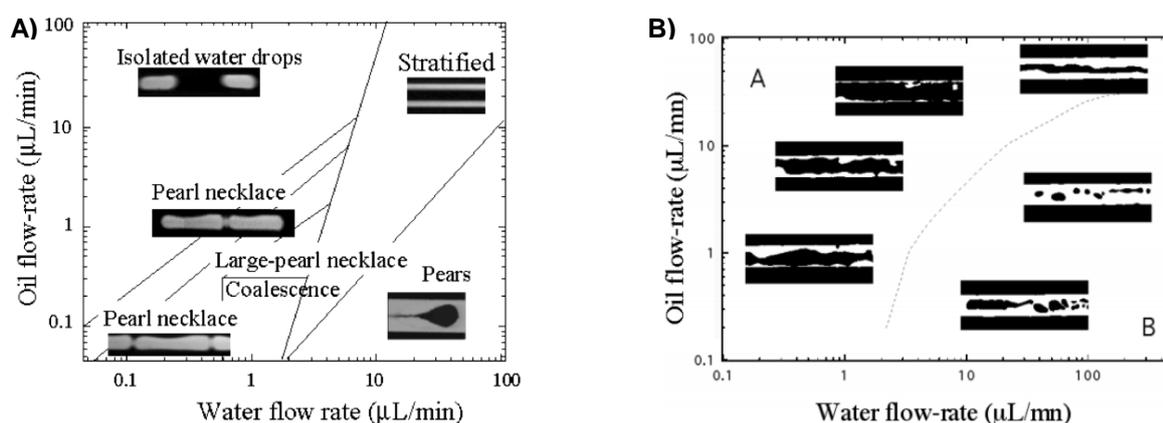


Figure 1.34 Comportement de flux des gouttes d'eau dispersées dans une géométrie « flow focusing » avec A) Tétradécane avec 2 wt.% de Span 80 ; B) Tétradécane sans surfactif (Dreyfus et al., 2003).

La Figure 1.34 représente des cartes de comportements de flux des gouttes d'eau dispersées dans une phase huileuse avec et sans surfactif. On note que la présence de la molécule amphiphile permet l'organisation des structures dans les canaux par rapport aux régimes chaotiques obtenus avec une phase huileuse pure. En effet, le surfactif modifie la tension interfaciale entre les deux liquides ainsi que la mouillabilité de la surface de la puce, permettant la formation des gouttes et des régimes stratifiés qui dépendront du ratio entre les débits des flux. (Dreyfus et al., 2003).

En microfluidique, on travaille dans des conditions dynamiques, raison pour laquelle la formation des gouttes et leur stabilité dépendent de la concentration et du temps de migration du surfactif du cœur de la solution vers la surface des gouttes. A partir d'une géométrie « *flow focusing* » conçue par des techniques de lithographie douce en PDMS, la migration des molécules a été analysée en suivant la coloration des surfactifs avec des groupes fluorescents lorsqu'ils sont en solution aqueuse (Baret et al., 2009).

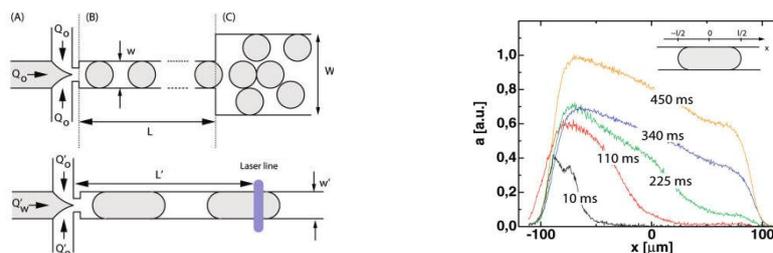


Figure 1.35 A gauche, schéma du dispositif « flow-focusing » utilisé pour le suivi de la diffusion des molécules de surfactifs fluorés. A droite, profil de fluorescence de la goutte en fonction de la position dans le canal de sortie de la puce. (Baret et al., 2009)

Dans leurs travaux, Baret et al. ont montré que lorsque la molécule de surfactif est dispersée dans la phase huileuse, la formation des gouttes d'eau est indépendante de la concentration. Puis, la concentration et la cinétique d'adsorption de l'espèce amphiphile influencent la stabilité de l'émulsion obtenue. Pour obtenir des émulsions stables, il est nécessaire d'avoir un temps de résidence dans le canal avant la récupération de l'émulsion à la sortie. Plus la diffusion du surfactif est importante, moins le temps de résidence est long.

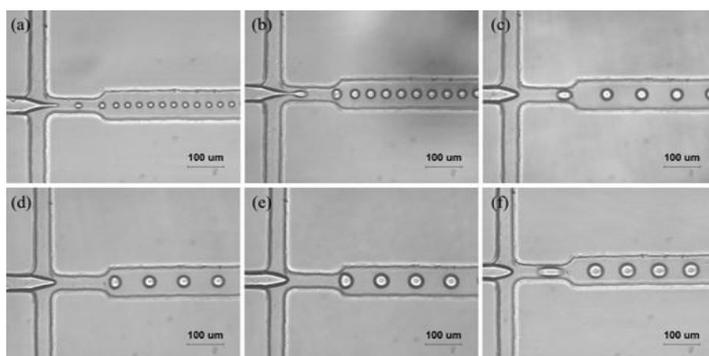


Figure 1.36 Formation des gouttes dans une géométrie flow-focusing à différentes concentrations de Tween 20 dans une solution aqueuse dispersée dans l'huile de soja. a) 1%; b) 0,2%; c) 0,01%; d) 0,005%; e) 0,001%; f) 0%.

a été mis en œuvre pour l'étude de la coalescence des gouttes (Christopher et al., 2009; Dai and Leal, 2008). La déstabilisation des émulsions par des champs électriques a également été étudiée pour des applications biologiques et pour le contrôle des réactions (Baret, 2012).

La concentration du surfactif a une influence directe sur la tension interfaciale. L'influence de cette variable a été étudiée par Peng et al. (Peng et al., 2011b). Des émulsions E/H ont été préparées avec un dispositif « flow focusing » ; la phase continue était l'huile de soja tandis que la phase dispersée aqueuse contenait différentes concentrations de Tween 20. La Figure 1.36 montre clairement l'influence de la concentration du Tween 20 (de 0 à 1%) sur la taille des gouttes. Plus la concentration de l'amphiphile augmente, plus la taille des gouttes formées est petite.

Du fait du temps de formation des gouttes, les systèmes microfluidiques constituent un outil à la compréhension des phénomènes d'adsorption et de diffusion du surfactif car il est possible de contrôler l'interface, de visualiser et soumettre le système à des forces externes comme des gradients de température ou des champs électriques. Pour cette raison, la microfluidique

De la même façon, à partir d'une géométrie de type jonction T, Tostado et *al.* ont étudié l'effet de la concentration du bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB) sur la taille des « assemblages » d'eau (Figure 1.37) dans des micro-canaux hydrophobes (Tostado et al., 2011), à la différence des études réalisées par Peng et *al.* où la phase dispersée forme des gouttes bien définies. Malgré des différences dans les géométries utilisées, les deux auteurs observent un effet similaire du débit de la phase continue sur la taille de gouttes ou « assemblages » de la phase dispersée. En d'autres termes, plus le débit de la phase continue augmente, plus la taille des gouttes est faible. Cela s'explique par l'augmentation de la force de cisaillement exercée par cette phase au moment de formation de la goutte. Les auteurs discutent également la forme des « assemblages » en fonction de la concentration de CTAB (Tostado et al., 2011).

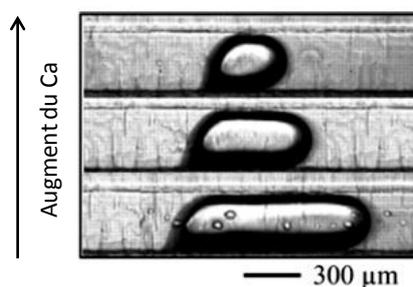


Figure 1.37 Variation de la taille des « packages » d'eau obtenue à partir d'une jonction « T » dispersées dans l'hexadécane.

D'après les différents travaux décrits dans la littérature, il apparaît donc que la présence de surfactif est une condition nécessaire à la formation de gouttes en système microfluidique, car sa présence a une influence directe sur le phénomène de formation de l'émulsion, son écoulement (mouillabilité) ainsi que sur sa stabilité hors des micro-canaux.

5.3 Influence de la mouillabilité

Le type d'émulsion est l'une des caractéristiques importantes lorsque l'on parle d'émulsions. Les variables sur lesquelles on peut jouer pour modifier la formulation sont nombreuses : type de surfactif, nature des phases, salinité, position de l'agitateur, etc (Salager et al., 2001). Par ailleurs, en microfluidique, mis à part l'effet des variables de formulation, l'affinité des phases pour la surface des canaux est la variable la plus importante, qui conditionne le type d'émulsion, indépendamment de la géométrie utilisée (Li et al., 2007b).

Considérons tout d'abord un fluide mouillable (1) pompé par des canaux latéraux de manière à faire des gouttes du liquide avec plus d'affinité pour les parois du canal. Les gouttes se forment seulement si le débit de la phase non mouillable (2) est faible, conduisant à des gouttes de taille plus importante que le diamètre du canal principal. Pour des débits de flux plus importants, les deux phases s'organisent en deux couches (cas de la jonction T) ou trois couches (cas du flow focusing) obtenant ainsi ce qu'on appelle un régime stratifié (Tice et al., 2003).

La Figure 1.38 présente le schéma d'une goutte dans une géométrie cylindrique avec une certaine énergie de surface. En haut de la figure, on observe une goutte du liquide non mouillable (2) dans le liquide qui mouille la surface (1). En bas, se trouve le cas inverse, c'est-à-dire une dispersion de (1) dans (2). Dans ce cas, une couche additionnelle du liquide (1) doit être formée entre (2) et le solide pour compenser les forces de mouillage (Shui et al., 2009b).

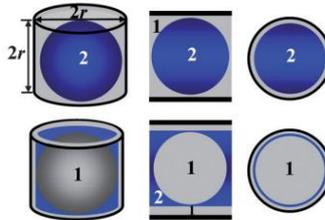


Figure 1.38 Schéma de deux liquides L_1 et L_2 formant une goutte dans un milieu mouillable au liquide L_1 (Shui et al., 2009b).

Pour expliquer ce phénomène, prenons le cas de deux liquides L_1 et L_2 , non miscibles, dans une géométrie cylindrique de surface (S) avec affinité pour le liquide L_1 . L'énergie minimale pour former une goutte de L_2 dans L_1 s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta E_{L_2/L_1} = 4\pi r^2 \sigma_{SL_1} + 4\pi r^2 \sigma_{L_1L_2} \quad \text{Équation 1.34}$$

Dans le cas contraire, c'est-à-dire une goutte de L_1 dans L_2 , l'énergie est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta E_{L_1/L_2} &= 4\pi r^2 \sigma_{SL_1} + 4\pi r^2 \sigma_{L_1L_2} + 4\pi r^2 \sigma_{L_2L_1} \end{aligned} \quad \text{Équation 1.35}$$

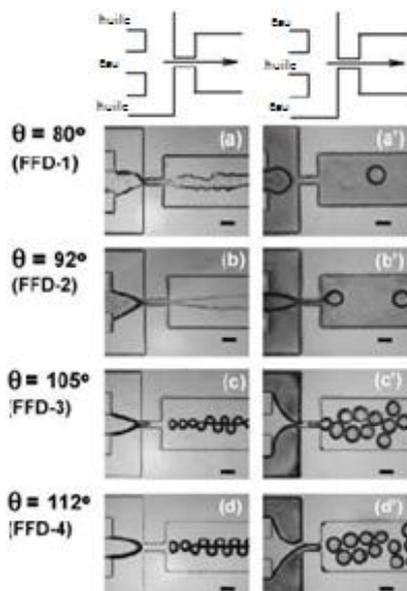


Figure 1.39 Image obtenues au microscope avec différent énergie de surface (Li et al., 2007).

Sachant que la paroi du canal est mouillable à L_1 et qu'un film du liquide L_1 existe entre la surface et le liquide L_2 puisque $\Delta E_{L_2/L_1} < \Delta E_{L_1/L_2}$, la dispersion de L_2 dans L_1 est énergétiquement plus favorable dans des canaux mouillables à L_1 . Les équations 34 et 35 se basent sur l'hypothèse que les rayons de la goutte et du micro-canal sont identiques et que l'énergie de surface est indépendante du type d'émulsion. De même, ces hypothèses sont valables en l'absence de surfactif dans le mélange, tandis que la présence de surfactif pourrait devenir favorable à la formation d'une émulsion de phase continue non mouillable à la surface de la puce (Shui et al., 2009b).

L'effet de l'énergie de surface dans un dispositif « *flow-focusing* » en présence d'un surfactif a été étudié par Li et al. (Li et al., 2007b). Des modifications de la puce en PDMS ont été effectuées par

exposition du matériau à une lampe UV en présence de diverses solutions (benzophénone, acide acrylique, pluronic F-68). L'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de chaque puce ainsi modifiée a été mesuré pour déterminer leur hydrophobicité. Deux tailles de puces avec des canaux de section transversale carré ont été utilisées (50 et 150 μm). La Figure 1.39 présente les résultats obtenus dans ces travaux.

En analysant d'abord les émulsions E/H (huile minérale contenant 2 wt% de Span 80), dans le cas des surfaces hydrophiles (Figure 1.39a et b), le jet d'eau se dissipe à la sortie de l'orifice pour aller mouiller la surface en formant une interface erratique. Au contraire, quand l'angle de contact est supérieur à 92° (surface hydrophobe), la dispersion des gouttes d'eau dans l'huile a lieu en formant une émulsion E/H monodisperses (Figure 1.39 c et d).

Si l'on considère des émulsions H/E, les gouttes d'huile sont formées par les mécanismes classiques du « *flow-focusing* », lorsque les puces hydrophiles sont utilisées (Figure 1.39a' et b'). On s'aperçoit cependant qu'un phénomène d'inversion de phase a lieu avec les puces hydrophobes. En effet, les fluides se réorganisent à l'orifice du dispositif en dispersant les gouttes d'eau dans l'huile.

L'inversion de phases à partir de la mouillabilité des canaux a été étudiée par Shui et al. (Figure 1.40). Avec un canal rectangulaire (100 x 20 μm), une goutte de solution de dodécyl sulfate de sodium (SDS) dans l'eau est pompée dans l'hexadécane. D'abord, grâce à la surface hydrophobe du canal, la goutte d'eau se déplace tout au long du canal, entouré par l'huile. Une fois la surface de la paroi devenue hydrophile, un régime de transition est observé. Puis, l'huile forme une goutte entourée de la solution aqueuse de SDS (Shui et al., 2009b).

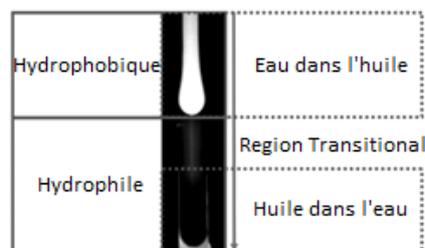


Figure 1.40 Inversion de phases dans un micro-canal : h $\frac{1}{4}$ 20 mm and w $\frac{1}{4}$ 100 μm . Le sens du flux est de haut (surface hydrophobique) en bas (surface hydrophile). La phase aqueuse contient du SDS tandis que la phase huileuse est l'hexadécane pur (Shui et al., 2009b).

Le type d'émulsion est une caractéristique très importante qui définira son application. A titre d'exemple, dans le domaine de la cosmétique, les émulsions à phase continue eau (H/E) sont utilisées comme crèmes de jour, tandis que les émulsions à phase externe huile (E/H) s'utilisent plutôt pour des formulations de crèmes de nuit, en raison de leur consistance et de leur toucher huileux et la brillance apportée lors de leur application sur la peau. En microfluidique, dans la mesure où la mouillabilité constitue un paramètre influant le type d'émulsions, elle sera ainsi une variable à maîtriser lors du développement des procédés microfluidique pour la formulation d'émulsions.

5.4 Influence de la viscosité

L'effet de la viscosité sur le comportement de flux et sur la taille des gouttes des émulsions formées à partir des dispositifs microfluidiques est un sujet d'intérêt car la viscosité des fluides impacte directement l'équilibre des forces intervenant dans la formation des gouttes.

Nie et *al.* ont étudié l'influence de la viscosité des huiles sur la taille des gouttes dans des émulsions H/E à partir de diverses huiles de silicone de viscosité égale à 10, 20, 50, 100 et 500 cP, en maintenant le débit de la phase dispersée et en variant celui de la phase continue (Nie et al., 2008b). La Figure 1.41 montre la variation du volume des gouttes en fonction du rapport des débits de phases (Q_o/Q_i). Pour les phases dispersées de plus faible viscosité (< 70 cP), le volume diminue de façon linéaire lorsque le rapport des débits augmente. Le mécanisme de formation de gouttes, dans ce cas,

suit la loi de rupture des gouttes contrôlée par les débits de flux (Garstecki et al., 2005) :

$$V_{goutte} \approx \frac{Q_o}{Q_i}^{-1} \quad \text{Équation 1.36}$$

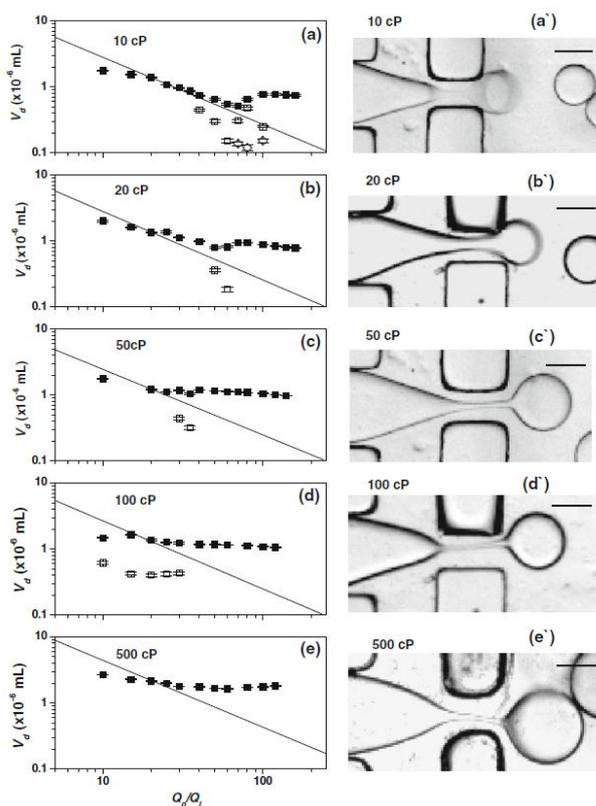


Figure 1.41 Variation du volume des gouttes en fonction du rapport des débits de flux Q_o/Q_i pour diverses huiles de viscosité égale à 10 (a), 20 (b), 50 (c), 100 (d) et 500 cP (Nie et al., 2008b).

Pour les liquides à plus forte viscosité, la dépendance du volume des gouttes par rapport au débit diminue. Dans le régime « *dripping* », les gouttes sont formées grâce à l'accumulation de pression de la phase continue, qui applique une force sur le filet de phase interne, en générant une réduction de diamètre entre le courant de liquide et la fin du filet. Cette force coupe le filet et en même temps, pousse la goutte. Lorsque la viscosité augmente, une force supplémentaire est nécessaire pour couper le filet, et la goutte est poussée hors de l'orifice avant que le fil ne soit coupé ; en conséquence, le volume des gouttes augmente (Nie et al., 2008b). De plus,

pour un même valeur de ratio entre les deux débits des phases, la monodispersité des émulsions obtenues est directement proportionnelle à la viscosité de la phase dispersée.

L'influence de la viscosité de la phase continue a été étudiée par Tan et *al.* (Tan et al., 2008) qui ont observé la variation de la longueur des « packages » d'huile dispersés dans des solutions aqueuses dont la viscosité était ajustée à l'aide de différentes concentrations de glycérol (Figure 1.42).

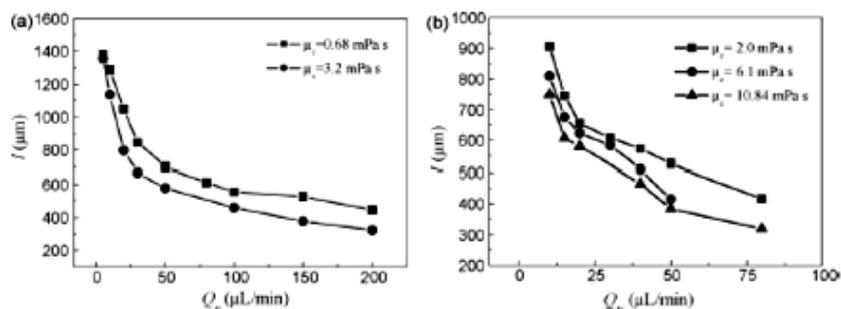


Figure 1.42 Influence de la viscosité sur la taille des gouttes des émulsions obtenues par microfluidique(Tan et al., 2008).

La longueur des « assemblages » diminue avec l'augmentation de la viscosité de la phase continue du fait de l'accroissement de la force exercée par le liquide sur la phase dispersée (Tan et al., 2008). Cet effet a également été observé par Christopher *et al.* lors de la prédiction de la taille des gouttes par l'Équation 1.26 dans une géométrie « jonction T », où l'effet de la viscosité de la phase continue est inversement proportionnelle au diamètre des gouttes (Christopher and Anna, 2007).

5.5 Influence de la formulation

De nombreuses études ont été menées dans le domaine de la microfluidique pour comprendre les phénomènes de formation des gouttes ainsi que l'effet des variables de procédé comme la pression, les débits des phases, la mouillabilité de la puce. Mise à part l'étude de l'effet de la tension interfaciale, de la concentration du surfactif et de la viscosité des phases, il n'existe que peu d'étude des variables dites de formulation comme la nature de l'huile à travers son EACN (Equivalent Alkane Carbon

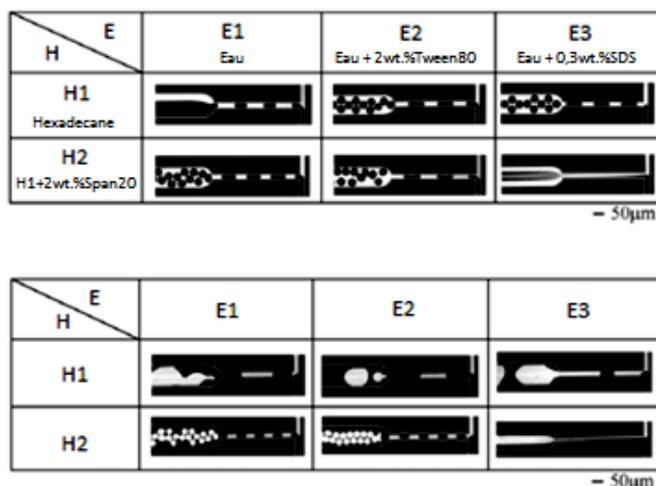


Figure 1.43 Emulsions obtenues à partir d'une puce microfluidique : (a) H/E dans une puce hydrophile, $Q_H = Q_E = 0,10 \text{ mL}/\text{min}$; (b) E/H dans une puce hydrophobe $Q_H = Q_E = 0,10 \text{ mL}/\text{min}$ (Shui et al., 2009).

Number) (Cayias et al., 1977), la salinité et les mélanges de surfactifs. Concernant l'industrie, la plupart des secteurs comme la chimie, l'agroalimentaire, la cosmétique et les produits d'hygiène, ont expérimenté cette technologie, sans pour l'instant publier leurs résultats(Holtze, 2013, p. 3).

Le type d'émulsion obtenue à partir du changement de la mouillabilité de la surface de la puce, comme le HLB du surfactif utilisé dans la formulation, a été étudié par Shui et al. (Shui et al., 2009b). Dans ces travaux, des émulsions E/H et H/E obtenues par agitation mécanique sont comparées à des émulsions obtenues en système microfluidique. Par le procédé classique, c'est le HLB du surfactif ou

du mélange de surfactifs qui contrôle le type d'émulsion. Dans le cas des émulsions obtenues dans des micro-canaux, la mouillabilité de la surface l'emporte sur l'affinité de la molécule amphiphile pour l'une des deux phases liquides. Les comportements de flux observés sont dans la Figure 1.43. La formation des gouttes est observée avec tous les surfactifs à l'exception du mélange SDS/Span 80. Ceci peut s'expliquer en considérant le nombre capillaire Ca qui prend en compte l'équilibre entre les forces visqueuses et interfaciales (Equation 9). La tension de surface du système eau-hexadécane est égale à $\approx 10^{-2}$ N.m⁻¹ en présence de surfactifs (Tween 80, SDS, Span 80) et des mélanges de Span 80 et de Tween 80 ; le nombre capillaire varie entre 10^{-3} et 10^{-2} ($\mu = 10^{-3}$ Pa.s, et $Q = 0,1$ μ L.min⁻¹). Etant donné que $Ca < 1$, les forces interfaciales l'emportent sur les forces visqueuses, et pourtant les gouttes sont formées. Par contre, avec le mélange de SDS et Span 80, la tension interfaciale est inférieure à 10^{-4} N.m⁻¹ et $Ca \approx 0.1-1$ dans les mêmes conditions de flux. Cela signifie que les forces interfaciales sont plus faibles que les forces visqueuses ; des régimes stratifiés apparaissent donc (Shui et al., 2009b). Un résumé des systèmes agent stabilisant/huile/eau et des géométries utilisées en microfluidique pour la formation des émulsions est présenté dans le Tableau 1.5.

On peut noter que le dodécylsulfate de sodium (SDS) ainsi que les Tween et Span sont les surfactifs les plus étudiés car ces composés sont commerciaux et très connus. Pour ce qui est des huiles, on retrouve essentiellement des alcanes linéaires comme l'hexadécane ainsi que des triglycérides comme la trioléine et des huiles alimentaires comme les huiles de maïs et de soja. Une des variables de formulation la plus importante est la température car d'elle dépendent de nombreux autres paramètres comme la viscosité, la tension interfaciale, la densité. Son effet sur la formation des gouttes en microfluidique a été étudié en géométrie « flow focusing » (Stan et al., 2009). Il a été montré qu'en présence de SDS, la formation d'une émulsion E/H en régimes de flux « *dripping* » et « *jetting* » (Anna and Mayer, 2006), la taille des gouttes augmente avec la température (Figure 1.44), similairement à l'effet du débit des phases.

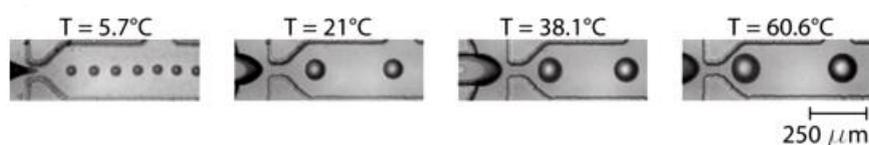


Figure 1.44 Variation de la taille des gouttes d'eau dans l'huile minérale en présence de SDS en fonction de la température (Stan et al., 2009).

Plus récemment, dans un dispositif appelé « EDGE » (Edge-based droplet generation) permettant la formation des plusieurs gouttes en même temps (Figure 1.22), l'effet de la température a été évalué pour des émulsions E/H et H/E. Les auteurs ont étudié la formation des gouttes en fonction des variables directement liées à la température : la viscosité, la tension interfaciale et l'angle de contact (Butron Fujiu et al., 2010; Fujiu et al., 2012). En effet, l'augmentation de la température, diminue la viscosité des liquides et augmente la tension interfaciale, en diminuant la taille des gouttes des émulsions obtenues par cette méthode.

Tableau 1.5 Systèmes stabilisant/huile/eau décrits dans la littérature et géométries des systèmes microfluidiques.

Année	1 ^{er} Auteur	Géométrie	Type d'émulsion	Stabilisant	Huile
2000	Umbanhowar P.B.	Co-flowing	H/E	SDS	Huile de silicone-Hexadécane
2001	Sugiura S.	EDGE	H/E	SDS	Trioléine
2002	Nisisako T.	Cross flowing	E/H	Sans surfactif	Trioléine
2003	Anna S.	Flow focusing	E/H	Span 80	Huile de silicone
2005	Xu Q.Y.	EDGE	H/E	Particules de silice	Tricapryline
2005	Saito M.	EDGE	H/E	Protéines	Huile de soja
2007	Li W.	Flow focusing	E/H et H/E	Span 80	Huile minérale
2008	Nie Z.	Flow focusing	H/E	SDS	Tripropylène glycoldiacrylate, divinylbenzene, huile de silicone
2008	Nie Z.	Flow focusing	E/H et H/E	Particules de poly(DVB-MAA)	Hexadécane
2009	Baret J.	Flow focusing	E/H	Dimorpholino phosphate	Huile fluoré (FC40)
2009	Steegmans M.	Y-jonction	H/E	SDS - Synperonic PEF108	Hexadécane
2009	Lingling S.	T-jonction	E/H et H/E	SDS, Tween 80, Span 80	Hexadécane
2010	Dijke K.	EDGE	H/E	SDS	Hexadécane
2011	Gorzan T.	EDGE	H/E	Tween 20 - SDS	Huile de soja n-tetradécane
2011	Peng L.	Flow focusing	E/H	Tween 20	Huile de soja
2011	Priest C.	Flow focusing	H/E	Particules de silice	Dodécane
2011	Tostado C.	Cross flowing	E/H	CTAB	Huile de maïs
2011	Fujiu K.	EDGE	H/E	SDS	Huile de soja

Abréviations : EDGE : "Edge-based droplet generation."; SDS: dodécyl sulfate de sodium; PEF: polyéthylène furanoate; DVB: Divinylbenzène; MAA: méthylmétacrylate; CTAB: Bromure de cetyltriméthyl ammonium.

6. CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique a permis de constater que la microfluidique est une technologie en pleine croissance qui intéresse un grand nombre de chercheurs aussi bien pour des études académiques mais également pour de futures applications industrielles potentielles. La connaissance des diverses études menées pour l'obtention des gouttes nous a permis d'identifier les principales variables affectant la formulation des émulsions ; celles-ci sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 1.6 Principaux paramètres influençant la formulation d'émulsions en microfluidique

Variable	Type de Variable	Influence
Tension interfaciale	Formulation	Diminution de la taille de gouttes/transition entre les régimes d'écoulement(Shui et al., 2009b; Steegmans et al., 2009; Wang et al., 2009; Xu et al., 2008)
Mouillabilité du canal	Procédé	Nature de la phase continue de l'émulsion(Tostado et al., 2011)
Viscosités des phases	Formulation	Taille des gouttes(Tice et al., 2004b; Vladislavljević et al., 2010a)
Nature du surfactif	Formulation	Interactions à l'interface (Shui et al., 2009b)
Nature de la phase huileuse	Formulation	Viscosité et interactions avec le surfactif à l'interface(Dijke et al., 2009)
Température	Formulation	Propriétés physiques des phases en modifiant directement la taille des gouttes(Butron Fujii et al., 2010; Fujii et al., 2012)
Débit des phases	Procédé	Equilibre des forces au niveau de la formation et de la taille des gouttes (Gothsch et al., 2011; Tostado et al., 2011)
Géométrie	Procédé	Taille minimale des gouttes(Gothsch et al., 2011; Wehking et al., 2014).

En ce qui concerne les géométries développées pour la formation des gouttes, nous avons identifié l'arrangement « *flow focusing* » comme celui permettant l'obtention des plus petites gouttelettes. Pour cette raison, dans les études postérieures, nous avons utilisé cette géométrie pour la formation des émulsions. L'état actuel de la recherche dans le domaine de la formulation des émulsions montre le besoin d'approfondir les connaissances physicochimiques pour la description des systèmes surfactif/eau/huile, en appliquant des concepts comme le HLD et la température d'inversion des phases, qui permettent de mieux comprendre les interactions au niveau des interfaces. La plupart des travaux reportés dans la littérature restent encore assez descriptifs des phénomènes liés à la formation des gouttes.

Les recherches menées jusqu'à présent dans le domaine de la production de gouttes par microfluidique commencent à trouver des applications. Parmi les produits développés, on trouve sur le marché le « **caviar pour la peau** » ou « **skin caviar** », une formulation cosmétique à base de

capsules en forme de petites billes obtenues dans des canaux millimétriques, permettant l'encapsulation d'actifs antirides ainsi que d'autres molécules utilisées pour le traitement de la peau. La technologie a été développée par Bibette et al. Ces capsules sont commercialisées par la société « La prairie ». (Bremond et al., 2010).

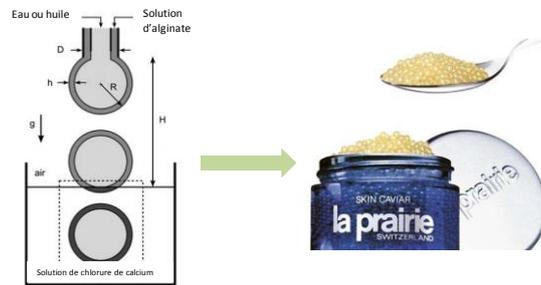


Figure 1.45 Produit cosmétique commercialisé par l'entreprise « La Prairie », obtenu à partir de l'encapsulation par microfluidique

Chapitre 2

FORMULATION DES EMULSIONS PAR MICROFLUIDIQUE

SOMMAIRE

1. Introduction	57
1.1 Formulation optimale et balayages de formulation.....	57
2. Test et selection des appareil pour la formation des emulsions par microfluidique	67
3. Influence de la formulation sur le comportement de Flux.....	69
3.1 Influence de la pré-équilibration des phases	71
3.2 Influence de la nature du mélange de surfactifs (HLB).....	75
4. Determination des variations du comportement de flux des systèmes S/O/W par des balayages de formulation	80
4.1 Comportement de flux avec des alcools gras polyéthoxylés définis C_iE_j	80
4.2 Emportement de flux avec des ammoniums quaternaires	84
4.3 Comportement de flux avec dodecylsulfate de sodium	86
5. Effet de la température sur le comportement "microfluidique" des systèmes C_iE_j /alcanes linéaires/eau.....	88
6. Effets de la formulation sur la taille des gouttelettes et sur la stabilité des émulsions	93
6.1 Influence de la viscosité de la phase continue.....	93
6.2 Etude du mélange de 2 surfactifs non ioniques Tween20/Span80 et influence de leur ratio ..	94
6.3 Influence de l'"Equivalent Alkane Carbon Number" des huiles sur la taille des gouttelettes ...	95
6.4 Influence de la géométrie et de la formulation / optimisation de la taille des gouttelettes	96
6.5 Comparaison des techniques d'émulsification : agitation mécanique <i>versus</i> microfluidique ..	98
7. Conclusions	100
8. Partie Expérimentale.....	101

1. INTRODUCTION

Le comportement des systèmes Surfactifs(S)/Huile(O)/Eau(W) (noté SHE par ses initiales en anglais) peut être modifié par diverses variables classées en trois groupes : **(1)** variables de **formulation**, **(2)** variables de **composition** et **(3)** variables de **procédé**. Dans le premier groupe on trouve : la nature du surfactif et de la phase huileuse (Li et al., 2007a), la salinité, l'addition des molécules plus ou moins amphiphiles, la température (Butron Fujiu et al., 2010; Fujiu et al., 2012; Stan et al., 2009) et la pression. Les variables de compositions sont toutes les modifications liées à la quantité relative en masse des trois principaux composants du système, c'est-à-dire l'eau, l'huile et le surfactif. Au niveau des variables de procédé, on trouve pour un montage de microfluidique : l'ordre d'addition des composants, le ratio entre les diverses phases, la mouillabilité de la puce (Nie et al., 2008c), la géométrie du système (Gothsch et al., 2011; Wehking et al., 2014),...

Malgré les nombreuses études sur la formation des gouttes par microfluidique, il apparaît que le concept de « formulation optimale », si important pour concevoir des émulsions dans les montages classiques n'ont jamais été appliqués à la microfluidique. Nous proposons dans ce chapitre l'analyse du comportement de flux et l'influence des variables de formulation et de composition sur la formation des gouttes d'un point de vue physico-chimique. Pour cela, divers surfactifs classiques comme le dodécylsulfate de sodium (**SDS**), des alcools gras ethoxylés (**C_iE_j**), des alkyl ammoniums quaternaires (**quats**) et des dérivés du sorbitan (**Tween et Span**) ont été utilisés. Au niveau de la phase huileuse, des alcanes linaires (**C₈-C₁₆**), des alcanes chlorés et des huiles biocompatibles en **cosmétique** et **agro-alimentaire** (esters et terpènes) ont été analysés pour comprendre l'influence de la nature de la phase organique (**EACN**) sur les morphologies des émulsions obtenues.

Finalement, l'influence de la formulation sur le comportement du flux, de la taille de goutte et de la stabilité des émulsions microfluidiques ont été comparées avec des émulsions préparées par agitation mécanique.

1.1 Formulation optimale et balayages de formulation

Pour formuler de façon rationnelle un système SHE il faut d'abord maîtriser les variables physicochimiques déterminant le comportement de phases. Les premiers paramètres qui doivent être définis sont la nature de chaque composant et de leurs quantités relatives dans le mélange. Dans les systèmes réels, la phase aqueuse n'est jamais parfaitement pure car des sels et d'autres composants hydrosolubles sont ajoutés pour modifier le comportement des phases et apporté des propriétés fonctionnelles. Du côté de la phase organique, les huiles issues de la pétrochimie ou de l'agroalimentaire, qui sont souvent constituées de mélanges complexes de composés. Enfin, les surfactifs sont aussi souvent des mélanges de molécules, en raison des méthodes de synthèse, mais également car, ces mélanges sont généralement plus efficaces que le surfactifs pur (*i.e.* dodécyl sulfate de sodium « boosté » par des traces de dodécanol).

En supposant que le surfactif et les phases aqueuses et huileuses soient des composants purs, le comportement des phases sera défini par 4 variables : la nature de chaque composant et la température. L'effet de la pression est négligeable lorsqu'il s'agit de phases liquides. Cependant en pratique le nombre des variables de composition et de procédé nécessaires pour définir complètement le système est de l'ordre de 10, ce qui génère un grand nombre de degrés de liberté (Nielloud, 2000).

Pour le ternaire le plus simple (Surfactif-Huile-Eau) deux variables indépendantes sont suffisantes pour définir la composition du mélange. Habituellement on choisit le pourcentage massique de surfactif et le ratio entre l'eau et l'huile (*WOR* « water to oil ratio »). Lorsque des électrolytes, parfums ou d'autres « actifs » se trouvent en faible quantité et sans aucun effet au niveau de l'interface, ils peuvent être négligés et le système est alors représenté dans un diagramme pseudo-ternaire. En revanche en cas d'utilisation de deux surfactifs ou de l'ajout d'un co-surfactif, ce quatrième composant doit être représenté dans un autre axe, formant un tétraèdre en 3 dimensions.

Au niveau de la thermodynamique, l'enthalpie libre de Gibbs « G » est la variable d'état pertinent pour rendre compte du comportement de phase à température constante (Nielloud, 2000). Tout changement spontané suivi par le système sera associé à la tendance de celui-ci à réduire l'énergie totale ($\Delta G < 0$). Analysons le diagramme de phase où l'enthalpie libre de Gibbs « G » est représenté en fonction d'un système ternaire où les deux variables X_1 et X_2 (fractions massiques des composants 1 et 2) sont modifiées, est représentée dans la Figure 2.1 (Nielloud, 2000). La coupe d'un plan qui passe à travers la surface « G », touche celle-ci en 3 points, représentés en noir sur la figure. N'importe quelle formulation de composition X , se trouvant dans la région triangulaire délimitée par ces trois points, se séparera spontanément en trois phases afin de réduire son enthalpie libre. Les analyses de comportement de phases sont étudiées dans la région formée par la base du diagramme. Ce ternaire SHE représente le système non-miscible Huile-Eau qui devient de plus en plus compatible, au fur et à mesure de l'addition de surfactif dans le mélange.

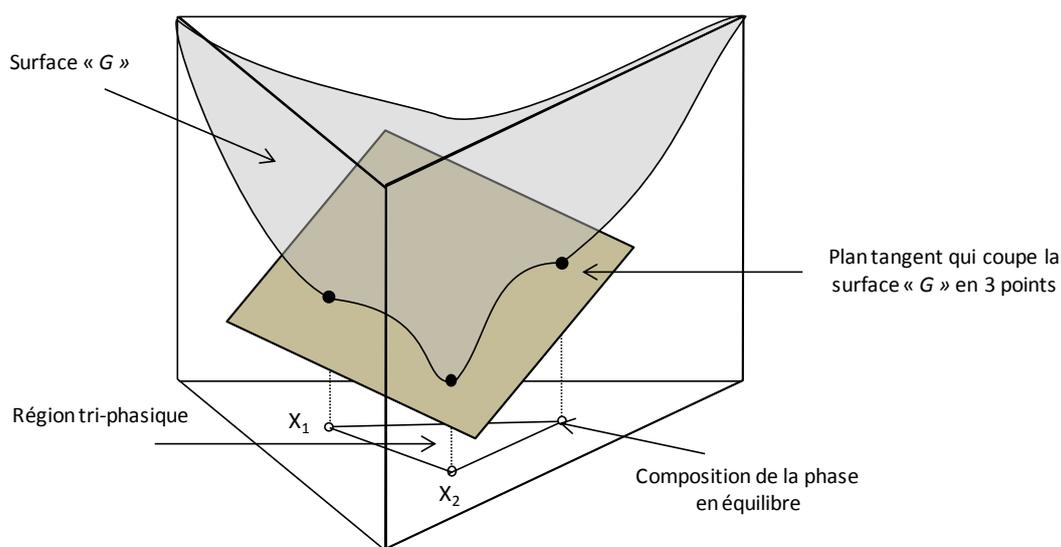


Figure 2.1 Diagramme de l'enthalpie libre de Gibbs " G " pour un système ternaire SHE.

Diagrammes de phases de Winsor:

Winsor a étudié le comportement des systèmes SHE et l'influence de la nature de chaque composant, c'est-à-dire, des variables de formulation. En faisant une analyse des diagrammes ternaires, il a classé les comportements de phases en trois cas principaux (Winsor, 1954).

Dans la **Figure 2.2** on observe les diagrammes du comportement de phases décrit par Winsor à température et pression constante. Les sommets du triangle représentent les composants purs : surfactif (T), huile (H) et eau (E). On s'aperçoit que dans les segments \overline{ET} et \overline{TH} la miscibilité du surfactif dans chaque phase séparée est totale. En fait une immiscibilité est souvent observée mais pour simplifier l'analyse ils sont partis de cette hypothèse. La seule zone d'immiscibilité est localisée du côté du binaire Eau-Huile (\overline{EH}), qui s'amointrit au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de surfactif. Les caractéristiques de cette région poly-phasique déterminent les différences observés par Winsor (Winsor, 1954).

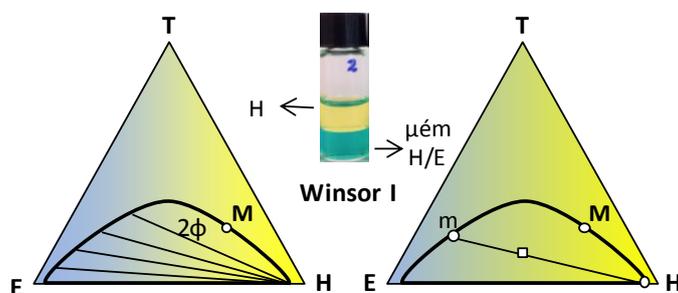


Figure 2.2 Diagramme ternaire d'un système SHE ayant un comportement de phases du type Winsor I

Pour les systèmes appelés Winsor I (WI), le système se sépare à l'équilibre en deux phases (Figure 2.2) : une phase aqueuse contenant la plus grande partie du surfactif sous forme de micelles directes gonflées par l'huile (microémulsion H/E) et une deuxième phase dite « en excès » composée essentiellement d'huile et d'une quantité faible de tensio-actif.

En augmentant la concentration de surfactif, la solubilisation d'huile dans les micelles s'accroît jusqu'au moment où le système devient monophasique (point critique). Ce point critique « M » (Figure 2.2) dans le système de type WI se trouve déplacé vers le sommet « H ».

Les systèmes de type WII (Figure 2.3) présentent, quant à eux une région biphasique où le surfactif a plus d'affinité pour la phase organique que pour l'eau. L'augmentation de la concentration de surfactif augmente le nombre de micelles formées dans l'huile, et la quantité d'eau solubilisée est de plus en plus importante. La microémulsion (μem) est placée près du sommet « H » du diagramme triphasique, et le point critique avant la formation d'une seule phase se trouve déplacé vers le sommet « E » (Winsor, 1954).

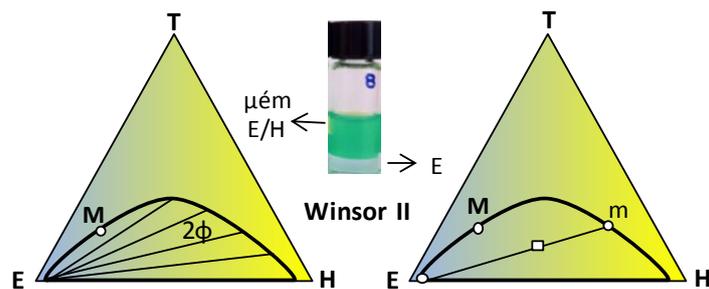


Figure 2.3 Diagramme ternaire d'un système SHE ayant un comportement de phases du type Winsor II

Entre les systèmes WI et WII, on observe parfois un comportement intermédiaire appelé Winsor III (WIII), caractérisé par la présence de 3 phases en équilibre (Figure 2.4) : **1^{er} phase** la microémulsion bicontinue, contenant l'essentiel du surfactif et solubilisant à la fois de l'eau et de l'huile ; **2^{ème} phase**, un excès d'eau avec une très faible concentration de surfactif et d'huile ; **3^{ème} phase**, une phase huileuse contenant de faibles concentrations des autres deux composants. De plus, de chaque côté de la région triphasique, des systèmes à deux phases peuvent être formés : à gauche microémulsions E/H avec un excès d'eau (WII), à droite microémulsion H/E en équilibre avec un excès d'huile (WI). Lorsque le point « M » est situé juste au milieu du ternaire, la microémulsion contient la même quantité d'eau et d'huile co-solubilisées. Au niveau de la région monophasique, des cristaux liquides de diverses structures (hexagonal, lamellaire, cubique) peuvent être formés, dû à la concentration élevée en surfactif. Des modifications dans le comportement des phases peuvent être induits par la modification des variables de formulation, telles que la température, d'un système WI à WII en passant par un WIII (Winsor, 1954).

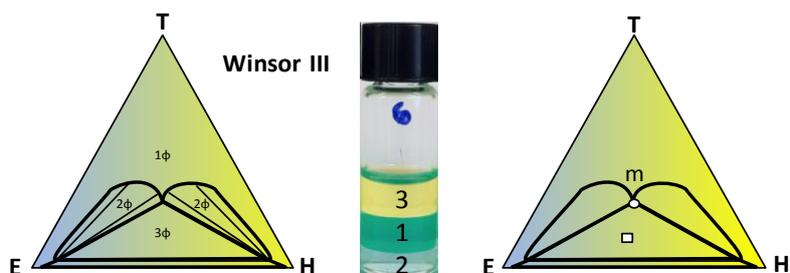


Figure 2.4 Diagramme ternaire d'un système SHE ayant un comportement de phases du type Winsor III.

Les variables de formulation sont toutes celles qu'induit une modification de l'affinité du film interfaciale pour la phase aqueuse ou huileuse. La Figure 2.5 montre un système SHE simple, avec les diverses molécules interagissant à l'interface Eau(E)/Huile(H), et le surfactif (T). L'énergie d'interaction des molécules par unité d'aire est représentée par « A ». À partir de cette symbolique, les interactions du surfactif avec l'eau (A_{CW}) sont données par l'équation suivante :

$$A_{CW} = A_{LCW} + A_{HCW} \quad \text{Équation 2.1}$$

Où A_{LCW} représente l'énergie d'interaction entre les molécules d'eau et la queue lipophile du surfactif et A_{HCW} l'énergie d'interaction avec les molécules d'eau. Naturellement, en raison de la répulsion entre

les molécules d'huile et d'eau A_{HCW} est beaucoup plus faible que A_{LCW} . De la même façon, l'énergie d'interaction de la région hydrophile du surfactif avec l'huile (A_{HCO}) est plus faible que celle de la queue hydrophobe (A_{LCO}).

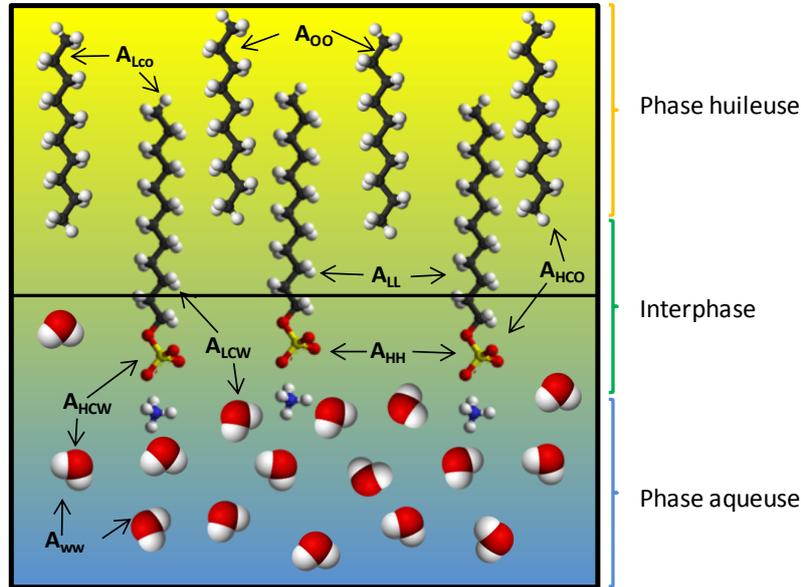


Figure 2.5 Energies d'interaction entre les molécules de la région interfaciale selon le modèle de Winsor (Nielloud, 2000)

Les interactions du surfactif avec la phase organique peuvent être écrites de la forme suivante :

$$A_{CO} = A_{LCO} + A_{HCO} \quad \text{Équation 2.2}$$

Les énergies A_{CO} et A_{CW} favorisent la compatibilité entre les phases H et E tandis que les interactions intermoléculaires au sein de chaque phase (énergie huile-huile (A_{OO}), énergie surfactif-surfactif (A_{CC}) et énergie eau-eau (A_{WW})) privilégient la ségrégation. Le ratio entre les énergies A_{CO} et A_{CW} est directement lié au comportement de phases, selon la formule (Langmuir, 1917):

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad \text{Équation 2.3}$$

Si $R < 1$, l'énergie d'interaction nette du surfactif avec la phase aqueuse augmente. Des micelles sont formées dans l'eau solubilisant de l'huile à l'intérieur. Ce type de structures correspond au comportement WI, avec la courbure de l'interface concave par rapport à la phase huile. La situation s'inverse lorsque $R > 1$, car l'énergie nette d'interaction du surfactif avec l'huile est plus importante dans ce cas ils se forment des micelles dans la phase organique qui solubilisent de l'eau à l'intérieur, avec une couche interfaciale concave par rapport à la phase aqueuse. Ce comportement correspond donc aux systèmes WII (Langmuir, 1917).

Lorsque les énergies d'interactions du surfactif avec les deux phases sont équivalentes, $R = 1$ la formulation optimale est atteinte. A ce point, une microémulsion à parts égales d'huile et d'eau est formée. La courbure moyenne de l'interface est nulle et le système s'organise en formant des

structures de type cristaux liquide ou des micelles normales et inverses fluctuantes. Un modèle sur ce type d'organisations a été proposé par Scriven *et al.* et présenté dans la Figure 2.6, ainsi que d'autres modèles possibles d'arrangement des micelles à la formulation optimale (Scriven, 1976).

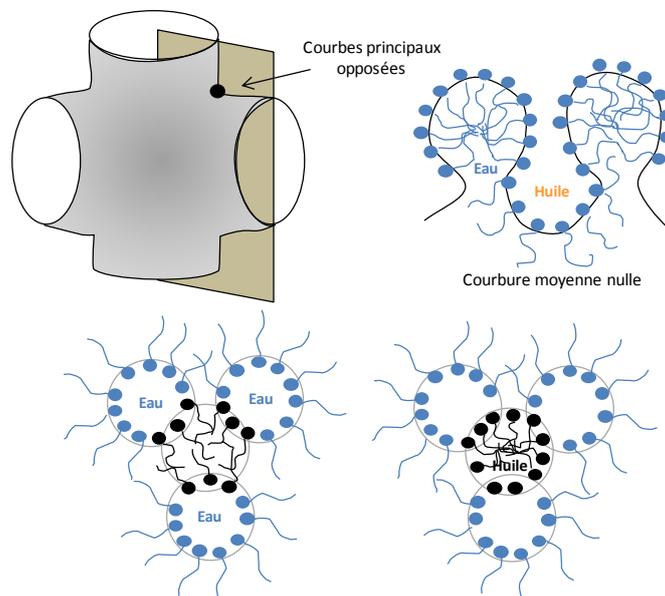


Figure 2.6 Modèles proposés des structures d'une microémulsion bicontinue de courbure moyenne nulle (Nielloud, 2000).

En se basant sur le ratio « R », Winsor a décrit l'influence de l'environnement physico-chimique du système par des variables de formulation d'une façon qualitative. Par exemple, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée du surfactif augmente les interactions avec la phase organique et en conséquence le ratio « R » augmente, favorisant le déplacement de l'équilibre vers le système WII. Dans le même sens, l'ajout d'électrolytes dans la phase aqueuse réduit les interactions du surfactif avec cette phase, poussant le surfactif vers la phase organique et donc la valeur de « R » augmente. L'effet des variables de formulations les plus utilisées dans les balayages sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Effet des variables de formulations sur la valeur de R de Winsor (Nielloud, 2000).

Variable de Formulation	Effet sur les énergies d'interaction	R
Longueur de la chaîne Lipophile du Surfactif	$A_{CO} \nearrow$	\nearrow
Augmentation de la tête hydrophile du Surfactif (EON)	$A_{CW} \nearrow$	\searrow
Salinité	$A_{CW} \searrow$	\nearrow
Valence de l'électrolyte	$A_{CW} \searrow$	\nearrow
Longueur de la chaîne de l'huile	$A_{CO} \searrow$	\searrow
Augmentation de la Température (T) (non-ioniques)	$A_{CO} \nearrow$	\nearrow
Augmentation de la T (ioniques)	$A_{CW} \nearrow$	\searrow

Malgré l'intérêt de ce concept pour expliquer le changement du comportement de phases, ce n'est qu'un outil qualitatif, car les forces d'interaction entre les molécules à l'interface sont très difficilement mesurables. De plus, l'effet des variables comme la température sont beaucoup plus complexes car ils modifient en même temps plusieurs paramètres. En conséquence, d'autres méthodes prenant en compte l'ensemble de variables d'une façon quantitative ont été développées et sont énoncés ci-dessous.

Expressions empiriques pour la formulation des systèmes SHE

Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La HLB est un paramètre introduit par Griffin *et al.* pendant les années 1940 (GRIFFIN, 1946) qui exprime l'affinité relative du surfactif pour la phase aqueuse et huileuse. De façon arbitraire, Griffin a attribué à l'acide oléique une valeur HLB de 1 et à l'oléate de potassium 20. Plus la valeur de l'HLB est élevée, plus le surfactif est hydrophile. C'est un paramètre empirique qui ne tient compte que du caractère hydrophile et lipophile de la molécule indépendamment de son environnement physicochimique. En conséquence, des désaccords peuvent être obtenus pour un même surfactif pour des mélanges Eau-huile différents. Pour des surfactifs avec une tête hydrophile polyéthoxylée, Griffin propose une relation pour la détermination de la valeur du HLB à partir de la masse molaire de la molécule amphiphile :

$$HLB = \frac{100}{5} \cdot \frac{\text{Masse molaire de la chaîne polyéthoxylé}}{\text{Masse molaire totale}} \quad \text{Équation 2.4}$$

Les surfactifs ayant un HLB inférieure à 8 sont considérées liposolubles tandis que ceux au delà de 12 sont complètement solubles dans l'eau. Le comportement des phases entre 8 et 12 dépendra de l'environnement physicochimique auquel le surfactif est soumis. Pour prendre en compte la nature de l'huile, le concept de « HLB requis » a été introduit. Il correspond à la valeur du HLB donant l'émulsion la plus stable avec une huile déterminé. La simplicité de ce concept, l'a rendu très importante au niveau industriel pour la caractérisation des surfactifs. Travaillant dans les mêmes conditions de formulation, il est utile pour comparer les membres d'une même famille de surfactif.

Température d'Inversion des Phases (PIT)

Shinoda *et al.* proposent en 1964 le concept de « température d'inversion de phases » (*PIT*) (Shinoda and Arai, 1964). Elle est définie comme la température à laquelle un surfactif non-ionique change son affinité de la phase aqueuse à la phase huileuse. L'avantage par rapport à le HLB de Griffin est que cette variable prend en compte l'environnement physicochimie auquel le surfactif est exposé au moment de la mesure. La *PIT* diminue avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée du surfactif, diminue avec la salinité de la phase aqueuse et diminue avec la polarité de la phase organique. C'est une propriété simple à mesurer, mais limitée aux surfactifs sensibles à la température et avec des températures d'inversion comprises entre les températures de fusion et d'ébullition de l'eau.

Différence Hydrophile-Lipophile (HLD)

Pendant les recherches pour la récupération assistée de pétrole dans les années 70, le minimum de tension interfaciale E/H observée avec le système triphasique (WIII) a suscité un grand intérêt car il permet de diminuer les forces capillaires qui retiennent le pétrole dans la roche et donc faciliter son extraction. Comme les conditions optimales d'extraction se trouvent exactement au point de formulation $R = 1$, ce point a été nommé « point optimale de formulation ». L'intérêt pour la prédiction de ce point et des nombreuses variables l'affectant ont mené les chercheurs à chercher une méthode pour le déterminer (Salager et al., 2001).

La procédure suivie est « les balayages de formulation » (Figure 2.7). Cette méthode consiste en la préparation de plusieurs tubes contenant des systèmes SHE placés dans les mêmes conditions de composition en faisant varier graduellement une variable de formulation. Ces tubes sont laissés à température constante pendant quelques jours, jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique. Si les tubes sont formulés à volumes égaux de phase aqueuse et organique, le point optimal de formulation peut être repéré grâce au fait que la microémulsion du WIII est située exactement au milieu du tube, due à la solubilisation de la même quantité d'huile et d'eau dans cette phase médiane.

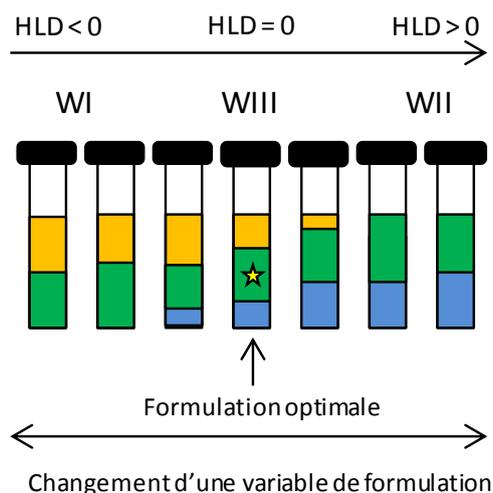


Figure 2.7 Exemple de balayage de formulation pour l'identification de la formulation optimale. (Nielloud, 2000)

Ensuite, pour comparer l'influence de deux variables de formulation différentes on s'éloigne de la formulation optimale en modifiant de façon connue l'une des variables (e.g. augmentation de la salinité) puis l'autre variable est modifiée à son tour pour revenir à la formulation optimale. Les effets des divers variables ont ainsi été étudiés et sont respectivement rassemblés dans les équations 2.5 et 2.6 pour les surfactifs ioniques et non ioniques :

$$\ln S - K \cdot ACN - f(A) + \sigma - a_T \cdot \Delta T = 0 \quad \text{Équation 2.5}$$

$$\alpha - EON + b \cdot S - K \cdot ACN - \phi(A) + c_T = 0 \quad \text{Équation 2.6}$$

Dans les équations précédentes, S est le pourcentage massique de sel dans la phase aqueuse, ACN représente le nombre de carbones dans la chaîne carbonée du n-alcane utilisé comme phase

organique. $f(A)$ et $\Phi(A)$ sont des fonctions qui dépendent de la concentration de l'alcool et de sa nature. EON est le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène de la tête polaire du surfactif (Salager et al., 2001). Les autres paramètres sont des constantes caractéristiques du système SHE utilisé. Ces corrélations montrent une relation linéaire et indépendante de chaque variable sur la formulation optimale. Ultérieurement, le concept a été étendu pour exprimer l'écart d'une formulation quelconque par rapport à la formulation optimale. Cet écart appelé différence hydrophile lipophile (HLD), s'exprime selon les équations 2.7 et 2.8 pour les surfactifs ioniques et non ioniques respectivement :

$$HLD = LnS - K \cdot ACN + aA + \sigma - t \cdot \Delta T \quad \text{Équation 2.7}$$

$$HLD = \alpha - EON + b \cdot S - K \cdot ACN + aA + t\Delta T \quad \text{Équation 2.8}$$

L'effet des différentes variables pouvant influencer la valeur du HLD est résumé dans le tableau Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Influence des différentes variables de formulation sur le HLD (Salager et al., 2001)

Modification au système	Influence sur le HLD
Surfactif (α, σ et EON)	
Longueur de la chaîne hydrocarbonée (α, σ)	↗↗
Ramification de la chaîne hydrocarbonée	↓
Nombre de groupes oxyéthylénés (EON)	↘↘↘
Temperature	
Surfactif non ionique	↗↗↗
Surfactif ionique	↓
Salinité de la phase aqueuse (Sel)	
Surfactif non ionique	↗
Surfactif ionique	↗↗↗
Structure moléculaire de l'huile (ACN et EACN)	
Longueur de la chaîne hydrocarbonée (ACN)	↓
Ramification ou cyclisation de chaîne hydrocarbonée (EACN)	↗

Classification des surfactifs à partir du paramètre dPIT/dC

Les variations dans la température d'inversion de phases du système $C_{10}E_4/n$ -octane/Eau en présence d'un deuxième surfactif a permis de créer une classification des surfactifs (Figure 2.8). En effet, la présence d'un deuxième surfactif modifie les interactions présentes à l'interface en fonction de l'hydrophobie de la molécule ajoutée et en conséquence la température d'inversion de phases du $C_{10}E_4$ augmente ou diminue suivant qu'il présente une balance hydrophile/lipophile supérieure ou inférieure à celle du $C_{10}E_4$ (Ontiveros et al., 2014).

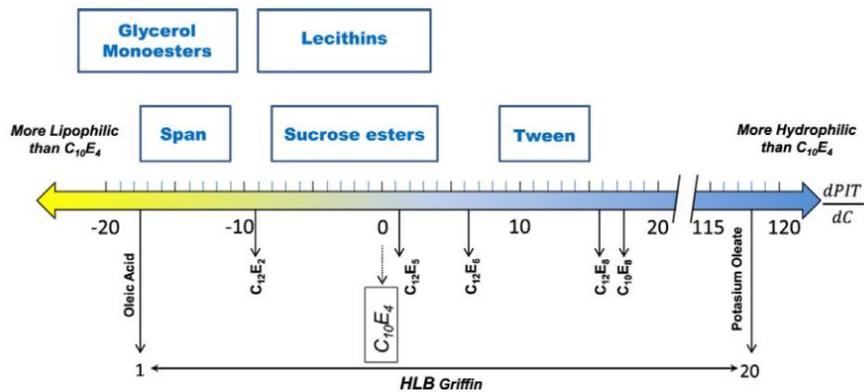


Figure 2.8 Echelle de classification des surfactifs étudiés par modification de la température d'inversion de phases (PIT) du système $C_{10}E_4/n$ -octane/eau. (Ontiveros et al., 2014).

Le paramètre utilisé pour la création de cette échelle de classification est le ratio entre la variation de la température d'inversion de phases et la variation de concentration du deuxième surfactif ajouté ($dPIT/dC$). L'avantage par rapport à la méthode du HLB de Griffin est que ce paramètre peut être déterminé expérimentalement et qu'il peut prendre en compte les interactions avec son environnement physicochimique. Cette méthode peut être étendue à la caractérisation des huiles (EACN) et autres additifs utilisés par le formulateur, comme les co-surfactifs et les hydrotropes.

Connaissant toutes ces bases de la formulation et des diverses variables sur lesquelles il est possible de jouer pour modifier les systèmes SHE, nous avons décidé d'étudier leur influence sur la morphologie des gouttes obtenues avec des puces microfluidiques. Dans un autre temps, l'influence des variables comme la nature du surfactif, la salinité et la nature de la phase huileuse sera examinée.

2. TEST ET SELECTION DES APPAREILS POUR LA FORMATION DES EMULSIONS PAR MICROFLUIDIQUE

Le char de l'équipement nécessaire pour réaliser les études sur la formulation des émulsions par microfluidique a été fait pour respecter le cahier de charge suivante :

- Contrôle du débit de flux sans pulsations.
- Longe gamme de variation du débit des phases.
- Variation de la température au niveau de la puce.
- Bonne résistance mécanique et chimique de la puce.
- Contrôle visuel de la formation des gouttes.
- Possibilité de former à volonté des émulsions E/H et H/E.

Plusieurs fournisseurs ont été contactés et leur matériel a été évalué. Dans le Tableau 2.3 se trouve un résumé des principales caractéristiques des trois dispositifs testés.

La première entreprise est **Cetoni**, une société Allemande qui vend des pompes seringues spécialement développées pour l'utilisation dans des procédés à l'échelle micro. Ils fournissent également des puces en verre de géométries « flow focusing » et « jonction T » permettant la production des gouttes. Pour le contrôle des pompes un logiciel permet de fixer les conditions de travail : débit des flux, remplissage de la seringue, volume à injecté, entre autres. Pour l'observation de la formation des gouttes dans la puce, un microscope de type USB permet la capture d'images ainsi que l'enregistrement de vidéos (30 images/sec). Cette vitesse de capture d'images ne permet pas l'observation de la formation des gouttes lors de l'utilisation des débits élevées. De plus, aucun dispositif de contrôle de température au niveau de la puce n'est disponible.

La société hollandaise **Future Chemistry** propose un dispositif monobloc appelé « FlowStar Evo ». Il s'agit des 3 pompes seringues permettant le contrôle du débit des flux entre quelques nl et ml/min. Le principal avantage de ce dispositif est la possibilité du contrôle de température à partir d'une plaque à effet Peltier. Cependant, la fragilité des puces disponibles ainsi que la qualité moyenne du microscope proposé, nous ont conduits à échanger le montage.

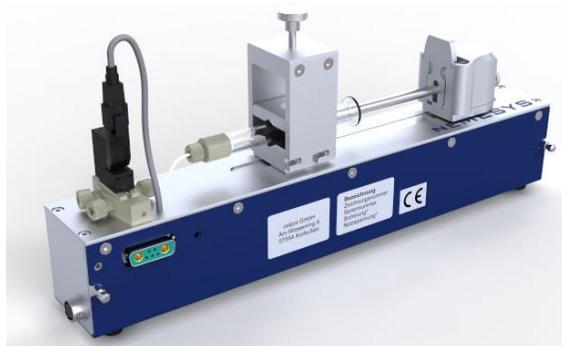
Le dernier système testé et finalement sélectionné est commercialisé par la société anglaise **Dolomite**. Ce dernier produit des puces en verre possédant une bonne résistance à la manipulation, et dont la mouillabilité de la surface est facilement modifiable permettant ainsi l'obtention des deux types d'émulsions. Les pompes proposées fonctionnent par la pression apportée par un gaz inerte, travaillant à des pressions jusqu'à 10bar. Le principe de fonctionnement est schématisé dans la Figure 2.10.

2. Test et selection des appareils pour la formation des emulsions par microfluidique

Tableau 2.3 Caracteristiques principales des equipes testés pour la formulation des emulsions par microfluidique.

Fournisseur	Type de pompe	Resistance de la puce	Gamme de débit	Type de Camera	Pression max.	Contrôle de la Température	Prix (k€)
	NEMESYS SYRINGE PUMPS	Bonne	Entre 1 μ l/min et 6,3 ml/min	USB microscope	3 bar	Non	11,3
	FlowStart Evo	Fragile	Entre 0,012 μ l/min et 29 ml/min	USB microscope	25 bar	Entre -10 °C et 140 °C	14,5
	Mitos P-pump	Bonne	Entre 1 μ l/min et 1ml/min	Microscope avec camera de haut performance intégrée	10 bar	Plaque thermostatique	42

(a)



(b)



(c)



Figure 2.9 systèmes de pompes pour la mise en place des emulsions par microfluidique. (a) Nemesys pumps Cetoni (b) FlowStar Evo flow chemistry (c) Mitos Pump dolomite;

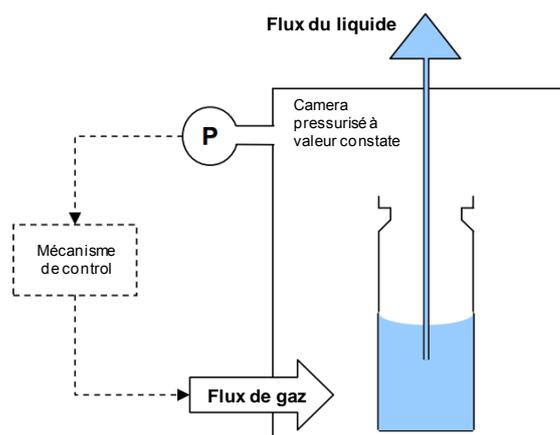


Figure 2.10 Mécanisme de pompage par pression de la pompe Mytos (Dolomite, 2011).

Ces pompes peuvent être couplées avec un débitmètre permettant la détermination précise du débit de flux sortant de la chambre pressurisée. De plus, l'échantillon à pomper peut être utilisé directement dans le flacon de stockage en réduisant les pertes du produit. Pour le contrôle du débit, des pertes de charges doivent être insérées dans le système de tuyauterie. En effet, le débit de flux dépend de la viscosité du fluide ainsi que de la résistance à l'écoulement. Un schéma général est présenté dans la Figure 2.11. La résistance à l'écoulement peut être déterminée par l'équation suivante (Dolomite, 2011):

$$R_s = 6,79 * 10^{-9} \cdot \frac{L}{d^4} \quad \text{Équation 2.9}$$

où L est la longueur du tube et d son diamètre. En suite, le débit (Q) peut être déterminé à partir de la pression de pompage (P) et la viscosité de la phase (μ) :

$$Q = \frac{P}{R_s \mu} \quad \text{Équation 2.10}$$

Des puces de géométrie « *flow focusing* » avec des surfaces hydrophiles ou hydrophobes et avec divers diamètres de jonction sont disponibles pour la formation des émulsions.

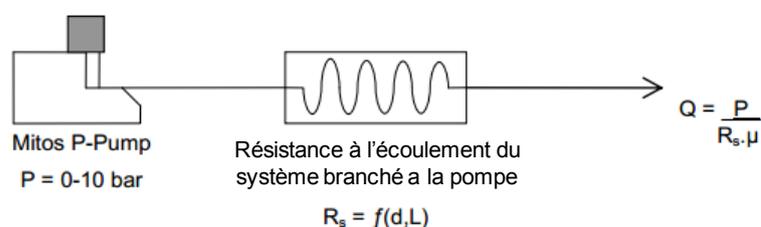


Figure 2.11 Dépendance du débit de flux en fonction de la résistance appliqués par le système de tubing (Dolomite, 2011).

Un logiciel permettant de contrôler les pompes « *Myto s* », et de fixer la pression à une valeur constante où bien un débit constant de pompage. Le contrôle de température est effectué par l'insertion de la puce dans une plaque en métal qui peut être directement déposé sur une surface

chauffante. L'analyse de la formation des gouttes peut être suivie par un microscope à haute définition avec une puissance de 1000 images par seconde (Figure 2.12), permettant une grande sensibilité. Ce microscope est équipé d'une lampe permettant l'éclairage de la puce épiscopique et diascopique lors de l'utilisation du système de contrôle de température.



Figure 2.12 Microscope d'haute définition fourni par Dolomite pour l'analyse de la formation des gouttes (Dolomite, 2011).

En conclusion, l'appareil fourni par l'entreprise Dolomite répond au cahier de charges fixé pour cette étude.

3. INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LE COMPORTEMENT DE FLUX

3.1 Influence du pré-équilibrage des phases

Pour étudier le plus simplement possible la formulation des systèmes SHE, les divers composants doivent être pré-mixés doucement et laissés en repos à température constante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il a été démontré qu'une formulation correspondant au comportement de phases de type WI lors qu'elle est agitée mécaniquement peut donner deux types d'émulsions différentes. Si le surfactif est dissous dans la phase huileuse et ensuite agité, il donnera une émulsion de type E/H ; alors que si le système est pré-équilibrée avant agitation, l'émulsion résultante est H/E (Salager et al., 2002). Il existe donc un minimum de temps de pré-équilibration pour produire l'émulsion en cohérence avec le comportement de phases. Ce paramètre, connu comme le temps apparent d'équilibration (t_{APE}) est fortement dépendant de la formulation : plus on s'approche de la formulation optimale, plus le t_{APE} diminue. La relation entre le comportement de phases et les émulsions est souvent présentée dans des cartes de formulation-composition (Figure 2.13) (Salager et al., 1983).

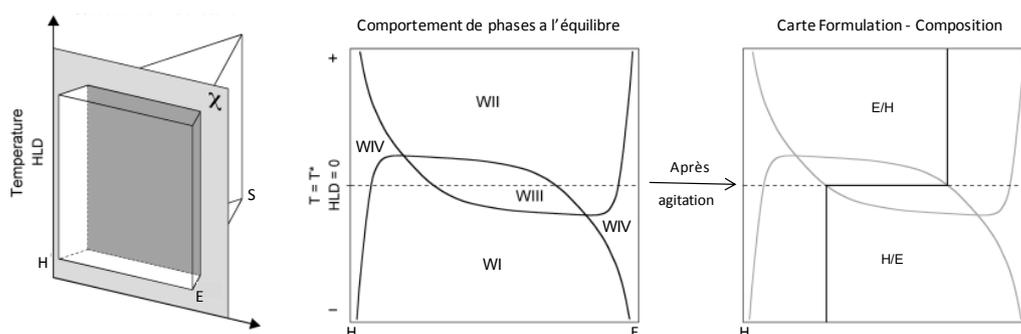


Figure 2.13. Schéma représentant la correspondance entre le comportement de phases des systèmes SHE à l'équilibre et après agitation. (Pizzino et al., 2013)

La ligne noire en escalier de la carte de formulation-composition (schéma de droite) s'appelle la ligne d'inversion standard de l'émulsion. Le segment horizontal correspond à l'inversion transitionnelle, conséquence du changement d'affinité du surfactif pour l'huile à l'eau dû à la formulation. A proximité de cette ligne d'inversion, des systèmes WIII sont obtenus et après agitation, ils donnent des émulsions instables : les gouttelettes coalescent rapidement après leurs formation à cause des faibles valeurs de tension interfaciale. L'inversion de phase représentée par les lignes verticales montre le phénomène d'inversion catastrophique : le taux élevé de phase interne déclenche l'inversion de l'émulsion et la phase continue devient la phase pour laquelle le surfactif a moins d'affinité. Dans certains cas, le système se réorganise pour former des émulsions multiples. Au-dessous de la ligne d'inversion transitionnelle, le HLD est supérieure à 0.

Vu l'importance de la pré-équilibration sur le type d'émulsion obtenue, nous nous sommes intéressés à l'étude de ce paramètre sur la formation des gouttes par microfluidique. Pour cela, le système montré dans la Figure 2.14 a été choisi. Il s'agit d'un système avec dodecyl sulfate de sodium comme

surfactif (2 % massique), 1-butanol (4 % massique) comme co-surfactif (augmentation des interactions de l'interface avec la phase huileuse), toluène comme phase organique et des solutions aqueuses de NaCl à divers concentrations comme phase aqueuse. Le choix de ce système a été réalisé, car sa viscosité, tension interfaciale et comportement des phases à l'équilibre sont bien décrits dans la littérature (Pouchelon et al., 1980). Des colorants hydrophiles et hydrophobes ont été ajoutés pour faciliter l'identification des différents types de comportements. Le rapport massique Eau/Huile (f_w) a été fixé à 1.



Figure 2.14 Balayage de formulation du système SDS butanol/Toluène/Eau pour des concentrations en NaCl variant de 0 à 10%. 2% SDS, $f_w = 0,5$ et 4 % de butanol.

L'augmentation de la concentration en sel diminue l'affinité de l'amphiphile pour la phase aqueuse, permettant de passer des systèmes WI (< 5% sel) aux WII (> 8% sel) en passant par le WIII (entre 6 et 7 % de sel). Le changement des couleurs des phases permettent l'identification de la présence des micelles : phase jaune grâce au colorant *quinoline yellow* soluble dans l'huile (Figure 2.15); phase bleu due à la présence du sel *Bleu brillant FCF*, soluble dans l'eau (Figure 2.15) ; phase verte, solubilisation de deux colorants dans des micelles donnant comme résultat du mélange bleu/jaune. Lors de l'absence de NaCl, le surfactif est tellement hydrophile que le surfactif solubilise peu de phase huileuse à l'intérieur, comme en témoigne la couleur bleue de la phase aqueuse.

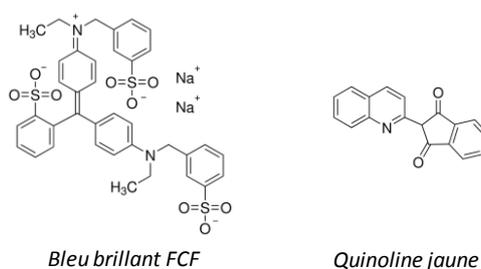
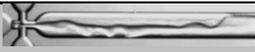


Figure 2.15 Structure chimique des colorants utilisées pour l'identification visuel des phases aqueuses (bleu brillant à gauche) et huileuses (Quinoline jaune à droite)

Pour garder les mêmes conditions de formulation que dans le balayage, le WOR a été fixé à 1 pour l'injection de chaque phase dans la puce. Le débit de la phase continue était donc égal à celui de la phase dispersée, représenté par Q_i ($\mu\text{l}/\text{min}$). Deux formulations ont été choisies pour observer le comportement de flux hors équilibre (i.e. 0 et 2 %Sel). Pour le système hors équilibre, la phase aqueuse était préparée en y solubilisant le sel, le butanol et le surfactif. Tandis que la phase huileuse était constituée de toluène pur. Puis, chaque phase est insérée dans chaque pompe et injectée comme phase continue et dispersée respectivement. Comme ces systèmes présentent des comportements WI, l'utilisation d'une puce hydrophile s'imposait pour favoriser la dispersion du toluène dans l'eau attendu d'après le comportement de phases à l'équilibre.

L'influence de trois variables a été examinée pendant ces expériences : Le débit des phases (la vitesse d'écoulement des flux), le pré-équilibrage du système et la salinité de la phase aqueuse qui jouent indirectement sur la tension interfaciale dynamique. Les résultats pour les formulations à 0 et 2 % de sel sont représentés dans le Tableau 2.4, pour différentes débits de flux (Q_i).

Tableau 2.4 Comportement de flux du système SDS-butanol/Toluène/Eau à WOR = 1 hors équilibre des phases dans une puce hydrophile

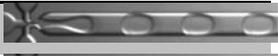
Q_i ($\mu\text{l}/\text{min}$)	0% NaCl	2% NaCl
3		
6		
10		
17		

Hors équilibre, les composants de la formulation se trouvent dans la phase où ils ont été solubilisés, ce que n'implique pas que celle-ci soit la phase où ils resteront à l'équilibre thermodynamique. On s'aperçoit que lors de la présence du NaCl dans la phase aqueuse, des régimes des flux chaotiques sont obtenues pour toutes les conditions étudiées. Pour la formulation à 0% NaCl, à débits plus faibles (3 et 6 $\mu\text{l}/\text{min}$) des gouttes de taille similaire à la jonction sont formées ($\approx 100\mu\text{m}$). Au-delà de 10 $\mu\text{l}/\text{min}$, des régimes de flux « jet flow » sont obtenus. De plus on constate que la taille de gouttes diminue avec l'augmentation de Q_i . En effet, lors de l'augmentation du débit, la vitesse de la phase dispersée augmente et ainsi le cisaillement ($\mu \cdot V_c$) exercé sur la goutte est plus importante que la tension interfaciale, permettant la formation des plus petites gouttelettes (Wehking et al., 2014).

Plusieurs classifications du comportement de flux ont été proposées dans la littérature en fonction du nombre capillaire et des débits de phases. En général, comme précédemment expliqué dans le chapitre 1, deux régimes peuvent être observés : le régime de formation des gouttes et le régime de jet flow. Dans le régime de formation des gouttes, les forces visqueuses sont moins importantes que les forces interfaciales. Lorsque le débit des flux augmente, ou bien lorsque la tension interfaciale prend des valeurs basses ($< 0.1 \text{ mN}/\text{m}$) les forces visqueuses l'emportent, le nombre capillaire augmente et les régimes de « jet flow » prédominent (Cordero et al., 2011; Guillot et al., 2007).

Pour les systèmes pré-équilibrés, les conditions de flux sont les mêmes que pour le cas précédent. Les résultats sont dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 Comportement de flux du système SDS-butanol/Toluène/Eau à WOR = 1 dans une puce hydrophile après équilibration des phases pendant 24h

Qi (µl/min)	0% NaCl	2% NaCl
3		
6		
10		
17		

Après pré-équilibrations des phases, dans le système sans sel, la transition entre les gouttes et le jet est encore observée, avec des différences dans la taille de gouttes obtenues à des débits 3 et 6 µl/min de deux phases par rapport au système hors équilibre. En regardant la formulation à 2% de sel il est mis en évidence la formation d'un fil bien défini caractéristique du régime « jet flow » (Gañán-Calvo, 2006; Stone, 2013), à différence du système sans pré-équilibre ou des régimes chaotiques ont été obtenus. Pour des formulations ayant des comportements de phase WI qui se rapprochent plus de la frontière du WIII (> 2%sel), les tensions interfaciales à l'équilibre sont tellement faibles que les forces visqueuses l'emportent sur les forces interfaciales, obtenant du « jet flow » pour toutes les conditions de flux étudiés.

Etudions d'abord l'influence du débit de phases pour le cas le plus simple, c'est-à-dire en absence d'électrolytes. Hors équilibre, lors de l'augmentation de la vitesse d'écoulement, la taille de goutte diminue grâce au cisaillement exercé par la phase continue sur les gouttes. Ensuite, l'écoulement évolue dans un comportement de "jet flow" car les forces visqueuses prédominent sur les forces interfaciales. A l'équilibre, le même comportement est observé. Ceci a été vérifié dans la littérature (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013).

Si l'on analyse maintenant l'effet de la salinité, on observe que hors équilibre, la migration de surfactif de la phase continue à la phase dispersée, génère un état entropique sans formation des structures de flux définis. A l'équilibre, les composants se trouvent repartis entre les deux phases, permettant la formation des structures organisées (jet flow). De plus, pour des conditions d'équilibre et même débit (i.e. 3µl/min), l'ajout du sel diminue la tension interfaciale en augmentant les interactions de l'interface avec le sein de la phase huileuse (toluène).

Tableau 2.6 Variation du comportement de flux en fonction de la pré-équilibration des phases pour le système Tween80-glycérol/Myristate d'isopropyl/Eau

Hors équilibré	Après 72h pré-équilibre
	

On constate que pour une même formulation (0% sel par exemple) et le débit le plus faible étudié (3 $\mu\text{l}/\text{min}$) la taille des gouttes diminue quand les phases sont injectées après pré-équilibration. Cela se traduit par une tension interfaciale plus élevée hors équilibre. Pour des débits des phases plus élevés (6 $\mu\text{l}/\text{min}$) la diminution de la tension interfaciale grâce à la pré-équilibration des phases (Salager et al., 2002), induit la coalescence des gouttes juste après sa formation, en générant des gouttes de taille comparable à la taille du canal principal ($\approx 250\mu\text{m}$). Ceci a été également observé lors de l'analyse du système Tween80-glycérol/Myristate d'isopropyl/Eau à WOR = 4 observé dans le Tableau 2.6. On constate donc la possibilité d'un minimum de taille de goutte en fonction de la formulation (Tolosa et al., 2006) qui sera étudié postérieurement. La structure du Tween80, étant plus complexe que celle du SDS, ne permet pas l'observation de l'influence de la formulation sur le comportement des phases lors du balayage de formulation (Figure 2.16) en fonction de la nature du surfactif (HLB).

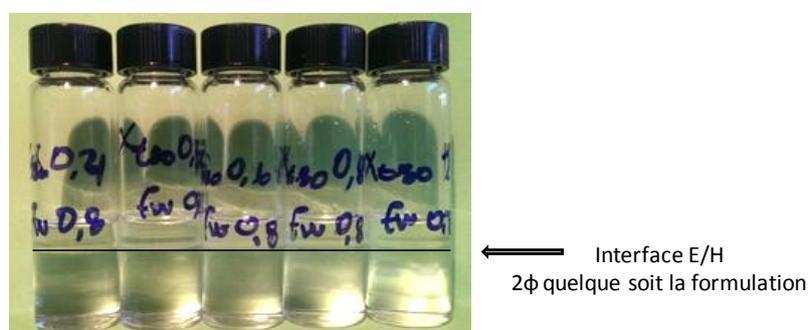


Figure 2.16 Balayage de formulation du système Tween80-glycérol-Span20/Myristate d'isopropyl/Eau 0,84% de tensioactif et $fw = 0,84$ en fonction du HLB

3.2 Influence de la nature du mélange de surfactifs (HLB)

Les résultats obtenus sur la pré-équilibration des phases, montrent que les variables de formulation influent directement sur les conditions d'écoulement des fluides dans des micro-canaux, car ils modifient la tension interfaciale, variable essentielle sur le bilan des forces responsables de la formation des gouttes (nombre capillaire) (Christopher and Anna, 2007). Un autre fait sur la pré-équilibration est la possibilité d'obtention des gouttes mono-dispersées lors de la dispersion d'huile dans l'eau hors équilibre pour des formulations sans sel. Partant sur cette condition de formation des gouttes, on s'intéresse à l'étude d'un système sans sel, utilisant des surfactifs commerciaux avec des applications dans les domaines cosmétiques et agroalimentaires. Il s'agit des polyesters et esters de sorbitan éthoxylés dont la structure est montrée sur la Figure 2.17.

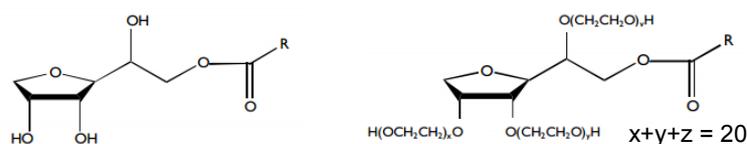


Figure 2.17 Formule générale des esters de sorbitan (Span) à gauche et des esters de sorbitan polyéthoxylés (Tween) à droite.

La variable de formulation choisie est le caractère hydrophile/lipophile du mélange de surfactifs, qui est quantifié ici par le HLB de la molécule. Des mélanges de polyoxyéthylène 20 monoleate de sorbitan (Tween 80, HLB = 15) et monolaurate de sorbitan (Span 20, HLB = 8,6) ont été utilisés. Ces surfactifs ont été choisis pour être les plus proches en valeur du HLB, c'est-à-dire que le Tween 80 est le surfactif de la série de Tween le moins hydrophile disponible et le Span 20 car est le moins hydrophobe de la série de Span. Cela permet d'avoir une meilleure interaction des molécules amphiphiles à l'interface. Malgré ça, ces types de surfactifs ne permettent pas d'observer des comportements WIII comme déjà montré dans la Figure 2.16 (Salager et al., 1991). La composition en surfactif a été fixée après plusieurs tests (sous agitation mécanique et par microfluidique) à une valeur qui permet d'avoir des émulsions comparables avec les deux méthodes pour des analyses postérieures. C'est-à-dire le régime des gouttes en microfluidique ainsi que des émulsions stables permettant l'analyse de la taille de goutte. Cette valeur est donc de 0,84% de surfactif.

La phase huileuse choisie pour la formation des émulsions est le myristate d'isopropyle (IPM). C'est un ester très courant dans les formulations cosmétiques, dû à ses propriétés émoullissantes. Il est très polaire par rapport aux hydrocarbures linaires avec le même nombre de carbones (Queste et al., 2007). Au niveau de la phase aqueuse, nous avons ajouté du glycérol pour augmenter la viscosité et ainsi le cisaillement au niveau de la jonction (Segur and Oberstar, 1951). L'optimisation de l'influence de cette variable sera discutée postérieurement dans ce chapitre.

La transition entre les différents comportements de flux dans une puce « flow focusing » a été étudiée avec ce système Tween80-Span20/IPM/Eau-Glycérol, en préparant chaque phase séparément. C'est-à-dire la phase aqueuse avec le Tween 80 et la phase huileuse avec le Span 20. Pour les HLB 15 et 14, les cartes de comportement de flux ont été tracées en fonction des nombres capillaires de chaque phase. Les débits choisis correspondent à ceux qui permettent la formation des gouttes (débits de flux entre 1 µl/min et 200 µl/min). La classification de chaque type de comportement observée a été faite à partir des travaux d'Anna et al. (Anna and Mayer, 2006).

L'analyse des changements de comportement de flux a été faite à partir de nombre capillaire des phases continue et dispersé. Pour cela, la tension interfaciale et la viscosité des phases ont été déterminés (Tableau 2.7).

Tableau 2.7 Propriétés physiques des phases continue et dispersé du système Tween80-Span20/IPM/Eau-Glycérol.

	HLB 15	HLB 14
Viscosité de la phase continue (cP)	6,61	6,39
Viscosité de la phase dispersée (cP)	6,5	6,5
Tension interfaciale (mN/m)	5,09	4,01

Voici un exemple de la détermination de Ca dans les conditions de débit $Q_c = 22 \mu\text{l}/\text{min}$ et $HLB = 15$. Le nombre capillaire (Ca_c) est défini de la forme suivante :

$$Ca_c = \frac{\mu \cdot V_c}{\gamma_{eq}} \quad \text{Équation 2.11}$$

La vitesse d'écoulement (V_c) peut être écrite en termes du débit de la forme suivante :

$$V_c = \frac{Q_c}{a_t} \quad \text{Équation 2.12}$$

Avec le débit dans les unités du système international (m^3/s) et l'aire de la section transversale d'écoulement (a_t) en m^2 dans la jonction de $100 \mu m$. En substituant 2.12 dans 2.11, Ca_c peut être calculé de la façon suivante :

$$Ca_c = \frac{6,61 \cdot 10^{-3} \frac{N \cdot s}{m^2} \cdot 3,66 \cdot 10^{-10} \frac{m^3}{s}}{5,09 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m} \cdot 7,85 \cdot 10^{-9} m^2} = 6,05 \cdot 10^{-2} \quad \text{Équation 2.13}$$

Pour faciliter la compréhension des diagrammes la suite de la discussion, un abaque permettant la conversion de Ca des phases au débit est montré Figure 2.18.

Sur la Figure 2.19, le nombre capillaire de la phase dispersée (Ca_d) a été tracé en fonction du nombre capillaire de la phase continue (Ca_c) mettant en évidence les changements dans le comportement d'écoulement et les frontières entre les différentes zones. Cinq régions principales peuvent être distinguées. La première correspond au « jet flow » (**gris**) obtenu pour de faibles valeurs de Ca_c et des valeurs élevées de Ca_d . Dans ce cas, le taux de cisaillement de la phase continue n'est pas assez élevé pour couper le courant de phase dispersée sous forme de gouttelettes. La seconde est la région des gouttelettes contrôlées par la géométrie (**violet**) avec un taux de cisaillement suffisamment élevé pour produire des gouttelettes d'huile de taille similaire au diamètre de la jonction : le liquide de la phase dispersée est aspiré dans l'orifice, ce qui oblige le liquide de phase continue à s'écouler dans une région étroite autour de l'interface. Pour maintenir le débit appliqué, une pression élevée est nécessaire dans le flux continu de liquide afin de conduire l'écoulement à travers cette région étroite. La pression amont élevée conduit à un pincement de l'interface, que progresse jusqu'à ce qu'une gouttelette discrète se sépare du courant initial. La troisième zone est la « thread formation » (**jaune**) qui est caractérisée par la formation de gouttelettes satellites qui résultent d'un fil mince formé entre la gouttelette et la pointe du flux. La quatrième région s'appelle « dripping » (**rouge**) : la taille des gouttelettes est inférieure à la taille de la jonction, sans formation des gouttes satellites. La région finale est le "jetting" (**bleu**) pour laquelle la phase huileuse forme un filet coupé en gouttelettes au-delà de l'orifice, raison de l'instabilité capillaire de Rayleigh, avec un diamètre supérieure au régime « dripping » mais toujours inférieure au diamètre de l'orifice.

De manière générale, pour la géométrie de « *flow focusing* », il est admis que lorsque $Ca \approx 1$ le « *jet flow* » est toujours formé (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013). Cependant, la frontière entre les changements de comportement d'écoulement dépend des systèmes (Cubaud and Mason, 2008). Une classification des mécanismes de formation de gouttelettes a été rapportée par Shelley et al. Pour une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase continue d'huile minérale (40 mPa.s), en présence de $C_{12}E_8$ solubilisé dans la phase aqueuse. Cependant, ils n'ont pas signalé les

changements dans le mécanisme de formation de gouttelettes lorsque le rapport de débit volumique entre les phases est modifié en maintenant Ca constante.

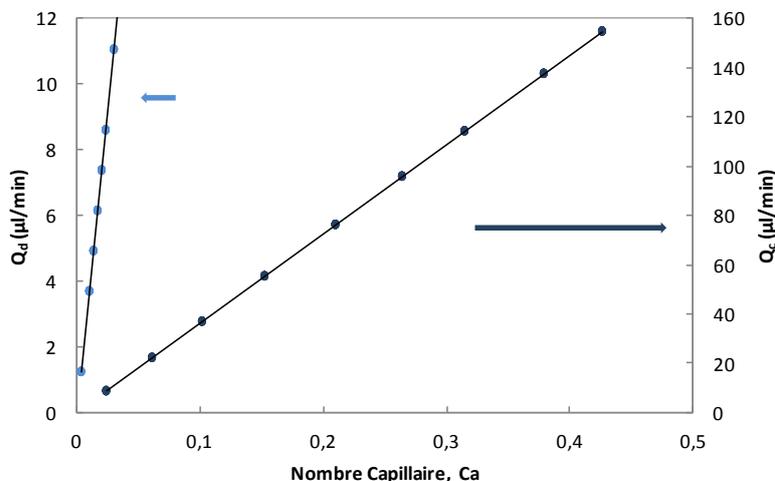


Figure 2.18 Abaque permettant la conversion du nombre capillaire au débit de phase en µl/min. ● Débit de la phase dispersée.
● Débit de la phase continue.

Par conséquent, des changements dans le comportement des flux observés sur la Figure 2.19 révèlent l'influence de la formulation. En comparant ces deux cartes, des variations des frontières entre les différentes régions sont observées. La région principale est la « géométrie contrôlée » pour $Ca_c < 0,1$ et presque toute la gamme des Ca_d . Une petite zone de comportement « jet flow » a été détectée pour $Ca_c < 0,02$ et $Ca_d > 0,02$. Quand $0,06 > Ca_c$ et $Ca_d < 0,06$, il y a une transition de « thread formation » et pour des valeurs de $Ca_d > 0,01$ et $0,3 < Ca_c < 0,1$, le comportement « dripping » a été obtenu. Le comportement « jetting » a été observé pour $Ca_c > 0,3$ et $Ca_d > 0,05$.

Lorsque seulement le Tween 80 est utilisé (HLB 15), la tension interfaciale à l'équilibre est de $5,1 \text{ mN m}^{-1}$. D'autre part, lorsque Span 20 est ajouté pour obtenir une formulation avec HLB = 14, la tension interfaciale à l'équilibre est de $4,0 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette diminution de la tension interfaciale induit un changement dans la région principale (Figure 2.19) qui devient « thread formation » pour des valeurs du Ca_c entre 0,3 et 0,04. La région « jetting » devient plus importante que dans la formulation précédente ($Ca_c \approx 0,08$ et $Ca_d > 0,03$). Le comportement « dripping » est observé dans une zone plus petite et le débit du « jet flow » est déplacé vers des valeurs plus élevées de Ca_c .

Le paramètre qui influe principalement sur les variations de comportements de flux obtenues dans ces cartes est la tension interfaciale. Lorsque le Span 20 est ajoutée dans la formulation deux phénomènes importants se produisent. D'abord, une partie du surfactif se trouve initialement dans la phase huileuse (dispersée), ce qu'implique une plus haute concentration d'amphiphile à l'interface au moment de la formation de la goutte et en conséquence une tension interfaciale instantanée plus faible (Steggmans et al., 2009). Puis, le caractère lipophile du Span 20 augmente les interactions de l'interface avec l'huile et ainsi la tension interfaciale diminue par rapport au système avec seulement Tween 80. En conséquence, le nombre capillaire augmente, ce qu'indique la prédominance des

forces visqueuses sur les forces capillaires et donc la formation des régimes vers la frontière du « jet flow » (Anna and Mayer, 2006).

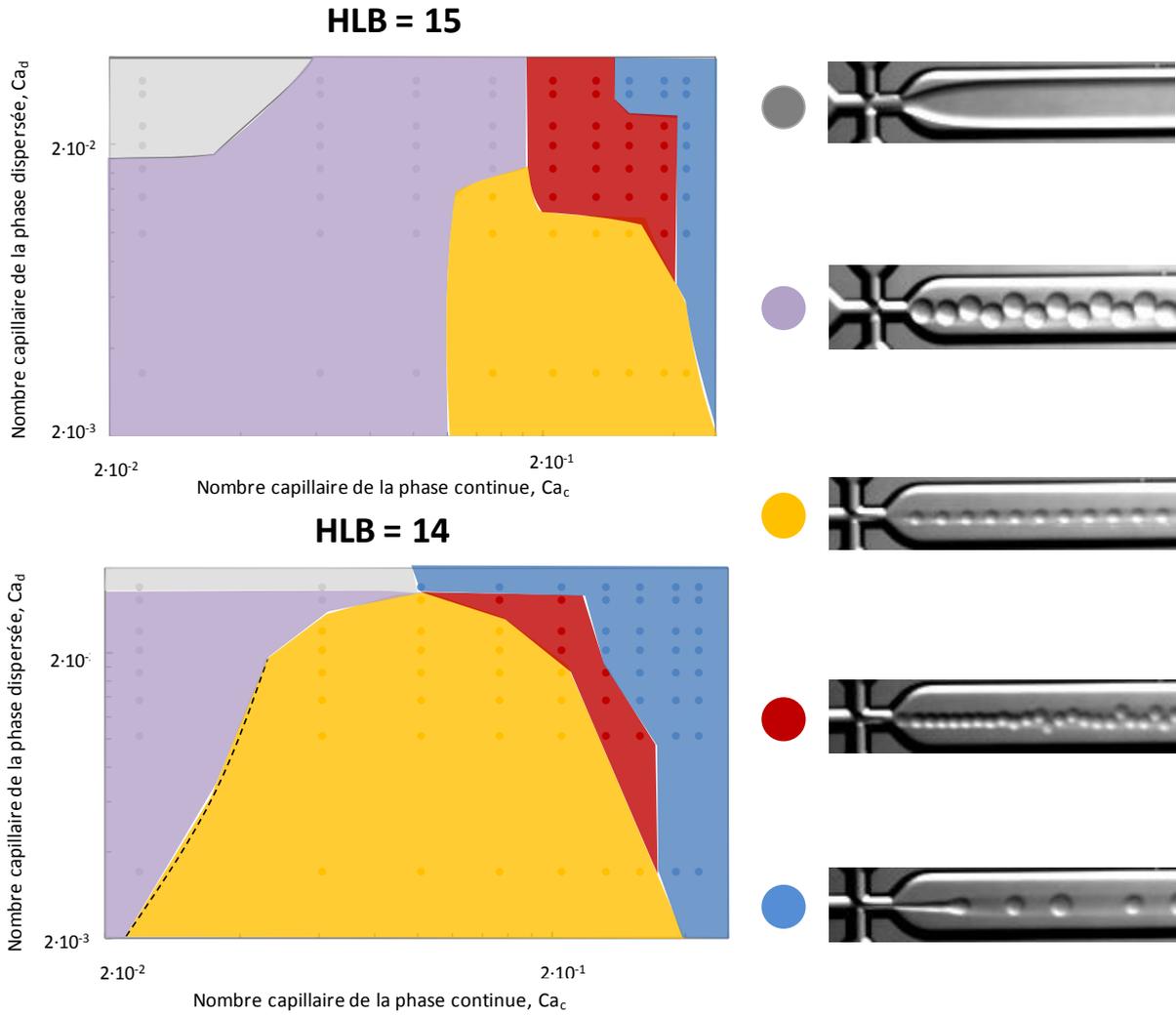


Figure 2.19. Cartes de comportement de flux dans une puce hydrophile “flow focusing” du système Tween80-Span20/IPM/Eau-Glycérol. (a) $x_{\text{Tween80}} = 1$ HLB = 15 (b) $x_{\text{Tween80}} = 0.85$ HLB = 14. ● « Jet flow » ● Gouttes contrôlées par la géométrie ● « Thread formation » ● « Dripping » ● « Jetting ». Le trait pointillé représente une approximation de la frontière.

4. EVALUATION DU COMPORTEMENT DE FLUX DES SYSTEMES S/O/W LORS DES BALAYAGES DE FORMULATION

Le nombre élevé de composants présents dans le système Tween80-Span20/IPM/Eau-Glycérol complexifie l'analyse de l'influence de la formulation sur les changements du comportement de flux. Nous nous sommes donc efforcés de simplifier au maximum la formulation en utilisant des surfactifs non-ioniques purs du type C_iE_j (i = nombre de carbones de la chaîne n-alkyl hydrophobe ; j = nombre des groupes oxyde d'éthylène dans la tête hydrophile). Ce sont des alcools gras polyéthoxylés sensibles à la température fréquemment utilisés dans les études académiques (Kahlweit et al., 1994; Pizzino et al., 2013; Puvvada and Blankschtein, 1992). Puis, l'étude a été étendue à des surfactifs ioniques qualifiés de catalytiques car le contre-ion peut catalyser certaines réactions d'oxydation. Ces tensioactifs peuvent donner, en présence d'une huile appropriée des systèmes W/O/O utilisés dans la catalyse d'oxydation pour former des milieux réactionnels triphasiques permettant l'oxydation des molécules hydrophobes ainsi qu'une simple séparation des produits formés dans la phase organique en excès et de du catalyseur dans la phase microémulsion médiane (Fressancourt-Collinet et al., 2013; Häger et al., 2004; Sonesson and Holmberg, 1991).

4.1 Comportement de flux avec des alcools gras polyéthoxylés définis (C_iE_j)

L'analyse de l'influence de la nature de la phase huileuse sur le comportement de flux des systèmes C_iE_j /alcane/Eau a été faite en utilisant comme huile divers alcanes linaires homologues allant de l'hexane à l'hexadécane. L'hydrophobie de ces huiles est caractérisée par le nombre de carbones de la chaîne, noté ACN (Alkane Carbon Number). Les alcanes avec un ACN inférieure à 5 ne sont pas liquides à températures ambiante, raison pour laquelle des hydrocarbures cycliques et d'autres huiles polaires sont utilisées à des ACN inférieures à 5. Ces types d'huiles sont caractérisés par l'EACN (Equivalent Alkane Carbon Number). Celui-ci est la valeur du nombre de carbones d'un n-alcane virtuel qui aurait la même formulation optimale que l'huile étudiée (Cash et al., 1977; Cayias et al., 1977). Par exemple, le cyclohexane a un EACN de 2,1 (Queste et al., 2007) et certaines huiles polaires peuvent même avoir un EACN négatif.

La Figure 2.20 montre les divers comportements de flux obtenus lors de la dispersion du système 1,8% $C_{10}E_4$ /Huile/Eau pour divers alcanes en fonction du débit de la phase continue. Cette concentration de surfactif correspond à la valeur minimale nécessaire pour l'obtention des variations nettes dans le comportement de flux en fonction de la formulation. Ce type de variations dans le comportement des émulsions a été également observé lors de l'inversion des phases par la température à plusieurs concentrations de surfactifs. En effet, l'inversion des phases peut être observée ou pas en raison de l'existence des phénomènes d'hystérésis déjà mis en évidence lors des études d'inversion en régime dynamique (Pizzino et al., 2013).

Plusieurs comportements de flux ont été observés. Pour des valeurs de EACN inférieures à 8 on observe la formation des gouttes en plusieurs régimes. Dans cette région, le surfactif qui se trouve initialement dispersé dans la phase huileuse, reste dans cette phase, car son affinité pour l'huile est plus élevée que pour la phase aqueuse. Pour une valeur d'EACN dans l'intervalle de valeurs de 2 à 4

et à faibles débits de la phase continue, donc peu de cisaillement, les gouttes obtenues ont une taille égale au diamètre de la jonction ($100\mu\text{m}$). Au-delà de $40\mu\text{l}/\text{min}$ de la phase aqueuse, le cisaillement commence à être plus important et le comportement de flux « dripping » est atteint, puis après $90\mu\text{l}/\text{min}$, les gouttes satellites commencent à se former. L'augmentation du EACN (i.e. 6) diminue l'affinité du surfactif pour l'huile et il a plus tendance à se placer à l'interface, diminuant ainsi la tension interfaciale (Salager et al., 2001). Pour des EACN entre 6 et 7,5 l'augmentation du débit de flux de la phase continue induit l'évolution du comportement de flux « dripping » au « jetting ». Quand l'EACN = 8, les tensions interfaciales E/H deviennent très faibles et le comportement de flux « jet flow » est observé quel que soit le débit de la phase continue. Pour EACN supérieures à 8, le « jet flow » évolue en « jetting » avec l'augmentation du débit, puis disparaît au-delà du EACN = 11. Aucun régime de formation des gouttes mono-dispersées a été obtenu après EACN=8. En effet, le surfactif ayant une affinité plus importante pour la phase aqueuse, migre de la phase huileuse à la phase aqueuse, en diminuant la tension interfaciale dynamique (Stegmans et al., 2009).

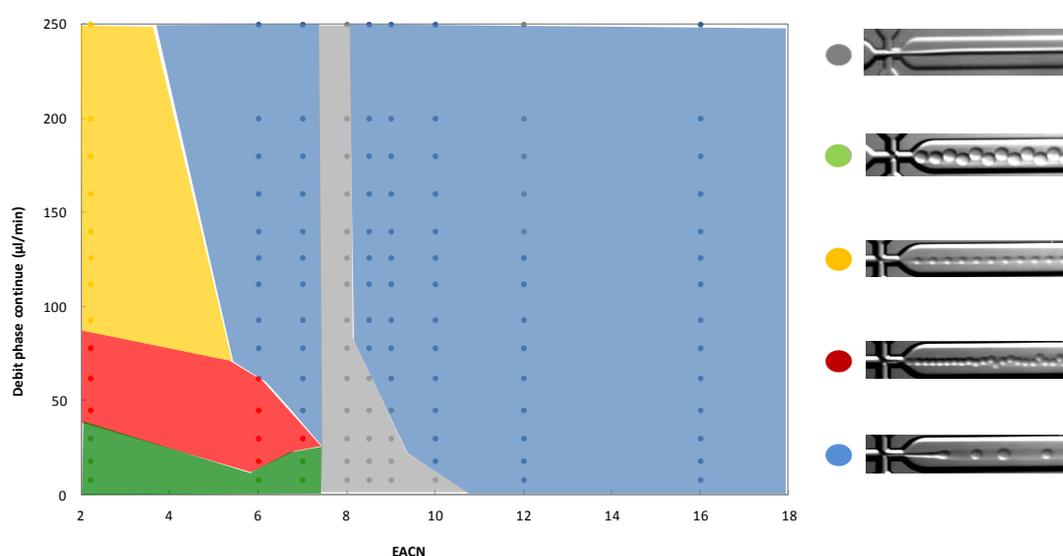


Figure 2.20 Comportement de flux des systèmes C10E4/alcane/Eau en fonction de la nature de la phase huileuse (EACN) à débit constant de la phase dispersée $Q_d = 2\mu\text{l}/\text{min}$. ● « Jet flow » ● Gouttes contrôlées par la géométrie ● « Thread formation » ● « Dripping » ● « Jetting ».

Tableau 2.8 Mélanges d'huiles utilisées pour le balayage de comportement de flux dans une géométrie « flow focusing »

EACN	Huile
2,1	Cyclohexane
4	70 %mol cyclohexane 30 %mol octane
6	35 %mol cyclohexane 65 %mol octane
8	Octane
8,5	50 %mol octane 50%mol nonane
9	Nonane
10	Décane
12	Dodécane
16	Hexadécane

Le balayage de formulation effectué en variant EACN et en présence de 1,8% de $C_{10}E_4$ dans la phase huileuse, permet de repérer la formulation ayant la plus faible tension interfaciale, caractérisée par le régime de « jet flow ». En comparant les comportements de flux obtenus avec le comportement des phases à l'équilibre, on s'aperçoit que cette région à faible tension, coïncide avec la formulation optimale (Figure 2.21). Cette composition a été nommée PACN (Preferred Alkane Carbon Number). Le PACN est égale à l'EACN de l'huile permettant d'obtenir la formulation optimale pour un surfactif donné, émis en présence d'un mélange à masses égales d'eau et d'un huile pures à 25° C (Queste, 2006).

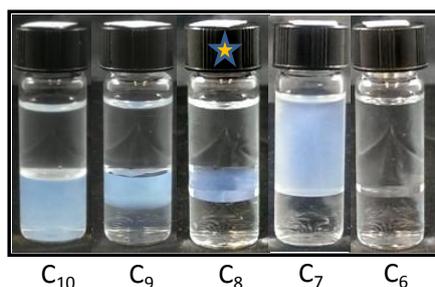


Figure 2.21 Balayage de formulation du système $C_{10}E_4$ /Alcane/Eau à $f_w = 0,5$ et 3% de surfactif.

Pour vérifier le lien du PACN avec le comportement de « jet flow », d'autres C_iE_4 ont été étudiés en absence de sel et d'alcool : le $C_{12}E_4$, plus hydrophobe et le C_8E_4 plus hydrophile que le $C_{10}E_4$. En maintenant constant le débit de la phase continue, i.e. 80 $\mu\text{l}/\text{min}$, on observe nettement la transition entre les différents régimes. La Figure 2.22 montre les comportements obtenus, avec des concentrations en surfactif de 0,8 1,8 et 3 % en masse dans l'eau de $C_{12}E_4$, $C_{10}E_4$ et C_8E_4 respectivement. Ces concentrations ont été choisies par rapport à la concentration minimale de surfactif nécessaire pour obtenir des changements nets dans le comportement de flux (Pizzino et al., 2013; Queste et al., 2007).

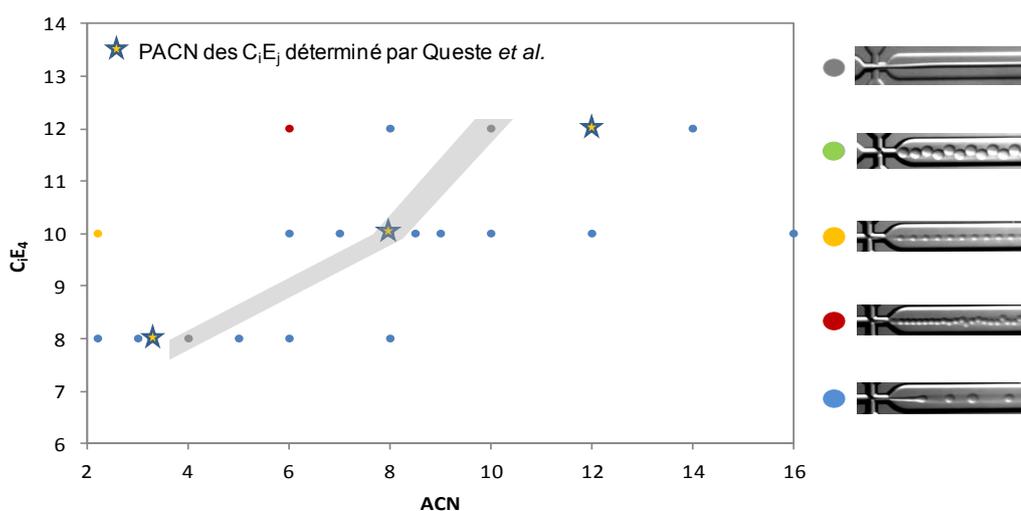


Figure 2.22 Changements de comportement de flux des C_iE_4 en fonction de l'EACN. Comparaison avec le PACN de Queste et al. L'ombre grisse représente la zone où le comportement « jet flow » peut être obtenu. ● « Jet flow » ● Gouttes contrôlées par la géométrie ● « Thread formation » ● « Dripping » ● « Jetting ».

Pour $C_{12}E_4$ et C_8E_4 une divergence entre le PACN et le comportement de « jet flow » a été trouvée. En effet, lors du balayage avec $C_{12}E_4$, cette région a été obtenue pour ACN 10 (PACN = 12) de même pour C_8E_4 le « jet flow » est observé en EACN de 4 (cyclohexane/octane = 70/30 mol) alors que le PACN est 3,2. On obtient donc un déplacement vers des EACNs plus élevées avec le surfactif le plus hydrophile que le $C_{10}E_4$ et des EACN plus bas lors de l'utilisation du surfactif moins hydrophile. Ces différences pourraient être liées à la vitesse de diffusion de la molécule amphiphile au sein de la phase huileuse.

La détermination de l'huile menant à l'obtention du jet flow avec un surfactif quelconque pourrait être utilisée pour sa caractérisation en partant des analyses faites avec les groupes de C_iE_j . (Ben Ghoulam et al., 2004). Le balayage du comportement du flux en fonction de l'EACN a été effectué pour un surfactif commercial. Pour le faire le C_8E_4 technique, vendu sous le nom Dehydrol O4 (Cognis) a été choisi, en raison de sa ressemblance structurelle avec les surfactifs déjà étudiés. La composition de cet amphiphile est un mélange d'homologues de C_8E_j (j variante de 0 à 8) (Lukowicz et al., 2013). Des solutions à 3% de *Dehydrol O4* dans plusieurs huiles ont été dispersées dans l'eau pour identifier le point de changement de comportement de flux. Celle-ci a été trouvée à l'EACN = 2,5 au lieu de 4 par C_8E_4 pur.

Le *Dehydrol O4* apparaît donc sensiblement plus hydrophile que ne le laisse prévoir sa formule chimique moyenne. Cette hydrophilie apparente exaltée a déjà été observée à des nombreuses reprises avec des systèmes SHE pré-équilibrés pour ce type de C_iE_j en mélange surtout lorsque la concentration est faible. Ainsi, si l'on compare les diagrammes en forme de « fish » des systèmes C_iE_j /huile/eau l'un avec un tensioactif pur et l'autre avec des mélanges, on constate que le premier est horizontal et le second fortement incurvé.

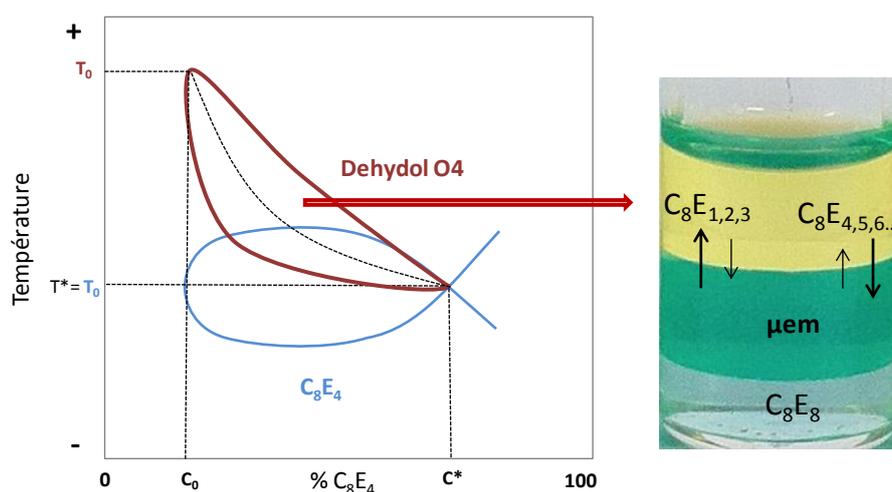


Figure 2.23 Schéma des diagrammes de « fish » pour le système Surfactif/Alcane/Eau avec le C_8E_4 pur (bleu) et Dehydrol O4 (rouge) basse sur les études de Ben Ghoulam et al., 2004.

Le fait que la tête du « fish » soit déplacée vers des températures plus élevées indique que les tensioactifs localisés à l'interface Eau/Huile sont plus hydrophiles que le C_8E_4 pur. Ce phénomène s'explique par les coefficients de partage différents des divers homologues constituant le *Dehydrol O4*.

Tous ont une solubilité mono-moléculaire faible dans l'eau, en revanche les homologues les plus courts (C_8E_1 , C_8E_2 , C_8E_3) ont une solubilité mono-moléculaire dans l'huile beaucoup plus élevée que C_8E_j (avec $j \geq 4$) dans la phase en excès huileuse. En conséquence les C_8E_j restant à l'interface sont plus hydrophiles que ceux contenus dans le *Dehydrol O4* introduit dans la solution.

En conclusion, le comportement de flux dans les microcanaux dépend de plusieurs variables (i.g. viscosité des phases, EACN de l'huile, vitesse de diffusion du surfactif à l'interface) et cela rend difficile la caractérisation d'un surfactif à partir de cette méthode.

4.2 Comportement de flux avec des ammoniums quaternaires amphiphiles

L'étude du comportement de flux en fonction de la nature de l'huile a ensuite été élargie à des surfactifs cationiques dans la perspective de les appliquer dans la catalyse d'oxydation. Ce sont des ammoniums quaternaires amphiphiles développés pour former spontanément des systèmes WIII. La microémulsion a l'avantage d'avoir des agrégats nanométriques qui augmente la sélectivité des réactions ainsi que la vitesse de réaction (Fressancourt-Collinet et al., 2013; Hong et al., 2013). De plus, lorsque la réaction a lieu dans un système triphasique, le surfactif reste concentré dans la phase microémulsion et les produits se concentrent dans une de deux phases en excès (généralement la phase huileuse).

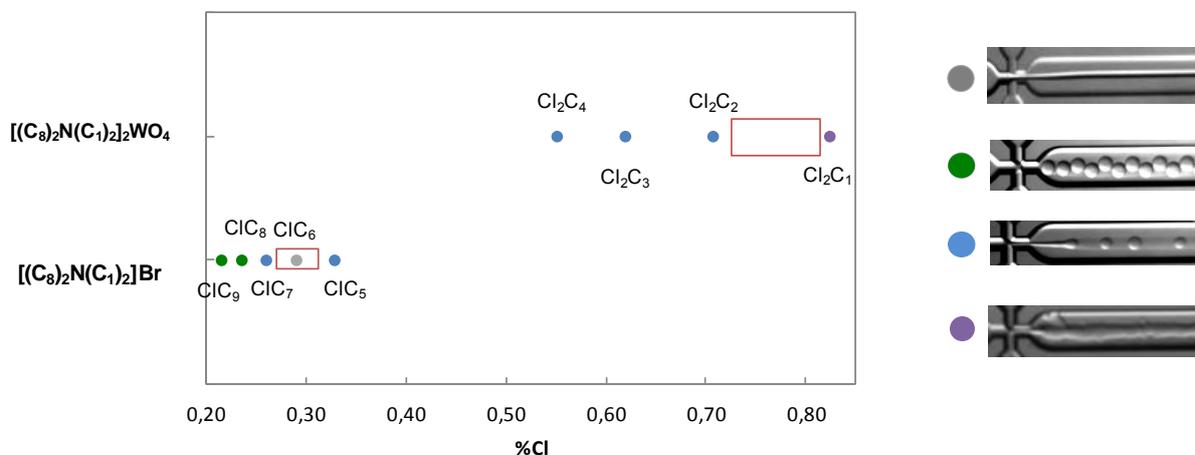


Figure 2.24 Balayage de comportement de flux des sels d'ammonium quaternaires en fonction de la nature des solvants chlorés.

Deux surfactifs ont été choisis : le bromure de diméthyle-n-dioctylammonium $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, qui ne présente pas d'activité catalytique et le tungstate de diméthyle-n-dioctylammonium $[(C_8)_2N(C_1)_2]WO_4$, lequel est utilisé pour des réactions d'oxydation de sulfures, des époxydations d'alcènes et des terpènes (Fressancourt-Collinet et al., 2013).

Ces ammoniums quaternaires amphiphiles sont très hydrophiles et ont donc besoin de solvants fortement polaires tels que des alcanes mono ou dichlorés pour donner des systèmes WIII et WII à température ambiante et sans autre additif (Queste et al., 2007). La Figure 2.24 montre l'évolution du

comportement de flux du $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ en fonction du pourcentage de chlore dans le solvant et pas de leur EACN qui ne sont pas connus précisément. Le pourcentage de chlore de la molécule est plus élevé pour les alcanes di-chlorés ($> 0,5\%$ molaire) et que pour les alcanes mono-chlorés et leurs EACN sont beaucoup plus bas.

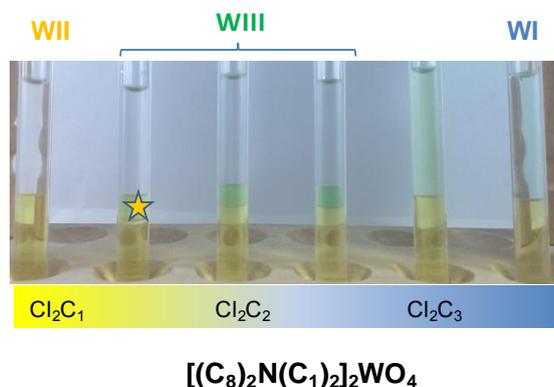


Figure 2.25 Comportement des phases du système $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4/Cl_2C_i/Eau$ à l'équilibre. La formulation optimale est représentée par l'étoile jaune.

Lors de l'utilisation du dichlorométhane (Cl_2C_1) comme phase dispersée, il est partiellement mouillable à la surface de la puce, raison pour laquelle le filet du régime « jet flow » se colle aux parois du canal (Figure 2.24 couleur violet). L'affinité du surfactif change entre Cl_2C_1 et Cl_2C_2 où doit se trouver le minimum de tension interfaciale. Ce changement d'affinité a été confirmé par l'étude à l'équilibre du système $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4/Cl_2C_i/Eau$ représenté dans la Figure 2.25, qui montre que la formulation optimale est obtenue avec un mélange 50/50 de Cl_2C_2 / Cl_2C_1 .

Concernant le système $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br/ClC_i/Eau$, moins hydrophile, l'utilisation des solvants mono-chloré permet le passage par la zone triphasique, car l'ion Br^- diminue la polarité du surfactif (Hong et al., 2013). La formulation optimale, observée également à partir du balayage en solvant (Figure 2.26), se trouve à ClC_6 , solvant qui coïncide avec le minimum de tension interfaciale observé en microfluidique par le comportement de jet flow obtenue avec le ClC_6 .

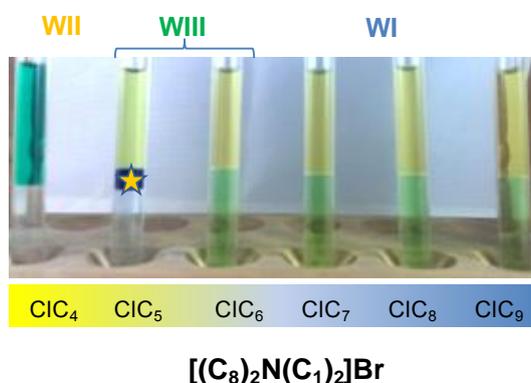


Figure 2.26 Comportement de phase du système $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br/ClC_i/Eau$ à l'équilibre. La formulation optimale est représentée par l'étoile jaune.

Comme le surfactif est initialement dans la phase huileuse, le fait de garder la même longueur de chaîne hydrocarbonée ne modifie pas le comportement du système en dynamique comme dans les cas des $C_{12}E_4$ étudiés dans le paragraphe précédent. Pour ces deux ammoniums quaternaires, l'analyse du comportement de flux permet l'identification du minimum de tension interfaciale avec la même huile que celle qui correspond au PACN de l'amphiphile.

Il est donc possible de conclure que l'analyse du comportement de flux par microfluidique constitue une bonne méthode pour repérer la formulation optimale en utilisant une quantité minimale de réactifs et en beaucoup moins de temps que la méthode de balayage à l'équilibre.

4.3 Comportement de flux avec le dodécylsulfate de sodium

Le comportement de flux du système SDS-butanol/Toluène/Eau en fonction du pourcentage de Sel a été étudié plus en profondeur pour la création d'une carte qui pourrait être comparée aux cartes de formulation (Paruta-Tuarez et al., 2011). Les formulations pré-équilibrées ont été dispersées dans une jonction « *flow focusing* » hydrophile pour les systèmes WI et hydrophobe pour les systèmes WII. Les formulations WIII ne donnent pas de comportements de flux bien définis lorsque deux des trois phases pré-équilibrées sont injectées dans la puce (Figure 2.27).

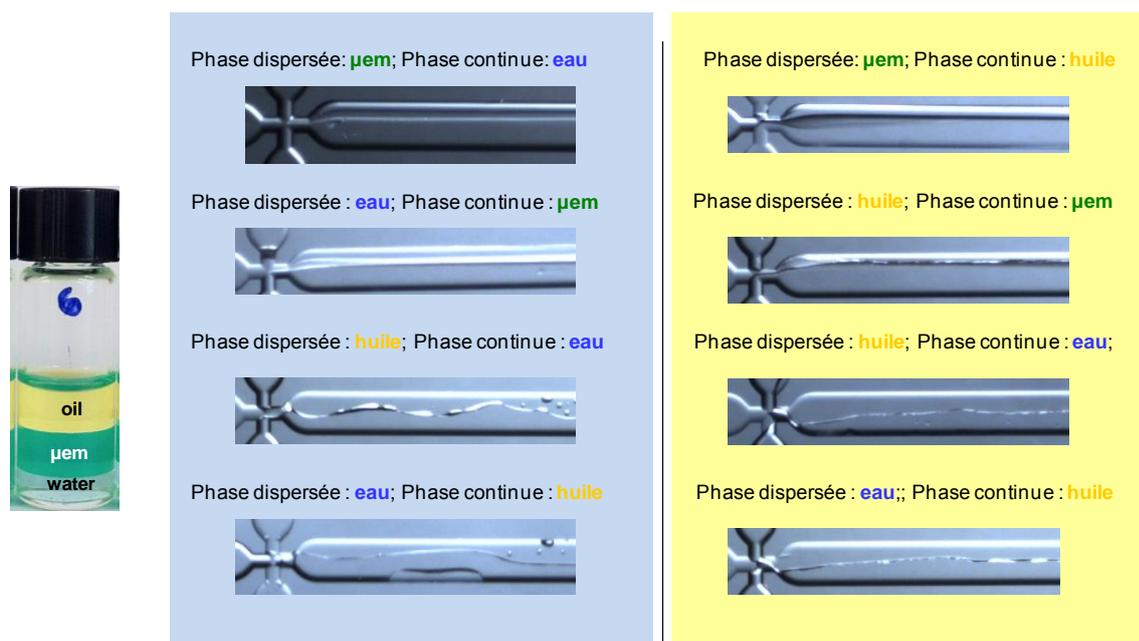


Figure 2.27 Comportement de flux lors de l'injection de 2 des 3 phases d'un système WIII SDS-butanol/Toluène/Eau avec 6% Sel. Le fond bleu représente la puce hydrophile et le jaune la puce hydrophobe.

Deux des phases du WIII obtenues avec 6% de sel dans la phase aqueuse, ont été injectées dans les deux puces (hydrophile et hydrophobe) pour observer le comportement de flux. Dans les deux cas, lors de l'injection des phases H et E en excès, des régimes turbulents sont obtenus en raison de l'absence de surfactif et de la tension interfaciale élevée entre le toluène et l'eau ($\approx 36\text{mN/m}$)

Avec une faible concentration en sel ($< 6\%$) il se forme des systèmes WI conduisant après agitation à des émulsions H/E. Ces phases pré-équilibrées ont été injectées dans une puce hydrophile, utilisant

comme phase continue la microémulsion et comme phase dispersée, la phase huileuse en excès. Dans la figure Figure 2.28 on s'aperçoit que pour des concentrations inférieures à 1% du sel la formation des gouttes est obtenue ($\gamma > 5\text{mN/m}$) (Pouchelon et al., 1980).

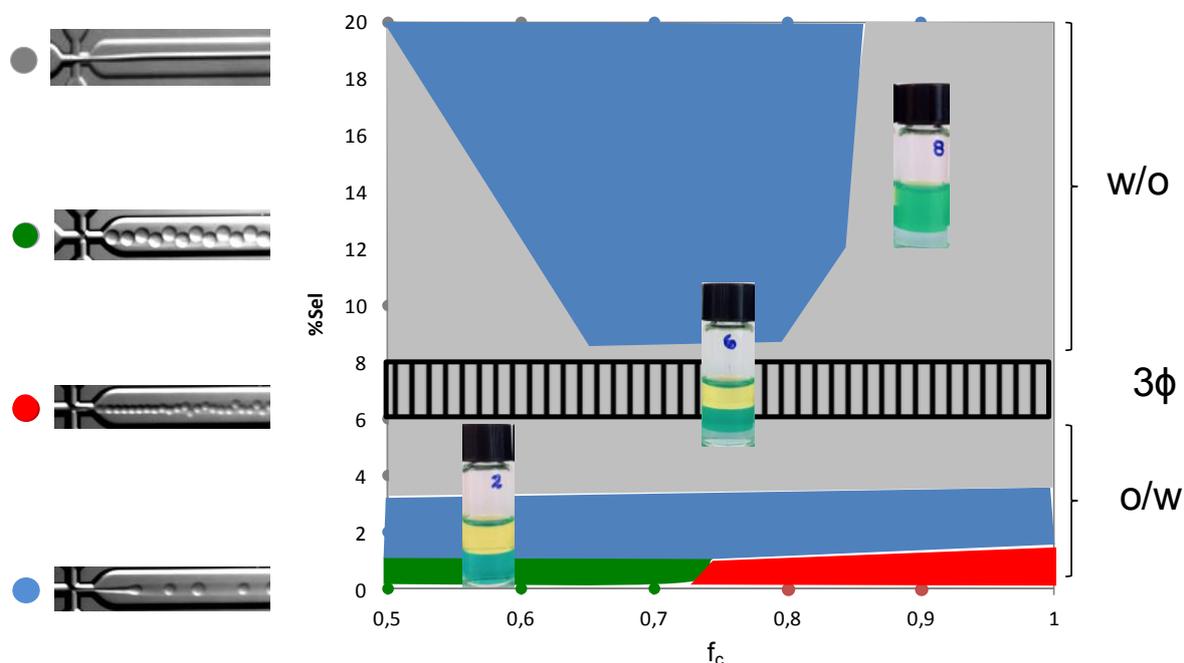


Figure 2.28 Carte de formulation du système SDS-butanol/Toluène/Eau en fonction de la salinité de la phase aqueuse.

Lorsque la fraction de phase dispersée est élevée, des grosses gouttes de taille similaire au diamètre de la jonction ($\pm 100 \mu\text{m}$) sont observées. Au-delà de 0,7 en fraction volumique (f_c) de phase continue, le cisaillement augmente, formant des gouttes de tailles (entre 90 et 50 μm) inférieures au diamètre de la jonction (*dripping*). Pour des concentrations plus élevées en sel ($> 2\%$) les systèmes WI ont des tensions interfaciales faibles ($\gamma < 5\text{mN/m}$) (Pouchelon et al., 1980), favorisant la formation du «jetting» puis «*jet flow*» à la frontière avec la région triphasique.

Au-delà de 8% en sel, des systèmes WII sont obtenus favorisant la formation d'émulsions H/E. La phase aqueuse en excès a été dispersée dans la microémulsion huileuse dans une puce hydrophobe mais aucune formation de gouttelettes n'a été observée. A bas débit de la phase continue ($< 0,65 f_c$) le jet flow est obtenu dû à la faible valeur de la tension interfaciale. Après, une région de «jetting» est atteinte, car le contact entre les phases est plus court, moins de surfactif migre à la surface et la tension interfaciale dynamique augmente (Steegmans et al., 2009). Finalement, le «jet flow» est encore observé dû à la vitesse élevée de la phase continue qui augmente le ratio entre les forces visqueuses sur les forces interfaciales (nombre capillaire) (J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013).

L'absence des émulsions du côté E/H est due aussi à la nature de surfactif qui malgré sa présence dans la phase huileuse à l'équilibre, ne stabilise pas ce type d'émulsions. La meilleure région pour la formation des émulsions est donc à faible concentration de sel.

5. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE COMPORTEMENT EN MICROFLUIDIQUE DES SYSTÈMES C_iE_j/n -ALCANES/EAU

La température est une des variables de formulation la plus intéressante car elle permet d'induire des changements dans le comportement des phases et des émulsions, sans besoin d'ajouter d'autres composants. Pour avoir des systèmes sensibles à la température, l'utilisation de surfactifs non ioniques éthoxylés est nécessaire. Les plus courants sont les C_iE_j décrits dans les sections précédentes. L'effet de la température sur leur hydrophilie est dû à la chaîne éthoxylée qui forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Ces liaisons sont progressivement rompues avec l'augmentation de la température et les C_iE_j deviennent insolubles dans l'eau à une température appelée point de trouble (Shinoda and Arai, 1964).

En présence d'une huile, le changement de température produit des changements de phases, souvent représentés dans les diagrammes Température vs. pourcentage de surfactif, appelés diagrammes de « Fish » (Kahlweit et al., 1986). La Figure 2.29 montre schématiquement un tel diagramme. À l'intérieur du corps du « Fish » on trouve la zone triphasique qui est délimitée par quatre points caractéristiques pour une huile et un WOR donné :

- La concentration minimale pour la formation d'un WIII identifiée par la température T_0 et la composition C_0
- La température minimale (T_I) pour la formation d'une triphasique
- La température maximale (T_U) pour la formation d'une triphasique ;
- La température T^* représentant le point de changement d'un système WI au WII sans passer par un WIII, caractérisé aussi par C^* , concentration minimale de surfactif pour l'obtention d'une microémulsion monophasique.

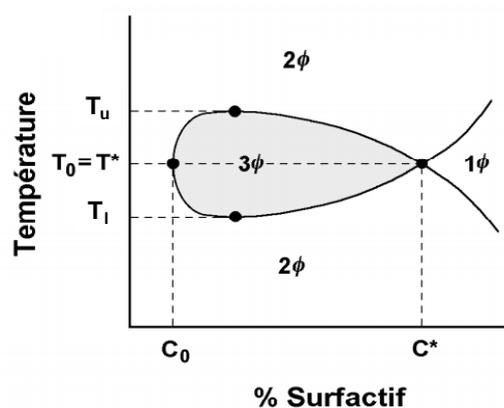


Figure 2.29 Diagrammes de « Fish » avec les limites caractéristiques qui délimitent les frontières de changement de comportement des phases (Pizzino et al., 2013).

Quand le surfactif utilisé est pur et à $WOR = 1$, la forme du « Fish » est pratiquement symétrique ($T^*=T_0$) lorsque l'huile est un alcane. Ces diagrammes deviennent asymétriques sous plusieurs conditions. Par exemple, avec le système $C_{10}E_4/n$ -octane/eau lorsque le f_w est égale à 0,1, la queue du « fish » (T^*) est déplacée vers des valeurs de température plus élevées par rapport à la valeur de

T^* avec f_w égale à 0,5. Inversement, lors du f_w égale à 0,9 T^* est obtenue pour de valeurs plus faibles (Pizzino et al., 2013). De plus, avec des esters comme phase huileuse dans un système en présence de $C_{10}E_4$, la polarité de ces huiles induit une déformation de la zone triphasique à des conditions de $f_w = 0,5$, déplaçant la valeur de T^* vers de températures proches à T_u (Ontiveros et al., 2013). L'utilisation des tensioactifs de grade technique comme les Brij, contenant des mélanges d'homologues du type C_iE_j créent également des déformations dans le « corps » du « fish » en conséquence de la répartition des différentes molécules parmi les phases (Ben Ghoulam et al., 2004).

Les diagrammes de « fish » permettent d'évaluer « l'efficacité » d'un surfactif exprimé par sa valeur de C^* : plus elle est faible, moins de surfactif est nécessaire pour co-solubiliser une quantité égale d'eau et d'huile. T^* correspond également à la température d'inversion des phases qui peut être déterminée par échauffement progressif du système sous agitation (Ontiveros et al., 2014; Shinoda and Arai, 1964). Le changement du type d'émulsion H/E à H/E est mesuré à partir de la conductivité (Salager et al., 1983) comme montré dans la Figure 2.30. En effet, lorsque la phase, contenant du NaCl, constitue la phase continue de l'émulsion, le système montre une conductivité élevée. Une fois l'émulsion est inversée, les électrolytes se trouvent dispersés dans les gouttes et la phase continue huileuse ne montre pas de conductivité.

En partant de ce phénomène d'inversion d'affinité du surfactif avec la température, nous avons observé l'évolution du comportement de flux du système $C_{10}E_4$ /Hexadécane/Eau lors de l'échauffement puis du refroidissement à vitesse constante de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, avec le surfactif dissous dans la phase aqueuse injecté avec un débit de $80 \mu\text{l}/\text{min}$ tandis que le débit de la phase dispersée huileuse était fixé à $2 \mu\text{l}/\text{min}$.

Lorsque la température est inférieure à 30°C , le comportement de flux « jetting », permet la formation des gouttes au-delà de la jonction de la puce comme le montre la Figure 2.31. La distance entre la jonction et les premières gouttes s'accroît avec l'augmentation de température en raison de la diminution progressive de la tension interfaciale, puis le régime « jet flow » apparaît autour de $35,0^\circ\text{C}$. Au-delà de cette température, le même comportement se maintient jusqu'à $38,4^\circ\text{C}$ où la formation du « jetting » est alors observée. L'évolution du type de comportement de flux et de la valeur de la température d'apparition du « jet flow » ont également été examinées en refroidissant la puce. La transition « jetting » \rightarrow « jet flow » a été observée à $34,6^\circ\text{C}$. Il est intéressant de noter que le

SDS $2 \cdot 10^{-2}$ M, n-pentanol 4,7% mass., Kérosène

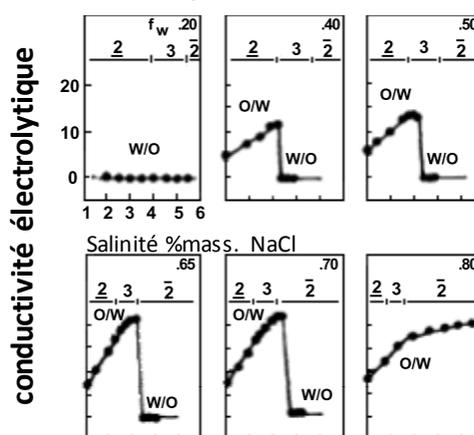


Figure 2.30 Variation de la conductivité d'une émulsion en fonction de la salinité et la fraction massique d'eau (f_w) (Salager et al., 1983)

comportement en « jet flow » s'étend vers les températures plus basses où le « jetting » était observé lors de l'échauffement. Un phénomène d'hystérésis est ainsi mis en évidence analogue à celui dans une « jonction T » par Cybulski and Garstecki, 2010. Ces auteurs ont prouvé que la zone d'hystérésis dépend des propriétés physiques des fluides (viscosité et tension interfaciale) ainsi que des perturbations exercées directement sur les courants des flux. La moyenne entre la température d'obtention du jet en chauffant et en refroidissant a été prise comme la valeur finale ($34,8 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

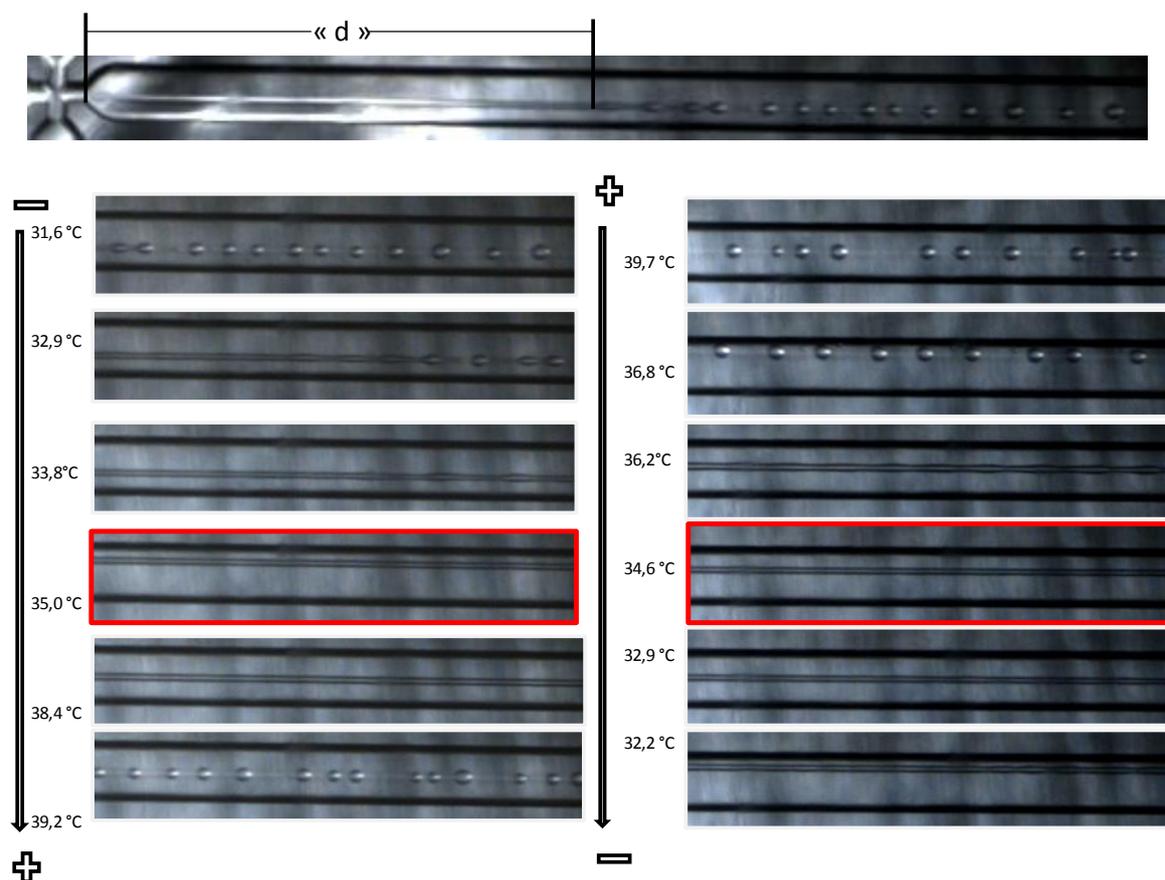


Figure 2.31 Comportement de flux du système $C_{10}E_4$ /Hexadécane/Eau dans une puce hydrophile en fonction de la température. A gauche échauffement, à droite refroidissement.

La température de formation du jet flow a été également déterminée pour $C_{10}E_4$ en présence d'autres huiles (dodécane, tétradécane), dans les mêmes conditions. Pour le tétradécane la température obtenue est $33,5^\circ\text{C}$ et pour le dodécane $32,0^\circ\text{C}$. Lorsque la température de formation du « jet flow » du hexadécane est comparé aux autres huiles, on s'aperçoit que celle-ci augmente avec le ACN, car les interactions intramoléculaires entre les molécules d'huile sont plus fortes ainsi et le passage de $C_{10}E_4$ depuis la phase aqueuse à la phase organique ne se produit qu'à température plus élevée quand sa chaîne polyéthoxylé est moins hydratée (Figure 2.32).

Les températures $T_{\text{jet flow}}$ ont été comparées avec les températures $T^*_{0,5}$ des mêmes systèmes à l'équilibre avec un $\text{WOR} = 1$, c'est-à-dire avec autant d'eau que d'huile. Sur la Figure 2.32 (courbe noir) on s'aperçoit que l'écart entre T^* et les températures de formation du jet flow est significative et

atteint 10 °C avec l'hexadécane. Cette différence s'explique par le fait que le rapport eau/huile utilisé dans nos expériences est égale à 80/2 $\mu\text{l}/\text{min}$ et donc beaucoup plus élevé que celui utilisé habituellement pour déterminer T^* . Dans un deuxième temps, la température d'obtention du « jet flow » a donc été comparée à la température $T^*_{0,9}$ obtenue avec $f_w > 0,9$ (90% de phase aqueuse). On observe que ces températures sont pratiquement identiques (Figure 2.32 courbe bleu). Dans ces conditions la $T^*_{0,9}$ est égale à la température T_l (température minimale pour l'obtention d'un WIII) (Pizzino et al., 2009)

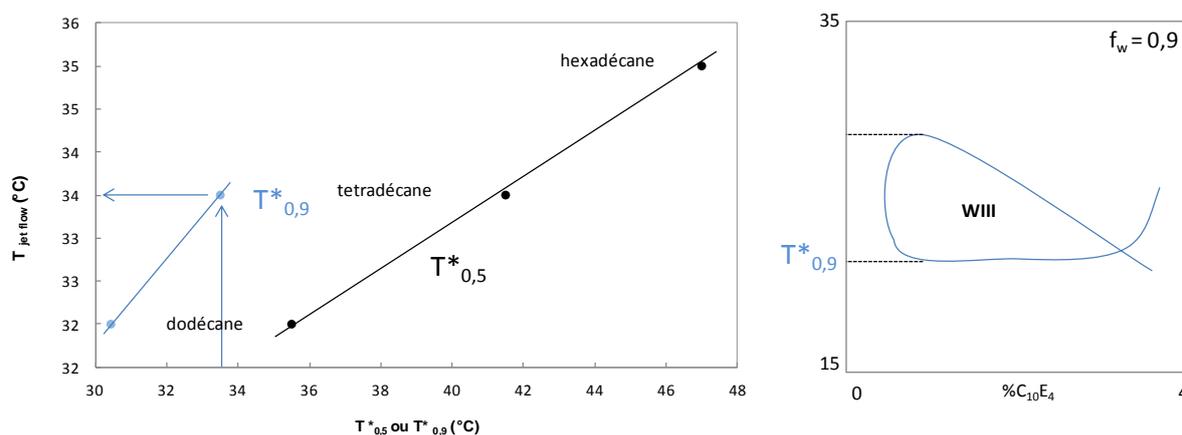


Figure 2.32 Variation de $T_{jet\ flow}$ en fonction du EACN par rapport à la température T^* des systèmes $C_{10}E_4$ /alcane/eau avec f_w égale à 0,5 et 0,9

Partant de la similitude entre T_l et $T_{jet\ flow}$ lorsque le rapport $Q_E/ Q_H = 80/2 \mu\text{l}/\text{min}$ nous avons cherché à voir si $T_{jet\ flow}$ était égale à T_u en inversant les conditions opératoires : puce hydrophobe, dispersion d'eau avec 1,8% de $C_{10}E_4$ (2 $\mu\text{l}/\text{min}$) dans l'huile (80 $\mu\text{l}/\text{min}$) (Figure 2.33).

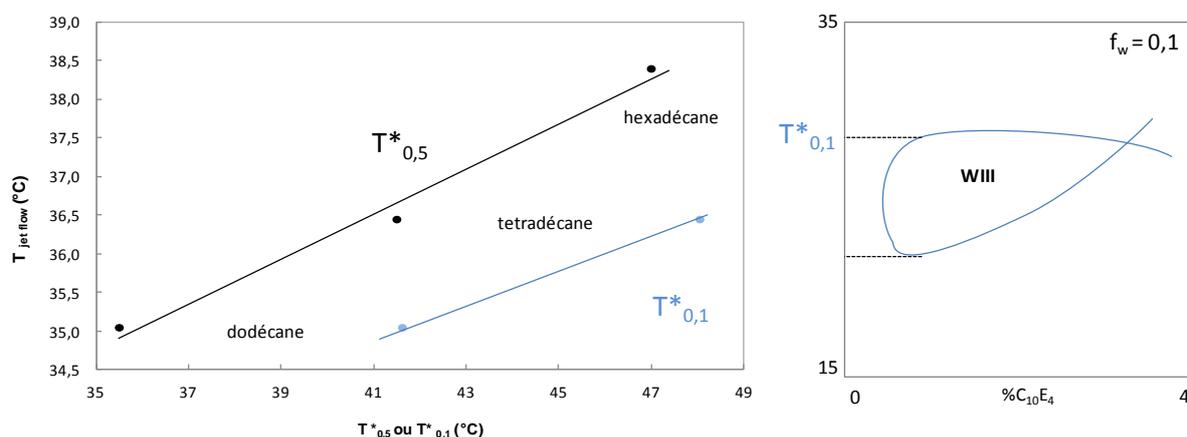


Figure 2.33 Comparaison de la $T_{jet\ flow}$ dans une puce hydrophobe avec la $T^*_{0,1}$ du comportement des phases à l'équilibre

En fait, cette hydrophobie n'est pas vérifiée expérimentalement, car la température d'obtention du jet flow de ces dispersions est plus basse que la température $T^*_{0,1}$. En le comparant avec $T^*_{0,5}$ on s'aperçoit que même si le dodécane montre une $T_{jet\ flow}$ proche de $T^*_{0,5}$, 35,1 et 35,5 respectivement, pour les autres alcanes l'écart est très important. En conséquence, le ratio entre le débit des phases a une influence sur la $T_{jet\ flow}$, cependant celle-ci est différente des températures obtenues à l'équilibre.

On peut donc se demander si la détermination de $T_{jet\ flow}$ d'une huile inconnue ne pourrait pas constituer un nouveau paramètre de caractérisation de son EACN, similaire à la méthode de la formulation optimale (Queste et al., 2007). A partir de la température du jet obtenue pour C_8E_4 en fonction de l'EACN la régression linéaire ($R^2=0,94$) permet d'établir l'équation suivante :

$$T_{jet\ flow} = 1,75 EACN + 25,5 \quad \text{Équation 2.14}$$

Le surfactif C_8E_4 a été solubilisé dans l'eau (Figure 2.34) et utilisé comme phase continue pour la dispersion du myrcane, un terpène utilisé dans l'industrie de la parfumerie. D'après les études de Bouton *et al.* il possède un EACN de 9,3 (Bouton et al., 2009). Le comportement de flux a été observé pendant l'échauffement et refroidissement de la dispersion de la solution du C_8E_4 3%wt. dans l'eau.

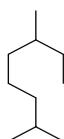


Figure 2.34 Structure moléculaire du myrcane

L'observation du comportement de flux a permis de trouver $T_{jet\ flow} = 32,5\ ^\circ\text{C}$. En remplaçant cette valeur dans l'Équation 2.14, on trouve un EACN égale à 4. Cette méthode fait apercevoir la phase organique sensiblement plus polaire que par l'analyse du système par la méthode du « fish ». Pour vérifier la valeur obtenue, l'étude a été refaite en dissolvant le surfactif dans la phase huileuse, obtenant la même température de changement de comportement de flux (i.e. $32,5\ ^\circ\text{C}$). Cela permet de conclure que la $T_{jet\ flow}$ est indépendante de la position initiale du tensioactif. Cependant, l'apparition du régime de « jet flow » ne semble pas donc pas être une méthode pour caractériser l'hydrophobie des huiles.

6. EFFETS DE LA FORMULATION SUR LA TAILLE DES GOUTTELETTES ET SUR LA STABILITE DES EMULSIONS

Une étude a été menée sur les émulsions à phase continue aqueuse ayant comme huile cosmétique le myristate d'isopropyle (IPM) et stabilisé par des surfactifs autorisés en cosmétique (Span 20 et Tween 80). L'examen de l'effet des diverses variables de formulations (*i.e* EACN, HLB) a été réalisé en terme de variation de la taille de goutte et de comportement de flux. D'autres variables comme la viscosité de la phase continue et la géométrie de la puce utilisée pour la formation de l'émulsion ont aussi été étudiées par comparaison avec les émulsions préparées par agitation mécanique.

6.1 Influence de la viscosité de la phase continue

Le ratio de viscosité entre les phases continues et dispersées a une influence directe sur l'équilibre des forces responsables de la formation de gouttelettes (Dijke et al., 2010; Nie et al., 2008b; Vladislavljević et al., 2010b). La viscosité de la phase continue augmente le cisaillement ($\mu \cdot V_c$) appliquée au cours de l'écoulement de la phase dispersée, lorsque les propriétés de la phase dispersée restent constantes. Pour étudier l'influence de la viscosité de la phase aqueuse sur la taille des gouttelettes du système Tween 80(0.84wt.%)/ IPM/eau, différents mélanges glycérol/eau ont été testés pour la dispersion de l'IPM dans la géométrie « *flow focusing* » en gardant le ratio de débit volumique constant ($\varphi = 4$). La figure 2.35 présente l'évolution du diamètre des gouttelettes et la viscosité de la phase continue en fonction de la proportion de glycérol/eau.

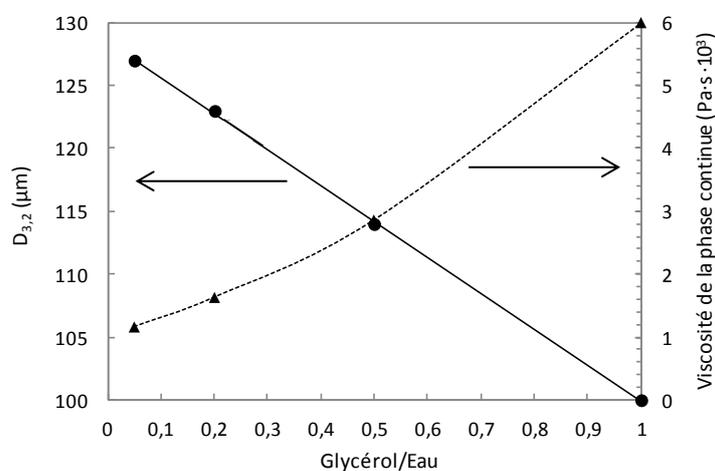


Figure 2.35 Variation de la taille des gouttelettes (●) et de la viscosité de la phase continue (▲) en fonction de la proportion glycérol/eau.

Quelles que soient les conditions, le comportement de l'écoulement est toujours contrôlé par la géométrie ce qui signifie que dans la gamme étudié, la viscosité n'a pas d'influence sur le comportement de flux. Cependant, comme le montre la Figure 2.35, la taille des gouttelettes décroît linéairement lorsque la concentration du glycérol s'accroît. La viscosité de la phase aqueuse augmente d'un facteur 6 sur toute la gamme (Segur and Oberstar, 1951). En conséquence, le cisaillement augmente, ce qui entraîne une influence directe sur la taille des gouttelettes. Comme le

meilleur compromis entre la taille de gouttelette et la viscosité a été obtenue pour le mélange de parties égales de glycérol et d'eau (rapport en poids = 1), c'est-à-dire une viscosité pas très élevée permettant une bonne gamme de variation de débit de la phase continue et des tailles des gouttes proches à la taille de la jonction, cette composition a été choisie pour l'étude de la variation de la taille des gouttelettes en fonction de la formulation.

6.2 Etude du mélange de 2 surfactifs non ioniques Tween20/Span80 et influence de leur ratio

L'ajout d'un agent tensio-actif hydrophobe (Span 20) à un hydrophile (Tween 80) dissous dans la phase aqueuse, permet de modifier l'hydrophobie du film interfaciale du système Tween80/IPM/Eau. Le rapport en poids entre les deux composés amphiphiles a été modifié tout en maintenant constante la concentration totale dans l'émulsion (0,84 en poids.%). D'après le comportement des phases à l'équilibre du système Tween 80-Span 20/IPM/eau, lorsque la fraction en poids de Tween 80 (x_{Tween80}) augmente de 0,5 à 1, la tension interfaciale diminue. La fraction massique d'eau (f_w) utilisée pendant ces expériences est de 0,84, c'est-à-dire un rapport volumique eau/huile (ϕ) de 4. Le balayage de formulation présenté dans la Figure 2.16 montre qu'aucun comportement triphasique (WIII) n'est observé. (Salager et al., 1991)

La Figure 2.36 représente l'évolution du diamètre des gouttelettes en fonction de la fraction de Span20 (x_{Span20}) dans le mélange de tensio-actif avec une concentration globale de 0,84% en poids.

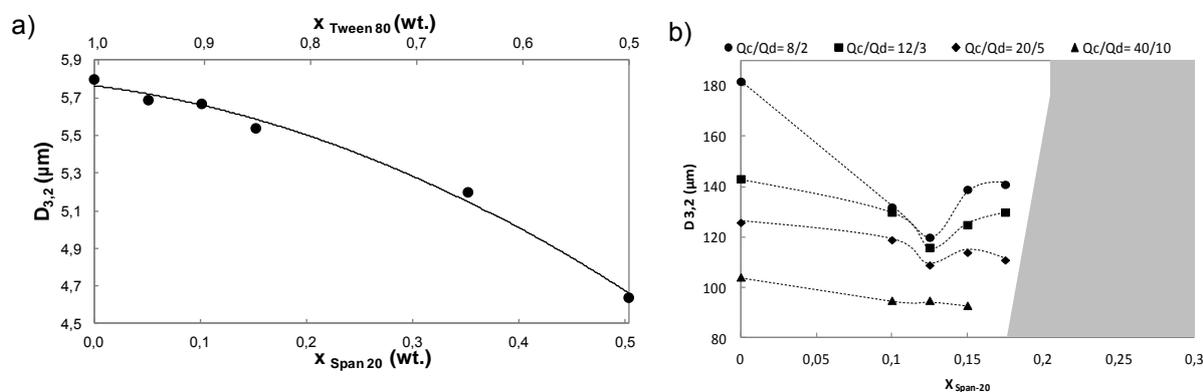


Figure 2.36 Évolution du diamètre des gouttelettes d'huile en fonction de la fraction Span 20 dans le mélange de surfactifs pour les émulsions de Tween 80, Span 20 (0,84 en poids.%) / IPM / eau obtenues par (a) agitation mécanique (b) microfluidique.

Le diamètre de Sauter, noté $D_{3,2}$, a été choisi pour cette étude, car il correspond à la valeur moyenne la plus utilisée dans de nombreux procédés et applications (Abismaïl et al., 1999). Il représente le rapport entre la surface de la goutte et son volume.

$$D_{3,2} = \frac{\sum \Delta F_i d_i^3}{\sum \Delta F_i d_i^2} \quad \text{Équation 2.15}$$

Comme rapporté par Tolosa et al., $D_{3,2}$ diminue proportionnellement avec la tension interfaciale (Tolosa et al., 2006). Le $D_{3,2}$ des gouttelettes d'huile obtenues par agitation mécanique (Figure 2.36a) diminue de 5,8 à 4,5 μm lorsque la fraction en poids de Span 20 augmente jusqu'à 0,5. D'autre part, pour les émulsions préparées par microfluidique (Figure 2.36b), l'évolution du diamètre des gouttelettes est plus complexe. Un fait important est le passage de gouttelettes au « *jet flow* » autour de $x_{\text{Tween}80} = 0,2$, représentée par la zone grisée de la Figure 2.36. Par conséquent, lorsque le caractère hydrophile de l'interface est réduit, la tension interfaciale diminue. En outre, l'évolution de la taille des gouttelettes présente une valeur minimale, qui disparaît lorsque le débit de la phase continue augmente. Un phénomène similaire a été observé pour les émulsions au voisinage du comportement WIII (Tolosa et al., 2006) et elle est liée à un état de transition avant de modifier le comportement de phase. Dans le cas d'émulsification microfluidique, l'augmentation de la taille des gouttelettes peut être liée au rapprochement du comportement de « *jet flow* »

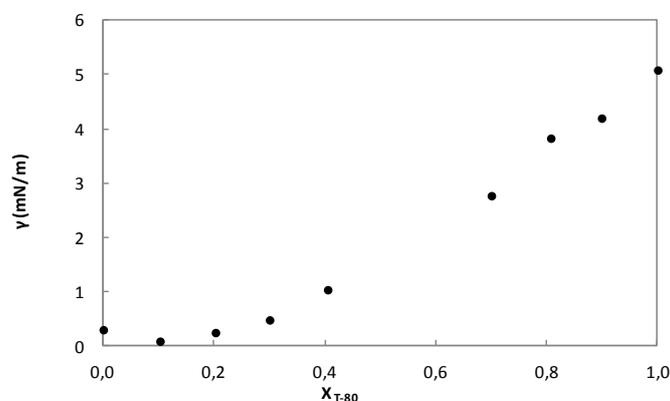


Figure 2.37 Courbe de tension interfaciale des systèmes Tween 80, Span 20 (0,84 en poids.%) / IPM / eau en fonction de la fraction de Tween 80 (X_{T-80}) dans le mélange de tensioactif.

Le débit de la phase continue a ensuite été changé entre 8 et 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour augmenter les forces visqueuses et ainsi diminuer la taille de gouttes. Plus le débit de la phase continue est importante, plus le taux de cisaillement appliqué à la phase dispersée augmente. Toutefois, lorsque le débit augmente, l'effet de la formulation sur la taille de goutte est masqué par les forces visqueuses. La taille de goutte est moins affectée par les variations de la tension interfaciale (i.e. $Q_c / Q_d = 40/10 \mu\text{L}/\text{min}$). Ces résultats sont analogues à l'effet de la vitesse d'agitation mécanique dans des conditions « batch » ou l'effet des variables de formulation est masqué par la puissance d'émulsification (Tolosa et al., 2006).

6.3 Influence de l' "Equivalent Alkane Carbon Number" des huiles sur la taille des gouttelettes

Six esters « cosmétiques », ont été choisis pour étudier leur influence sur la taille des gouttelettes des émulsions. Ces huiles sont respectivement le décanoate d'éthyle (EDec), dodécanoate d'éthyle (EDod), le myristate d'éthyle (EM), le myristate d'isopropyle (IPM), le dodécanoate d'hexyle (HD) et du trioctanoate de glycérol (GTO), qui présentent des valeurs de EACN égales à 2,3, 3,8, 5,3, 7,3, 9,4 et 12,3 respectivement (Ontiveros et al., 2013). La Figure 2.38 montre l'évolution du diamètre des gouttelettes en fonction des valeurs EACN.

Une dispersion de 0,84 en poids.% de tensio-actifs avec $x_{\text{Tween80}} = 0,85$ (HLB = 14) a été préparée en utilisant la puce « *flow focusing* » de 100 μm à deux débits différents (i.e. 12 et 20 $\mu\text{l}/\text{min}$) et avec un débit de phase dispersée telle que $\phi = 4$. Sur la Figure 2.38, la taille des gouttelettes diminue lorsque l'EACN de l'huile augmente. Comme le EACN est une mesure de la polarité de l'huile, cela signifie que le plus hydrophobe la phase huileuse le plus petite devient la taille de gouttelette (Cash et al., 1977; Cayias et al., 1977). Cependant, un minimum de $D_{3,2}$ a été trouvé autour EACN = 5, comme une conséquence de l'approche à un comportement d'écoulement de « *jet flow* » (représenté par la zone grise pour les valeurs de EACN > 12.3). Ce comportement coïncide avec les résultats obtenus sur la Figure 2.36 où la formulation a été modifiée en changeant le mélange d'agents surfactifs. L'effet de la formulation est ensuite confirmée ainsi que le fait que l'approche du comportement d'écoulement « *jet flow* » induit une augmentation de la taille des gouttelettes.

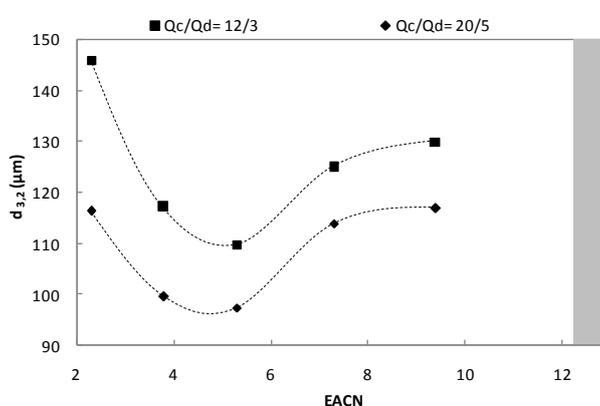


Figure 2.38. Influence du EACN sur la taille des gouttelettes d'émulsions du système Tween 80-Span 20 (0,84%)/Huile Cosmetique/Eau obtenues par émulsification dans une puce microfluidique « *flow focusing* » avec une jonction de 100 μm avec $\phi = 4$

6.4 Influence de la géométrie et de la formulation / optimisation de la taille des gouttelettes

Les résultats des sections antérieures nous ont permis de montrer que pour diminuer la taille de gouttes obtenues par microfluidique, plusieurs variables peuvent être modifiées sans changer la géométrie de la puce utilisée (i.e. variables de formulation et composition). Dans les variables de procédé la variable prépondérante est la vitesse de la phase continue, car elle augmente fortement le cisaillement, mais elle induit une forte dilution de l'émulsion obtenue. Cependant, comparée aux méthodes d'agitation mécanique, la taille des gouttelettes obtenues avec la puce est beaucoup plus grosse. En principe, les cartes de comportement de flux en fonction des variables de formulation et du nombre capillaire, devrait permettre de transposer les conditions d'obtention des gouttes à d'autres géométries ayant diamètres de jonction inférieures (Deckwer and Schumpe, 1993; Glicksman, 1984). Le « *scaling-up* » est une technique couramment utilisée pour le dimensionnement d'équipements en opérations unitaires, à partir de l'analyse des nombres sans dimensions qui décrivent le procédé. Pour la taille des gouttes dans des microcanaux, le nombre capillaire peut servir à ce but.

Pour deux géométries quelconques (i.e. 100µm et 14µm de diamètre à la jonction) il est possible d'établir l'expression suivante pour l'obtention des mêmes conditions de flux dans une jonction « *flow focusing* » :

$$Ca_a = Ca_b \quad \text{Équation 2.16}$$

Où Ca_a est le nombre capillaire de la géométrie numéro 1 (i.e. 100µ) et Ca_b le nombre capillaire de la géométrie numéro deux (i.e. 14µm). En remplaçant l'expression du nombre capillaire dans l'Équation 2.16 :

$$\frac{\mu \times V_a}{\gamma_{1,2}} = \frac{\mu \times V_b}{\gamma_{1,2}} \quad \text{Équation 2.17}$$

μ est la viscosité de la phase, $\gamma_{1,2}$ est la tension interfaciale à l'équilibre et V est la vitesse de la phase dans la jonction. En simplifiant l'expression :

$$V_a = V_b \quad \text{Équation 2.18}$$

Cela veut dire que pour garder les mêmes conditions du nombre capillaire, il faut conserver la vitesse des phases lorsqu'on travaille avec un même système. En substituant l'expression de la vitesse en fonction du débit :

$$\frac{Q_a}{a_a} = \frac{Q_b}{a_b} \quad \text{Équation 2.19}$$

Dans l'équation ci-dessus Q représente le débit de la phase et a l'aire transversale de la jonction. En mettant cette expression en fonction du diamètre on obtient l'équation suivante:

$$\frac{Q_a}{d_a} = \frac{Q_b}{d_b} \quad \text{Équation 2.20}$$

La lettre d représente le diamètre de la jonction. A partir de cette expression et les cartes de flux présentées dans la Figure 2.19, le débit de flux nécessaire pour l'obtention d'un régime contrôlé par la géométrie avec une puce de 14 µm de diamètre a été calculé pour le système Tween80/IPM/Eau-glycerol. En gardant le même ratio entre les débits des phases (i.e. $\phi = 4$), la variation de la taille de goutte a été déterminée en fonction du nombre capillaire de la phase continue. Le comportement est montré dans la Figure 2.39.

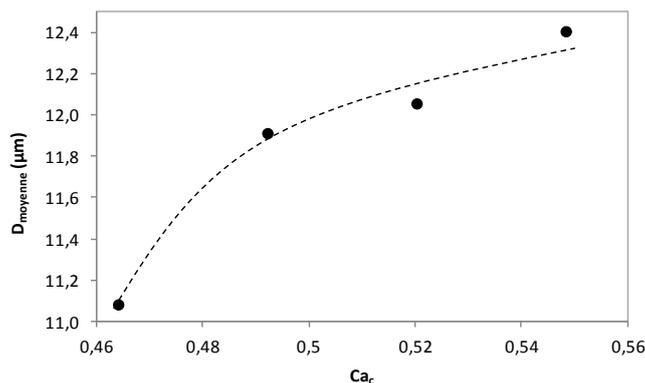


Figure 2.39 Variation de la taille de gouttes en fonction du nombre capillaire de la phase continue dans une puce de 14 μm de diamètre.

Au contraire des cas précédents, avec la puce de 14 μm , la taille de goutte augmente avec l'accroissement du nombre capillaire de la phase continue. Cependant, ce comportement n'est pas lié aux variables étudiées mais à une contrainte technique. La limite inférieure de détection du débitmètre utilisé pour contrôler le pompage à débit constante, est supérieure aux débits nécessaires pour l'obtention des gouttes avec la puce de 14 μm . En conséquence, des variations dans les débits induisent un effet antagoniste de l'effet du nombre capillaire sur la taille de gouttes. Cependant, les tailles de gouttes obtenues sont 10 fois plus petites qu'avec la puce de 100 μm et permettant d'obtenir des émulsions équivalentes en taille de goutte que les émulsions préparées par agitation mécanique.

6.5 Comparaison des techniques d'émulsification : agitation mécanique *versus* microfluidique

Dans Figure 2.40 l'émulsion obtenue par agitation mécanique a une taille moyenne de 5 μm avec une distribution très polydisperse alors qu'avec la puce microfluidique de 14 μm la taille de goutte moyenne est de 11 μm avec une population des gouttes monodisperse, caractéristique des émulsions obtenues à partir des dispersions dans de micro-canaux.

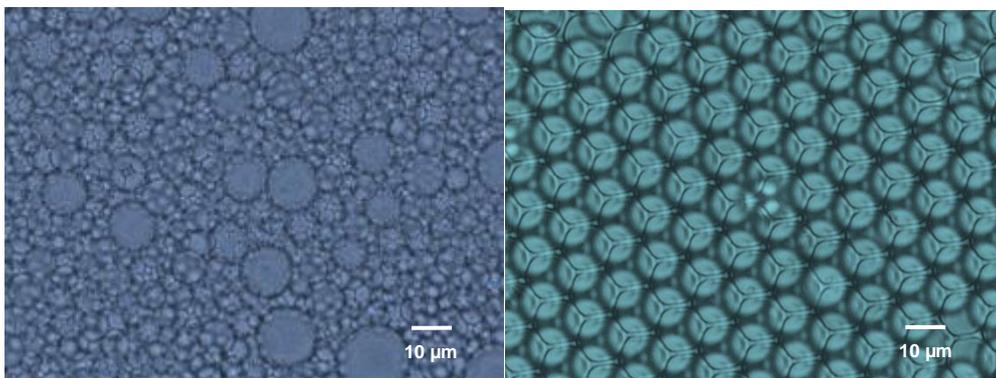


Figure 2.40 Emulsions obtenus à partir du système Tween 80/IPM/Eau-Glycerol avec 0,84% de surfactif et WOR = 4. A gauche émulsion obtenue après agitation mécanique. A droite émulsions obtenue avec une puce « *flow focusing* » de 14 μm de diamètre. Les deux photos sont au grossissement x1000.

La stabilité des émulsions a été suivie pendant 5 jours à l'aide d'un Turbiscan et pendant 2 mois par analyse visuelle directe. Les courbes de la lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur de l'échantillon par rapport au temps sont présentées dans la Figure 2.41. Les deux émulsions semblent avoir le même comportement au cours du temps. Le phénomène de crémage est très important en raison du rapport volumique utilisé. Etant donné que les gouttes d'huiles sont moins denses que la phase continue, elles sont soumises à la poussée d'Archimède et s'accumulent dans la partie haute de la dispersion. L'émulsion obtenue par microfluidique ayant une taille de goutte plus élevée, montre un volume plus important de la phase blanchâtre. Cela est mis en évidence par la rétrodiffusion de la lumière qui commence à une hauteur plus basse. En effet, l'aire entre les gouttes d'huile est plus importante lorsque la taille de particule est plus élevée, occupant un volume plus important dans le tube. Au fur et à mesure du temps, la rétrodiffusion de la phase supérieure augmente, montrant une évolution de la taille de gouttes (Leclercq et al., 2012). La zone où la rétrodiffusion est positive montre que la lumière passe au travers de l'échantillon en raison d'une faible concentration de gouttes. Malgré le phénomène de crémage, la hauteur de la phase blanche reste constante pendant 2 mois.

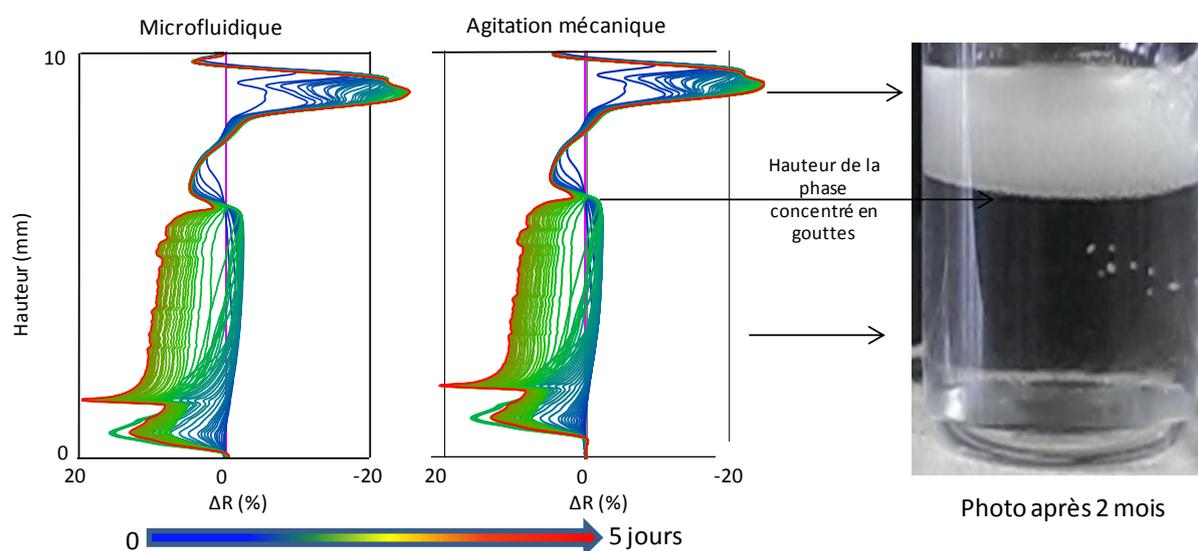


Figure 2.41 Stabilité des émulsions du système Tween80/IPM/Eau-Glycerol avec 0,84% de surfactif et WOR = 4 suivie pendant 5 jours à l'aide d'un laboratoire d'experts Turbiscan (Formulation) à T = 25 °C.

En général il a été montré à partir de ces résultats que les émulsions obtenues à partir de ces deux méthodes semblent avoir la même stabilité dans l'intervalle de temps étudié. Finalement, on peut dire que le principal avantage de la microfluidique est la possibilité d'obtenir une distribution monodisperse de taille de gouttes. Cela est important par exemple lors de l'encapsulation des fragrances qui sont sujets du mûrissement d'Ostwald en raison d'une solubilité notable de certaines terpénoides parfumées dans la phase continue aqueuse.

7. CONCLUSIONS

L'effet des plusieurs variables de formulation (EACN, salinité, température, nature du tensioactif) et de composition (rapport volumique des phases), a été constaté par les différentes expériences présentés dans ce chapitre. D'abord, l'influence du pré-équilibre du système SDS-butanol/Toluène/eau a permis de montrer que les tensions interfaciales ultra-basses obtenues au voisinage de la formulation optimale favorisent le régime d'écoulement du type « *jet-flow* ». Des cartes montrant l'influence de la formulation selon le comportement de flux ont été établies. L'obtention du « *jet flow* » quel que soit débit de la phase continue à la formulation optimale des systèmes SEH (minimum de tension) a permis de vérifier l'utilisation du comportement de flux pour la mise en place des balayages de formulation.

Plusieurs familles de surfactifs ont été analysées dans une géométrie « *flow focusing* » : la famille des C_iE_4 étudiée en fonction de l'EACN de l'huile permet d'observer le changement de l'écoulement à débits constants des deux phases. La formulation menant au « *jet flow* » coïncide avec le PACN du surfactif $C_{10}E_4$ (EACN =8). Pour des surfactifs comme le $C_{12}E_4$ la tendance est inversée et l'EACN obtenu autour de 10 est plus faible que le PACN (12) de ce surfactif. Ces balayages de formulation ne permettent donc pas la détermination du PACN des surfactifs La détermination de l'huile menant à la formation du *jet flow* avec le *Dehydol O4* (C_8E_4 grade technique) dispersé dans la phase huileuse, montre une valeur plus faible (EACN = 2,5) par rapport au C_8E_4 pur (EACN = 4). Cela est une conséquence de la ségrégation des divers homologues de C_8E_j (J entre 0 et 8) constituant le *Dehydol O4*, entre l'interface est le sein de la phase huileuse.

L'analyse du comportement de flux par des variations dans la tête hydrophile des ammoniums quaternaires permettent d'identifier l'huile chlorée menant à la formation du « *jet flow* ». En comparant ces résultats avec les balayages du système à l'équilibre, la formulation optimale tombe à des valeurs similaires à la région d'obtention du *jet flow*. Ces surfactifs forment une interface plus proche du comportement à l'équilibre que les C_iE_j . Ensuite, l'étude des variations du comportement de flux avec la température, a été réalisé en utilisant des surfactifs sensibles à la température comme les C_iE_j . Cela permet la comparaison des surfactifs des structures similaires. De façon inattendue, il est apparu que la température d'obtention du « *jet flow* » est indépendante de la position initiale du surfactif (phase continue ou dispersée). En outre, un phénomène d'hystérésis du comportement de flux a été observée lors des cycles de refroidissement et échauffement du système microfluidique.

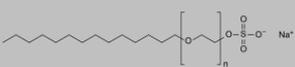
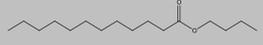
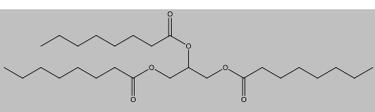
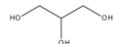
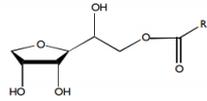
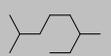
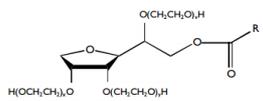
Des paramètres de formulation comme l'EACN et le HLB modifient la taille de gouttes des émulsions, présentant un minimum de taille lors du rapprochement de la frontière de changement de comportement de flux. Ce minimum de taille disparaît par l'augmentation du cisaillement avec le débit des phases. Les techniques d'émulsification microfluidique permettent la formation des émulsions stables et mono disperses, de taille comparable à des émulsions obtenues par agitation mécanique, qui dépende fortement du diamètre de la puce utilisée ainsi que du débit relatif des phases. Les émulsions obtenues par les deux méthodes présentent une stabilité similaire (2 mois), avec un crémage très important du au WOR élevé utilisé.

8. PARTIE EXPERIMENTALE

8.1 Résumé des produits utilisés

Les caractéristiques des produits commerciaux utilisés pendant ces travaux sont décrites dans le **Tableau 2.9**.

Tableau 2.9 Description des produits commerciaux utilisées.

Nom du produit	N° de CAS	Structure	Fournisseur	Pureté
Dodécylsulfate de sodium	151-21-3		Across	99%
Toluène	108-88-3		Sigma Aldrich	99%
NaCl	7647-14-5	-		
1-Butanol	71-36-3		Sigma Aldrich	99%
Myristate d'isopropyl	110-27-0		Sigma Aldrich	99%
Myristate d'ethyl	124-06-1		Sigma Aldrich	99%
Dodécanoate d'ethyl	106-33-2		Sigma Aldrich	98%
Décanoate d'ethyl	110-38-3		Sigma Aldrich	99%
Trioctanoate de glyceril	621-71-6		Sigma Aldrich	99%
Glycerol	56-81-5		Across	99%
Dehydol O4	-		Cognis	98%
Tween 80	9005-65-6		Fluka	Mélange
Myrcane	2051-30-1		Givaudan	99%
Span 20	1338-39-2		Fluka	Mélange

Les tétraéthylèneglycol alkyl éthers (C₁E₄) ont été synthétisés selon une méthode décrite ailleurs (Gibson, 1980; Queste et al., 2007). Leur pureté a été évaluée par des analyses CPG et RMN (>99%) et en comparant la température de point de trouble avec la valeur de référence. Les composés ont été distillés deux fois sous pression réduite (T = 174°C/ P= 2,4*10⁻² mbar).

Au niveau des ammoniums quaternaires, leur synthèse a été faite à partir de la méthode décrite dans les travaux de Fressancourt *et al.* (Fressancourt-Collinet, 2011). Leur pureté a été suivie par des analyses RMN. Etant donné que ces composés sont des produits hygroscopiques, ils sont stochés sous des conditions au vide dans un dessiccateur et la quantité d'eau adsorbée dans les cristaux avant d'utilisation a été vérifiée par la méthode Karl Fisher.

8.2 Balayages de formulation

Les échantillons ont été préparés en pesant successivement de l'eau (W), de l'huile (O) et de surfactif (S). Dans tous les échantillons, le rapport Eau/huile est égal à 1, c'est-à-dire la fraction massique d'eau « fw », définie comme $f_w = W/(W+O)$, est égale à 0,5. Le système SHE a été mélangé doucement pour faciliter le contact entre les phases tout en évitant l'émulsification. Les flacons ont été ensuite placés dans un bain thermostatique HUBER Ministat 125 à la température « T » requise ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) jusqu'à ce que la séparation de phase et l'équilibre soient atteintes, normalement entre un jour et jusqu'à 5 jours dans le voisinage des zones de transition. L'inspection visuelle des flacons a permis de déterminer le comportement de phase afin de les classer en fonction de la nomenclature établie par Winsor (Winsor, 1954). A cette fin on utilise un laser vert (375nm) qui met en évidence la présence de la phase microémulsion.

8.3 Détermination du comportement de flux

Pour l'observation du comportement de flux des systèmes SHE hors équilibre, les phases huileuses et aqueuses ont été préparées séparément, ajoutant le surfactif dans la phase pour laquelle il est soluble. Etant donné que les solutions soumises à hautes pressions dans les tuyaux libèrent du gaz solubilisé naturellement dans les liquides, celles-ci sont dégazé aux ultrasons pendant 15min avant d'être insérées dans la chambre pressurisée de la pompe « *Mythos* ». Ensuite, les débits sont fixés à valeur constante pour l'observation de l'interaction des deux phases dans la jonction « *flow focusing* » (Figure 2.42) à partir d'un microscope à haute définition. Pour assurer l'équilibre cinétique du système, l'enregistrement des images est fait après 10 min de contact entre les phases ou après d'avoir éliminé toutes les bulles d'air empêchant l'écoulement.

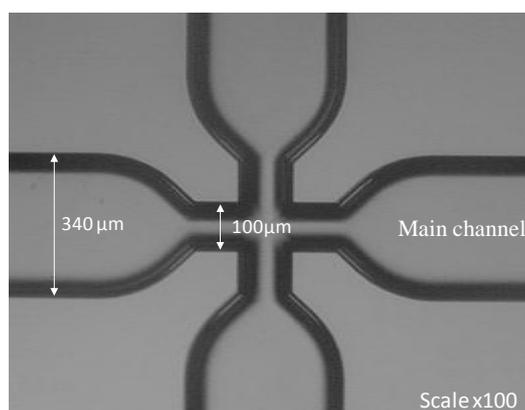


Figure 2.42 Photographie au microscope de la puce de jonction 100 μm au grossissement x100.

Pour les cas des systèmes pré-équilibrés du système SDS-butanol/Toluène/Eau, le balayage de formulation en fonction de la salinité a été mis en place selon la méthode décrite antérieurement. Puis, les phases ont été prélevées soigneusement pour être ensuite pompées dans la puce.

8.4 Détermination de la température de changement de comportement de flux

Le montage pour l'analyse du comportement de flux des C_iE_j en fonction de la température est montré dans la Figure 2.43.



Figure 2.43 Montage pour le contrôle de la température de la puce.

La camera intégré au microscope a été programmé pour enregistrer une image toutes les 20 secondes pendant que la puce était dans le cycle d'échauffement /refroidissement. Le contrôle de température a été fait par l'utilisation d'une plaque chauffante permettant de fournir la chaleur à la puce à une vitesse de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le suivi de température a été fait avec un thermocouple branché directement à la surface de la puce. A partir de l'ajustement linéaire de données, le ratio entre la température et le nombre d'image permet d'identifier la température précise de changement du comportement de flux. Lors du refroidissement, la plaque chauffante a été éteinte et la puce a été laissée refroidir naturellement en suivant la diminution de température en fonction du temps (Figure 2.44 à droite).

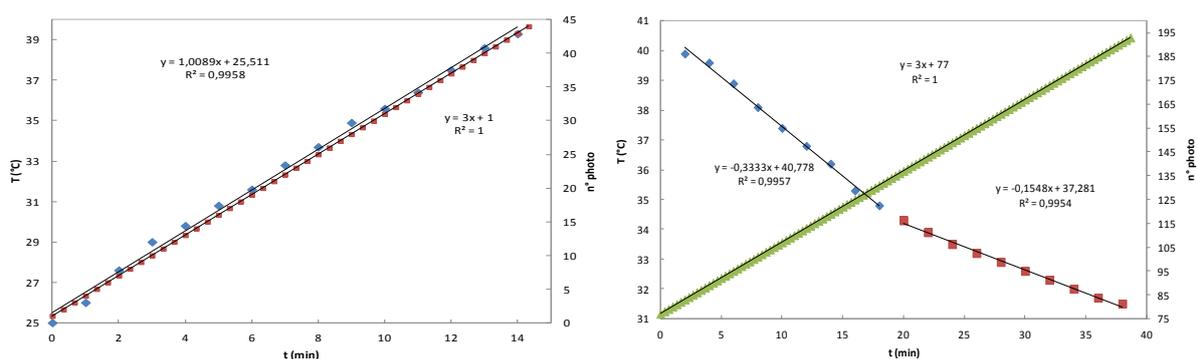


Figure 2.44 Courbe de température en fonction du nombre d'image prise par le microscope. A gauche rampe de température d'échauffement, à droite procédé de refroidissement.

8.5 Préparation des émulsions par agitation mécanique

Les émulsions H/E obtenues par agitation mécanique ont été faites avec le protocole suivant : la phase aqueuse, contenant 0,01 M NaCl, 0,84% de surfactif et des quantités variables de glycérol a

été ajouté dans le flacon, puis la phase huileuse contenant le surfactif lipophile est ajoutée. L'agitation a été effectuée à l'aide d'une turbine Ultra-Turrax IKA-T10, placé à l'interface eau / huile à 8000 rpm pendant 50 s. La distribution de la taille des gouttelettes des émulsions résultantes a été déterminée avec un appareil Malvern Mastersizer.

La stabilité de l'émulsion a été étudiée par diffusion multiple de la lumière à 25 °C (Lemarchand et al., 2003). Cela a été fait à l'aide d'un laboratoire d'experts Turbiscan (Formulation), un appareil qui balaye un faisceau de lumière le long de l'échantillon et mesure la quantité de celle-ci qu'a été transmise et rétrodiffusée.

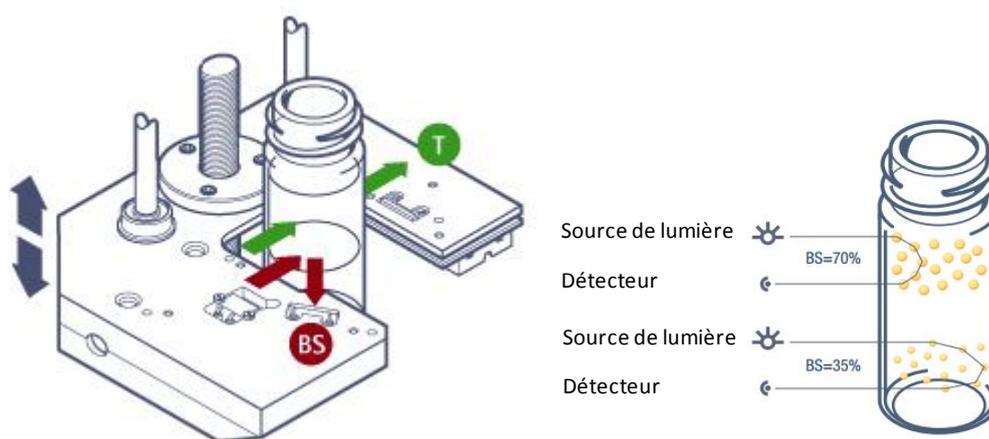


Figure 2.45 Fonctionnement du Turbiscan pour la détermination de la stabilité des émulsions. T = lumière transmise, BS= lumière rétrodiffusée.

8.6 Préparation des émulsions par microfluidique

Chaque phase a été préparée séparément en dissolvant l'agent surfactif hydrophile (i.e. Tween 80) dans la solution aqueuse de NaCl-glycérol et le surfactif hydrophobe (i.e. Span 20) dans la phase huileuse. Ils ont ensuite été dégazés pendant 15 min à l'aide d'ultrasons et ensuite placés dans les pompes. L'observation du comportement de l'écoulement a été faite grâce à un microscope stéréoscopique avec 7,5 x de zoom, jusqu'à 50 x grossissement. L'émulsion a été récupérée après 10 min de l'équilibrage dynamique du système. La taille des gouttelettes a été mesurée en utilisant un ImagicJ.

Pour le calcul du nombre capillaire, la viscosité des phases et la tension interfaciale ont été déterminés. Les mesures de la tension interfaciale ont été effectuées en utilisant un tensiomètre à goutte tournante Site 100 KRUSS muni d'un logiciel d'analyse de forme de goutte DSA2 d'un contrôle de la température. Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un rhéomètre rotatif Malvern Kinexus, qui était équipé d'une plaque à température à effet Peltier.

La géométrie de la puce utilisée pour la formation des émulsions de taille de goutte de l'ordre de 10µm est dans la Figure 2.46. Celle-ci peut être connectée dans le système décrit antérieurement en suivant le même protocole de préparation des phases.

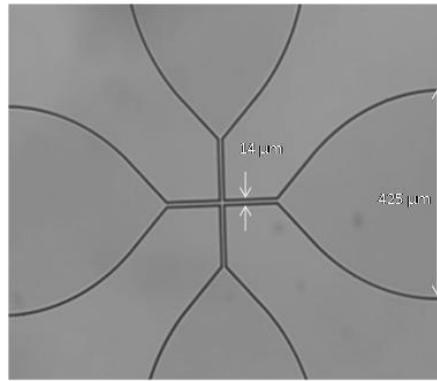


Figure 2.46 Photographie au microscope de la puce de jonction 14µm au grossissement x100.

Pour la calibration du débit avec les pompes « *Mythos* » inférieures à 1 µl/min (limite de détection du débitmètre installé) un suivi du débit en fonction de la pression d'alimentation de la pompe a été mise en place. L'ajustement linéaire ($R^2=0,98$) permet la prédiction du débit pour des valeurs inférieures à la limite de détection (Figure 2.47). Cependant, l'absence de débitmètre ne permet pas de contrôler la pompe à débit constanté avec le logiciel.

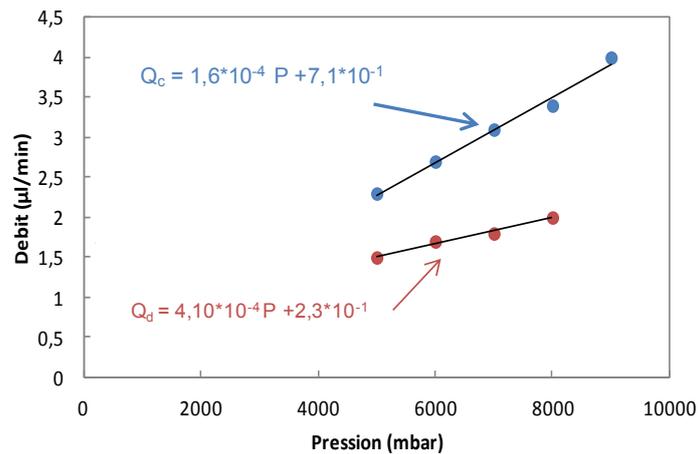


Figure 2.47 Courbe d'étalonnage du débit de flux en fonction de la pression de la pompe pour une puce de géométrie 14µm.

Chapitre 3

OXYDATION DANS DES EMULSIONS β -CD/SUBSTRAT DANS DES REACTEURS A
FLUX CONTINU

SOMMAIRE

1. Introduction	109
1.1 Les émulsions de Pickering : propriétés et caractéristiques physicochimiques	109
1.2 Emulsions de Pickering à base de cyclodextrines (CD)	115
2. Caractérisation du complexe cyclooctène-CD.....	120
3. Caractérisation des émulsions stabilisées par les complexes β -CD/Huile.....	121
4. Oxydation en émulsions stabilisées par les complexes β -CD/Substrat.....	126
4.1 Optimisation des conditions d'oxydation du cyclooctène	126
4.2 Oxydation d'autres alcènes	129
4.3 Oxydation des organosulfures	130
4.4 Oxydation des alcools	131
5. Oxydation dans des émulsions β -CD/Substrat dans des réacteurs à flux continu.....	133
5.1 Optimisation de l'émulsification en continu	133
5.2 Optimisation des conditions d'oxydation du cyclooctène	136
6. Comparaison de l'oxydation avec des émulsions β -CD/cyclooctène par Batch et en Flux continu	141
7. Conclusions	143
8. Partie expérimentale	144
8.1 Réactions en batch.....	144
8.2 Réactions en flux continu	145

1. INTRODUCTION

Les émulsions sont des dispersions microniques de deux liquides non miscibles stabilisées par un agent stabilisant, ou surfactif, encore appelé un émulsionnant dans ce cas précis (Anton et al., 2006). Les polymères amphiphiles, tels que le polyéthylène glycol (PEG) ou polyoxyde d'éthylène (PEO) peuvent également stabiliser les émulsions. Enfin, des particules solides peuvent jouer ce rôle. On parlera alors d'émulsions de Pickering du nom de *Percival Spencer Umfreville Pickering* (Figure 3.1), un scientifique anglais qui les observa en 1907 pour la 1^{ère} fois (Pickering, 1907). Les particules utilisées à cette fin ont des tailles inférieures au micron et possèdent des propriétés amphiphiles leur permettant préférentiellement de se localiser aux interfaces eau/huile.



Figure 3.1 *Percival Spencer Umfreville Pickering*

Ce chapitre est dédié aux émulsions de Pickering stabilisées par des complexes cyclodextrine (CD)/huile. La phase huileuse, dans notre cas, est constituée par un solvant ou par le substrat lui-même lorsqu'il est liquide permettant ainsi l'obtention de systèmes exempts de solvants organiques. Des diagrammes ternaires CD/eau/huile ont été élaborés de manière à définir les proportions des trois constituants permettant d'élaborer des émulsions stables. Les diverses émulsions ainsi obtenues ont été caractérisées sur un plan physicochimique par la détermination de la taille des gouttelettes, leur distribution de taille et par l'étude de leur stabilité en fonction du type de cyclodextrine et de la nature de l'huile. Dans un deuxième temps, les systèmes retenus ont été appliqués à l'oxydation catalytique de divers alcènes, d'alcools et de sulfures en présence du système catalytique oxydant : peroxyde d'hydrogène H_2O_2 / dodécatingstophosphate de sodium $[Na]_3[PW_{12}O_{40}]$. L'objectif de l'étude était ici d'élaborer un milieu réactionnel efficace, sans solvant, permettant l'oxydation catalytique d'un grand nombre de substrats par H_2O_2 tout en répondant au mieux aux principes de la Chimie Verte.

Pour finir, les avantages des réactions dans des micro-canaux discutés dans le chapitre 1 ont été évalués dans notre système de Pickering pour la formation *in situ* du complexe CD/substrat et la formation de l'émulsion en flux continu. Ultérieurement, la performance de ce système pour l'oxydation catalytique à flux continu a été testée et comparé avec des résultats obtenus en conditions discontinues.

1.1 Les émulsions de Pickering : propriétés et caractéristiques physicochimiques

La stabilité des émulsions de Pickering résulte de l'adsorption irréversible de particules à l'interface huile/eau qui, en créant une barrière mécanique, empêchent la coalescence des gouttelettes. Le type d'émulsion obtenue, *i.e.* eau-dans-huile ou huile-dans-eau, dépend de l'affinité préférentielle de la particule pour l'une des deux phases. En théorie, cette affinité peut être déterminée à partir de l'angle de contact θ . Selon la règle de Bancroft (Bancroft, 1913), la phase pour laquelle le surfactif (dans notre

cas la particule) a plus d'affinité, est la phase continue de l'émulsion. En conséquence, une particule avec un angle de contact inférieur à 90° (Figure 3.2) formera des émulsions huile-dans-eau (H/E) tandis que lorsque l'angle de contact est supérieur à 90° , l'émulsion obtenue sera du type eau-dans-huile (E/H). (Aveyard et al., 2003)

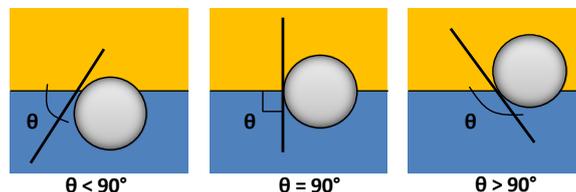


Figure 3.2 Angle de contact d'une particule à l'interface Eau/Huile.

Les propriétés physicochimiques de la particule jouent donc un rôle important lors de l'élaboration des émulsions de Pickering. Sa surface peut être modifiée chimiquement afin de moduler son affinité pour l'une des deux phases. La silice est typiquement le genre de particules classiquement utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering. Le Tableau 3.1 rassemble les différents types d'émulsions décrits dans la littérature en fonction de l'angle de contact et du type de particules.

Tableau 3.1. Relation entre le type d'émulsion et la nature de la particule utilisée et l'angle de contact. (Aveyard et al., 2003)

Nature de la particule	Huile	Angle de contact θ ($^\circ$)	Type d'émulsion
Sulfate de baryum	Dodécane	0	H/E
	Myristate d'isopropyle	0	H/E
Carbonate de Calcium	Dodécane	43	H/E
	Myristate d'isopropyle	39	H/E
Silice hydrophile	Dodécane	38	H/E
	Cyclohexane	37	H/E
	Myristate d'isopropyle	32	H/E
	Undécanol	38	H/E
Silice partiellement hydrophobe	Dodécane	83	H/E
	Cyclohexane	87	H/E
	Myristate d'isopropyle	101	E/H
	Undécanol	110	E/H
Silice Hydrophobe	Dodécane	135	E/H
	Cyclohexane	135	E/H
	Myristate d'isopropyle	175	E/H
	Undécanol	151	E/H
Polytétrafluoroéthylène	Dodécane	147	E/H
	Myristate d'isopropyle	175	E/H
	Undécanol	130	E/H

Une caractéristique importante des émulsions stabilisées par des particules solides est la **coalescence limitée**. En effet, l'énergie nécessaire pour désorber une particule ancrée à l'interface est très élevée ($\approx 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Binks, 2002). De plus, comme les particules ne sont pas solubles dans

le milieu, il est possible d'induire leur séparation du système biphasique eau/huile par centrifugation ou filtration, un avantage par rapport aux surfactifs lorsque l'on souhaite déstabiliser une émulsion.

Plusieurs configurations de solides à l'interface sont possibles, ce qui influence les propriétés finales de l'émulsion obtenue. L'organisation la plus simple est une monocouche où les particules recouvrent complètement la surface de la goutte (Figure 3.3a). Cette configuration permet une stabilisation car les monocouches de deux gouttes différentes se repoussent empêchant ainsi des phénomènes de coalescence (Lopetinsky et al., 2006). Une monocouche de particules peut également être partagée entre deux gouttes (Figure 3.3b). Les particules peuvent aussi former un réseau à deux dimensions sur la gouttelette comme schématisé sur les Figure 3.3c et d. Enfin, un réseau à trois dimensions peut se former autour des gouttes, en séparant les gouttes par des agrégats de particules (Figure 3.3e). La formation de ces différents types de configurations dépend de la nature de la particule et de l'huile, ainsi que de la concentration des particules dans l'émulsion.

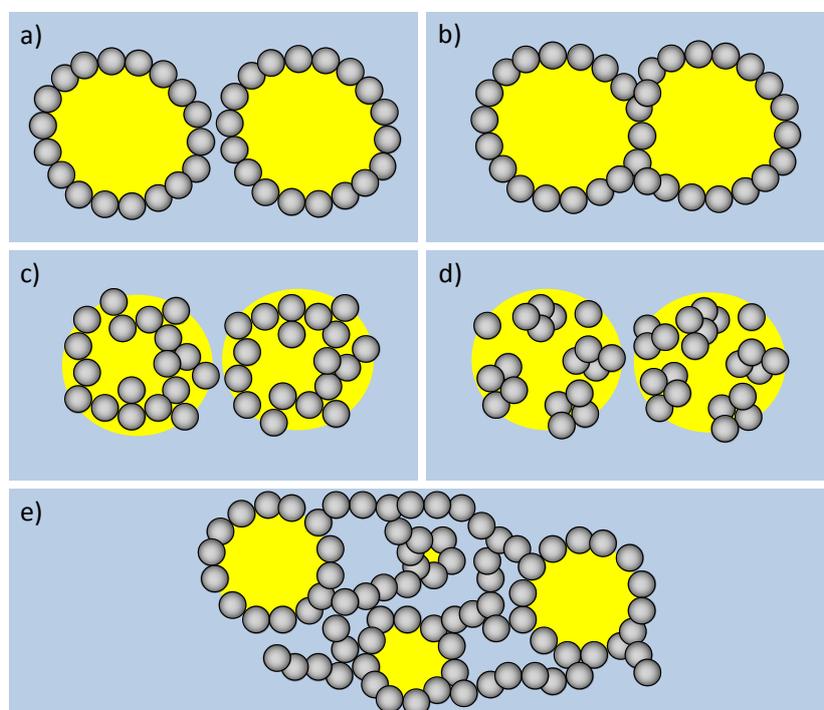


Figure 3.3. Différentes configurations possibles des particules dans les émulsions de Pickering. (a) bicouche (b) réseau ponté (c) réseau agrégé 2D (d) domaines 2D et agrégé (e) réseau 3D. (Lopetinsky et al., 2006)

Une des méthodes pour contrôler la taille des gouttes et obtenir des émulsions monodisperses se s'appuie sur le phénomène de "**coalescence limitée**" (dû à l'ancrage des particules à l'interface grâce aux fortes énergies d'adsorption) (Binks, 2002). Pour cela, une faible quantité de particules est introduite dans le mélange sous agitation. Puis, lorsque l'agitation s'arrête, les gouttes, partiellement recouvertes de particules, coalescent jusqu'au moment où l'interface est suffisamment protégée. De plus, comme les particules sont adsorbées de façon irréversible à l'interface, ces émulsions sont stables pendant plusieurs mois. Le diamètre final des gouttes peut être contrôlé en ajustant la concentration des particules, celui-ci peut être déterminé par l'équation suivante :

$$\frac{1}{D} = \frac{s_f m_p}{6V_d} \quad \text{Équation 3.1}$$

Où m_p est la masse de particules introduite, V_d est le volume de la phase dispersée, s_f est la surface spécifique, c'est-à-dire la surface de la gouttelette couverte par unité de masse des particules.

L'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface E/H peut être déterminée à partir d'un bilan de forces (Binks and Lumsdon, 2000; Clint and Taylor, 1992; Levine et al., 1989). Prenons une particule p de rayon R dans une phase liquide α , puis adsorbée à l'interface $\alpha\beta$. On suppose que les effets de la gravité sont négligeables et on définit les interfaces $p\alpha$, $p\beta$ et $\alpha\beta$ ayant respectivement des tensions interfaciales $\gamma_{p\alpha}$, $\gamma_{p\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$. L'adsorption de p se traduit par la réduction de la surface de contact $p\alpha$ au profit de la surface $p\beta$ ainsi que la réduction de la surface de contact $\alpha\beta$. Prenons le cas où la particule se trouve dispersée dans la phase α , le bilan d'énergie (E_α) est le suivant :

$$E_\alpha = \gamma_{\alpha\beta} S + \gamma_{p\alpha} (S_\alpha + S_\beta) \quad \text{Équation 3.2}$$

S représente l'aire de l'interface $\alpha\beta$ n'ayant aucune particule adsorbée. Puis, Lorsque la particule est adsorbée à la surface, le bilan d'énergie est le suivant (E_β) :

$$E_\beta = \gamma_{\alpha\beta} (S - S_{\alpha\beta}) + \gamma_{p\alpha} S_\alpha + \gamma_{p\beta} S_\beta \quad \text{Équation 3.3}$$

L'énergie d'ancrage de la particule est donc définie comme la différence d'énergie entre les deux états antérieurement décrits :

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = \gamma_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} - (\gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha}) S_\beta \quad \text{Équation 3.4}$$

A partir de la Loi de Young à l'équilibre et en considérant la particule comme une sphère parfaite, l'énergie qui retient la particule à l'interface est décrite par :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta} \pi R^2 (1 - \cos \theta)^2 \quad \text{Équation 3.5}$$

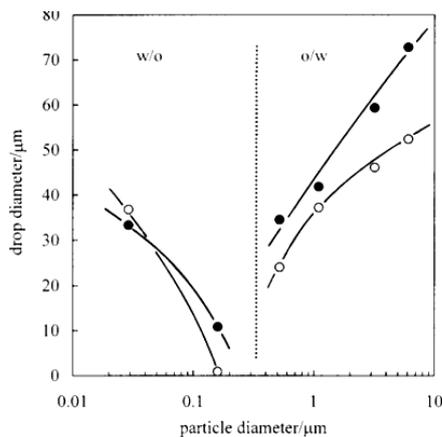


Figure 3.4 Taille des gouttes des émulsions stabilisées par des particules de latex hydrophile en fonction de la taille des particules. (Binks and Lumsdon, 2001)

En analysant cette expression, on s'aperçoit que l'énergie d'ancrage est toujours positive, et donc les particules ne bougeront pas de l'interface à moins qu'une force externe soit appliquée, par exemple une force centrifuge.

La taille des particules permettant la stabilisation de l'émulsion a une forte influence sur les propriétés finales telles que la taille des gouttes et la stabilité (Binks and Lumsdon, 2001). Sur la Figure 3.4 on observe le comportement de la taille des gouttes des émulsions du système cyclohexane/eau en présence des particules hydrophiles de silice. On remarquera l'existence d'une ligne d'inversion transitionnelle à des tailles de

particules de 0,3 μm . Aux valeurs plus petites, des émulsions E/H sont obtenues et au-delà de cette taille, on obtient des émulsions H/E. Les émulsions obtenues à proximité de cette ligne d'inversion présentent les tailles de gouttes les plus faibles ainsi que la stabilité la plus élevée en termes de crémage et de sédimentation. Plus on s'éloigne de cette ligne d'inversion, plus la taille des gouttes est importante.

L'influence de la salinité a également été largement étudiée. En effet, comme la plupart des particules colloïdales sont chargées, *i.e.* particules de silice modifiée ?, la présence d'électrolytes modifie leur comportement en solution. En fonction de la concentration en sel, les particules peuvent flocculer et modifier ainsi la stabilité du système. Il a été montré que les émulsions les plus stables sont obtenues avec des particules moyennement flocculées par rapport à celles où la flocculation est totale (Aveyard et al., 2003). En présence de LaCl_3 dans des émulsions de toluène dans l'eau stabilisées par des particules d'Aerosil 200 (*i.e.* silice hydrophile de taille moyenne égale à 12 nm), l'effet de la concentration du sel et du pH a été évalué. (Binks and Lumsdon, 1999). Pour des concentrations entre 1 et 2 mM de LaCl_3 à pH 10, les solutions aqueuses deviennent légèrement troubles dû à la présence de floccs. Ces conditions correspondent à la stabilité maximale des émulsions. La présence d'électrolytes rend les particules légèrement hydrophobes, grâce aux répulsions électrostatiques, favorisant leur présence à l'interface. Au-delà de 2 mM, les floccs augmentent de taille et l'adsorption à l'interface diminue ainsi que la stabilité des émulsions. Le même effet a été obtenu lors de la formation des émulsions E/H stabilisées par des cristaux de tristéarate de glycérol et addition de surfactifs : α -monoleate de glyceryl et diethylhexyl sulfosuccinate de sodium. (Lucassen-Reynders and Tempel, 1963).

Plusieurs études ont démontré que la taille des gouttes dans une émulsion de Pickering diminue avec l'augmentation de la concentration des particules (Binks and Whitby, 2004). Par exemple, la Figure 3.5 décrit la variation de la taille moyenne des gouttes pour une émulsion de polydiméthylsiloxane (PDMS) dans l'eau stabilisée par des particules de silice, en fonction de la concentration de particules et du paramètre n_i/n_a , c'est-à-dire le ratio entre le nombre de particules disponibles (n_i) et le nombre de particules nécessaires pour former une monocouche la surface des gouttes (n_a). Pour ce système, lorsque la concentration de silice varie entre 0 et 3 % en poids, la taille des gouttes diminue d'un facteur 5 tandis que le ratio entre les particules disponibles et requises (n_i/n_a) reste autour de l'unité, en montrant que la taille des gouttes est contrôlée par la concentration des particules. Puis, à des concentrations au-delà de 3 % en poids,

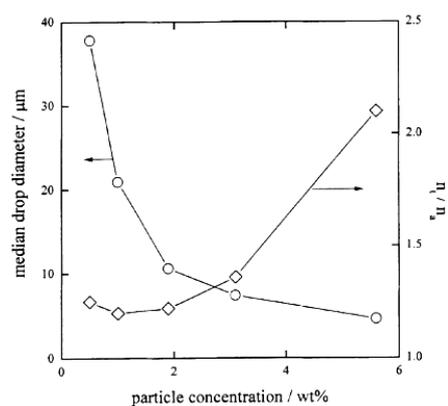


Figure 3.5 Variation de la taille de goutte des émulsions de PDMS dans l'eau stabilisée par des particules de silice en fonction de la concentration de particule.

la taille reste approximativement constante tandis que le ratio n_i/n_a augmente jusqu'à 2. Cela veut dire

qu'il existe un excès de particules qui restent dans la phase continue en formant des agrégats (pic dans l'analyse de taille des gouttes autour de 1 μm).

D'autres travaux ont démontré l'existence d'agrégats de particules dans la phase externe même lorsque la surface des gouttes n'est pas complètement couverte, démontrant ainsi qu'une grande concentration des particules ne signifie pas forcément un recouvrement total de la surface disponible (Levine et al., 1989; Yan and Masliyah, 1993). De plus, la formation d'un réseau des particules flocculées est possible, lorsque la concentration est suffisante, ce qui augmente la stabilité des émulsions en empêchant la coalescence (Abend and Lagaly, 2001). Ce cas se rencontre par exemple lorsque des particules d'argile sont ajoutées dans des émulsions H/E (Thieme et al., 1999).

Une autre variable importante lors de la formulation des émulsions de Pickering est la position initiale de la particule au moment de l'émulsification. En effet, les interactions entre le solide et la phase liquide dans laquelle elle est introduite peuvent jouer sur le type d'émulsion obtenu. Prenons l'exemple des particules ayant un angle de contact proche de 90° comme la silice avec 67% de groupements hydroxyles libres à la surface. Dans ce cas, la phase continue de l'émulsion favorisant une stabilité maximale sera celle dans laquelle les particules auront été préalablement dispersées (Binks and Lumsdon, 2000). D'ailleurs, si une particule hydrophobe est dispersée initialement dans l'eau, lors de l'agitation de l'émulsion, une énergie additionnelle sera nécessaire pour faire migrer les particules à l'interface. (Asekomhe et al., 2005)

La nature de l'huile utilisée dans la formulation d'une émulsion quelconque modifie directement ses propriétés finales (taille de goutte, viscosité, etc.) ainsi que son type (E/H ou H/E). Les émulsions de Pickering n'échappent pas à cette influence car en fonction de l'huile utilisée, la mouillabilité des particules et la tension interfaciale changent. Divers études ont été menées à ce sujet en utilisant des huiles non polaires comme les hydrocarbures et des huiles polaires comme des alcools. L'ensemble de ces résultats est compilé dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Influence de la nature de l'huile sur les propriétés des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de silice (Binks and Lumsdon, 2000).

Huile	γ_{ne} (mN/m)	Angle de contact θ (°)	Type d'émulsion
Perfluoroheptane	56,7	92	E/H pas stable, H/E stable
Dodécane	52,5	122	E/H pas stable, H/E stable
PDMS (0,65 cP)	38,7	105	E/H pas stable, H/E stable
PDMS (50 cP)	38	123	E/H stable, H/E stable
Toluène	36	125	E/H stable, H/E stable
Myristate de méthyle	25,3	164	Stabilité E/H diminue avec la fraction d'eau
Undécanol	9,5	160	E/H instable
Eugénol	9	144	Stabilité E/H diminue avec la fraction d'eau

1.2 Emulsions de Pickering à base de cyclodextrines (CD)

Les cyclodextrines (CD) sont des molécules en forme de cône tronqué formé par des unités glucosides. Grâce à cette structure, une cavité apolaire permet l'inclusion de molécules invitées. Les CD étant hydrosolubles, elles permettent d'augmenter significativement la concentration de molécules organiques dans l'eau. Les propriétés physiques dépendent de la taille de l'anneau (Tableau 3.3). Les CD natives (origine naturelle, provenant de la dégradation de l'amidon par l'action de la bactérie *Bacillus macerans*) (Jeang et al., 2005) les plus utilisées sont la α - β - et γ -CD avec 6, 7 et 8 groupes glucosides respectivement (Figure 3.6). En raison de leur faible solubilité dans l'eau, elles sont souvent chimiquement modifiées, en ajoutant des groupes hydrophiles comme des aminés, esters ou éthers (Duchêne et al., 2003).

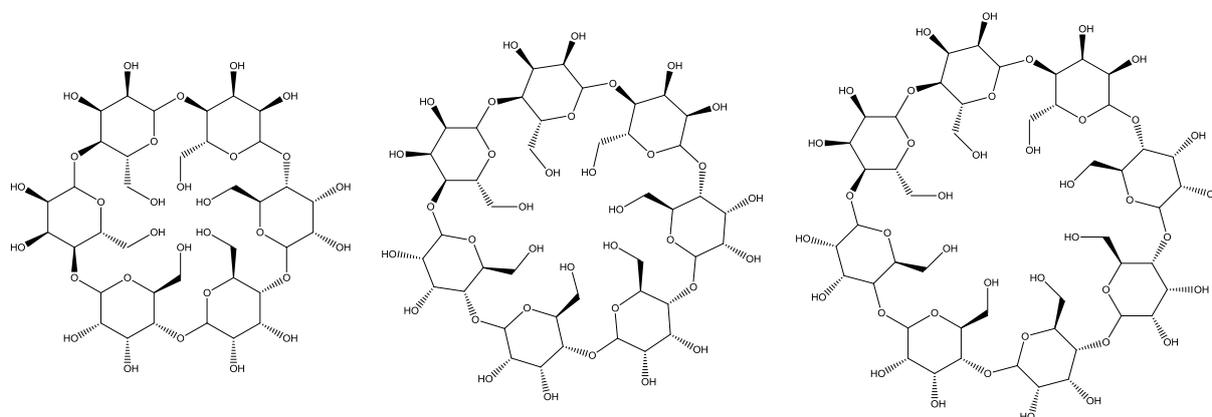


Figure 3.6 Structure chimique des cyclodextrines natives. De gauche à droite α -, β -, γ -CD avec 6, 7 et 8 groupes glucosides respectivement.

La formation d'un complexe d'inclusion entre la cyclodextrine et la molécule hébergée dans sa cavité hydrophobe a lieu grâce à des interactions faibles de type van der Waals, sans aucune liaison covalente. Étant donné que ce sont des molécules biodégradables et biocompatibles, elles sont utilisées dans de nombreuses formulations cosmétiques et pharmaceutiques, pour l'encapsulation d'actifs ou de molécules olfactives, entre autres (Del Valle, 2004). Quelques exemples de produits commerciaux du marché européen sont donnés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.3 Caractéristiques des CD-natives les plus utilisées (Magnúsdóttir et al., 2002).

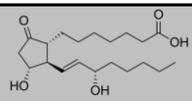
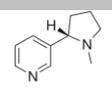
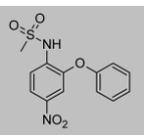
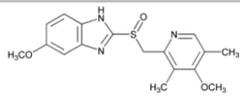
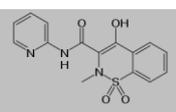
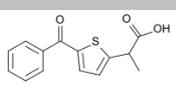
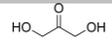
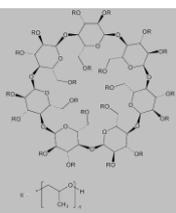
Cyclodextrine	Masse Molaire	Solubilité dans l'eau (mg/mL)	Prix (€/Kg)
α -cyclodextrine	972	145	33
β -cyclodextrine	1135	18.5	4
γ -cyclodextrine	1297	232	58

Deux types d'interactions sont possibles lorsqu'une molécule rencontre une cyclodextrine en solution : des **interactions d'inclusion** où la molécule est accueillie dans la cavité hydrophobe et des **interactions d'association** où les interactions entre la molécule et la CD ont lieu dans la partie hydrophobe de la molécule. L'inclusion est régie par un équilibre caractérisé par une **constante K_c** .

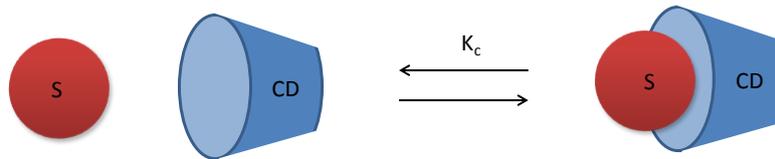
spécifique de chaque complexe d'inclusion (Équation 3.6). Plus la constante est élevée, plus l'affinité est forte entre la CD et la molécule invitée.

La constante de formation du complexe d'inclusion prend en compte les forces d'interaction entre les deux espèces et varie de façon inversement proportionnelle à la température : plus la température est élevée, plus la constante est faible. Cependant, selon la topographie de la molécule, plusieurs CDs peuvent interagir avec différents sites hydrophobes. Dans ce cas, plusieurs constantes d'inclusion existent (Duchêne et al., 2003). Les complexes les plus fréquents sont du type 1 : 1 (une molécule de CD : une molécule invitée). Lorsque la molécule est trop grande, des complexes de type 2 : 1, 3 : 1 peuvent être formés. La cyclodextrine, qui possède un site de reconnaissance moléculaire, est adaptable à la molécule invitée (*i.e.* taille de la cavité) ; la formation du complexe va donc dépendre de la taille de la molécule à encapsuler. Par exemple, pour les acides gras dont la longueur de la chaîne est inférieure à 8 atomes de carbone, l'affinité est meilleure avec l' α -CD. D'autre part, lorsque la chaîne augmente (C_{10} et C_{11}), il est préférable de recourir à la β -CD (Duchêne et al., 2003).

Tableau 3.4 Exemples des produits commerciaux contenant des CDs. (Magnúsdóttir et al., 2002)

Cyclodextrine	Molécule encapsulée	Application	Structure de la molécule	Nom du produit
α -CD	Alprostadil	Vasodilatateur		Prostavastin
β -CD	Nicotine	Stimulant		Nicorette
β -CD	Nimesulide	Anti-inflamatoire		Nimedex, Mesulid
β -CD	Omeprazol	Medicament pour l'estomac		Omebeta
β -CD	Piroxicam	Anti-inflamatoire		Brexin
β -CD	Acide tiaprophenique	Antibiotique		Surgamyl
β -CD	Acide salicylique	Antiseptique.		Ganassini
CD	Dihydroxyacetone	Autobronzants		Crème de bronzage
β -CD	hydroxypropyl beta-cyclodextrin	Retenir les molécules malodorantes		Febreze

Il a été constaté que les α- et β-CDs ne modifient pas la tension de surface de l'eau mais diminuent en revanche la tension interfaciale entre l'eau et l'huile de soja par exemple (Duchêne et al., 2003). En effet, la cavité de la cyclodextrine séquestre une chaîne grasse du triglycéride, ce qui permet d'obtenir un précipité solide amphiphile, avec une partie polaire constituée par la CD et la chaîne d'acide gras complexée, et une autre partie hydrophobe avec les deux chaînes d'acides gras libres. La particule se place à l'interface eau/huile, permettant la stabilisation de l'émulsion, et conduisant ainsi à une émulsion de Pickering de type H/E.



$$K_c = \frac{[SCD]}{[S][CD]} \tag{Équation 3.6}$$

Les précipités obtenus par complexation de l'α-CD et des alcools linéaires de chaînes carbonées de C₆ à C₁₀ (Figure 3.7) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Hashizaki et al., 2007). Les diffractogrammes obtenus sont très différents de ceux des CD natives, confirmant ainsi la formation de complexes d'inclusion. De plus, des différences entre les diffractogrammes ont été observées selon le type d'huile utilisé, notamment au niveau de l'intensité des pics. Un autre fait observé dans ces études est celui de la longueur de la chaîne carbonée sur la stabilité de l'émulsion obtenue. En effet, plus la chaîne hydrophobe de l'alcool est longue, plus la région correspondant à des émulsions stables est étendue dans le diagramme ternaire CD/*n*-alcool/Eau. Le même effet a été constaté lors de l'utilisation des *n*-alcanes (Figure 3.8) comme phase dispersée de l'émulsion (Inoue et al., 2008a).

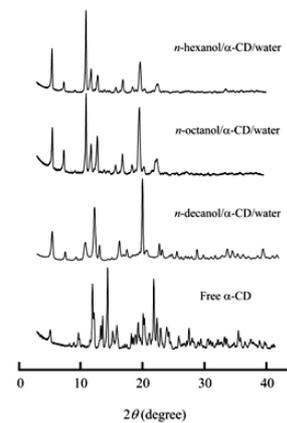


Figure 3.7 Diffractogrammes des analyses de rayon X des précipités présents dans les émulsions *n*-alcool/α-CD/Eau (Hashizaki et al., 2007).

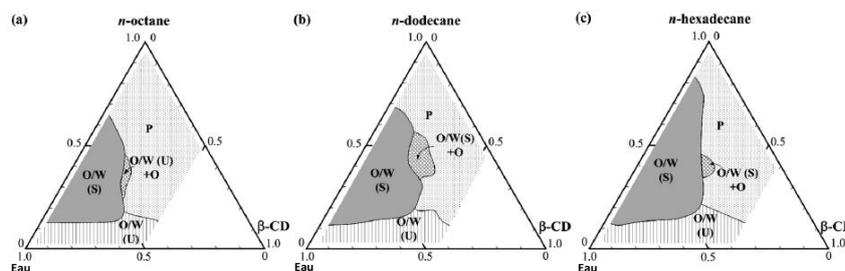


Figure 3.8 Diagrammes ternaires des systèmes β-CD/*n*-alcane/eau à 25 °C. (S) émulsion stable (U) émulsion instable. (Inoue et al., 2009)

En fonction de la concentration en CD dans l'émulsion, plusieurs comportements ont également été identifiés dans les diagrammes. A basse concentration, un complexe d'inclusion soluble dans l'eau est formé. Celui-ci possède une certaine activité interfaciale, cependant les émulsions obtenues ne sont pas stables. Au-delà d'une certaine concentration, qui dépend de la nature de la phase organique, la limite de solubilité du complexe est atteinte, formant un précipité amphiphile responsable de la formation d'une émulsion ainsi que de sa stabilité (Hashizaki et al., 2007; Inoue et al., 2009). En effet, ce précipité insoluble forme un film à l'interface qui protège les gouttes de la coalescence ainsi qu'un réseau 3D autour des gouttes (Figure 3.3e) qui augmente la stabilité du système. Des analyses rhéologiques ont confirmé la présence d'un réseau de particules qui donnent une bonne stabilité et un comportement élastique (solide) même à haut taux de cisaillement. Les structures tridimensionnelles formées dans la phase continue augmentent avec la concentration de CD dans l'émulsion. (Hashizaki et al., 2007; Inoue et al., 2009, 2008a, 2008b). La mouillabilité du complexe a également été analysée pour quantifier la capacité d'adsorption du complexe alcane-CD. Pour la série d'huiles analysées, *i.e.* n-octane n-dodécane et n-hexane, l'angle de contact du complexe posé sur une surface solide est de 50°. Cela prouve l'hydrophilicité ($\theta < 90^\circ$) de ces particules et en conséquence la formation des émulsions H/E.

Le ratio eau/huile influence également la stabilité de l'émulsion. Ceci a été observé par l'ajout de benzophénone et de camphre à des émulsions d'huile de soja dans l'eau. Le premier diminue partiellement la stabilité tandis que le deuxième la déstabilise complètement (Duchêne et al., 2003). Ce phénomène s'explique par des constantes de complexation différentes pour les deux molécules. En effet, la benzophénone chasse les molécules d'huile de soja diminuant ainsi sensiblement le nombre des particules susceptibles de stabiliser les gouttes. Dans le cas du camphre, l'affinité pour la CD est plus importante et en conséquence, le nombre de complexes avec l'huile n'est plus suffisant pour stabiliser l'émulsion. Ceci montre donc que pour solubiliser des actifs dans une huile contenue dans une émulsion stabilisée par des CDs, il est nécessaire que sa constante d'association (K_c) soit plus faible que celle de la phase organique (Duchêne et al., 2003).

Les propriétés émulsifiantes de diverses CD natives ont été comparées en présence de plusieurs alcanes (Figure 3.9). On s'aperçoit que l' α -CD ne forme pas d'émulsions stables (U). Par contre, les β - et γ -CDs forment des systèmes stables, la première étant celle qui permet d'obtenir la plus grande région de stabilité. Les différences sont dues à la mouillabilité du complexe à l'interface. En effet, les complexes α -CD/huile sont beaucoup plus mouillables par l'eau que les complexes formés par les β - et γ -CDs, raison pour laquelle ils restent en solution et non à l'interface (Inoue et al., 2009). D'autre part, lorsque la phase organique est remplacée par des alcools linéaires, l' α -CD forme des émulsions stables (Hashizaki et al., 2007).

Des émulsions stables sont obtenues avec l'huile de soja en utilisant les trois types de CD natives. Cependant, la quantité minimale nécessaire pour l'obtention d'une émulsion est plus basse avec la β -CD (0,25%) qu'avec l' α -CD (0,5%) ou la γ -CD (2%) (Duchêne et al., 2003). Le même comportement a été observé lors de l'utilisation d'huile de tournesol comme phase dispersée.

Tableau 3.5 Pouvoir émulsifiant des CDs natives selon le type d'huile.

Type d'huile	α -CD	β -CD	γ -CD	Référence
n-alcanes	-	++	+	Inoue et al., 2009
n-alcools	+			Hashizaki et al., 2007
Huile de Soja	+	++	-	Duchêne et al., 2003
Huile de Tournesol	+	++	++	Duchêne et al., 2003

Toutes ces études montrent les capacités émulsifiantes des CDs natives. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la formation d'émulsions de Pickering stabilisées par des complexes CD/substrat pour des applications à la catalyse d'oxydation, en remplaçant la phase organique par des substrats liquides potentiellement oxydables. Cela permet l'obtention d'un milieu réactionnel exempt de solvants. En ajoutant un catalyseur à base de polyoxométallate, notamment le $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, et un oxydant vert tel que l'eau oxygénée, l'oxydation de diverses molécules a ainsi été étudiée.

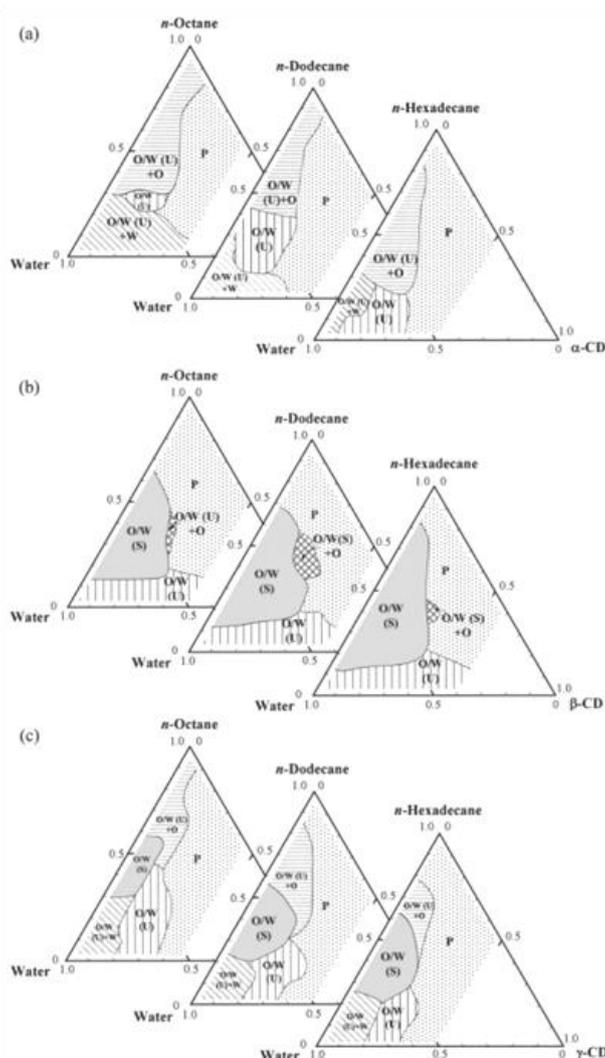


Figure 3.9 Diagrammes de phase des mélanges *n*-alcane/CD/Eau. (a) *n*-alcane/ α -CD/eau (b) *n*-alcane/ β -CD/eau (c) *n*-alcane/ γ -CD/eau (Inoue et al., 2009).

2. CARACTERISATION DU COMPLEXE CYCLOOCTÈNE-CD

En présence de cyclodextrines natives, à savoir les α -, la β - et la γ -CDs, et après émulsification (11500 tours/min pendant 60 s avec un ultra-turrax), le système biphasique cyclooctène/eau fournit des émulsions stables et blanchâtres pour certaines compositions. La conductivité électrique des émulsions ainsi formées indique une phase externe aqueuse, preuve de la formation d'émulsions H/E. Par ailleurs, la centrifugation (4000 tours/min pendant 5 min) permet une séparation rapide en trois phases distinctes : l'eau, le cyclooctène et une poudre blanche. Après élimination des deux phases liquides, l'analyse de la poudre séchée par spectroscopie RMN ^1H révèle qu'elle est constituée d'un mélange équimolaire de CD et de cyclooctène suggérant la formation d'un complexe 1:1. Cette observation est en accord avec les résultats reportés par Yujuan et al. ($K_c\text{-CD/cyclooctène} = 706,5 \text{ M}^{-1}$) (Yujuan and Runhua, 2009). La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour l'analyse de la morphologie et de la structure de la fraction précipitée (Figure 3.10). La structure révèle des nanoparticules sphériques d'un diamètre moyen de 5,5 nm. A partir de cette taille et en considérant que la taille du complexe d'inclusion est égale au diamètre extérieur de la β -CD (Del Valle, 2004), le nombre de complexes d'inclusion par particule peut être déterminé de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \text{Nombre de complexes} &= \frac{V_{\text{particule}}}{V_{\text{complexe}}} = \frac{\frac{1}{6}\pi D_{\text{particules}}^3}{\frac{1}{6}\pi D_{\text{complexe}}^3} = \frac{(5,5 \text{ nm})^3}{(1,54 \text{ nm})^3} \\ &= 46 \text{ complexe/particule} \end{aligned} \quad \text{Équation 3.7}$$

Où $V_{\text{particule}}$ et V_{complexe} représentent respectivement les volumes de la particule et du complexe en considérant une forme sphérique et D leur diamètre. Sur la base des résultats reportés par Davarpanah et Vahabzade, nous pouvons affirmer que ces particules solides agissent comme émulsifiants dans notre système (Davarpanah and Vahabzadeh, 2012).

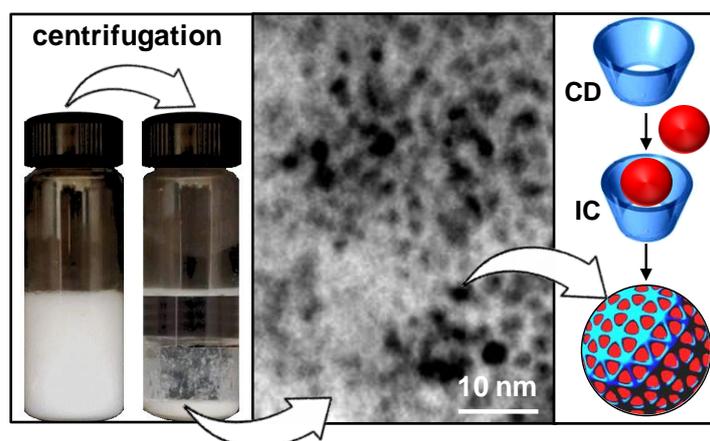


Figure 3.10 Image MET de la morphologie de la structure des nanoparticules de β -CD/cyclooctène obtenues après séparation de l'émulsion cyclooctène/water/ β -CD par centrifugation ainsi que le mécanisme de formation du complexe. (Leclercq et al., 2013)

3. CARACTERISATION DES EMULSIONS STABILISEES PAR LES COMPLEXES β -CD/HUILE

Les diagrammes de phases ternaires du système cyclooctène/eau stabilisées par les α -, β - et γ -CDs sont présentés dans la Figure 3.13. Quatre comportements différents sont observés en fonction des proportions des trois composants : (i) émulsion H/E stable (ii) émulsion H/E instable avec une phase d'eau séparée notée H/E (U) + E, (iii) émulsion H/E instable avec une phase huileuse séparée notée H/E (U) + H, et (iv) deux phases liquides en présence d'un solide (H+E+S). Il est également clair que la région d'émulsion H/E stable est affectée par le type de CD. En effet, la région d'émulsion stable est maximale pour la β -CD et très faible dans le cas de l' α -CD. Ces résultats peuvent être expliqués par la variation de la taille de la cavité. En effet, la pénétration des molécules hôtes dans la cavité des CDs a été étudiée par la méthode PM7-DH⁺, une méthode computationnelle semi-empirique pour le calcul quantique de la structure moléculaire (Stewart, 2012) qui tient compte des forces de dispersion et des liaisons hydrogène. Les structures optimales des complexes sont présentées dans la Figure 3.11. On s'aperçoit que le cyclooctène s'adapte très bien à la taille de la cavité de la β -CD contrairement à l' α -CD (le cyclooctène ne pénètre pas entièrement dans la cavité) et à la γ -CD (la cavité est trop grande pour obtenir une bonne stabilisation du complexe). Les énergies de liaison calculées par la modélisation du complexe sur le logiciel MOPAC sont de -71, -94 et -86 kJ mol⁻¹ pour l'inclusion de cyclooctène dans les α -, β - et γ -CDs, respectivement, en accord avec les observations expérimentales.

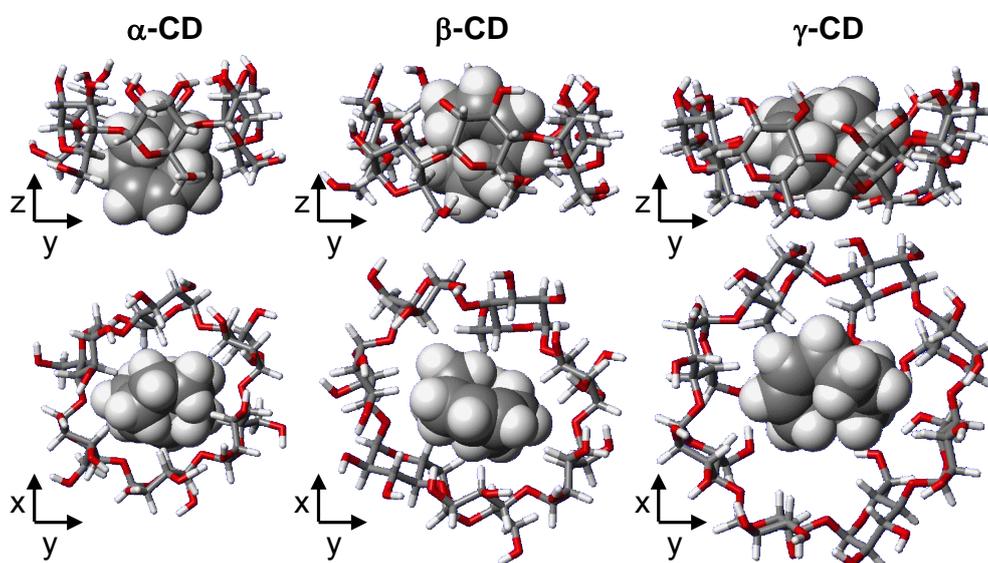


Figure 3.11 Structure d'énergie minimale des complexes cyclooctène/CD-native (Stewart, 2012).

Comme la complexation optimale est obtenue avec la β -CD, cette CD a été retenue pour la suite de l'étude. Il est à noter que pour un pourcentage donné de CD dans la région H/E, la viscosité des émulsions augmente lorsque le rapport cyclooctène/eau augmente. En outre, pour un rapport cyclooctène/eau donné, la viscosité de l'émulsion augmente lorsque la quantité de CD augmente. Enfin, la meilleure stabilité est obtenue pour des émulsions à viscosité élevée. Par conséquent, le

meilleur compromis entre la stabilité et la viscosité est obtenue pour 10% en poids de CD avec 45% d'eau et 45% de substrat, ce qui correspond à une concentration de 4 M en cyclooctène. Les diagrammes de phase des autres huiles étudiées (cyclohexène, cycloheptène, 1-méthylcyclohexène, styrène, thioanisole, sulfure de diphényle, sulfure de dibutyle) sont présentés dans la Figure 3.12.

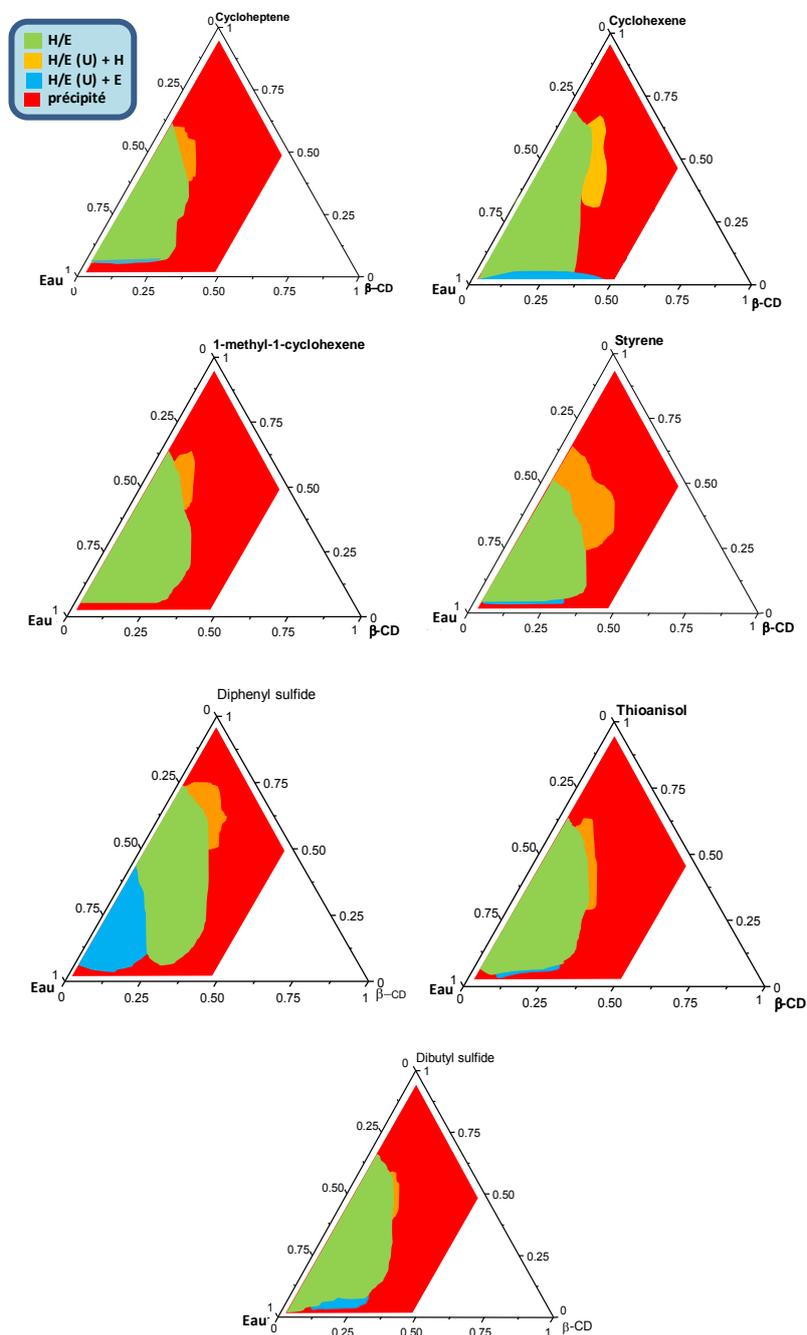


Figure 3.12 Diagrammes ternaires des divers substrats avec la β -CD à 25 °C. Les proportions sont données en fractions massiques.

Pour l'élaboration de ces diagrammes ternaires, chaque mélange a été émulsifié pendant 1 min à 11000 tours par minute (voir la section 9.1 pour plus de détails). Ensuite, par observations visuelle et microscopique la présence de diverses phases a été constatée.

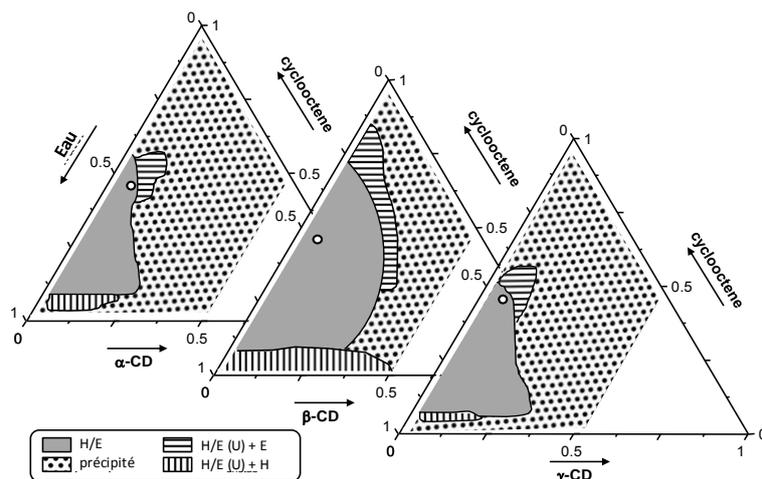


Figure 3.13 Diagrammes ternaires des émulsions cyclooctène/eau stabilisées par les α -, β -, γ -CDs à 25 °C. Les proportions sont données en fractions massiques. Les cercles blancs montrent la composition de l'émulsion utilisée pour les réactions catalytiques (voir section 4.1).

La stabilité des émulsions a été étudiée par diffusion multiple de la lumière à 60 °C (Lemarchand et al., 2003) à l'aide d'un *Turbiscan* commercialisé par la société Formulacion (France), un appareil qui balaye un faisceau de lumière le long de l'échantillon et mesure la quantité de celle-ci qui a été transmise et rétrodiffusée.

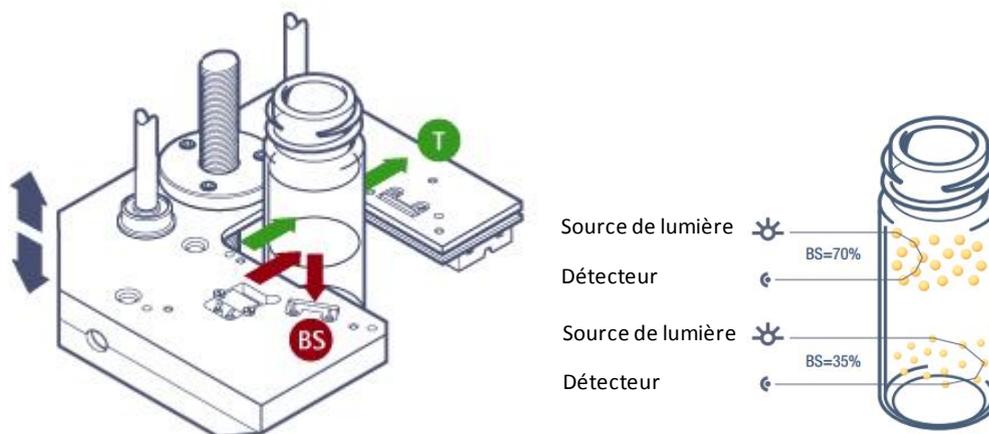


Figure 3.14 Fonctionnement du Turbiscan pour la détermination de la stabilité des émulsions. T = lumière transmise, BS= lumière rétrodiffuser.

Comme l'intensité de rétrodiffusion est liée à la fraction volumique de la phase dispersée, les modifications locales de concentration et les changements globaux de taille peuvent être détectés (Figure 2.45). En fonction du temps, nous pouvons voir une augmentation dans le bas de l'échantillon de la rétrodiffusion et une diminution en raison d'un processus de sédimentation (Leclercq et al., 2012). D'ailleurs, l'évolution dans le temps de la réflexion à mi-hauteur du tube indique une légère augmentation de la taille des gouttelettes (Figure 3.15). Cependant, la variation de la rétrodiffusion reste faible et aucune variation (séparation de phase) n'est perceptible visuellement au bout de 6 mois. Ce comportement est caractéristique d'une coalescence limitée (Arditty et al., 2003). Bien que

l'émulsion présente une stabilité à long terme, la coalescence ultime peut être induite par centrifugation (voir ci-dessus).

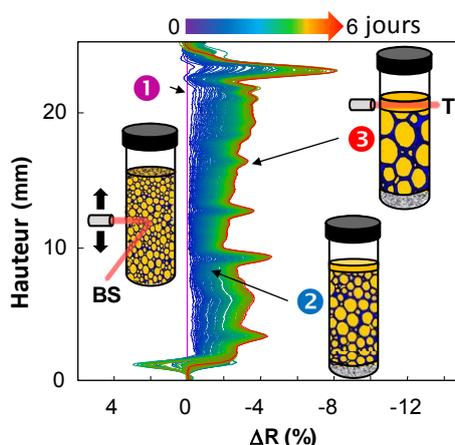


Figure 3.15 Evolution de la rétrodiffusion ΔR (%) à 60 °C en fonction de la hauteur de l'échantillon du système cyclooctène/eau/ β -CD (45/45/10 wt.%, 11 500 tours par minute, 60 s, T = lumière transmise, BS = lumière rétrodiffusée).

La microstructure de l'émulsion cyclooctène/eau obtenue avec la β -CD a été examinée par microscopie optique à polarisation et la distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion H/E a ainsi été déterminée. Le diamètre moyen des gouttelettes est d'environ 38 μm (Figure 3.16). De plus, les zones sombres observées entre les gouttes dans la Figure 3.16b étant biréfringentes sous une polarisation croisée de la lumière, elles prouvent l'adsorption du complexe d'inclusion CD/cyclooctène à la surface des gouttelettes.

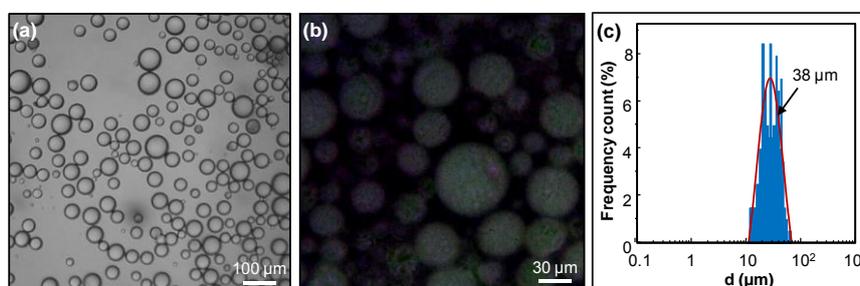
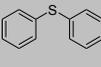
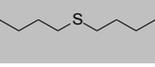
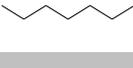


Figure 3.16 Photographies obtenues à partir d'observations au microscope de l'émulsion H/E après dilution dans l'eau(a), sous lumière polarisée (b) et distribution de taille des gouttes (c).

Nous avons ensuite étendu l'application à d'autres substrats potentiellement oxydables, notamment des alcènes (entrées 1 à 5 - Tableau 3.6) et des sulfures (entrées 6 à 8 - Tableau 3.6). On s'aperçoit que les tailles moyennes des gouttes se situent autour de la même valeur pour la plupart des huiles. Cela est dû principalement à la ressemblance morphologique des molécules étudiées (entrées 1 à 5). L'inclusion d'un atome de soufre dans la structure (6 à 8) induit une légère diminution de la taille des gouttes probablement en conséquence de l'augmentation de la polarité du complexe, ce qui, a priori, augmente son affinité pour la surface. Lors de l'utilisation d'un alcane linéaire comme le *n*-octane 9, le complexe d'inclusion est moins polaire que dans les cas précédents, cela augmente l'affinité de la

particule pour la phase huileuse et diminue sa présence à l'interface, reflet de l'augmentation de la taille de goutte moyenne.

Tableau 3.6 Tailles moyennes des gouttelettes des émulsions en fonction du type d'huile dispersée.^[a]

Phase huileuse	D ^[b] (μm)	Phase huileuse	D ^[b] (μm)
1 	38	6 	25
2 	28	7 	23
3 	33	8 	27
4 	34	9 	59
5 	35		

[a] Conditions : huile/eau/ β -CD (45/45/10 poids.%), 11500 tours par minute, 60s. [b] Déterminée par analyse d'images avec Image J (N.I.H., USA) et ajustée par une fonction log-normal (écart type = 10%).

La taille des gouttes des émulsions a été déterminée par analyse à l'aide du logiciel Image J de photographies prises au microscope optique lors de l'observation d'une goutte d'émulsion dispersée dans une goutte d'eau. Ce logiciel permet en effet de mesurer le diamètre de chaque particule et d'appliquer ensuite des analyses statistiques classiques permettant d'accéder à la taille moyenne des gouttes ainsi qu'à l'écart type ($\sigma = \pm 2 \mu\text{m}$). Pour chaque mesure, trois images de la même émulsion ont été réalisées pour la détermination de la taille moyenne des gouttes.

4. OXYDATION EN EMULSIONS STABILISEES PAR LES COMPLEXES β -CD/SUBSTRAT

4.1 Optimisation des conditions d'oxydation du cyclooctène

Les caractéristiques physico-chimiques des émulsions stabilisées par des complexes insolubles de CDs natives et d'huiles, en l'occurrence dans le cas présent les substrats eux-mêmes, qui constituent la phase organique de l'émulsion (e.g. augmentation de l'interface H/E, stabilité) combinées à une déstabilisation "sur demande" par simple centrifugation, rendent ces systèmes particulièrement intéressants en tant que milieux réactionnels pour l'oxydation catalytique. Le système oxydant retenu est constitué d'un oxydant vert, H_2O_2 , et du **dodécatingstophosphate de sodium $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$** , un polyoxométallate (POM) bien connu pour son activité catalytique. Les conditions optimales de la réaction ont été déterminées sur le cyclooctène (**1**) en tant que substrat modèle en raison de sa conversion facile et sélective en époxyde (Tableau 3.7). Il est à noter que l'addition de H_2O_2 et du catalyseur ne perturbe pas la stabilité de l'émulsion. Dans le tableau ci-dessous on trouve les conditions de réaction de plusieurs tests mis en place pour étudier l'oxydation du cyclooctène dans l'émulsion de Pickering.

Tableau 3.7 Epoxydation catalytique du cyclooctène (**1**) avec H_2O_2 dans une émulsion de Pickering sans agitation à 65 °C.^[a]

Entrée	CD (mmol)	Emulsion	Catalyseur	Conv. % ^[b]	TOF (h^{-1}) ^[c]
1	0	No	$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	< 1	-
2	0,025	No	$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	< 1	-
3	0,26	Yes	$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	24	42
4 ^[d]	0,26	Yes	$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	49	400
5 ^[e]	1,3	Yes	$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	> 99	372
6	0,26	Yes	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	20	38
7	0,26	Yes	$\text{Na}_3\text{PW}_4\text{O}_{24}$	5	7
8 ^[f]	0,26	Yes	$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	< 1	-

[a] Conditions : catalyseur = 30 μmol , H_2O_2 = 3.5 mmol, cyclooctène = 13 mmol, 1.35 mL H_2O , 3h. [b] Déterminé par 1H NMR, époxyde > 99%. [c] « turnover frequency ». [d] H_2O_2 = 11 mmol, 8h. [e] Conditions: catalyseur t = 30 μmol , H_2O_2 = 6.3 mmol, cyclooctène = 6 mmol, 1.35 mL H_2O , heptane = 2 mL, 30 min. [f] α -Tocopherol = 9×10^{-2} mmol.

Comme expérience de contrôle, l'époxydation à 65 ° C en présence de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et de H_2O_2 dans un simple système biphasique eau/cyclooctène sans β -CD ne donne aucune conversion (entrée 1). Cette valeur est typique d'oxydation catalysée par des POM sans agent de transfert de phase. En présence de 0,025 mmol de β -CD (soit 18,5 mM dans l'eau) et de $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, aucune émulsion ni d'activité catalytique ne sont obtenues (entrée 2). En revanche, lorsque l'on utilise 0,26 mmol de β -CD, une émulsion stable se forme et la conversion atteint 24 % au bout de 3h (entrées 3 vs 2). Cette bonne activité résulte clairement d'un milieu réactionnel microstructuré, c'est-à-dire une émulsion fournissant une zone interfaciale eau/huile beaucoup plus importante (surface de contact x 600). De plus, l'énergie d'activation apparente du système cyclooctène/eau/ β -CD est estimée à 25,4 kJ mol⁻¹. Cette énergie d'activation est plus faible que celle observée pour l'époxydation catalysée par tungstène (entre 50 et 90 kJ mol⁻¹) (Loos, 2010). Cela indique que le processus est contrôlé par le

transfert de matière. A 65 °C, il est également intéressant de noter que l'agitation (750 tours par minute) n'a pas d'effet sur l'activité catalytique, ce qui indique que la viscosité du système est responsable de la limitation par diffusion des espèces réactifs. En présence de 0,85 équivalent de H_2O_2 par rapport au substrat, la conversion atteint 49 % après 8h et la vitesse initiale rapportée à la quantité de catalyseur (TOF_0) est multipliée par environ 10 (entrée 4). La conversion n'atteint pas 85 % comme prévu probablement dû au blocage des sites actifs par l'époxyde plus polaire que le substrat de départ (*i.e.* $K_{CD/epoxy-cyclooctane} \gg K_{CD-cyclooctène}$).

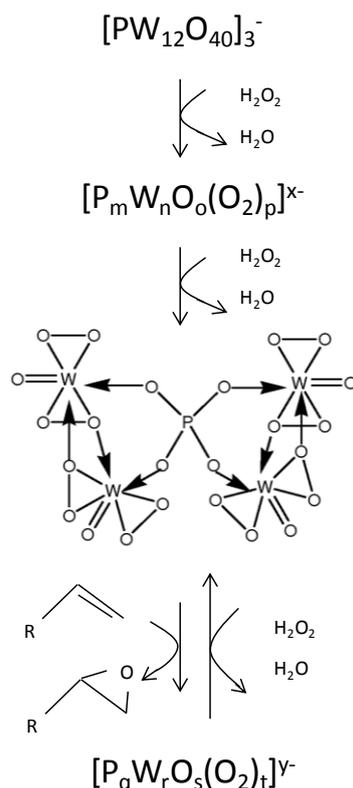


Figure 3.17 Mécanisme général du catalyseur de Venturello lors de l'époxydation catalytique d'alcènes. (Duncan et al., 1995)

Cet inconvénient peut cependant être surmonté si nécessaire en remplaçant la phase huileuse "substrat" par l'heptane (0,4 M en substrat par rapport au volume de phase huileuse). Dans ce cas, l'activité catalytique augmente jusqu'à 372 h^{-1} pour une conversion > 99 % après 0,5h (entrée 5). La possibilité d'utiliser un solvant est également nécessaire pour des substrats solides (voir ci-après dans le cas de l'oxydation du sulfure). En présence de $H_3[PW_{12}O_{40}]$, la conversion est moins importante qu'avec $[Na]_3[PW_{12}O_{40}]$ (entrée 6 vs 3). Avec $H_3[PW_{12}O_{40}]$, le milieu réactionnel devient acide (pH 1) et dans ces conditions, à 65 °C, une dégradation de la CD est observée, conduisant à une diminution de l'activité catalytique (Jian and Hay, 1991; Kamata et al., 2004). Comme l'anion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ est le précurseur catalytique qui se forme en présence de H_2O_2 , l'espèce catalytique dite de Venturello $[PW_4O_{24}]^{3-}$, agissant ainsi comme un précurseur de l'espèce active, le $[Na]_3[PW_4O_{24}]$ a également été préparé et étudié. Bien qu'il permette la formation d'une émulsion stable, le remplacement de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ par $[PW_4O_{24}]^{3-}$ fournit étonnamment une activité catalytique beaucoup plus faible à la fois en termes de conversion et de TOF_0 (voir entrée 7). En effet, lors de la décomposition de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$,

plusieurs espèces catalytiques actives sont formées (Figure 3.17) en plus de $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$ (par exemple $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$) (Duncan et al., 1995). Par conséquent, on peut supposer que la combinaison des différentes espèces catalytiques est plus efficace.

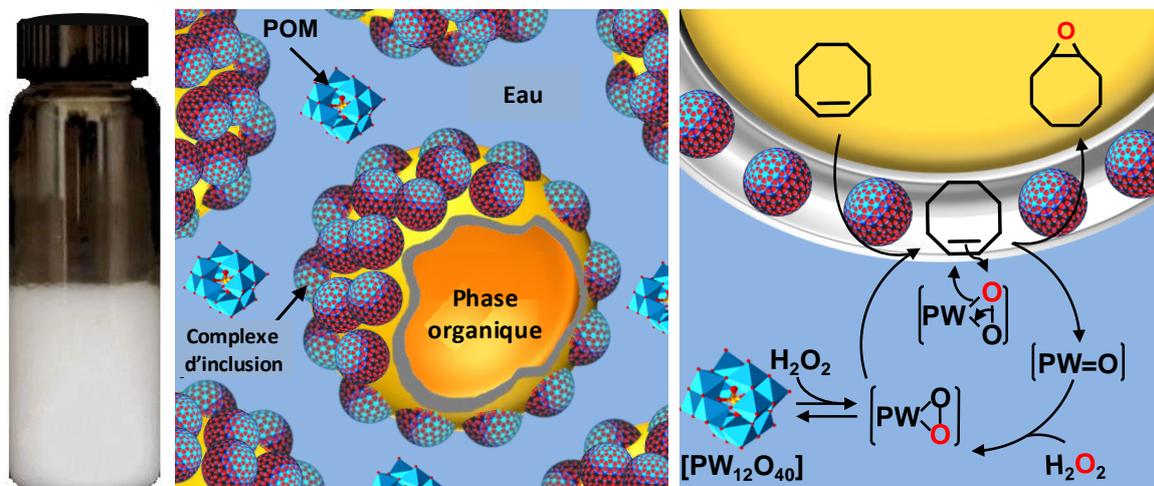


Figure 3.18 Mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique dans l'émulsion de Pickering du système cyclooctène/eau/ β -CD.

Enfin, nous avons constaté que la réaction est complètement inhibée lorsque les produits de départ contiennent des traces d'antioxydants. Par conséquent, tous les substrats ont été purifiés ou synthétisés. Puis, afin de vérifier l'effet de la présence d'antioxydant, l' α -tocophérol (9×10^{-2} mmol) a été ajouté au système catalytique. Le résultat montre clairement que la réaction ne fonctionne pas du tout (comparer les entrées 8 et 3). L'ajout de capteurs de radicaux (antioxydants) est souvent utilisé pour mettre en évidence la formation d'espèces radicalaires au cours du processus d'oxydation. En outre, l'apparition d'une voie radicalaire conduit souvent à la formation de divers sous-produits (par exemple, 2-cycloocten-1-ol, le 2-cycloocten-1-one, etc.) Ici, la sélectivité en époxyde est très élevée (>99%). Il est donc fort probable que l'absence de conversion du cyclooctène est due à la complexation du tocophérol qui bloque les sites actifs par le complexe α -tocophérol/ β -CD. En effet, en présence de β -CD, l' α -tocophérol est en compétition avec le substrat, ce qui conduit à la formation d'un précipité hydrophobe et insoluble dans l'eau (Buschmann and Schollmeyer, 2002; Koontz et al., 2009). Les complexes d'inclusion β -CD/ α -tocophérol se placent à l'interface cyclooctène/eau conduisant à une réduction de sites actifs libres (Koontz et al., 2009). Cette constatation confirme indirectement que la réaction catalytique a lieu à l'interface eau/huile (Figure 3.18).

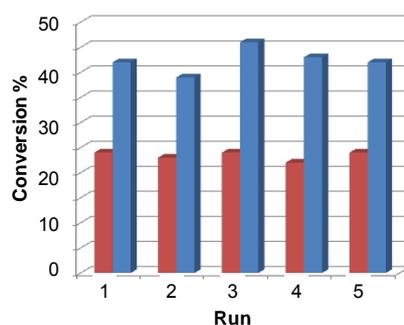


Figure 3.19 Conversion (rouge) et TOF₀ (bleu) en fonction des conditions de catalyse (époxyde > 99%).

Le recyclage du système catalytique a été étudié : en fin de réaction, l'émulsion a été centrifugée et la phase organique a été retirée et un nouveau lot de cyclooctène (13 mmol) et de H_2O_2 (3,5 mmol) ont été ajoutés à la phase aqueuse et aux particules du complexe d'inclusion. La réaction se déroule sans aucune perte d'activité (conversion et TOF_0) ni de sélectivité après au moins cinq recyclages successifs. Ces observations sont indicatives de la stabilité des particules de complexes d'inclusion dans nos conditions catalytiques (Figure 3.19). Il est à noter que dans les conditions de l'entrée 3, le rendement isolé est de 23%, soit ≈ 1 M.

Le produit final (l'époxyde) peut être facilement récupéré par distillation de la phase organique séparé de l'émulsion par centrifugation, car l'écart entre la température d'ébullition du cyclooctène (145 °C) et celle de l'époxyde (190 °C) est suffisamment important. (Acton, 2013)

4.2 Oxydation d'autres alcènes

Nous avons ensuite appliqué le système d'émulsions de Pickering à l'époxydation du cycloheptène (**2**), du cyclohexène (**3**), du 1-méthylcyclohexène (**4**) et du styrène (**5**), dans les mêmes conditions de réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Il est à noter que les expériences témoins, réalisés sans β -CD, ne donnent pas de conversion au bout de 3 h quel que soit le substrat. La réactivité des composés **2**, **4** et **5** (Figure 3.9) est similaire à celle de **1** ($TOF_0 \approx 40 \text{ h}^{-1}$) et la réaction est terminée en 3h avec 0,27 équivalent de H_2O_2 par rapport au substrat. Pour **3**, une conversion très satisfaisante est obtenue en seulement 0,5 h et une nette augmentation de la cinétique est observée (236 h^{-1}). Il est à noter que les sélectivités en époxydes sont $> 99\%$ sauf pour le composé **5** pour lequel une quantité notable de diol est obtenue. En effet, cet époxyde est plus facilement hydrolysé dû à l'augmentation de son caractère hydrophile et sa conformation privilégiée à l'interface par rapport aux époxy-cycloalcanes. Cependant, dans tous les cas, les activités catalytiques sont supérieures ou au moins équivalentes à celles des réactions effectuées en système biphasique conventionnel décrits dans la littérature (Aubry et al., 1991; Duncan et al., 1995). Dans des conditions homogènes en présence de $H_3[PW_{12}O_{40}]$, Maksimchuk et al. ont rapporté des TOF_0 de 24,0, 24,6 et $5,4 \text{ h}^{-1}$ pour l'époxydation des composés **1**, **3** et **5** respectivement (Maksimchuk et al., 2010), contre 42, 236 et 45 h^{-1} dans notre cas. En outre, la réaction nécessite 2 équivalents de H_2O_2 pour les substrats **1**, **2** et **5** et les sélectivités en époxydes sont plus faibles que celles obtenues avec les systèmes d'émulsions de Pickering, en particulier pour les substrats **1** et **3**, soit 95 et 78 % respectivement. D'autre part, Gresley et al. ont décrit l'époxydation des composés **2** et **3** en présence du catalyseur $[(n-C_6H_{13})_4N]_3[PW_4O_{24}]$ dans le système biphasique benzène/eau dans des conditions de reflux (75 °C) (Gresley et al., 1997). Les TOF_0 étaient de 59,0 et $17,0 \text{ h}^{-1}$ pour **2** et **3** respectivement. Cependant, bien que les réactions soient très sélectives en époxyde, la présence de benzène est inacceptable pour un procédé industriel et le catalyseur et les produits ne peuvent pas être séparés facilement. En revanche, les émulsions de Pickering catalytiques exemptes de solvant, en plus de leur efficacité en termes d'activité catalytique, constituent une solution simple et élégante pour le traitement final du milieu réactionnel final.

Tableau 3.8 Epoxydation catalytique des oléfines dans des émulsions stabilisées par des complexes oléfine/ β -CD à 65 °C ^[a]

Substrat	Δt (h)	Conv. (%) ^[b]	Epoxy. (%)	TOF ₀ (h ⁻¹) ^[c]
1	3	24	>99	42
2	3	24	>99	38
3	0,5	24	>99	236
4	3	25	>99	38
5	3	24	43	45

[a] Conditions : [Na]₃[PW₁₂O₄₀] = 30 μ mol, H₂O₂ = 3 to 3,5 mmol, β -CD = 0,26 mmol, eau = 1,35 g, oléfine = 1,35 g (12 to 14 mmol). [b] Déterminé par ¹H NMR. [c] vitesse initiale rapportée à la quantité de catalyseur (Turn Over Frequency)

4.3 Oxydation des organosulfures

Les combustibles fossiles, charbon, pétrole et gaz naturel contiennent des polluants indésirables (organosulfures). La désulfuration par oxydation (ODS) à base d'agents oxydants respectueux de l'environnement tels que H₂O₂ et combinée à un procédé catalytique est l'une des alternatives les plus prometteuses pour l'hydrodésulfuration car elle nécessite généralement des conditions plus douces (Song and Ma, 2003). Des papiers récents sur les processus des ODS impliquent H₂O₂ et divers POMs (Campos-Martin et al., 2004; García-Gutiérrez et al., 2006; Song and Ma, 2003; Trakarnpruk and Rujiraworawut, 2009; Wang et al., 2010; Yazu et al., 2004). A titre d'exemples, les réactions catalytiques à l'aide de H₃[PW₁₂O₄₀] se déroulent dans des systèmes biphasiques en présence de catalyseur de transfert de phase cationique (Li et al., 2009). Li et al. ont décrit l'utilisation d'un catalyseur amphiphile [(n-C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₃[PW₁₂O₄₀], assemblé dans une émulsion à base de diesel pour l'ODS à 60 °C (Li et al., 2004). Ce catalyseur amphiphile est efficace pour les ODS sélectives car les conversions sont élevées (> 95%) mais le système utilisé (émulsion) ne permet pas une séparation facile des produits et du catalyseur. En fait, quand la réaction se déroule rapidement (par exemple 0,5 à 1h), un large excès de H₂O₂ (\approx 10 équiv.) et des températures relativement élevées (60 °C) sont nécessaires alors que des rapports H₂O₂/substrat plus faibles nécessitent de plus longues durées de réaction (\approx 5h) (Jiang et al., 2009; Li et al., 2009). Des systèmes triphasiques de microémulsion acides à base de surfactifs catalytiques, développés au laboratoire, permettent de contourner toutes ces problèmes (Fressancourt-Collinet et al., 2013).

L'émulsion de Pickering catalytique décrite ci-dessus a également été appliquée à l'oxydation du sulfure de diphenyle **6**, du thioanisole **7**, du sulfure de dibutyle **8**, du sulfure de dibenzyle **9** et du dibenzothiophène **10**. Ces substrats sont connus pour s'oxyder en sulfoxyde SO et/ou sulfone SO₂ (Tableau 3.9), sachant que la formation sélective du sulfoxyde est toujours difficile. Les substrats **9** et **10** ont été oxydés dans l'émulsion heptane/ β -CD/eau car ils sont solides. Il est à noter que, sans β -CD, ils ne donnent qu'une très faible voire aucune conversion au bout de 3h. Le système d'oxydation est particulièrement efficace pour tous les composés organo-soufrés étudiés. En effet, comme pour les composés **6**, **7** et **8**, plus de 17% du substrat de départ sont convertis en sulfoxyde et/ou sulfone correspondant à 0,27 équivalent de H₂O₂. En outre, le système catalytique est très actif dans les émulsions heptane/ β -CD/eau avec les composés **9** et **10**, car les conversions sont plus élevées que

95%. Dans la littérature, la prédominance de sulfoxydes ou sulfones est dicté par les équivalents de H_2O_2 . En effet, avec des quantités sous-stœchiométriques de H_2O_2 , les sulfoxydes sont produits tandis que les sulfones sont obtenues avec des rapports de H_2O_2 sur-stœchiométriques par rapport aux substrats (Tundo et al., 2010). Là encore, les réactions sont particulièrement efficaces en termes de conversion du substrat par rapport à H_2O_2 ajouté. Pour tous les composés organiques soufrés étudiés, les réactions effectuées dans les émulsions de Pickering sont hautement sélectives pour le sulfoxyde, soit > 75 %, sauf pour le dibenzothiophène **10**.

Tableau 3.9 Oxydation catalytique d'organosulfures (S) en sulfoxydes (SO) et sulfones (SO₂) dans une émulsion de Pickering stabilisée par le complexe substrat/ β -CD ou heptane/ β -CD à 65 °C

Substrat	Δt (h)	Conv. (%) ^[b]	Sélectivité (%)		TOF ₀ (h ⁻¹) ^[c]
			SO	SO ₂	
6	1,5	17(< 1%) ^[d]	75	25	28
7	1	25 (3) ^[d]	87	13	141
8	3	24 (4) ^[d]	73	27	42
9 ^[e]	0,5	25 (<1%) ^[d]	83	17	45
10 ^[e]	0,5	24 (<1%) ^[d]	54	46	43

[a] Conditions : $[Na]_3[PW_{12}O_{40}] = 30 \mu mol$, $H_2O_2 = 2,0$ to $3,0$ mmol, β -CD = $0,26$ mmol, eau = $1,35$ g, organosulfure = $1,35$ g ($6,3$ to $10,8$ mmol). [b] Déterminé par ¹H NMR. [c] vitesse initiale rapportée à la quantité de catalyseur (Turn Over Frequency) [d] Expérience de contrôle sans β -CD, [e] Conditions : $[Na]_3[PW_{12}O_{40}] = 30 \mu mol$, $H_2O_2 = 0,95$ mmol, β -CD = $0,26$ mmol, organosulfure = $0,67$ mmol, eau = $1,35$ g, heptane = $1,35$ g.

4.4 Oxydation des alcools

Enfin, afin d'étendre le champ d'application du système à d'autres types de réactions d'oxydation, en particulier à des oxydations d'alcools, le 2-octanol **11**, le cyclohexanol **12**, le menthol **13**, l'alcool benzylique **14** ont également été étudiés. Ces substrats ont été oxydés dans des émulsions heptane/ β -CD/eau parce que l'utilisation des alcools comme solvant ne fournit pas d'émulsions de Pickering stables au-dessus de 35 °C, température inférieure à la température de réaction. Les réactions ont été conduites à 40 °C conduisant aux cétones correspondantes et attendues pour les substrats **11**, **12**, **13** et à l'aldéhyde pour le composé **14**. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 3.10**.

D'après la littérature, l'oxydation des alcools **11**, **12** et **13** par l'anion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ dans un système biphasique (eau/chloroforme) n'est pas simple. (Yamawaki et al., 1988). Même s'il est moins difficile dans des conditions homogènes de réaction, un grand excès de H_2O_2 (6 équiv), des températures relativement élevées (82 °C) et des temps de réaction relativement longs sont nécessaires pour atteindre une conversion complète (Yamawaki et al., 1988). Li et al. ont proposé d'utiliser le $[n-C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_3[PW_{12}O_{40}]$ comme catalyseur capable de former des émulsions (Li et al., 2004). Ce système fonctionne avec un rapport stœchiométrique de H_2O_2 par rapport au substrat, une conversion complète est atteinte au bout de 24 heures à 80 °C et la démixtion de l'émulsion peut être induite en fonction de la nature des réactifs et des produits. Pour presque tous les alcools étudiés (cf Tableau 3.10), les réactions dans les émulsions de Pickering à base de CDs sont aussi rapides et aussi

sélectives que celles décrites dans la littérature (Aubry et al., 1991; Yamawaki et al., 1988), mais dans le cas présent, la température est plus basse, (40 °C) et le procédé de séparation est simple et efficace. En effet, à la différence des émulsions à base d'oléfines ou de sulfures décrites précédemment, les émulsions à base de CDs contenant des alcools ou leurs produits d'oxydation correspondants (*i.e.* aldéhydes ou cétones), sont thermosensibles fournissant ainsi un avantage supplémentaire dans la mesure où elles peuvent facilement être déstabilisées à la fin de la réaction par chauffage au lieu de la centrifugation. Ceci impose cependant de trouver un bon compromis entre la température de réaction, qui doit assurer une stabilité du système d'émulsion au cours du processus et une bonne conversion du substrat de départ, et la température provoquant la démixtion de l'émulsion à la fin de la réaction qui doit permettre une bonne séparation de l'émulsion pour faciliter le traitement final et le recyclage du milieu réactionnel. Pour les alcools étudiés **11** et **14**, des températures entre 40 et 65 °C sont de bons compromis pour assurer respectivement la stabilité, associée à une bonne efficacité catalytique, et la démixtion de l'émulsion. Il est enfin à noter que, comme il est décrit dans la littérature, l'oxydation du composé **14** est souvent difficile à réaliser, car il s'agit d'un alcool primaire (Yadav and Mistry, 2001). Toutefois, dans les émulsions de Pickering à base de β -CD, nous obtenons une très bonne sélectivité en aldéhyde par rapport aux données de la littérature (Sloboda-Rozner et al., 2003).

Tableau 3.10 Oxydation catalytique des alcools en cétones et aldéhydes dans une émulsion de Pickering stabilisée par le complexe β -CD/Heptane à 40 °C ^[a]

Substrat	Conv. (%) ^[b]
11 	> 99
12 	> 99
13 	> 99
14 	44

[a] Conditions : $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]] = 30 \mu\text{mol}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,85 \text{ mmol}$, $\beta\text{-CD} = 0,26 \text{ mmol}$, alcool = 0.67 mmol, eau = 1,35 g, heptane = 1.35 g, 24h. [b] Déterminé par spectroscopie RMN ^1H

5. OXYDATION DANS DES EMULSIONS β -CD/SUBSTRAT DANS DES REACTEURS A FLUX CONTINU

5.1 Optimisation de l'émulsification en continu

Au regard des avantages des dispositifs microfluidiques : le contrôle de température, la manipulation des réactifs dangereux et le bon transfert de masse (Tabeling, 2005), nous nous sommes intéressés à la mise en place d'un réacteur à flux continu pour l'oxydation catalytique dans des émulsions de Pickering stabilisées par les complexes CD/substrat. La formation des émulsions de Pickering a été déjà étudiés dans la littérature avec des nanoparticules de silice méthylée pour la dispersion du dodécane dans l'eau à l'aide d'un dispositif « *flow focusing* » (Priest et al., 2011b). Dans ces études, un paramètre important a été identifié : il s'agit du temps de migration des particules solides à l'interface H/E après la formation de la goutte d'huile dans la jonction. En conséquence, nous avons commencé par déterminer l'influence du temps de résidence de la dispersion du système β -CD/heptane/eau à partir d'un mélangeur LTF-MX (Figure 3.21a). Celui-ci est constitué de deux entrées de diamètre interne (I.D.) de 1000 μm présentant une structure type « nid d'abeilles » afin d'effectuer le mélange.

Dans ce cas, aucune émulsion n'est formée à la sortie. En effet, le temps de contact entre les phases aqueuses et huileuses est trop court et les complexes CD/huile se forment mais n'atteignent pas l'interface. En conséquence, les gouttes coalescent. La Figure 3.20 représente l'image au microscope optique d'une goutte de cette dispersion. On aperçoit la formation des cristaux du complexe CD/heptane avec quelques gouttes d'heptane dans l'eau. Il est donc nécessaire d'augmenter le temps de résidence en ajoutant d'autres mélangeurs. D'autre part, le débit de flux dans ces microcanaux ne peut pas être inférieur à 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$, car la vitesse de mélange dans le LTF-MX est trop faible et les gouttes obtenues ont des tailles supérieures à 300 μm .

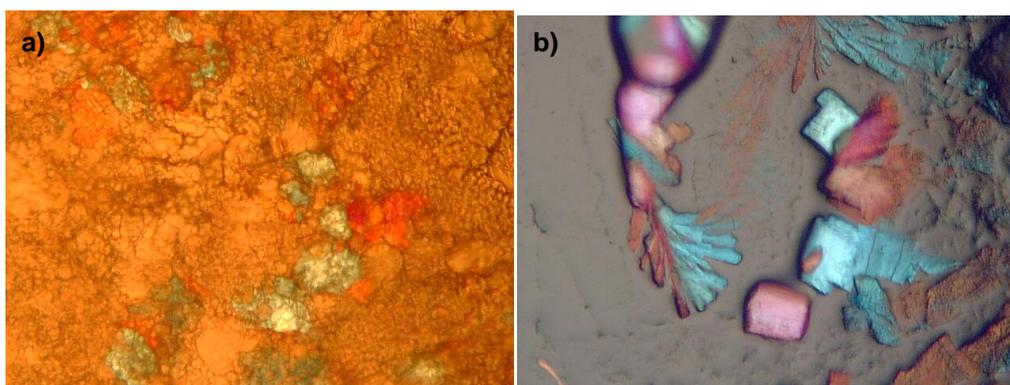


Figure 3.20 Image au microscope optique de la dispersion du système β -CD/heptane/eau à la sortie du mélangeur LTF-MX. Biréfringence des cristaux du complexe CD/heptane a) x 100 b) x 400.

Une solution aqueuse à la limite de la saturation (18,4 mg/mL) de β -CD a été injectée dans le mélangeur pour disperser l'heptane. Le temps de résidence de la dispersion a été varié par la connexion en série des mélangeurs LTF-VS (Figure 3.21b). Ce sont des canaux de I.D. 1000 μm avec

des structures en « zig-zag » permettant un meilleure diffusion des composants du mélange (Song et al., 2006a), dans notre cas, des particules du complexe d'inclusion dans la surface des gouttes.

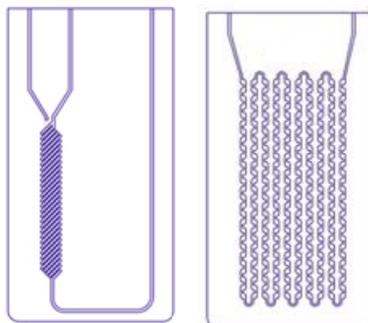


Figure 3.21 a) Mélangeur LTF-MX utilisé pour l'émulsification du système β -CD/heptane/hau I.D. 1000 μ m avec une capacité de 0,2 mL b) Mélangeur LTF-VS I.D. 1000 μ m avec une capacité de 1,1 mL

Puis 3 mélangeurs LTF-VS ont été connectés en continue au LTF-MX pour maximiser le temps de contact entre les phases. Cela donne un temps de résidence de l'émulsion dans les canaux de 4 min au débit total de 1000 μ L/min. Dans ces conditions, la formation de petites gouttes est assurée ainsi que le temps de migration des particules à l'interface permettant la stabilisation de l'émulsion.

Lorsque l'on travaille avec des systèmes en flux continu, un paramètre important à déterminer est l'état stationnaire, c'est-à-dire le temps nécessaire depuis la mise en marche de l'écoulement des fluides pour obtenir des conditions constantes à la sortie du réacteur. Dans notre cas, il s'agit du temps nécessaire pour obtenir une taille de gouttes constante.

Tel que observé sur la Figure 3.22, trois ratios entre les débits de phase aqueuse et huileuse ont été testés. Lorsque les débits sont égaux, *i.e.* 500 μ L/min, l'état stationnaire est obtenu avant 5 min (courbe noire) avec une taille de gouttes moyenne de 25 μ m. Cependant, un excès de phase huileuse non émulsionnée assez important est observé. En réduisant le débit de la phase dispersée à 350 μ L/min contre 650 μ L/min de la phase aqueuse, la fraction de phase huileuse dispersée sous forme de gouttes augmente ainsi que le temps nécessaire pour obtenir une taille de gouttes constante à la sortie du système. Celui-ci correspond à deux fois le temps de résidence, c'est-à-dire 8 min (courbe bleue), et une taille de gouttes autour de 25 μ m. Puis, si l'on diminue le débit de la phase dispersée à 200 μ L/min et celui de la phase continue à 800 μ L/min, l'état stationnaire est atteint 10 min après la mise en route des pompes (courbe rouge) avec une taille de gouttes autour de 40 μ m.

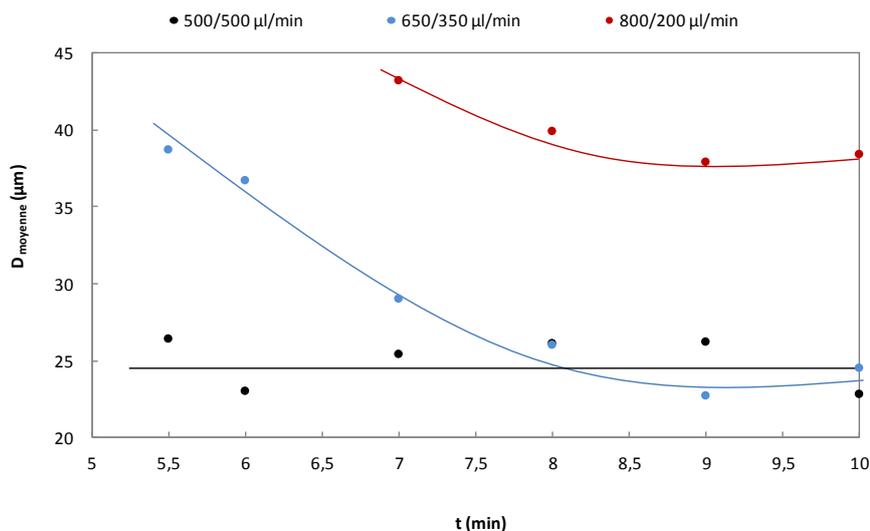


Figure 3.22 Temps nécessaire pour arriver à l'état stationnaire pour le système β -CD/heptane/eau.

Ces observations nous ont permis d'établir les meilleures conditions pour l'obtention d'une taille de gouttes minimale avec une bonne fraction de phase huileuse dispersée sous forme d'émulsion, c'est-à-dire 650 μ L/min de la phase continue avec 350 μ L/min de la phase aqueuse.

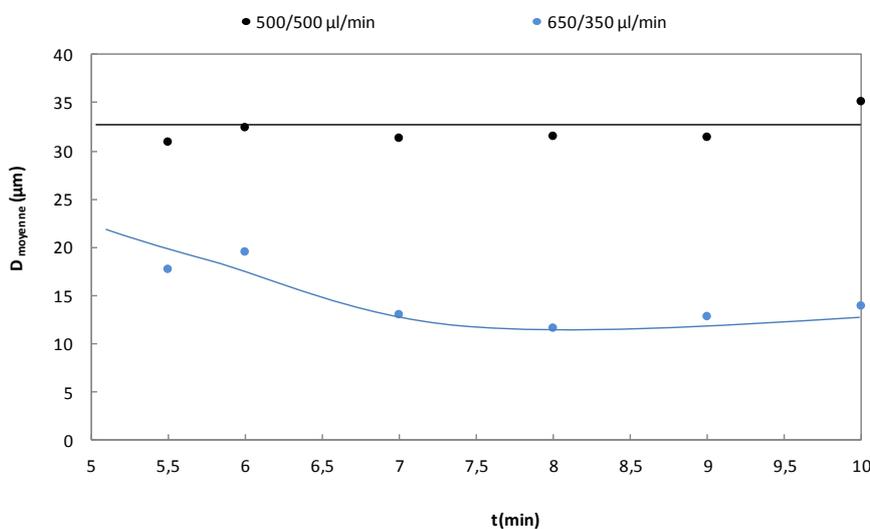


Figure 3.23 Temps nécessaires pour atteindre l'état stationnaire pour le système β -CD/cyclohexène/eau.

Ensuite, le cyclohexène a été testé comme phase dispersée pour la formation des émulsions de Pickering dans les mêmes conditions que pour l'heptane (Figure 3.23). Des tailles de gouttes inférieures à celle obtenues avec l'alcane linéaire ont été obtenues. En effet, lors de l'utilisation des débits de flux de 650 μ L/min de la phase continue avec 350 μ L/min de la phase dispersée, la taille moyenne des gouttes était d'environ 15 μ m. Cela confirme que lors de la formation d'un complexe avec un alcane cyclique, la particule formée a une meilleure activité interfaciale, en stabilisant les

gouttes à des tailles inférieures que celles obtenues avec un alcane (*n*-heptane). Le temps pour atteindre l'état stationnaire est également 2 fois le temps de résidence. A partir de ces résultats, nous avons fixé ces conditions de débit de flux pour la suite de l'étude.

La concentration de la phase aqueuse en β -CD a ensuite été étudiée. Dans la figure Figure 3.24, les photos des dispersions obtenues sont présentées. Pour les solutions avec des concentrations éloignées de la saturation, *i.e.* 10 et 15 mg/mL de β -CD dans l'eau, le nombre de gouttes obtenues est très faible, voire négligeable. Seulement des particules précipitées du complexe sont formées.

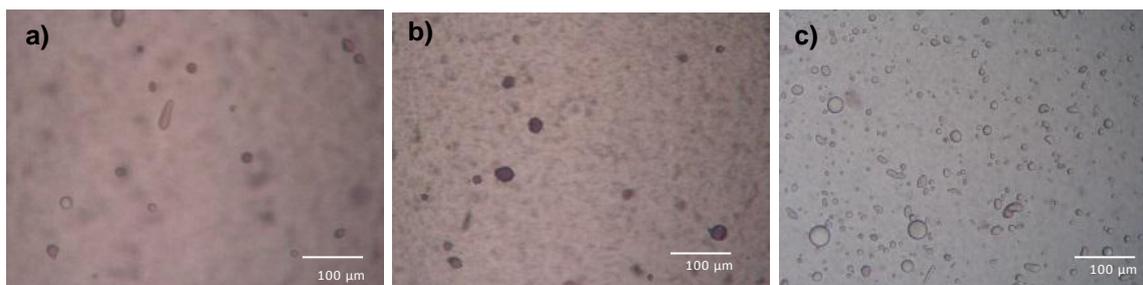
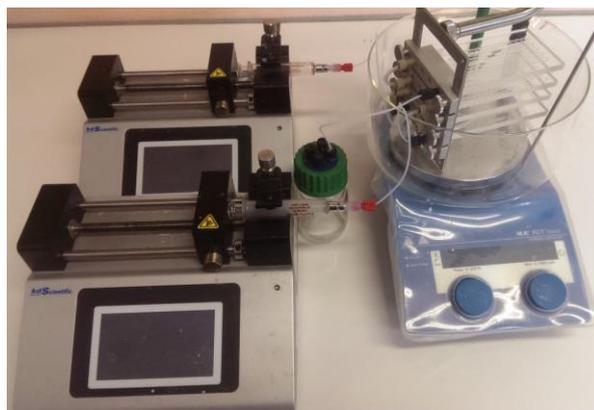


Figure 3.24 Images au microscope de l'émulsion obtenue par flux continu avec le système β -CD/heptane/eau aux concentrations de β -CD de a) 10 mg/mL, b) 15 mg/mL et c) 18,5 mg/mL dans la phase aqueuse.

Lorsque l'on se place près de la saturation en β -CD le complexe précipite de que les deux phases entrent en contact, permettant la migration des particules à l'interface des gouttes lors de leur formation. Cela empêche la coalescence des gouttes formées (Figure 3.24c). La présence des gouttes est essentielle pour que la réaction d'oxydation ait lieu, car elles permettent d'accroître notablement la surface de contact entre la phase aqueuse et la phase huileuse (Pavlushenko et al., 1969). Nous avons donc cherché à optimiser les conditions d'oxydation du cyclooctène (substrat modèle).

5.2 Optimisation des conditions d'oxydation du cyclooctène

La première configuration testée pour l'oxydation du cyclooctène est présentée dans la Figure 3.25. Initialement, une expérience de contrôle sans CD a été réalisée. Dans ces conditions, aucune conversion n'est observée. Les conditions d'oxydation sont celles utilisées pour les réactions menées en réacteurs classiques à l'exception de la quantité de CD qui a été diminuée pour pouvoir obtenir une solution limpide et homogène de la solution mère aqueuse placée dans le pousse-seringue puis pompée (nous nous sommes placés juste à la limite de saturation dans l'eau c'est-à-dire X M contre Y M pour le réacteur classique). Les débits des phases ont été fixés à 500 μ L/min et les réacteurs ont été immergés dans un bain à 65 °C. Après 8 min de fonctionnement du système, *i.e.* deux fois le temps de résidence de l'émulsion dans la série des réacteurs, deux échantillons du mélange ont été prélevés et refroidis à 0 °C.



Solution aqueuse:
 1,63 M $[\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$
 18,4 mg/ml β -CD
 1,6 M H_2O_2

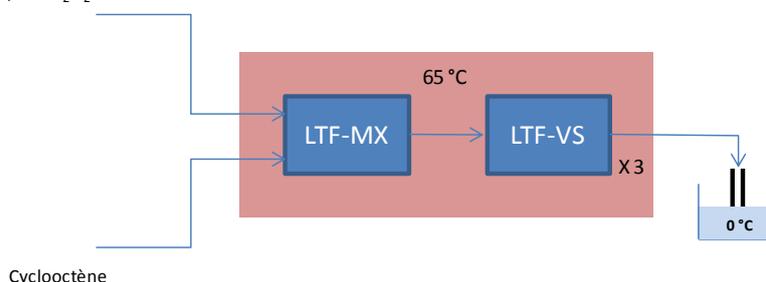


Figure 3.25 Schéma de la configuration utilisée pour l'oxydation du cyclooctène aux débits égaux des phases = 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. temps de résidence 4 min.

Dans ces conditions, on s'aperçoit qu'à la sortie du réacteur aucune émulsion ne s'est formée et en conséquence, aucune conversion du substrat n'a été observée. En effet, l'ajout de H_2O_2 dans la solution aqueuse entraîne une augmentation de la solubilité de la β -CD qui reste dispersée. La saturation pour une solution de H_2O_2 à 1,6 M se trouve autour de 20 mg/mL. Malgré la formation des particules et l'obtention d'une émulsion en sortie de réacteur, le mélange des réactifs n'est pas optimal car une fraction importante de la phase huileuse reste séparée en formant des « paquets de fluide » dans le réacteur et des très faibles conversions (2% molaire) sont obtenues.

Pour réduire la taille des gouttes et améliorer le mélange des phases, nous avons ensuite réduit le débit de la phase continue (350 $\mu\text{L}/\text{min}$) et augmenté celui de la phase aqueuse (650 $\mu\text{L}/\text{min}$) afin d'augmenter le cisaillement de la phase huileuse. La fraction de phase huileuse dispersée augmente en favorisant légèrement la conversion (5% molaire).

La modification des conditions de température induit des changements négatifs : pour $T < 65\text{ °C}$, la réaction est plus lente et la conversion diminue (2% molaire); pour $T > 70\text{ °C}$, on observe la formation de bulles à l'intérieur du réacteur due à la décomposition de l'eau oxygénée et la conversion diminue également (3% molaire).

L'utilisation des réacteurs LTF nous limite en termes de temps de résidence. Nous avons alors décidé de les remplacer par un réacteur tubulaire de i.d. 1000 μm , de longueur 6,4 m, connecté à une « jonction T » à l'entrée du tuyau permettant la dispersion du substrat dans la phase aqueuse.

D'autre part, le catalyseur et l'eau oxygénée ont été dissous dans deux solutions séparées pour former l'espece catalytique in situ. Cette configuration est schématisée dans la Figure 3.26. Il est à noter que des tuyaux de diamètres inférieurs à 1000 μm , *i.e.* 250 et 500 μm , ont également été testés, cependant l'accumulation de particules du complexe entraîne une obstruction des canaux. Afin d'augmenter la concentration en β -CD, la concentration en eau oxygénée a été ramenée à 1 équivalent par rapport au substrat, ce qui augmente la concentration de la cyclodextrine à 100 mg/mL.

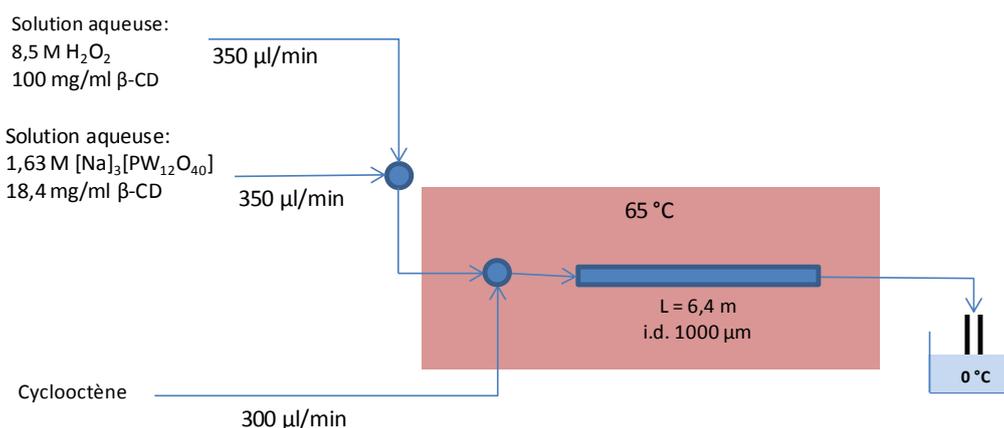
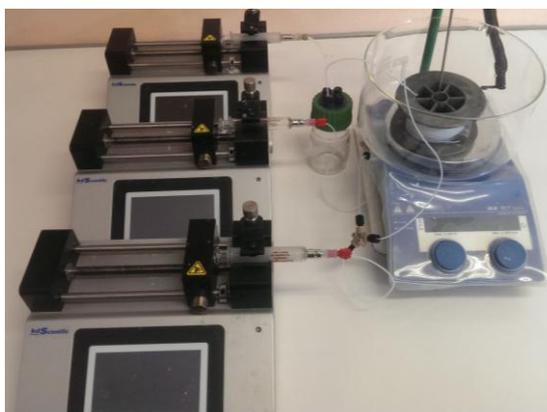


Figure 3.26 Schéma de la configuration utilisée pour l'oxydation du cyclooctène avec un réacteur tubulaire. Temps de résidence = 5 min.

Il a été constaté que la formation de l'émulsion à partir d'une « jonction T » crée des gouttes de tailles proches de celle du canal d'entrée de la phase dispersée (De Menech et al., 2008). Ainsi, le tuyau d'injection du cyclooctène a été remplacé pour un tube de i.d. 250 μm . Cependant, les gouttes restent de taille supérieure à celles obtenues dans les expériences précédentes et la conversion reste faible (2% molaire).

L'oxydation catalytique du **cyclohexène** pour l'obtention de l'acide adipique a été étudiée dans des micro-canaux obtenus à l'intérieur d'un réacteur au lit tassé par Shang *et al.*. Dans le système en continu, les auteurs ont connecté une « jonction T » pour pré-disperser la phase huileuse avant de l'introduire dans le réacteur (Shang et al., 2013). Nous avons donc réarrangé notre système en dispersant initialement le cyclooctène dans une phase aqueuse saturée en β -CD contenant le catalyseur. Cette dispersion est ensuite mélangée dans le LTF-MX (Figure 3.21a) avec une solution

aqueuse contenant 1 équivalent de H_2O_2 et saturée en β -CD et ensuite connecté à un tuyau de 13,4 m de longueur. Cela permet un temps de résidence de l'émulsion dans notre réacteur de 10 min à un débit de 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$. L'ensemble du système et des conditions est schématisé dans la Figure 3.27. Pour éviter la décomposition de l'eau oxygénée, la température de réaction a été réduite à 55 $^\circ\text{C}$.

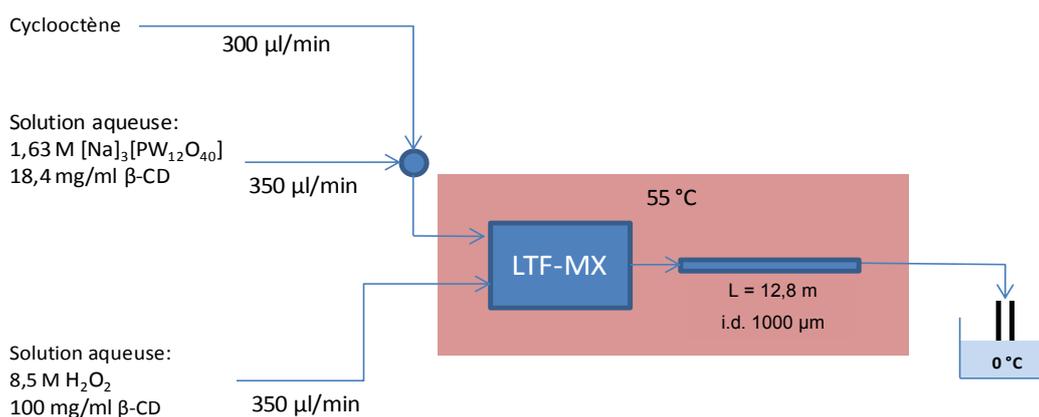
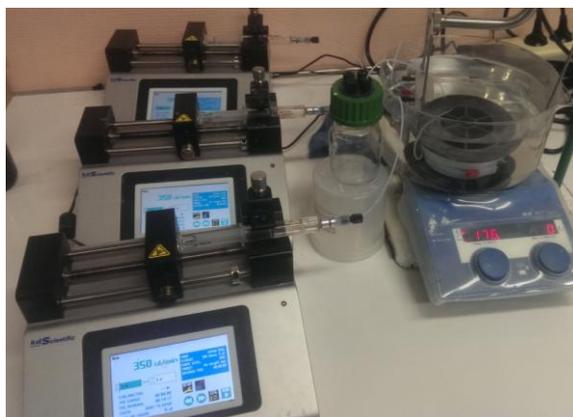


Figure 3.27 Schéma de la configuration utilisée pour l'oxydation du cyclooctène avec un réacteur tubulaire et une pré-dispersion du substrat dans la phase aqueuse. Temps de résidence 10 min à 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$

Dans ces conditions, la conversion du cyclooctène est de 37% molaire, ce qui représente une amélioration significative par rapport aux conditions précédentes. Par ailleurs, l'observation de la dispersion le long du micro-réacteur met en évidence la formation d'une émulsion plus homogène. La concentration de produit époxydé à la sortie est de 0,86 M. En comparant la conversion obtenue avec les résultats de l'oxydation du cyclohexène (Shang et al., 2013), on s'aperçoit que pour le même temps de résidence, *i.e.* 10 min, la conversion en acide adipique est de 32%, comparable au 37% obtenue dans notre système.

L'énergie d'activation (E_a) pour l'époxydation du cyclooctène a été calculée en fonction des résultats présentés dans le Tableau 3.11. Celle-ci est de 14,2 kJ/mol. Ce qui montre que le procédé est contrôlé par le transfert de matière (Loos, 2010).

Tableau 3.11 Conversion du cyclooctène en époxy-cyclooctane dans un réacteur à flux continu et dans une émulsion de Pickering stabilisée par le complexe β -CD/cyclooctène en fonction de la température du réacteur.

Température (°C)	Conv. (%)	TOF ₀ (min ⁻¹)
35	17	4,6
45	23	6,2
55	37	10

L'oxydation du cyclohexène a été réalisée dans les mêmes conditions, *i.e.* 300 μ L/min (2,96 mM/min), en obtenant une conversion de 15% molaire en époxy-cyclohexane, ce qui représente une concentration de 2,9 M à la sortie avec une TOF₀ de 37 min⁻¹. De plus, par rapport à l'oxydation de cyclohexène étudiée par Shang *et al.*, nous obtenons une sélectivité supérieure à 99% en époxy-cyclohexène, mais aucune formation d'acide adipique. En effet, la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour la production d'acide adipique est de 4 équivalents par rapport au cyclohexène. En outre, le milieu réactionnel pour l'obtention de l'acide adipique doit être plutôt acide, *i.e.* addition de HSO₄⁻, et plusieurs espèces intermédiaires doivent être formés pour l'obtention du produit final, Figure 3.28. De plus, la formation du complexe avec la CD protège en quelque sorte la molécule de l'hydrolyse, comme on l'avait déjà observé lors de l'oxydation en réacteur classique (section 4.2 de ce chapitre).

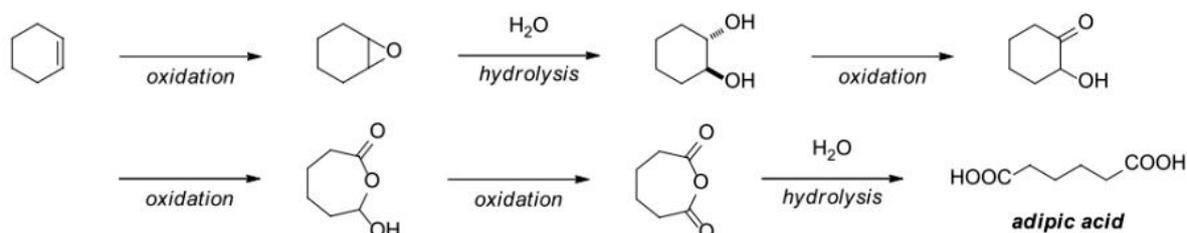


Figure 3.28 Mécanisme d'oxydation du cyclohexène pour l'obtention de l'acide adipique.

6. COMPARAISON DE L'OXYDATION AVEC DES EMULSIONS B-CD/CYCLOOCTÈNE EN REACTEUR CLASSIQUE ET EN FLUX CONTINU

Les meilleures conditions pour l'oxydation du cyclooctène dans une émulsion de Pickering en réacteur classique et en flux continu sont rassemblées dans le Tableau 3.12.

Tableau 3.12 Comparaison entre les conditions d'oxydation du cyclooctène en flux continu et réacteur classique

	Réacteur classique	Micro-réacteur
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (M)	2,1	2,3
$[\text{Cyclooctène}]_0$ (M)	3,5	2,3
Température (°C)	65	55
% Conversion (molaire)	24	37
[Epoxyde] (M)	0,83	0,86
Temps de réaction	3 h	10 min
% β -CD	10	4
TOF ₀ (min ⁻¹)	0,7	10

L'analyse de ces résultats montre que, mis à part le ratio plus élevé de $[\text{Cyclooctène}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ dans les conditions de réacteur classique, les conditions relatives à l'oxydation sont améliorées lors de l'utilisation du réacteur en flux continu. Premièrement, on obtient une meilleure conversion à des températures plus faibles, dû à l'amélioration du transfert de chaleur dans le microréacteur grâce au rapport aire/volume très élevé (Tabeling, 2005). Cela permet donc d'obtenir une concentration plus importante en époxyde dans le brut réactionnel. Le temps de réaction est également amélioré car en 10 min, dix fois plus de réactif sont convertis par rapport au 3h de réaction dans le réacteur classique. D'ailleurs, la concentration en CD a été diminuée, ce qui augmente le transfert de matière, *i.e.* le réactif diffuse plus vite en raison de la diminution de la viscosité de l'émulsion. Notons qu'à cette concentration en CD, l'émulsion ne reste pas stable durant les 3h de réaction à 65 °C dans les conditions du réacteur classique, car le β -CD/substrat est redissocié et le β -CD est solubilisé dans l'eau. Finalement, l'amélioration des transferts de chaleur et de masse ainsi que la plus haute concentration en H_2O_2 dans le microréacteur permettent d'augmenter la vitesse de réaction de 0,7 à 10 min⁻¹.

Dans la Figure 3.29, les vitesses de réaction en mol L⁻¹ min⁻¹ obtenues pour l'oxydation catalytique du cyclooctène dans l'émulsion de Pickering par batch et en flux continu sont comparées aux vitesses obtenues lors de l'oxydation catalytique du cyclohexène décrite par Shang *et al.* (Shang *et al.*, 2013). On peut constater que les valeurs sont très proches et que l'amélioration lors du passage du réacteur classique au microréacteur est du même ordre de grandeur avec une vitesse environ multipliée par 2.

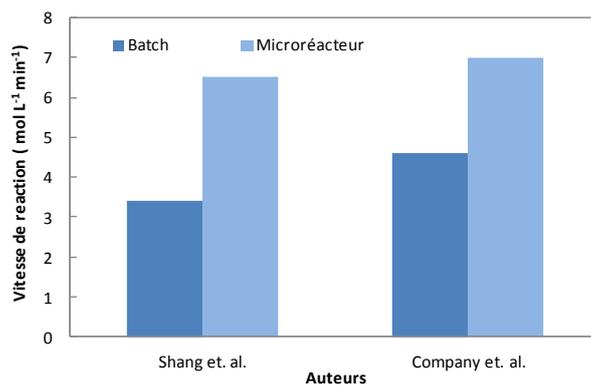


Figure 3.29 Comparaison des résultats obtenus dans cette étude pour l'oxydation catalytique du cyclooctène à ceux obtenus pour l'oxydation catalytique du cyclohexène par Shang *et al.*

7. CONCLUSIONS

Nous avons exploré et élargi le champ d'application du concept d'émulsion catalytique de Pickering sans solvant : le mélange biphasique de divers substrats liquides et d'eau permet la formation d'émulsions en présence de CD par l'intermédiaire de la formation de complexes d'inclusion insolubles et amphiphiles avec le substrat. De telles émulsions en combinaison avec le catalyseur $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ pour l'obtention d'un milieu réactionnel efficace pour l'oxydation des oléfines, des alcools et des organosulfures conduisant à un système compétitif, présentant de bons rendements et des bonnes sélectivités, a pu être obtenu. Ces émulsions catalytiques combinent les avantages de la catalyse biphasique sans les inconvénients (par exemple le temps de démixtion ou la lixiviation de catalyseur) et de la catalyse hétérogène, car ils permettent une séparation facile des produits et les catalyseurs par centrifugation ou par chauffage. Par comparaison avec la technique d'immobilisation sur silice, ce système catalytique ne nécessite pas d'étape de synthèse. En outre, le système proposé est ajustable selon la nature du substrat (solide ou liquide), et il est « vert » car il ne nécessite pas de solvant organique, à l'exception des substrats solides pour lesquels le pentane peut être utilisé, ni de catalyseur de transfert de phase et ne génère pas de déchets.

Dans un second temps, la performance de ce système pour l'oxydation catalytique du cyclooctène a été évaluée par l'utilisation d'un microréacteur à flux continu. L'amélioration au niveau des transferts de chaleur et de masse apportée par les systèmes micrométriques a permis d'augmenter la conversion pour l'obtention de l'époxyoctane 93% plus vite que dans les conditions du réacteur classique, *i.e.* $0,7 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ en réacteur classique contre $10 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. De plus la concentration en β -CD nécessaire pour la formation de l'émulsion est plus faible, ce qui permet la diminution des particules libres dans la phase continue et un gain de coût. Cela diminue également la viscosité de l'émulsion et favorise la diffusion des réactifs. L'oxydation du cyclohexène a été également testée. Nous obtenons une TOF_0 de 37 min^{-1} , plus élevée que le système classique ($3,9 \text{ min}^{-1}$).

8. PARTIE EXPERIMENTALE

8.1 Réactions en réacteur classique

DMSO-d₆ et tous les autres produits chimiques ont été achetés chez Aldrich. De l'eau désionisée distillée a été utilisée dans toutes les expériences. Tous les solvants et réactifs liquides ont été dégazés par barbotage d'azote pendant 15 min avant chaque utilisation. Toutes les réactions ont été réalisées dans la verrerie séchée au four sous atmosphère d'azote, à l'aide de Schlenk standard et les techniques de la ligne de vide. Toutes les mesures ont été faites dans un bain d'eau thermostaté. La stabilisation de la température a été estimée comme étant supérieure à $\pm 0,05$ °C avec un bain thermorégulé Lauda RC6. Tous les émulsions ont été effectuées en utilisant un Ultra-turrax (11500 rpm, IKA, T 10 de base).

Les spectres RMN ¹H, ¹³C et ³¹P ont été enregistrés en utilisant un spectromètre BrukerAdvance à 300, 300,13, 75,49 et 121,49 MHz respectivement. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (δ) et mesurés par rapport au solvant résiduel, pour ¹H et ¹³C, et sur une référence externe (H₃PO₄) de ³¹P {¹H} RMN.

Les nanoparticules ont été examinées en utilisant un microscope électronique à transmission Philips CM30. Avant l'analyse, les poudres ont été dispersées dans l'eau. Deux gouttes d'eau contenant les nanoparticules ont ensuite été déposées sur une grille de cuivre-carbone (13 mm de rayon).

Les microphotographies ont été obtenues à l'aide d'un microscope optique (standard 25 ICS, Zeiss) couplé à une caméra Charge-Coupled-Device (appareil photo numérique, SONY). Les images ont été analysées avec le logiciel ImageJ (National Institutes of Health, USA) pour obtenir la taille des gouttelettes. La fonction de distribution est obtenue par traitement des données expérimentales avec la fonction log-normale (OriginPro 8 ®, USA). La stabilité de l'émulsion a été mesurée à température constante (25 ° C) par diffusion multiple de la lumière à l'aide d'un laboratoire d'experts Turbiscan (Formulation).

Le catalyseur [Na]₃[PW₁₂O₄₀] (30,0 μ mol) et H₂O₂ (6 mmol), ont été dissous dans 1,35 g d'eau. Le β -CD (264 μ mol) a été mélangé avec le substrat (oléfine ou d'un sulfure, 1,35 g). Les deux solutions ont été chargés dans un réacteur de 10 ml, qui a été émulsionné en utilisant Ultra-turrax (11 500 rpm, IKA, 10 T de base). Le réacteur a été scellé et chauffé à 65 ° C sans agitation. Le milieu réactionnel a été échantillonné au cours de la réaction pour des analyses RMN ¹H. Les résultats présentés sont la moyenne d'au moins trois essais pour chaque ensemble de conditions.

8.2 Réactions en flux continu

Pour la formation de l'émulsion de Pickering avec des microcanaux, des tuyaux de PTFE (polytétrafluoroéthylène) d'I.D. 1000 μm ont été utilisés. Des pompes seringue « Legato 100 » de *KdScientifique* ont été connectées au système pour l'insertion des phases liquides. Des seringues de 5 ml en verre ont été fournies par la même compagnie.



Figure 3.30 Système en continu mis en place pour l'oxydation d'alcènes dans un microréacteur.

Les réacteurs en verre utilisés pour le mélange des réactifs sont fournis pour l'entreprise LTF (Little things Factory). Les modèles de la série Mr.-Lab présentés sur la Figure 3.21 ont été testés. Puis à l'aide d'une plaque chauffant IKA modèle « RCT basic », couplé avec l'accessoire « IKA ETS-D5 », ont permis de contrôler la température de l'eau à valeur constante (Figure 3.30). Un bain de glace a été mis à la sortie du réacteur pour assurer la fin de la réaction d'oxydation.

Les échantillons contenant des CD solubilisées ont été passés à l'ultrason pour assurer un mélange homogène libre de particules. Le milieu réactionnel a été échantillonné au cours de la réaction pour des analyses RMN ^1H . Les résultats présentés sont la moyenne d'au moins trois essais pour chaque ensemble de conditions. Les images ont été analysées avec le logiciel ImageJ (National Institutes of Health, USA) pour obtenir la taille des gouttelettes.

Après chaque réaction, le système est complètement nettoyé à l'eau puis à l'éthanol pour éviter l'accumulation des particules solides dans les canaux et puis le bouchage du système.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse avait un double objectif centré sur la **technologie microfluidique** : 1) étudier le comportement de **systèmes surfactif/eau/huile (SHE)** sur la base du concept de la **formulation optimale** et 2) réaliser des **réactions d'oxydation** dans des **émulsions de Pickering** générées dans des micro-canaux. Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude bibliographique approfondie en nous intéressant à deux aspects en particulier : l'utilisation de la microfluidique en tant que procédé d'émulsification et l'oxydation catalytique en flux continu. Cette bibliographie a montré que la microfluidique est une technologie en plein essor qui intéresse un nombre grandissant de chercheurs académiques et industriels. Une analyse plus spécifique des travaux publiés sur la formation des gouttes nous a permis d'identifier les principales variables affectant la morphologie et la stabilité des émulsions ainsi obtenues (Figure 1).

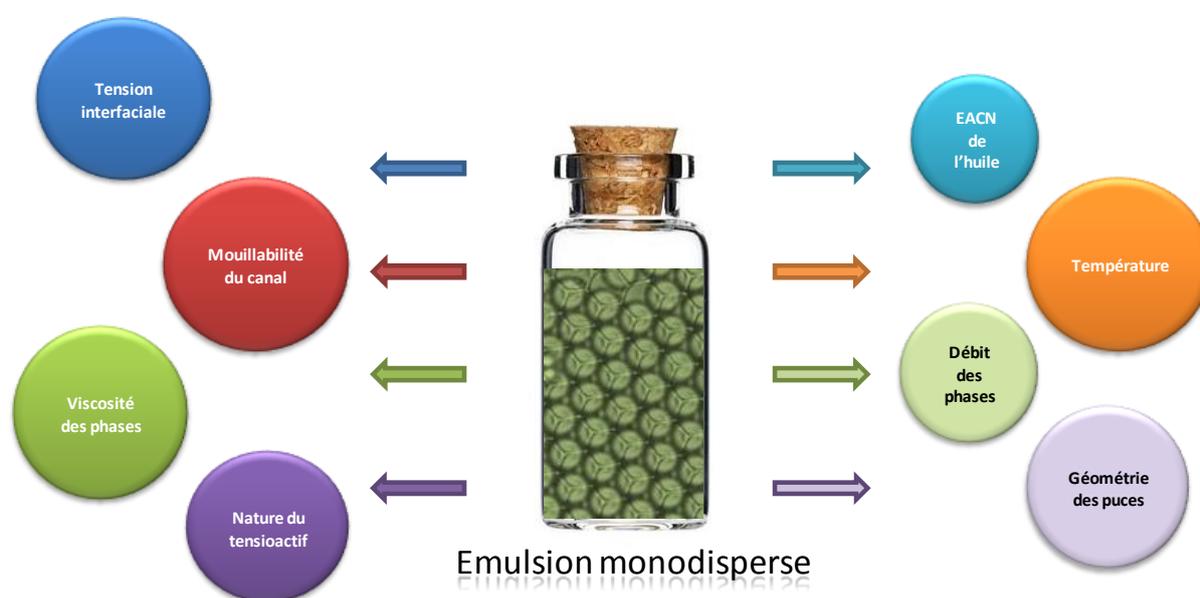


Figure 1 Paramètres physicochimiques et de procédés agissant sur la morphologie et la stabilité des émulsions générées par microfluidique

Parmi les différents types de puces adaptées à la formation des gouttes, nous avons sélectionné la géométrie « **flow focusing** » qui permet l'obtention des plus petites gouttelettes. La plupart des travaux de la littérature s'intéressent à l'influence des paramètres de procédé sur la morphologie des gouttes sans chercher à prendre finement en compte les paramètres de formulation. Ce constat nous a incités à vérifier que le concept de **HLD**, particulièrement utile pour maîtriser la formulation des émulsions dans des réacteurs classiques, peut également servir de guide pour contrôler la morphologie des écoulements biphasiques en microfluidique.

Concernant la catalyse d'oxydation, la majorité des réactions réalisées dans des microréacteurs sont conduites en système monophasiques solvantés et font intervenir de l'oxygène singulet engendré par voie photochimique. Depuis la mise en place des réglementations européennes pour la protection de l'environnement (e.g. REACH), l'utilisation de la plupart des solvants classiques est restreinte, en laissant une porte ouverte pour de nouveaux milieux réactionnels plus « verts ».

Pour tenter de trouver des réponses à ces problématiques, deux montages en flux continu ont été mis en place: le premier, destiné aux analyses de comportement de flux en fonction des variables de formulation (Figure 2a), utilise des puces de tailles micrométriques tandis que le second met en oeuvre un réacteur de dimension plus importante (1 mm) pour permettre la formation de gouttes stabilisées par des particules nanométriques (émulsions de Pickering) et leur utilisation en catalyse d'oxydation (Figure 2b).



Figure 2 Appareils mis en place pour les études a) des systèmes SHE dans des microcanaux et b) pour l'oxydation catalytique dans des émulsions de Pickering.

L'effet de plusieurs variables de formulation (EACN de l'huile, salinité de la phase aqueuse, température, nature du surfactif) et de composition (rapport volumique des phases E/H) a été examiné au travers d'une série d'expériences présentées dans le chapitre 2 et résumées dans le tableau 1 ci-après.

Dans un premier temps, l'étude de l'influence du pré-équilibrage du système **SDS-butanol/toluène/eau** a montré que les **tensions interfaciales ultra-basses** au voisinage de la formulation optimale favorisent le régime d'écoulement du type « **jet-flow** », en conséquence des tensions interfaciales ultra basses (de l'ordre de 10^{-3} mN/m). Des **cartes bidimensionnelles** mettant en évidence l'influence de la formulation sur le comportement de flux ont ainsi été établies. L'observation du « *jet flow* » à la formulation optimale des systèmes SEH (minimum de tension interfaciale eau/huile), quelque soit le débit de la phase continue, constitue donc une nouvelle méthode particulièrement économe en réactifs pour détecter la formulation optimale lors d'un balayage de formulation (Figure 3).

Plusieurs familles de surfactifs ont été étudiées dans une géométrie « **flow focusing** ». Pour des systèmes à base de surfactifs non ioniques, notamment des alcools gras tétraéthoxylés de type C_iE_4 , un balayage de formulation en fonction de l'EACN de l'huile a été réalisé, mettant en évidence un changement de l'écoulement à débits constants des deux phases. Pour une température maintenue à 25 °C, l'EACN de l'huile menant au « *jet flow* » coïncide avec le PACN (« Preferred Alkane Carbon Number ») du surfactif $C_{10}E_4$ (EACN = 8). La détermination de l'huile menant à la formation du jet flow avec le *Dehydol O4* dispersé dans la phase huileuse montre une valeur plus faible (EACN = 2,5) que celle obtenue avec le C_8E_4 pur (EACN = 4). Cette divergence résulte d'un phénomène de ségrégation

des divers homologues de C_8E_j (j entre 0 et 8) constituant le *Dehydol O4*, entre l'interface et la phase huileuse. En effet, les homologues les plus hydrophobes ($j = 0, 1, 2$) sont moins présents à l'interface E/H que les homologues hydrophiles et le système apparaît plus hydrophile (EACN plus bas) que ne le laisse prévoir la composition molaire moyenne.

Tableau 1 Résumé des systèmes SHE étudiés dans une puce « flow focusing » en fonction des variables de formulation

Système	Paramètre étudié	But/Effet marquant
SDS/butanol/toluène/eau	Pré-équilibre	↘ de la tension interfaciale lors de la formation de la goutte
SDS butanol/toluène/eau	Salinité	« jet flow » indépendamment du débit des phases à la formulation optimale
$C_{10}E_4$ /alcane/eau	EACN des huiles	Détermination du PACN à partir de la formation du « jet flow »
Dehydol O4/alcane/eau	EACN des huiles	↘ de l'ACN _{jet flow} par rapport au C_8E_4 pur, dû au partage des C_8E_j homologues
C_8E_4 /dodécane/eau	Température	Formation du « jet flow » à $T = 35$ °C indépendamment de la phase initiale de dispersion du tensioactif
C_8E_4 /alcane/eau	Température et nombre de carbones de l'alcane	↗ de $T_{jet flow}$ avec ↗ de l'ACN
C_iE_4 /hexadécane/eau	i de 8 à 12	↘ de $T_{jet flow}$ avec ↗ de « i »
Tween 80/Span20/myristate d'isopropyle/eau	Ratio Tween 80/Span 20	Obtention d'un minimum de taille de goutte au voisinage du comportement « jet flow »
Tween 80/ester/eau	EACN de l'ester	Obtention d'un minimum de taille de goutte au voisinage du comportement « jet flow »

L'analyse du comportement de flux pour des systèmes à base de surfactifs ioniques, en particulier des ammonium quaternaires, a permis de repérer l'huile menant à la formation du « jet flow ». En comparant ces résultats à ceux obtenus avec des balayages du même système à l'équilibre, on constate que la formulation optimale coïncide pratiquement à la région où est observé le « jet flow ». Ces surfactifs forment une interface plus proche du comportement à l'équilibre que les C_iE_j . Ensuite, l'étude des variations du comportement de flux avec la température a été réalisée en utilisant cette famille de surfactifs, en raison de leur sensibilité marquée à la température. Cela permet la comparaison des surfactifs de structures similaires car elle augmente avec l'hydrophobie de la phase huileuse (EACN). De façon inattendue, il est apparu que la température d'obtention du « jet flow » est indépendante de la position initiale du surfactif (phase continue ou dispersée) et qu'un phénomène d'hystérésis apparaît lors des cycles de refroidissement et d'échauffement du système microfluidique.

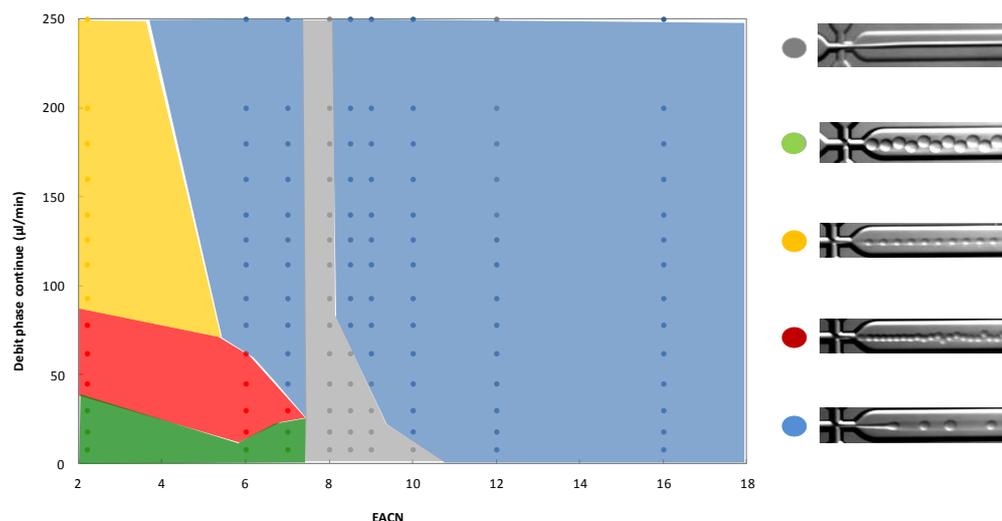


Figure 3 Comportement de flux des systèmes $C_{10}E_4$ /alcane/Eau en fonction de la nature de la phase huileuse (EACN) à débit constant de la phase dispersée (Q_d) = 2 μ l/min.

● « Jet flow » ● Gouttes contrôlées par la géométrie ● « Thread formation » ● « Dripping » ● « Jetting ».

Des paramètres de formulation comme l'EACN de l'huile et le HLB du surfactif et des paramètres de procédé (débits relatifs, dimensions de la puce) permettent donc de contrôler la taille des gouttelettes. Les techniques d'émulsification microfluidique fournissent des émulsions stables et monodisperses, de granulométrie comparable à celle des émulsions obtenues par agitation mécanique. Les émulsions obtenues par les deux méthodes présentent une stabilité similaire, avec un crémage important en raison du WOR élevé. La Figure 4 rassemble les principales conclusions tirées des études sur la formation des gouttes par microfluidique.

Nous avons ensuite exploré et élargi le champ d'applications du concept d'émulsion catalytique de Pickering sans solvant en développant des mélanges biphasiques de divers substrats liquides et d'eau additionnés de cyclodextrines (CD). Ces CD forment, avec les substrats, des complexes d'inclusion insolubles amphiphiles que se positionnent à l'interface E/H et stabilisent ainsi des émulsions de Pickering. De telles émulsions combinées avec un POM catalytique $[Na]_3[PW_{12}O_{40}]$ constituent des milieux réactionnels très efficaces pour l'oxydation sélective des oléfines, des alcools et des organosulfures avec de bons rendements. Ces émulsions catalytiques combinent les avantages de la catalyse biphasique sans les inconvénients de la catalyse hétérogène, car ils permettent une séparation facile des produits et du catalyseur par simple centrifugation ou chauffage. En outre, le système proposé peut être appliqué aussi bien aux substrats solides que liquides, et il est « vert », car il ne nécessite pas de solvant organique (lorsque le substrat est liquide), ni de catalyseur de transfert de phase et ne génère pas de co-produits.

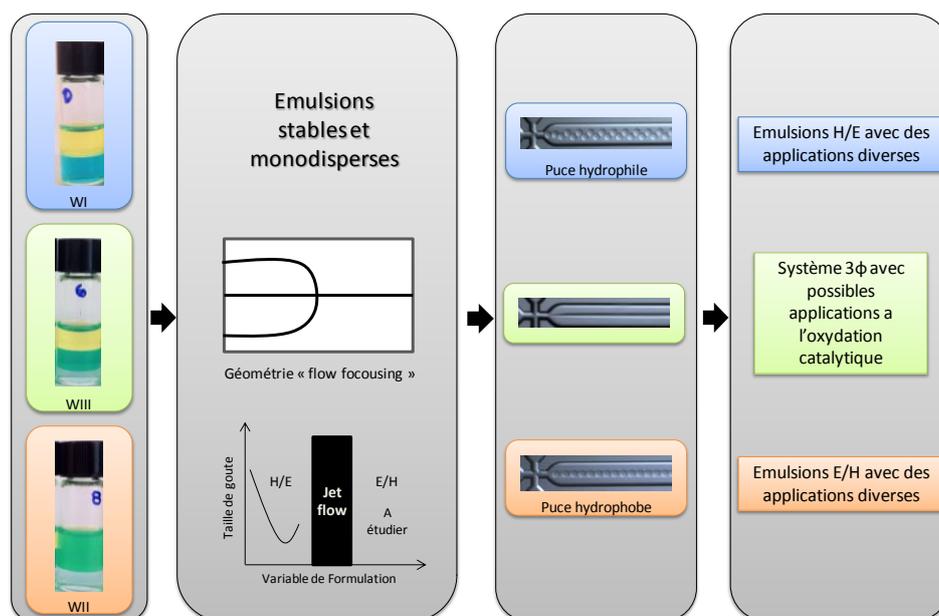


Figure 4 Résumé des résultats obtenus à partir de l'étude des systèmes SHE par microfluidique.

Les performances de ce système ont été évaluées pour l'oxydation catalytique du cyclooctène dans un microréacteur à flux continu. L'amélioration au niveau du transfert de chaleur et de masses apportée par les systèmes micrométriques ont permis d'augmenter à la fois le taux de conversion (37% vs. 25%) et la vitesse de réaction ($\text{TOF}_0 = 10 \text{ min}^{-1}$ vs $0,7 \text{ min}^{-1}$) pour l'obtention de l'époxy-cyclooctane par rapport aux conditions en réacteur classique. De plus, la concentration en β -CD nécessaire pour la formation de l'émulsion est plus faible (de 10 % à 4% en poids), ce qui permet de diminuer la quantité de particules libres dans la phase continue. Cela entraîne une diminution de la viscosité de l'émulsion et favorise la diffusion des réactifs. L'oxydation du cyclohexène a également été testée. Nous avons réussi à oxyder ce substrat dans le microréacteur à une vitesse de réaction 90% plus importante qu'en système batch. Les résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature.

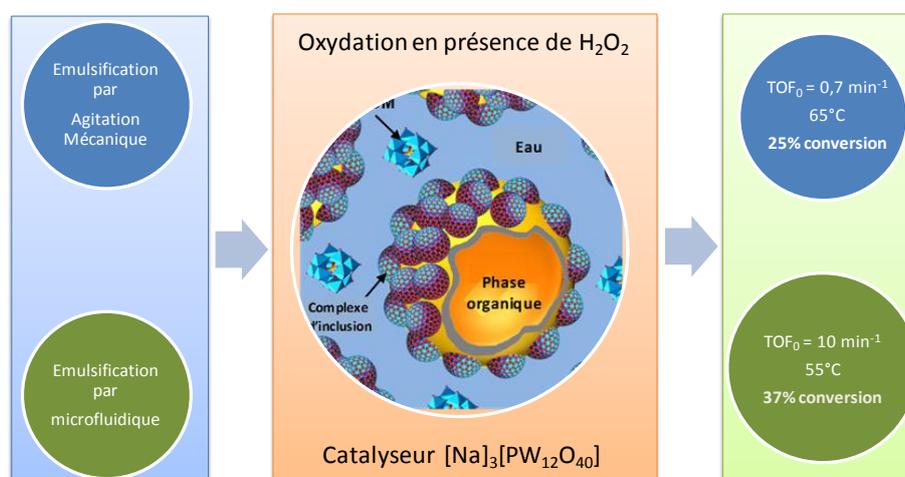


Figure 5 Comparaison de l'oxydation du cyclooctène réalisée en émulsion de Pickering en réacteur classique (haut du schéma) et en flux continu (bas du schéma).

L'ensemble de cette étude n'est que le début du chemin. D'autres substrats peuvent être oxydés par cette voie : alcools et organosulfures. Puis, d'autres systèmes catalytiques comme les émulsions de Pickering à partir des nanoparticules « Catasurfs » avec des solvants « verts » pourraient être optimisés par l'utilisation des microréacteurs.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Abend, S., Lagaly, G., 2001. Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents. *Clay Miner.* 36, 557–570. doi:10.1180/0009855013640009
- Abismaïl, B., Canselier, J., Wilhelm, A., Delmas, H., Gourdon, C., 1999. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrason. Sonochem.* 6, 75–83. doi:10.1016/S1350-4177(98)00027-3
- Acton, A., 2013. *Epoxy Compounds—Advances in Research and Application: 2013 Edition.* ScholarlyEditions.
- Adamson, D.N., Mustafi, D., Zhang, J.X.J., Zheng, B., Ismagilov, R.F., 2006. Production of arrays of chemically distinct nanolitre plugs via repeated splitting in microfluidic devices. *Lab. Chip* 6, 1178–1186. doi:10.1039/B604993A
- Anna, S.L., Bontoux, N., Stone, H.A., 2003. Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels. *Appl. Phys. Lett.* 82, 364. doi:10.1063/1.1537519
- Anna, S.L., Mayer, H.C., 2006. Microscale tipstreaming in a microfluidic flow focusing device. *Phys. Fluids* 18, 121512. doi:10.1063/1.2397023
- Anton, R., Salager, J.-L., Aubry, J.-M., 2006. *Formulation des Emulsions par la Methode du HLD.* Ed. Techniques Ingénieur.
- Arditty, S., Whitby, C.P., Binks, B.P., Schmitt, V., Leal-Calderon, F., 2003. Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *Eur. Phys. J. E* 11, 273–281. doi:10.1140/epje/i2003-10018-6
- Asekomhe, S.O., Chiang, R., Masliyah, J.H., Elliott, J.A.W., 2005. Some Observations on the Contraction Behavior of a Water-in-Oil Drop with Attached Solids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 1241–1249. doi:10.1021/ie040134b
- Assmann, N., Ładosz, A., Rudolf von Rohr, P., 2013. Continuous Micro Liquid-Liquid Extraction. *Chem. Eng. Technol.* 36, 921–936. doi:10.1002/ceat.201200557
- Aubry, C., Chottard, G., Platzer, N., Bregeault, J.M., Thouvenot, R., Chauveau, F., Huet, C., Ledon, H., 1991. Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen peroxide in a biphasic medium. *Inorg. Chem.* 30, 4409–4415. doi:10.1021/ic00023a024
- Aveyard, R., Binks, B.P., Clint, J.H., 2003. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 100, 503–546.
- Bancroft, W.D., 1913. The theory of emulsification, *V. J. Phys. Chem.* 17, 501–519.
- Baret, J.-C., 2012. Surfactants in droplet-based microfluidics. *Lab. Chip* 12, 422–433. doi:10.1039/c1lc20582j
- Baret, J.-C., Kleinschmidt, F., El Harrak, A., Griffiths, A.D., 2009. Kinetic Aspects of Emulsion Stabilization by Surfactants: A Microfluidic Analysis. *Langmuir* 25, 6088–6093. doi:10.1021/la9000472
- Baroud, C.N., Willaime, H., 2004. Multiphase flows in microfluidics. *Comptes Rendus Phys.* 5, 547–555. doi:10.1016/j.crhy.2004.04.006
- Beebe, D.J., Mensing, G.A., Walker, G.M., 2002. PHYSICS AND APPLICATIONS OF MICROFLUIDICS IN BIOLOGY. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 4, 261–286. doi:10.1146/annurev.bioeng.4.112601.125916
- Ben Ghoulam, M., Moatadid, N., Graciaa, A., Lachaise, J., 2004. Quantitative Effect of Nonionic Surfactant Partitioning on the Hydrophile-Lipophile Balance Temperature. *Langmuir* 20, 2584–2589. doi:10.1021/la030306u

BIBLIOGRAPHIE

- Binks, B., Lumsdon, S., 1999. Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3007–3016.
- Binks, B.P., 2002. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 21–41. doi:10.1016/S1359-0294(02)00008-0
- Binks, B.P., Lumsdon, S.O., 2000. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions†. *Langmuir* 16, 8622–8631. doi:10.1021/la000189s
- Binks, B.P., Lumsdon, S.O., 2001. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir* 17, 4540–4547. doi:10.1021/la0103822
- Binks, B.P., Whitby, C.P., 2004. Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification. *Langmuir* 20, 1130–1137. doi:10.1021/la030357
- Bouton, F., Durand, M., Nardello-Rataj, V., Serry, M., Aubry, J.-M., 2009. Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 338, 142–147. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.05.027
- Bragdon, C.R., 1953. Ink and paper in the printing process. *J. Chem. Educ.* 30, 269. doi:10.1021/ed030p269.3
- Bremond, N., Bibette, J., 2012. Exploring emulsion science with microfluidics. *Soft Matter* 8, 10549. doi:10.1039/c2sm25923k
- Bremond, N., Doméjean, H., Bibette, J., 2011. Propagation of Drop Coalescence in a Two-Dimensional Emulsion: A Route towards Phase Inversion. *Phys. Rev. Lett.* 106. doi:10.1103/PhysRevLett.106.214502
- Bremond, N., Santanach-Carreras, E., Chu, L.-Y., Bibette, J., 2010. Formation of liquid-core capsules having a thin hydrogel membrane: liquid pearls. *Soft Matter* 6, 2484. doi:10.1039/b923783f
- Bremond, N., Thiam, A., Bibette, J., 2008. Decompressing Emulsion Droplets Favors Coalescence. *Phys. Rev. Lett.* 100. doi:10.1103/PhysRevLett.100.024501
- Buschmann, H.-J., Schollmeyer, E., 2002. Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review. *J. Cosmet. Sci.* 53, 185–191.
- Butron Fujiu, K., Kobayashi, I., Uemura, K., Nakajima, M., 2010. Temperature effect on microchannel oil-in-water emulsification. *Microfluid. Nanofluidics* 10, 773–783. doi:10.1007/s10404-010-0708-y
- Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, M.C., Fierro, J.L.G., 2004. Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. *Green Chem.* 6, 557. doi:10.1039/b409882j
- Cash, L., Cayias, J., Fournier, G., Macallister, D., Schares, T., Schechter, R., Wade, W., 1977. The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures. *J. Colloid Interface Sci.* 59, 39–44. doi:10.1016/0021-9797(77)90336-8
- Cayias, J., Schechter, R., Wade, W., 1977. The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water. *J. Colloid Interface Sci.* 59, 31–38. doi:10.1016/0021-9797(77)90335-6
- Chou, S.Y., Krauss, P.R., Renstrom, P.J., 1995. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.* 67, 3114. doi:10.1063/1.114851
- Christopher, G.F., Anna, S.L., 2007. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *J. Phys. Appl. Phys.* 40, R319–R336. doi:10.1088/0022-3727/40/19/R01
- Christopher, G.F., Bergstein, J., End, N.B., Poon, M., Nguyen, C., Anna, S.L., 2009. Coalescence and splitting of confined droplets at microfluidic junctions. *Lab. Chip* 9, 1102–1109. doi:10.1039/B813062K

- Clint, J.H., Taylor, S.E., 1992. Particle size and interparticle forces of overbased detergents: A Langmuir trough study. *Colloids Surf.* 65, 61–67. doi:10.1016/0166-6622(92)80175-2
- Cordero, M.L., Gallaire, F., Baroud, C.N., 2011. Quantitative analysis of the dripping and jetting regimes in co-flowing capillary jets. *Phys. Fluids* 23, 094111. doi:10.1063/1.3634044
- Cramer, C., Fischer, P., Windhab, E.J., 2004. Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chem. Eng. Sci.* 59, 3045–3058. doi:10.1016/j.ces.2004.04.006
- Cubaud, T., Mason, T.G., 2008. Capillary threads and viscous droplets in square microchannels. *Phys. Fluids* 20, 053302. doi:10.1063/1.2911716
- Cybulski, O., Garstecki, P., 2010. Dynamic memory in a microfluidic system of droplets traveling through a simple network of microchannels. *Lab. Chip* 10, 484. doi:10.1039/b912988j
- Dai, B., Leal, L.G., 2008. The mechanism of surfactant effects on drop coalescence. *Phys. Fluids* 20, 040802. doi:10.1063/1.2911700
- Darby, R., 2001. *Chemical Engineering Fluid Mechanics*. CRC Press.
- Davarpanah, L., Vahabzadeh, F., 2012. Formation of oil-in-water (O/W) pickering emulsions via complexation between β -cyclodextrin and selected organic solvents. *Starch - Stärke* 64, 898–913. doi:10.1002/star.201200027
- De Menech, M., Garstecki, P., Jousse, F., Stone, H.A., 2008. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction. *J. Fluid Mech.* 595. doi:10.1017/S002211200700910X
- De Salager, R.E.A., 2005. *Tension Interfacial*.
- Deckwer, W.-D., Schumpe, A., 1993. Improved tools for bubble column reactor design and scale-up. *Chem. Eng. Sci.* 48, 889–911. doi:10.1016/0009-2509(93)80328-N
- Del Valle, E.M.M., 2004. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochem.* 39, 1033–1046. doi:10.1016/S0032-9592(03)00258-9
- Delamarche, E., Michel, B., Gerber, C., Anselmetti, D., Guentherodt, H.-J., Wolf, H., Ringsdorf, H., 1994. Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* 10, 2869–2871. doi:10.1021/la00021a006
- Deng, N.-N., Meng, Z.-J., Xie, R., Ju, X.-J., Mou, C.-L., Wang, W., Chu, L.-Y., 2011. Simple and cheap microfluidic devices for the preparation of monodisperse emulsions. *Lab. Chip* 11, 3963. doi:10.1039/c1lc20629j
- Dijke, K., Kobayashi, I., Schroën, K., Uemura, K., Nakajima, M., Boom, R., 2009. Effect of viscosities of dispersed and continuous phases in microchannel oil-in-water emulsification. *Microfluid. Nanofluidics* 9, 77–85. doi:10.1007/s10404-009-0521-7
- Dijke, K. van, Kobayashi, I., Schroën, K., Uemura, K., Nakajima, M., Boom, R., 2010. Effect of viscosities of dispersed and continuous phases in microchannel oil-in-water emulsification. *Microfluid. Nanofluidics* 9, 77–85. doi:10.1007/s10404-009-0521-7
- Dolomite, 2011. *Mitos P-Pump range*. (Users manual No. 3100020). UK.
- Dreyfus, R., Tabeling, P., Willaime, H., 2003. Ordered and Disordered Patterns in Two-Phase Flows in Microchannels. *Phys. Rev. Lett.* 90. doi:10.1103/PhysRevLett.90.144505
- Duboin, A., Middleton, R., Malloggi, F., Monti, F., Tabeling, P., 2013. Cusps, spouts and microfiber synthesis with microfluidics. *Soft Matter* 9, 3041–3049. doi:10.1039/c2sm27142g
- Duchêne, D., Bochet, A., Yu, S.-C., Pépin, C., Seiller, M., 2003. Cyclodextrins and emulsions. *Int. J. Pharm.* 266, 85–90. doi:10.1016/S0378-5173(03)00384-3

BIBLIOGRAPHIE

- Duncan, D.C., Chambers, R.C., Hecht, E., Hill, C.L., 1995. Mechanism and dynamics in the H₃[PW₁₂O₄₀]-catalyzed selective epoxidation of terminal olefins by H₂O₂. Formation, reactivity, and stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^3-$. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 681–691.
- Engl, W., Backov, R., Panizza, P., 2008a. Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13, 206–216. doi:10.1016/j.cocis.2007.09.003
- Engl, W., Backov, R., Panizza, P., 2008b. Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13, 206–216. doi:10.1016/j.cocis.2007.09.003
- Feynman, R.P., 1961. There's plenty of room at the bottom. *Miniaturization* HD Gilbert Ed Reinhold N. Y.
- Forgiarini, A., Esquena, J., González, C., Solans, C., 2001. Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature. *Langmuir* 17, 2076–2083. doi:10.1021/la001362n
- Fressancourt-Collinet, M., 2011. Ammonium Quaternaires Amphiphiles a contre-ion catalytique : physicochimie et application à l'oxydation en microemulsions. Université de Lille 1.
- Fressancourt-Collinet, M., Hong, B., Leclercq, L., Alsters, P.L., Aubry, J.-M., Nardello-Rataj, V., 2013. Acidic Three-Liquid-Phase Microemulsion Systems Based on Balanced Catalytic Surfactant for Epoxidation and Sulfide Oxidation under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* 355, 409–420. doi:10.1002/adsc.201200514
- Froehlich, T., Bolle, J., 2014. Microfluidic chip, device and system for the generation of aqueous droplets in emulsion oil for nucleic acid amplification.
- Fujiu, K.B., Kobayashi, I., Neves, M.A., Uemura, K., Nakajima, M., 2012. Influence of temperature on production of water-in-oil emulsions by microchannel emulsification. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 411, 50–59. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.07.001
- Gañán-Calvo, A.M., 2004. Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing: An alternate physical description and universal scaling. *Phys. Rev. E* 69, 027301.
- Gañán-Calvo, A.M., 2006. Jetting–dripping transition of a liquid jet in a lower viscosity co-flowing immiscible liquid: the minimum flow rate in flow focusing. *J. Fluid Mech.* 553, 75. doi:10.1017/S0022112006009013
- García-Gutiérrez, J.L., Fuentes, G.A., Hernández-Terán, M.E., Murrieta, F., Navarrete, J., Jiménez-Cruz, F., 2006. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H₂O₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al₂O₃. *Appl. Catal. Gen.* 305, 15–20. doi:10.1016/j.apcata.2006.01.027
- Garstecki, P., Fuerstman, M.J., Stone, H.A., Whitesides, G.M., 2006a. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up. *Lab. Chip* 6, 437. doi:10.1039/b510841a
- Garstecki, P., Fuerstman, M.J., Stone, H.A., Whitesides, G.M., 2006b. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up. *Lab. Chip* 6, 437. doi:10.1039/b510841a
- Garstecki, P., Stone, H.A., Whitesides, G.M., 2005. Mechanism for Flow-Rate Controlled Breakup in Confined Geometries: A Route to Monodisperse Emulsions. *Phys. Rev. Lett.* 94, 164501.
- Gennes, P.G. de, Brochard-Wyart, F., Quéré, D., 2002. Gouttes, bulles, perles et ondes. Belin.
- Gibson, T., 1980. Phase-transfer synthesis of monoalkyl ethers of oligoethylene glycols. *J. Org. Chem.* 45, 1095–1098.

- Glawdel, T., Ren, C.L., 2012. Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. III. Dynamic surfactant effects. *Phys. Rev. E* 86, 026308. doi:10.1103/PhysRevE.86.026308
- Glicksman, L.R., 1984. Scaling relationships for fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.* 39, 1373–1379. doi:10.1016/0009-2509(84)80070-6
- Gothsch, T., Finke, J.H., Beinert, S., Lesche, C., Schur, J., Büttgenbach, S., Müller-Goymann, C., Kwade, A., 2011. Effect of Microchannel Geometry on High-Pressure Dispersion and Emulsification. *Chem. Eng. Technol.* 34, 335–343. doi:10.1002/ceat.201000421
- Goubault, C., Pays, K., Olea, D., Gorria, P., Bibette, J., Schmitt, V., Leal-Calderon, F., 2001. Shear Rupturing of Complex Fluids: Application to the Preparation of Quasi-Monodisperse Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions. *Langmuir* 17, 5184–5188. doi:10.1021/la010407x
- Gresley, N.M., Griffith, W.P., Laemmel, A.C., Nogueira, H.I.S., Parkin, B.C., 1997. Studies on polyoxo and polyperoxo-metalates part 5: Peroxide-catalysed oxidations with heteropolyperoxo-tungstates and -molybdates. *J. Mol. Catal. Chem.* 117, 185–198. doi:10.1016/S1381-1169(96)00256-7
- GRIFFIN, W.C., 1946. Classification of surface-active agents by “HLB”. *J Soc Cosmet. Chem.* 1, 311–326.
- Guillot, P., Colin, A., Utada, A., Ajdari, A., 2007. Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphasic Flows at Low Reynolds Numbers. *Phys. Rev. Lett.* 99. doi:10.1103/PhysRevLett.99.104502
- Gunther, A., Jensen, K.F., 2006. Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab. Chip* 6, 1487. doi:10.1039/b609851g
- Häger, M., Olsson, U., Holmberg, K., 2004. A Nucleophilic Substitution Reaction Performed in Different Types of Self-Assembly Structures. *Langmuir* 20, 6107–6115. doi:10.1021/la030434i
- Hashizaki, K., Kageyama, T., Inoue, M., Taguchi, H., Saito, Y., 2009. Preparation and Characterization of Cycloalkanol/Water Emulsion Using α -Cyclodextrin as an Emulsifier. *J. Dispers. Sci. Technol.* 30, 852–856. doi:10.1080/01932690802644038
- Hashizaki, K., Kageyama, T., Inoue, M., Taguchi, H., Ueda, H., Saito, Y., 2007. Study on Preparation and Formation Mechanism of n-Alkanol/Water Emulsion Using α -Cyclodextrin. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 55, 1620–1625. doi:10.1248/cpb.55.1620
- Haynes, W.M., 2012. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition. CRC Press.
- He, M., Edgar, J.S., Jeffries, G.D.M., Lorenz, R.M., Shelby, J.P., Chiu, D.T., 2005. Selective Encapsulation of Single Cells and Subcellular Organelles into Picoliter- and Femtoliter-Volume Droplets. *Anal. Chem.* 77, 1539–1544. doi:10.1021/ac0480850
- Holtze, C., 2013. Large-scale droplet production in microfluidic devices—an industrial perspective. *J. Phys. Appl. Phys.* 46, 114008. doi:10.1088/0022-3727/46/11/114008
- Hong, B., Lai, J., Leclercq, L., Collinet-Fressancourt, M., Aubry, J.-M., Bauduin, P., Nardello-Rataj, V., 2013. Binary and Ternary Phase Behaviors of Short Double-Chain Quaternary Ammonium Amphiphiles: Surface Tension, Polarized Optical Microscopy, and SAXS Investigations. *J. Phys. Chem. B* 117, 14732–14742. doi:10.1021/jp406062b
- Huang, D., Lu, Y.C., Wang, Y.J., Yang, L., Luo, G.S., 2008. Intensification of Catalytic Oxidation with a T-junction Microchannel Reactor for Deep Desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 3870–3875. doi:10.1021/ie701781r
- Inoue, M., Hashizaki, K., Taguchi, H., Saito, Y., 2008a. Formation and Characterization of Emulsions Using β -Cyclodextrin as an Emulsifier. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 56, 668–671. doi:10.1248/cpb.56.668

BIBLIOGRAPHIE

- Inoue, M., Hashizaki, K., Taguchi, H., Saito, Y., 2008b. Emulsion preparation using beta-cyclodextrin and its derivatives acting as an emulsifier. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 56, 1335–1337.
- Inoue, M., Hashizaki, K., Taguchi, H., Saito, Y., 2009. Preparation and characterization of n-alkane/water emulsion stabilized by cyclodextrin. *J. Oleo Sci.* 58, 85–90.
- Inoue, M., Hashizaki, K., Taguchi, H., Saito, Y., 2010. Emulsifying Ability of β -Cyclodextrins for Common Oils. *J. Dispers. Sci. Technol.* 31, 1648–1651. doi:10.1080/01932690903297058
- J K Nunes and S S H Tsai and J Wan and H A Stone, 2013. Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fibre synthesis. *J. Phys. Appl. Phys.* 46, 114002.
- Jeang, C.-L., Lin, D.-G., Hsieh, S.-H., 2005. Characterization of cyclodextrin glycosyltransferase of the same gene expressed from *Bacillus macerans*, *Bacillus subtilis*, and *Escherichia coli*. *J. Agric. Food Chem.* 53, 6301–6304.
- Jian, X., Hay, A.S., 1991. Catalytic epoxidation of polyisobutylene-co-isoprene with hydrogen peroxide. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 29, 547–553. doi:10.1002/pola.1991.080290411
- Jiang, X., Li, H., Zhu, W., He, L., Shu, H., Lu, J., 2009. Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H₂O₂ as oxidant. *Fuel* 88, 431–436. doi:10.1016/j.fuel.2008.11.010
- Jo, N.R., Park, M.A., Jeon, S.H., Park, S.N., 2013. Nano-emulsion containing *Parthenocissus tricuspidata* stem extracts for enhanced skin permeation and the antibacterial activity of the extracts. *Hanguk Misaengmul-Saengmyongkong Hakhoechi* 41, 320–326. doi:10.4014/kjmb.1302.02001
- Jo, Y.-J., Kwon, Y.-J., 2014. Characterization of β -carotene nanoemulsions prepared by microfluidization technique. *Food Sci. Biotechnol.* 23, 107–113. doi:10.1007/s10068-014-0014-7
- Joscelyne, S.M., Trägårdh, G., 2000. Membrane emulsification — a literature review. *J. Membr. Sci.* 169, 107–117. doi:10.1016/S0376-7388(99)00334-8
- Kahlweit, M., Faulhaber, B., Busse, G., 1994. Microemulsions with Mixtures of Nonionic and Ionic Amphiphiles. *Langmuir* 10, 2528–2532. doi:10.1021/la00020a008
- Kahlweit, M., Strey, R., Firman, P., 1986. Search for tricritical points in ternary systems: water-oil-nonionic amphiphile. *J. Phys. Chem.* 90, 671–677.
- Kamata, K., Yamaguchi, K., Mizuno, N., 2004. Highly Selective, Recyclable Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide in Water Catalyzed by Dinuclear Peroxotungstate. *Chem. – Eur. J.* 10, 4728–4734. doi:10.1002/chem.200400352
- Kiewit, D.A., 1973. Microtool fabrication by etch pit replication. *Rev. Sci. Instrum.* 44, 1741. doi:10.1063/1.1686045
- Kim, S.-H., Weitz, D.A., 2011. One-Step Emulsification of Multiple Concentric Shells with Capillary Microfluidic Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 8731–8734. doi:10.1002/anie.201102946
- Kong, F., Zhang, X., Hai, M., 2014. Microfluidics fabrication of monodisperse biocompatible phospholipid vesicles for encapsulation and delivery of hydrophilic drug or active. *Langmuir*. doi:10.1021/la404201m
- Koontz, J.L., Marcy, J.E., O'Keefe, S.F., Duncan, S.E., 2009. Cyclodextrin Inclusion Complex Formation and Solid-State Characterization of the Natural Antioxidants α -Tocopherol and Quercetin. *J. Agric. Food Chem.* 57, 1162–1171. doi:10.1021/jf802823q
- Langmuir, I., 1917. The Shapes of Group Molecules Forming the Surfaces of Liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 3, 251–7.

- Larousse, 2014. Définitions : diffusion - Dictionnaire de français Larousse [WWW Document]. URL <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/diffusion/25481> (accessed 3.17.14).
- Leclercq, L., Company, R., Nardello-Rataj, V., 2013. Versatile Eco-friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations. *ChemSusChem*. doi:10.1002/cssc.201300081
- Leclercq, L., Mouret, A., Proust, A., Schmitt, V., Bauduin, P., Aubry, J.-M., Nardello-Rataj, V., 2012. Pickering Emulsion Stabilized by Catalytic Polyoxometalate Nanoparticles: A New Effective Medium for Oxidation Reactions. *Chem. – Eur. J.* 18, 14352–14358. doi:10.1002/chem.201201799
- Lee, J.H., Jang, S.J., Jeon, J.M., Lee, H.S., Chun, J.U., 2013. Nanoemulsions containing retinol for anti-inflammatory and anti-wrinkle preparations.
- Lemarchand, C., Couvreur, P., Besnard, M., Costantini, D., Gref, R., 2003. Novel Polyester-Polysaccharide Nanoparticles. *Pharm. Res.* 20, 1284–1292. doi:10.1023/A:1025017502379
- Lévesque, F., Seeberger, P.H., 2011. Highly Efficient Continuous Flow Reactions Using Singlet Oxygen as a “Green” Reagent. *Org. Lett.* 13, 5008–5011. doi:10.1021/ol2017643
- Levine, S., Bowen, B.D., Partridge, S.J., 1989. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloids Surf.* 38, 325–343. doi:10.1016/0166-6622(89)80271-9
- Li, C., Jiang, Z., Gao, J., Yang, Y., Wang, S., Tian, F., Sun, F., Sun, X., Ying, P., Han, C., 2004. Ultra-Deep Desulfurization of Diesel: Oxidation with a Recoverable Catalyst Assembled in Emulsion. *Chem. – Eur. J.* 10, 2277–2280. doi:10.1002/chem.200305679
- Li, H., Zhu, W., Lu, J., Jiang, X., Gong, L., Zhu, G., Yan, Y., 2009. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by pristine simple tungstic acid. *React. Kinet. Catal. Lett.* 96, 165–173. doi:10.1007/s11144-009-5426-7
- Li, W., Nie, Z., Zhang, H., Paquet, C., Seo, M., Garstecki, P., Kumacheva, E., 2007a. Screening of the Effect of Surface Energy of Microchannels on Microfluidic Emulsification. *Langmuir* 23, 8010–8014. doi:10.1021/la7005875
- Li, W., Nie, Z., Zhang, H., Paquet, C., Seo, M., Garstecki, P., Kumacheva, E., 2007b. Screening of the Effect of Surface Energy of Microchannels on Microfluidic Emulsification. *Langmuir* 23, 8010–8014. doi:10.1021/la7005875
- Link, D.R., Grasland-Mongrain, E., Duri, A., Sarrazin, F., Cheng, Z., Cristobal, G., Marquez, M., Weitz, D.A., 2006. Electric control of droplets in microfluidic devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 2556–2560. doi:10.1002/anie.200503540
- Loos, K., 2010. *Biocatalysis in Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Lopetinsky, R.J.G., Masliyah, J.H., Xu, Z., 2006. Solids-Stabilized Emulsions: A Review, in: *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Cambridge University Press.
- Lucassen-Reynders, E.H., Tempel, M.V.D., 1963. STABILIZATION OF WATER-IN-OIL EMULSIONS BY SOLID PARTICLES¹. *J. Phys. Chem.* 67, 731–734. doi:10.1021/j100798a002
- Lukowicz, T., Company Maldonado, R., Molinier, V., Aubry, J.-M., Nardello-Rataj, V., 2013. Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* doi:10.1016/j.colsurfa.2013.11.024
- Magnúsdóttir, A., Mátsson, M., Loftsson, T., 2002. The conventional model of drug/cyclodextrin complex formation (salicylic acid/ β -cyclodextrin inclusion complex).

BIBLIOGRAPHIE

- Maksimchuk, N.V., Kovalenko, K.A., Arzumanov, S.S., Chesalov, Y.A., Melgunov, M.S., Stepanov, A.G., Fedin, V.P., Kholdeeva, O.A., 2010. Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials: Synthesis, Characterization, and Catalysis of H₂O₂-Based Alkene Epoxidation. *Inorg. Chem.* 49, 2920–2930. doi:10.1021/ic902459f
- Nge, P.N., Rogers, C.I., Woolley, A.T., 2013. Advances in Microfluidic Materials, Functions, Integration, and Applications. *Chem. Rev.* 113, 2550–2583. doi:10.1021/cr300337x
- Nie, Z., Park, J.I., Li, W., Bon, S.A.F., Kumacheva, E., 2008a. An “Inside-Out” Microfluidic Approach to Monodisperse Emulsions Stabilized by Solid Particles. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 16508–16509. doi:10.1021/ja807764m
- Nie, Z., Seo, M., Xu, S., Lewis, P.C., Mok, M., Kumacheva, E., Whitesides, G.M., Garstecki, P., Stone, H.A., 2008b. Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids. *Microfluid. Nanofluidics* 5, 585–594. doi:10.1007/s10404-008-0271-y
- Nie, Z., Seo, M., Xu, S., Lewis, P.C., Mok, M., Kumacheva, E., Whitesides, G.M., Garstecki, P., Stone, H.A., 2008c. Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids. *Microfluid. Nanofluidics* 5, 585–594. doi:10.1007/s10404-008-0271-y
- Nielloud, F., 2000. *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions: Second Edition, Revised and Expanded*. CRC Press.
- Nisisako, T., Torii, T., Higuchi, T., 2002. Droplet formation in a microchannel network Presented at the International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM 2001), Kawasaki, Japan, September 16–18, 2001. *Lab. Chip* 2, 24. doi:10.1039/b108740c
- Ontiveros, J.F., Pierlot, C., Catte, M., Molinier, V., Pizzino, A., Salager, J.-L., Aubry, J.-M., 2013. Classification of ester oils according to their Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) and asymmetry of fish diagrams of C₁₀E₄/ester oil/water systems. *J. Colloid Interface Sci.* 403, 67–76. doi:10.1016/j.jcis.2013.03.071
- Ontiveros, J.F., Pierlot, C., Catté, M., Molinier, V., Salager, J.-L., Aubry, J.-M., 2014. A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C₁₀E₄/n-octane/water emulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.058
- Panizza, P., Engl, W., Hany, C., Backov, R., 2008. Controlled production of hierarchically organized large emulsions and particles using assemblies on line of co-axial flow devices. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 312, 24–31. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.06.026
- Paruta-Tuarez, E., Sadtler, V., Marchal, P., Choplin, L., Salager, J.-L., 2011. Making Use of the Formulation–Composition Map To Prepare Highly Concentrated Emulsions with Particular Rheological Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 2380–2387. doi:10.1021/ie101467h
- Pavlushenko, I.S., Averbukh, Y.I., Kostin, N.M., 1969. Determination of the interfacial surface during mechanical mixing of immiscible liquids. *Zhurnal Prikl. Khimii St.-Peterburg Russ. Fed.* 42, 1085–92.
- Peng, L., Yang, M., Guo, S., Liu, W., Zhao, X., 2011a. The effect of interfacial tension on droplet formation in flow-focusing microfluidic device. *Biomed. Microdevices* 13, 559–564. doi:10.1007/s10544-011-9526-6
- Peng, L., Yang, M., Guo, S., Liu, W., Zhao, X., 2011b. The effect of interfacial tension on droplet formation in flow-focusing microfluidic device. *Biomed. Microdevices* 13, 559–564. doi:10.1007/s10544-011-9526-6
- Pickering, S.U., 1907. Cxcvi.—emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* 91, 2001–2021.
- Pizzino, A., Molinier, V., Catté, M., Ontiveros, J.F., Salager, J.-L., Aubry, J.-M., 2013. Relationship between Phase Behavior and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant (C₁₀E₄)/n-

- Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 4527–4538. doi:10.1021/ie302772u
- Pizzino, A., Molinier, V., Catté, M., Salager, J.-L., Aubry, J.-M., 2009. Bidimensional Analysis of the Phase Behavior of a Well-Defined Surfactant (C₁₀E₄)/Oil (n-Octane)/Water–Temperature System. *J. Phys. Chem. B* 113, 16142–16150. doi:10.1021/jp907261u
- Pouchelon, A., Meunier, J., Langevin, D., Cazabat, A.M., 1980. Light scattering from oil-water interfaces : measurements of low interfacial tensions. *J. Phys. Lett.* 41, 239–242. doi:10.1051/jphyslet:019800041010023900
- Priest, C., Reid, M.D., Whitby, C.P., 2011a. Formation and stability of nanoparticle-stabilised oil-in-water emulsions in a microfluidic chip. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 301–306. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.060
- Priest, C., Reid, M.D., Whitby, C.P., 2011b. Formation and stability of nanoparticle-stabilised oil-in-water emulsions in a microfluidic chip. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 301–306. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.060
- Puvvada, S., Blankschtein, D., 1992. Thermodynamic description of micellization, phase behavior, and phase separation of aqueous solutions of surfactant mixtures. *J. Phys. Chem.* 96, 5567–5579. doi:10.1021/j100192a070
- Queste, S., 2006. Classement absolu des huiles et des amphiphiles par la methode de la formulation optimale. Université de Lille 1, Villeneuve d'ascq.
- Queste, S., Salager, J.L., Strey, R., Aubry, J.M., 2007. The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. *J. Colloid Interface Sci.*, In Memory of Professor Hironobu Kunieda 312, 98–107. doi:10.1016/j.jcis.2006.07.004
- Salager, J.-L., Antón, R.E., Anderez, J.M., Aubry, J.-M., 2001. Formulation des micro-émulsions par la méthode HLD. *Tech. L'Ingénieur Vol Génie Procédés* 157.
- Salager, J.L., Lopez-Castellanog, G., Mi [nbar] ana-Perez, M., Parra, C., Cucuphat, C., Graclaa, A., Lachaise, J., 1991. Surfactant-Oil-Water Systems Near the Affinity Inversion: Part VII: Phase Behavior and Emulsions with Polar Oils. *J. Dispers. Sci. Technol.* 12, 59–67.
- Salager, J.L., Minana-Perez, M., Perez-Sanchez, M., Ramfrez-Gouveia, M., Rojas, C.I., 1983. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part III: the two kinds of emulsions inversion. *J. Dispers. Sci. ANDTECHNOLOGY* 4, 313–329.
- Salager, J.-L., Moreno, N., Antón, R., Marfisi, S., 2002. Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant–Oil–Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation. *Langmuir* 18, 607–611. doi:10.1021/la010582d
- Scriven, L.E., 1976. Equilibrium bicontinuous structure. *Nat. Lond. U. K.* 263, 123–5. doi:10.1038/263123a0
- Segur, J.B., Oberstar, H.E., 1951. Viscosity of Glycerol and Its Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem.* 43, 2117–2120. doi:10.1021/ie50501a040
- Shang, M., Noël, T., Wang, Q., Hessel, V., 2013. Packed-Bed Microreactor for Continuous-Flow Adipic Acid Synthesis from Cyclohexene and Hydrogen Peroxide. *Chem. Eng. Technol.* 36, 1001–1009. doi:10.1002/ceat.201200703
- Shinoda, K., Arai, H., 1964. The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. *J. Phys. Chem.* 68, 3485–90. doi:10.1021/j100794a007
- Shui, L., van den Berg, A., Eijkel, J.C.T., 2009a. Interfacial tension controlled W/O and O/W 2-phase flows in microchannel. *Lab. Chip* 9, 795–801. doi:10.1039/b813724b

BIBLIOGRAPHIE

- Shui, L., van den Berg, A., Eijkel, J.C.T., 2009b. Interfacial tension controlled W/O and O/W 2-phase flows in microchannel. *Lab. Chip* 9, 795–801. doi:10.1039/b813724b
- Sloboda-Rozner, D., Alsters, P.L., Neumann, R., 2003. A Water-Soluble and “Self-Assembled” Polyoxometalate as a Recyclable Catalyst for Oxidation of Alcohols in Water with Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 5280–5281. doi:10.1021/ja0344821
- Sonesson, C., Holmberg, K., 1991. Use of a middle phase microemulsion for enzymatic lipid hydrolysis. *J. Colloid Interface Sci.* 141, 239–244. doi:10.1016/0021-9797(91)90318-3
- Song, C., Ma, X., 2003. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B Environ.* 41, 207–238. doi:10.1016/S0926-3373(02)00212-6
- Song, H., Bringer, M.R., Tice, J.D., Gerds, C.J., Ismagilov, R.F., 2003. Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels. *Appl. Phys. Lett.* 83, 4664–4666. doi:10.1063/1.1630378
- Song, H., Chen, D.L., Ismagilov, R.F., 2006a. Reactions in Droplets in Microfluidic Channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7336–7356. doi:10.1002/anie.200601554
- Song, H., Chen, D.L., Ismagilov, R.F., 2006b. Reactions in Droplets in Microfluidic Channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7336–7356. doi:10.1002/anie.200601554
- Song, H., Ismagilov, R.F., 2003. Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 14613–14619. doi:10.1021/ja0354566
- Stan, C.A., Tang, S.K.Y., Whitesides, G.M., 2009. Independent Control of Drop Size and Velocity in Microfluidic Flow-Focusing Generators Using Variable Temperature and Flow Rate. *Anal. Chem.* 81, 2399–2402. doi:10.1021/ac8026542
- Steegmans, M.L.J., Warmerdam, A., Schroën, K.G.P.H., Boom, R.M., 2009. Dynamic Interfacial Tension Measurements with Microfluidic Y-Junctions. *Langmuir* 25, 9751–9758. doi:10.1021/la901103r
- Stewart, J.J., 2012. MOPAC [WWW Document]. URL <http://openmopac.net/MOPAC2012.html> (accessed 3.25.14).
- Stone, H.A., 2013. Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fibre synthesis. *J. Phys. Appl. Phys.* 46, 114002. doi:10.1088/0022-3727/46/11/114002
- Tabeling, P., 2005. Introduction to microfluidics. Oxford University Press, Oxford, U.K.; New York.
- Tan, J., Xu, J.H., Li, S.W., Luo, G.S., 2008. Drop dispenser in a cross-junction microfluidic device: Scaling and mechanism of break-up. *Chem. Eng. J.* 136, 306–311. doi:10.1016/j.cej.2007.04.011
- Tensiometre à Goutte [WWW Document], 2014. ITconcept. URL http://www.itconceptfr.com/BrochureTracker/Documentation_Tracker_VF.htm (accessed 3.13.14).
- Thieme, J., Abend, S., Lagaly, G., 1999. Aggregation in Pickering emulsions. *Colloid Polym. Sci.* 277, 257–260. doi:10.1007/PL00013752
- Thorsen, T., Roberts, R.W., Arnold, F.H., Quake, S.R., 2001. Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device. *Phys. Rev. Lett.* 86, 4163–4166. doi:10.1103/PhysRevLett.86.4163
- Tice, J.D., Lyon, A.D., Ismagilov, R.F., 2004a. Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Anal. Chim. Acta* 507, 73–77. doi:10.1016/j.aca.2003.11.024

- Tice, J.D., Lyon, A.D., Ismagilov, R.F., 2004b. Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Anal. Chim. Acta* 507, 73–77. doi:10.1016/j.aca.2003.11.024
- Tice, J.D., Song, H., Lyon, A.D., Ismagilov, R.F., 2003. Formation of Droplets and Mixing in Multiphase Microfluidics at Low Values of the Reynolds and the Capillary Numbers. *Langmuir* 19, 9127–9133. doi:10.1021/la030090w
- Tolosa, L.-I., Forgiarini, A., Moreno, P., Salager, J.-L., 2006. Combined Effects of Formulation and Stirring on Emulsion Drop Size in the Vicinity of Three-Phase Behavior of Surfactant-Oil Water Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3810–3814. doi:10.1021/ie060102j
- Tostado, C.P., Xu, J., Luo, G., 2011. The effects of hydrophilic surfactant concentration and flow ratio on dynamic wetting in a T-junction microfluidic device. *Chem. Eng. J.* 171, 1340–1347. doi:10.1016/j.cej.2011.05.043
- Trakarnpruk, W., Rujiraworawut, K., 2009. Oxidative desulfurization of Gas oil by polyoxometalates catalysts. *Fuel Process. Technol.* 90, 411–414. doi:10.1016/j.fuproc.2008.11.002
- Tundo, P., Romanelli, G.P., Vázquez, P.G., Aricò, F., 2010. Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids. *Catal. Commun.* 11, 1181–1184. doi:10.1016/j.catcom.2010.06.015
- Umbanhowar, P.B., Prasad, V., Weitz, D.A., 2000. Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream. *Langmuir* 16, 347–351. doi:10.1021/la990101e
- Utada, A.S., 2005. Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device. *Science* 308, 537–541. doi:10.1126/science.1109164
- Vladisavljević, G.T., Khalid, N., Neves, M.A., Kuroiwa, T., Nakajima, M., Uemura, K., Ichikawa, S., Kobayashi, I., 2013. Industrial lab-on-a-chip: Design, applications and scale-up for drug discovery and delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65, 1626–1663. doi:10.1016/j.addr.2013.07.017
- Vladisavljević, G.T., Kobayashi, I., Nakajima, M., 2010a. Effect of dispersed phase viscosity on maximum droplet generation frequency in microchannel emulsification using asymmetric straight-through channels. *Microfluid. Nanofluidics* 10, 1199–1209. doi:10.1007/s10404-010-0750-9
- Vladisavljević, G.T., Kobayashi, I., Nakajima, M., 2010b. Effect of dispersed phase viscosity on maximum droplet generation frequency in microchannel emulsification using asymmetric straight-through channels. *Microfluid. Nanofluidics* 10, 1199–1209. doi:10.1007/s10404-010-0750-9
- Wang, K., Lu, Y.C., Xu, J.H., Luo, G.S., 2009. Determination of Dynamic Interfacial Tension and Its Effect on Droplet Formation in the T-Shaped Microdispersion Process. *Langmuir* 25, 2153–2158. doi:10.1021/la803049s
- Wang, R., Zhang, G., Zhao, H., 2010. Polyoxometalate as effective catalyst for the deep desulfurization of diesel oil. *Catal. Today* 149, 117–121. doi:10.1016/j.cattod.2009.03.011
- Wehking, J.D., Gabany, M., Chew, L., Kumar, R., 2014. Effects of viscosity, interfacial tension, and flow geometry on droplet formation in a microfluidic T-junction. *Microfluid. Nanofluidics* 16, 441–453. doi:10.1007/s10404-013-1239-0
- Winsor, P.A., 1954. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. Butterworths Sci. Pubs.
- Xia, Y., Whitesides, G.M., 1998. Soft Lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28, 153–184. doi:10.1146/annurev.matsci.28.1.153
- Xu, J., Luo, G., Chen, G., Wang, J., 2005. Experimental and theoretical approaches on droplet formation from a micrometer screen hole. *J. Membr. Sci.* 266, 121–131. doi:10.1016/j.memsci.2005.05.017

BIBLIOGRAPHIE

- Xu, J.H., Dong, P.F., Zhao, H., Tostado, C.P., Luo, G.S., 2012. The Dynamic Effects of Surfactants on Droplet Formation in Coaxial Microfluidic Devices. *Langmuir* 28, 9250–9258. doi:10.1021/la301363d
- Xu, J.H., Li, S.W., Lan, W.J., Luo, G.S., 2008. Microfluidic Approach for Rapid Interfacial Tension Measurement. *Langmuir* 24, 11287–11292. doi:10.1021/la801526n
- Xu, Q.Y., Nakajima, M., Binks, B.P., 2005. Preparation of particle-stabilized oil-in-water emulsions with the microchannel emulsification method. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 262, 94–100. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.04.019
- Yadav, G.D., Mistry, C.K., 2001. Oxidation of benzyl alcohol under a synergism of phase transfer catalysis and heteropolyacids. *J. Mol. Catal. Chem.* 172, 135–149. doi:10.1016/S1381-1169(01)00132-7
- Yamawaki, K., Nishihara, H., Yoshida, T., Ura, T., Yamada, H., Ishii, Y., Ogawa, M., 1988. Ketonization of Secondary Hydroxy Groups of Alcohols and Diols with Hydrogen Peroxide Under the Influence of Tricetylpyridinium-12-Tungstophosphate. *Synth. Commun.* 18, 869–875. doi:10.1080/00397918808057856
- Yan, H., Kim, C., 2014. Formation of monodisperse silica microparticles with various shapes and surface morphologies using double emulsion templates. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 443, 88–95. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.10.049
- Yan, Y., Masliyah, J.H., 1993. Sedimentation of solid particles in oil-in-water emulsions. *Int. J. Multiph. Flow* 19, 875–886. doi:10.1016/0301-9322(93)90048-Y
- Yang, L., Wang, K., Mak, S., Li, Y., Luo, G., 2013. A novel microfluidic technology for the preparation of gas-in-oil-in-water emulsions. *Lab. Chip* 13, 3355. doi:10.1039/c3lc50652e
- Yazu, K., Makino, M., Ukegawa, K., 2004. Oxidative desulfurization of diesel oil with hydrogen peroxide in the presence of acid catalyst in diesel oil/acetic acid biphasic system. *Chem. Lett.* 33, 1306–1307.
- Yujuan, C., Runhua, L., 2009. ¹H NMR titration and quantum calculation for the inclusion complexes of cis-cyclooctene, cis, cis-1, 3-cyclooctadiene and cis, cis-1, 5-cyclooctadiene with β -cyclodextrin. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 73, 713–718. doi:10.1016/j.saa.2009.03.012
- Zheng, B., Ismagilov, R.F., 2005. A microfluidic approach for screening submicroliter volumes against multiple reagents by using preformed arrays of nanoliter plugs in a three-phase liquid/liquid/gas flow. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2520–2523. doi:10.1002/anie.200462857
- Zhou, C., Yue, P., Feng, J.J., 2006. Formation of simple and compound drops in microfluidic devices. *Phys. Fluids* 18, 092105. doi:10.1063/1.2353116

ANNEXES

Valorisation de compétences, NCT

Roberto COMPANYY

Ecole doctorale : ED104 Science de la Matière, du rayonnement et de l'environnement

Université de Lille 1

Nom du mentor : Franck BOUILHOL

Mise en place d'un procédé d'émulsification pour le développement des nouveaux produits industriels.



Date de présentation orale du « NCT » : 18 juin 2014

Sujet académique de la thèse : **Microfluidique et formulation optimale des émulsions - applications aux réactions catalytiques d'oxydation**

Nom du directeur de thèse : Professeurs Véronique Rataj et Jean-Marie Aubry

SOMMAIRE

Sommaire	172
1. Cadre général, enjeux et présentation du projet de thèse	173
1.1 Présentation de la thèse	173
1.2 Le rôle du doctorant dans la thèse	174
2. Déroulement, gestion et estimation du coût du projet	175
2.1 Déroulement et gestion du projet	175
2.2 Estimation et prise en charge du coût du projet	176
2.3 Impacts scientifiques du projet	177
3. Compétences, savoir-faire, savoir-être	178
3.1 Compétences scientifiques	178
3.2 Compétences transverses	179
4. Identification de postes de travail	181
4.1 Chef de projet R&D	181
4.2 Consultant Scientifique	182

1. CADRE GENERAL, ENJEUX ET PRESENTATION DU PROJET DE THESE

1.1 Présentation de la thèse

Les émulsions sont des dispersions d'un liquide insoluble dans un autre liquide en forme de gouttes. Elles présentent un grand intérêt dans l'industrie, car de nombreux produits d'utilisation quotidienne sont présentés dans ce type de dispersions. En effet, elles ont l'avantage de mélanger dans un seul système, des ingrédients qui ne sont pas compatibles. C'est le cas par exemple de l'agroalimentaire avec des produits comme les vinaigrettes et les glaces et l'industrie pharmaceutique où des émulsions multiples permettent la libération contrôlée des principes actifs des médicaments.

Pour former une émulsion il est nécessaire d'avoir deux facteurs essentiels : premièrement le tensioactif, c'est-à-dire le stabilisant des gouttes ; deuxièmement l'énergie pour former les gouttes. L'insertion d'énergie est faite généralement par agitation mécanique. L'exemple le plus illustratif du procédé d'émulsification est la mayonnaise : pour la former on a besoin de l'huile et de l'eau, insolubles l'un dans l'autre, ainsi que du jaune d'œuf (le stabilisant de l'émulsion). L'ensemble est mis sous agitation pour l'obtention du produit final. Lors de la formation des émulsions par agitation mécanique, les gouttes de l'émulsion ont des tailles variées, ce qui génère un problème par exemple quand la même quantité d'actif veut être introduite dans chaque goutte de la phase dispersée. En conséquence, d'autres procédés comme l'émulsification par membranes et la microfluidique ont été mis en place pour la formation d'émulsions avec des tailles de particules mono-dispersées.

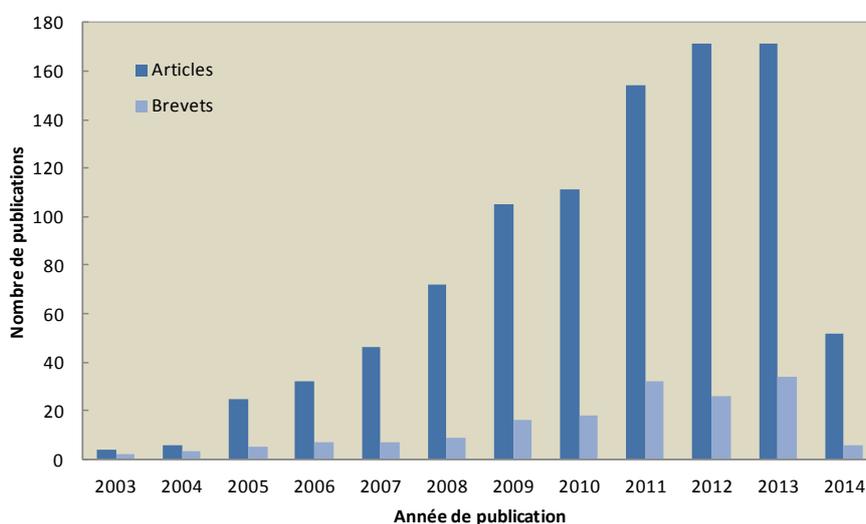


Figure 1. Nombre de publications dans la base de données SciFinder incluant les mots clés « microfluidic » et « émulsion » en fonction de l'année de publication.

La microfluidique est une science relativement nouvelle et en plein croissance qui s'intéresse au comportement d'écoulement dans des canaux de dimensions micrométriques. Elle trouve de nombreuses applications notamment en biochimie, en chimie fine, en analyse médicale ou encore en

synthèse de nanoparticules. La communauté scientifique et industrielle s'intéresse de plus en plus à cette technologie telle que montré dans la Figure 1. En effet, la formation des gouttes de taille homogène, un meilleur contrôle de la température et diffusion des réactifs et une meilleure sélectivité ont amené les scientifiques à tester cette technologie pour des applications comme l'encapsulation, la formation des microparticules et des fibres, la synthèse organique, entre autres. Malgré tout, à l'heure actuelle des études physico-chimiques des émulsions obtenues par microfluidique n'ont pas été faites.

Le laboratoire de Chimie Moléculaire et Formulation de l'Université de Lille 1 (EACMF) a l'expertise dans la caractérisation physico-chimique des systèmes tensioactif/huile/eau en équilibre (microémulsions) et sous agitation (émulsions). Après identification du manque de travaux sous cette optique dans la microfluidique, le laboratoire intéressé à son développement. Pour cela, une thèse a été proposée, financée par l'Agence National de Recherche (ANR) dans le cadre du projet CataSurf, pour un candidat avec un profil procédé pour l'installation et le démarrage des appareils nécessaires et d'un autre côté avec des connaissances dans la formulation des émulsions et microémulsions.

1.2 LE ROLE DU DOCTORANT DANS LA THESE

La principale source de candidats pour la participation aux thèses du laboratoire EACMF est le Master Formulation de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille en collaboration avec l'Université de Lille 1. Il s'agit d'une formation pour maîtriser les principaux outils conceptuels et expérimentaux nécessaires pour comprendre, concevoir et caractériser des mélanges complexes rencontrés dans les industries de formulation (cosmétiques, peintures, détergents, adhésifs, lubrifiants ...) et de spécialités chimiques (tensioactifs, parfums, pigments, polymères fonctionnels, stabilisants...).

D'origine Vénézuélienne avec une formation en Génie de Procédés et formé dans le laboratoire de Formulation, Interphase, Rhéologie et Procédés (FIRP) de l'Université des Andes au Mérida (Venezuela), ma candidature a retenu l'attention des professeurs en charge du recrutement pour la thèse en microfluidique du projet CataSurf. Ma double compétence dans les domaines nécessaires pour le développement du projet ainsi que mes qualités personnelles ont amené les professeurs à me proposer le poste.

Intéressé par l'amélioration de mes connaissances de la langue française et la possibilité d'avoir 3 ans de participation dans un projet avec des enjeux scientifiques importants pour ma formation académique, j'ai accepté de participer au déroulement de ce travail intéressant. De plus, la possibilité d'échanges avec des entreprises impliquées (DSM, Pays-Bas), a été une des raisons la plus motivante pour moi d'accepter la proposition.

2. DEROULEMENT, GESTION ET ESTIMATION DU COUT DU PROJET

2.1 Déroulement et gestion du projet

Tout d'abord, le projet a commencé par la veille bibliographique et technique sur la microfluidique. Diverses configurations et fournisseurs potentiels ont été identifiés grâce à cette recherche et à la participation dans un colloque international (IMRET, Lyon 2011) où l'échange direct avec les entreprises du domaine a été possible. Cette première approche a permis l'identification du cahier des charges nécessaires pour l'appareil à acheter, montré ci-dessous :

- Contrôle du débit de flux libre de pulsations.
- Gamme de variation du débit des phases assez vaste.
- Variation de la température au niveau de la buse d'injection.
- Resistance du matériel de la puce.
- Contrôle visuel de la formation des gouttes.
- Formations des émulsions Eau/Huile et Huile/Eau.

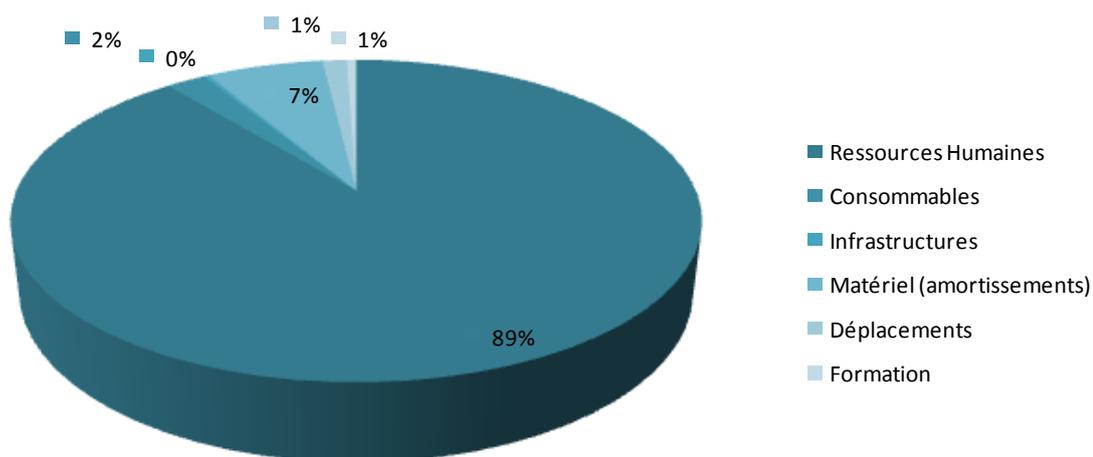
Ultérieurement, trois entreprises (Cetoni, Future Chemistry et Dolomite) ont été contactées pour le prêt et la location des équipements. Après comparaison des performances le choix a été fait pour les équipements fournis par la société anglaise Dolomite qui, malgré son coût élevé, remplissait complètement les caractéristiques recherchées.

En parallèle, la participation à un autre projet pour le développement des émulsions stabilisées par des particules solides agro-sources pour des applications à la catalyse d'oxydation « verte » a été réalisé pendant les temps d'attente à cause de problèmes de mise en place et de l'arrivée de l'appareil acheté. Ce sujet a abouti à une publication dans le journal « Green Chemistry ». Un déplacement pour le consulting sur l'oxydation en microémulsion a été fait pour la société DSM, partenaire dans le projet CataSurf.

Ensuite, après l'installation des équipements, l'analyse des systèmes tensioactif/eau/huile a été faite. D'ailleurs, le système développé pour l'oxydation « verte » a été également testé dans ce nouveau système pour comparer sa performance par rapport aux méthodes d'agitation mécanique. La participation dans 3 autres congrès avec des oraux et des posters ont permis d'obtenir le prix du meilleur poster dans le JNOEJC (Le Havre 2013) ainsi que le 3^{ me} meilleur poster dans le congrès FORMULA VII (Mulhouse 2013), un des colloques les plus importants dans le domaine de la formulation.

2.2 Estimation et prise en charge du coût du projet

	Nature de la dépense	Détails *		Coûts totaux (euros TTC)			
				Nombre d'unités	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total
1	Ressources Humaines						
1.1	Doctorant	Salaire brut: 2021	Charges 45%	36	2930	1	105496
1.2	Encadrant 1	Salaire brut: 6000	Charges 45%	36	8700	0,1	31320
1.3	Prime Encadrement						
1.4	Encadrant 2	Salaire brut: 6000	Charges 45%	36	8700	0,1	31320
1.5	Prime Encadrement						
1.6	Autre personnel (hors sous-traitance)	Salaire brut: 2866	Charges 45%	36	4156	0,1	14961
1.7	Sous-traitance						
	Sous-total Ressources Humaines						183097
2	Consommables						
2.1	Fournitures expérimentales			3	15000	0,1	4500
2.2	Fournitures de bureau						
2.3	Autres achats						
	Sous-total Consommables						4500
3	Infrastructures						
3.1	Entretien, gardiennage, secrétariat			3	2000	0,1	600
3.2	Loyers des locaux	Loyer brut	Charges locatives				
3.3	Electricité, eau, chauffage, ... (si non inclus dans les charges locatives)						
3.4	Autres						
	Sous-total Infrastructures						600
4	Matériel (amortissements)						
4.1	Matériel d'expérimentation (dont les ordinateurs et logiciels spécialisés)	Taux d'amortissement	10 ans	3	4500	1	13500
4.2	Ordinateur de bureau	Taux d'amortissement					
4.3	Logiciels de bureau	Taux d'amortissement					
4.4	Autre	Taux d'amortissement					
	Sous-total Matériel						13500
5	Déplacements						
5.1	Missions en France	Transport	Hébergement + autres frais	2	50	1	100
5.2	Missions à l'étranger	Transport	Hébergement + autres frais	2	550	1	1100
5.3	Congrès en France	Transport	Hébergement + autres frais	4	300	1	1200
5.4	Congrès à l'étranger	Transport	Hébergement + autres frais	2	200	1	400
	Sous-total Déplacements						2800
6	Formation						
6.1	Formations						
6.2	Autres frais (Inscription à l'Université, Sécurité Sociale étudiante, etc.)			3	360	1	1080
	Sous-total Formation						1080
7	Documentation et communication						
7.1	Affranchissements, Internet, téléphone						
7.2	Publicité, communication, impressions	Direct	Sous-traitance agence				
7.3	Documentation (périodiques, livres, bases de données, bibliothèque, etc.)						
7.4	Autres						
	Sous-total Documentation et communication						
8	Charges financières (intérêts des emprunts)						
	Sous-total Charges financières						
9	Charges exceptionnelles						
	Sous-total Charges exceptionnelles						
10	TOTAL						205577



Le coût total du projet a été estimé autour de 200 K€ sur une durée de 3 ans. Le pourcentage le plus élevé a été dépensé en ressources humaines (salaires des professeurs et du doctorant). Ensuite, l'achat de l'équipement représente 7% avec un taux d'amortissement de 10 ans. Au niveau de l'infrastructure, les dépenses ne sont pas très importantes, car le laboratoire ne paye pas la location des locaux ni leur entretien. Malgré les nombreux déplacements réalisés pendant la durée du projet, son coût reste faible par rapport aux autres dépenses. Le financement du projet a été fourni par l'agence nationale de recherche (ANR) pour le projet Catasurf, auquel participent 3 universités (Université de Lille 1, Université Pierre et Marie-Curie à Paris et l'Institut de chimie séparative de Marcoule) ainsi que l'entreprise hollandaise DSM.

2.3 Impacts scientifiques du projet

L'impact principal du projet a été la publication d'un article scientifique dans le journal « Green Chemiser » ainsi que deux publications additionnelles qui sont en cours de préparation et seront sûrement publiées après la fin du projet. De plus les échanges entre les laboratoires laissent une porte ouverte pour d'autres projets nécessitant l'expertise du laboratoire en matière d'émulsions et des procédés microfluidiques. Le sujet a aussi donné lieu à deux stages de niveaux Master.

Pendant ces 3 ans, on a à peine pu démarrer les études physico-chimiques dans des micro-canaux, raison pour laquelle d'autres doctorants pourront continuer la recherche en s'appuyant sur les résultats obtenus et en profitant des appareils acquis. L'application pour la mise en place des réactions d'oxydation catalytique dans des microémulsions et des émulsions est une possibilité pour la suite, car l'oxydation est la deuxième branche d'expertise du laboratoire EACMF.

3. COMPETENCES, SAVOIR-FAIRE, SAVOIR-ETRE

Après l'analyse des résultats obtenus dans plusieurs tests de personnalité ainsi que l'étude 360° pour l'identification des caractéristiques principales de mon profil, mes principales motivations ont été représentées dans la Figure 2. Je peux donc être identifié comme une personne avec un bon relationnel, qui aime la variété apportée pour les déplacements professionnels et les échanges de connaissances avec son entourage. La rémunération salariale n'est pas forcément ma priorité, cependant j'ai besoin d'une quantité nécessaire pour avoir une vie confortable. Je suis discret, la reconnaissance sociale n'est pas une de ses motivations, raison pour laquelle je pourrais rejoindre de petites entreprises de type PME.

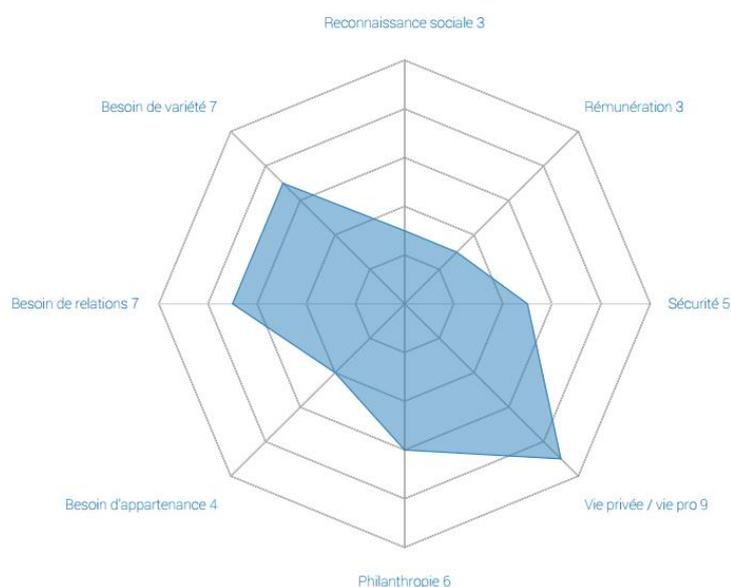


Figure 2. Principales motivations de Roberto Company au niveau du travail.

3.1 Compétences scientifiques

Mon parcours académique m'a permis d'avoir un profil scientifique avec une double compétence. C'est-à-dire, d'un côté le regard industriel apporté par ma formation en génie chimique ainsi que l'opportunité d'avoir mis en place la nouvelle technologie dans le laboratoire EACMF, me donnent la capacité de comprendre les procédés d'un point de vue global et pas uniquement à l'échelle du laboratoire. D'un autre côté le master d'ingénierie et physico-chimie de la formulation m'a donné la compréhension, le développement et l'analyse physicochimique des produits obtenus à la fin du procédé. La participation dans le projet de recherche m'a apporté une bonne gestion du temps, un bon sens de l'organisation, l'autonomie et la capacité de me remettre en question. Un résumé des principales compétences développées pendant ma formation académique est montrée dans le tableau suivant.

Tableau 1. Compétences scientifiques développées par Roberto Company

	Compétence	Illustration
Savoir :	<ul style="list-style-type: none"> ○ Connaissances pluridisciplinaires scientifiques 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Physicochimie ○ Formulation ○ Génie chimique
Savoir Faire :	<ul style="list-style-type: none"> ○ Mise en place des procédés à l'échelle micrométrique 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Installation, manipulation et entretien du système. Applicabilité
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Mise en place des procédés d'émulsification 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Protocoles, type d'agitateur et applications
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Analyse physicochimie des émulsions et microémulsions 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Détermination du type d'émulsion et de ses propriétés physiques (viscosité, taille de goutte, stabilité)
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Anglais et Français scientifique 	
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Communication orale et écrite 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Participation à des congrès nationaux et internationaux ○ Présentation des résultats aux autres membres du projet.
Savoir Etre	<ul style="list-style-type: none"> ○ Organisé 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Gestion du temps et des priorités ○ Planification des protocoles ○ Traitement des données
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Autonome 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Prise d'initiative
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Persévérant 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Faire face aux imprévus ○ Doubler les manipulations
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Gestion du stress 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Date limite pour la soumission des travaux ○ Rendu du manuscrit de thèse
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Se remettre en question 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Echecs et innovation

3.2 Compétences transverses

D'autres compétences applicables hors du contexte académique ont été également développées pendant la formation. Celles-ci sont résumées dans le tableau suivant. De plus, à cause de mon origine et la suite de mes études à l'étranger et les déplacements réalisés pendant le doctorat, je maîtrise trois langues (Espagnol, Français, Anglais). Cela me donne aussi une vision plus globale de la vie et une bonne adaptation à des conditions de travail diverses. La recherche m'a apporté le goût pour la création et pour la compréhension des phénomènes ainsi que la capacité de gérer des projets en parallèle.

Tableau 2. Compétences transverses développées par Roberto Company.

	Compétence	Illustration
Savoir :	<ul style="list-style-type: none"> ○ Vision large 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Origine culturelle étrangère ○ Déplacements ○ Vision industrielle
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Capacité d'innovation 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Mise en place d'un nouveau procédé ○ Proposition des idées des manips et optimisation des protocoles existants
	<ul style="list-style-type: none"> ○ Leadership 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Prise de décision ○ Motivation des collaborateurs ○ Encadrement des stagiaires

Savoir Faire :	○ Analyse et synthèse des résultats	○ Elaboration de comptes rendus ○ Présentation pour des congrès et des réunions du projet ○ Rédaction du manuscrit de thèse
	○ Travailler en équipe	○ Sujet de thèse issu d'un projet parmi plusieurs groupes et thésards
	○ Élaborer des solutions	○ Participation pendant 3 ans au développement du projet d'une façon autonome.
	○ Formuler une problématique	
	○ Capacité d'adaptation	
	○ Gestion de projet	
Savoir Être	○ Multi-culturalité	○ Laboratoire avec intégrants des plusieurs nationalités
	○ Ouverture d'esprit	○ Acceptation des critiques
	○ Communication	○ Travail avec plusieurs personnes
	○ Créativité	○ Présentation des résultats dans des diaporamas et des posters
	○ Relationnel	○ Travailler avec des personnes d'origines culturelles diverses.

Mes principaux atouts ont été représentés dans la figure suivante. Son analyse permet donc de définir ma personnalité comme quelqu'un d'ouvert, avec des préférences pour la prise du leadership lorsque je travaille dans un groupe. Je suis aussi un bon communicateur, conciliateur avec une bonne capacité d'écoute et remise en question. Je suis diplomate et très réactif en cas d'imprévus. L'esprit de compétition me motive pour la réalisation de mes projets.

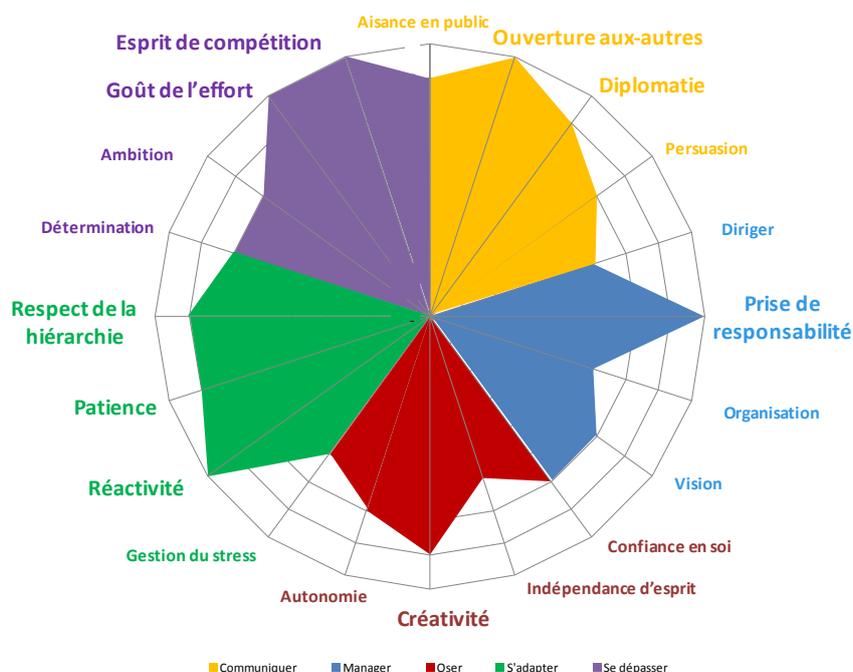


Figure 3. Compétences principales du profil de Roberto Company.

4. IDENTIFICATION DE POSTES DE TRAVAIL

4.1 Chef de projet R&D

En fonction des études menées par l'agence de recrutement ADOC et les fiches de métiers publiées par l'APEC, les principales compétences pour les postes de R&D ont été identifiées. Dans ce profil de poste on trouve également des intitulés comme : ingénieur chercheur, chargé de recherche, ingénieur de recherche, responsable R&D, entre autres. Dans la Figure 4 on montre la comparaison entre les compétences acquises et les compétences requises.

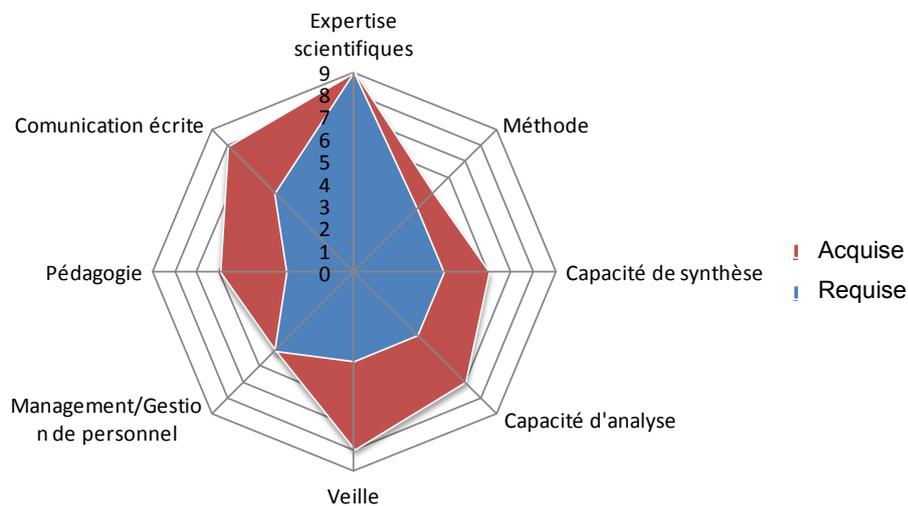


Figure 4. Compétences acquises et requises pour les métiers de la recherche et développement.

On s'aperçoit que l'expertise scientifique est la compétence la plus importante suivie par des bonnes capacités de management. De façon générale, le niveau nécessaire pour la réalisation du poste est présente dans le profil. De plus, un bon niveau de langues est nécessaire lorsque l'entreprise appartient à des grands groupes internationaux, capacité aussi que je considère avoir.

Au niveau des motivations, j'apprécie la variété des projets possibles ainsi que les échanges avec les autres partenariats et d'autres pôles de l'entreprise. Également les déplacements occasionnels. D'ailleurs, la possibilité de travailler dans un bureau (veille technologique) et les activités au niveau de laboratoire est une caractéristique aussi attirante de ce type de métier.

Au niveau du salaire selon l'information publiée par l'APEC il se trouve entre 35 et 45 K€ par an, ce qui correspond à mes attentes.

4.2 Consultant Scientifique

Comme dans le cas précédent, une comparaison entre les principales compétences acquises et requises pour la réalisation d'un poste dans le Consulting sont présentées dans la Figure 5. D'autres intitulés de postes identifiés dans cette cadre sont : cadre consultant, consultant en développement technologique, conseiller.

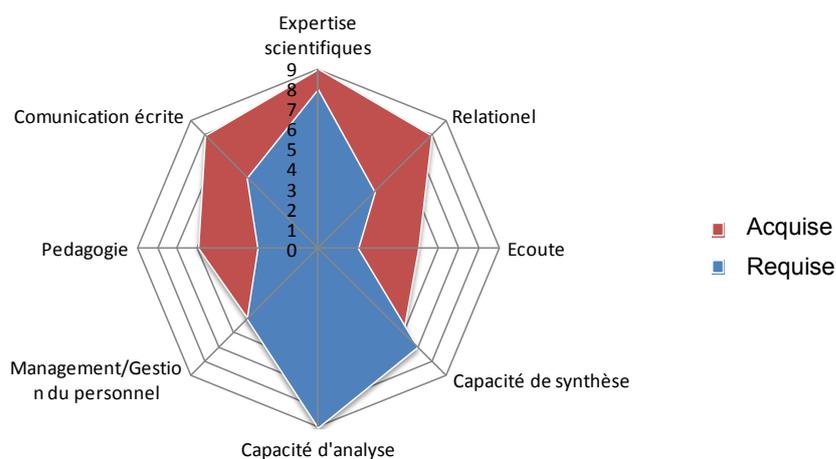


Figure 5. Compétences acquise et requise pour les métiers du consulting.

À la différence des postes de recherche, je ressens un faible déficit au niveau des capacités d'analyse et synthèse attendues. Cela est basé sur le manque de contact avec le monde de l'entreprise où la vision des projets est différente de celle existant dans le monde académique. Malgré ça, ma nature dynamique ainsi que ma capacité d'adaptation pourraient me permettre d'atteindre le niveau requis rapidement. De plus, mon aisance à l'oral et ma bonne capacité relationnelle m'assurent une bonne performance dans ce type de poste.

Au niveau des motivations, les déplacements ainsi que la variété de missions sont un point fort. De plus, le fait d'être en relation avec divers groupes de travail dépendant du projet est un point important de ce type de travail concernant ma nature relationnelle. Le salaire est compris entre 35 et 45 K€ par an.

À la suite de ce type de poste, je pourrais évoluer comme directeur de projet ou bien directeur technique, dans la même entreprise ou bien dans un autre groupe.

DOI: 10.1002/cssc.201300081

Versatile Eco-friendly Pickering Emulsions Based on Substrate/Native Cyclodextrin Complexes: A Winning Approach for Solvent-Free Oxidations

Loïc Leclercq, Roberto Company, Andrea Mühlbauer, Adrien Mouret, Jean-Marie Aubry, and Véronique Nardello-Rataj^[a]

Solvent-less Pickering emulsions were developed and applied to catalytic oxidation. These systems are stabilized by inclusion complexes between cyclodextrins and substrates, forming a 3D network among the dispersed phase. In the presence of hydrogen peroxide as a green oxidant and $[\text{Na}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ as a catalyst, they provide particularly efficient reaction media for

the oxidation of olefins, organosulfurs, and alcohols. The reactions proceed at competitive rates (up to 400 h^{-1}) with straightforward separation of the phases by centrifugation or heating. Moreover, these new eco-friendly systems work at a preparative scale (up to 2.5 M) and are recycled without loss of activity.

Introduction

During the last two decades, the green chemistry concept has emerged as a very important topic for sustainable chemistry.^[1] It is framed by a set of principles, such as 1) the design of processes to minimize the amount of byproducts and wastes, 2) the use of safe and benign reactants and solvents, and 3) catalytic processes. Generally, it is very difficult to reconcile all these principles in a single process. For example, organic reactions often require organic solvents; thus the substitution of hazardous solvents for eco-friendly ones, or even removing the solvent completely, is a key point in the development of a green process. In addition, to avoid chemical waste, the replacement of stoichiometric processes by catalytic systems that exhibit both high selectivity and activity becomes more and more clear.^[2] In this context, catalytic oxidation plays a central role in the fine-chemical industry.^[3] Polyoxometalates (POMs) are efficient catalysts for the selective oxidation of substrates by hydrogen peroxide; a green reactant that generates only water as the byproduct.^[4] A large variety of processes based on POMs and H_2O_2 have been explored in recent decades that involved mesoporous materials,^[5] dendrimers,^[6] hyperbranched polymers,^[7] phase-transfer catalysts (PTCs),^[8] and ionic liquids.^[9] In aqueous biphasic media, the catalytic performance of POMs depends on the solubility of the peroxo-POM species in the organic phase. To enhance the mass transfer of the anionic POM catalyst between the two phases and to enhance the water/oil (W/O) interfacial area, cationic PTCs, such as hydrophobic onium, salts are added.^[8] Despite the numerous advantages of phase-transfer catalysis, two serious draw-

backs can be highlighted: 1) the recovery of the PTC and catalyst from the reaction mixture is often troublesome, and 2) the toxicity of the PTCs as cationic amphiphiles. Indeed, numerous studies mentioned that PTCs resulted in skin irritation, hemolysis, environmental pollution, and so forth.^[10] One way to circumvent these drawbacks consists of immobilizing the catalyst on various supports.^[5–7] However, this strategy requires several synthetic steps. On the other hand, in 1991, Shimada et al. reported that cyclodextrins (CDs) could be used as emulsifiers.^[11] CDs are biodegradable and biocompatible cyclic oligomers of α -glucopyranose and are described as shallow truncated cones with a hydrophobic cavity that can be used to form inclusion complexes (ICs; Figure 1).^[12] Recently, Saito et al. reported the



Figure 1. Structure of the native CDs ($n = 6$ (α -CD), 7 (β -CD), or 8 (γ -CD)) and their schematic representation.

formation of stable emulsions using CDs instead of the commonly and largely used surfactants.^[13] The presence of various oil phases (e.g., n -alkane or n -alkanol) results in the formation of oil/CD insoluble ICs. These solids, which are partially wettable by both water and oil, adsorb onto the W/O interface between the two phases and allow the formation of Pickering emulsions.^[13,14]

Despite their specific advantages, Pickering emulsions have rarely been applied to catalysis.^[15] The few examples described in the literature report the use of Janus silica nanoparticles,^[15a,b,c] amphiphilic POMs,^[15d] carbonaceous microcapsules,

[a] Dr. L. Leclercq, R. Company, A. Mühlbauer, A. Mouret, Prof. Dr. J.-M. Aubry, Prof. Dr. V. Nardello-Rataj
Université Lille 1, EA 4478, Chimie Moléculaire et Formulation
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)
E-mail: veronique.rataj@univ-lille1.fr

Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201300081>.

les,^[15d] and polymersomes.^[15f] Herein, we report the first catalytic Pickering emulsions based on CDs for the epoxidation of alkenes and the oxidation of sulfides and alcohols. The concept is based on a catalytic emulsion constituted of only the substrate, which plays the role of the oil phase, water, and the CD. In the present case, the catalyst is the water-soluble $[\text{Na}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ POM and the oxidizing agent is H_2O_2 . The emulsion is stabilized by solid substrate/CD complexes. The solvent-free microstructured reaction medium is particularly relevant in terms of catalytic activity, workup, and recycling; this makes it a particularly attractive eco-friendly system for oxidation at the preparative scale.

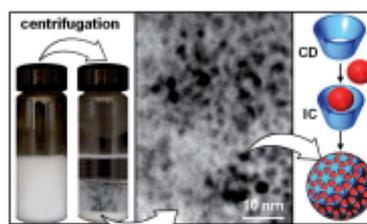


Figure 2. TEM imaging the structural morphology of the β -CD/1 nanoparticles separated from the 1/water/ β -CD emulsion by centrifugation and their mechanism of formation.

Results and Discussion

In the presence of α -, β -, and γ -CDs, and after emulsification (11 500 rpm during 60 s with an Ultra-Turrax instrument), the cyclooctene (1)/water biphasic system provides whitish, stable emulsions for particular compositions. The electrical conductivity of the resulting emulsions indicates a water external phase, that is, O/W emulsions. Moreover, centrifugation (4000 rpm for 5 min) allows rapid and distinct separation of the three phases: water, 1, and a white powder. After removal of the two liquids, analysis of the dried powder by ^1H NMR spectroscopy revealed that it was composed of an equimolar mixture of CD and 1, suggesting the formation of 1:1 ICs. This is in good agreement with the results reported by Yujian and Runhua ($K_{\beta\text{-CD/1}} = 706.5 \text{ M}^{-1}$).^[16] TEM was used to image the structural morphology of the precipitated fraction (Figure 2). The structure reveals spherical nanoparticles (3.6 nm) formed from ICs ($\approx 46 \pm 20$ ICs/particles). Based on the results reported by Davarpanah and Vahabzade, we can assert that these solid particles act as an emulsifier in our system.^[14]

The ternary phase diagrams of the 1/water system stabilized by α -, β -, and γ -CDs are presented in Figure 3. Four different types of behavior are observed, depending on the ratio between the three components: 1) a stable O/W emulsion (O/W_{stab}), 2) an unstable O/W emulsion with a separated water phase (O/W_{unstab} + W), 3) an unstable O/W emulsion with a separated oil phase (O/W_{unstab} + O), and 4) a two-liquid-phase region plus a solid (O + W + S). It is also clear that the stable O/W emulsion region is affected by the type of CD. Indeed, the region for the stable emulsion phase extends in the following order: α -CD < γ -CD < β -CD. These results can be explained by the variation in the cavity sizes. Indeed, the penetration of the

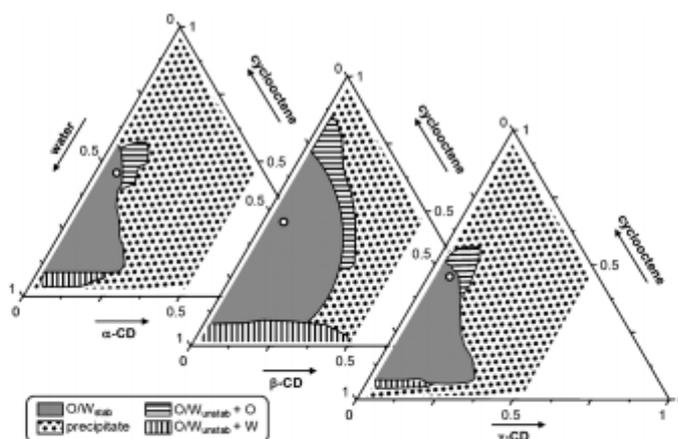


Figure 3. Ternary phase diagrams of the 1/water emulsion stabilized by α -, β -, and γ -CD at 25°C. The composition is represented in weight fractions. The white circles correspond to the composition used to perform the catalytic reactions.

guest molecules into the cavity of CDs was studied by the PM7-DH + method.^[17] From the minimum-energy structures of the complexes shown in Figure S1 in the Supporting Information, it can be explicitly understood that 1 fits the cavity size of β -CD very well contrary to α - (the guest does not deeply penetrate into the cavity) and γ -CD (the cavity is too large to achieve good stabilization of the guest). The calculated binding energies are -71 , -94 , and -86 kJ mol^{-1} for the inclusion of 1 into the α -, β -, and γ -CDs, respectively, which are in good agreement with the experimental observations. Because optimal complexation is obtained with β -CD, this CD was further investigated. It is noteworthy that, for a given CD percentage in the O/W_{stab} region, the emulsion viscosity increases when the 1/water ratio increases. Moreover, for a given 1/water ratio, the emulsion viscosity increases when the amount of CD increases. Finally, the best long-term stability is obtained for high-viscosity emulsions. Therefore, the best compromise between stability and viscosity is obtained for 10 wt% CD supplemented with 45 wt% water and 45 wt% substrate, that is, 1 at

a concentration of 4 M. The phase diagrams of the other oil phases investigated [i.e., cycloheptene (2), cyclohexene (3), 1-methylcyclohexene (4), styrene (5), diphenylsulfide (6), thioanisole (7), and dibutylsulfide (8)] are presented in the Supporting Information (Figures S2–S9).

The emulsion stability was investigated by multiple light scattering at 60 °C (Figure 4).^[14] Because the backscattering in-

birefringence of the droplets under crossed polarization was due the adsorption of CD/1 ICs on the surface of the droplets.

The scope of the oils was then extended by replacing 1 with other potentially oxidizable liquid substrates, notably alkenes 1–5 and sulfides 6–8 (see below and Table 1).

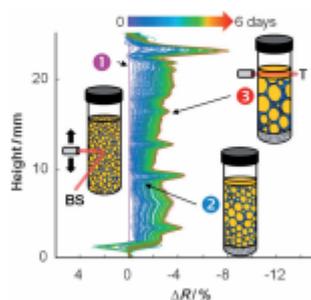


Figure 4. Evolution of the residual diffuse reflectance, ΔR , at 60 °C versus sample height and time for the cyclooctene 1/water/ β -CD contact (45/45/10 wt%, 11 500 rpm, 60 s; T = transmitted light, BS = backscattered light).

tensity is related to the volume fraction of the dispersed phase, local changes in concentration and global changes in size can be detected. As a function of time, we can see a backscattering increase at the bottom of the sample and a decrease at the top of the sample due to a sedimentation process.^[15d] Moreover, the evolution over time of the reflectance at mid-height of the tube indicates only a slight increase in droplet size. However, the variation of the diffuse reflectance remains weak and no variation (i.e., phase separation) is visually noticeable after six months. This behavior is characteristic of a slow limited-coalescence process.^[16] Although the emulsion exhibits long-term stability, ultimate coalescence can be induced on request by centrifugation (see above).

The microstructure of the 1/water emulsion obtained with β -CD was examined by optical microscopy and the droplet size distribution of the stable O/W emulsion was determined; the average droplet size is about 38 μm (Figure 5). Moreover, the

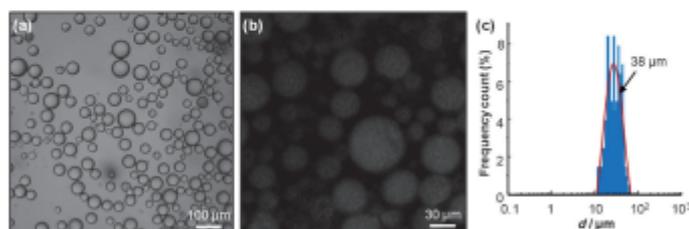


Figure 5. Microphotographs observed after dilution of the O/W emulsion shown in Figure 4 in water (a) and under cross-polarization (b), and the droplet size distribution profile (c).

Oil phase	d^M [μm]	Oil phase	d^M [μm]
1	38	6	25
2	28	7	23
3	33	8	27
4	34	9	59
5	35	9	59

[a] Conditions: oil/water/ β -CD (45/45/10 wt%), 11 500 rpm, 60 s. [b] Obtained from ImageJ (N.J.H., USA) and fitting with the log-normal function (standard deviation = 10%).

The physicochemical properties of the emulsion, which is stabilized by the formation of insoluble ICs between native CDs and the substrates that constitute the oil phase (i.e., O/W interface increase and emulsion stability), combined with its easy breaking by centrifugation make such systems of particular interest for catalytic oxidations involving H_2O_2 as the oxidant and the well-known $[\text{Na}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ water-soluble POM. The optimal conditions for the reaction were determined by using 1 as a model substrate because of its easy and selective conversion into the corresponding epoxide (Table 2). It is noteworthy that the addition of H_2O_2 and catalyst does not disturb the stability of the emulsion system. The addition of H_2O_2 (0.27 equiv) allows a maximal conversion of 27% of the substrate oil phase. The reactions were performed without stirring.

As a control experiment, the epoxidation at 65 °C in the presence of $[\text{Na}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ and H_2O_2 in a simple biphasic water/1 system free of β -CD gave no conversion (Table 2, entry 1). This value is typical of POM-catalyzed oxidations without PTC. In the presence of

0.025 mmol of β -CD (i.e., 18.5 mM in water) and $[\text{Na}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, no emulsion and no catalytic activity are obtained (Table 2, entry 2). In contrast, when 0.26 mmol was used, a stable emulsion formed and the conversion reached 24% after 3 h (Table 2, entries 3 vs. 2). This good activity clearly results from the microstructured reaction medium, that is, emulsion provide a much larger W/O in-

Table 2. Catalytic epoxidation of 1 with H₂O₂ in unstirred Pickering emulsion systems at 65 °C.^[a]

Entry	CD [mmol]	Emulsion	Catalyst	Conv. ^[b] [%]	TOF ₀ ^[c] [h ⁻¹]
1	0	no	Na ₂ PW ₁₂ O ₄₀	< 1	-
2	0.025	no	Na ₂ PW ₁₂ O ₄₀	< 1	-
3	0.26	yes	Na ₂ PW ₁₂ O ₄₀	24	42
4 ^[d]	0.26	yes	Na ₂ PW ₁₂ O ₄₀	49	400
5 ^[e]	1.3	yes	Na ₂ PW ₁₂ O ₄₀	> 99	372
6	0.26	yes	H ₂ PW ₁₂ O ₄₀	20	38
7	0.26	yes	Na ₂ PW ₄ O ₂₄	5	7
8 ^[f]	0.26	yes	Na ₂ PW ₁₂ O ₄₀	< 1	-

[a] Conditions: 30 μmol of catalyst, 3.5 mmol of H₂O₂, 13 mmol of 1, 1.35 mL of H₂O, 3 h. [b] Determined by ¹H NMR spectroscopy, epoxide > 99%. [c] Initial turnover frequency. [d] 11 mmol of H₂O₂, 8 h. [e] Conditions: 30 μmol of catalyst, 6.3 mmol of H₂O₂, 6 mmol of 1, 1.35 mL of H₂O, 2 mL of heptane, 30 min. [f] 9 × 10⁻² mmol of α-tocopherol.

terfacial area (increase of ≈ 600). Moreover, the apparent activation energy of the 1/water/β-CD system is estimated to be 25.4 kJ mol⁻¹. This activation energy is lower than that reported for tungsten-catalyzed epoxidation (between 50 and 90 kJ mol⁻¹).^[20] This suggests that the process is diffusion controlled. At 65 °C, it is also relevant to note that stirring (750 rpm) has no effect on the catalytic activity, indicating that the viscosity is responsible for the diffusion limitation. In the presence of 0.85 equivalents of H₂O₂ relative to the substrate, the conversion reaches 49% after 8 h and the turnover frequency (TOF₀) is multiplied by about 10 (Table 2, entry 4). The conversion does not reach 85% as expected, probably due to blockage of interfacial active sites by the more polar epoxide, compared with the substrate. This drawback can, however, be overcome if required by replacing the "substrate" oil phase with *n*-heptane. In this case, the catalytic activity increases up to 372 h⁻¹ for a conversion of > 99% after 0.5 h (Table 2, entry 5). The possibility of using a solvent is also required for solid substrates (see below, in the case of sulfide oxidation). In the presence of H₂[PW₁₂O₄₀], the conversion is less important than that with [Na₂][PW₁₂O₄₀] (Table 2, entries 6 vs. 3). With H₂[PW₁₂O₄₀], the reaction medium becomes acidic, pH ≈ 1, and under such conditions, at 65 °C, the CD starts to degrade, leading to a decrease of the catalytic activity.^[21] Because the [PW₁₂O₄₀]²⁻ anion is known to form the Venturello catalyst, [PW₄O₂₄]²⁻, in the presence of H₂O₂, and thus, acting as a precursor of the active species, [Na₂][PW₄O₂₄] was also prepared and investigated. Although it allows the formation of a stable emulsion, the replacement of [PW₁₂O₄₀]²⁻ with [PW₄O₂₄]²⁻, surprisingly, provides a much lower catalytic activity in terms of both conversion and TOF₀ (see Table 2, entry 7). Indeed, during the decomposition of [PW₁₂O₄₀]²⁻, several other catalytic species are formed in addition to [PW₄O₂₄]²⁻ (e.g., [W₂O₇(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻).^[22] These active [PW₁₂O₄₀]²⁻ decomposition products (i.e., peroxotungstates), which are involved in catalysis, are known to form in trace amounts in an irreversible way. However, it seems that their combination is required because the Venturello species alone exhibits a lower activity. Moreover, in our system with [Na₂][PW₁₂O₄₀] as a "pre-catalyst", this does

not alter the catalysis efficiency because all of these species remain in the aqueous phase due to the absence of cationic PTCs, which is also supported by the recycling of the catalytic system after five consecutive runs (see below). Finally, we noticed that the reaction was completely inhibited when the starting materials contained traces of antioxidants because they are often commercialized. Hence, all substrates were purified or synthesized. Then, to check the involvement of an antioxidant, α-tocopherol (9 × 10⁻² mmol) was added to the catalytic system. The finding clearly shows that the reaction does not work at all (compare Table 2, entries 8 and 3). The addition of radical scavengers (i.e., antioxidants) is often used to highlight the formation of radical species during the oxidation process. Moreover, the occurrence of a radical pathway often results in the formation of various byproducts, especially for 3. Here, the selectivity in epoxide is very high for 3 (> 99%; Table 3). Therefore, we believe that another reason to account

Table 3. Catalytic epoxidation of olefins in olefin/water emulsion stabilized by β-CD/olefin complexes at 65 °C.^[a]

Substrate	Δt [h]	Conversion ^[b] [%]	Epoxide [%]	TOF ₀ ^[c] [h ⁻¹]
1	3	24	> 99	42
2	3	24	> 99	38
3	0.5	24	> 99	236
4	3	25	> 99	38
5	3	24	43	45

[a] Conditions: 30 μmol of [Na₂][PW₁₂O₄₀], 3 to 3.5 mmol of H₂O₂, 0.26 mmol of β-CD, 1.35 g of water, 1.35 g of olefin (12 to 14 mmol). [b] Determined by ¹H NMR spectroscopy. [c] Initial turnover frequency.

for the absence of the conversion of 1 when tocopherol is added might be the blockage of active sites by the β-CD/α-tocopherol complex. Indeed, in the presence of β-CD, α-tocopherol competes with the substrate, leading to fat- and water-insoluble ICs.^[23] The β-CD/α-tocopherol ICs are located at the 1/water interface, leading to a reduction in the number of free active sites.^[23] This finding indirectly confirms that the catalytic reaction takes place at the W/O interface (Figure 6).

The recycling of the catalytic system was then investigated: the already used emulsified reaction medium was centrifuged (4000 rpm for 5 min) and the upper organic phase was simply removed and new batches of 1 (13 mmol) and H₂O₂ (3.5 mmol) were added to the lower aqueous phase and the particles of ICs. The reaction proceeded without any loss of activity (i.e., conversion and TOF₀) and selectivity after at least five consecutive cycles. These observations are indicative of the stability of the particles of ICs under our catalytic conditions (see Figure S10 in the Supporting Information). Moreover, FTIR spectroscopy experiments were performed on the solid CDs after decomplexation with tetrahydrofuran. As depicted in Figure S11 in the Supporting Information, the FTIR spectra were identical before and after five runs. It is noteworthy that, under the conditions described in Table 2, entry 3, the yield of isolated product was 23%, that is, about 1 m.

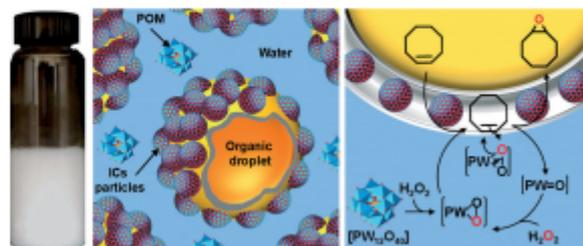


Figure 6. Proposed mechanism for eco-friendly catalytic epoxidation in 1/water/ β -CD Pickering emulsions.

Next, the epoxidation of 2, 3, 4, and 5 was carried out under same reaction conditions (Table 3). It is noteworthy that control experiments, performed without β -CD, gave no conversion after 3 h regardless of the substrate. The reactivities of 2, 4, and 5 were similar to that of 1 ($\text{TOF}_0 \approx 40 \text{ h}^{-1}$) and the reaction was complete within 3 h with 0.27 equivalents of H_2O_2 relative to the substrate. For 3, a very satisfactory conversion was obtained within only 0.5 h and a clear increase of the kinetic rate was observed (236 h^{-1}). It is noteworthy that the epoxide selectivities were $>99\%$, except for 5, for which a significant decrease was observed with time in favor of the corresponding diol. Indeed, this epoxide is more readily hydrolyzed due to the increase of its hydrophilic character and its favored conformation at the interface compared with the epoxy cycloalkanes. However, in all cases, the catalytic activities were higher or at least equivalent to that of biphasic reactions performed with PTCs reported in the literature.^{19a-d} Under homogeneous conditions with the $\text{H}_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ catalyst, Maksimchuk et al. reported TOF_0 values of 24.0, 24.6, and 5.4 h^{-1} for the epoxidation of 1, 3, and 5,²³¹ respectively, versus 42, 236, and 45 h^{-1} reported herein. Moreover, the reaction requires 2 equivalents of H_2O_2 per equivalent of substrate for 1, 2, and 5 and the selectivities in epoxides are lower than those obtained with the Pickering emulsion systems, in particular, for substrates 1 and 3, that is, 95 and 78%, respectively. On the other hand, Gresley et al. reported on the epoxidation of 2 and 3 with the $[(n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{N}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ catalyst in a benzene/water biphasic system under reflux conditions (75°C).²³² The TOF_0 values are 59.0 and 17.0 h^{-1} for 2 and 3, respectively. However, although the reactions are very selective in epoxides, the presence of benzene is unacceptable for an industrial process and the catalyst and products cannot be separated easily. In contrast, catalytic solvent-free Pickering emulsions, in addition to their efficiency in terms of catalytic activity, constitute a simple and smart solution for the workup of the final reaction medium.

Fossil fuels, coal, petroleum, and natural gas contain undesirable pollutants (i.e., organosulfurs). Oxidative desulfurization (ODS), based on environmentally friendly oxidizing agents, such as H_2O_2 and combined with a catalytic process, is one of the most promising alternatives to hydrodesulfurization because it generally requires milder conditions and lower operating costs.²³³ There have been recent reports on ODS processes involving H_2O_2 and various catalytic POMs.²³⁴ For example, re-

actions with $\text{H}_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ proceed in biphasic systems in the presence of cationic PTCs.²³⁵ Li et al. reported an amphiphilic catalyst based on $[(n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ assembled in an emulsion in diesel for ODS at 60°C .²³⁶ This amphiphilic catalyst is effective for selective ODS because it achieves high substrate conversion ($>95\%$), but the system used, that is, the emulsion, does not allow easy separation of the products and catalyst. When the reaction proceeds rapidly (e.g., 0.5 to 1 h), a large excess of H_2O_2 (≥ 10 equiv) and/or relatively high temperatures ($\geq 60^\circ\text{C}$) are needed, whereas lower H_2O_2 to substrate ratios and/or lower temperatures require longer reaction times (≥ 5 h).^{236,238} Acidic three-liquid-phase microemulsion systems based on tungstate catalytic surfactants can be used to circumvent all these drawbacks.²³⁹

The catalytic Pickering emulsion described above was also applied to the oxidation of 6, 7, 8, dibenzylsulfide (10), and dibenzothiophene (11). These substrates are known to oxidize into the corresponding sulfoxide, SO, and/or sulfone, SO_2 (Table 4), although the selective formation of the sulfoxide is still challenging.

Table 4. Catalytic oxidation of organosulfurs (5) into sulfoxides (SO) and/or sulfones (SO_2) in Pickering emulsion stabilized by β -CD/substrates or β -CD/heptane complexes at 65°C .²⁴⁰

Substrate	Δt [h]	Conversion ^[a] [%]	Selectivity [%]		TOF_0 ^[d] [h^{-1}]
			SO	SO_2	
6	1.5	17 (<1) ^[a]	75	25	28
7	1	25 (3) ^[a]	87	13	141
8	3	21 (4) ^[a]	73	27	42
10 ^[a]	0.5	95 (<1) ^[a]	83	17	45
11 ^[a]	0.5	96 (<1) ^[a]	54	46	43

[a] Conditions: 30 μmol of $[\text{Na}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, 2.0 to 3.0 mmol of H_2O_2 , 0.26 mmol of β -CD, 1.35 g of water, 1.35 g of organosulfur (6.3 to 10.8 mmol). [b] Determined by ^1H NMR spectroscopy. [c] Initial turnover frequency. [d] Control experiment without β -CD. [e] Conditions: 30 μmol of $[\text{Na}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, 0.95 mmol of H_2O_2 , 0.26 mmol of β -CD, 0.67 mmol of organosulfur, 1.35 g of water, 1.35 g of heptane.

Substrates 10 and 11 were oxidized in heptane/ β -CD/water emulsions because they were solids. It is noteworthy that without β -CD they gave no or very weak conversion after 3 h. The oxidizing system is particularly efficient for all of the investigated organosulfur compounds. Indeed, as for 6, 7, and 8, more than 17% of the starting materials are converted into the corresponding sulfoxide and/or sulfone with 0.27 equivalents of H_2O_2 within very short reaction times. Moreover, the catalytic system is very active in the heptane/ β -CD/water emulsions with 10 and 11 because conversions are higher than 95%. In the literature, the prevalence of sulfoxides or sulfones is dic-

tated by the number of equivalents of H_2O_2 . Indeed, with substoichiometric amounts of H_2O_2 , the sulfoxides are prevalent, whereas the sulfones are obtained with surstoichiometric ratios of H_2O_2 relative to the substrate.^[21] Here again, the reactions are particularly efficient in terms of substrate conversion compared with the amount of H_2O_2 added. Moreover, for all of the organosulfur compounds investigated, the reactions performed in the CD-based Pickering emulsions are highly selective to the sulfoxide (> 75%), except for 11.

Finally, to extend the scope of the system to other types of oxidation reactions, in particular, to alcohol oxidations, 2-octanol (12), cyclohexanol (13), menthol (14), and benzyl alcohol (15) were also investigated. These substrates were oxidized in heptane/ β -CD/water emulsions because using alcohols as the solvent phase did not provide stable Pickering emulsions above 35 °C. The reactions were conducted at 40 °C and the products obtained were the corresponding ketones for 12, 13, and 14, and aldehydes for 15 (Table 5).

Substrate	Conversion ^[b] [%]	Selectivity [%]
12	> 99	> 99
13	> 99	> 99
14	> 99	> 99
15	44	> 99

[a] Conditions: 30 μmol of $[\text{Na}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, 0.85 mmol of H_2O_2 , 0.26 mmol of β -CD, 0.67 mmol of alcohol, 1.35 g of water, 1.35 g of heptane, 24 h.
[b] Determined by ^1H NMR spectroscopy.

According to reports in the literature, the oxidation of alcohols (12, 13, and 14) by the $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ anion in a biphasic system (water/chloroform) is not straightforward.^[22] Even although it is easier under homogeneous conditions, a large excess of H_2O_2 (6 equiv), relatively high temperatures (82 °C), and relatively long reaction times are needed to reach a complete conversion of the starting material.^[23] Li et al. proposed the use of $[(n\text{-C}_{14}\text{H}_{27})\text{N}(\text{CH}_2)_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ as a catalyst for the formation of O/W emulsions.^[24] This system works with a stoichiometric ratio of H_2O_2 relative to the substrate, but complete conversion is reached after 24 h at 80 °C and separation of the emulsion can occur, depending on the nature of the reactants and products.^[24] For almost all of the alcohols investigated (see Table 5), reactions in the CD-based Pickering emulsions are as fast and as selective as those reported in the literature,^[24] but proceed at a lower temperature (40 °C), and offer a simple and efficient separation method. Indeed, unlike the emulsions based on olefins or sulfides described above, the CD-based emulsions containing alcohols or their corresponding oxidation products, that is, aldehydes and ketones, are thermosensitive and provide an additional benefit because

they can be readily destabilized at the end of the reaction by heating instead of centrifugation. Thus a compromise must be found between the reaction temperature, which must ensure the stability of the emulsion system during the process and good conversion of the starting substrate, and the temperature causing the separation of the emulsion on request at the end of the reaction, which must allow good separation of the emulsion for easy workup and recycling of the reaction medium. For the alcohols 12–15, 40 and 65 °C are good compromises to ensure the stability associated with good catalytic efficiency and the separation of the emulsion, respectively. It is finally noteworthy that, as described in the literature, the oxidation of 15 is often difficult to achieve because the alcohol is primary.^[25] However, in the CD-based Pickering emulsion we obtain a very good aldehyde selectivity, that is, no other oxidation products; this is contrary to that reported in the literature data.^[26]

Conclusions

We explored and widened the scope of the solventless catalytic Pickering emulsion concept: a biphasic mixture of various liquid substrates and water formed emulsions in the presence of CDs through the formation of amphiphilic insoluble ICs with the substrate. Such emulsions, in combination with the $[\text{Na}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ catalyst, were highly efficient reaction media for the oxidation of olefins, organosulfurs, and alcohols, leading to competitive rates, good yields, and selectivities. Such catalytic emulsions combine the advantages of biphasic catalysis, without the drawbacks (e.g., separation time or catalyst leaching), and heterogeneous catalysis because they allow easy separation of the products and catalysts by simple centrifugation or heating. In comparison with immobilization on silica, this catalytic system did not require synthetic steps. Moreover, the proposed system is versatile, depending on the nature of the substrate (solid or liquid) and it is eco-friendly because it does not require any organic solvent, except when the substrate is solid, nor a PTC and does not generate waste. Due to current interest in new catalytic processes, further developments of these catalytic Pickering emulsions are expected for other catalytic processes.

Experimental Section

General information: $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ and all other chemicals were purchased from Aldrich. Distilled deionized water was used in all experiments. All solvents and liquid reagents were degassed by bubbling nitrogen for 15 min before each use or by two freeze–pump–thaw cycles before use. All reactions were performed in oven-dried glassware under nitrogen by using standard Schlenk and vacuum-line techniques. All measurements were taken in a thermostated water bath. The temperature stabilization was estimated to be better than ± 0.05 °C with a thermoregulated bath Lauda RC6. All emulsifications were performed by using an Ultra-Turrax instrument (11 500 rpm, IKA, T 10 basic).

NMR spectroscopic characterization: The ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra were recorded by using an Avance 300 Bruker spectrometer at 300.13, 75.49, and 121.49 MHz, respectively. Chemical shifts are

given in ppm (δ) and measured relative to residual solvent, for ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, and to an external reference (H_3PO_4) for $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy.

FTIR characterization: IR analyses were performed with a FTIR spectrometer PARAGON 500 (Perkin-Elmer) using KBr wafers containing 5 wt % of product by 64 scans with a resolution of 1 cm^{-1} .

Particle characterization: The nanoparticles were examined by using a Philips CM30 transmission electron microscope. Before analysis, the powders were dispersed in water. Two drops of water containing the nanoparticles were then deposited on a carbon-copper grid (13 mm radius).

Emulsion characterization: Microphotographs were obtained by using a light microscope (Standard 25 ICS, Zeiss) coupled with a charge-coupled device (CCD) Camera (Digital Still Camera, SONY). Images were analyzed with ImageJ software (National Institutes of Health, USA) to obtain the size of the droplets. The distribution function was obtained by treatment of experimental data with a log-normal function (OriginPro 8, USA). The emulsion stability was measured at constant temperature (25°C) by multiple light scattering using a Turbiscan Lab Expert (Formulation).

Synthesis of $[\text{Na}]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{42}]$: Tungstic acid (2.5 g, 10 mmol) was treated with 50% hydrogen peroxide (4.2 mL, 70 mmol). After 20 min reaction at 50°C and then filtration, H_2PO_4 solution (1 mL, 2.54 mmol) was added. The solution was stirred for 10 min and an aqueous solution of NaOH (3.3 mmol) was added dropwise to the system until neutralization. Yield: 91%; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 20°C): $\delta = 1.7$ ppm (d , $^2J(\text{W,P}) = 18.4$ Hz).

General biphasic oxidation experiments: $[\text{Na}]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{42}]$ (30.0 μmol) and H_2O_2 (6 mmol) were dissolved in water (1.35 g). β -CD (264 μmol) was mixed with the substrate (olefin or sulfide, 1.35 g). The two solutions were charged into a 10 mL reactor, which was emulsified by using an Ultra-Turrax instrument (11 500 rpm, IKA, T 10 basic). The reactor was sealed and heated at 65°C without stirring. The reaction medium was sampled during the reaction for ^1H NMR spectroscopic analyses. The results presented were the average of at least three runs under each set of conditions.

Acknowledgements

We are most grateful to ANR Catasurf (Project ANR-10-CD2I-01) for financial support, Ahmed Addad for performing TEM experiments, and Wacker Chemical Corp. (Adrian, Michigan, USA) for the generous gift of α -CD.

Keywords: cyclodextrins · nanoparticles · oxidation · Pickering emulsions · polyoxometalates

- [1] P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 94A–101A.
- [2] C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, 1996, p. 29.
- [3] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, *Sustainable Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, p. 167.
- [4] a) C. Venturello, R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 1553–1557; b) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Uira, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3587–3593; c) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 143, 407–455; d) R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.* 1998, 47, 317–370; e) T. Sakamoto, C. Pac, *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 10009–10012; f) M. Klawonn, M. K. Tse, S. Bhor, C. Döbler, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 218, 13–19; g) N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1944–1956.
- [5] M. V. Vasylyev, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 884–890.
- [6] C. Jähler, L. Plaut, S. Nlate, *Isr. J. Chem.* 2009, 49, 109–118.
- [7] A. Haimov, H. Cohen, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11762–11763.
- [8] a) C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 3831; b) C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4409–4415; c) R. Neumann, A. M. Khenkin, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7577–7579; d) D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 681–691; e) A. Lambert, P. Plucinski, L. V. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* 2003, 714–715; f) Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Mi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009, 309, 89–94.
- [9] L. Liu, C. Chen, X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, J. Lin, J. Zhao, *New J. Chem.* 2008, 32, 283–289.
- [10] D. Attwood, A. T. Florence, *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacology and Biology*, Chapman and Hall, London, 1983.
- [11] K. Shimada, Y. Ohe, T. Ohguni, K. Kawano, J. Ishii, T. Nakamura, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 1991, 38, 16–20.
- [12] J. Szejtli, *Chem. Rev.* 1998, 98, 1743–1753.
- [13] a) K. Hashizaki, T. Kageyama, M. Inoue, H. Taguchi, H. Ueda, Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull.* 2007, 55, 1620–1625; b) M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull.* 2008, 56, 668–671; c) M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *Chem. Pharm. Bull.* 2008, 56, 1335–1337; d) K. Hashizaki, T. Kageyama, M. Inoue, H. Taguchi, Y. Saito, *J. Dispersion Sci. Technol.* 2009, 30, 852–856; e) M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *J. Oleo Sci.* 2009, 58, 85–90; f) M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *J. Dispersion Sci. Technol.* 2010, 31, 1648–1651.
- [14] L. Davarpanah, F. Vahabzadeh, *Starch/Staerke* 2012, 64, 898–913.
- [15] a) S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D. E. Resasco, *Science* 2010, 327, 68–72; b) J. Faria, M. Pilar Ruiz, D. E. Resasco, *Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, 2359–2364; c) S. Drexler, J. Faria, M. Pilar Ruiz, J. H. Harwell, D. E. Resasco, *Energy Fuels* 2012, 26, 2231–2241; d) L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 14352–14358; e) H. Tan, P. Zhang, L. Wang, D. Yang, K. Zhou, *Chem. Commun.* 2011, 47, 11903–11905; f) Z. Wang, M. C. M. van Oers, F. P. J. T. Rutjes, J. C. M. van Hest, *Angew. Chem.* 2012, 124, 10904–10908; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 10746–10750.
- [16] C. Yujuan, L. Runhua, *Spectrochim. Acta, Part A* 2009, 73, 713–718.
- [17] MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 12.239W, <http://www.openmopac.net>.
- [18] C. Lemarchand, P. Couvreur, M. Besnard, D. Costantini, R. Gref, *Pharm. Res. Pharmaceutical Res.* 2003, 20, 1284–1292.
- [19] S. Arditty, C. P. Whiteby, B. P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J.* 2003, 11, 273–281.
- [20] M. Munteanu, H. Ritter in *Biocatalysis in Polymer Chemistry* (Ed.: K. Loos), Wiley-VCH, Weinheim, 2011, p. 398.
- [21] a) G. G. Allan, A. N. Neogi, *J. Catal.* 1970, 16, 197–203; b) X. Jian, A. S. Hay, *J. Polym. Sci. Part A* 1991, 29, 547–553; c) K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 4728–4734.
- [22] a) H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *J. Cosmet. Sci.* 2002, 53, 185–191; b) J. L. Koontz, J. E. Marcy, S. F. O'Keefe, S. E. Duncan, *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 1162–1171.
- [23] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, S. S. Arzumanyov, Y. A. Chesalov, M. S. Melgunov, A. G. Stepanov, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2920–2930.
- [24] N. M. Gresley, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I. S. Nogueira, B. C. Parkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 117, 185–198.
- [25] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* 2003, 41, 207–238.
- [26] a) K. Yazu, M. Makino, K. Ukegawa, *Chem. Lett.* 2004, 33, 1306–1307; b) J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, J. L. G. Fierro, *Green Chem.* 2004, 6, 557–562; c) J. L. García-Gutiérrez, G. A. Fuentes, M. E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz, *Appl. Catal. A* 2006, 305, 15–20; d) R. Wang, G. Zhang, H. Zhao, *Catal. Today* 2010, 149, 117–121; e) W. Trakampruk, K. Rujirawarawut, *Fuel Process. Technol.* 2009, 90, 411–414.
- [27] H. Li, W. Zhu, J. Lu, X. Jiang, L. Gong, G. Zhu, Y. Yan, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009, 96, 165–173.

- [28] a) C. Li, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2277–2280; b) C. Li, J. Gao, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Jing, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 169–175.
- [29] X. Jiang, H. Li, W. Zhu, L. He, H. Shu, J. Lu, *Fuel* **2009**, *88*, 431–436.
- [30] M. Fressancourt-Collinet, B. Hong, L. Leclercq, P. Alsters, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 409–420.
- [31] P. Tundo, G. P. Romanelli, P. G. Vázquez, F. Aricò, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 1181–1184.
- [32] K. Yamawaki, N. Nishihara, T. Yoshida, T. Ura, H. Yamada, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 869–875.
- [33] G. D. Yadav, C. K. Mistry, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *172*, 135–149.
- [34] D. Sloboda-Rozner, P. L. Alsters, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5280–5281.

Received: January 24, 2013
Published online on June 21, 2013



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants

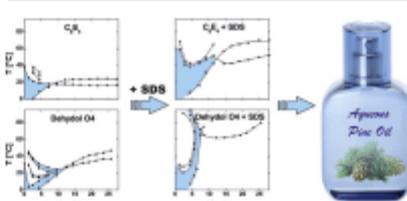
Thomas Lukowicz, Roberto Company Maldonado, Valérie Molinier, Jean-Marie Aubry, Véronique Nardello-Rataj*

Université Lille 1 and ENSCL, EA 4478 Chimie Moléculaire et Formulation, Equipe Oxydation et Physicochimie de la Formulation, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

HIGHLIGHTS

- 1% ionic surfactant boosts the solubilizing properties of nonionic surfactants.
- 10% of Dehydol/SDS solubilizes up to 7 wt.% β -pinene in water.
- The water-rich microemulsion is almost temperature insensitive.
- Compared to pure $C_{12}E_4$, the polydisperse $C_{12}E_4$ leads to a broader one-phase region.
- Terpene alcohols penetrate the interface and increase the solubilization capacity.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 September 2013
Received in revised form 5 November 2013
Accepted 19 November 2013
Available online xxx

Keywords:
Fragrance solubilisation
Essential oils
Polyoxyethylene alkyl ether
Binary surfactant systems
Optimal temperature
Temperature insensitive microemulsion

ABSTRACT

Well-defined tetraethylene glycol monoethylether ($C_{12}E_4$) and its commercial polydispersed counterpart (Dehydol® O4) were used to solubilize fragrances. Addition of small amounts (≤ 1 wt.%) of the ionic surfactants, sodium dodecylsulfate (SDS) or sodium lauryl ether sulfate (SLES), permits the formulation of temperature insensitive fragrance in water microemulsions. The investigation of the pseudo-ternary surfactants/ β -pinene/water systems allows the determination of the optimum temperature T^* as well as the assessment of the efficiency of the surfactant mixtures to solubilize β -pinene. A mixture of Dehydol O4 and SDS (9/1 wt.%) can solubilize 6.5 wt.% of β -pinene in water within the temperature range of 25–80 °C. This synergistic formulation was also applied to the solubilization of *p*-cymene, the essential oils *pinus pinaster* and *pinus sylvestris* and a true fragrant mixture composed of 9 terpenes and terpenoids in dipropylene glycol.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Synergistic effects between surfactants (S) are very common. They are strong between nonionic and ionic, very strong between cationic and anionic and rather weak between nonionic surfactants

[1–5]. While the effect of ionic surfactants on well-defined nonionic surfactants such as polyethoxylated fatty alcohols abbreviated as C_iE_j (i =number of carbons of the alkyl chain and j =number of ethoxy units) is well described [6], the effect on commercial surfactant blends is rarely investigated from a physicochemical viewpoint due to their complexity. However, polyethoxylated surfactant blends with a size distribution both in chain lengths and in number of ethoxy units exhibit better performances than monomolecular C_iE_j and are ubiquitous in end-use products such as detergents or

* Corresponding author. Tel.: +33 3 20 33 63 69.
E-mail address: veronique.rataj@univ-lille1.fr (V. Nardello-Rataj).

0927-7757/\$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

cosmetics [7]. Moreover, they are often combined with ionic surfactants because of the synergistic effects resulting from a non-ideal behaviour on mixing. Indeed, such binary surfactant systems form mixed aggregates leading to lower surface tensions and improved foaming, emulsification, solubilization, wetting and detergency [8,9].

Ionic surfactants for example tend to increase the monophasic region in the water-rich corner of the ternary nonionic-S/O/W systems [10]. This causes the mixture to become more effective towards the solubilization of oils in aqueous solutions. Moreover, the hydrophilicity of ionic surfactants increases with temperature in contrast to ethoxylated surfactants [11]. Hence, an appropriate mixture of nonionic and ionic surfactants allows the preparation of temperature insensitive microemulsions despite the temperature sensitivity of polyethoxylated surfactants [12]. Such systems could be of great interest regarding the aqueous solubilization of fragrances (F) since one of the challenges in fine perfumery is to replace the VOC ethanol with an aqueous solution containing the minimum amount of additives.

The phase behaviour of $C_{12}E_8/O/W$ systems strongly depends on temperature [13]. If the amphiphilicity of the surfactant is high enough and its hydrophilic/lipophilic balance is in accordance with the hydrophobicity of the oil, the solubilization of a given oil in a nonionic surfactant solution reaches its maximum at the so-called "optimal temperature", noted T^* . At this temperature, a bicontinuous microemulsion with a zero mean curvature coexists with excess oil (O) and water (W) phases. The location of T^* depends both on the hydrophilic/lipophilic balance of the surfactant and on the lipophilicity of the oil, as well as on salt and alcohol content [14]. It is known that increasing the hydrophilicity of the surfactant or the lipophilicity of the oil increases T^* [15,16]. The solubilization of fragrances in $C_{12}E_8/F/W$ systems has already been reported and the effect of molecular structures of fragrances on T^* has been studied [17]. However, the microemulsions turned out to be very temperature sensitive limiting their practical use. Moreover, liquid crystal phases are formed at the expense of the monophasic fluid phase.

In the present work, the effect of an ionic surfactant on the solubilization efficiency of well-defined C_8E_4 and of its commercial counterpart Dehydol O4 is investigated. Two terpenes, two essential oils and one true fragrant composition have been chosen to compare the solubilization capacity of the systems in a broad temperature range, i.e. 5–50 °C. In order to identify the best conditions allowing the solubilization of the maximum amount of a given fragrance, the temperature dependent phase behaviour has been determined in the W/S cut through the ternary phase prism S/F/W where S is either one of the non-ionic surfactants alone (10 wt%) or a mixture with one of the anionic surfactants (1 wt%).

2. Experimental

2.1. Analytical methods

A Thermofisher GC Trace equipped with an AI 3000 injector connected to Thermofisher DSQ II simple quadrupole detector was used for the GC–MS analysis. Compound separation was achieved on a 30 m, DB5MS with 0.25 mm i.d. and 0.25 μ m film thickness gas chromatographic column (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). Carrier gas (ultra-pure helium) flow rate was 1.0 mL min⁻¹ and the injector, the transfer line and the ion source were maintained at 220 °C respectively. The MS detector was used in the EI mode with an ionization voltage of 70 eV. The column was held at 70 °C for 2 min and then programmed at 10 °C min⁻¹ to 285 °C and maintained for 15 min. The samples were diluted in cyclohexane and injected in the split mode with a ratio of 12. The NIST 2008 was used to identify the chemical compounds.

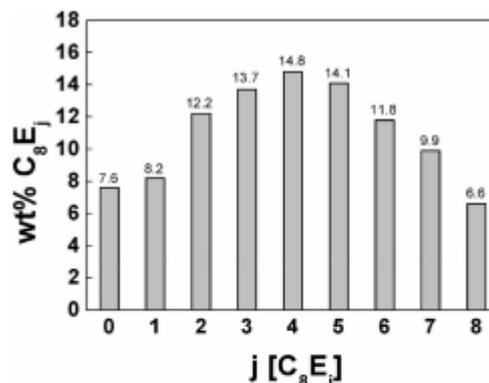


Fig. 1. Composition of Dehydol O4* determined by GC–MS. It can be seen that the arrangement of the peaks resembles a Poisson distribution, which has its maximum at 14.8 wt.% of C_4E_4 .

An Agilent GC Trace equipped with an injector Series 7683 connected to an Agilent detector 6890N/G1530N was used for the Gas chromatography–FID analyses. Compound separation was achieved on a 30 m HP-1 with 0.32 μ m i.d. and 0.25 μ m film thickness gas chromatographic column (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). Carrier gas (N_2) flow rate was 1.0 mL min⁻¹. The injector was held at 70 °C for 2 min and then programmed at 60 °C min⁻¹ to 280 °C and maintained for 6 min and then programmed at 20 °C min⁻¹ to 70 °C. The ion source was maintained at 280 °C. The column was held at 70 °C for 2 min and then programmed at 10 °C min⁻¹ to 220 °C and maintained for 5 min. The samples were diluted in cyclohexane.

2.2. Materials

Dehydol O4* (≈ 307 g/mol) and sodium lauryl ether sulfate or Texapon® (SLES) (27 wt.% in aqueous solution, 2–3 ethoxy units) were a gift from Cognis. The composition of Dehydol® O4, determined by GC–MS, is shown in Fig. 1. Its molar mass was determined by integration of the peaks in the MS–chromatogram and verified with high resolution NMR [18].

β -Pinene (99%), *p*-cymene (99%), α -pinene (98%), camphene (95%), cineole ($\geq 85\%$), camphor (98%), linalyl acetate ($\geq 97\%$), limonene (97%), ocimene ($\geq 90\%$), dipropylene glycol (99%) and sodium dodecylsulfate (SDS) (99%, 288.38 g/mol) were purchased from Sigma–Aldrich. SDS was recrystallized three times from ethanol and lyophilized in order to avoid the deep minimum around the critical micelle concentration caused by impurities like dodecanol. The fragrant mixture was prepared from literature [19]. Linalool (97%) was obtained from Alfa Aesar. The essential oils *pinus sylvestris* and *pinus pinaster* were obtained from Cooper. While the first was obtained from extraction of leaves and arms, the latter was composed of a synthetic mixture of terpenic compounds. Their compositions, determined by GC–MS, are shown in Table 1. C_8E_4 (97%, 306.44 g/mol) was synthesized from tetraethylene glycol and octylbromide according to known procedure [20]. The purity was verified by GC–FID at 285 °C.

2.3. Surface tension measurements

Surface tensions were measured with the tensiometer K11 (Krüss) using the Wilhelmy plate method. Aqueous concentrated solutions of the surfactant(s) were prepared and diluted in several samples in order to obtain a concentration range (Millipore

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

Table 1
 Composition (wt.%) of the essential oils *pinus sylvestris*, *pinus pinaster* and the fragrant mixture. The Equivalent Alkane Carbon Numbers (EACN) of some terpenes are also reported [21,22].

Compounds	Chemical structures	<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Pinus pinaster</i>	Fragrant mixture	EACN
Terpenes					
α -Pinene		39.0	1.1	1.4	3.4
β -Pinene		20.2	-	1.5	2.2
α -Phellandrene		-	0.6	-	-
Limonene		-	15.5	1.7	2.0
β -Terpinene		-	0.6	-	-
γ -Terpinene		-	4.2	-	1.8
Terpinolene		0.4	28.3	-	1.0
Camphene		1.6	1.9	0.4	-
3-Carene		17.0	-	-	2.5
Camphor		-	-	7.7	-
Cineole		-	19.4	21.3	-
β -Myrcene		2.3	-	-	-
Ocimene		-	-	2.7	-
β -Caryophyllene		2.3	-	-	5.6
α -Caryophyllene		0.5	-	-	-

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

Table 1 (Continued)

Compounds	Chemical structures	<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Pinus pinaster</i>	Fragrant mixture	EACN
Longifolene		1.1	-	-	6.5
Terpene alcohols					
Fenchol		-	0.4	-	-
1-Terpineol		-	1.1	-	-
β-Terpineol		-	1.7	-	-
α-Terpineol		-	0.4	-	-
Linalool		-	-	36.7	-
Terpene acetates					
Borneyl acetate		2.3	-	-	-
β-Terpenyl acetate		11.1	-	-	-
Linalyl acetate		-	-	7.4	-
Aromatic compounds					
o-Cymene		1.3	1.1	-	-
m-Cymene		1.0	23.4	-	-
p-Cymene		-	-	-	-0.4
p-α-Dimethyl styrene		-	0.4	-	-
Solvent					
Dipropylene glycol		-	-	19.2	-

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

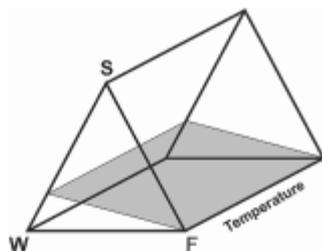


Fig. 2. Temperature dependent cut through the pseudo-ternary water (W)/fragrance (F)/surfactant (S) diagram, also called Lund cut.

water, $\sigma = 72.6 \text{ mN m}^{-1}$ at 22°C). Surface tension was recorded after equilibration for each mixture. The precision of the force transducer of the surface tension apparatus was 0.1 mN m^{-1} and before each experiment, the platinum plate was cleaned in blue-coloured flame. The temperature was stabilized at $22.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ with the thermo-regulated bath Julaba F12.

2.4. Binary phase behaviour

The (pseudo-)binary phase diagrams were determined by visual inspection of the phase behaviour of the mixtures at different temperatures between 0 and 100°C . Several samples of Dehydol O4 or well-defined C_{18}E_4 in water and in aqueous SDS (1 wt.%) solution were prepared and sealed. The overall sample size was 1.0 g. Afterwards the samples were placed into a thermo-regulated bath and the temperature was changed in 1°C steps. The phase behaviour was observed after an equilibration time of approximately 30 min after each temperature change. Near the critical line, the steps were decreased to 0.1°C in order to determine the border more precisely and equilibration time was increased to at least 1 h.

2.5. Ternary phase behaviour

A cut through the phase prism S/F/W-temperature at a constant W/S ratio, the so-called Lund cut, was performed (see Fig. 2), in order to determine the “optimal” temperature T^* and to assess the efficiency of a given system to solubilize β -pinene. Thereby, aqueous stock solutions containing 10 wt.% of well-defined C_{18}E_4 or Dehydol O4 were prepared and 1.0 g samples were distributed into several vials. Various quantities of β -pinene were added and the samples were sealed and gently shaken avoiding emulsification of the mixture. The samples were maintained in a thermo-regulated water-bath at the desired temperature ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). The same procedure was repeated by replacing 1.0 wt.% of the nonionic surfactant in the stock solution with 1.0 wt.% of SDS. The phase behaviour was observed visually by increasing the temperature in 1°C steps. Depending on the sample, 1 h to two days were necessary to reach equilibrium. Liquid crystalline phases were detected with a polarized optical microscope.

2.6. Fragrance solubilization

The pseudo-ternary diagrams of the Dehydol O4 + SDS/F/W systems were constructed at different temperatures. In particular, the temperature range, in which the mixture appears as a clear monophasic microemulsion, was determined for several oils. Thereby, several samples were prepared, consisting of 9.0 wt.% Dehydol O4, 1.0 wt.% SDS, 5–7 wt.% fragrance and water. The terpenes β -pinene and *p*-cymene were chosen as simple model oils because they have different EACNs (2.2 and -0.4 respectively) [21].

The two essential oils *pinus sylvestris* and *pinus pinaster* were also investigated as complex oils. Finally, a fragrant mixture was reformulated to mimic a true fragrant composition (see Table 1). All experiments were also performed with 1 wt.% SLES instead of SDS in order to see the impact of another ionic surfactant on the temperature range of the monophasic region.

2.7. Modelling non-ideal micellisation

From a theoretical point of view, mixed surfactant systems first form mixed monolayers at the air–water interface and then, once the surface is saturated, they aggregate in the bulk phase to form mixed micelles. According to Holland and Rubingh, the critical micelle concentration of a surfactant mixture (C^*) is given by the subsequent equation (Eq. (1)) [6].

$$\frac{1}{C^*} = \sum_i \frac{1}{f_i \cdot C_i} \quad (1)$$

where α_i , C_i and f_i are respectively the stoichiometric mole fraction, the critical micelle concentration (CMC) and the activity coefficient of the i th component in the mixture ($i = 1$ for the nonionic surfactant and 2 for the anionic surfactant) [6]. From Eq. (1), the CMC of an ideal mixture ($f_i = 1$), noted C_{calc}^* , can be calculated. When the experimental C^* is lower than C_{calc}^* , the system exhibits a non-ideal behaviour corresponding to a synergistic effect (i.e. $f_i < 1$). It results from an attractive interaction between the two surfactants located in the surface monolayer and into the mixed micelles [23,24]. In this case, the regular solution theory must be invoked and the activity coefficient f_i of the i th surfactant is expressed as follows [23,25]:

$$\ln f_i = \beta \cdot (1 - X_i)^2 \quad (2)$$

where X_i is the mole fraction of the i th surfactant in the mixed micelle and β is an interaction parameter related to the molecular interactions between the surfactant molecules in the mixed micelles. The interaction parameter β is an indication of the degree of interaction between the two surfactants. A negative β value indicates a synergism meaning that the attractive interaction between the two different surfactants is stronger than the one between identical molecules of surfactants. From Eqs. (1) and (2), the following relationship can be deduced [26]:

$$C^* = \frac{C_1 \cdot C_2 \cdot e^{\beta(-1+X_1)^2 + \beta X_1^2}}{\alpha_1 (C_2 \cdot e^{\beta X_1^2} - C_1 \cdot e^{\beta(-1+X_1)^2}) + C_1 \cdot e^{\beta(-1+X_1)^2}} \quad (3)$$

Moreover, the mole fraction of the ionic surfactant in the aggregated pseudo-phase, X_1 , can be solved iteratively for each α_1 from Eq. (4) [23,25].

$$\frac{X_1^2 \cdot \ln(\alpha_1 \cdot C^*/X_1 \cdot C_1)}{(1 - X_1)^2 \cdot \ln[(1 - \alpha_1) \cdot C^*/(1 - X_1) \cdot C_2]} = 1 \quad (4)$$

Hence, for each α_1 , the theoretical C^* can be calculated, from Eqs. (2) and (3), in order to determine X_1 and consequently to fit the adjustable parameters (β) with an algorithm.

3. Results and discussion

3.1. Mixed micellisation and interaction parameter β

The surface tensions of aqueous solutions containing different ratios of Dehydol O4 and SDS, as well as C_{18}E_4 and SDS, have been measured. The results are illustrated in Fig. 3. The CMC of single-component C_{18}E_4 is 7.7 mmol/L , while its polydisperse counterpart Dehydol O4 has a value of 5.3 mmol/L . Addition of C_{18}E_4 or Dehydol O4 to aqueous solutions of SDS leads to a slight decrease of the CMCs, i.e. from 7.9 mmol/L for single-component SDS to 3.4 mmol/L for $\text{C}_{18}\text{E}_4/\text{SDS}$ with $\alpha_1 = 0.25$ and from

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

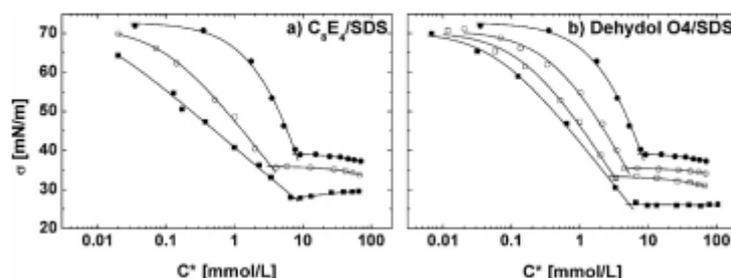


Fig. 3. Surface tension measurements of two mixed surfactant systems. (a) C_8E_4 /SDS: $\alpha_1 = 0.00$ (●), $\alpha_1 = 1.00$ (■), $\alpha_1 = 0.24$ (○). (b) Dehydrol O4/SDS: $\alpha_1 = 0.00$ (●), $\alpha_1 = 1.00$ (■), $\alpha_1 = 0.10$ (○), $\alpha_1 = 0.40$ (□). For the sake of clarity not all performed measurements were displayed here.

7.9 mmol/L to 4.7 mmol/L and to 3.2 mmol/L for Dehydrol O4/SDS with $\alpha_1 = 0.1$ and 0.4 respectively, indicating a synergistic interaction between the amphiphiles. Furthermore, the surface tensions of surfactant mixtures are lower than the value obtained for single-component SDS in water and the curves approach the curve of single-component nonionic surfactant when its mole fraction increases. Ionic surfactants have usually higher surface tensions than nonionic surfactants due to electrostatic interactions at the surface. However, added nonionic surfactant molecules migrate to the water/air surface, resulting in a decrease of the electrostatic interactions. Hence, the surface tension diminishes, which is desirable for processes like emulsification, solubilization, and surface wetting. It is also noteworthy that the aqueous solution of Dehydrol O4 separates in two phases just above the CMC and merges to one phase again with increasing concentration. This is in accordance with the binary phase diagram of Dehydrol O4 in water (see Section 3.2).

The experimental values of C^* for each ratio of the non-ionic/anionic surfactant mixture are displayed in Fig. 4. The non-ideal curve fits were determined according to the model developed by Holland and Rubingh for mixed micelles (see Section 2.7) and compared with the ideal mixing curve.

While the ideal curve fit results in a marginal decrease of C^* , the nonideal curve fit of the experimental values shows a pronounced decrease. Its minimum of the mixed surfactant system C_8E_4 /SDS is located at $\alpha_1 = 0.5$ with a CMC of 2.7 mmol/L, compared to 7.8 mmol/L for the ideal curve fit. Dehydrol O4/SDS has its minimum at $\alpha_1 = 0.55$ at the CMC of 2.9 mmol/L, compared to 6.2 mmol/L for the ideal curve fit. The interaction parameter β calculated for the C_8E_4 /SDS system is equal to -4.2 . Lange and Beck have reported a value of -4.1 for C_8E_6 /SDS; -3.9 for $C_{12}E_8$ /SDS and -4.3 for $C_{10}E_6$ /sodium pentadecylsulfate [25]. Rubingh and Holland found a β value of -3.6 for $C_{10}E_4$ /SDS and -4.1 for C_8E_4 /sodium decylsulfate respectively [7]. Although chain lengths and number of ethoxy units of the C_iE_j vary between 8–12 and 4–8 respectively, β changes only slightly and remains between -3.6 and -4.2 . This indicates that the interaction between SDS and C_iE_j is more affected by the nature of the polar head group of the ionic surfactant rather than by the lengths of the hydrophilic and hydrophobic parts of C_iE_j . Indeed, the interaction parameter β of C_8E_4 with decyltrimethylammonium bromide is equal to -1.8 which is quite different from the above values [6]. So, the interaction parameter between Dehydrol O4 and SDS is expected to be close to the value between C_8E_4 and SDS. However, the β value of -3.1 significantly differs from -4.2 . Packing constraints in mixed micelle formation may have an influence on the interaction parameter since the different lengths of the polyethoxylated chains may produce unwanted antagonistic effects. Hence, the best fit for the mixture Dehydrol O4/SDS does

Table 2
Critical temperature T_c and critical composition γ_c of C_8E_4 and Dehydrol O4 in pure water and in aqueous solution of SDS (1 wt.%).

Compound(s)	γ_c (wt.%)	T_c (°C)
C_8E_4	4.8	38.3
C_8E_4 +SDS	48.5	72.9
Dehydrol O4	0.9	16.3
Dehydrol O4+SDS	42.3	60.2

not fit well the measured values for high Dehydrol concentrations. Calculating the interaction parameter for $\alpha_1 = 0.8$ and 0.9 results in β values of -3.7 for both mole fractions, which in turn lies in the range of the above values. From the measurement of the β value, it is difficult to predict the influence of the interaction between SDS and C_8E_4 or Dehydrol O4 on the solubilization of oils.

3.2. Binary phase behaviour

The pseudo-binary phase diagrams of Dehydrol and C_8E_4 in water and in an aqueous SDS solution are shown in Fig. 5. γ is the weight fraction of non-ionic surfactant in the mixture.

The phase diagram of the C_8E_4 /water system shows the expected miscibility gap around 40 °C. With increasing amounts of C_8E_4 , the phase separation temperature increases accordingly because a higher concentration results in an increase of ethoxy group concentration that has to be dehydrated. The addition of 1 wt.% SDS to the water phase charges the micelles and thus more energy in form of temperature increase has to be added to overcome – besides the dehydration of ethoxy groups – the electrostatic repulsion between micelles, until phase separation occurs [27–29]. Therefore, the critical temperature T_c , also known as cloud point evolves towards higher temperatures, as well as higher mass concentrations of C_8E_4 (see Table 2). Since at low nonionic surfactant concentrations, more SDS is available, and thus more ionic surfactant is distributed to each micelle, the increase is more pronounced in this region. With increasing amounts of C_8E_4 , the curve passes through a minimum and eventually the dehydration of the ethoxy groups dominates again the curve slope change, as in the case without SDS. Roughly speaking, the same phenomena take place for the Dehydrol O4/water system, with and without SDS. However, a noticeable profound minimum in the curve of the binary system is observed at very low concentration, as well as a break in the curve of the pseudo-binary system at $\gamma = 0.3$, $T = 72$ °C in the presence of SDS. Dehydrol O4 is a surfactant mixture, consisting of C_8E_j with j ranging from 0 to 8. The low homologues ($j = 0–2$) are not miscible with water above 0 °C, so that they probably solubilize in the core of the micelles formed by the higher homologues. Since the minimum is located slightly above the CMC ($\gamma = 0.0016$, $T = 22$ °C), it can

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

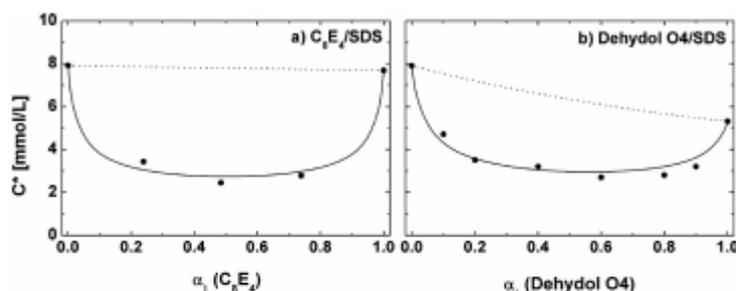


Fig. 4. Mixed critical micelle concentration C^* as a function of the mole fraction α_1 of the nonionic surfactant in the surfactant mixture. The dotted lines correspond to the ideal behaviour ($\beta=0$) and the solid lines to the best non-ideal fit. (a) C_8E_4 /SDS with $\beta=-4.2$. (b) Dehydrol O4/SDS with $\beta=-3.1$.

be assumed that the very first micelles are not able to solubilize all lower homologues. Then, at higher concentrations of Dehydrol O4, the second phase disappears, because there are enough micelles of C_8E_j ($j > 3$) to solubilize the non-water soluble homologous C_8E_j ($j < 3$). In the presence of SDS, an anomaly is also visible. A break in the curve ($\gamma=0.3, T=72^\circ\text{C}$) occurs at higher temperatures, probably caused as well by the different solubilities of C_8E_j in water. As already shown, the interaction parameter β between C_8E_4 and SDS is higher than the one between Dehydrol O4 and SDS. Hence, by increasing the concentration of Dehydrol O4 – and at the same time by decreasing the concentration of SDS – the phase separation temperature diminishes. At the break point, probably one of the homologues in Dehydrol O4 returns to the surfactant layer due to hydration of the ethoxy units and thus reduces the interaction parameter between Dehydrol O4 and SDS due to unfavourable packing in the mixed micelle. Eventually the curve drops faster towards lower temperatures until the dehydration of the ethoxy units overcomes this effect. It is foreseeable that the differences between the pseudo-binary phase diagrams of C_8E_4 and Dehydrol O4 will induce distinct effects on the solubilization of fragrances. Table 2 summarizes the critical temperature (T_c) and the critical compositions (γ_c) obtained from the determination of the (pseudo-)binary phase diagrams.

The C_8E_4 /SDS mixture has the highest critical temperature T_c of all investigated systems, followed by Dehydrol O4/SDS. Pure Dehydrol O4 has the lowest critical temperature and the lowest critical composition, owing to its polydispersity. The critical temperature and composition of a polyethoxylated glycol decrease with decreasing number of ethoxy units [30].

3.3. Lund cuts of the surfactant(s)/fragrance/water-temperature phase prism

The solubilization of β -pinene in the presence of different surfactant systems was investigated by constructing the T- β -pinene diagrams, i.e. the so-called Lund cuts of the surfactant(s)/fragrance/water-temperature phase prism [31]. The Lund cuts for the C_8E_4 / β -pinene/water, C_8E_4 +SDS/ β -pinene/water, Dehydrol O4/ β -pinene/water and Dehydrol O4+SDS/ β -pinene/water systems are displayed in Fig. 6. C_8E_4 alone is capable of solubilizing β -pinene at low temperatures in a reduced monophasic region. At the optimal temperature T^* (18.0°C), 8.9 wt.% of fragrance can be solubilized. Obviously the system is very temperature sensitive and no monophasic region is obtained above $\approx 20^\circ\text{C}$ since increase of T gives a two-phase system. However, due to the relatively short alkyl chain length of C_8E_4 , the system exhibits a very limited zone of liquid crystals. By replacing 1.0 wt.% nonionic surfactant with SDS, the efficiency increases up to 12.5 wt.% of fragrance and T^* to 49.2°C . Indeed, the ionic surfactant interacts with the nonionic surfactant and thus, shifts the miscibility gap in the W/S binary phase diagram to higher temperatures due to the presence of negative charges on the micelles. Since the phase behaviour in a S/F/W Gibb's triangle is mainly determined by the superposition of the miscibility gaps of its S/W, S/F and F/W binary phase diagrams, the increase of the cloud point in the S/W binary system results in a shrinking of the three-phase region and hence, the monophasic region in the water rich corner expands [10]. This results in a higher efficiency of the mixed surfactant system in comparison with the single surfactant system. The higher T^* can be explained by the increase of the

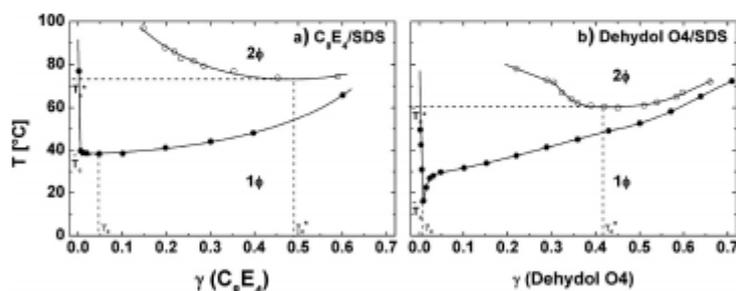


Fig. 5. Pseudo-binary phase diagrams. (a) C_8E_4 in pure water (\bullet) and C_8E_4 in SDS_{aq} (\circ). (b) Dehydrol O4 in pure water (\bullet) and Dehydrol O4 in SDS_{aq} (\circ). T_c and γ_c correspond to the critical temperature and composition respectively of the nonionic surfactants in water, whereas T_c^* and γ_c^* correspond to the critical temperature and composition respectively in SDS_{aq} (1 wt.%).

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

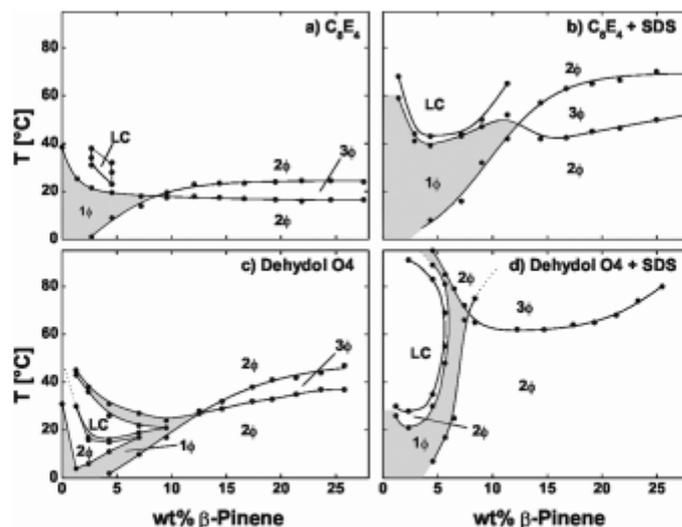


Fig. 6. Lund cut through the SOW-T phase prism at a constant water-to-surfactant ratio. β -Pinene is added to an aqueous surfactant solution containing (a) 10 wt.% C_8E_4 , (b) 9 wt.% C_8E_4 + 1 wt.% SDS, (c) 10 wt.% Dehydrol O4, (d) 9 wt.% Dehydrol O4 + 1 wt.% SDS. The monophasic regions are shaded in grey. Abbreviations: 1 ϕ , 2 ϕ and 3 ϕ correspond to 1, 2 and 3 phases respectively, LC – liquid crystalline phase.

effective hydrophilicity of the surfactant system in the presence of SDS. Due to the anionic surfactant the amphiphilic film is stronger curved. Therefore, more energy in form of temperature increase has to be transmitted into the system, in order to obtain a zero curvature. This turns the mixed surfactant system more hydrophobic due to dehydration of the ethoxy groups, and thus more fragrance of the excess oil phase can be solubilized in the O/W microemulsion until T^* is reached and the micellar solution inverts by squeezing out water. Noticeable is the huge expanded area of the liquid crystalline phase after addition of SDS. Since strong interaction occurs between the ionic and nonionic surfactants, a more expanded rigid surfactant interface may form between the water and oil phase.

The ternary Dehydrol O4/ β -pinene/W system shows more complicated phase behaviour. The binary phase diagram of Dehydrol O4 in water has already set apart from the expected behaviour and obviously it affects fragrance solubilization as well. In particular, the efficiency and T^* increase to 12.5 wt.% and 26.4 °C respectively compared to 8.9 wt.% and 18.0 °C with C_8E_4 . The liquid crystalline phase lies now at lower temperatures and lower fragrance concentrations, surrounded by a monophasic region. Furthermore, another two-phase region is found at low temperatures (between 5 and 20 °C) and low β -pinene concentrations (<5 wt.%), which is probably affected by the minimum in the binary phase diagram of Dehydrol O4/water. By increasing temperature, a narrow one-phase region appears which results finally in a liquid crystalline phase. Further increase of the temperature leads to the melting of the liquid crystalline phase and above the narrow monophasic region, another two-phase region appears. Due to the polydispersity of Dehydrol O4, the surfactants partition between the oil phase, water phase and interface [32]. With increasing temperature, the lower homologues become increasingly hydrophobic and migrate in the oil phase. The surfactants remaining at the interface have longer ethoxylated polar heads. This promotes the deformation of liquid crystalline phases, since a more hydrophilic head group results in a more curved micelle. Therefore transitions from hexagonal or

lamellar liquid crystalline phases to isotropic micellar phases are possible [33].

In Fig. 6d, the liquid crystalline phase strongly expands as a function of T for β -pinene lower than ≈ 5 wt.%, which is due to the same reason as in the case of C_8E_4 and SDS. Moreover, T^* increases up to 69.0 °C while the efficiency dramatically decreases to 7.9 wt.%. Actually, an increase in efficiency was expected, as it occurred for C_8E_4 in combination with SDS. As already brought up, the various glycols in Dehydrol O4 partition differently between the phases. Thus, by increasing the temperature, the lower homologues migrate from the interface to the oil phase while the higher homologues migrate from the water phase to the interface. With the addition of SDS, an almost temperature-insensitive surfactant is introduced to the mixture. As in the pseudo-binary system, the ionic surfactant increases also the temperature stability of the nonionic surfactant in the pseudo-ternary system. Therefore, the partition of the homologues surfactants occurs over a larger temperature range than in the case of Dehydrol O4 alone, and thus less surfactant is available at the interface. Consequently, less fragrance can be solubilized with the Dehydrol O4/SDS mixture compared to Dehydrol O4 alone. However there is to some extent a constant amount of surfactant at the interface over the whole temperature interval, which results in the steep ascent of the phase boundary and thus an almost temperature insensitive microemulsion can be formed.

3.4. Solubilization of terpenes and essential oils

β -Pinene and *p*-cymene, as well as the essential oils *pinus sylvestris* and *pinus pinaster* were mixed with various aqueous solutions of surfactants. The phase diagrams were built as a function of temperature and weight percentages of terpene oil in the mixture in order to determine the one-phase microemulsion region. The diagrams were investigated solely in the range between 5 and 7 wt.% of oil because it is the concentration of fragrance required for practical applications. As shown previously in Fig. 6, the one-phase

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

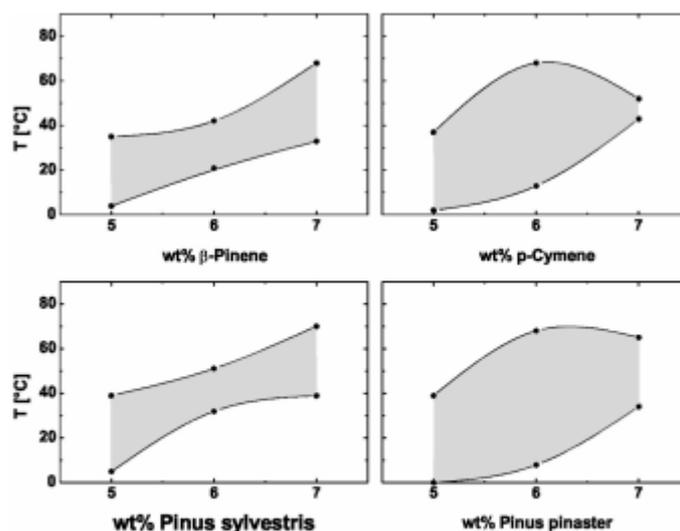


Fig. 7. Phase diagrams of the Dehydrol O4 (9 wt.%) + SDS (1 wt.%) / fragrance / water systems. The one-phase regions are shaded in grey.

region obtained with 10 wt.% of Dehydrol O4 alone is rather limited and fractionated in two parts by a LC zone whereas an aqueous surfactant mixture with 9 wt.% Dehydrol O4 and 1 wt.% SDS is able to solubilize 6.5 wt.% of oil between 25 and 80°C. Therefore, we studied here the solubilizing properties of two binary surfactant mixtures consisting of 9 wt.% of Dehydrol O4 and 1 wt.% of SDS or SLES as solubilization enhancers in order to solubilize terpenes, as well as more complex fragrant mixtures. SLES was chosen because it is milder to skin than SDS. The one phase regions obtained with the four terpene oils are indicated in grey in Figs. 7 and 8 respectively.

The width of the monophasic regions depends on the hydrophobicity of the oil and the hydrophilicity of the ionic surfactant. It can be seen that *pinus sylvestris* behaves similarly to β -pinene, while *pinus pinaster* behaves similarly to *p*-cymene. This indicates that the apparent hydrophobicity of a multicomponent essential oil is related to the hydrophobicity and the ratio of each component in the mixture. A relevant parameter introduced by Cash et al. in 1977 to quantify the hydrophobicity of an oil is the equivalent alkane carbon number (EACN) value [34,35]. The EACN of a monomolecular or complex oil corresponds to the number of carbon atoms of

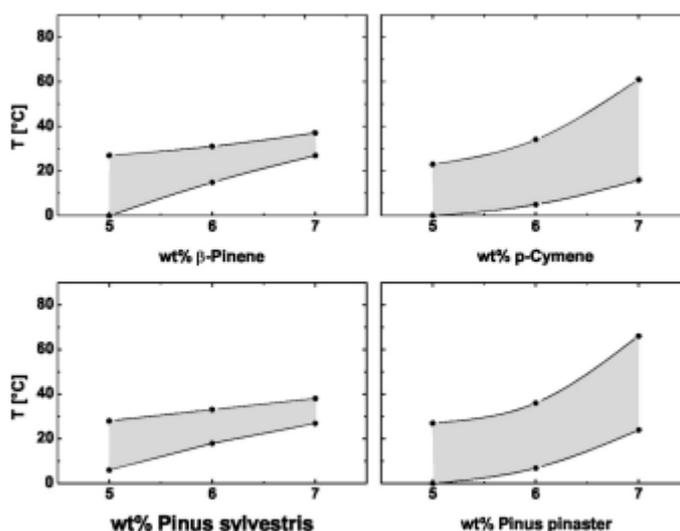


Fig. 8. Phase diagrams of the Dehydrol O4 (9 wt.%) + SLES (1 wt.%) / fragrance / water systems. The monophasic regions are shaded in grey.

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

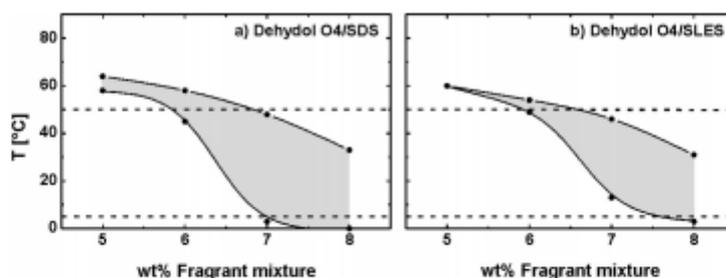


Fig. 9. Phase diagrams of Dehydrol O4 (9 wt.%) + SDS (a) or SLES (b) (1 wt.%) / fragrance mixture / water. The monophasic regions are shaded in grey. The dashed lines indicate the temperature interval wherein water based perfume shall be one-phase.

the linear alkane that exhibits an equivalent hydrophobicity. It is known that branching, cyclisation [36], unsaturation or aromatization of the oil and the presence of a polar function in its chemical structure play a major role on the polarity of a given oil and thus impact its capability to be solubilized. Ontiveros et al. have recently reported the influence of the location of the $-C(O)-$ function on the EACN of ester oils [37]. Bouton et al. have assessed the EACN of β -pinene and *p*-cymene to 2.2 and -0.4 respectively, indicating that *p*-cymene is significantly more polar than β -pinene [21]. In both cases – with SDS and SLES – the solubilization of the more polar oil is easier as expected. Based on the oil composition (see Table 1) and on the hypothesis that EACNs are additives, an average EACN value equal to 3.0 can be calculated for *pinus sylvestris*. The average EACN value of *pinus pinaster* is expected to be much lower since it contains 23.4% of *m*-cymene (to which we assign an EACN close to that of *p*-cymene, i.e. -0.4) and 19.4% of the polar oil cineole (for which the EACN is unknown). Therefore, it is understandable that *pinus sylvestris* and *pinus pinaster* behave similarly to β -pinene and *p*-cymene respectively.

3.5. Fragrance solubilization

For practical application such as non-alcoholic perfumes, it is necessary to formulate aqueous solutions of complex fragrances which remain stable in a large temperature range, i.e. 5–50°C. As shown in Fig. 9, a stable microemulsion containing 7 wt.% of a true fragrant composition (see Table 1) can be prepared with the binary Dehydrol O4/SDS surfactant system.

It is striking that in contrast to previous terpene oils, the temperature interval of stability of the microemulsion increases with the amount of oil. The one-phase region starts at high temperature ($\approx 60^\circ\text{C}$) and expands with higher amounts of oil to lower temperatures. The main difference between the fragrant composition and the terpene oils (see Fig. 8) is the presence of large amounts of linalool (36.7 wt.%), a fragrant alcohol, and of the solvent dipropylene glycol (19.2 wt.%). Depending on their chemical functionalities, terpene oils can solubilize in the interfacial surfactant monolayer between oil and water and alter the curvature [38]. Especially terpene alcohols, which can be used both as a co-solvent and as a co-surfactant in a microemulsion formulation, are good for solubilization in the surfactant palisade. Garti et al. have shown that ethanol, propylene glycol and glycerol are able to increase the monophasic region in the water rich corner [39]. Stubenrauch et al. have already pointed out that the fragrance molecule geraniol is effective as a co-surfactant, which penetrates the interface and as a co-solvent [40,41]. Tchakalova et al. stated that in the interface solubilized polar oils alter the curvature, thus leaving energetically unfavourable holes, which can be filled by co-extraction of more hydrophobic compounds of the oil mixture [42]. Therefore it can be

concluded that linalool acts as a co-surfactant which solubilizes in the interface and co-extracts more hydrophobic compounds closer to the palisade layer. Furthermore, dipropylene glycol acts as a co-solvent, which supports solubilization as well. Thus it is possible to obtain an enlarged monophasic region with increasing amount of oil. Finally, it is noteworthy that in the absence of the ionic surfactant, the monophasic region, surrounded by liquid crystalline structures, is obtained only below 10°C for 5 wt.% of the fragrant mixture. Linalool probably penetrates the interface and makes the nonionic surfactant effectively more hydrophobic, which results in a shift of the whole monophasic region to lower temperatures. The effect of the ionic surfactant is thus remarkable, because it is able to shift the monophasic region to ambient temperatures by simultaneously increasing its expanded area.

4. Conclusion

A clear, non-viscous microemulsion, containing 5–7 wt.% of fragrance or essential oil and stable in a wide range of temperatures, i.e. from 5 to 50°C , may be of great interest for perfumery and personal care industries. In this work, it is shown that small amounts of SDS or SLES (≤ 1 wt.%) improve the ability of monodispersed C_8E_4 and polydispersed Dehydrol O4 to solubilize terpene oils and fragrances in fragrance-in-water temperature insensitive microemulsions. The differences between well-defined and commercial C_8E_4 arise from the change with temperature of the partition of homologous C_8E_j between the water phase, the oil phase and the interfacial pseudo-phase. The location and the width of the monophasic region are influenced by the hydrophilicity of the ionic surfactant and the EACN of the oil as well as its co-surfactant properties. Ionic surfactants and polar oils shift the monophasic region to higher temperatures because they increase the effective hydrophilicity of the interfacial film. Aromatic polar oils and terpene alcohols are better solubilized than terpene oils and in a wider temperature range because they penetrate into the interfacial films and increase their flexibilities. Furthermore, they create holes in the palisade layer, wherein more hydrophobic oil can be co-extracted, hence resulting in a more expanded one-phase region in the case of fragrant mixtures.

References

- [1] A.M. Misselvy-Bauduin, A. Thibaut, J. Grandjean, G. Broze, R. Jérôme, Mixed micelles of anionic–nonionic and anionic–zwitterionic surfactants analyzed by pulsed field gradient NMR, *Langmuir* 16 (2000) 4430–4435.
- [2] I.A. Khan, A.J. Khanam, Z.A. Khan, Kabir-ud-Din, Mixing behaviour of anionic hydrotropes with cationic Gemini surfactants, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4775–4779.
- [3] C. Treiner, M. Nortz, C. Vaution, Micellar solubilization in strongly interacting binary surfactant systems, *Langmuir* 6 (1990) 1211–1216.

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>

- [4] J.D. Hines, R.K. Thomas, P.R. Garret, G.K. Rennie, J. Penfold, Investigation of mixing in binary surfactant solutions by surface tension and neutron reflection: anionic/nonionic and zwitterionic/nonionic mixtures, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9215–9223.
- [5] Q. Zhou, M.J. Rosen, Molecular interactions of surfactants in mixed monolayers at the air/aqueous solution interface and in mixed micelles in aqueous media: the regular solution approach, *Langmuir* 19 (2003) 4555–4562.
- [6] P.M. Holland, D.N. Rubingh, Nonideal multicomponent mixed micelle model, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1984–1990.
- [7] R.M. Holland, D.N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- [8] H. Matsubara, A. Ohra, M. Kameda, N. Ikeda, M. Aratono, Interaction between ionic and nonionic surfactants in the adsorbed film and micelle. Dodecylammonium chloride and tetraethylene glycol monoethyl ether, *Langmuir* 16 (2000) 7589–7596.
- [9] H. Matsubara, S. Muroi, M. Kameda, N. Ikeda, A. Ohra, M. Aratono, Interaction between ionic and nonionic surfactants in the adsorbed film and micelle. 3. Sodium dodecyl sulfate and tetraethylene glycol monoethyl ether, *Langmuir* 17 (2001) 7752–7757.
- [10] M. Kahlweit, B. Faulhaber, C. Busse, Microemulsions with mixtures of nonionic and ionic amphiphiles, *Langmuir* 10 (1994) 2528–2532.
- [11] T. Sottmann, Phase behaviour, interfacial tension and microstructure of microemulsions, in: C. Stuberauch (Ed.), *Microemulsions*, Wiley-Blackwell, 2009, pp. 1–47.
- [12] M. Kahlweit, R. Strey, Phase behavior of quinary mixtures of the type H₂O–oil–nonionic amphiphile–ionic amphiphile–salt, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1557–1563.
- [13] H. Kunieda, K. Shinoda, Phase behavior in systems of nonionic surfactant/water/oil around the hydrophile–lipophile–balance–temperature (HLB–temperature), *J. Disper. Sci. Technol.* 3 (1982) 233–244.
- [14] A. Gracia, Y. Barakat, R.S. Schechter, W.H. Wade, S. Yiv, Emulsion stability and phase behavior for ethoxylated nonyl phenol surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 89 (1982) 217–225.
- [15] K. Aramaki, K. Ozawa, H. Kunieda, Effect of temperature on the phase behavior of ionic–nonionic microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 196 (1997) 74–78.
- [16] S. Queste, J.L. Salager, R. Strey, J.M. Aubry, The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2007) 98–107.
- [17] N. Kanel, Y. Tamura, H. Kunieda, Effect of types of perfume compounds on the hydrophile–lipophile balance temperature, *J. Colloid Interface Sci.* 218 (1999) 13–22.
- [18] A.G. Fournial, V. Molinier, G. Vermeersch, J.M. Aubry, N. Azaroual, High resolution NMR for the direct characterization of complex polyoxyethoxylated alcohols (C₁₂E₈) mixtures, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 331 (2008) 16–24.
- [19] PLC, Unilever, *Aqueous perfume oil microemulsions*, European Patent Office (1992), 0 571 677 A1.
- [20] M. Stejerndahl, K. Holmberg, Synthesis and chemical hydrolysis of surface-active esters, *J. Surfactants Deterg.* 6 (2003) 311–318.
- [21] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, A.P. Borosy, C. Quillet, J.-M. Aubry, A QSPR model for the prediction of the “Fish-Tail” temperature of C₁₀E₆/water/polar hydrocarbon oil systems, *Langmuir* 26 (2010) 7962–7970.
- [22] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, M. Serry, J.-M. Aubry, Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 338 (2009) 142–147.
- [23] T. Chakraborty, S. Ghosh, A unified survey of applicability of theories of mixed adsorbed film and mixed micellization, *J. Surfactants Deterg.* 11 (2008) 323–334.
- [24] B. Soharbi, H. Gharibi, B. Tajik, S. Javadian, M. Hashemianzadeh, Molecular interactions of cationic and anionic surfactants in mixed monolayers and aggregates, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 14869–14876.
- [25] H. Lange, K.H. Beck, Zur Mizellbildung in Mischlösungen homologer und nichthomologer Tenside, *Kolloid Z. -Z. Polym.* 251 (1973) 424–431.
- [26] G. Rauwet, L. Leclercq, J. Criquelion, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, Aqueous mixtures of di-n-decyltrimethylammonium chloride/polyoxyethylene alkyl ether: dramatic influence of tail/tail and head/head interactions on co-micellization and biocidal activity, *J. Colloid Interface Sci.* 374 (2012) 176–186.
- [27] L. De Salvo Souza, M. Corti, L. Cantù, V. Degiorgio, Observation of a vanishing miscibility loop in the phase diagram of solutions of a mixed non-ionic–ionic amphiphile, *Chem. Phys. Lett.* 131 (1986) 160–164.
- [28] K. Kuriyama, H. Inoue, T. Nakagawa, Temperature dependence of micellar weight of nonionic surfactant in the presence of various additives. III. Addition of sodium dodecyl sulfate, *Kolloid Z.* 183 (1962) 68–71.
- [29] W.N. Maclay, Factors affecting the solubility of nonionic emulsifiers, *J. Colloid Sci.* 11 (1956) 272–285.
- [30] K.-V. Schubert, R. Strey, M. Kahlweit, A new purification technique for alkyl polyglycol ethers and miscibility gaps for water–C₁₂E₆, *J. Colloid Interface Sci.* 141 (1990) 21–29.
- [31] J. Balogh, Determining scaling in known phase diagrams of nonionic microemulsions to aid constructing unknown, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 22–31.
- [32] A. Gracia, J. Andérez, C. Bracho, J. Lachaise, J.-L. Salager, L. Tolosa, F. Ysambert, The selective partitioning of the oligomers of polyethoxylated surfactant mixtures between interface and oil and water bulk phases, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123 (2006) 63–73.
- [33] H. Kunieda, K. Shigeta, K. Ozawa, M. Suzuki, Self-organizing structures in poly(oxyethylene) oleyl ether–water system, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7952–7957.
- [34] L. Cash, J.L. Cayias, G. Fournier, D. McAllister, T. Schatz, R.S. Schechter, W. Wade, The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* 59 (1977) 39–44.
- [35] M.E. Hayes, M. Bourret, M.M. El-Emary, R.S. Schechter, W.H. Wade, Interfacial tension and behaviour of nonionic surfactants, *Soc. Petrol. Eng. J.* 19 (1979) 349–356.
- [36] S. Burauer, T. Sottmann, R. Strey, Nonionic microemulsions with cyclic oils, *Tenside Surfactants Deterg.* 37 (2000) 8–16.
- [37] J.F. Ontiveros, C. Pierlot, M. Catté, V. Molinier, A. Pizzino, J.-L. Salager, J.-M. Aubry, Classification of ester oils according to their Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) and asymmetry of fish diagrams of C₁₀E₆/ester oil/water systems, *J. Colloid Interface Sci.* 403 (2013) 67–76.
- [38] V. Tchakalova, W. Fieber, Classification of fragrances and fragrance mixtures based on interfacial solubilization, *J. Surfactants Deterg.* 15 (2012) 167–177.
- [39] N. Garti, A. Yagmur, M.E. Leser, V. Clement, H.J. Watzke, Improved oil solubilization in oil/water food grade microemulsions in the presence of polyols and ethanol, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 2552–2562.
- [40] C. Stuberauch, B. Paepflow, G. Findenegg, Microemulsions supported by octyl monogucoside and geraniol. 1. The role of the alcohol in the interfacial layer, *Langmuir* 13 (1997) 3652–3658.
- [41] C. Stuberauch, G. Findenegg, Microemulsions supported by octyl monogucoside and geraniol. 2. An NMR self-diffusion study of the microstructure, *Langmuir* 14 (1998) 6005–6012.
- [42] V. Tchakalova, F. Testard, K. Wong, A. Parker, D. Benzéddi, T. Zemb, Solubilisation and interfacial curvature in microemulsions. I. Interfacial expansion and co-extraction of oil, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 331 (2008) 31–39.

Please cite this article in press as: T. Lukowicz, et al., Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.024>