



HAL
open science

Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés

Flavie Sarrazin

► **To cite this version:**

Flavie Sarrazin. Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés. Génie des procédés. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006. Français. NNT : 2006INPT016G . tel-04578702

HAL Id: tel-04578702

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04578702>

Submitted on 17 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2409

THÈSE

présentée pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Transferts, dYnamique des Fluides, Énergétique et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés

Two phase microreactors for fast process design

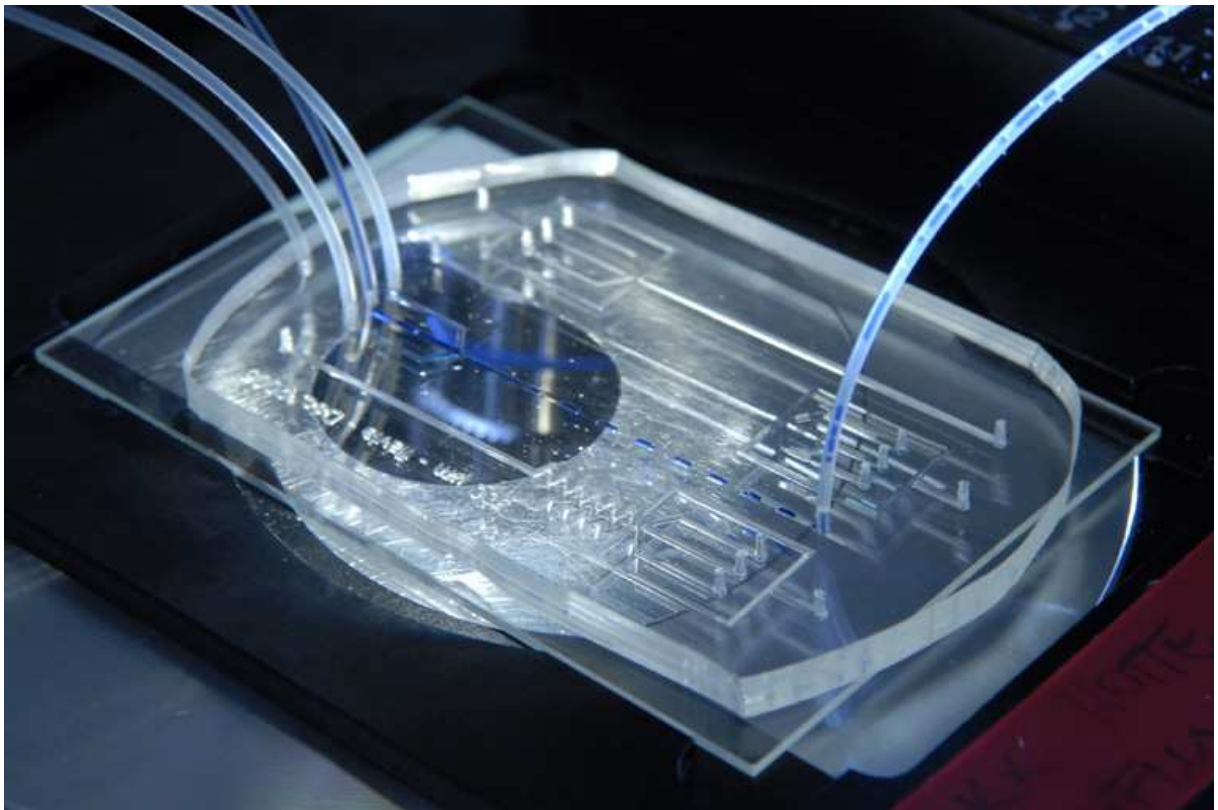
par

Flavie Sarrazin

Soutenue le 28 novembre 2006 devant le jury composé de :

Mr	Gilbert Casamatta	Directeur de thèse
Mr	Jacques Magnaudet	Président du jury
Mr	Philipp Rudolf von Rohr	Rapporteur
Mr	Michael Matlosz	Rapporteur
Mr	Philippe Carrière	Membre
Mr	Nicolas Levard	Membre
Mr	Laurent Prat	Codirecteur de thèse
Mme	Josiane Tasselli	Invitée
Mr	Mathieu Joanicot	Invité
Mr	Christophe Gourdon	Invité

*À mes parents,
À Alice et Sophie.*



REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier ici les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible : Gilbert Casamatta, pour m'avoir donné sa confiance et suscité l'envie de m'engager dans cette aventure ; Laurent Prat, pour son encadrement quotidien, pour sa vision "procédé" très pragmatique et tout son soutien malgré les kilomètres et mes doutes ; Mathieu Joanicot, pour son intérêt dans mon travail et pour m'avoir ouvert les portes du LOF ; Christophe Gourdon, pour son enthousiasme, sa sincérité, sa passion et ses conseils avisés ; Galder Cristobal, pour m'avoir enseigné la microfluidique des puces jusqu'aux gouttes, pour sa contribution dans ce travail et pour sa curiosité communicative. Tous les cinq, je les remercie encore pour leur compétence et leur recul scientifiques qui ont rendu mon travail à leur côté si enrichissant et instructif, mais aussi du fond du cœur pour leur écoute, leur soutien et leur ouverture d'esprit.

Je remercie sincèrement les rapporteurs de mon travail de thèse : Michael Matlosz pour avoir pris de son précieux temps pour lire et commenter ce manuscrit, ainsi que Philipp Rudolf von Rohr pour avoir accepté cette tâche malgré la rédaction en français et la soutenance en vidéoconférence depuis le MIT. Merci également aux autres examinateurs du jury pour l'intérêt porté à ce travail : Nicolas Levard pour sa vision industrielle et Philippe Carrière pour son approche mécanistique.

Je tiens également à remercier ceux qui m'ont permis de démarrer cette thèse par une expérience américaine des plus enrichissantes : Darren Link pour tout ce qu'il m'a transmis et sa gentillesse, Howard Stone pour son expertise et sa disponibilité, puis David Weitz qui m'a accueillie dans son laboratoire. J'ai également rencontré là-bas Manouk Abkarian et Élise Lorenceau – merci à ces grands frères outre-atlantique – ainsi que Pattie H. sans l'hospitalité et l'attention de laquelle mon séjour n'aurait pas été le même.

Je suis extrêmement reconnaissante aussi aux personnes avec qui j'ai pu travailler à l'IMFT et que je remercie chaleureusement : Jacques Magnaudet pour son intérêt dans notre travail, pour m'avoir donné l'accès au code JADIM et avoir présidé mon jury de thèse ; Thomas Bonometti pour sa collaboration, sa formation très pédagogique au code, son expertise et sa disponibilité. Merci également aux autres thésards que j'ai pu côtoyer lors de mes passages dans le monde des numériques : Jean-Baptiste D., Axel, Yannick. Du même laboratoire, je remercie enfin Sébastien Cazin pour sa disponibilité et son aide technique concernant la caméra rapide de la plateforme FERMaT.

Je remercie par ailleurs les personnes du LAAS grâce à qui j'ai pu notamment accéder à une salle blanche sur Toulouse pour la fabrication des microcanaux : Anne-Marie Gué pour son accueil dans son équipe, Josiane Tasselli pour l'intérêt porté à mon travail et avoir accepté l'invitation à mon jury de thèse, Antoine Marty et David Bourrier pour nos discussions.

J'ai passé une grande partie de ma thèse au LGC dans une ambiance de travail enrichissante et épanouissante. À ce titre, je remercie l'ensemble du personnel de ce laboratoire par l'intermédiaire de son directeur Joël Bertrand et de la dévouée Claudine Beyrie. Plus personnellement, je tiens à remercier Karine Loubière, dont la rigueur scientifique mêlée à une si bonne humeur a fait des parties de micro PIV une joyeuse réussite. Merci également à Séverine Camy, Joëlle Aubin, Philippe Destrac (mon premier maître de stage en recherche !), Patrick Cognet, Sébastien Elgue, Olivier Masbernat, Yolande Peres Lucchese, Audrey Devatine, Richard Guilet, Éric Climent, Nadine Gabas, Michel Cabassud, Christine Frances, Béatrice Biscans, Marie Morère et Jean-François Blanco pour toutes nos discussions touchant de près ou d'un peu plus loin à ce travail. Merci ensuite au personnel technique et administratif du LGC, en particulier ceux qui m'ont toujours rendu service pendant ces années : Christine Rouch, Jean-Pierre Verdier, Emmanuelle Tena, Christine Lampuré, Marie-Line de Solan, Marc Samazan, Ignace Coghe, Lahcen Farhi, Alec Manoury, Lucien Pollini, Sophie Beauvils, Franck Dunglas, Jean-Louis Labat, Alain Muller, Martine Auriol, Nouredine Chateur, Stéphane Guérin, Alain Philip et Danièle Bouscary ; une mention spéciale à Jacques Labeyrie et Claudine Lorenzon pour nos

sympathiques courses à pied et leur gentillesse. J'adresse en outre une amicale pensée à tous les thésards croisés à Basso Cambo et à Rangueil. La liste est longue mais je tiens à citer notamment : mes sportifs préférés Romuald et Grégory (merci aussi à Grégory pour sa contribution dans ce manuscrit puisque le réacteur batch pris comme référence dans la conclusion est le sien) ; Yolaine et Hélène, mes sympathiques collègues des enseignements à l'IUT ; Elsa, mon binôme du conseil d'administration du labo et de sondage sur les cahiers de laboratoire ; Patricia, Carlos, Fabien, Jean-Philippe et Norbert, autrement dits les "agités" ; Sébastien T., Nelson, Christophe, Sofiane, Micheline et Alicia, tous rencontrés dans ou au détour du bureau très hospitalier des thésards GIMD. Issues de ce même "coin", je remercie sincèrement Sophie G. pour son écoute et ses conseils (surtout lors de notre période bordelaise commune), ainsi que Shila pour son amitié et sa confiance avec la petite Hanna. J'ai évidemment une dédicace particulière pour ceux avec qui j'ai pu si agréablement partager mon bureau : Léna, Katia, Wendell et Sébastien C., les "anciens" que j'espère retrouver un jour malgré les voyages ; Mouna, Rachel et Fahima, les "petites nouvelles" qui n'en sont plus ; Nathalie D.M. qui a assuré stage et succession avec brio ; et bien sûr ma chère Wassila en face de qui je n'aurais pas mieux imaginé passer une grande partie de ma thèse ! Je garde également d'excellents souvenirs de nos aventures autour de l'Alambic (il s'agit là de l'association des doctorants du LGC), qui me donnent l'occasion de remercier sincèrement mes collaborateurs-amis – Audrey R., Mathias et Pascal – et pour finir notre présidente, ma précieuse Mallorie à l'aide constante et avec qui j'ai partagé et espère partager encore tant de choses.

J'en viens à remercier toutes les personnes croisées au LOF, dernier laboratoire où j'ai pu travailler pendant cette thèse. Toutes ces rencontres ont été vraiment enrichissantes. Je tiens particulièrement à remercier Jean-Baptiste Salmon pour les gouttes protonées, les conseils et surtout la relecture du manuscrit ; Jacques Leng pour sa recherche engagée et son très utile "coaching" à la préparation de la soutenance ; Céline Mocquant pour son aide et son attention constantes, et j'ose dire son amitié ; Roman Köttitz pour le "traquage matlabien" des gouttes, de leurs contours et de leurs zones d'ombre ; Bertrand Pavageau pour toutes ses astuces et son expertise analytique ; Bernard Roux pour ses conseils discrets et avisés ; Annie Colin pour ses discussions physique, numérique et politique ; Sébastien Issanchou pour l'initiation aux outils statistiques et ses remarques "procédés" ; Matthieu Guirardel pour ses solutions, son sax et sa gentillesse ; les LOFers en général et leur super leader Arash Dodge ; les personnes "Dalkia" pour leurs services et en particulier Martine pour son dynamisme et sa bonne humeur ; Mathilde et mes "collègues d'open space" – Simon, Thomas, Aurélie, Christophe P., Wilfried, Mali et Masatoshi – pour leur sympathie et leurs goûts sportifs, blagueurs, culinaires et/ou artistiques... Sans oublier bien sûr les autres thésards, du pionnier Pierre rencontré dès les débuts du LOF dans une salle de l'IECB, jusqu'aux "filles" – Fanny, Chloé, Julie et Cindy – en passant par le grand Philippe. Je remercie également sincèrement les personnes de Rhodia qui ont contribué au travail exposé dans le chapitre 6 de ce manuscrit : Laurence Arbouet, Hocine Kabir et Cyril Denis. De plus, j'ai eu l'opportunité de travailler sur Bordeaux avec deux chercheurs que je remercie chaleureusement : Armand Ajdari pour ses discussions et réflexions autour des recirculations dans les gouttes et Laurent Servant pour la collaboration sur la caractérisation par spectrométrie Raman et le papier-requiem.

Au-delà des gens rencontrés dans le cadre de mon travail ou de mes déplacements, je tiens à remercier ceux qui ont marqué ma période toulousaine : Marie J. pour nos virées de week-end, Sylvain l'artiste, le chef et les membres de l'OUT (orchestre de l'université de Toulouse), mes amies Nathalie A. et Noémie, Geneviève et Alexandre pour leur hospitalité. Merci également aux membres de ma famille qui se sont intéressés à ce travail, en particulier Claire, Françoise, Benoît, Jean-Marc S., Christian, Nolwenn, Domitille, ma grand-mère et mon grand-père. Je remercie aussi, s'il peut m'entendre, J.-S. Bach et ses accords divins. Enfin, j'ai une pensée pour mon ange gardien pendant ces années, alias Mac Gyver, aventurier et résistant à toute épreuve... Et je dédie ce travail à mes parents et à mes sœurs, Alice et Sophie, mes soutiens de tous les instants.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE

INTRODUCTION.....	1
1. MICRORÉACTEURS : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	5
1.1 FABRICATION DES MICROCANAUx	5
1.1.1 Photolithographie.....	5
1.1.2 Technologie verre.....	6
1.1.3 Technologie silicium.....	7
1.1.4 Technologie PDMS.....	7
1.2 MICRORÉACTEUR MONOPHASIQUE	9
1.2.1 Écoulement laminaire.....	9
1.2.2 Combinaison de microcanaux	10
1.2.2.1 Fabrication de micromélangeurs.....	10
1.2.2.2 Distribution des fluides.....	10
1.2.3 Interdiffusion de deux réactifs	10
1.2.4 Mélange.....	12
1.3 MICRORÉACTEUR DIPHASIQUE.....	13
1.3.1 Applications.....	13
1.3.2 Génération des gouttes.....	13
1.3.2.1 Importance du mouillage	13
1.3.2.2 Jonction en T	14
1.3.2.3 Jonction en croix	14
1.3.3 Manipulation des gouttes	15
1.3.3.1 Introduction des réactifs	15
1.3.3.2 Coalescence	15
1.3.3.3 Distribution et rupture	16
1.3.3.4 Variations de la vitesse	16
1.3.4 Hydrodynamique des trains de bulles	16
1.3.4.1 Épaisseur du film de phase continue.....	17
1.3.4.2 Vitesse de glissement	18
1.3.5 Convection forcée dans les gouttes	19
1.3.6 Transferts de matière entre phases.....	20
1.3.7 Mélange des gouttes réactives.....	20
1.3.7.1 Compétition convection/diffusion	20
1.3.7.2 Advection chaotique et « transformation du boulanger »	21
1.4 CONCLUSION ET JUSTIFICATION DU TRAVAIL DE THÈSE	22
2 MÉLANGE DE GOUTTES CONFINÉES EN MICROCANAL RECTILIGNE.....	25
2.1 INTRODUCTION	25
2.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR L'OBSERVATION DU MÉLANGE	25
2.2.1 Génération des gouttes dans les microcanaux	25
2.2.2 Réaction.....	26
2.2.3 Conditions opératoires.....	27
2.2.4 Matériel.....	28
2.2.5 Choix et mesure du temps de mélange.....	30
2.3 CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉCOULEMENT	33
2.3.1 Nombres adimensionnels.....	33
2.3.2 Vitesse des gouttes.....	34
2.3.3 Forme des gouttes	35
2.4 MÉCANISME DE MISE EN CONTACT DES RÉACTIFS	37
2.4.1 Observations générales.....	37
2.4.2 Influence des caractéristiques de la goutte sur le temps de mélange	37
2.4.3 Nombre de Péclet	39
2.4.4 Épaisseur de diffusion parcourue pendant le temps de mélange.....	40

2.4.5	<i>Corrélations expérimentales du temps de contact</i>	43
2.4.5.1	Combinaison linéaire des contributions diffusive et convective.....	43
2.4.5.2	Loi de puissance des contributions diffusive et convective.....	45
2.4.5.3	Analyse des résultats.....	47
2.5	CONCLUSION.....	48
3	HYDRODYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS LIQUIDE/LIQUIDE EN MICROCANAL.....	49
3.1	INTRODUCTION.....	49
3.2	MÉTHODE DE SIMULATION DIRECTE : CODE JADIM.....	49
3.2.1	<i>Méthode numérique</i>	50
3.2.2	<i>Définition des conditions de simulation</i>	51
3.2.3	<i>Contraintes numériques</i>	53
3.2.4	<i>Atteinte de la convergence</i>	54
3.3	VALIDATION DU CODE EN 3D PAR MICRO PIV.....	56
3.3.1	<i>Description de la micro PIV</i>	56
3.3.2	<i>Conditions opératoires</i>	57
3.3.3	<i>Caractéristiques des microparticules</i>	58
3.3.4	<i>Épaisseur de corrélation</i>	58
3.3.5	<i>Comparaison des champs de vitesse numériques et expérimentaux</i>	60
3.4	INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPERATOIRES SUR L'ÉCOULEMENT.....	62
3.4.1	<i>Caractéristiques tridimensionnelles de la goutte</i>	62
3.4.2	<i>Traitement des simulations 2D</i>	64
3.4.3	<i>Influence du confinement</i>	67
3.4.4	<i>Position de l'interface et du nœud de recirculation</i>	70
3.4.5	<i>Influence de la forme de goutte</i>	71
3.4.6	<i>Influence de la vitesse de goutte</i>	73
3.4.7	<i>Boucle secondaire de recirculation</i>	74
3.4.8	<i>Bilan</i>	76
3.5	PREDICTION DU MÉLANGE DES GOUTTES S'ÉCOULANT EN CANAL DROIT.....	78
3.5.1	<i>Interception du profil diffusif avec les lignes de courant</i>	78
3.5.2	<i>Temps de mélange</i>	80
3.6	CONCLUSION.....	82
4	INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DU MICROCANAL SUR LE MÉLANGE.....	83
4.1	INTRODUCTION.....	83
4.2	SYSTÈME ET MÉTHODE UTILISÉS.....	83
4.2.1	<i>Microcoalesceur</i>	83
4.2.2	<i>Conditions opératoires</i>	84
4.2.3	<i>Traitement d'images</i>	86
4.2.3.1	<i>Isolement des gouttes</i>	86
4.2.3.2	<i>Intensité moyenne et écart-type</i>	87
4.2.3.3	<i>Critère de mélange</i>	88
4.3	ACCÉLÉRATION DU MÉLANGE PAR ADVECTION CHAOTIQUE.....	89
4.4	ORIENTATION DES RÉACTIFS LORS DE LA FORMATION DE LA GOUTTE.....	91
4.4.1	<i>Coalescence décalée</i>	91
4.4.2	<i>Arrachage après un écoulement co-courant « ABA »</i>	92
4.5	LIMITATIONS DU MÉLANGE.....	93
4.5.1	<i>Réaction acide/BBT basique dans le microcoalesceur en configuration décalée</i>	93
4.5.2	<i>Simulations avec traceur</i>	94
4.6	CHANGEMENT DE SECTION DU MICROCANAL.....	96
4.6.1	<i>Détentes et contractions des microgouttes</i>	96
4.6.2	<i>« Flow-focussing » avec restriction</i>	97
4.7	CONCLUSION.....	98

5	MESURE EN LIGNE DE LA COMPOSITION DES MICROGOUTTES PAR IMAGERIE CONFOCALE RAMAN.....	99
5.1	INTRODUCTION	99
5.2	MICROSPECTROMÉTRIE RAMAN	99
5.2.1	<i>Effet Raman</i>	99
5.2.2	<i>Microspectromètre Raman</i>	100
5.2.3	<i>Utilisation en microfluidique</i>	100
5.3	DESCRIPTION DU SYSTÈME ÉTUDIÉ	100
5.3.1	<i>Réaction de protonation $H_2O + D_2O \leftrightarrow 2 HOD$</i>	100
5.3.2	<i>Conditions expérimentales</i>	101
5.3.3	<i>Spectres Raman des réactifs</i>	102
5.4	MESURE DES CONCENTRATIONS DANS LES MICROGOUTTES	103
5.4.1	<i>Acquisition des spectres Raman dans les microcanaux</i>	103
5.4.2	<i>Traitement des spectres mesurés dans les microcanaux</i>	104
5.4.2.1	<i>Soustraction du signal PDMS</i>	104
5.4.2.2	<i>Recherche de la composition du mélange</i>	104
5.4.2.3	<i>Erreur sur le calcul de la composition locale du microréacteur</i>	105
5.5	ÉTUDE DU MÉLANGE.....	106
5.5.1	<i>Passage d'un coude</i>	106
5.5.2	<i>Cinétique de mélange</i>	107
5.6	CONCLUSION	109
6	DE L'ACQUISITION DE CINÉTIQUE CHIMIQUE A L'INTENSIFICATION DE LA PRODUCTION.....	111
6.1	DONNÉES DE LA RÉACTION	111
6.1.1	<i>Schéma réactionnel</i>	111
6.1.2	<i>Propriétés physico-chimiques des constituants</i>	112
6.1.3	<i>Modèle cinétique simplifiée en solution tampon</i>	113
6.2	EXPÉRIENCES EN MICRORÉACTEUR.....	114
6.2.1	<i>Conditions opératoires</i>	114
6.2.2	<i>Spectres Raman des espèces en présence</i>	115
6.2.3	<i>Traitement des spectres pour le suivi des concentrations</i>	116
6.2.3.1	<i>Calibration du DEP</i>	116
6.2.3.2	<i>Bandes spectrales d'acquisition</i>	116
6.2.3.3	<i>Soustraction du signal du PDMS</i>	116
6.3	DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES.....	118
6.3.1	<i>Utilisation des expériences menées en réacteur batch</i>	118
6.3.2	<i>Validation des expériences menées en microréacteur</i>	120
6.3.3	<i>Utilisation des expériences menées en microréacteur</i>	120
6.4	SIMULATION DE LA PRODUCTION EN RÉACTEUR INTENSIFIÉ CONTINU	121
6.4.1	<i>Présentation du réacteur-échangeur pilote</i>	121
6.4.2	<i>Faisabilité du passage en continu de la synthèse du DEHMP</i>	122
6.4.3	<i>Intensification de la production</i>	123
6.5	CONCLUSION	124
6.5.1	<i>Démarche de développement rapide des procédés</i>	124
6.5.2	<i>Validation et avantages de l'utilisation des microréacteurs</i>	125
	SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES.....	127
	BIBLIOGRAPHIE.....	131

ANNEXES

A : Conditions opératoires pour la réalisation de microréacteurs en PDMS

B : Caractérisation des moules SU8 et des microcanaux en PDMS

C : Estimation des coefficients de diffusion

D : Principaux indicateurs colorés acido-basique

E : Conditions opératoires et résultats des expériences de mélange des gouttes en canal droit

F : Conditions opératoires des simulations JADIM 3D

G : Conditions opératoires des simulations JADIM 2D

H : Résultats des simulations JADIM 2D

NOMENCLATURE

A : constante (adim)
B : constante (adim)
Bo : nombre de Bond (adim)
c : concentration (mol.L^{-1})
C : fraction volumique locale de la phase dispersée (adim)
C_t : fraction volumique locale du traceur (adim)
Ca : nombre capillaire (adim)
D : coefficient de diffusion moléculaire (s.m^{-2})
d : diamètre (m)
d_h : diamètre hydraulique (m)
D_{ap} : coefficient de diffusion moléculaire apparent (s.m^{-2})
D_b : coefficient de diffusion brownien (s.m^{-2})
E_a : énergie d'activation (J.mol^{-1})
f : fréquence des gouttes (Hz)
g : accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
h : hauteur du canal (m)
h_p : constante de Planck (J.s)
I : intensité (coups.s^{-1})
K : constante (s.m^{-2})
K' : constante ($\text{s}^2.\text{m}^{-1.2}$)
k⁰ : constante de réaction (mol.s^{-1})
k_B : constante de Boltzmann (J.K^{-1})
L : longueur de la période du train de gouttes (m)
L_g : longueur des gouttes (m)
l₁, l₂ : longueurs caractéristiques du canal (m)
l_g : longueur caractéristique pour l'initialisation numérique de la forme de la goutte (m)
l : taille (m)
MA : grossissement (adim)
n : indice de réfraction (adim)
n̄ : vecteur unitaire normal à l'interface (adim)
NA : ouverture numérique (adim)
P : pression (Pa)
Pe : nombre de Péclet (adim)
Q : débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
Q_{ab} : débit des réactifs acido-basiques ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
R_h : résistance hydrodynamique (Pa.s.m^{-4})
Re : nombre de Reynolds (adim)
S : surface (m^2)
T : temps lié à un effet particulier : mélange, diffusion, convection... (s)
T' : temps normalisé par le temps de convection de la goutte (adim)
t : temps (s)
U : vitesse dans le référentiel du canal (m.s^{-1})
U' : vitesse dans le référentiel de la goutte (m.s^{-1})
Ū : vitesse moyenne d'écoulement (m.s^{-1})
V : volume (m^3)
w : largeur du canal (m)
w_b : largeur de bulle (m)
w_{Db} : distance de diffusion brownienne (m)
w_{diff} : largeur de diffusion moléculaire (m)
w_{film} : épaisseur du film de phase continue en paroi (m)

w_g : largeur des gouttes (m)
 X, x : abscisse (m)
 x' : abscisse relative normalisée par la longueur de la goutte (adim)
 Y : ordonnée (m)
 Y^* : position appariée à Y liée atteinte par rotation autour du nœud de recirculation (m)
 y : ordonnée relative normalisée par la demi-largeur du canal (adim)
 y' : ordonnée relative normalisée par la demi-largeur de la goutte (adim)
 y^* : position appariée à y liée atteinte par rotation autour du nœud de recirculation
 z : hauteur relative normalisée par la demi-hauteur du canal (adim)
 z' : hauteur relative normalisée par la demi-hauteur de la goutte (adim)

Lettres grecques

ΔH : enthalpie de réaction ($J.mol^{-1}$)
 Δl : dimensions (fixe) des mailles de la grille de simulation suivant l'axe des x (m)
 ΔP : gradient de pression imposé sur la longueur du domaine de simulation (Pa)
 Δt : pas de temps numérique (s)
 Δw : plus petite dimension du maillage (m)
 Δy : largeur de la maille d'ordonnée y adimensionnée par la largeur de canal (adim)
 Π : périmètre (m)
 Θ : angle ($^\circ$)
 Σ : écart type
 α : facteur de forme des gouttes (adim)
 β : coefficient de glissement eau/huile (adim)
 χ : paramètre de quantification du mélange (adim)
 δ : épaisseur de film en géométrie cylindrique (m)
 δ_l : distribution de Dirac décrivant l'interface des gouttes
 δt : intervalle de temps séparant deux pulsations du laser du système micro PIV (s)
 δw : déplacement des particules pendant le temps δt (micro PIV) (m)
 ϵ_b : erreur de mesure due à la diffusion brownienne (adim)
 ϵ_m : erreur sur le temps de mélange (adim)
 ϕ : coefficient de perte de charge (adim)
 η_1, η_2 : coefficient dépendant de la géométrie du canal (adim)
 λ : longueur d'onde émise par les particules (m)
 λ_0 : longueur d'onde émise par la source (m)
 μ : viscosité (Pa.s)
 ν : fréquence d'une onde (Hz)
 θ : température (K)
 ρ : masse volumique ($m^3.kg^{-1}$)
 σ : tension interfaciale phase aqueuse/huile ($N.m^{-1}$)
 τ : temps de relaxation (s)
 υ : nombre d'onde (cm^{-1})
 ω_X : fraction molaire du composé X (adim)
 ξ : critère seuil pour le calcul de l'épaisseur de corrélation (micro PIV)
 ψ : rapport d'aspect (adim)

Indices

a_r : arrachage de la goutte
 b : bulle
 $boucle$: correspond à un tour de recirculation interne à la goutte
 c : phase continue
 CAP : lié aux effets capillaires

cc : écoulement co-courant
conv : convection
crit : critique
d : phase dispersée
diff : diffusion
h : hydraulique
g : goutte
GRA: lié aux effets gravitationnels
i : interface
INE: lié aux effets inertiels
mel : mélange (disparition totale du BBT basique)
n : nœud de la recirculation
p : particules d'ensemencement (micro PIV)
t : total

Exposants

' : référentiel de la goutte
exp : expérimental
init : initial
theo : théorique

Sigles

BBT : Bleu de BromoThymol
CRTL : Centre de Recherche et de Technologies de Lyon
DEHMP : DiÉthylHydroxyMéthylPhosphonate
DEP : DiÉthylPhosphite
DESMP : DiÉthyltolueneSulfonylMéthylPhosphonate
FERMaT : Fédération pour l'Étude des Réacteurs et la Maîtrise des Transferts
GIMD : Génie des Interfaces et des Milieux Divisés
IMFT : Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse
INPT : Institut National Polytechnique de Toulouse
LAAS : Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes
LGC : Laboratoire de Génie Chimique
LOF : Laboratoire Of the Future
MEB : Microscope à Balayage Électronique
MIT : Massachusetts Institute of Technology
OPR : Open Plate Reactor
PDMS : Poly-DyMéthylSiloxane
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PIV : Particle Image Velocimetry

INTRODUCTION

Le passage du XX^{ème} au XXI^{ème} siècle est marqué par le développement de la miniaturisation. Celle-ci touche tous les domaines : électronique, mécanique, optique, télécommunications (Abraham *et al.*, 1998) et répond à une demande toujours accrue d'efficacité et de rentabilité. La devise est : plus petit, plus rapide et meilleur. Les avancées technologiques de la miniaturisation et l'intégration de ses innovations permettent de repousser les limites de la connaissance et de la maîtrise de l'homme sur son environnement. Par exemple, les satellites sont de plus en plus légers et peuvent embarquer des systèmes aux fonctionnalités plus nombreuses, tout en consommant moins d'énergie. En médecine, des opérations chirurgicales de plus en plus précises sont permises. Dans les télécommunications, les téléphones portables tiennent dans la main et permettent non seulement de téléphoner, mais aussi de consulter Internet, de filmer et d'écouter de la musique. Qu'en est-il de la miniaturisation en chimie ?

La chimie inonde notre vie quotidienne : agroalimentaire, pharmacie, matériaux pour l'automobile et la maison, textile... Pourtant, sa mise en œuvre reste difficile et les rendements parfois médiocres. Par ailleurs, son image auprès du grand public n'est pas brillante devant certains manquements au respect de l'environnement et de la sécurité, et pour cause, compte tenu des catastrophes chimiques qui ont marqué l'histoire telles celle de Bhopal (1984), ou plus proche de nous de Toulouse (2001). De manière générale, le recyclage des produits, en particulier les solvants dans lesquels sont dilués les réactifs, n'est pas toujours possible. Dans le cas de réactions exothermiques, cette dilution est conséquente afin d'éviter le risque d'emballement thermique. Les conditions opératoires lentes et diluées peuvent engendrer des réactions secondaires qui diminuent la sélectivité et, de manière générale, la productivité doit constamment être améliorée afin de répondre à des soucis de rentabilité. En recherche, les temps et coûts de développement sont élevés, notamment en raison de la mise en place des installations pilotes et de la consommation de produits. Les performances des réacteurs de paillasse limitent les conditions opératoires testées qui sont parfois dangereuses, notamment lors de l'investigation de domaines extrêmes ou mal connus. Dans tous ces cas, la miniaturisation apporte des réponses et rend les opérations chimiques plus sûres, plus rentables et plus respectueuses de l'environnement. Ceci explique l'investissement croissant de nombreux chercheurs et industriels dans le domaine de la microréaction en biochimie et chimie, notamment pharmaceutique. Celle-ci s'inspire du développement des microtechnologies dans le domaine de l'électronique, de la mécanique et de l'optique, et est de plus en plus sophistiquée (Hessel et Löwe, 2003a, b, et c). Elle offre de multiples possibilités mises en avant dès la fin des années 1990 en Allemagne (Ehrfeld *et al.*, 1998), au Royaume-Uni (Haswell et Skelton, 2000 ; Graviilidis *et al.*, 2002), et aux Etats-Unis (DeWitt, 1999 ; Jensen, 2001).

Tout d'abord, de nombreuses opérations de transformation de la matière nécessitent les meilleurs transferts de matière et de chaleur possibles. Ces échanges ont lieu aux parois ou aux interfaces entre fluides et sont donc d'autant plus importants que la surface d'échange S est grande par unité de volume considérée V . En posant l l'échelle de longueur à laquelle les échanges interviennent, la surface S est proportionnelle à l^2 et le volume V à l^3 . Le rapport S/V est donc proportionnel à $1/l$ et l'intérêt de travailler à des dimensions petites est clair : plus l est petite, plus le rapport S/V est grand. Ainsi, les micro-systèmes permettent d'évacuer efficacement la chaleur des réactions exothermiques et offrent d'excellents coefficients de transfert entre les fluides en présence. Aussi, de nouvelles conditions opératoires peuvent être testées. Notamment, les réactifs peuvent être concentrés afin d'accéder à une cinétique plus rapide. Parallèlement, cela engendre une utilisation moindre voire nulle de solvant, produit qui pose aujourd'hui les problèmes économiques et environnementaux du recyclage et du stockage. En 1999, Burns et Ramshaw ont effectué la nitration du benzène dans un

microcanal et ont mis en évidence les grandes capacités de transfert offertes à petite échelle. Les grandes surfaces d'échange sont particulièrement intéressantes pour les réactions catalytiques (Srinivasan *et al.*, 1997 ; Rouge *et al.*, 2001 ; Wiles, 2001), y compris à très haute température (Veser, 2001), ainsi que pour la pétrochimie (Tonkovich *et al.*, 1999). Des modèles ont été établis pour prédire les transferts de chaleur dans les microsystèmes (Hsing, 2000 ; Xu et Platzer, 2001 ; Platzer *et al.*, 2003). Des réactions gaz/liquide très exothermiques ont été réalisées, comme des fluorations (Jähnisch *et al.*, 2000 ; Chambers *et al.*, 2001) ou l'hydrogénation du nitrobenzène (Yeong *et al.*, 2003). L'hydrogénation du cyclohexane a été réalisée par Losey *et al.* (2001) dans 10 microcanaux parallèles remplis de catalyseur où le taux de transfert gaz/liquide mesuré était 100 fois plus grand que celui traditionnellement rapporté dans des lits catalytiques.

Toujours dans une optique de maîtrise et de prévention des risques, les possibilités de synthèse en ligne et portative de produits dangereux, comme le phosgène (Ajmera *et al.*, 2001), présentent le développement de la « chimie au robinet », c'est-à-dire de production de ces composés à l'endroit précis de leur utilisation. Les avantages sont évidents pour la synthèse de produits dangereux puisque le transport se ferait avec des matières inertes et le temps d'existence du constituant dangereux serait diminué. De fait, la faisabilité et l'efficacité de réactions en microréacteurs ont été démontrées, même si de nombreuses études sont encore en cours pour repousser les limites des conditions opératoires, assurer le passage des procédés batch aux procédés continus et permettre le changement d'échelle. En effet, la mise en parallèle des dispositifs microfluidiques (« numbering up ») pour satisfaire aux débits de production n'est pas aussi simple que prévu (Burns et Ramshaw, 1999).

Par ailleurs, les microsystèmes permettent d'obtenir de nouveaux produits. Là encore, les applications concernent de nombreux domaines. Par exemple, les polymérisations sont mieux contrôlées à ces échelles (Wu *et al.*, 2004 ; Bouquey *et al.*, 2006). D'autre part, des populations de gouttes nombreuses et au diamètre contrôlé peuvent aisément être générées. Pour l'encapsulation, l'utilisation de microcapillaires concentriques permet de fabriquer des émulsions doubles (Utada *et al.*, 2005). Le contrôle des écoulements diphasiques améliore également les opérations de cristallisation. Ainsi, Guillemet-Fritsh *et al.* (2003) utilisent un réacteur tubulaire diphasique (TFSR: Tubular Flow Segmented Reactor) pour synthétiser des oxalates Ni-Mn dans les microgouttes ; les poudres obtenues présentent une morphologie contrôlée, une meilleure monodispersité et une plus haute pureté que celles fabriquées en réacteur batch.

Enfin, les microréacteurs constituent également de nouveaux appareils pour la recherche. C'est l'essor des « microTAS » (micro Total Analysis System) ou « laboratoires sur puce » (« lab-on-chip ») qui servent à l'acquisition intensive de données. En biologie, ceux-ci offrent un gain économique grâce à l'utilisation de très faibles quantités de produits, accompagné d'une très bonne répétabilité, de grandes possibilités de parallélisation et de la perspective d'explorer des phénomènes indétectables à plus grande échelle (Hansen et Quake, 2003). Dans cette optique, Grodrian *et al.* (2004) mettent en place dans des microcanaux en verre un écoulement liquide/liquide pour la culture de cellules avec un grand nombre de clones. En chimie, les microréacteurs sont utilisés comme capteurs de paramètres physico-chimiques. Ainsi, Guillot *et al.* (2006) ont conçu un microrhéomètre permettant de déterminer la rhéologie d'un fluide en écoulement co-courant avec un fluide de propriétés connues ; plusieurs fluides complexes couvrant une large gamme de viscosités ont été testés. Leng *et al.* (2006) ont mis au point un microévaporateur pour l'exploration des diagrammes de phase et des cinétiques de changement d'état. Groß et Kölher (2005) ont déterminé des enthalpies d'évaporation de solvants et de mélanges binaires dans des micropuces en PDMS où sont intégrées des résistances électriques pour la chauffe des fluides. Les températures peuvent être suivies par des thermocouples ou par thermographie infrarouge (Pradère *et al.*, 2004). Des microsystèmes ont également été mis au point

pour le criblage rapide et intensif de catalyseurs, par exemple ceux de la réformation du méthane en phase gaz (Pantu et Gavalas, 2002 ; Müller *et al.*, 2003).

Ainsi, outre l'encombrement minimum de l'appareil, les faibles quantités de produits nécessaires et une grande sécurité, les microréacteurs sont en passe de devenir de nouveaux outils d'investigation pour l'acquisition de données. Par conséquent, leur utilisation pour le développement rapide des procédés industriels est de plus en plus pertinente (Wörz *et al.*, 2001a et 2001b). Lors de l'étape de développement des procédés, il faut trouver les conditions opératoires les plus sûres et les plus rentables, et acquérir les données physico-chimiques de base qui permettent de concevoir et de dimensionner les appareils industriels destinés à la production. Ces essais réalisés sur des installations pilotes sont souvent longs et onéreux. Or, la durée de cette étape est déterminante pour la viabilité de nouvelles molécules. C'est souvent la seule encore compressible, contrairement aux tests cliniques ou toxicologiques par exemple. Des études menées au Laboratoire de Génie Chimique (LGC, Toulouse) au cours des dernières années ont conduit à l'élaboration de méthodologies permettant de définir les expériences pertinentes pour l'acquisition des paramètres stœchiocinétiques. Ces stratégies expérimentales et leurs validations ont été mises en place avec succès dans le cas de réacteurs de laboratoire classiques (Issanchou *et al.*, 2003 et 2005). Avec les microréacteurs, des perspectives d'acquisition plus rapide, plus économique et plus sûre de ces données sont rendues possibles.

C'est dans ce cadre particulier que le sujet de cette thèse s'inscrit. Plus particulièrement, l'étude porte sur des microréacteurs diphasiques où des gouttes réactives sont générées et transportées en « chapelet » dans une phase continue inerte. Ce dispositif est très prometteur pour l'acquisition rapide de cinétiques chimiques (Song et Ismagilov, 2003). Plusieurs réactifs peuvent facilement être introduits dans les gouttes qui sont alors assimilables à des réacteurs agités de l'ordre de quelques nanolitres. Les conditions opératoires (débits, température) peuvent être modifiées en continu et le temps de réaction est proportionnel à la distance parcourue par les gouttes. Il est ainsi possible d'acquérir en ligne de nombreux points expérimentaux. Comme pour tout système d'acquisition de paramètres réactionnels, les mécanismes de mélange des espèces conditionnent les temps de réaction accessibles ainsi que le traitement des résultats cinétiques. Ils influencent aussi la sélectivité lorsque plusieurs réactions de cinétiques différentes interviennent. Conditionnés par l'hydrodynamique de l'écoulement liquide/liquide mis en jeu, ces phénomènes restent mal connus. Dans ce contexte, les objectifs du travail sont de caractériser les mécanismes de mise en contact des fluides au sein des gouttes, d'étudier comment le temps de mélange peut être réduit et les réactions suivies en ligne, puis de démontrer l'utilité et la validité des données cinétiques acquises dans ce type de système.

La thèse s'articule autour de 6 chapitres. Après un état de l'art des outils disponibles pour la réalisation et la mise en œuvre de microréacteurs, nous étudierons expérimentalement la mise en contact de réactifs au sein de gouttes confinées et transportées dans des canaux rectilignes de section carrée à plusieurs échelles. Ensuite, des simulations numériques directes seront menées afin de mieux connaître l'hydrodynamique des écoulements liquide/liquide en microcanal et de compléter l'analyse du phénomène de mélange des gouttes. Par ailleurs, nous verrons quelle est l'influence de la géométrie du microcanal sur l'efficacité du mélange et comment celui-ci peut être accéléré. Le cinquième chapitre montre comment la microspectrométrie Raman permet de mesurer en ligne la composition chimique des gouttes. Enfin, nous verrons comment l'acquisition de paramètres cinétiques en microréacteur diphasique peut être intégrée à une démarche de développement rapide d'un procédé intensifié continu et validée par comparaison avec des résultats obtenus en réacteur batch traditionnel.

1. MICRORÉACTEURS : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'objectif de ce chapitre est de proposer différents types d'outils exploitables pour la mise en place de réactions dans des microcanaux. Les méthodes courantes de fabrication des microréacteurs sont tout d'abord exposées, puis les principales caractéristiques des micro-écoulements. Les deux types de configuration disponibles pour la réalisation de réactions et l'acquisition de données chimiques sont détaillés : système monophasique et système diphasique. Un intérêt particulier est porté sur les connaissances des écoulements diphasiques liquide/liquide qui sont les plus adaptés à l'acquisition en ligne de paramètres stoechiocinétiques et sur lesquels porte cette thèse.

1.1 Fabrication des microcanaux

Il existe de nombreuses techniques de fabrication des microréacteurs (Graviilidis *et al.*, 2002). Dans le cas de réactions catalysées par un solide, les parois des microcanaux peuvent être réalisées par gravure directe dans la substance catalytique, ou, par souci d'économie, recouverts de catalyseur actif (Wunsch *et al.*, 2002). Pour certaines applications utilisant des solvants agressifs, des matériaux très résistants doivent être utilisés, par exemple : verre, silicium, PEEK (polyether-etherketone), PMMA (polyméthyl-méthacrylate), prépolymère thiolène (Wu *et al.*, 2004), colle UV-sensible (Harrison *et al.*, 2003). Par ailleurs Barrett *et al.* (2006) ont développé des puces en Kapton (polyimide) résistantes aux grandes intensités générées par le synchrotron pour la détection de structures dans les microcanaux par diffusion des rayons X.

Ceci dit, les principaux matériaux utilisés demeurent le verre, le silicium et le poly-dyméthylsiloxane (PDMS). Ces trois techniques nécessitent au préalable la reproduction des motifs des microcanaux soit pour marquer le substrat à graver (technologie verre ou silicium), soit pour réaliser un moule (technologie PDMS). Cette étape est réalisée par photolithographie.

1.1.1 Photolithographie

La photolithographie douce permet de transférer les motifs d'un masque dans une résine déposée sur un substrat de silicium. La résine utilisée est photosensible aux ultraviolets. Elle peut être de type positif ou négatif, selon que l'objectif est d'obtenir respectivement des répliques positives (motifs des canaux en creux) ou négatives du masque (motifs des canaux en relief).

La résine négative couramment utilisée pour la réalisation de moules est une résine SU8 (Xia et Whitesides, 1998). Plusieurs types de résine sont disponibles en fonction de la hauteur de canal souhaitée. L'ensemble de la réalisation de la lithographie douce est effectué en salle blanche pour éviter la pollution du moule par des poussières, et sous un éclairage dépourvu d'ultraviolets pour éviter la réticulation parasite de la résine. La méthode de fabrication des moules en SU8 est illustrée sur la figure 1-1 et l'annexe A fournit les paramètres opératoires utilisés pour les différentes tailles de canaux réalisés au cours de cette thèse.

Tout d'abord, la résine SU8 est déposée sur le substrat sur une épaisseur égale à la hauteur souhaitée pour les microcanaux. Pour cela, une petite quantité de résine est déposée au centre d'une plaque de silicium. Celle-ci est mise en rotation sur un disque tournant dont le temps et la vitesse de rotation sont adaptés à l'épaisseur souhaitée et aux propriétés rhéologiques de la résine utilisée. Après avoir été étalée, la résine est précuite pour que les solvants s'évaporent. Cette phase de cuisson, comme celles qui suivront, doit être progressive sous peine que la résine ne craquelle.

Ensuite, le substrat recouvert de résine est insolé aux ultraviolets à travers le masque, entraînant la réticulation des parties de résine exposées. La durée de l'exposition est un paramètre très sensible de la lithographie. Elle dépend du type et de la hauteur du dépôt de la résine utilisée, de la puissance de la lampe, de la distance entre la lampe et le substrat, mais également de l'hygrométrie et de la température ambiantes. Théoriquement, une différence de température de 5°C entraîne une différence du temps d'insolation de 20 minutes. À l'issue de l'insolation, la résine est de nouveau cuite afin de figer les motifs.

Progressivement refroidi jusqu'à atteindre la température ambiante, le substrat recouvert de résine est enfin plongé pour développement dans un bain de propylène glycol monoéther acétate (PGMEA). Cela permet de nettoyer le substrat de toutes les zones de résine non réticulée. Le masque ainsi obtenu est rincé à l'isopropanol et séché.

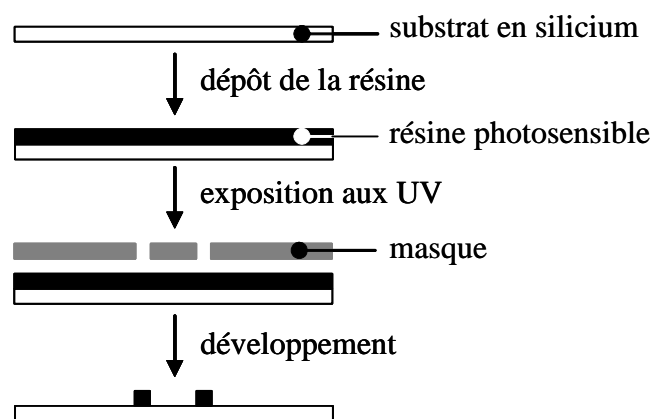


Figure 1-1 : Réalisation d'un moule en résine SU8 par lithographie douce.

1.1.2 Technologie verre

Un premier procédé de fabrication de systèmes en verre utilise une couche sacrificielle de silicium. Le silicium est déposé sur le substrat en verre par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Sur cette couche sont déposés des motifs en résine par un procédé de photolithographie. Les motifs sont ensuite répliqués dans la couche de silicium par une attaque plasma CF_4 . Les parties du substrat en verre non protégées par le silicium sont alors attaquées par immersion dans de l'acide fluorhydrique (Mathies *et al.*, 1998). Enfin, le substrat gravé est ensuite nettoyé du silicium et de la résine résiduels.

Une autre technique de fabrication utilise du verre photosensible (Dietrich *et al.*, 1996 ; Becker *et al.*, 2002). Elle permet de réaliser des canaux avec un grand facteur de forme. Le substrat en verre photosensible est d'abord insolé à travers un masque. Il subit ensuite un traitement thermique entre 500 et 600°C pendant lequel les parties précédemment exposées cristallisent. Ces dernières sont alors attaquées par un bain d'acide fluorhydrique.

Pour être fermés, les canaux ainsi creusés par attaque chimique peuvent être collés sur une autre plaque de verre en maintenant les deux substrats sous pression à haute température.

Il existe de nombreux fournisseurs de microréacteurs en verre : Foturan-Mikroglass, Dow Corning, Hoya, Micralyne... Cette technique est onéreuse. Mais, le verre, en plus de sa transparence, offre une très bonne résistance aux produits et à la pression. Par ailleurs, c'est une surface dont les propriétés de mouillage sont facilement modifiables. Par exemple, Zhao *et al.* (2002) rendent des canaux en verre partiellement hydrophobes par exposition aux ultraviolets et les utilisent pour séparer des fluides immiscibles.

1.1.3 Technologie silicium

Pour réaliser des réacteurs en silicium, une réplique négative des canaux est au préalable reproduite sur le substrat en silicium par des motifs en résine réalisés par photolithographie. Le silicium est ensuite attaqué aux endroits non protégés par la résine par un procédé de gravure sèche par plasma ou DRIE (Deep Reactive Ion Etching) dont le principe est d'alterner dans une même chambre un plasma de gravure et un plasma de passivation. Le plasma de gravure est créé en appliquant un champ électrique dans une chambre remplie de gaz (oxygène). L'énergie appliquée accélère les électrons et leur énergie cinétique augmente. Les électrons libres heurtent les molécules de gaz et créent ainsi des ions et d'autres électrons. Il s'établit un régime d'équilibre où le nombre d'ionisation égale celui de recombinaison. Si un échantillon de silicium est utilisé en guise d'électrode, celui-ci est attaqué par les atomes et les ions de manière anisotrope : c'est l'attaque physique. Par ailleurs, après ionisation, certaines espèces présentes dans la chambre vont devenir chimiquement réactives. Elles attaquent l'échantillon de manière isotrope : il s'agit de l'attaque chimique. En alternance avec ce plasma de gravure est créé un plasma de passivation visant à déposer une couche de polymère sur les surfaces de l'échantillon et à assurer ainsi la verticalité des flancs des motifs créés. Enfin, un substrat en verre est collé sur le wafer en silicium par mise en contact sous pression à haute température.

1.1.4 Technologie PDMS

Le PDMS est un silicone (polyorganosyloxanes). Il s'agit de polymères comportant à la fois des liaisons Si-O et Si-C. La chaîne polysiloxane forme une colonne vertébrale extrêmement flexible, mobile et ouverte, supportant une substitution symétrique de groupements méthyles. Ces groupements forment un arrangement régulier apolaire qui confère au PDMS un caractère hydrophobe. Sa faible énergie de surface diminue les phénomènes d'adhésions moléculaires et cellulaires. Il offre un contact conforme avec le substrat, un démoulage facile et une déformation facilement contrôlable.

Les microcanaux en PDMS sont donc facilement réalisables par moulage. Dans de nombreux cas, le moule est une réplique négative des canaux obtenue par lithographie douce à l'aide d'une résine SU8 comme cela est décrit dans la section 1.1.1 (Qin *et al.*, 1996 ; McDonald *et al.*, 2000 ; Duffy *et al.*, 1998). Cette technique permet la réalisation de motifs au-dessus de 5 μm . Les étapes du procédé de moulage sont illustrées sur la figure 1-2 et les conditions opératoires détaillées dans l'annexe A. Un mélange de silicone et de durcisseur est déposé sur le moule en silicium, polymérisé, puis démoulé. La plaque de PDMS microstructurée est alors percée avec un emporte-pièce aux extrémités des canaux afin de permettre l'insertion future des connectiques pour l'entrée et la sortie des fluides. Les canaux ainsi obtenus sont fermés par une plaque de verre. L'assemblage se fait par simple mise en contact après oxydation de surface dans une chambre plasma ou un ozoneur (Motsegood M. et Beebe D., 2000).

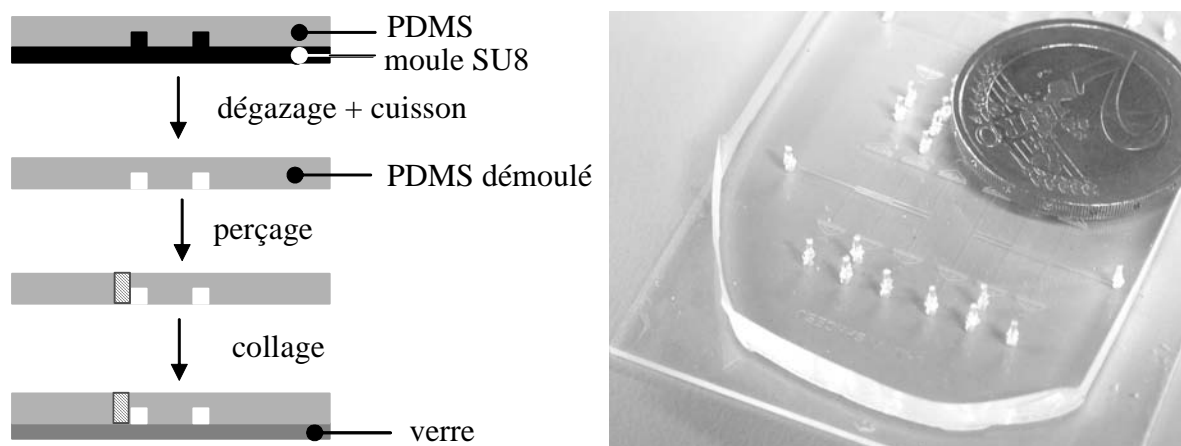


Figure 1-2 : Technique de fabrication de microcanaux en PDMS (gauche) et microréacteur en PDMS contenant des canaux de 50 μm de haut (droite).

La technologie PDMS est peu onéreuse et facile à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette technique est adoptée pour les nombreuses réalisations effectuées dans cette thèse. Des canaux entièrement en PDMS et donc de propriétés de mouillage identiques sur les quatre parois ont été réalisés en recouvrant la plaque de fermeture des canaux d'une fine couche de PDMS. Les conditions de fabrication sont récapitulées dans l'annexe A. La taille des canaux obtenus a été validée par des mesures au profilomètre et des observations au microscope à balayage électronique (cf. annexe B).

De plus, la technologie PDMS peut être utilisée sur des moules fabriqués autrement que par lithographie douce. Ceci est utile notamment lorsque des épaisseurs de canaux supérieures à 500 μm difficilement réalisables par photolithographie SU8 sont souhaitées. Par exemple, Harrison *et al.* (2003) présentent une technique de fabrication de moules d'épaisseurs supérieures à 1 mm en utilisant des colles sensibles aux ultraviolets. Par ailleurs, pour le chapitre 2 de cette thèse, des moules ont été réalisés par collage de baguettes en polystyrène de section carrée de 1 mm de large (cf. annexe A).

Enfin, le PDMS offre de multiples possibilités d'intégration de composants qui permettent de contrôler les écoulements. Par exemple, Ismagilov *et al.* (2001) utilisent une structure tridimensionnelle de canaux croisés en PDMS et dirigent l'écoulement des fluides par pressions externes destinées à changer les facteurs de forme des canaux. Kim *et al.* (2004) proposent une micropompe en PDMS actionnée par effets thermopneumatiques et pouvant être insérée dans les micropuces. Aussi, il est possible de recouvrir la lame de verre servant à fermer les canaux de motifs de l'alliage indium/tin/oxyde (ITO). Connectés à un générateur de tension, ceux-ci servent d'électrodes et permettent de générer un champ électrique au sein des fluides qui circulent dans les canaux avec lesquels ils sont en contact (Link *et al.*, 2006).

Les progrès techniques en microfabrication et en microcapteurs ont permis d'étudier les écoulements aux micro-échelles. La physique est maintenant mieux connue et décrite par de nombreux articles. Stone et al. (2004) fournissent une revue des écoulements en microcanaux, en étudiant particulièrement les effets électrocinétiques, le mélange, la dispersion et les écoulements diphasiques (Waelchli et Von Rohr, 2006 ; Wegmann et Von Rohr, 2006). Dans une revue des outils disponibles pour les études en biologie, médecine ou chimie, Atencia et Beebe (2005) se concentrent sur le contrôle des fluides et des interfaces en microfluidique où les effets diffusifs ainsi que les forces visqueuses et capillaires sont souvent prépondérants. Par ailleurs, Squires et Quake (2005) étudient

les comportements des fluides à la micro-échelle en s'appuyant principalement sur les nombres adimensionnels. Enfin, DeMello (2006) propose une revue des géométries et écoulements caractéristiques qui peuvent être utilisés pour le contrôle et la détection de réactions. Deux configurations simples de microréacteurs se dégagent et sont désignées dans la suite par : microréacteur monophasique et microréacteur diphasique.

1.2 Microréacteur monophasique

1.2.1 Écoulement laminaire

L'écoulement d'un fluide dans une conduite est classiquement caractérisé par le nombre de Reynolds qui compare les effets inertiels et visqueux :

$$Re = \frac{\rho \cdot \bar{U} \cdot d_h}{\mu} \quad \text{Équation 1-1}$$

\bar{U} est la vitesse moyenne de l'écoulement, μ la viscosité du fluide et ρ sa masse volumique. d_h est le diamètre hydraulique de la canalisation définie par le rapport entre sa section S et son périmètre mouillé Π : $d_h = (4 \cdot S) / \Pi$. Un microcanal est communément un canal dont le diamètre hydraulique est inférieur au millimètre. À ces échelles, le nombre de Reynolds est généralement largement inférieur à 1. L'hydrodynamique est donc dominée par les effets visqueux. Le fluide est en écoulement laminaire. Dans les conduites rectilignes (de section circulaire, rectangulaire...), les vitesses sont partout parallèles aux parois et l'écoulement s'organise selon un profil de vitesse de type « Poiseuille » avec une valeur nulle aux parois et maximale au centre. Dans le cas d'une section rectangulaire à fort rapport d'aspect (de type fente : largeur $w \ll$ hauteur h), la distribution des vitesses dans un microcanal est illustrée sur la figure 1-3 et donnée par :

$$U(Y) = U_{\max} \cdot \left(1 - \left(\frac{Y}{w/2} \right)^2 \right) \quad \text{Équation 1-2}$$

Y correspond à la position de la particule de fluide dans la largeur du microcanal. Les parois du microcanal sont situées en $Y = \pm w/2$. L'écoulement est invariant suivant la hauteur du microcanal. U_{\max} est la vitesse maximale au centre du tube proportionnelle au gradient de pression P :

$$U_{\max} = \frac{w^2}{8 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dX}$$

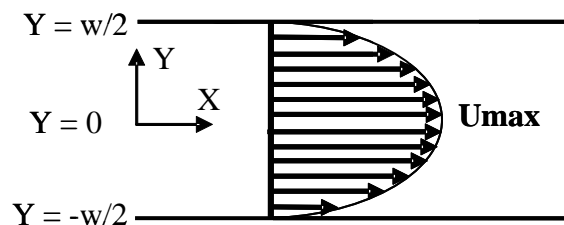


Figure 1-3 : Profil des vitesses dans un écoulement laminaire.

1.2.2 Combinaison de microcanaux

Dans de nombreuses applications, il est nécessaire de combiner plusieurs microcanaux. Des montages en parallèle sont notamment utilisés pour satisfaire aux débits de production (principe du « numbering up »). En voici quelques configurations.

1.2.2.1 Fabrication de micromélangeurs

L'agencement de canaux microfluidiques permet de créer de nouveaux micromélangeurs dont l'efficacité est caractérisée dans de nombreuses études. Par exemple, des fluides qui se rencontrent brutalement à la sortie d'un réseau tridimensionnel de microcanaux se mélangent rapidement car soumis à un écoulement turbulent, surtout s'ils sont injectés avec une configuration croisée (Ehlers *et al.*, 2000). D'autre part, des micromélangeurs interdigitaux permettent de diviser en proportion égale les flux des réactifs dans des ramifications très fines puis de les recombinaer deux à deux ; dans chaque ramification, l'épaisseur de diffusion nécessaire à l'homogénéisation du milieu réactionnel est très faible et permet un mélange rapide (Hessel *et al.*, 2003). Dans d'autres cas, des réseaux de microcanaux permettent de combiner la configuration interdigitale et l'apparition de phénomènes d'advection chaotique générés dans des canaux courbes (Keoschkerjan *et al.*, 2004). À titre de remarque, lorsque des fluides immiscibles sont utilisés, les micromélangeurs peuvent être utilisés pour la création d'émulsions (Haverkamp *et al.*, 1999) et donc l'intensification des procédés d'extraction liquide/liquide (Benz *et al.*, 2001).

1.2.2.2 Distribution des fluides

Lorsque des microcanaux sont placés en parallèle, le problème majeur est celui de la distribution des fluides dans ces microcanaux. Ces écoulements peuvent être modélisés par analogie avec les circuits électriques (Ajdari, 2004) en définissant une résistance hydrodynamique R_h égale au rapport entre le différentiel de pression ΔP entre l'entrée et la sortie du canal de longueur L et le débit de fluide Q :

$$\frac{\Delta P}{L} = R_h \cdot Q \quad \text{Équation 1-3}$$

R_h dépend fortement de la géométrie du canal et augmente linéairement avec la viscosité. Dans une conduite de section circulaire, $R_h = 128 \cdot \mu / (\pi \cdot d^4)$. Plus la taille du canal est petite, plus les pertes de charge sont grandes et plus la résistance hydrodynamique du canal est sensible à la présence de petits obstacles dans la section de l'écoulement. Le point crucial pour la réalisation des réactions chimiques est le contrôle de l'uniformité des temps de séjour qui peut être atteinte en adaptant le rapport L/d de chacune des ramifications. Les géométries des microréacteurs sont étudiées en ce sens (Commengé *et al.*, 2002 ; Amador *et al.*, 2003).

1.2.3 Interdiffusion de deux réactifs

Parmi les possibilités d'utilisation de microcanaux en tant que réacteurs, des études ont été présentées dans des systèmes dits en « coflow » où les deux réactifs sont injectés de façon continue dans un même canal selon un écoulement co-courant (cf. figure 1-4). Comme l'écoulement est laminaire, il n'y a pas de convection radiale pour disperser les fluides sur la largeur du canal. Le mélange des espèces en présence est dû à la diffusion. La réaction a donc lieu à l'interface des deux courants, dans un cône diffusif de largeur croissante.

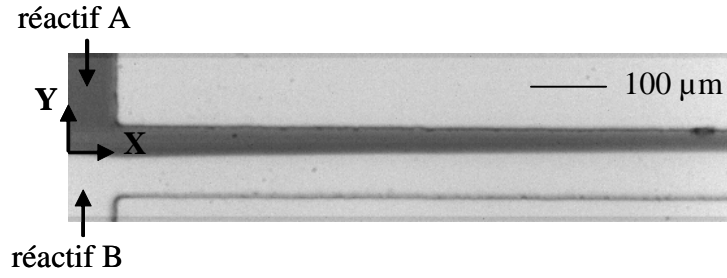


Figure 1-4 : Ecoulement co-courant réactif ; le produit formé à l'interface est incolore.

La zone d'interdiffusion a été observée et modélisée par Kamhloz *et al.* (1999) et Ismagilov *et al.* (2001). Le dispositif peut permettre d'estimer rapidement les coefficients de diffusion entre deux fluides. Considérons par exemple le cas où aucune réaction n'intervient entre les espèces, ou le cas d'une réaction extrêmement rapide devant la diffusion. En se plaçant dans un microcanal de grand facteur de forme (largeur \gg hauteur), dans des conditions telles que l'écoulement est supposé uniforme selon X, que la dispersion axiale est négligeable et que la convection selon X domine le phénomène de diffusion selon X, le profil de concentration $c(x, y)$ d'un soluté qui diffuse dans le microcanal est solution de l'équation de diffusion :

$$\bar{U} \cdot \partial_X c(X, Y) = D \cdot \partial_Y^2 c(X, Y) \quad \text{Équation 1-4}$$

où \bar{U} est la vitesse moyenne de l'écoulement. D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée. Lorsque la concentration initiale c_0 du soluté est répartie telle que $c(X=0, Y)=c_0\delta(Y)$, le profil de concentration est donnée par :

$$c(Y) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{Y^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad \text{Équation 1-5}$$

où $t = X/\bar{U}$. Cette équation correspond à une gaussienne dont la variance Σ dépend du temps : $\Sigma(t) = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$ (cf. figure 1-5(a)). Σ est proche de la demi-largeur à mi-hauteur et correspond à la demi-largeur Y_{diff} du cône de diffusion. Avec cette convention, il est possible d'écrire :

$$(Y_{\text{diff}}(X))^2 = 2 \cdot D \cdot t = 2 \cdot D \cdot \frac{X}{\bar{U}} \quad \text{Équation 1-6}$$

X est la longueur de canal parcourue par les fluides en écoulement co-courant à la vitesse moyenne \bar{U} pendant le temps t. Cette équation est employée pour déterminer les coefficients de diffusion des produits utilisés dans les différents travaux de cette thèse. Les résultats obtenus sont détaillés dans l'annexe C.

Considérons maintenant le cas où des réactifs A et B sont injectés au même débit en écoulement co-courant dans un microcanal en forme de Y ou de T (cf. figure 1-4). S'ils possèdent les mêmes densités et viscosités et que leur coefficient d'interdiffusion D ne dépend pas des concentrations, la concentration normalisée d'une espèce, par exemple A, varie dans la largeur Y et la longueur X du canal comme :

$$\frac{c_A(X, Y)}{c_{A0}} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{Y}{2 \cdot \sqrt{D \cdot X/\bar{U}}}\right) \right) \quad \text{Équation 1-7}$$

erf étant la fonction erreur définie par : $\text{erf}(z) = \int_0^z \exp(-\psi^2) \cdot d\psi$. Cette solution est obtenue dans les

mêmes conditions que celle de l'équation 1-4 (microcanal de grand facteur de forme et dispersion axiale négligeable). Elle fournit l'évolution des concentrations illustrée sur la figure 1-5(b). Cette équation peut être modifiée dans le cas de fluides de viscosités différentes (Salmon *et al.*, 2005a).

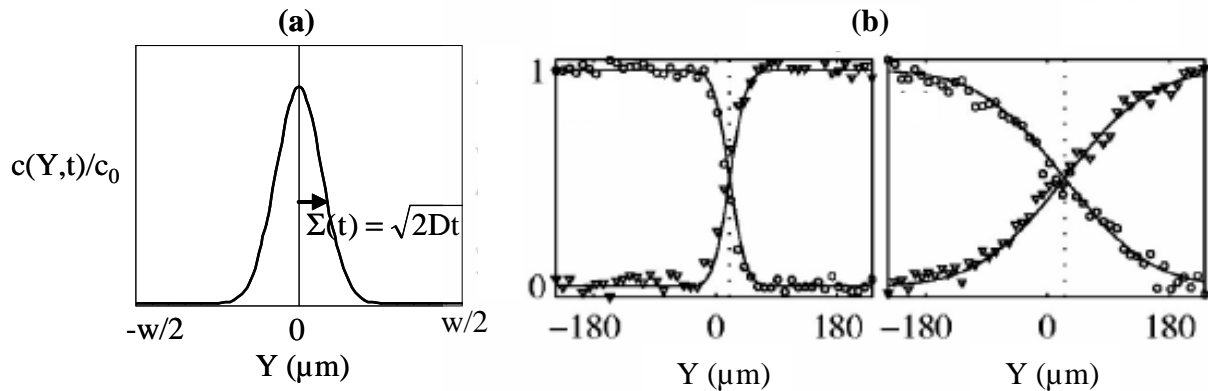


Figure 1-5 : Profils normalisés des concentrations dans la largeur du microcanal : (a) profil à l'instant t d'un produit fabriqué dans le cône de diffusion (équation 1-6) ; (b) profils de deux espèces diffusives dans un canal de largeur $500 \mu\text{m}$ à deux instants différents (Salmon *et al.*, 2005a).

En conclusion, l'utilisation d'un écoulement co-courant de deux espèces est donc utile pour déterminer des coefficients de diffusion (cf. équation 1-6). Dans le cas d'utilisation d'espèces réactionnelles, cette configuration permet également l'étude de la cinétique initiale en repérant le premier point d'apparition du produit de la réaction à l'interface. Mais cela nécessite une technique d'analyse en ligne de très haute résolution spatiale. Par ailleurs, les écoulements co-courant ont été utilisés pour identifier des cinétiques très rapides de l'ordre de quelques millisecondes (Baroud *et al.*, 2003 ; Salmon *et al.*, 2005b). Mais, dans ce type de système, les phénomènes sont limités par la diffusion et une complexité inhérente peut survenir lors du couplage entre diffusion et réaction chimique.

1.2.4 Mélange

Dans un écoulement co-courant, le mélange des fluides est principalement piloté par la diffusion. Dans de nombreuses réactions chimiques, ce phénomène lent n'est pas souhaitable. Dans le cas de schémas réactionnels compétitifs par exemple, la production de produits secondaires peut être favorisée. Pour pallier à cet inconvénient, il est possible de créer de l'advection chaotique dans l'écoulement et ainsi accélérer le mélange.

L'advection chaotique est classiquement générée dans des canaux macroscopiques coudés (Castelain *et al.*, 2001) : des angles droits placés le long de la canalisation orientent successivement les fluides dans les trois directions de l'espace ; cela crée des structures chaotiques, appelées vortex de Dean, qui perturbent l'écoulement de Poiseuille et permettent le mélange des fluides dans la section du canal.

Dans les microcanaux, cette technique a été utilisée à fort nombre de Reynolds par Kockmann *et al.* (2006). Ils ont proposé un microsystème pour la réalisation de synthèses chimiques où l'advection chaotique est générée par des coudes dans un écoulement à forts débits de l'ordre de 20 kg/h . Cependant, dans leur système, les nombres de Reynolds sont proches de 200, ce qui est exceptionnel en microfluidique et demande une technologie spécifique de résistance aux hautes pressions.

Pour provoquer le mélange dans le cas commun d'écoulement microfluidique laminaire, Stroock *et al.* (2002) ont positionné dans le fond des canaux des structures en bas-relief. Ils ont testé plusieurs géométries d'arêtes qui permettent de déformer les lignes de courant de l'écoulement et d'étirer les fluides dans la largeur du canal. Dans cette configuration, l'épaisseur d'interdiffusion des fluides nécessaire au mélange est réduite et la longueur de canal nécessaire au mélange croît de manière logarithmique avec le nombre de Péclet sans augmenter la dispersion hydrodynamique des fluides le long du canal, et donc sans modifier les temps de séjour.

En conclusion, les écoulements monophasiques co-courant sont limités par les effets diffusifs. Les longs temps de mélange ne sont pas favorables à l'acquisition des cinétiques chimiques. Une alternative est proposée en faisant appel à des écoulements diphasiques où des bulles ou des gouttes sont générées en « chapelet » et transportées dans une phase porteuse continue.

1.3 Microréacteur diphasique

1.3.1 Applications

Les écoulements diphasiques en général permettent un meilleur contrôle de l'exothermie des réactions et une intensification des transferts aux interfaces entre fluides. Par exemple, Duman *et al.* (2003) ont effectué la nitration très exothermique d'un composé aromatique simple dans un écoulement gaz/liquide et ont pu améliorer le taux de conversion de la réaction ainsi que sa sélectivité grâce à la maîtrise de la surface d'échange.

En écoulement liquide/liquide, la mise en place de trains de gouttes offre la possibilité d'utiliser un grand nombre de petits volumes réactionnels contrôlés. Cette configuration est très utilisée en biologie, par exemple pour la culture intensifiée et parallélisée de cellules clonées (Kölher *et al.*, 2004) ou l'étude de la cristallisation des protéines (Zheng *et al.*, 2003). En chimie, le contrôle de gouttes dans les microcanaux connaît de nombreuses autres applications, de l'acquisition de données à l'obtention de matériaux de tailles contrôlées tels des colloïdes ou des cristaux liquides en passant par l'encapsulation et la fabrication de polymérosomes (Joanicot et Ajdari, 2005).

La première application pour le contrôle et le suivi de réaction chimique est présentée par Song *et al.* (2003b). Les avantages à produire la réaction chimique dans des gouttes sont multiples : les produits sont isolés, transportés et mélangés efficacement par les effets diffusifs et convectifs qui ont lieu au sein de la goutte. De plus, les quantités mises en jeu sont très faibles et très bien contrôlées. Ces caractéristiques sont particulièrement intéressantes pour l'industrie de chimie fine qui manipule des produits chers et parfois toxiques. Il est possible d'étudier finement la cinétique des réactions car mesurer le temps de réaction revient à mesurer la position de la goutte ce qui est très facile si la vitesse de celle-ci est constante et connue. En fait, chaque goutte se comporte comme un réacteur batch transporté à vitesse constante U_g par le courant porteur. Lorsque la position X_0 des gouttes correspondant à l'instant initial de la réaction est déterminée, la longueur de canal X parcourue depuis la position X_0 est proportionnelle au temps de la réaction : $t = X/U_g$. Pour toutes ces raisons, c'est la configuration « gouttes » qui est retenue pour notre étude.

1.3.2 Génération des gouttes

1.3.2.1 Importance du mouillage

L'écoulement de fluides immiscibles dans les microcanaux est contrôlé par les effets de mouillage (Dreyfus *et al.*, 2003). Lorsque deux fluides immiscibles sont injectés en écoulement co-courant dans

une jonction en Y, deux régimes peuvent être obtenus en fonction des débits de chacune des phases : gouttes monodisperses ou écoulement co-courant. La transition est due aux différences de mouillage et au confinement des fluides. L'écoulement parallèle est favorisé dans le cas de canaux à section rectangulaire (de hauteur inférieure à la largeur) et de phase continue très visqueuse (Guillot et Colin, 2005).

Dans les canaux en PDMS qui est un matériau hydrophobe, des gouttes aqueuses sont naturellement arrachées à l'intersection d'un courant d'huile, silicone par exemple (Thorsen *et al.*, 2001). Deux géométries principales de l'intersection permettent de produire un arrachage contrôlé : jonction en T et jonction en croix.

1.3.2.2 Jonction en T

Dans une jonction en T, la phase dispersée est injectée perpendiculairement au courant de la phase continue et les gouttes formées se déplacent dans la continuité de la phase porteuse (cf. figure 1-6).

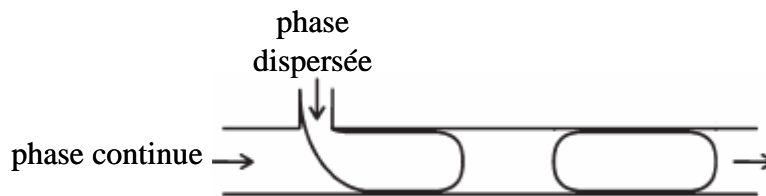


Figure 1-6 : Fluides immiscibles dans une jonction en T (Garstecki *et al.*, 2006).

Garstecki *et al.* (2006) décrivent le processus de formation de gouttes et bulles dans une jonction en T. Ils montrent que le mécanisme de rupture est lié à la perte de charge engendrée par la grande résistance de la phase continue dans le film qui sépare le front de liquide non mouillant de la paroi du microcanal. Pour de faibles valeurs du nombre capillaire, le facteur de forme des gouttes L_g/w est lié aux rapports des débits de chacune des phases :

$$\frac{L_g}{w} = 1 + \eta_1 \cdot \frac{Q_c}{Q_d} \quad \text{Équation 1-8}$$

η_1 dépend de la géométrie du microcanal dont la hauteur h est constante. Q_d et Q_c correspondent respectivement aux débits de phase dispersée et continue. L_g est la longueur de la goutte et w est la largeur du canal où sont formées les gouttes. $\eta_1 = w_{aq}/w$ où w_{aq} correspond à la largeur du film liquide avant la rupture de la goutte. En prenant $\eta_1 = 1$, une bonne approximation de la longueur de goutte est obtenue pour une largeur du canal d'entrée aqueuse comprise entre $0.25 w$ et w . L'influence du débit sur la longueur des gouttes dépend fortement de la viscosité des fluides (Kölher et Kirner, 2005).

1.3.2.3 Jonction en croix

Dans une intersection en croix, deux courants de phase continue viennent pincer celui de phase aqueuse et les gouttes se déplacent dans la continuité de l'arrivée de phase aqueuse (cf. figure 1-7). Cette technique est aussi appelée « flow-focussing ». Une restriction placée à l'endroit où se forment les gouttes peut permettre de générer une grande variété de gouttes monodisperses ou polydisperses en modifiant les débits des phases (Anna *et al.*, 2003).

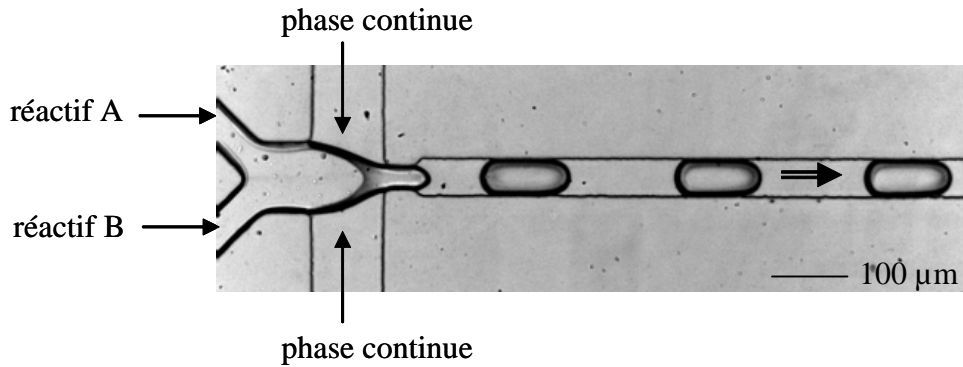


Figure 1-7 : Génération de gouttes multi-constituants par « flow-focussing ».

À géométrie de canal fixée, le rapport des débits fixe la taille des gouttes ainsi que l'intervalle inter-gouttes, tandis que le débit total fixe la vitesse d'avancée. La longueur des gouttes L_g et celle de la période du train de gouttes L peut être reliée au rapport des débits par un coefficient η_2 dépendant de la géométrie de l'intersection (Cristobal *et al.*, 2006a) :

$$\frac{L_g}{L - L_g} = \eta_2 \cdot \frac{Q_d}{Q_c} \quad \text{Équation 1-9}$$

1.3.3 Manipulation des gouttes

1.3.3.1 Introduction des réactifs

Les réactifs peuvent être introduits dans les gouttes réactionnelles dès leur génération. Pour cela, ils sont d'abord injectés en écoulement co-courant dans un même canal, leur séparation étant assurée par la présence d'une solution tampon intermédiaire (Tice *et al.*, 2003).

Il est également possible d'ajouter précisément des composants dans les gouttes pendant leur circulation dans les microcanaux. Tout d'abord, Henkel *et al.* (2004) mettent au point un mécanisme de dosage des gouttes : l'additif injecté perpendiculairement à l'écoulement est arraché lors du passage des gouttes et inséré à l'intérieur. Par ailleurs, des techniques de coalescence permettent de recombinaison des gouttes.

1.3.3.2 Coalescence

La coalescence de gouttes en suspension dans l'huile peut être forcée sous l'effet d'un champ électrique (Eow et Ghadiri, 2002 et 2003). Cette technique est particulièrement intéressante car la coalescence dans les microcanaux n'est pas naturelle. En effet, les vitesses des gouttes sont grandes et les temps de contact souvent trop faibles pour permettre le drainage du film entre les interfaces. Par ailleurs, cette technique permet de fusionner des gouttes même en présence de tensio-actifs. Link *et al.* (2006) l'utilisent dans des microcanaux : la combinaison de charges électrostatiques sur les gouttes et de champs électriques sur la puce permet de recombinaison les gouttes mais aussi de contrôler leur taille ou de les diviser. La coalescence de gouttes peut également être induite par une technique d'électrocoalescence entre des gouttes de taille différente : les plus petites gouttes se déplacent plus rapidement dans l'écoulement de Poiseuille et rattrapent donc les plus grosses avec lesquelles elles coalescent sous l'effet de la polarisation. Ahn *et al.* (2006a) ont utilisé ce système pour séquencer et mesurer une cinétique enzymatique dans un train de gouttes.

1.3.3.3 Distribution et rupture

Une jonction en T placée en travers de l'écoulement diphasique permet de trier ou casser les gouttes. Le nombre capillaire critique de rupture dépend fortement du rapport des viscosités (De Menech, 2006). Lorsque les gouttes se divisent, le rapport des volumes des gouttes filles dirigées vers chacune des sorties est comparable au rapport des longueurs des branches comme cela est illustré sur la figure 1-8 (Link *et al.* 2004). En l'absence de rupture, des gouttes très espacées passent toutes dans le bras le plus court et donc de plus faible résistance hydrodynamique. Lorsque les gouttes sont suffisamment rapprochées les unes des autres, leur passage dans une branche affectent significativement sa résistance hydrodynamique et elles sont dirigées alternativement dans les deux branches du T selon un schéma dynamique complexe (Engl *et al.*, 2005). Afin de distribuer également les gouttes dans les deux branches de sortie, Cristobal *et al.* (2006b) ont proposé une nouvelle configuration de jonction en T avec « bypass ». Ce dernier relie les deux bras de la jonction et permet de compenser la perte de charge due au passage d'une goutte dans l'un d'eux. Comme la coalescence, le tri des gouttes peut enfin être forcé grâce à l'utilisation de champ électrique. Ainsi, Ahn *et al.* (2006b) positionnent des électrodes sur les deux sorties d'une jonction et forcent l'orientation des gouttes dans le canal de sortie où est appliqué le champ électrique.

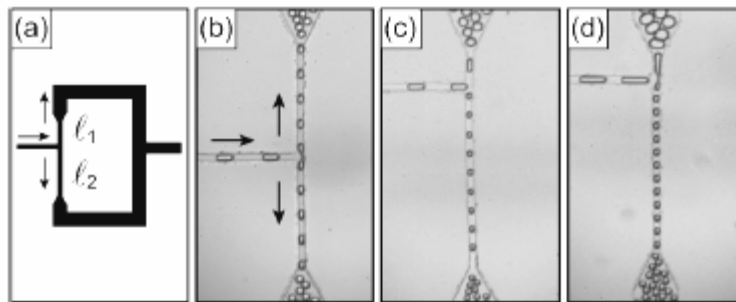


Figure 1-8 : Division des gouttes dans une jonction en T dont les longueurs des bras de sortie l_1 et l_2 sont de longueurs égales (b) ou différentes (c et d) (Link *et al.*, 2004).

1.3.3.4 Variations de la vitesse

De manière générale, la vitesse des gouttes est proportionnelle au débit total. Si le rapport des débits est conservé tout en modifiant le débit total, le train de goutte conserve ses propriétés géométriques L_g et L , mais avec une vitesse différente. C'est là un bon moyen de changer le temps de passage des volumes réactionnels dans un canal de géométrie fixée sans changer le volume réactionnel ni les aires d'échange (Cristobal *et al.*, 2006a). À débits fixés, la vitesse des gouttes peut ensuite être modifiée en soutirant par exemple une partie de la phase porteuse (Prat *et al.*, 2005). Cela permet de modifier les temps de séjour, ou de concentrer les gouttes pour des soucis d'analyse.

En l'absence de débits, Sammarco *et al.* (1999) utilisent le pompage thermocapillaire pour déplacer les gouttes dans des microcanaux en verre. Un gradient de température est appliqué au système, de manière à créer une différence de tension de surface entre l'avant et l'arrière de la goutte. La différence de pression capillaire qui en résulte met en mouvement la goutte.

1.3.4 Hydrodynamique des trains de bulles

Grâce aux forts effets de bords, la convection forcée s'instaure dans les tronçons liquides des écoulements diphasiques. Ce phénomène permet d'homogénéiser les gouttes réactionnelles et

influence fortement les mécanismes de transferts de masse ou de chaleur dans ces écoulements. Il est intrinsèquement lié aux caractéristiques plus générales de l'écoulement, notamment les vitesses des phases et l'épaisseur de la phase continue.

1.3.4.1 Epaisseur du film de phase continue

L'épaisseur de film dépend de l'importance relative des effets visqueux et interfaciaux caractérisés par le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\mu_c \cdot U_d}{\sigma} \quad \text{Équation 1-10}$$

μ_c est la viscosité de la phase continue, σ est la tension interfaciale entre les fluides et U_d la vitesse de la phase dispersée (bulle ou goutte). En microfluidique, le nombre capillaire est petit devant 1 et les effets capillaires très importants. Plus le nombre capillaire est petit, plus les interfaces des fluides tendent vers une forme sphérique et sont difficiles à déformer par les forces hydrodynamiques.

La grande majorité des études concernant l'épaisseur de film dans les écoulements diphasiques concernent des systèmes gaz/liquide. En effet, leurs applications dans des canalisations de petites dimensions sont nombreuses. Par exemple, le refroidissement des satellites est assuré par des petites boucles diphasiques avec changement de phase. Par ailleurs, des réactions catalytiques en réacteurs monolithiques gaz/liquide sont prometteuses pour des applications en chimie verte (Kapteijn *et al.*, 1999). De nombreuses études des systèmes gaz/liquide concernent la cartographie des configurations de l'écoulement : écoulement à bulles, écoulements poches/bouchons, écoulement annulaire, écoulement stratifié (Waelchli et Von Rohr, 2006 ; Holdych *et al.*, 2004).

Les résultats détaillés ici portent plus particulièrement sur les écoulements à bulles, qui peuvent être comparés aux écoulements à gouttes utilisés dans notre travail. Ce sont surtout des études expérimentales qui ont été publiées. Les canaux utilisés ont des sections cylindriques ou carrées schématisées sur la figure 1-9. Les principales études récapitulatives sont celles de Thulasidas *et al.* (1994, 1997 et 1999) et Kreutzer *et al.* (2005). Depuis Bretherton (1960) qui a fourni une estimation de l'épaisseur δ du film pour de très faibles nombres capillaires dans des capillaires de section sphérique (de diamètre d), les modèles se sont étendus à de plus larges gammes de nombres capillaires, et ont été adaptés aux microcanaux de section carrée (de côté w) :

(a) Section cylindrique :

$$\text{Bretherton (1960) : } \frac{\delta}{d} = 0.66 \cdot Ca^{2/3} \quad (Ca < 0.005) \quad \text{Équation 1-11}$$

Marchessault et Mason (1960) :

$$\frac{\delta}{d/2} = -0.05 \cdot \frac{\mu_c}{\sigma} + 0.89 \cdot Ca^{1/2} \quad (7 \cdot 10^{-5} < Ca < 2 \cdot 10^{-4}) \quad \text{Équation 1-12}$$

$$\text{Aussillous et Quéré (2000) : } \frac{\delta}{d} = \frac{0.66 \cdot Ca^{2/3}}{1 + 3.33 \cdot Ca^{2/3}} \quad (10^{-4} < Ca < 1) \quad \text{Équation 1-13}$$

(b) Section carrée :

$$\text{Kreutzer } et al. (2005) : \frac{w_b}{w} = 0.7 + 0.5 \cdot \exp(-2.25 \cdot Ca^{0.445}) \quad \text{Équation 1-14}$$

où w_b correspond à la dimension de la bulle dans la largeur du microcanal de section carrée (cf. figure 1-9). Pour $Ca < 0.04$, la largeur de la bulle est très proche de la taille du canal. Selon les sources, $w_b/w = 0.95 - 0.99$.

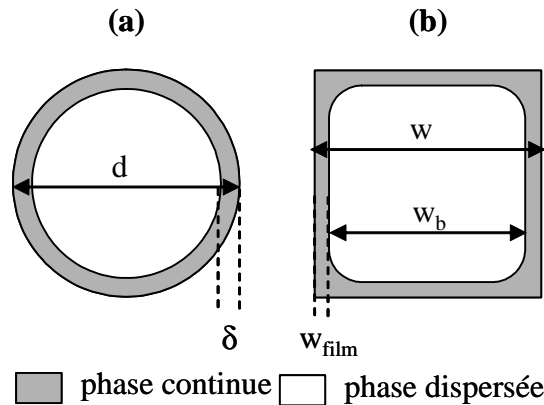


Figure 1-9 : Section de l'écoulement diphasique à faible nombre capillaire dans un canal de section circulaire (a) ou carrée (b).

1.3.4.2 Vitesse de glissement

La présence du film entraîne une vitesse de glissement entre les bulles et la phase porteuse liquide. La vitesse de la phase dispersée U_d est supérieure à la vitesse moyenne d'écoulement \bar{U} et à la vitesse de la phase continue U_c .

Des corrélations sont proposées dans les conduites de section cylindrique :

$$\text{Fairbrother et Stubbs (1935) : } \frac{U_d - \bar{U}}{U_d} = Ca^{1/2} \quad (7.5 \cdot 10^{-5} < Ca < 0.014) \quad \text{Équation 1-15}$$

$$\text{Kreutzer et al. (2005) : } \frac{U_d}{U_c} = 1 + \frac{4 \cdot \delta}{d} \quad (\text{Ca faible}) \quad \text{Équation 1-16}$$

Dans les canaux de section carrée, la forme de la goutte et l'épaisseur du film liquide restent mal connues. La vitesse de glissement entre les phases est difficilement prédictible. Cubaud et Ho (2004) montrent que la vitesse des bulles est égale à la somme des vitesses superficielles contrairement aux résultats de Bretherton (1960) trouvés en canaux circulaires et que le glissement entre phases est proportionnel au taux de vide dans la section du canal.

Les études numériques tridimensionnelles de ces écoulements sont peu nombreuses. Ghidersa *et al.* (2004) ont conduit une simulation tridimensionnelle de la dynamique d'un train de bulles dans un canal millimétrique en utilisant une méthode VOF (Volume Of Fluids) ; Coulliette et Pozrikidis ont utilisé une méthode d'éléments aux frontières pour étudier la déformation et le transport de gouttes dans des microcanaux, mais ils ont considéré le cas particulier où la phase continue et dispersée ont la même viscosité. Nous y reviendrons dans ce travail, notamment au chapitre 3.

1.3.5 Convection forcée dans les gouttes

Dans un canal de grand facteur de forme (hauteur $h \gg$ largeur w), le champ de vitesse dans le référentiel de la goutte peut être obtenu en imposant la vitesse de goutte U_g au centre du canal et la vitesse $(-U_g)$ en paroi. Handique et Burns (2001) calculent le profil de vitesse dans ce type de système :

$$U(Y) = 0.5 \cdot U_g \cdot \left(1 - 3 \cdot \left(\frac{Y}{w/2} \right)^2 \right) \quad \text{Équation 1-17}$$

La vitesse ainsi obtenue est positive au centre de la goutte, négative en paroi nulle en deux points d'ordonnées $\pm Y_n$ qui sont les centres des recirculations. Leur position est telle que $Y_n/(w/2) = 0.5777$. Par ailleurs, une particule de fluide entraînée par la boucle de recirculation dans la demi-goutte $Y > 0$ passe de la position Y située entre 0 et Y_n à la position Y^* comprise entre Y_n et 1 et fournie par :

$$\frac{Y^*}{w/2} = -\frac{Y}{w} + \frac{\sqrt{4 - 3 \cdot \left(\frac{Y}{w/2} \right)^2}}{2} \quad \text{Équation 1-18}$$

Nous reviendrons sur cette expression (cf. section 3.5.2).

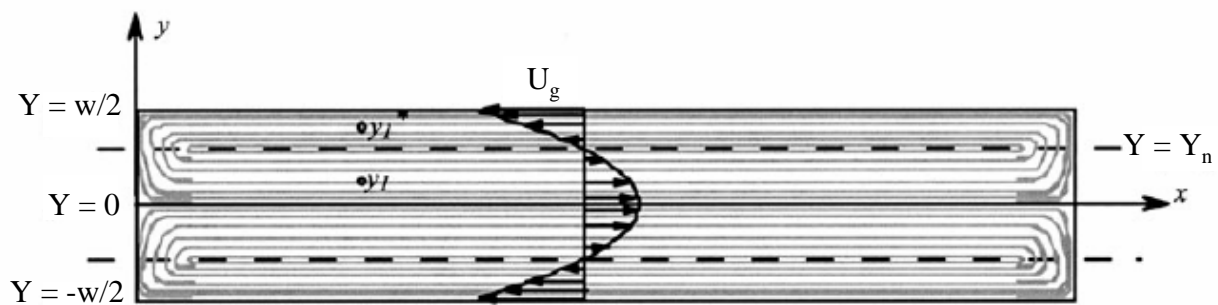


Figure 1-10 : Convection forcée dans un tronçon liquide d'écoulement diphasique (Handique et Burns, 2001). Dans cette simulation bidimensionnelle, la forme de la goutte est fixe et les mouvements de recirculation sont créés en imposant des vitesses négatives aux parois du microcanal.

Lorsque l'épaisseur du film de phase continue est prise en compte, la modélisation devient beaucoup plus complexe. Kashid *et al.* (2005) ont utilisé une méthode CFD (Computational Fluids Dynamics) de suivi de particules pour visualiser les recirculations dans un écoulement à géométrie cylindrique en prenant ou non en compte la présence du film. En l'absence du film, si la goutte de diamètre d_g est plus longue que large, le point statique est à peu près en $d_g/4$; si d_g est inférieur à la taille d du canal, la position du nœud est à $0.72 (d_g/2)$ à faible vitesse et à $0.55 (d_g/2)$ à grande vitesse. En présence du film, la même tendance est observée mais elle est beaucoup moins prononcée et la position de la zone statique varie entre $0.52 (d_g/2)$ et $0.59 (d_g/2)$.

Même si elle n'est pas simple, la convection forcée présente de nombreux intérêts. Elle permet d'assurer l'homogénéité des gouttes pendant leur transport dans le microcanal. Elle peut aussi être utilisée pour intensifier les transferts entre phases ou accélérer le mélange initial des gouttes.

1.3.6 Transferts de matière entre phases

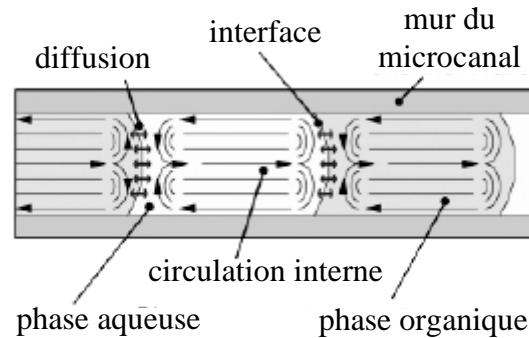


Figure 1-11 : Transferts entre phase en microcanal (Burns et Ramshaw, 2001).

Dans les écoulements gaz/liquide, il semble que le transfert entre phases soit surtout influencé par la vitesse et la longueur des tronçons liquides. La quantité transférée dans le film liquide autour des bulles est négligeable et l'aire d'échange est comparable à celle des extrémités des gouttes (Berčić *et al.* 1997).

Grâce à la convection forcée, le temps de transfert est surtout dû au temps de diffusion d'une espèce jusqu'à l'interface, puis au temps de partage entre les deux phases. Ceci a été modélisé par Harries *et al.* (2003) qui ont utilisé un code CFD pour représenter les structures internes en écoulement liquide/liquide et le transfert d'espèces dissoutes dans les segments et à travers les interfaces. Le temps de consommation des espèces simulé est comparable à celui obtenu dans les expériences de Burns et Ramshaw (2001). Ces derniers ont dosé par colorimétrie le transfert de l'acide acétique de la phase organique (kérosène) vers la phase aqueuse dispersée contenant NaOH ou KOH. Là encore, l'aire d'échange correspond à celle de l'extrémité des segments aqueux. Il semble que le transfert équivaut à un phénomène diffusif sur une longueur égale à la moitié de la largeur du canal et très inférieure à la longueur des gouttes. Les mouvements de convection forcée permettent donc d'homogénéiser les phases et de réduire considérablement les distances à parcourir par diffusion pour atteindre les interfaces.

1.3.7 Mélange des gouttes réactives

Le mélange initial à l'intérieur des gouttes contenant des réactifs semble être très sensible à l'orientation initiale des fluides dans la goutte (Tice *et al.*, 2003). Lorsque les réactifs sont situés chacun dans un hémisphère de la goutte, symétriquement par rapport à l'axe médian du canal, le phénomène est amorcé par la diffusion et est donc relativement lent. D'autres configurations permettent d'accélérer le processus en bénéficiant des mouvements de convection forcée.

1.3.7.1 Compétition convection/diffusion

Lorsque la configuration initiale des produits est telle qu'ils occupent chacun la moitié avant ou arrière de la goutte, les mouvements de convection forcée sont aussitôt efficaces pour entrelacer les fluides à l'intérieur de la goutte. Le mélange obtenu dans cette configuration a été modélisé par Handique et Burns (2001) dans un canal de grand facteur de forme (largeur $w \ll$ hauteur h). Deux situations définies en comparant la vitesse de goutte U_g et une vitesse critique U_c définie lorsque le temps de diffusion (pour un système cylindrique) est égal au temps de transport de la goutte sur sa longueur :

$$U_c = \pi^2 \cdot \frac{L_g}{w} \cdot \frac{D}{w} = \frac{U_d}{f_d} \quad \text{Équation 1-19}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Si } U_g \gg U_c, f_d \gg 1 : T_{\text{mel}} &= \frac{w^2}{D} \cdot \left(\frac{0.3}{f_d} + 0.008 \right) \approx 0.01 \cdot \frac{w^2}{D} \\ \text{Si } U_g \ll U_c, f_d \ll 1 : T_{\text{mel}} &= \frac{0.75 \cdot w^2}{f_d^2 \cdot D} \approx 100 \cdot \frac{w^2}{D} \end{aligned} \right\} \quad \text{Équation 1-20}$$

1.3.7.2 Advection chaotique et « transformation du boulanger »

Le temps de mélange dans les microgouttes peut être réduit en générant de l'advection chaotique. Comme dans le cas des canaux en écoulement monophasique, celle-ci peut être obtenue lorsque les gouttes circulent dans des canaux coudés (cf. section 1.2.4). À chaque rotation au passage d'un angle, les gouttes sont déformées et les fluides internes réorientés, comme cela est illustré sur la figure 1-12. La ligne de séparation des deux composés se retrouve perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement alors qu'elle est initialement parallèle. Ainsi, selon le nombre d'angles traversés, des couches de fluides de plus en plus fines se retrouvent empilées au sein de la goutte. De plus, la dissymétrie est accrue grâce aux différences de vitesse à l'intérieur et à l'extérieur de l'angle (Stone et Stone, 2005). L'amincissement et l'empilement des couches de fluides permettent de réduire l'épaisseur de diffusion nécessaire pour obtenir une solution homogène. Song *et al.* (2003a) montrent que le phénomène suit la loi dite « du boulanger » qui permet de prédire le temps de mélange interne aux microgouttes :

$$T_{\text{mel}}^{\text{theo}} \propto \frac{L_g}{U_g} \cdot \log\left(\frac{w \cdot U_g}{D}\right) = \frac{L_g}{U_g} \cdot \log(\text{Pe}) \quad \text{Équation 1-21}$$

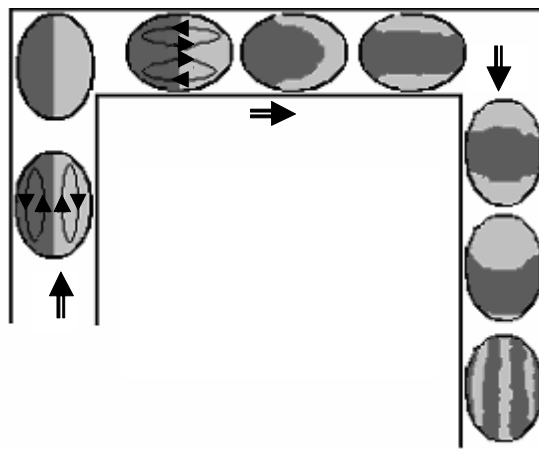


Figure 1-12 : Advection chaotique générée dans des gouttes transportées dans un canal coudé (inspirée de Song *et al.*, 2003a).

Le phénomène d'advection chaotique dans les gouttes a aussi fait l'objet de nombreuses simulations. Elle peut être générée dans une goutte oscillante sphérique en faisant tourner le champ de vitesse autour d'un axe radial (Angilella et Brancher, 2002), ou encore dans une goutte immergée dans un liquide et mise en mouvement par effets thermocapillaires (Griogoriev, 2005), ou encore en appliquant

successivement un profil de vitesse uniforme et un profil de vitesse cisailé entre les bords de la goutte (Stone et Stone, 2005). Les résultats obtenus dans ces études peuvent être appliqués aux écoulements liquide/liquide contraints dans des microcanaux. Ils montrent que l'efficacité du mélange dépend du nombre d'invariants dans le système. Ainsi, il semblerait que le passage d'un seul coude crée une dissymétrie mais ne suffirait pas à homogénéiser complètement un traceur non diffusif au sein des gouttes (Griogoriev, 2005).

Afin de prendre en compte les effets dus à la déformation de la goutte, Muradoglu et Stone (2005) utilisent une méthode de capture de front pour simuler les effets advectifs à l'intérieur de gouttes bidimensionnelles circulant dans un microcanal coudé. Ce travail répond aux questions concernant le mélange initial des gouttes dans les canaux coudés et les effets des paramètres adimensionnels (nombres capillaire et de Reynolds, rapport de viscosité et diamètre relatif des gouttes). Le mélange est quantifié et visualisé par un suivi de particules. L'efficacité du mélange augmente clairement lorsque le nombre capillaire diminue. La déformabilité de la goutte semble avoir un gros impact sur les recirculations internes. Le mélange est meilleur lorsque le diamètre de la goutte s'approche de la taille du canal ou lorsque le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue diminue. En revanche, le nombre de Reynolds ne semble pas avoir d'effet notable sur le mélange, même si celui-ci est légèrement meilleur lorsque Reynolds diminue.

1.4 Conclusion et justification du travail de thèse

Les microréacteurs liquide/liquide sont très prometteurs pour l'acquisition rapide de données de base relatives aux transferts et aux cinétiques réactionnelles. En effet, les produits sont isolés, transportés et mélangés efficacement par les effets diffusifs et convectifs qui ont lieu au sein des gouttes. Chacune d'entre elles se comporte comme un réacteur batch transporté à vitesse constante par le courant porteur. Par ailleurs, les très faibles quantités de produits manipulées et les grandes capacités de transfert offertes ouvrent de larges possibilités d'applications à des réactions potentiellement dangereuses. Cependant, l'utilisation des microréacteurs diphasiques pour l'acquisition de données cinétiques n'a pas été validée à ce jour. De plus, une caractérisation précise des micro-écoulements diphasiques reste nécessaire.

Tout d'abord, peu d'études concernant le mélange en microgoutte ont été menées. Nous ne disposons pas de données propres à des gouttes évoluant dans des canaux rectilignes et où les réactifs sont chacun confinés dans un hémisphère, symétriquement par rapport à l'axe médian du canal. D'autre part, plusieurs dimensions et formes de canaux ont été étudiées dans la littérature, mais l'effet du changement d'échelle n'a pas été clairement exploré. Dans un premier temps, nous effectuerons donc des expériences pour estimer le temps de mélange interne aux gouttes en fonction des conditions opératoires. Des canaux de différentes tailles seront réalisés afin d'évaluer l'impact de l'échelle sur ce phénomène.

Par ailleurs, aucune étude numérique d'écoulement liquide/liquide ne combine un fort rapport de viscosité entre phases, un microcanal rectiligne et le suivi de la déformation des interfaces en trois dimensions. Pour mieux connaître l'hydrodynamique de ces écoulements, nous mènerons des simulations numériques diphasiques de l'écoulement. Les champs de vitesse ainsi obtenus doivent être intégrés aux études des réactions ou des transferts dans ce type d'écoulement. Nous exploiterons les résultats des simulations pour étudier l'influence des paramètres opératoires non seulement sur les recirculations et donc sur les mécanismes de mélange, mais aussi sur l'épaisseur de phase continue et les vitesses de glissement qui n'ont pas été caractérisées pour des écoulements liquide/liquide en section carrée.

Enfin, très peu de réactions chimiques ont été réalisées et suivies au sein même des gouttes circulant dans les microcanaux. Les principales sont des réactions fluorescentes et leur suivi n'est donc pas généralisable à d'autres types de réaction. Par ailleurs, il convient de se demander si les données acquises en microréacteur sont extrapolables. Après avoir montré comment le temps de mélange peut être réduit dans les microcanaux, nous montrerons alors comment une réaction chimique peut être suivie dans ces micro-unités par micro spectrométrie Raman, ainsi que ses données stoechiocinétiques extraites et utilisées pour le dimensionnement de nouveaux appareils de production.

2 MÉLANGE DE GOUTTES CONFINÉES EN MICROCANAL RECTILIGNE

2.1 Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude expérimentale du mélange de gouttes transportées dans des microcanaux rectilignes. L'objectif est de déterminer des lois permettant d'exprimer le temps de contact entre deux réactifs en fonction des paramètres opératoires du système et de proposer des explications sur les phénomènes mis en jeu. Nous nous intéressons en particulier à l'influence de la taille de la goutte et de sa vitesse. Des plus, des canaux de tailles différentes sont testés afin d'explorer l'impact du changement d'échelle. Pour permettre la visualisation du mélange, une réaction acide/base instantanée est suivie par un indicateur coloré. La réaction est réalisée au sein de gouttes transportées par de l'huile silicone dans des canaux carrés de différentes tailles échelonnées entre 100 et 1000 μm de côté. Les résultats sont mesurés grâce à l'utilisation couplée d'une caméra rapide et d'un microscope.

2.2 Montage expérimental pour l'observation du mélange

2.2.1 Génération des gouttes dans les microcanaux

Les microréacteurs utilisés sont des microcanaux totalement en PDMS (poly-diméthylsiloxane) à sections carrées de surface S et de côté w égal à 100, 250, 500 et 1000 μm respectivement (cf. section 1.1.4 et annexe A). Les masques qui ont servi à réaliser ces microcanaux sont fournis sur la figure 2-1. Comme cela est schématisé, chacun des réactifs aqueux ainsi que l'huile silicone (PDMS) sont injectés dans des canaux séparés. Le PDMS étant un matériau hydrophobe, les gouttes aqueuses sont naturellement générées par arrachage à l'intersection du courant aqueux avec l'huile. Elles sont enfin transportées à vitesse constante U_g dans un canal droit.

La figure 2-2 montre le détail d'un microréacteur en fonctionnement au niveau de la zone d'arrachage des gouttes. Les réactifs en solution aqueuse se rencontrent sur une distance très courte en un écoulement co-courant avant la formation des gouttes. Afin de symétriser l'arrachage de la goutte, l'huile est amenée au niveau de l'intersection par deux courants frontaux. A débits de fluide fixés, les gouttes ainsi formées sont monodisperses. Vues du dessus, elles ont une forme d'ogive de largeur w_g et de longueur L_g . La dissymétrie de courbure de l'interface entre l'avant et l'arrière de la goutte est due au gradient de pression ; elle est plus ou moins prononcée en fonction des débits imposés et des dimensions du microcanal.

A géométrie de canal et propriétés des fluides fixées, la taille et la vitesse des gouttes peuvent aisément être modifiées en jouant sur les débits de phase dispersée Q_d et de phase continue Q_c (cf. tableau 2.2). Cristobal *et al.* (2006) montrent que la taille des gouttes générées dépend du rapport entre le débit d'huile et le débit de phase dispersée. Ainsi, dans un canal donné, conserver le rapport Q_d/Q_c tout en faisant varier le débit total $Q_t = Q_c + Q_d$ permet d'obtenir des gouttes de même taille et de vitesses différentes ; la distance entre deux gouttes consécutives est elle-aussi conservée.

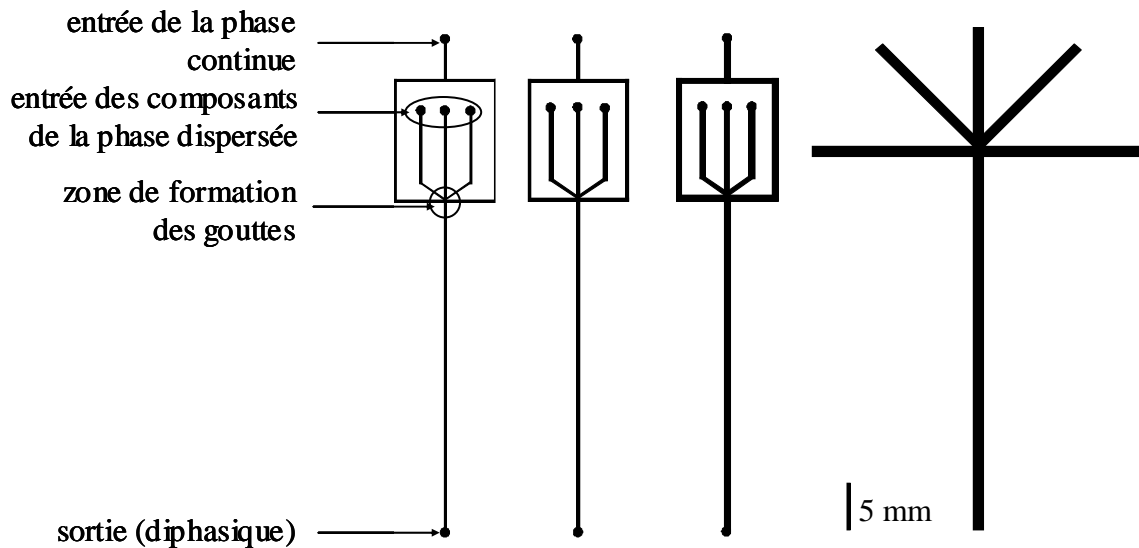


Figure 2-1 : Dessin des masques utilisés pour la fabrication des microcanaux. De gauche à droite, la largeur des canaux est 100, 250, 500, 1000 μm respectivement. Ces canaux sont destinés à la génération d'écoulements diphasiques eau/huile. Pour des raisons pratique de fabrication, la longueur de la puce microfluidique est limitée à la longueur d'une lame de microscope standard (75 mm) ; sur les canaux les plus larges, l'huile silicone comporte deux entrées de part et d'autre du canal principal, alors que les puces contenant des canaux plus petits offrent suffisamment d'espace pour positionner une entrée d'huile divisée ensuite en deux courants.

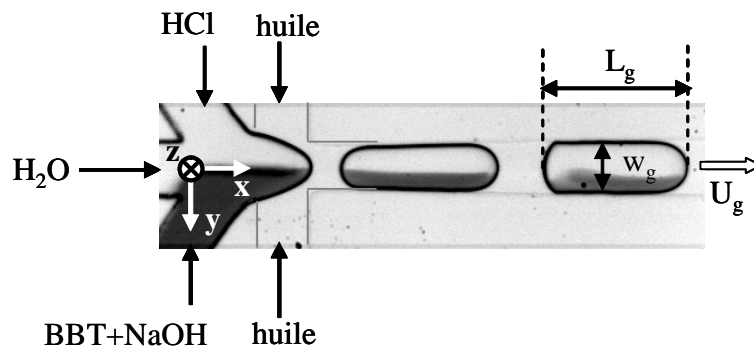


Figure 2-2 : Génération de gouttes à trois constituants dans les microcanaux. Exemple dans un canal de 100 μm de côté où le débit total de la phase dispersée est de 525 $\mu\text{L.h}^{-1}$ et le débit total de la phase continue de 350 $\mu\text{L.h}^{-1}$. La phase continue est composée de PDMS et a donc le même indice optique que le matériau dans lequel sont formés les canaux, ce qui rend les parois peu visibles ; pour plus de clarté, celles-ci ont été soulignées au niveau de l'intersection huile/réactifs aqueux.

2.2.2 Réaction

Afin de visualiser le mélange, une réaction acide/base est suivie par un indicateur coloré. C'est une réaction de type protonique qui peut être considérée instantanée, avec une constante de réaction k^0 de l'ordre de 10^9 mol.s^{-1} . Aussi, le temps caractéristique de réaction de l'ordre de 10^{-8} s est négligeable devant le temps de mélange interne aux gouttes (supérieur à plusieurs ms). Parmi les nombreux indicateurs colorés acido-basiques disponibles (cf. annexe D), le bleu de bromothymol (dibromo,3',3"-thymolsulfonephthaléine) est choisi pour sa zone de virage à pH neutre et le fort contraste de couleur offert entre ses couleurs basique (bleu) et acide (jaune). Il présente aussi l'avantage d'être soluble dans l'eau en forte concentration (10 mg.L^{-1}). Comme cela est montré sur la figure 2-2, la forme basique

foncée est facilement détectable sur les images par ses niveaux de gris que le montage expérimental permet de visualiser.

Les deux réactifs suivants sont introduits dans les gouttes avec le même débit Q_{ab} :

- bleu de bromothymol (BBT) dissous à la concentration 5 mol.L^{-1} dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à pH 9 (solution bleue),
- acide chlorhydrique (HCl) à pH 4 (solution incolore).

Afin de séparer les courants de ces réactifs pendant leur temps de contact avant la formation des gouttes, un faible flux d'eau (4.8 % du volume réactionnel) est injecté comme fluide tampon. Le débit total de phase dispersée est alors donné par :

$$Q_d = 2.1 \cdot Q_{ab} \quad \text{Equation 2-1}$$

Lorsque l'acide se mélange à la base, l'indicateur coloré vire au jaune. La mise en contact des réactifs peut donc être suivie par la « décoloration » de la goutte. Lorsque les réactifs sont totalement mélangés, le pH est légèrement supérieur à 4 et la goutte est donc entièrement jaune.

2.2.3 Conditions opératoires

Les propriétés des fluides utilisés sont récapitulées dans le tableau 2-1.

Les plages de débits balayées dans chacune des géométries de microréacteurs et les caractéristiques des gouttes qui en découlent sont récapitulées dans le tableau 2-2. Ces conditions opératoires sont choisies pour répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, les conditions de débit doivent être telles que le facteur de forme α défini comme le rapport entre la longueur et la largeur de gouttes soit supérieur à l'unité :

$$\alpha = \frac{L_{gr}}{w_{gr}} > 1 \quad \text{Equation 2-2}$$

Ainsi, les gouttes touchent les parois du canal, ce qui génère des mouvements internes de convection forcée.

Par ailleurs, l'orientation initiale des fluides dans les gouttes doit être similaire dans toutes les expériences afin de pouvoir comparer l'influence de la taille et de la vitesse sur les mécanismes de mélange. Dans le cas le plus courant, les réactifs gardent la position relative qu'ils ont dans l'écoulement co-courant et occupent chacun une moitié de goutte, symétriquement par rapport au plan médian (xz). Comme cela est illustré sur la figure 2-2, la configuration choisie est celle où le BBT basique occupe la partie de la goutte correspondant aux y positifs et l'acide celle correspondant aux y négatifs. Dans quelques cas où les débits sont faibles et le temps d'arrachage de la goutte longs, les fluides tourbillonnent pendant l'arrachage de la goutte, si bien qu'ils traversent le plan (xz) (cf. figure 2-3). Les expériences sont effectuées sur des plages de débits où ce phénomène est négligeable et où le confinement des réactifs dans un hémisphère de la goutte est respecté.

Produit	Huile PDMS	HCl	NaOH+BBT	Eau
Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	980	1000	1000	1000
Viscosité μ (Pa.s)	0.019	0.001	0.001	0.001
Tension superficielle (N.m ⁻¹)	0.023	-	-	0.073
Tension interfaciale avec l'huile σ (N.m ⁻¹)	×	0.018	0.030	0.038
Coefficient de diffusion D dans le BBT basique (m ² .s ⁻¹)	immiscible	3.10 ⁻⁹	×	~ 10 ⁻⁹

Tableau 2-1: Propriétés physico-chimiques des fluides utilisés à 20°C. Les propriétés de l'huile PDMS sont données par le fournisseur (Sigma-Aldrich). Les tensions superficielles des composés ainsi que les tensions interfaciales entre l'huile et les solutions aqueuses ont été mesurées par la méthode de Wilhelmy (tensiomètre du LGC). Le coefficient de diffusion de l'acide dans le BBT basique a été estimé en mesurant le cône de diffusion dans un écoulement co-courant (cf. section 1.2.3 et annexe C).

Largeur du canal w (μm)	100	250	500	1000
Débit de réactif Q_{ab} ($\mu\text{L.h}^{-1}$)	100-450	250-1500	500-4000	2000-3600
Débit d'huile Q_c ($\mu\text{L.h}^{-1}$)	120-1068	300-6000	1000-10870	2100-6250
Vitesse des gouttes U_g (m.s ⁻¹)	0.01-0.054	0.008-0.053	0.004-0.019	0.002-0.004
Volume de gouttes V_g (nL)	0.811-3.693	12.54-76.9	98-930	2242-4217
Fréquence des gouttes f (Hz)	31-216	6-57	1.7-10	0.4-0.9
Facteur de forme des gouttes α	1.4-4.0	1.8-8.9	1.4-8.8	3.5-4.2

Tableau 2-2 : Domaine des conditions opératoires balayées pendant les expériences.

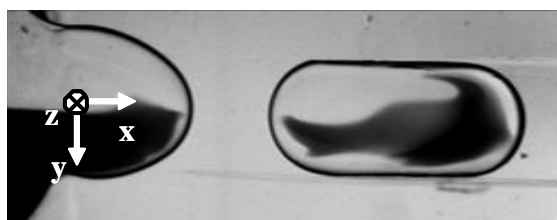


Figure 2-3 : Orientation des fluides dans une goutte qui vient d'être générée dans un canal de 1 mm de large où le débit total de la phase dispersée est de 4200 $\mu\text{L.h}^{-1}$ et celui de la phase continue de 8000 $\mu\text{L.h}^{-1}$. Dans ce type de configuration, les réactifs traversent le plan de symétrie longitudinal (xz) de la goutte. Ces points expérimentaux ne sont pas comptabilisés dans les résultats.

2.2.4 Matériel

Le montage expérimental est illustré sur la figure 2-4. Les fluides utilisés sont stockés dans des seringues en verre (Hamilton Gastight, volume 1 mL pour l'eau, 5 mL pour l'huile silicone, l'acide et le BBT basique) montées sur des pousse-seringues (Harvard Apparatus, PHD 2000). L'injection se fait au travers de tubes en polyéthylène (PE20, diamètres interne 0.38 mm et externe 1.09 mm). Ces tubes sont connectés aux seringues par l'intermédiaire d'aiguilles (27G 1/2", Becton Dickinson) et insérés

directement dans les trous percés à cet effet dans le PDMS des puces microfluidiques (cf. section 1.1.4 et annexe A).

L'acquisition s'effectue à l'aide d'une caméra rapide (Phantom V4.2, Vision Research, Inc.) montée sur un microscope (Olympus IX51). L'éclairage de l'échantillon se fait en lumière transmise grâce à une lampe halogène (100 W) dont l'illumination est centrée. Plusieurs objectifs de grossissement différents sont utilisés afin d'adapter la fenêtre d'observation à la taille du canal étudié (cf. tableau 2-2). Les paramètres d'acquisition de la caméra (fréquence d'acquisition et temps d'exposition) sont choisis suivant les plages de vitesses de gouttes balayées dans chacune des configurations (cf. tableau 2-2) ; le temps d'exposition doit être assez grand pour capter suffisamment de lumière, et assez petit pour que les gouttes n'apparaissent pas floues en raison de leur déplacement entre deux acquisitions. La résolution des images est généralement de 128×520 pixels², ce qui est suffisant pour cadrer les images sur le canal observé.

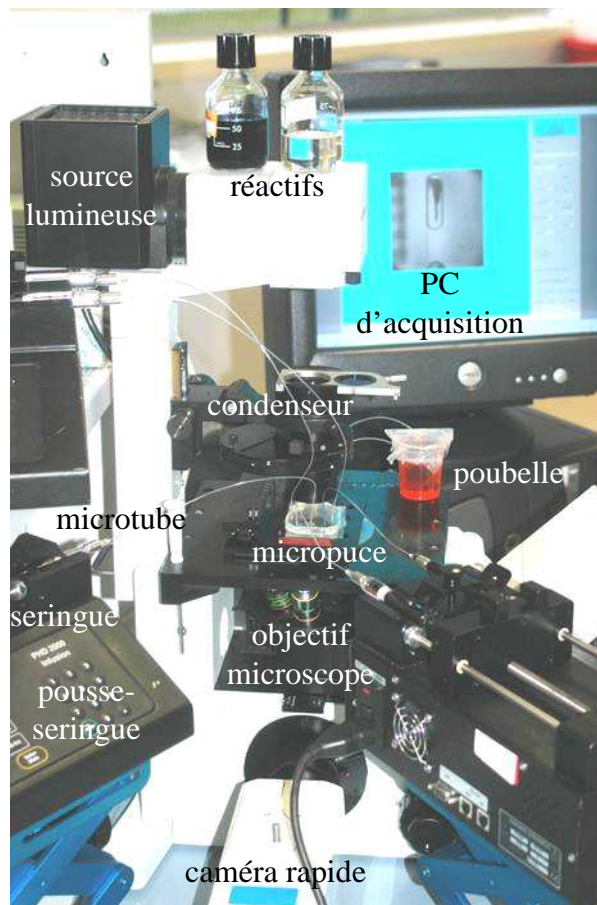


Figure 2-4 : Montage expérimental de la puce microfluidique : injection des fluides et acquisition des images grâce au couplage microscope/caméra rapide.

Largeur du canal (μm)	100	250	500	1000
Grossissement de l'objectif	10	4	2	2
Temps d'exposition (μs)	100	200	400	900
Fréquence d'acquisition (images/s)	2100	300	100	100
Intervalle entre deux images (ms)	0.48	3.3	10	10

Tableau 2-3 : Types d'objectifs et paramètres d'acquisition de la caméra rapide adaptés pour observer les écoulements dans les microcanaux de différentes tailles.

2.2.5 Choix et mesure du temps de mélange

Le temps mélange est détecté visuellement lorsque les pixels gris caractéristiques de la couleur basique du BBT ne peuvent plus être distingués. Comme le microscope est monté en transmission, toute la hauteur du canal est sondée et l'absence de coloration signifie qu'il n'y a plus de zone de BBT sous forme basique suffisamment concentré ou suffisamment épaisse pour être détectée. Il est important de remarquer que le temps de mélange ainsi défini correspond au temps d'homogénéisation d'une partie seulement de l'acide. En effet, théoriquement, il suffit que 10 % de la solution de HCl se mélange à la solution de NaOH contenant le BBT pour qu'il devienne entièrement jaune. Les images de la réaction étant acquises en niveaux de gris, le BBT en phase acide (jaune) ne peut pas être suffisamment distingué de l'acide qui n'a pas réagi (incolore). Ainsi, à défaut de caractériser le temps d'homogénéisation totale des gouttes, le suivi de la décoloration du BBT permet de suivre l'avancée du front de la zone à pH inférieur ou égal à 7 et donc les mécanismes de pénétration et d'homogénéisation du réactif en excès dans celui en défaut.

Comme cela est illustré sur la figure 2-5, l'origine de la mesure de la longueur de mélange est placée à l'endroit initial de rencontre des réactifs aqueux (origine de l'axe des x). L'origine des axes y et z perpendiculaires à l'écoulement et aux parois du canal principal est située au centre du canal. Trois abscisses sont alors mesurées sur les films acquis à l'aide de la caméra rapide :

- x_{cc} : fin de l'écoulement co-courant où seuls les réactifs aqueux sont en présence. Les canaux sont dessinés tels que : $x_{cc} = 1.25 w$;
- x_{ar} : extrémité de la goutte au moment où elle se détache. A chaque condition expérimentale, x_{ar} est constant pour toutes les gouttes générées ;
- x_{mel} : extrémité de la première goutte où le BBT bleu a totalement disparu.

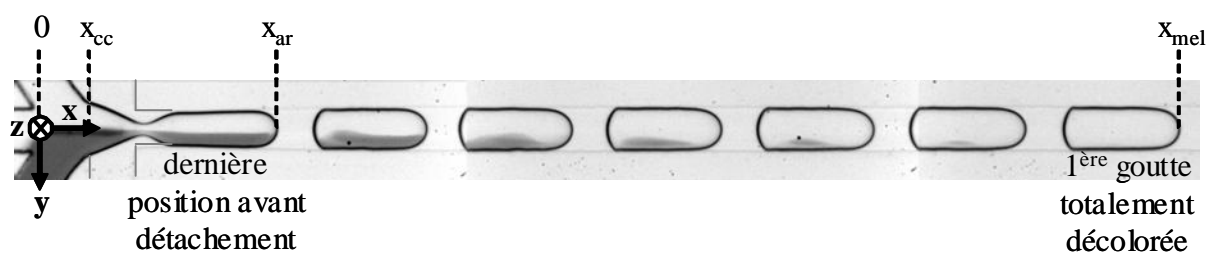


Figure 2-5 : Détermination de la longueur de mélange. Exemple dans un canal de $100 \mu\text{m}$ de côté où le débit total de la phase dispersée est de $525 \mu\text{L.h}^{-1}$ et le débit total de la phase continue de $350 \mu\text{L.h}^{-1}$.

Le temps de mélange total T_{mel} peut être écrit comme la somme de trois composantes :

$$\boxed{T_{mel} = T_{CC} + T_{AR} + T_G} \quad \text{Equation 2-3}$$

Les trois composantes représentent respectivement :

- Temps de l'écoulement co-courant :

$$T_{CC} = \frac{x_{cc} \cdot S}{Q_d} = \frac{x_{cc} \cdot w^2}{2.1 \cdot Q_{ab}} \quad \text{Equation 2-4}$$

T_{CC} correspond au passage du débit total de phase dispersée dans la section du canal sur la longueur x_{cc} .

- Temps lié à l'arrachage de la goutte au niveau de l'intersection eau/huile :

$$T_{AR} = \frac{(x_{ar} - x_{cc}) \cdot S}{Q_t} = \frac{(x_{ar} - x_{cc}) \cdot w^2}{2.1 \cdot Q_{ab} + Q_c} \quad \text{Equation 2-5}$$

T_{AR} correspond au temps de passage moyen de tous les fluides dans la zone où les deux phases sont en présence mais où les gouttes ne sont pas encore formées T_{AR} est bien proportionnel au temps de détachement de deux gouttes consécutives donné par l'inverse de la fréquence (cf. figure 2-6).

- Temps nécessaire à la goutte formée pour s'homogénéiser :

$$T_G = \frac{x_{mel} - x_{ar}}{U_g} \quad \text{Equation 2-6}$$

T_G est décompté entre le détachement et la décoloration complète de la goutte. Il doit être équivalent au temps décompté par la caméra rapide entre la formation de la goutte et sa décoloration totale. Cette vérification est effectuée pour quelques expériences. L'écart est souvent inférieur à 1 % et n'excède pas 4 %. Cela valide également que les gouttes s'écoulent à vitesse constante.

Dans nos conditions expérimentales, le temps total de mélange T_{mel} mesuré s'échelonne entre 0.049 s et 8.29 s. Il est donc la somme du temps écoulé avant l'arrachage de la goutte ($T_{CC}+T_{AR}$), puis de celui séparant la première goutte arrachée de celle où le BBT bleu a totalement disparu (T_G). Le tracé du rapport entre ces deux contributions montre que près de 40 % du temps total T_{mel} s'écoule avant le détachement complet de la goutte (cf. figure 2-7). Ce rapport est quasiment constant pendant les expériences ; les mécanismes de transfert restent donc comparables.

La longueur de mélange est dans la plupart des cas supérieure à la longueur de la fenêtre observable avec notre montage optique. Pour chaque condition expérimentale, plusieurs films sont acquis en décalant les fenêtres d'observation suivant l'axe des x pour qu'elles se suivent. Les repères en x sont faits grâce à des graduations placées le long du canal hors de la fenêtre d'acquisition. Par cette méthode, la précision des mesures de la longueur de mélange est évaluée à la largeur du canal utilisé w. Le déplacement de la goutte se faisant à la vitesse U_g , l'erreur expérimentale sur la valeur du temps de mélange est alors obtenue par la relation suivante :

$$err = \frac{w}{U_g \cdot T_{mel}} \quad \text{Equation 2-7}$$

Dans ces conditions, la moyenne de cette erreur est de 4 % et elle ne dépasse pas 8 % (cf. figure 2-8). Elle est très supérieure à l'incertitude occasionnée par la fréquence d'acquisition de la caméra rapide (intervalle entre deux images données dans le tableau 2-3) qui est donc négligeable pour le calcul de la marge d'erreur expérimentale. Par ailleurs, dans chaque condition expérimentale, le temps de mélange est moyenné sur plusieurs gouttes, augmentant ainsi la précision statistique des résultats.

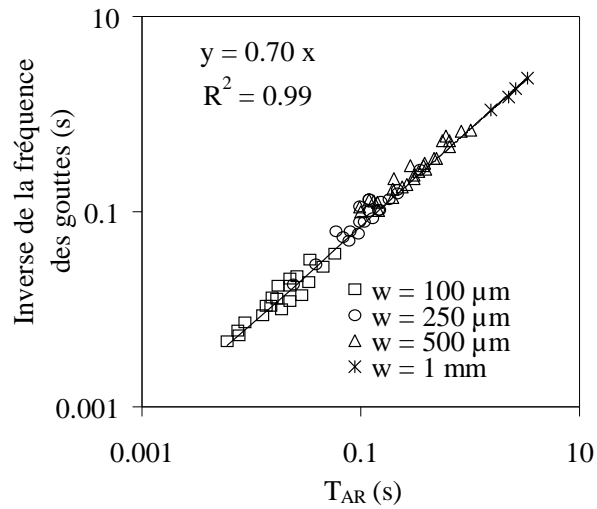


Figure 2-6 : Contribution du temps de détachement des gouttes par rapport à T_{AR} .

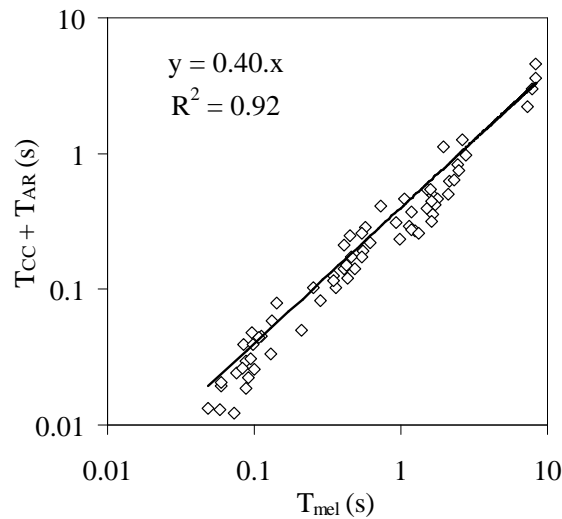


Figure 2-7 : Contribution du temps écoulé avant le détachement complet des gouttes en fonction du temps total de mélange T_{mel} .

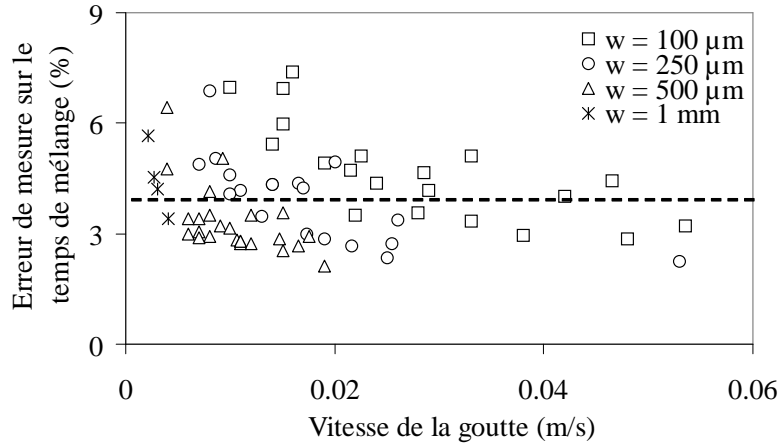


Figure 2-8 : Estimation de l'erreur expérimentale sur le temps de mélange T_{mel} .

En conclusion, pour chaque expérience effectuée à largeur de canal w et débits de fluides Q_c et Q_d fixés, il est possible de relever les caractéristiques de la goutte formée : longueur L_g , largeur w_g , vitesse U_g , fréquence f , ainsi que le temps de mélange T_{mel} . Les résultats sont moyennés sur 3 gouttes pour chacune des 67 conditions expérimentales retenues qui sont détaillées dans l'annexe E. Voyons maintenant les résultats observés concernant les caractéristiques de l'écoulement des gouttes et les temps de contact des réactifs.

2.3 Caractéristiques de l'écoulement

2.3.1 Nombres adimensionnels

Les valeurs expérimentales des nombres adimensionnels caractéristiques de l'écoulement des gouttes dans les microcanaux sont reportées sur la figure 2-9. Les principales grandeurs caractéristiques sont les suivantes :

- Nombre de Reynolds

$$Re = \frac{\rho_c \cdot U_g \cdot d_h}{\mu_c} = \frac{\rho_c \cdot U_g \cdot w}{\mu_c} \quad \text{Equation 2-8}$$

d_h étant le diamètre hydraulique du canal défini à partir de la section S du canal et du périmètre mouillé Π :

$$d_h = \frac{4 \cdot S}{\Pi} = w \quad \text{Equation 2-9}$$

Le nombre de Reynolds compare les effets inertiels et visqueux. Dans nos conditions opératoires, la plage de valeurs balayée par le nombre de Reynolds est à peu près indépendante de l'échelle du canal. Dans tous les cas, $0.05 < Re < 0.65$. L'écoulement est donc laminaire et les effets inertiels négligeables.

- Nombre capillaire

$$Ca = \frac{\mu_c \cdot U_g}{\sigma} \quad \text{Equation 2-10}$$

Le nombre capillaire compare les effets visqueux et interfaciaux. Comme les fluides utilisés ont les mêmes propriétés tout au long des expériences, le nombre capillaire est proportionnel aux vitesses des gouttes. Comme celles-ci, les nombres capillaires accessibles sont donc plus petits dans les grands canaux. Dans tous les cas, $0.001 < Ca < 0.036$. Ces petites valeurs de Ca montrent que les forces capillaires dominent les forces visqueuses.

- Nombre de Bond

$$Bo = \frac{\rho_c \cdot g \cdot w^2}{\sigma} \quad \text{Equation 2-11}$$

Le nombre de Bond compare les effets de gravité (paramétrés par l'accélération de la pesanteur g égale à 9.81 m.s^{-2}) et les phénomènes interfaciaux. Il est évidemment sensible à l'échelle et nos valeurs expérimentales balayent deux décades. Néanmoins, même dans les canaux d'un millimètre de côté, $Bo < 1$, ce qui permet de conclure que les effets de gravité sont négligeables par rapport aux forces capillaires.

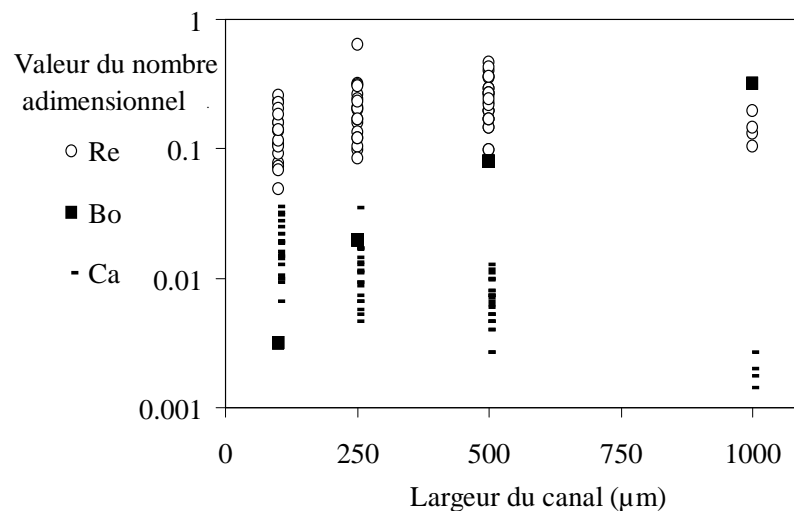


Figure 2-9 : Valeurs expérimentales des nombre adimensionnels caractéristiques de l'écoulement. À chaque largeur de canal, les symboles correspondent à des débits différents.

2.3.2 Vitesse des gouttes

La vitesse débitante moyenne dans le canal où s'écoulent les gouttes est :

$$\bar{U} = \frac{Q_t}{S} = \frac{2.1 \cdot Q_{ab} + Q_c}{w^2} \quad \text{Equation 2-12}$$

La vitesse des gouttes U_g relevées sur les films expérimentaux est très proche de \bar{U} : sur la figure 2-10, une approximation linéaire donne $U_g = 1.08 \cdot \bar{U}$ avec un bon coefficient de corrélation. Les gouttes s'écoulent donc légèrement plus rapidement que l'écoulement moyen. La vitesse de glissement à l'interface avec l'huile reste très faible.

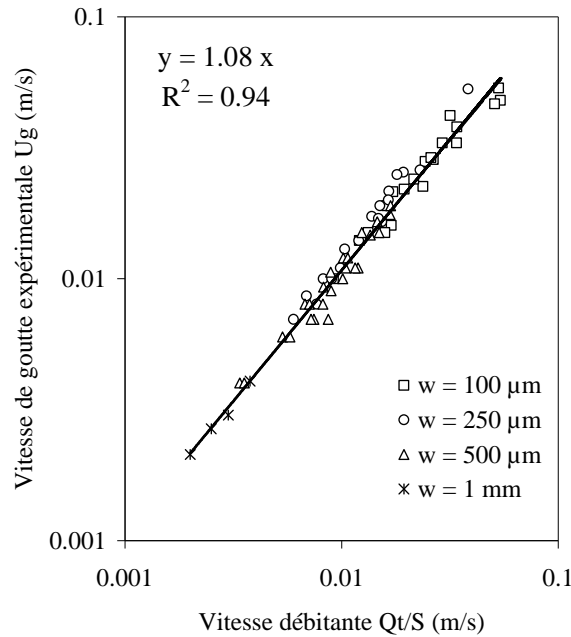


Figure 2-10 : Comparaison entre la vitesse débitante et la vitesse des gouttes.

2.3.3 Forme des gouttes

Le volume des gouttes est fourni expérimentalement à partir de la fréquence et du débit des gouttes par la formule :

$$V_g = \frac{Q_d}{f} \quad \text{Equation 2-13}$$

L'objectif est d'essayer d'évaluer le volume des gouttes à partir de ses caractéristiques géométriques L_g et w_g . Deux représentations simples sont étudiées. La schématisation de la forme de la goutte dans chacun des deux cas testés est représentée sur la figure 2-11.

- Cas a

On suppose que la goutte est un parallélépipède rectangle de longueur L_g , de hauteur w_g égale à sa largeur. Alors :

$$V = L_g \cdot w_g^2 \quad \text{Equation 2-14}$$

- Cas b

On suppose que la goutte est un sphérocyindre de longueur totale L_g et de diamètre w_g . Le volume est donc constitué de celui d'un cylindre à base circulaire de longueur $(L_g - w_g)$ et de diamètre w_g , ainsi que d'une sphère de diamètre w_g , d'où :

$$V = \pi \cdot w_g^2 \cdot \left(\frac{L_g - w_g}{4} + \frac{w_g}{6} \right) \quad \text{Equation 2-15}$$

Le graphe de la figure 2-12 fournit la comparaison de ces deux calculs volumiques avec le volume expérimental de goutte (équation 2-13). Les deux modèles sont linéairement corrélés au volume des gouttes. Ceci dit, le modèle sphérocyindrique sous-estime de près de 40 % le volume des gouttes. Le

modèle parallélépipédique connaît une approximation linéaire avec une pente proche de 0.9. Les gouttes semblent donc avoir une section qui épouse la forme carrée des canaux. Ce résultat est en accord avec l'absence de vitesse de glissement relevée dans la partie 2.3.2. En effet, la vitesse de glissement diminue avec le courant de fuite de la phase continue le long des parois. Dans le cas de la forme parallélépipédique, ce courant de fuite est localisé uniquement dans les angles du canal. Il semble que la vitesse de glissement à l'interface eau/huile augmente avec la courbure de l'interface de la goutte et donc avec le nombre capillaire.

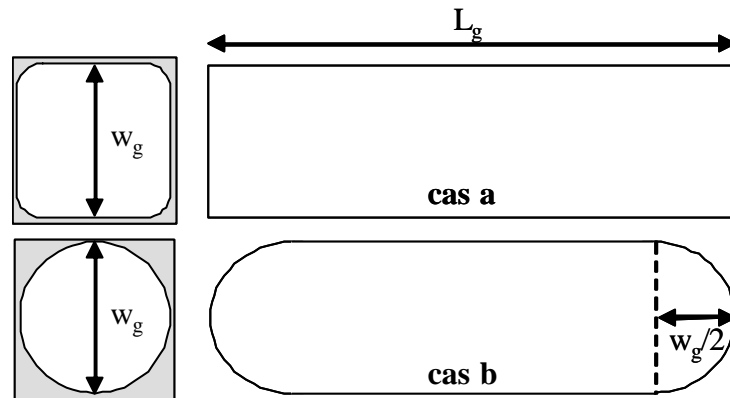


Figure 2-11 : Schématisation simple de la forme de la goutte : parallélépipède rectangle dans le cas a ; sphéro-cylindre dans le cas b. A gauche est représentée l'allure de la goutte environnée d'huile (en gris) dans une section (yz) du canal. A droite est représentée une vue de la goutte dans les plans (xy) et (xz).

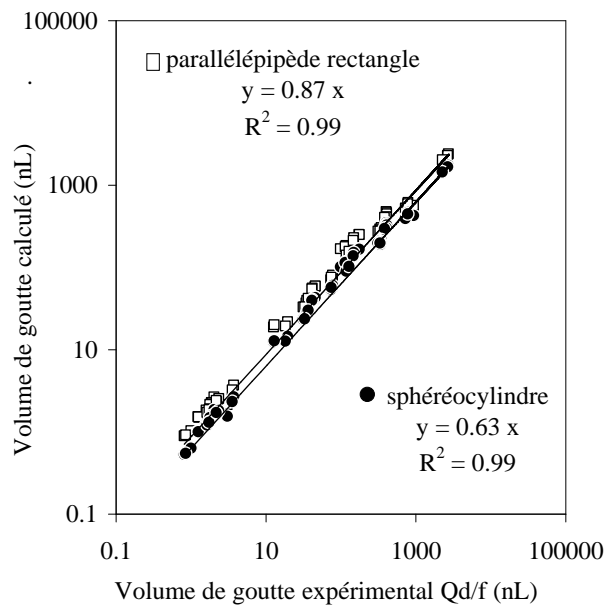


Figure 2-12 : Comparaison entre volumes de gouttes théorique et expérimental dans les cas d'une approximation parallélépipédique ou sphéro-cylindrique.

2.4 Mécanisme de mise en contact des réactifs

2.4.1 Observations générales

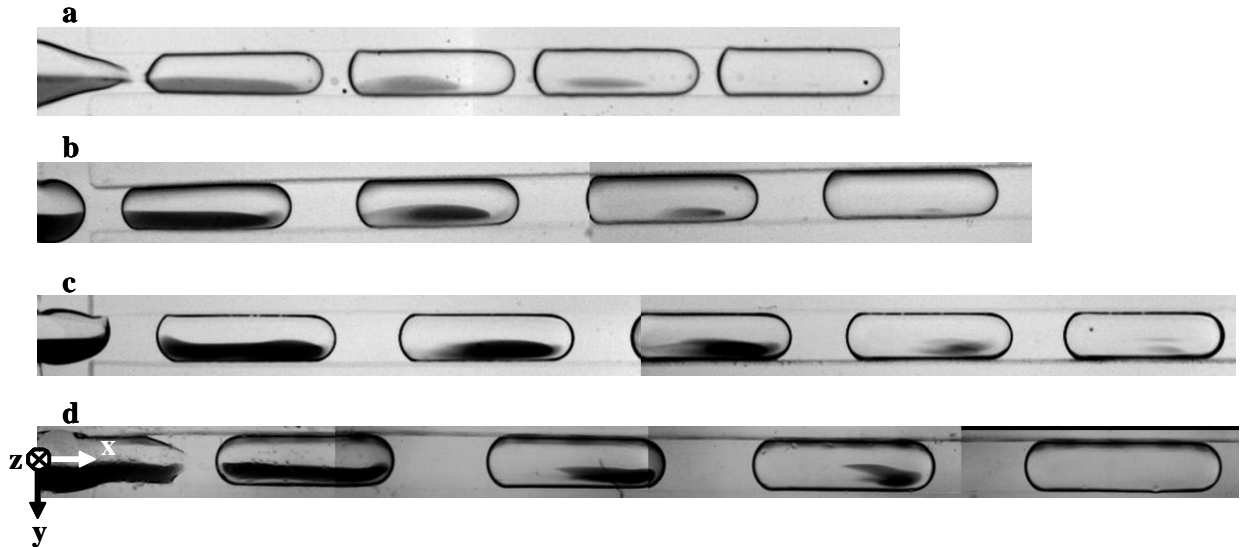


Figure 2-13 : Disparition du BBT bleu dans des gouttes de facteur de forme α égal à 4 à différentes échelles. a : $w = 100 \mu\text{m}$; $Q_d = 440 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 160 \mu\text{L.h}^{-1}$ / b : $w = 250 \mu\text{m}$; $Q_d = 1050 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 800 \mu\text{L.h}^{-1}$ / c : $w = 500 \mu\text{m}$; $Q_d = 4200 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 2500 \mu\text{L.h}^{-1}$ / d : $w = 1000 \mu\text{m}$; $Q_d = 6300 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 4300 \mu\text{L.h}^{-1}$.

La forme basique du BBT reste confinée dans l'hémisphère de goutte où il est initialement injecté, c'est-à-dire celui correspondant aux y positifs. Cela confirme qu'il n'y a pas de ligne de courant traversant le plan de symétrie (xz) des gouttes et que la convection forcée établit des boucles de recirculation situées dans chacun des hémisphères des gouttes (cf. section 1.3.5). La figure 2-13 illustre la disparition de la couleur bleue du BBT pour des gouttes de même facteur de forme α transportées dans des canaux de tailles différentes. Il semble qu'aux petites échelles de 100 et 250 μm , la décoloration est plus rapide à l'avant de la goutte, tandis qu'elle commence par l'arrière de la goutte dans les canaux de largeurs supérieures à 500 μm . Cela laisse présager que l'échelle influence l'allure des boucles de recirculation internes aux gouttes.

2.4.2 Influence des caractéristiques de la goutte sur le temps de mélange

Tout d'abord, regardons séparément l'influence sur le temps de mélange des caractéristiques des gouttes balayées pendant dans les expériences : largeur, volume, vitesse et facteur de forme. Ces résultats sont illustrés pour les quatre tailles de canaux étudiés sur la figure 2-14.

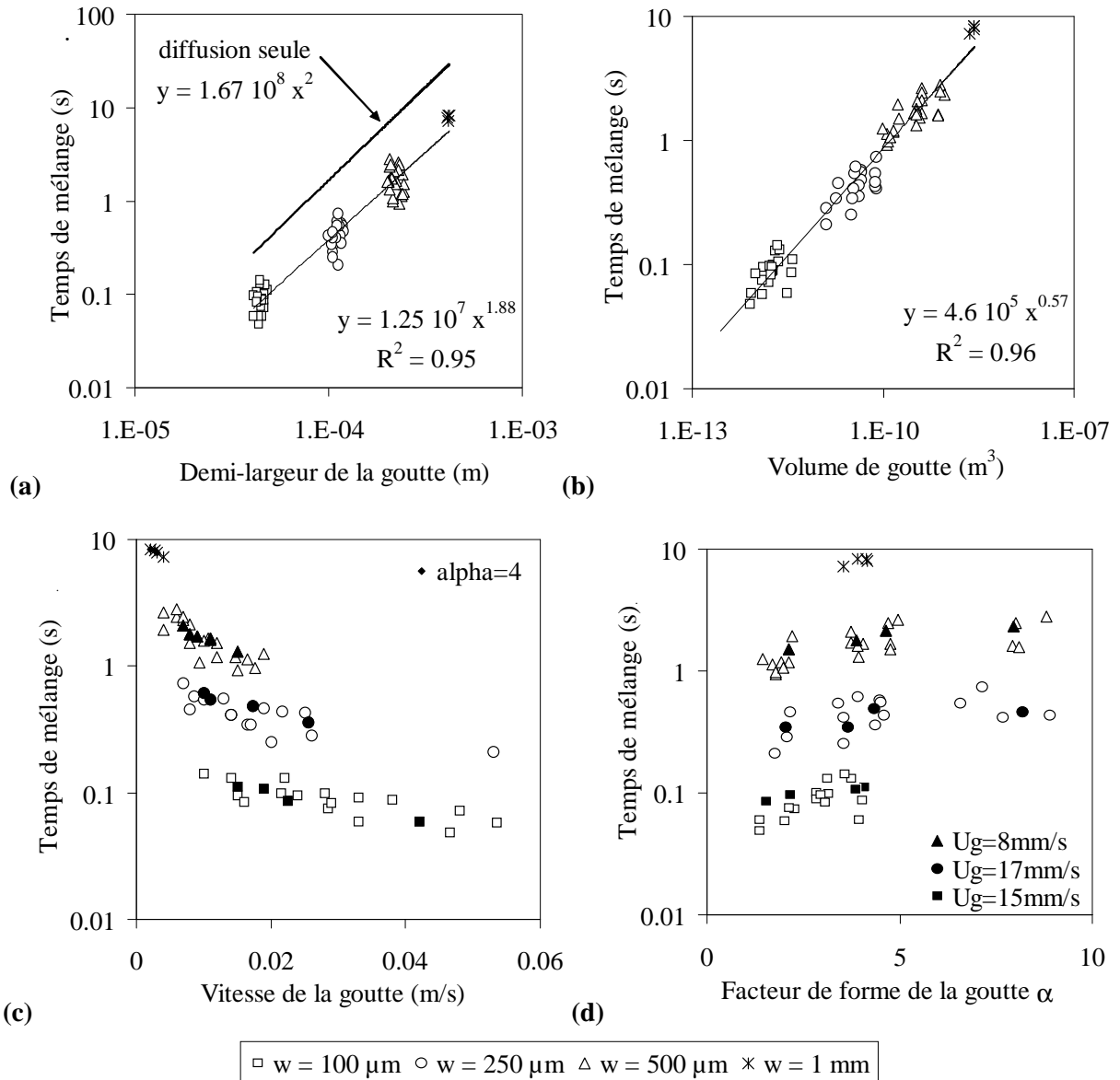


Figure 2-14 : Temps de mélange tracé en fonction des caractéristiques des gouttes : largeur (a), volume (b), vitesse (c) et facteur de forme (d). La forme des symboles correspond à la largeur du canal utilisé. Les symboles pleins correspondent à des gouttes de même vitesse ou de même facteur de forme.

Sur le graphe 2-14(a), il apparaît que le temps de mélange est très sensible à la largeur de la goutte. Celle-ci étant directement reliée à la largeur du canal, il apparaît que l'échelle exerce une grande influence sur l'ordre de grandeur du temps de mélange. Le temps de mélange dans les gouttes est relié à leur taille par une loi de type quasiment diffusif (cf. section 1.2.3) :

$$T_{\text{mel}} \approx K \cdot \left(\frac{w_g}{2} \right)^2 \quad \text{Equation 2-16}$$

où K est une constante (s.m⁻²).

Il est possible d'en tirer un coefficient de diffusion apparent D_{ap} tel que :

$$\left(\frac{w_g}{2}\right)^2 = 2 \cdot D_{ap} \cdot T_{mel} \quad \text{Equation 2-17}$$

$$\text{Numériquement : } D_{ap} = \frac{1}{2 \cdot K} = \frac{1}{2 \times 1.25 \cdot 10^7} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Macroscopiquement, le mélange en goutte peut donc être représenté comme un phénomène diffusif qui transporte les espèces sur la demi largeur de la goutte avec un coefficient de diffusion apparent plus de 13 fois supérieur au coefficient moléculaire D .

L'importance de l'échelle sur le temps de mélange est aussi traduite par la représentation du temps de mélange en fonction du volume de la goutte (cf. figure 2-14(b)). En première approximation, le temps de contact des réactifs dans un hémisphère de la goutte est proportionnel au volume à la puissance 0.6.

Ceci dit, il apparaît que la vitesse des gouttes influence elle-aussi le mélange. Ainsi, sur la courbe 2-14(c), le temps de mélange décroît globalement lorsque la vitesse augmente. Cet effet se confirme plus précisément à chaque largeur de canal si des gouttes ayant le même facteur de forme α sont considérées (par exemple, les symboles noirs correspondent à $\alpha = 4$).

Enfin, le facteur de forme semble avoir une légère influence sur la qualité du mélange : le temps de mélange augmente avec α (cf. figure 2-14(d)). La distinction de gouttes évoluant à vitesse constante (symboles noirs) le confirme.

En conclusion, il semble donc que le temps de mélange dans une goutte dépende fortement de l'échelle mais également de sa longueur et de sa vitesse de déplacement. Ce fait expérimental suggère donc un couplage entre une contribution diffusive et une contribution convective. C'est ce que nous allons exploiter par la suite, après avoir défini le nombre adimensionnel comparant ces deux effets.

2.4.3 Nombre de Péclet

Le nombre adimensionnel de Péclet compare l'importance relative des phénomènes de convection et de diffusion. Généralement, il est de la forme $(U \cdot w)/D$, comparant ainsi la convection et la diffusion sur une même longueur caractéristique de l'écoulement. Afin de l'adapter à notre problématique de mélange en gouttes, nous introduisons ici une nouvelle définition correspondant au rapport entre le temps de diffusion sur la moitié de la goutte T_{diff} et le temps de convection de la goutte sur sa longueur T_{conv} . Pour cela, explicitons ces deux temps caractéristiques :

- Temps de diffusion

En l'absence de convection forcée, la goutte se mélangerait uniquement par diffusion. Dans ce cas, le temps de mélange T_{diff} correspond au temps de diffusion sur la demi largeur de la goutte. Celui-ci obéit donc à l'équation de diffusion :

$$\left(\frac{w_g}{2}\right)^2 = 2 \cdot D \cdot T_{diff} \Leftrightarrow T_{diff} = \frac{w_g^2}{8 \cdot D} \quad \text{Equation 2-18}$$

- Temps de convection

On définit le temps de convection T_{conv} par le temps mis par une goutte pour parcourir sa longueur :

$$T_{\text{conv}} = \frac{L_g}{U_g} \quad \text{Equation 2-19}$$

En fait, le temps de rotation des boucles de recirculation générées par la convection forcée au sein des gouttes serait plus adéquat pour représenter le temps de convection. Celui-ci s'obtient en intégrant le mouvement des fluides le long des lignes de courant qui s'établissent dans le référentiel de la goutte, en post-traitant des champs de vitesse obtenus par simulation ou expérimentalement par le déplacement de particules d'ensemencement injectées dans les gouttes. Ceci nécessite donc une étude locale du champ de vitesse que nous présenterons ultérieurement (cf. chapitre 3). Le temps de convection fourni par l'équation 2-19 est facilement accessible expérimentalement et donc réutilisable par l'expérimentateur. D'après le profil de vitesse établi par la convection forcée dans le référentiel de la goutte (cf. section 1.3.5), T_{conv} représente le temps que met une particule placée près de l'axe de symétrie (xz) pour traverser la goutte dans sa longueur.

Le nouveau nombre de Péclet propre aux phénomènes de transfert dans les gouttes est alors défini à partir de ces deux temps caractéristiques tel que :

$$Pe = \frac{T_{\text{diff}}}{T_{\text{conv}}} = \frac{U_g \cdot w_g^2}{8 \cdot L_g \cdot D} = \frac{1}{8} \cdot \frac{U_g \cdot w_g}{D} \cdot \frac{w_g}{\alpha} \quad \text{Equation 2-20}$$

Plus les valeurs de Péclet sont élevées, plus les phénomènes de convection sont rapides relativement aux phénomènes de diffusion. Aussi, Pe est fonction de trois paramètres expérimentaux qui influencent visiblement le temps de mélange : w_g , U_g et α (cf. partie 1.4.2).

2.4.4 *Épaisseur de diffusion parcourue pendant le temps de mélange*

Par analogie avec la diffusion qui s'établirait dans un écoulement co-courant (cf. section 1.2.3), il est possible de calculer l'épaisseur w_{diff} de diffusion sur laquelle l'acide pénètre l'hémisphère occupé par le BBT basique pendant le temps de mélange T_{mel} :

$$w_{\text{diff}} = \sqrt{2 \cdot D \cdot T_{\text{mel}}} \quad \text{Equation 2-21}$$

Par ailleurs, l'ordonnée relative y_P' d'un point P dans une goutte est définie comme étant sa position w_P adimensionnée par la demi-largeur de goutte :

$$y_P' = \frac{2 \cdot w_P}{w_g} \quad \text{Equation 2-22}$$

Ainsi, P est situé sur le plan de symétrie (xz) de la goutte si $y_P' = 0$, et à l'interface de la goutte et de l'huile le long de la paroi du canal si $y_P' = 1$.

Dès lors, l'ordonnée relative y_{diff} atteinte par l'acide dans l'hémisphère basique de la goutte à la fin du mélange est exprimée par :

$$y_{\text{diff}}' = \frac{2 \cdot w_{\text{diff}}}{w_g} = \frac{2 \cdot \sqrt{2 \cdot D \cdot T_{\text{mel}}}}{w_g} \quad \text{Equation 2-23}$$

D'après l'expression de T_{mel} proposée dans la partie 2.4.2 (cf. équations 2-16 et 2-17), une première approximation de y_{diff}' donne la valeur moyenne : $\bar{y}_{\text{diff}}' = \sqrt{\frac{D}{D_{\text{ap}}}} = 0.55$.

Handique et Burns (2001) ont calculé numériquement l'ordonnée relative du point statique de la circulation interne dans chacun des hémisphères de la goutte ; ils trouvent une valeur de 0.577 très proche de \bar{y}_{diff}' . D'ailleurs, comme cela est illustré sur la figure 2-15, la majorité des films expérimentaux montrent que la position de la dernière tâche noire de BBT à disparaître se situe à une ordonnée relative proche de \bar{y}_{diff}' . Ainsi, grâce à la convection forcée, le mélange est en moyenne atteint lorsque l'acide a diffusé jusqu'au nœud de la recirculation qui a lieu dans l'hémisphère basique de la goutte et non jusqu'au bord de la goutte (cas de la diffusion sans convection).

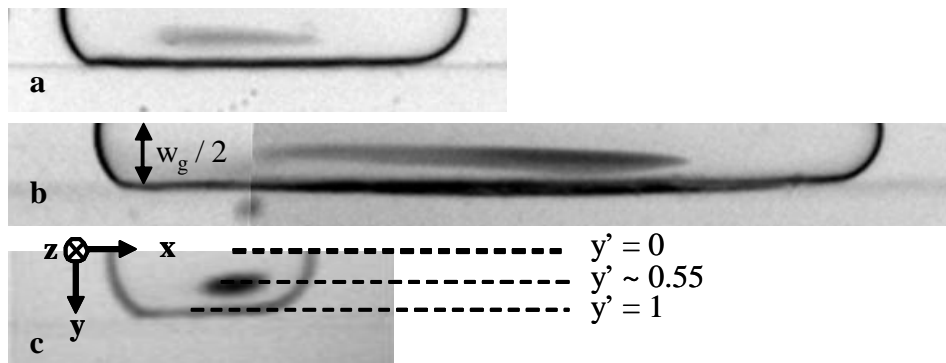


Figure 2-15 : Etat de l'hémisphère $y > 0$ de la goutte avant la disparition complète de la forme basique du BBT. La zone la plus lente à mélanger se situe en moyenne à l'ordonnée relative $y' \sim 0.55$. Les cas illustrés correspondent à plusieurs tailles de canal et rapports de débits : a : $w = 100 \mu\text{m}$; $Q_d = 350 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 120 \mu\text{L.h}^{-1}$ / b : $w = 250 \mu\text{m}$; $Q_d = 2100 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 600 \mu\text{L.h}^{-1}$ / c : $w = 500 \mu\text{m}$; $Q_d = 4200 \mu\text{L.h}^{-1}$; $Q_c = 8000 \mu\text{L.h}^{-1}$.

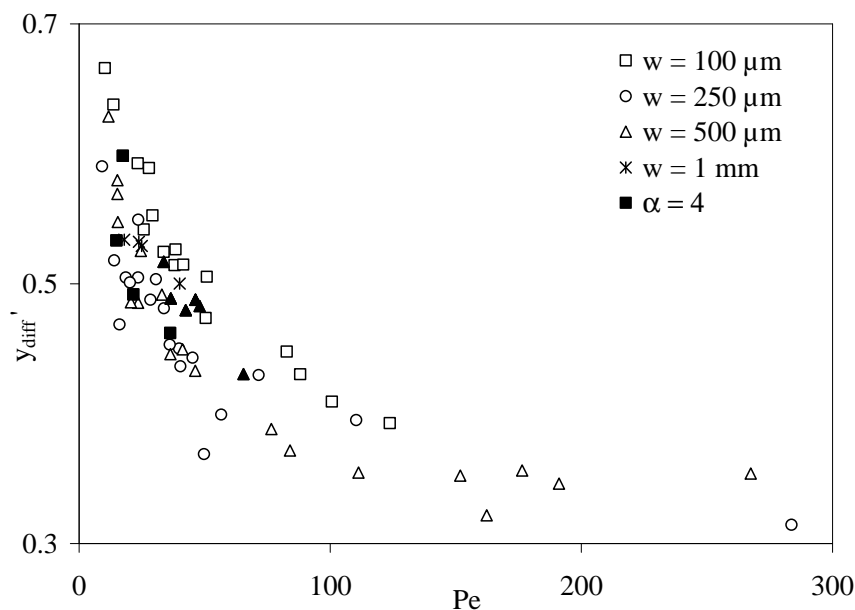


Figure 2-16 : Ordonnée relative de l'acide atteinte par diffusion pendant le temps de mélange T_{mel} en fonction du nombre de Péclet. La forme des symboles correspond à la taille des canaux utilisés. Les symboles pleins correspondent à des gouttes ayant le même facteur de forme $\alpha = 4$.

Plus précisément, la figure 2-16 illustre l'évolution de y_{diff} en fonction du nombre de Péclet. y_{diff} n'est pas constant pendant les expériences mais décroît globalement lorsque Péclet augmente, suivant la même allure quelque soit la largeur du canal. Pour de faibles valeurs de Péclet inférieures à 35, la diffusion domine le processus de mélange et l'ordonnée relative de diffusion de l'acide est proche de la valeur moyenne \bar{y}_{diff} . y_{diff} décroît ensuite jusqu'à atteindre une asymptote à 0.35 pour les valeurs de Péclet supérieures à 100. Ce domaine de grands nombres de Péclet traduit une forte importance relative des phénomènes de recirculation dans le processus de mélange et est facilement atteint avec des gouttes de faible rapport d'aspect α et de vitesse élevée (d'après l'équation 2-20). Cette décroissance de y_{diff} peut être lié à deux phénomènes :

- Le nœud de la recirculation est plus proche du centre de la goutte si bien qu'il est atteint plus rapidement par le produit provenant de l'autre hémisphère ;
- La vitesse de rotation des recirculations internes à la goutte est très élevée. Ainsi, le produit qui progresse par diffusion entre le centre de la goutte et le nœud de la recirculation est convecté de l'autre côté du nœud avant de l'avoir atteint. Des couches concentriques de fluides se créent ainsi au sein de chaque hémisphère de la goutte. L'épaisseur de diffusion nécessaire pour parfaire le mélange est alors réduite à l'épaisseur séparant ces tranches de fluides, et est donc inférieure à la distance séparant le nœud de la recirculation du plan de symétrie (xz).

Afin de compléter ces hypothèses, l'influence du nombre de Péclet sur les autres nombres adimensionnels est testée et représentée sur la figure 2-17. Une large plage de nombres capillaires est balayée à chaque valeur de Péclet ; les deux effets ne semblent donc pas couplés. En revanche, le nombre de Reynolds croît globalement avec celui de Péclet. Les grandes valeurs de Péclet correspondent donc aussi aux plus grands nombres de Reynolds atteints dans les expériences. Pour ces valeurs maximales de nombres de Reynolds, même si l'écoulement reste laminaire ($Re < 1$), il est probable que des effets inertiels dus à l'arrachage de la goutte puissent induire des perturbations qui mélangent les fluides dans la direction radiale donnée par l'axe des y, augmentant ainsi le processus de diffusion apparente et donc entraînant la diminution de y_{diff} . Cette idée est corroborée par les observations faites lors des expériences menées aux nombres de Reynolds les plus élevés (cf. figure 2-18).

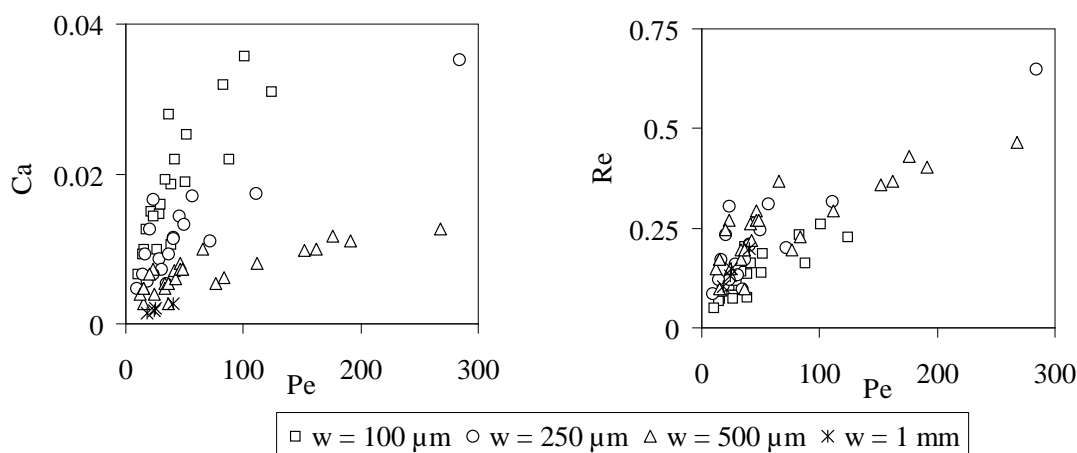


Figure 2-17 : Cartographie suivant le nombre de Péclet des valeurs du nombre capillaire et du nombre de Reynolds balayées pendant les expériences.

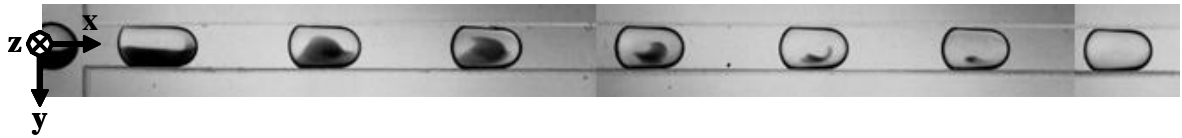


Figure 2-18 : Mélange dans une goutte à grands nombres de Péclet et Reynolds : $Pe = 176$ et $Re = 0.52$ ($w = 500 \mu\text{m}$; $Q_d = 4200 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; $Q_c = 10870 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$). Même si le BBT basique est situé dans l'hémisphère $y > 0$ de la goutte au moment du détachement, le plan de symétrie (xz) n'est pas maintenu tout au long du transport de la goutte dans le canal droit.

En conclusion, il apparaît clairement que le mélange au sein des gouttes est directement lié à l'importance relative des contributions diffusive et convective représentée par le nombre de Péclet. Des hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette dépendance, mais les résultats expérimentaux ne permettent pas de conclure quant à la nature du mécanisme précis. Une telle recherche nécessite une étude locale des champs de vitesse menée dans le chapitre 3 suivant. Néanmoins, ces expériences peuvent d'ores et déjà permettre de proposer des corrélations de prédiction du temps de contact des réactifs en combinant le temps de diffusion T_{diff} et le temps de convection T_{conv} .

2.4.5 Corrélations expérimentales du temps de contact

2.4.5.1 Combinaison linéaire des contributions diffusive et convective

Une première idée simple est d'exprimer le temps de mélange comme la somme d'une contribution diffusive et d'une contribution convective. Pour cela, T_{mel}/T_{diff} est tracé en fonction de T_{diff}/T_{conv} , c'est-à-dire de Péclet (cf. figure 2-19). Une interpolation linéaire des résultats avec une pente égale à 4.5 et une ordonnée à l'origine de 0.10 est obtenue avec un bon coefficient de corrélation (0.97). Le temps de mélange s'exprime alors de la façon suivante :

$$T_{mel} = 0.10 \cdot T_{diff} + 4.5 \cdot T_{conv} \quad \text{Equation 2-24}$$

Il semble donc possible de décomposer le temps de mélange selon deux phénomènes :

- Une étape diffusive où le produit présent dans un hémisphère de la goutte passe dans l'autre par diffusion. Il progresse alors dans le plan (yz) pendant un temps égal à $(0.10 T_{diff})$. L'épaisseur de diffusion correspondante est égale à $(\sqrt{0.10} w_g/2)$ soit une ordonnée relative égale à 0.32.
- Une étape convective où le fluide est transporté par les lignes de courant au sein de l'hémisphère de la goutte. Cette recirculation s'établit sur un temps égal à $(4.5 L_g/U_g)$, c'est-à-dire pendant que la goutte parcourt quatre fois et demi sa longueur.

Cependant, nous avons cherché à quantifier l'écart entre valeur prédite T^{theo} et valeur expérimentale T^{exp} :

$$\text{écart} = \frac{|T_{mel}^{exp} - T_{mel}^{theo}|}{T_{mel}^{exp}} \quad \text{Equation 2-25}$$

L'écart moyen est de 16 % et 31 % des points ont un écart supérieur à 20 % (cf. figure 2-19). L'approximation linéaire donnée par l'équation 2-24 permet donc une représentation pratique du temps de mélange mais l'erreur engendrée est assez grande. Les écarts sont également répartis sur tout

le domaine des vitesses et de taille de canal balayé, mais il semble que les valeurs maximales atteintes augmentent avec le facteur de forme des gouttes.

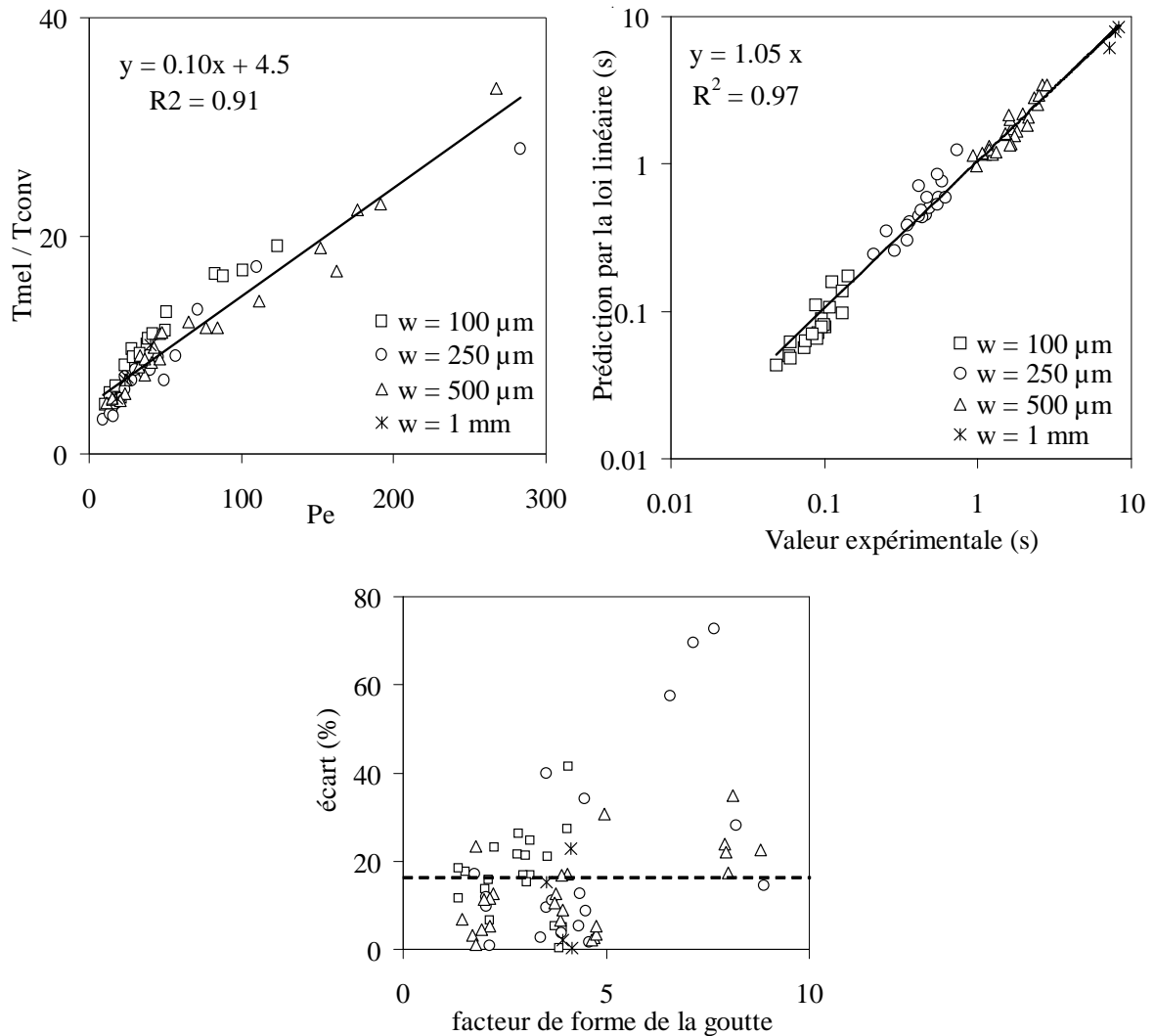


Figure 2-19 : Graphes pour l'évaluation d'une corrélation linéaire du temps de mélange en fonction de T_{conv} et T_{diff} . 1^{ère} ligne : détermination des coefficients de la loi linéaire et comparaison de la loi trouvée avec le temps expérimental. 2^{ème} ligne : fluctuation des écarts entre valeurs théorique et expérimentale.

Par ailleurs, il est nécessaire de comparer chacun des termes de l'équation 2-24 dans le calcul du temps de mélange :

- contribution convective : $\%_{conv} = \frac{4.5 \cdot T_{conv}}{T_{mel}} = \frac{1}{1 + 0.022 \cdot Pe}$ **Equation 2-26**

- contribution diffusive : $\%_{diff} = \frac{0.10 \cdot T_{diff}}{T_{mel}} = \frac{1}{1 + 45 \cdot \frac{1}{Pe}}$ **Equation 2-27**

Les valeurs prises par chacune de ces contributions sont illustrées sur la figure 2-20. Les contributions sont égales lorsque la vitesse et la longueur de la goutte sont telles que $T_{diff} = 50 T_{conv}$. Chacune des contributions est significative dans le domaine de valeurs de Péclet balayé pendant les expériences.

A grands nombres de Péclet, la loi linéaire semble en bon accord avec les tendances observés dans la partie 2.4.4. En effet, lorsque T_{conv} est très petit devant T_{diff} , le temps de contact est tel que : $T_{mel} \approx 0.10 \cdot T_{diff}$, ce qui correspond à $y_{diff} \sim 0.32$ (cf. figure 2-16).

Les limites de ce modèle sont néanmoins détectables. En effet, lorsque Péclet tend vers zéro, c'est-à-dire lorsque les effets de la convection sont négligeables et le temps de convection très grand devant le temps de diffusion, le temps de mélange tend vers l'infini alors qu'il devrait égaler le temps de diffusion. Cela explique l'augmentation des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales en fonction du facteur de forme α . En effet, les grandes valeurs de α correspondent à des gouttes allongées qui tendent vers un comportement de type « coflow » ; le temps de convection associé est grand et la diffusion domine le phénomène de mélange. De manière générale, la loi linéaire semble représentative pour des conditions expérimentales où Pe est supérieur à 50, c'est-à-dire lorsque la diffusion n'est plus le phénomène limitant.

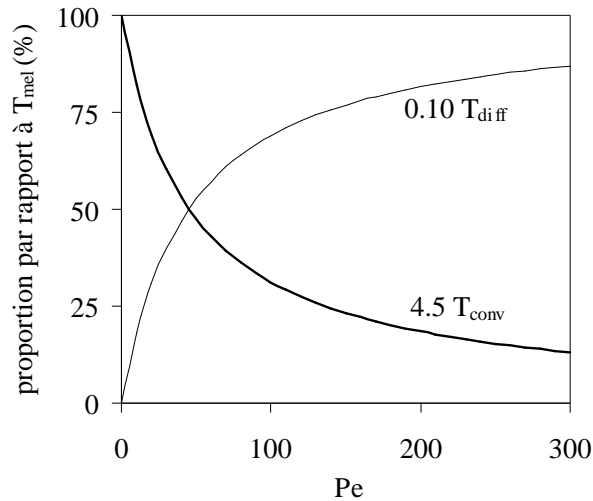


Figure 2-20 : Contribution de chacun des termes de l'équation 2-24 dans le temps de mélange. Les équations relatives à chacune des courbes sont fournies par les équations 2-26 et 2-27.

2.4.5.2 Loi de puissance des contributions diffusive et convective

Pour tenter de lever ce paradoxe, une autre représentation est de travailler avec une loi puissance. En effet, les points exprimant T_{mel}/T_{conv} en fonction du nombre de Péclet suivent une loi en puissance 0.6 avec un bon facteur de corrélation (cf. figure 2-20). Dès lors :

$$T_{mel} = T_{conv} \cdot Pe^{0.6} \Leftrightarrow T_{mel} = T_{conv} \cdot \left(\frac{T_{diff}}{T_{conv}} \right)^{0.6} = T_{diff} \cdot \left(\frac{T_{conv}}{T_{diff}} \right)^{0.4} = T_{diff} \cdot Pe^{-0.4} \quad \text{Equation 2-28}$$

Plus généralement :

$$\boxed{T_{mel} = T_{conv}^{0.4} \cdot T_{diff}^{0.6}} \quad \text{Equation 2-29}$$

T_{mel} peut donc être exprimé comme une combinaison de puissances des temps de diffusion et de convection. L'expression donnée par l'équation 2-29 est corrélée au temps de mélange expérimental avec un coefficient très satisfaisant égal à 99 %. De plus, l'écart entre valeur prédite et valeur expérimentale (équation 2-25) a une moyenne de 12 % et 17 % des points ont un écart supérieur à 20 % (cf. figure 2-21). D'autre part, les écarts entre valeurs théorique et expérimentale sont également

répartis suivant la taille du canal, la forme et la vitesse des gouttes. Cette loi puissance est donc en meilleur accord avec l'expérience que la loi linéaire décrite dans la partie 2.4.5.1.

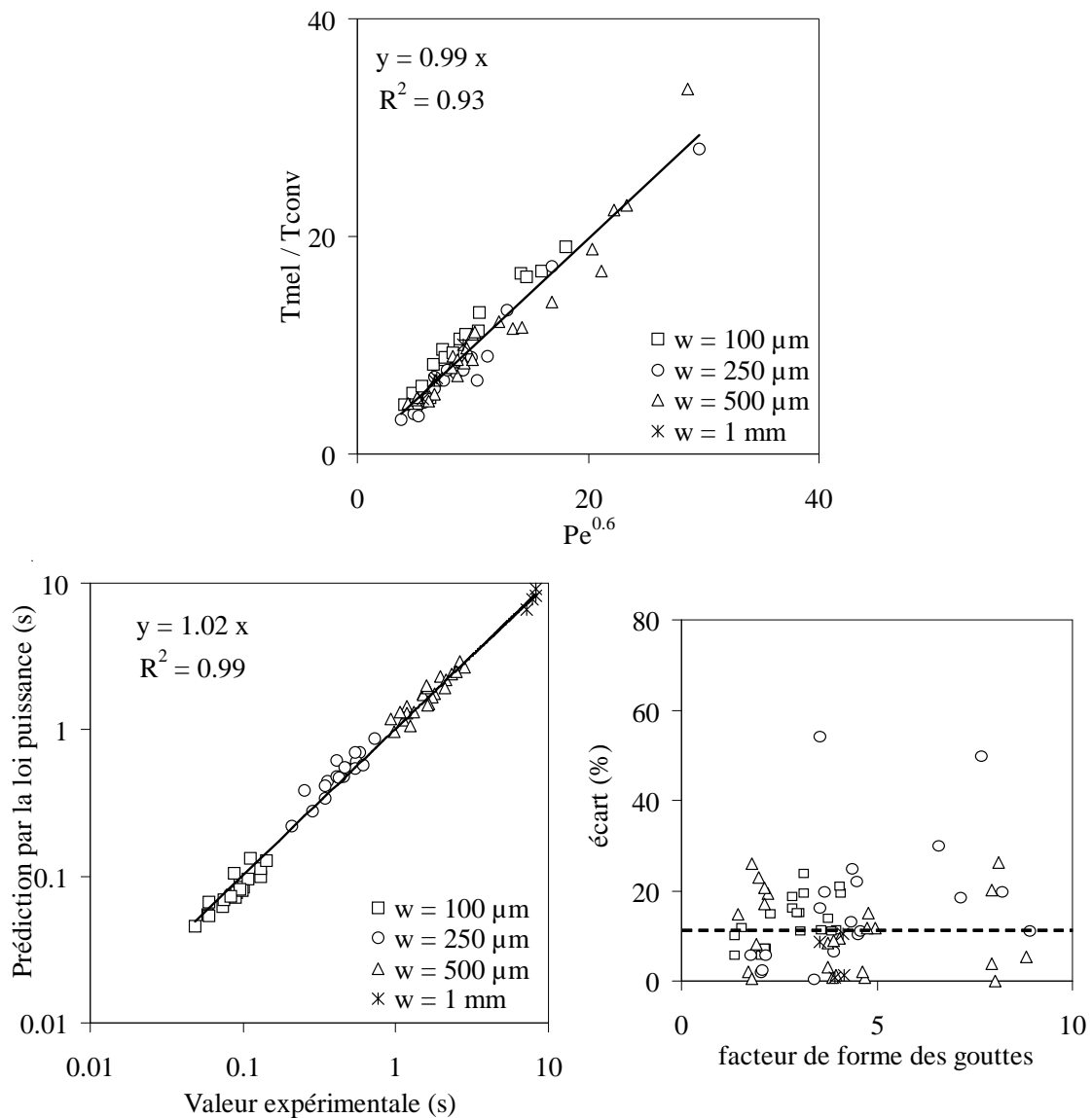


Figure 2-21 : Graphes pour l'évaluation d'une corrélation du temps de mélange en fonction de puissances de T_{conv} et T_{diff} . 1^{ère} ligne : détermination des coefficients de la loi puissance. 2^{ème} ligne : comparaison de la loi trouvée avec le temps expérimental et fluctuation des écarts entre valeurs théorique et expérimentale.

A partir de l'équation 2-29, le temps de mélange peut être exprimé en fonction des paramètres expérimentaux :

$$T_{mel} = K' \cdot \left(\frac{L_{rg}}{U_{rg}} \cdot w_g^3 \right)^{0.4} = C \cdot \left(\frac{V_{rg}}{U_{rg}} \cdot w_g \right)^{0.4} \quad \text{Equation 2-30}$$

$$\text{Avec } K' = \left(\frac{1}{8 \cdot D} \right)^{0.6} = 3.7 \cdot 10^4 \text{ s}^2 \cdot \text{m}^{-1.2}$$

Un outil statistique a été appliqué à nos résultats expérimentaux afin de trouver la meilleure loi puissance qui représente nos expériences (logiciel MINITAB). Il fournit :

$$T_{\text{mel}} = (1.4 \cdot 10^4) \cdot (w_g^{1.2} \cdot L_g^{0.30} \cdot U_g^{-0.46}), \text{ ce qui est en bon accord avec l'équation 2-30.}$$

Ainsi, la loi puissance semble en meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Aussi, les équations 2-28 et 2-29 sont bien vérifiées sur les graphes de la figure 2-22. Par ailleurs, lorsque Péclet tend vers 0, c'est-à-dire lorsque la convection est peu importante, le temps de mélange tend logiquement vers le temps de diffusion. Cette situation se retrouve lorsque les gouttes sont très longues ou la vitesse quasiment nulle. Contrairement au modèle linéaire, la loi puissance semble donc mieux décrire le phénomène de mélange à faible nombre de Péclet.

Néanmoins, dans ce cas encore, le modèle présente des limites. En effet, à grands nombres de Péclet, le temps de mélange ainsi prédit tend vers zéro. Cette représentation ne devrait donc pas survivre à de plus grandes vitesses de gouttes situées hors du domaine expérimental.

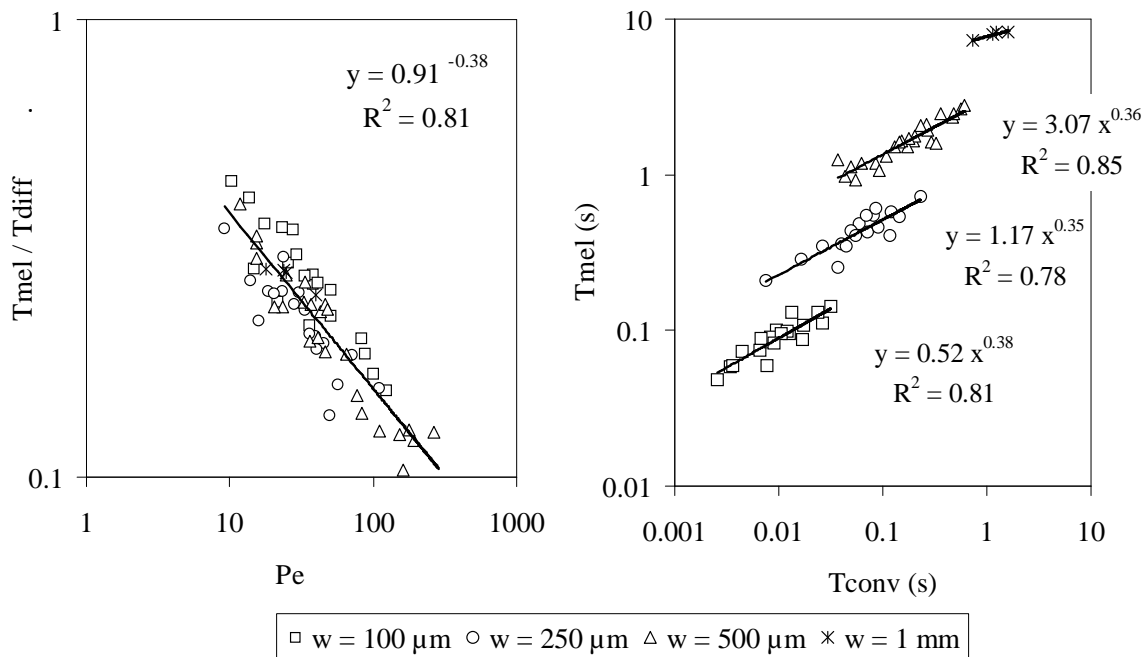


Figure 2-22 : Contribution dans le temps de mélange des temps de convection et de diffusion.

2.4.5.3 Analyse des résultats

Le phénomène de mélange est complexe. Les modèles présentés à partir de l'interpolation des résultats expérimentaux fournissent une tendance mais présentent des limites. En effet, ils ne permettent pas de reproduire les deux comportements extrêmes qu'une analyse simple des phénomènes permet de distinguer :

- Lorsque $Pe \ll 1$, seule la diffusion permet le mélange : $T_{\text{mel}} (Pe \rightarrow 0) \sim w_g^2 / (8D) = T_{\text{diff}}$.
- Lorsque $Pe \gg 1$, la convection forcée génère des boucles de recirculation très rapides au sein de chacun des hémisphères de la goutte. Le mélange ne nécessite la diffusion plus que sur une

faible distance. L'estimation de celle-ci est délicate. Une représentation simple serait de penser que l'épaisseur de diffusion correspond à la distance entre le centre de la goutte et le nœud de la recirculation. La position relative moyenne de ce dernier est $\bar{y}_{diff}' = 0.55$ (cf. section 2.4.4).

Dans ce cas : $T_{mel} (Pe \rightarrow \infty) \sim (0.55 w_g)^2 / (8D) = 0.30 T_{diff}$. Cependant, cette approximation ne semble pas en accord avec nos observations expérimentales puisque nous obtenons : $y_{diff}' (Pe \rightarrow \infty) = 0.32 \Leftrightarrow T_{mel} (Pe \rightarrow \infty) \sim (0.32 w_g)^2 / (8D) = 0.10 T_{diff}$.

Entre ces deux comportements extrêmes, le temps de mélange est plus ou moins affecté par les phénomènes de convection interne aux gouttes. Il est prévisible que la vitesse des gouttes, l'épaisseur du film de phase continue, la forme des lignes de courant influencent les phénomènes qu'une représentation simple des recirculations autour d'un nœud fixe ne permet pas d'expliquer.

2.5 Conclusion

Cette étude a permis de quantifier expérimentalement l'influence de l'échelle et de l'écoulement des gouttes sur le temps de mélange interne. Les gouttes utilisées sont transportées dans de l'huile silicone dans des canaux de sections carrées entre 100 et 1000 μm de côté. Elles peuvent être assimilées à des parallélépipèdes rectangles à section carrée qui touchent les bords du canal et se déplacent à vitesse constante proche de la vitesse débitante moyenne.

En première approximation, le mélange dans le demi-hémisphère d'une goutte de largeur w_g peut être décrit comme un processus diffusif plus de dix fois plus rapide que celui calculé en l'absence de convection. Ce gain est dû à la convection forcée. En moyenne, l'épaisseur de diffusion nécessaire au mélange se limite à $0.55 w_g/2$, distance séparant le plan de symétrie médian de la goutte et le nœud de la boucle de recirculation.

Le nombre de Péclet (équation 2-20) qui compare le temps de diffusion T_{diff} sur la demi-largeur de la goutte au temps de convection T_{conv} sur la longueur de la goutte est introduit. Les résultats décrits en première approximation diffèrent lorsque le nombre de Péclet augmente. En prenant en compte les contributions de la vitesse et du facteur de forme des gouttes, deux lois empiriques permettant de prédire le temps de mélange ont été examinées sur la gamme expérimentale $0 < Pe < 300$:

- Loi linéaire : $T_{mel} = 0.10 \cdot T_{diff} + 4.5 \cdot T_{conv}$

Cette corrélation très basique est surtout valable pour les grandes valeurs de Péclet (> 50). Elle illustre un mécanisme simpliste de mise en contact des réactifs : le produit présent dans un hémisphère de la goutte passe dans l'autre par diffusion sur une épaisseur égale à $0.32 w_g$; l'homogénéisation est alors complétée par les mouvements convectifs de recirculation pendant que la goutte parcourt quatre fois et demi sa distance, contribution négligeable lorsque les recirculations sont extrêmement rapides.

- Loi puissance : $T_{mel} = T_{conv}^{0.4} \cdot T_{diff}^{0.6}$

La loi puissance offre une meilleure corrélation et un écart aux valeurs expérimentales moindre. Elle permet de décrire le phénomène à basses valeurs de Péclet mais ne devrait pas être extrapolable à de grandes valeurs de ce dernier.

Aucune de ces deux corrélations ne permet de décrire complètement le phénomène de mélange. Celui-ci est complexe et nécessite une meilleure connaissance de l'hydrodynamique interne aux gouttes. En particulier, il serait intéressant de connaître le temps de boucle nécessaire pour que les recirculations effectuent une rotation. Celui-ci devrait permettre de décrire les phénomènes avec plus de précision que le temps de convection T_{conv} utilisé jusqu'ici. Pour approfondir cette approche, nous allons maintenant mener et exploiter des simulations numériques.

3 HYDRODYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS LIQUIDE/LIQUIDE EN MICROCANAL

3.1 Introduction

Dans le chapitre 2, la mise en contact des espèces au sein des gouttes transportées dans des microcanaux à section carrée a été étudiée expérimentalement. Des corrélations empiriques ont pu être proposées. Afin de mieux comprendre le phénomène de mélange et d'analyser la validité des modèles proposés, il est nécessaire de connaître l'hydrodynamique de trains de gouttes s'écoulant dans des canaux micrométriques. L'écoulement liquide/liquide étudié présente un fort rapport de viscosité entre phases et il semble qu'aucune étude antérieure ne fournisse les champs de vitesse pour un tel système. Pour répondre à ces questions, des simulations numériques ont donc été menées en collaboration avec l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT). Les résultats sont présentés et analysés dans ce chapitre. La configuration de l'écoulement liquide/liquide est comparable à celle du chapitre 2 et est rappelée sur la figure 3-1. Les viscosités et densités des phases continue et dispersée sont respectivement celles de l'huile PDMS et de l'eau et sont fournies dans le tableau 2-1. Les paramètres variables sont la tension interfaciale entre les fluides (de 5 mN.m⁻¹ à 38 mN.m⁻¹), la taille du canal et la vitesse de l'écoulement.

La méthode numérique du code utilisé (JADIM) et les conditions de simulation seront tout d'abord détaillées. Ensuite, les résultats du code JADIM à l'échelle micrométrique seront validés en comparant les résultats numériques en trois dimensions à des champs de vitesse mesurés expérimentalement par micro PIV (Particle Image Velocimetry). Enfin, nous exploiterons une série de simulations en deux dimensions pour étudier l'influence des différents paramètres opératoires sur les écoulements et proposer une analyse du phénomène de mélange au sein des gouttes. L'objectif est d'accéder aux valeurs locales des grandeurs caractéristiques de l'écoulement telles que la position de l'interface, la forme des structures internes et les champs de vitesse, puis de proposer des corrélations basées sur ces grandeurs locales.

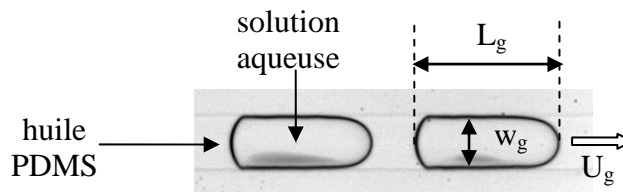


Figure 3-1 : Écoulement liquide/liquide dans un microcanal. Exemple dans un canal à section carrée de 100 μm de côté où le débit total de la phase dispersée (solution aqueuse) est de 525 $\mu\text{L.h}^{-1}$ et celui de la phase continue (huile PDMS) de 350 $\mu\text{L.h}^{-1}$.

3.2 Méthode de simulation directe : code JADIM

JADIM est un code de calcul polyphasique développé depuis une quinzaine d'années au sein du groupe INTERFACE de l'IMFT. Il s'agit d'un outil de simulation directe où le transport des interfaces est assuré par une méthode de capture de front sans reconstruction. Il permet de décrire les écoulements diphasiques à fort rapport de viscosité ou de densité et prend en compte les effets

capillaires très importants aux microéchelles. Les interfaces évoluent librement sur un maillage fixe tout en conservant une épaisseur numérique constante d'environ trois cellules de calcul.

3.2.1 Méthode numérique

Les deux fluides sont supposés newtoniens et incompressibles, avec une tension de surface uniforme et sans échange de matière entre phases. L'évolution de l'écoulement à deux fluides est décrite de manière classique grâce à l'expression à un fluide des équations de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla \vec{U} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \vec{g} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot [\mu (\nabla \vec{U} + {}^t \nabla \vec{U})] - \frac{\sigma}{\rho} (\nabla \cdot \vec{n}) \vec{n} \delta_1 ; \nabla \cdot \vec{U} = 0 \quad \text{Équation 3-1}$$

où \vec{U} , P , ρ et μ sont respectivement le vecteur vitesse local, la pression, la densité et la viscosité dynamique locales de l'écoulement, g la gravité et σ la tension de surface entre les deux fluides. δ_1 est la distribution de Dirac qui vaut 1 aux points de l'interface dont le vecteur normal unitaire dirigé vers la phase continue est représenté par \vec{n} . La fraction volumique locale C du fluide constituant la phase dispersée obéit à la loi de conservation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla C = 0 \quad \text{Equation 3-2}$$

Cette fraction volumique est égale à 1 dans les mailles occupées par la goutte, nulle dans les mailles de la phase continue, et prend des valeurs intermédiaires dans les cellules appartenant à la région de transition. La densité et la viscosité locales sont évaluées suivant une interpolation linéaire des propriétés de chacun des fluides :

$$\rho = C \rho_d + (1 - C) \rho_c ; \mu = C \mu_d + (1 - C) \mu_c \quad \text{Équation 3-3}$$

La force capillaire est transformée en une contribution volumique en utilisant le modèle CSF (Continuum Surface Force) introduit par Brackbill *et al.* (1992) pour un système diphasique :

$$\frac{\sigma}{\rho} (\nabla \cdot \vec{n}) \vec{n} \delta_1 = \frac{\sigma}{\rho} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla C}{\|\nabla C\|} \right) \nabla C \quad \text{Équation 3-4}$$

Les équations de Navier-Stokes sont résolues grâce au code JADIM. Des détails concernant la discrétisation spatiale et l'avancement temporel de l'algorithme utilisé dans ce code peuvent être trouvés dans plusieurs publications : Magnaudet *et al.* (1995), Calmet et Magnaudet (1997), Legendre et Magnaudet (1998). Brièvement, les équations 3-1 sont discrétisées sur un maillage à variable décalée par une méthode de type Volumes Finis du second ordre. Les termes advectifs et les termes sources tels que la gravité sont traités par un schéma de Runge-Kutta du troisième ordre tandis que le terme visqueux est traité par un schéma semi-implicite de Cranck-Nicholson. L'incompressibilité est satisfaite à la fin de chaque pas de temps par une méthode de projection. L'ensemble de l'algorithme est du second ordre dans le temps et l'espace.

Après avoir été divisée en sous-étapes unidimensionnelles suivant chacune des directions du maillage, l'équation 3-2 est résolue par un schéma de Flux Corrected Transport (FCT) issu de celui développé par Zalesak (1979). Pour empêcher l'interface de s'étirer dans le temps, le champ de vitesse impliqué dans l'équation 3-2 est modifié dans la zone de transition $0 < C < 1$ de sorte à être localement constant. Cette méthode développée par Bonometti et Magnaudet (2006a, 2006b) permet de conserver une interface raide épaisse de trois cellules de calcul durant toute la simulation.

3.2.2 Définition des conditions de simulation

Des simulations tridimensionnelles (3D) et bidimensionnelles (2D) ont été effectuées. Les annexes F et G récapitulent les conditions opératoires des simulations effectuées.

Les dimensions des domaines de calcul et les maillages sont présentés sur les figures 3-2 et 3-3 pour chacun des deux cas. Comme dans le chapitre 2, w est la largeur du canal, w_g celle de la goutte et L_g la longueur de la goutte. La hauteur h du canal et celle h_g de la goutte sont également introduites pour les cas de simulations 3D dans des canaux à section rectangulaire.

Le maillage est repéré par les axes x, y, z tels que :

- l'axe des x correspond à la direction principale de l'écoulement, la goutte étant transportée dans le sens des x croissant ;
- l'origine des axes y et z est située au centre d'une section de canal, l'axe des y étant dirigé suivant sa largeur (axe horizontal) et l'axe des z suivant la hauteur (axe vertical).

Dans la suite de l'étude, les coordonnées (y,z) relatives d'un point P situé à la hauteur h_p et à la largeur w_p par rapport à l'axe de symétrie du canal (axe x) sont normalisées par les dimensions du canal :

$$y_p = \frac{2 \cdot w_p}{w} \quad \text{et} \quad z_p = \frac{2 \cdot h_p}{h} \quad \text{Équation 3-5}$$

Par ailleurs, le repère $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ lié aux axes x, y et z est mobile à la vitesse U_g de la goutte, de telle sorte que l'origine de l'axe des x est située sur l'interface au culot de la goutte. Ainsi, si le point P est situé dans la goutte, à la distance L_p du culot de la goutte, (x',y',z') représentent ses coordonnées adimensionnées par les dimensions de la goutte, comme cela est déjà utilisé dans le chapitre 2 (équation 2-22) :

$$x_p' = \frac{L_p}{L_g} \quad ; \quad y_p' = \frac{2 \cdot w_p}{w_g} \quad ; \quad z_p' = \frac{2 \cdot h_p}{h_g} \quad \text{Équation 3-6}$$

D'autre part, si le point P se déplace à la vitesse U_p dans le référentiel fixe du canal, U_p' est sa vitesse calculée dans le repère de la goutte telle que :

$$U_p' = U_p - U_g \quad \text{Équation 3-7}$$

Dans la suite de l'étude, la position de l'interface est indiquée par « i » et celles des noeuds des recirculations internes aux gouttes par « n ».

Dans les cas étudiés, la taille de canal est échelonnée entre 50 et 960 μm et la tension de surface prend deux valeurs égales à 0.010 ou 0.038 N.m^{-1} . Dans ces conditions, le nombre de Bond est compris entre $6.1 \cdot 10^{-4}$ et 0.23 (cf. équation 2-11). Comme dans le chapitre 2, la gravité exerce donc un effet négligeable sur l'écoulement. Le plan (xy) horizontal médian au canal est donc un plan de symétrie. La goutte et le canal sont également symétriques par rapport au plan vertical (xz) médian au canal. Ainsi, dans les simulations 3D, seulement un quart de la goutte est pris en compte dans les calculs. Dans les simulations 2D, la moitié du canal est représenté et l'écoulement est supposé invariant suivant l'axe vertical des z .

Par ailleurs, la configuration du train de gouttes peut se ramener à l'étude d'une seule goutte dans un domaine de calcul dont les conditions aux limites sont périodiques suivant la direction principale de

l'écoulement. Ainsi, la longueur du domaine L correspond à la période du train de goutte. Elle est liée à la fréquence d'injection des gouttes et les conditions aux limites sont périodiques sur les frontières (yz) amont et aval. Les plans ($y = 0$) et ($z = 0$) en contact avec la goutte correspondent à des symétries. Les plans ($y = -1$) et ($z = 1$) sont des parois sans glissement.

Le pas d'espace dans la direction x est régulier et compris entre 0.8 et $6 \mu\text{m}$ selon la taille du domaine simulé. Le côté des cellules suivant la direction y ou z est défini suivant une suite arithmétique. Ainsi, le maillage est raffiné près des parois afin de décrire correctement l'hydrodynamique du film formé par la phase continue. Le film initial contient au minimum 10 cellules de calcul. La dimension minimale des mailles Δw est située en paroi et est comprise entre 0.3 et $3 \mu\text{m}$ selon la taille du domaine simulé.

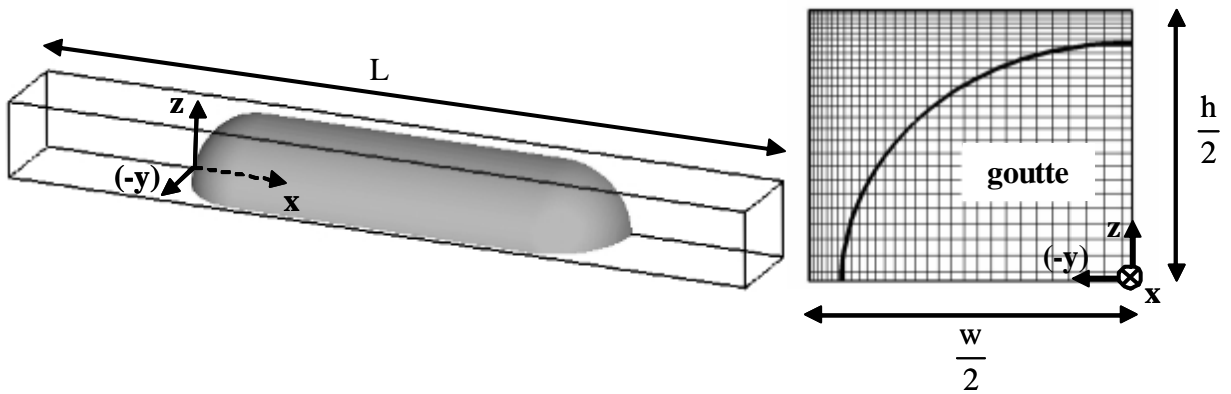


Figure 3-2 : Domaine et maillage des simulations 3D.

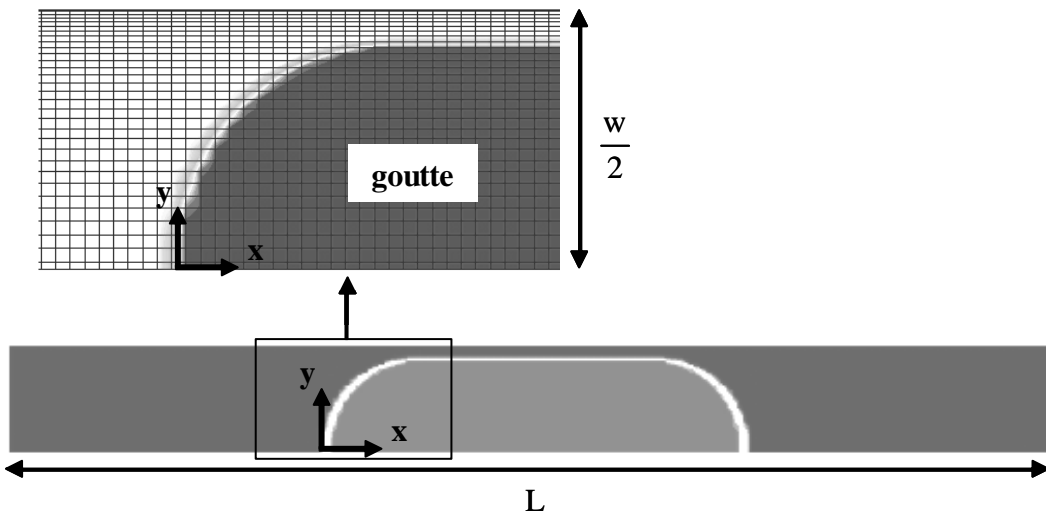


Figure 3-3 : Domaine et maillage des simulations 2D.

Enfin, dans les simulations, les volumes de chacune des phases sont fixés. Une goutte est placée dans le tronçon de canal de longueur L rempli d'huile PDMS. La forme de la goutte initiale est sphéro-cylindrique comme cela est illustré sur la figure 3-4. Les cotes initiales de la goutte sont marquées par l'exposant « init ». En 3D, la goutte est initialement composée de deux demi-ellipses et

d'un cylindre de section elliptique. A titre d'exemple, dans le cas de la simulations 3D-n°1 qui est conduite dans un canal de section $50 \times 60 \mu\text{m}^2$ et qui sert de référence pour la validation du code (cf. section 3.3), les dimensions initiales de gouttes sont fixées telles que l'épaisseur de film soit identique le long de toutes les parois du canal : $w_g^{\text{init}} = 54 \mu\text{m}$; $h_g^{\text{init}} = 44 \mu\text{m}$; $l_g^{\text{init}} = 54 \mu\text{m}$; $L_g^{\text{init}} = 176 \mu\text{m}$. Dans tous les cas, le volume des gouttes V_g est conservé tout au long des itérations d'une même simulation. Par ailleurs, la goutte est ronde lorsque $w_g = L_g = l_g$ ($= h_g$ dans le cas des simulations 3D).

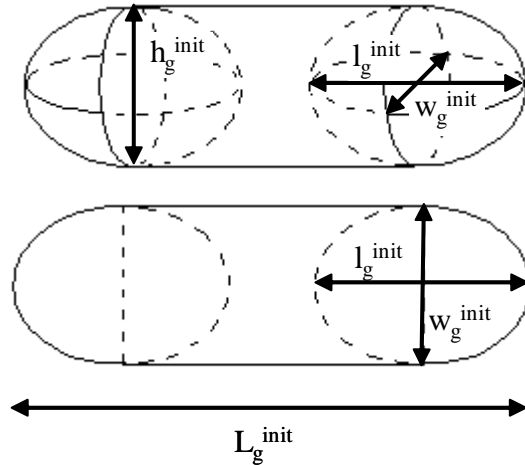


Figure 3-4 : Initialisation de la forme des gouttes dans les simulations 3D (haut) et 2D (bas).

Le mouvement est créé en imposant un gradient de pression ΔP constant dans la longueur du domaine de calcul . Il faut donc estimer ce gradient de pression en fonction des débits expérimentaux. Pour cela, le calcul du coefficient de perte de charge par unité de longueur ϕ induit par l'écoulement de l'huile sur la longueur L permet de déduire ΔP en fonction du débit de phase continue Q_c :

$$\phi = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2} \cdot \rho_c \cdot U_c^2} \frac{w}{L} = \frac{64}{\text{Re}_c} \text{ et } \text{Re}_c = \frac{\rho_c \cdot U_c \cdot w}{\mu_c} \Leftrightarrow \frac{\Delta P}{L} = \frac{32 \cdot \mu_c \cdot Q_c}{h \cdot w^3} \text{ (Pa.m}^{-1}\text{)} \quad \text{Équation 3-8}$$

3.2.3 Contraintes numériques

Chaque terme explicite de l'équation 3-1, c'est-à-dire les effets capillaires (CAP), inertiels (INE), gravitationnels (GRA) et visqueux, impliquent une contrainte de stabilité sur le pas de temps numérique. Dans le code JADIM, un schéma semi-implicite permet de s'affranchir de la contrainte liée à la contribution visqueuse. La définition et les valeurs prises par les pas de temps liés à chacun des autres termes sont récapitulées dans le tableau 3-1. C'est le plus faible pas de temps qui définit l'intervalle dt entre deux itérations. Le plus restrictif est clairement le pas de temps d'onde capillaire. Cette valeur est très basse par rapport aux pas de temps compris entre 10^{-5} et 10^{-3} s rencontrés dans les simulations d'écoulements en conduites centimétriques. En fonction du nombre d'itérations nécessaires, ceci peut engendrer des temps de calcul très longs, notamment dans le cas de simulations en trois dimensions (cf. section 3.2.4).

Contribution physique	Définition du pas de temps	Valeurs balayées dans les simulations
Capillarité	$\Delta t_{\text{CAP}} = \left(\frac{(\rho_c + \rho_d) \cdot \Delta w^3}{8 \cdot \sigma} \right)^{\frac{1}{2}}$	1.3 10 ⁻⁸ à 4.2 10 ⁻⁷
Inertie	$\Delta t_{\text{INE}} = \frac{\Delta w}{U_c}$	2.7 10 ⁻⁶ à 2.1 10 ⁻³
Gravité	$\Delta t_{\text{GRA}} = \left(\frac{\Delta w}{g} \right)^{\frac{1}{2}}$	0.17 10 ⁻⁴ à 0.55 10 ⁻⁴

Tableau 3-1 : Contraintes sur le pas de temps des simulations.

3.2.4 Atteinte de la convergence

On initialise le calcul en plaçant une goutte dans le domaine de simulation rempli d'huile silicone, puis en imposant une perte de charge constante selon l'équation 3-8. Le résultat qui nous intéresse est l'état de l'écoulement lorsque la simulation a convergé. Au cours des itérations, la goutte prend très rapidement une forme d'ogive stable et proche de sa forme physique réelle. L'évolution des vitesses numériques de la goutte et de la phase continue est suivie par le calcul de :

$$U_g = \frac{\int_0^L \int_0^{\frac{w}{2}} \int_0^{\frac{h}{2}} C \cdot (\vec{U} \cdot \vec{n}) \cdot dx dy dz}{\int_0^L \int_0^{\frac{w}{2}} \int_0^{\frac{h}{2}} C \cdot dx dy dz} \quad \text{et} \quad U_c = \frac{\int_0^L \int_0^{\frac{w}{2}} \int_0^{\frac{h}{2}} (1-C) \cdot (\vec{U} \cdot \vec{n}) \cdot dx dy dz}{\int_0^L \int_0^{\frac{w}{2}} \int_0^{\frac{h}{2}} (1-C) \cdot dx dy dz} \quad \text{Équation 3-9}$$

Le coefficient de glissement de la goutte est calculé à partir de la différence de vitesse entre phases :

$$\beta = \frac{U_g - U_c}{U_g} \quad \text{Équation 3-10}$$

On considère que la simulation est achevée lorsque ces trois grandeurs sont constantes. La figure 3-5 montre l'évolution de la vitesse de la goutte dans le cas d'une simulation 3D et d'une simulation 2D. Dans les deux cas, elle atteint rapidement une asymptote qui montre que le calcul a convergé. Dans tous les cas, pour que la convergence soit assurée, un grand nombre d'itérations est effectué. Les calculs sont effectués sur un monoprocesseur Intel® Pentium® 4 CPU 3.00 GHz avec 2 Go de RAM. Les temps physiques simulés ainsi que les temps de calcul qui en découlent sont présentés pour quelques cas caractéristiques de simulations 2D et 3D récapitulés dans le tableau 3-2. La simulation 3D-n°2 et la simulation 2D-n°8 correspondent aux mêmes conditions physiques (dimensions du maillage, perte de charge, tension interfaciale et taille de goutte) ; la simulation 3D s'avère beaucoup plus longue. Les simulations 2D seront donc privilégiées pour étudier l'influence des paramètres sur les recirculations internes aux gouttes (approche qualitative), tandis que quelques simulations 3D seront exploitées pour accéder à l'hydrodynamique complète et aux vitesses réelles de l'écoulement (approche quantitative).

Enfin, il est important de s'assurer que la forme initiale de la goutte n'influence pas la convergence des simulations. Pour cela, des simulations correspondant à des formes initiales de gouttes différentes mais de mêmes conditions opératoires (perte de charge, volume de la goutte, dimensions du maillage) sont comparées. Deux cas sont étudiés dont les résultats sont récapitulés dans le tableau 3-3. D'une part, les simulations 2D-n°22-init1 et 2D-n°22-init2 permettent de confirmer que la forme initiale de la goutte (ronde dans le cas 2D-n°22-init1 et quasiment rectangulaire dans le cas 2D-n°22-init2) ne modifie pas l'état final. D'autre part, les simulations 2D-n°8, 2D-n°9 et 2D-n°10 montrent que l'épaisseur initiale du film d'huile en paroi n'a pas d'influence sur l'épaisseur obtenue après convergence ; la vitesse barycentrique et la longueur de la goutte sont égales à 3 % près en raison de la diffusion légèrement différente de l'interface.

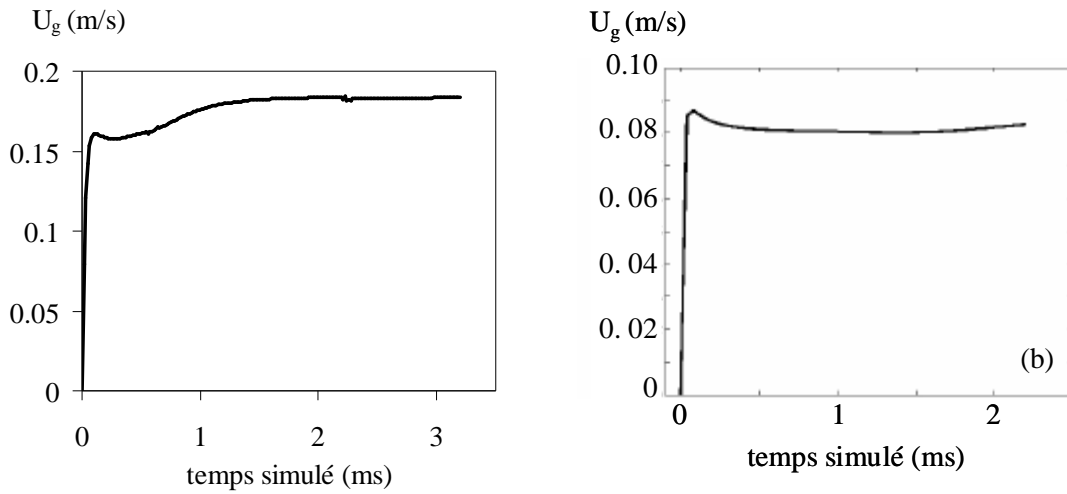


Figure 3-5 : Evolution de la vitesse des gouttes : (a) simulation 2D-n°8 ; (b) simulation 3D-n°2 ; la faible remontée est liée à la diffusion numérique de C.

Référence de la simulation	Nombre d'itérations	Pas de temps numérique Δt (s)	Temps physique simulé (s)	Temps de calcul (jours)
3D-n°2	280000	$8 \cdot 10^{-9}$	0.0022	49
2D-n°8	400000	$8 \cdot 10^{-9}$	0.0032	1
2D-n°26	998000	$4 \cdot 10^{-7}$	0.3992	23

Tableau 3-2 : Temps de calcul nécessaires aux simulations pour quelques cas. Les temps de calcul indiqués correspondent au temps où seul le cas considéré est en cours sur la machine.

Référence de la simulation	w (μm)	w_g^{init} (μm)	l_g^{init} (μm)	L_g^{init} (μm)	w_g (μm)	Nombre d'itérations	L_g (μm)	U_g ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
2D-n°8	60	50	50	131	41	400000	147	0.184
2D-n°9	60	48	50	167	41	400000	149	0.185
2D-n°10	60	56	50	118	41	400000	152	0.189
2D-n°22-init1	120	87	87	87	79	600000	99.2	0.6147
2D-n°22-init2	120	110	110	65	79	600000	99.2	0.6152

Tableau 3-3 : Influence de la forme initiale de la goutte sur la convergence des simulations. Dans tous ces cas, le volume de la goutte V_g est de $6000 \mu\text{m}^3$.

Le code JADIM, basé sur la résolution directe des équations de Navier-Stokes, permet de simuler des écoulements liquide/liquide en microcanal. De nombreux cas bidimensionnels et tridimensionnels ont pu être testés. Avant de les interpréter pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'hydrodynamique, un champ de vitesse obtenu en 3D va être confronté pour validation à des mesures expérimentales de micro PIV.

3.3 Validation du code en 3D par micro PIV

L'objectif est de confronter l'hydrodynamique tridimensionnelle obtenue par simulation avec des résultats expérimentaux. Pour cela, les champs de vitesses sont mesurés par micro PIV (Particle Image Velocimetry) dans le cas de la simulation 3D-n°1. Il s'agit d'un écoulement liquide/liquide dans un microcanal à section rectangulaire de hauteur $h = 50 \mu\text{m}$ et de largeur $w = 60 \mu\text{m}$. Les gouttes d'eau de volume $V_g = 0.28 \text{ nL}$ sont transportées à la vitesse $U_g = 0.044 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un courant d'huile PDMS. Les propriétés des fluides sont récapitulées dans le tableau 2-1. Expérimentalement, cet écoulement est obtenu avec les débits $Q_c = 400 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ et $Q_d = 100 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ dans un microcanal en forme de T. Les canaux sont en PDMS et les gouttes sont naturellement arrachées à l'intersection avec le courant d'huile. Leur longueur L_g est d'environ $130 \mu\text{m}$ et leur largeur w_g de $55 \mu\text{m}$. La phase dispersée estensemencée avec des microparticules fluorescentes. Le matériel, outre le dispositif de micro PIV décrit ci-après, est similaire à celui décrit dans la section 2.2.4.

3.3.1 Description de la micro PIV

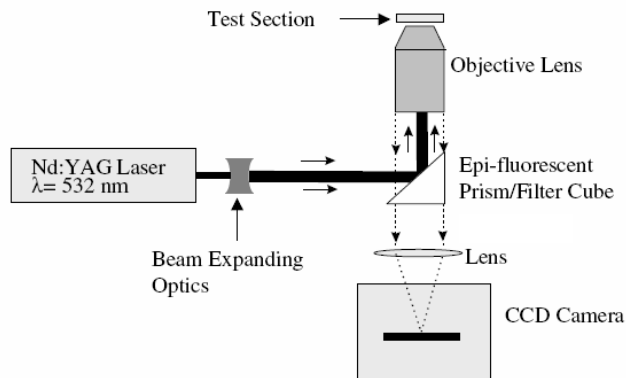


Figure 3-6 : Micro PIV : schéma de principe selon Meinhart *et al.*, 1999 (gauche) et dispositif expérimental du LGC (droite).

Les expériences de micro PIV ont été menées au LGC sur un système La Vision Axiovert 200 dont le principe est représenté sur la figure 3-6. Le faisceau produit par deux lasers pulsés Nd :YAG (yttrium-aluminium-garnet) est dirigé au travers d'un guide d'onde dans la lentille de l'objectif du microscope inversé (Zeiss Axiovert 200M). La lumière est ainsi focalisée sur le dispositif microfluidique, illuminant toute l'épaisseur du fluide. Les particules fluorescentes ensemençant le fluide absorbent la lumière émise (verte, $\lambda_0 = 532$ nm) et émettent une lumière de longueur d'onde plus grande (rouge, $\lambda = 612$ nm). La lumière émise passe un filtre épi-fluorescent, où la lumière verte diffusée ou transmise par le laser est soustraite. Les images sont alors acquises sur une caméra CCD (charged coupled device ; Imager intense la Vision, double exposition 12 bit, 10 Hz, 1376×1040 pixels²) et transférées sur le disque dur d'un ordinateur où le calcul du champ de vitesse est effectué par le logiciel Davis7. La comparaison de deux images successives à intervalle δt permet de suivre dans leur déplacement chacune des particules fluorescentes et d'en déduire la vitesse de déplacement entre t et $(t + \delta t)$. Le traitement repose sur le calcul de la fonction de corrélation pour toutes les particules, de façon à ne retenir que les déplacements les plus probables

3.3.2 Conditions opératoires

On choisit d'utiliser un objectif de grossissement $M = 20$ et d'ouverture numérique $NA = 0.5$ (Zeiss Epiplan Neofluar). Cet objectif permet de travailler dans l'air et offre une distance de travail de 2.8 mm, ce qui permet de focaliser dans le microcanal en passant à travers la lame de verre épaisse de 1 mm qui ferme les microcanaux (cf. section 1.2.3 et annexe A). Le grossissement est bien adapté à la taille de la goutte étudiée, offrant une fenêtre de visualisation de $300 \times 400 \mu\text{m}^2$ et une échelle de $0.29 \mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$.

La durée d'une impulsion des lasers est de 5 ns. Pendant 500 ns après l'exposition, l'image est transférée dans la zone de stockage des pixels de la caméra CCD, de manière à libérer l'espace pour l'acquisition de la seconde image. Après un intervalle de temps spécifié δt , le deuxième laser émet une nouvelle pulsation pour enregistrer la seconde image du couple. La taille de la fenêtre d'interrogation pour le calcul du champ de vitesse et l'intervalle de temps δt doivent être choisis de manière à ce que les particules traversent au moins le quart de fenêtre d'interrogation entre les deux illuminations. La gamme des vitesses à mesurer allant environ de U_g à $2.U_g$, c'est-à-dire de 0 à 0.09 m.s^{-1} , δt est fixé à 80 μs . Ainsi, le déplacement δw des particules entre les deux images du couple est compris entre environ 0 et 24 pixels. Le champ de vitesse instantané est calculé en appliquant une corrélation croisée entre les deux images dans un mode multi-passes utilisant des itérations successives avec des tailles de fenêtre décroissantes de 64×64 à 32×32 pixels². L'algorithme utilisé par le logiciel Davis7 calcule le produit de convolution des intensités des particules entre deux images d'un couple pour toutes les fenêtres d'interrogations ; un pic de corrélation émerge alors, correspondant au déplacement le plus probable de particules. Le taux de recouvrement des fenêtres est fixé à 50 %, ce qui permet d'obtenir environ 300 vecteurs vitesse dans une goutte, espacés de 4.8 μm . Cela donne une bonne description des dimensions et des écoulements internes de la goutte.

L'acquisition est faite dans le mode « double image – double exposition ». L'intervalle entre deux couples d'images dépend des fréquences des lasers et de la caméra. Les lasers ont une fréquence de 15 Hz. La fréquence de la caméra est limitée par le temps de 0.10 s nécessaire au transfert des données de la zone de stockage des pixels de la caméra sur le disque dur du PC ; elle est de 10 Hz. Dans ces conditions, la fréquence d'acquisition entre deux couples d'images est limitée par le temps de transfert de deux images et elle est alors d'environ 5 Hz (en réalité la fréquence maximale entre deux couple est de 4.9 Hz pour assurer une bonne synchronisation laser/caméra). Compte tenu de la vitesse d'écoulement, il est impossible de suivre l'évolution d'une même goutte le long du canal.

L'information mesurée en utilisant chaque couple d'images est le champ de vitesses instantanées. A chaque hauteur de canal, le champ de vitesse moyenné dans le temps est obtenu en superposant et moyennant les champs de vitesse acquis sur une quarantaine de gouttes (programmation sur MATLAB).

3.3.3 Caractéristiques des microparticules

Les particules d'ensemencement qui sont en solution dans la phase dispersée sont des sphères en polystyrène fournies par Duke Scientific (R0100). Elles sont hautement monodisperses et leur diamètre d_p est de 1 μm (uniformité de taille > 95 %). La densité $\rho_p = 1050 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ est comparable à celle de l'eau.

Les microparticules sont des bons traceurs de l'écoulement. En effet, dans le régime de Stokes, le temps de relaxation τ_p nécessaire pour que les gouttes atteignent le régime visqueux est très inférieur à l'intervalle de temps δt séparant les deux images d'un couple :

$$\tau_p = \frac{\rho_p \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu_d} \Rightarrow \tau_p = 0.058 \mu\text{s} \quad \text{Équation 3-11}$$

Par ailleurs, la vitesse terminale de chute est clairement négligeable devant les vitesses mesurées qui sont de l'ordre de quelques $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$U_p = \frac{1}{18} \frac{(\rho_p - \rho_d) \cdot g \cdot d_p^2}{\mu_d} \Rightarrow U_p \approx 0.03 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \quad \text{Équation 3-12}$$

L'erreur engendrée par la diffusion brownienne des particules peut être estimée par le rapport entre le déplacement dû à la diffusion pendant δt et la distance δw parcourue à la vitesse U_g pendant δt :

$$\varepsilon_b = \frac{(2 \cdot D_b \cdot \delta t)^{\frac{1}{2}}}{\delta w} = \frac{1}{U_g} \cdot \left(\frac{2 \cdot D_b}{\delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation 3-13}$$

où w_{Db} est le déplacement des particules associé au mouvement brownien et D_b le coefficient de diffusion brownienne :

$$D_b = \frac{k_B \cdot \theta}{3 \cdot \pi \cdot \mu_d \cdot d_p} \quad \text{Équation 3-14}$$

k_B est la constante de Boltzmann définie par : $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Dans nos conditions opératoires, à la température $\theta = 298 \text{ K}$, D_b est égal à $4.4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Pour la vitesse moyenne U_g , ε_b est égal à 0.2 %. Il est donc raisonnable de penser que les mesures PIV ne sont pas biaisées par le mouvement brownien, sauf peut-être dans les zones de très faibles vitesses, par exemple en proche paroi ou au niveau de points statiques. A titre comparatif, ε_b est de 10 % pour des particules de vitesse $U_g/50$.

3.3.4 Epaisseur de corrélation

Contrairement à la PIV classique, la source d'éclairage n'est pas une nappe laser, mais éclaire tout le volume de l'écoulement. Dans ce cas, le volume d'acquisition est déterminé par les caractéristiques de la lentille du microscope M et NA : le système optique focalise les particules qui sont dans la profondeur de champ δz , alors que les particules hors champ contribuent au bruit de fond. Afin de

s'assurer de la validité des champs de vitesse acquis dans la hauteur z du canal, il est important de caractériser cette épaisseur de corrélation.

Nous mesurons δz expérimentalement en utilisant la méthode décrite par Meinhart *et al.* (2000). Pour cela, une goutte de la suspension de microparticules est déposée entre deux lames de verre de microscope. Plusieurs images sont prises dans la direction z par pas de $1 \mu\text{m}$ de distance par rapport à la lentille du microscope. Pour chaque plan horizontal situé à la hauteur z , la moyenne $\langle I_z \rangle$ du maximum d'intensité des particules est déterminée et représentée sur la figure 3-6. Selon Meinhart *et al.* (2000), les particules d'un plan de hauteur z contribuent à la fonction de corrélation si $\langle I_z \rangle$ s'écarte au maximum de 10 % de la valeur $\langle I_{\text{max}} \rangle$ correspondant à l'image focalisée. Par conséquent, l'épaisseur de corrélation correspond au double de la distance séparant les plans tels que $\langle I_z \rangle = \langle I_{\text{max}} \rangle$ et $\langle I_z \rangle = 0.9 \langle I_{\text{max}} \rangle$. Cette distance est calculée à partir du déplacement de la platine du microscope. Comme toutes les distances verticales qui interviennent, elle doit être corrigée par le rapport entre l'indice de réfraction de l'eau n_{eau} où sont effectuées les mesures et celui de l'air n_{air} où se situe la lentille de l'objectif : $n_{\text{eau}}/n_{\text{air}} = 1.33 / 1.0008$. D'après nos résultats, le système de micro PIV utilisé a une épaisseur de champ de $9 \mu\text{m}$. Le tableau 3-4 montre que nos résultats sont en accord avec les valeurs analytique prédites par LaVision, Meinhart *et al.* (2000) ainsi que Olsen et Adrian (2000).

Ainsi, l'écoulement peut- être décrit par au moins 5 plans (xy) pris dans le canal de hauteur $50 \mu\text{m}$. En enlevant dans le post-traitement les particules dont le diamètre apparent est plus grand que d_p , il est possible d'accroître le nombre de mesures pertinentes dans la direction z . Finalement, les champs mesurés seront espacés de 3.25 à $6.5 \mu\text{m}$ (déplacement de la platine du microscope par pas de 2.5 à $5 \mu\text{m}$).

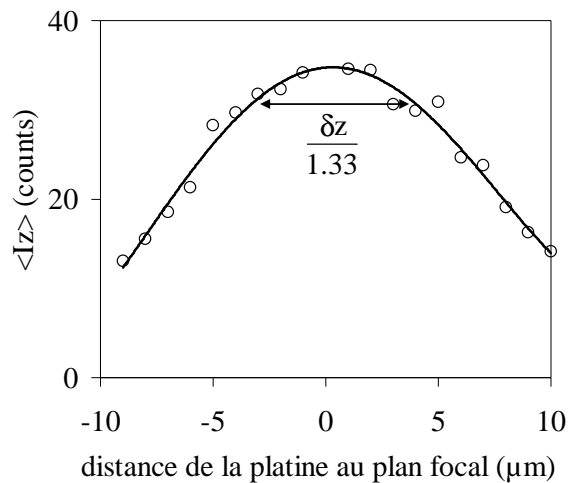


Figure 3-7 : Moyenne des intensités maximales des particules en fonction de la distance entre la platine du microscope et le plan focal.

Etudes	Corrélations	9 μm
La Vision reference	$\delta z = \frac{n_{\text{air}} \cdot \lambda}{2} \cdot \frac{n_{\text{air}} \cdot \text{NA}^2 + 342}{\text{M} \cdot \text{NA}}$	10.5 μm
Meinhart et al. ¹⁷	$\delta z = \frac{3 \cdot n_{\text{air}} \cdot \lambda}{\text{NA}^2} + \frac{2,16 \cdot d_p}{\tan \alpha} + d_p$	7.4 μm
Olsen and Adrian ¹⁹	$\delta z = 2 \left[\frac{(1 - \sqrt{\xi})}{\sqrt{\xi}} \left(f^{\#2} \cdot d_p^2 + \frac{5,95 \cdot (M + 1)^2 \cdot \lambda^2 \cdot f^{\#4}}{M^2} \right) \right]^{1/2}$	8.8 μm

Tablau 3-4 : Expressions et calculs de l'épaisseur de corrélation δz . λ correspond à la longueur d'onde émise par les particules. ξ est un critère seuil en dessous duquel les particules ne contribuent pas à la fonction de corrélation ($\xi = 0.01$). α est l'angle de collection de la lumière ($\alpha \sim \text{NA}/n_{\text{air}}$), et $f^{\#}$ est une fonction dépendant de (n_{air}/NA) égale à 0.87 (Bown *et al.*, 2005).

3.3.5 Comparaison des champs de vitesse numériques et expérimentaux

La figure 3-8 compare les champs de vitesse obtenus par le simulateur JADIM et par micro PIV tracés dans le référentiel de la goutte. Des coupes dans plusieurs plans horizontaux illustrent les recirculations internes à la goutte dues à la convection forcée. Par continuité des contraintes visqueuses tangentielles à l'interface, le film d'huile plus visqueux entraîne l'eau de la goutte. Ainsi, dans le référentiel de la goutte, les vitesses sont dirigées vers les x négatifs près des bords et vers les x positifs près de l'axe médian. Pour des particules de fluides de plus en plus éloignées du centre de la goutte dans le sens des z croissants, la zone d'écoulement à co-courant s'amincit. Lorsqu'elles se rapprochent de la paroi, c'est-à-dire du plan ($z = 1$), l'écoulement est principalement dirigé vers le culot de la goutte. Ce comportement se retrouve de façon comparable dans les champs de vitesse calculés et expérimentaux et la position du centre de la recirculation est similaire dans les deux cas quelle que soit la hauteur du canal. Il existe néanmoins une différence. En effet, la simulation montre la présence d'une zone de recirculation dans le nez de la goutte alors que celle-ci n'est pas observée dans les champs de micro PIV. Toutefois, d'autres expériences montrent que cette zone existe réellement (cf. section 4.5.1). Alors que les mailles de la simulation 3D ont une taille maximale de 1.5 μm , les vecteurs vitesse issus de la micro PIV sont calculés dans des fenêtres d'intégration de 4.8 μm de côté (cf. section 3.3.2). Ceci limite peut-être la détection expérimentale de petites structures dans l'écoulement. Par ailleurs, il est probable que les microparticules utilisées s'adsorbent à l'interface eau/huile, empêchant ainsi la détection des vitesses près du bord de la goutte. Ceci expliquerait aussi que l'écoulement à contre-courant près des parois de la goutte est plus mince dans les expériences que dans les simulations, surtout lorsqu'il est confiné dans une épaisseur de fluide très mince (plan $z = 0.04$).

La vitesse de goutte est quasiment identique dans chacune des deux approches, avec une valeur numérique de 0.044 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur expérimentale de 0.043 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le référentiel de la goutte, la vitesse maximale est obtenue au centre de la goutte en ($x' = 1/2$; $y = 0$; $z = 0$). Par ailleurs, les profils de vitesse près du plan ($z = 0$) en plusieurs positions x' sont quasiment invariants le long de la longueur de contact goutte/paroi. La figure 3-9 compare les profils de vitesse relevés à la moitié de la goutte ($x' = 1/2$) le long de la hauteur et de la largeur du canal. Les graphes montrent une bonne

adéquation entre simulations et expériences. L'écart se creuse lorsque les points approchent des bords de la goutte, c'est-à-dire lorsque y ou z tendent vers 0 ou ± 1 . Ainsi que nous l'avons précédemment évoqué, nous accordons une confiance toute relative sur la capacité de la micro PIV à détecter les mouvements des microparticules au voisinage des interfaces.

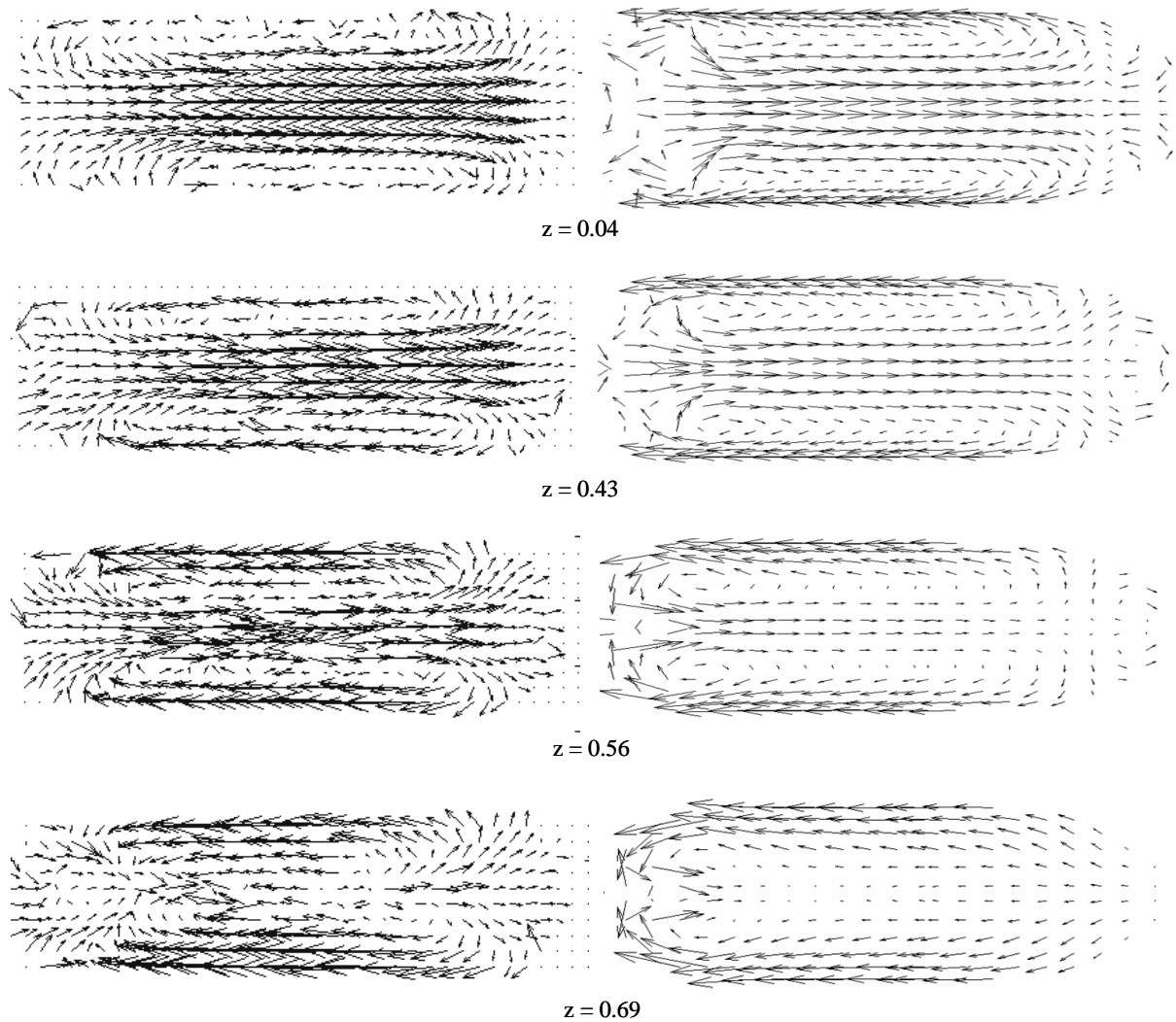


Figure 3-8 : Champs de vitesse U' dans le référentiel de la goutte : coupes dans des plans horizontaux (xy) en plusieurs hauteurs relatives de canal. Gauche : champs acquis par micro PIV (les vecteurs vitesse sont moyennés sur une quarantaine de gouttes mais aucune procédure d'interpolation ou de lissage n'a été utilisée). Droite : champs obtenus par simulation numérique (cas 3D-n°1).

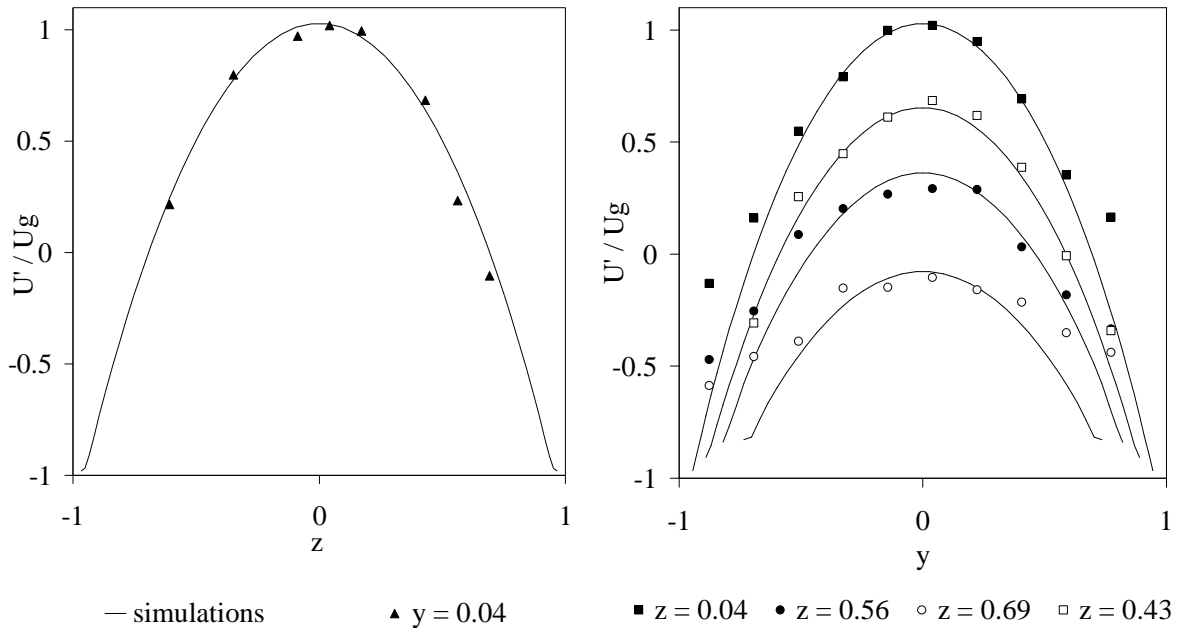


Figure 3-9 : Profils de vitesse normalisés dans le référentiel de la goutte obtenus par simulation et par mesures de micro PIV. Tous les points sont pris à la demi-longueur de goutte en $x^*=0.5$. Gauche : profil dans le plan vertical (yz) près de l'axe médian du canal. Droite : profils dans les plans horizontaux (xy) en plusieurs hauteurs de goutte.

En conclusion, le code JADIM permet de simuler l'hydrodynamique complète du transport de gouttes en microcanal. La confrontation d'un calcul 3D dans un microcanal à section rectangulaire aux résultats expérimentaux de micro PIV est satisfaisante et nous encourage à poursuivre l'exploitation de cet outil de simulation en vue d'interpréter les résultats du chapitre 2 sur le mélange. Le code va donc maintenant être utilisé pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'écoulement. Dans un premier temps, des calculs 3D sont traités afin d'accéder aux structures complètes internes et externes aux gouttes ainsi qu'aux formes et vitesses réelles.

3.4 Influence des paramètres opératoires sur l'écoulement

3.4.1 Caractéristiques tridimensionnelles de la goutte

On simule en 3D deux gouttes dans les mêmes conditions de maillage, volume des phases et gradient de pression. Cela correspond aux cas 3D-n°1 et 3D-n°2. Les propriétés physiques sont les mêmes à l'exception de la tension interfaciale eau/huile qui est de 0.038 N.m^{-1} dans le cas n°1 et de 0.010 N.m^{-1} dans le cas n°2. La forme de la goutte est initialisée avec la même forme sphéro-cylindrique, comme cela est décrit dans la section 3.2.2. Le résultat de simulation est relevé lorsque le calcul a convergé, au bout de 280000 itérations. L'écoulement obtenu dans chacune des gouttes est représenté sur la figure 3-10 dans des sections horizontale et verticale du canal. Les vitesses et caractéristiques géométriques obtenues sont récapitulées dans le tableau 3-5.

Le nombre capillaire (cf. équation 2-10) est de 0.022 dans le cas le cas n°1 et de 0.157 dans le cas n°2. Dans le cas n°1, le film a rétréci au cours du calcul. La goutte touche les parois du canal,

épousant sa forme rectangulaire. La vitesse de la goutte est plus petite car les frottements avec les bords sont plus importants. La phase continue s'écoule le long de la goutte majoritairement dans les angles du canal et le coefficient de glissement est plutôt faible (cf. équation 3-10). Une coupe dans le plan horizontal ($z = 0.43$) montre que la goutte est moins longue et qu'il existe une boucle de recirculation importante dans le nez.

Dans le cas n°2 où le nombre capillaire est plus grand, une coupe dans la section du canal montre que la section de la goutte est circulaire. Comme le canal est de section rectangulaire, l'épaisseur de film est différente selon la direction observée : $2.4 \mu\text{m}$ dans la hauteur (axe z) et $4.8 \mu\text{m}$ dans la largeur (axe y). Une forte recirculation est observée dans le plan (yz) : pour conserver sa forme sphérique, le mouvement du liquide est dirigé vers le centre de la goutte près du plan médian horizontal et vers l'interface près du plan médian vertical. Il est prévisible que ces recirculations seront d'autant plus grandes que le facteur de forme du canal hauteur/largeur est faible et donc que la goutte est confinée. Par ailleurs, la goutte est étirée car le film en paroi est important. Il existe ainsi un fort courant de fuite d'huile en paroi, ce qui augmente le coefficient de glissement entre phases. Nous mesurons ici, comme nous pouvions nous y attendre, toute l'influence de la tension interfaciale sur le comportement hydrodynamique de nos gouttes.

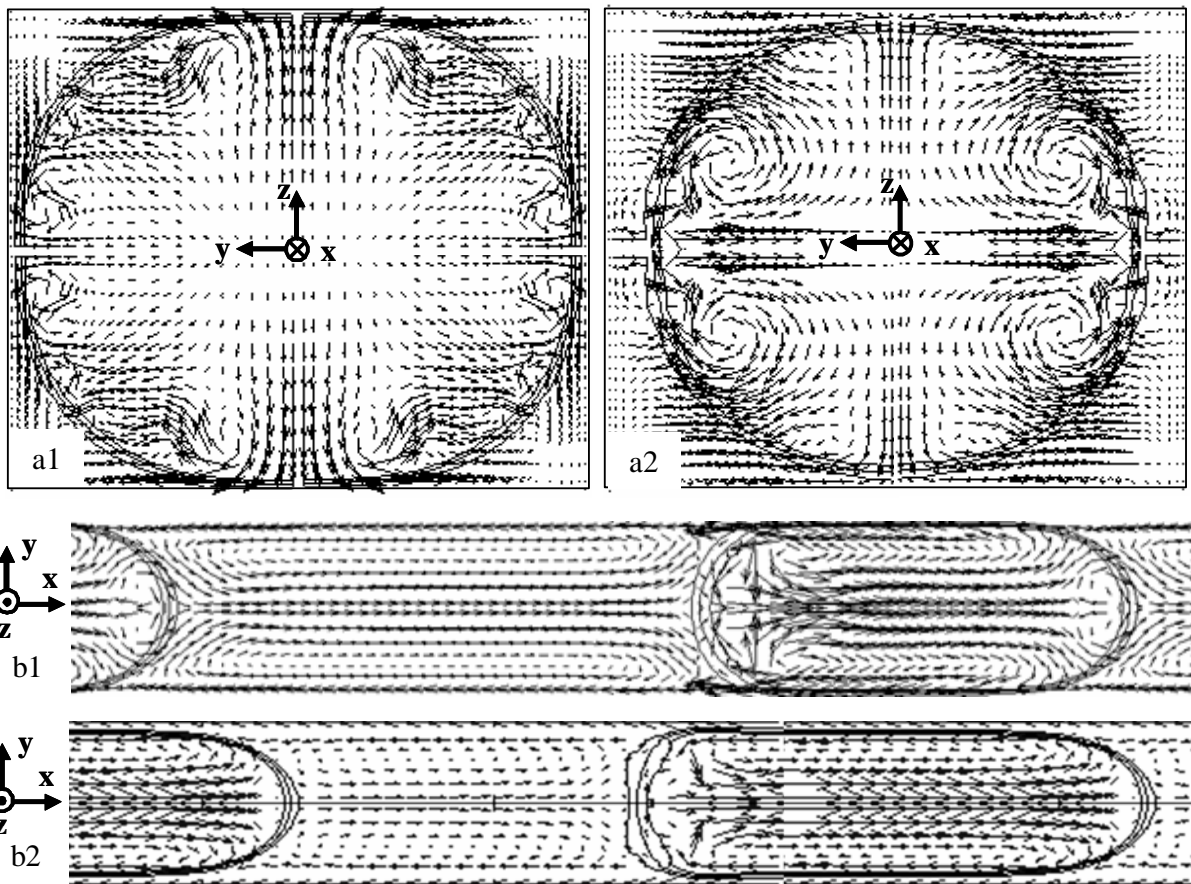


Figure 3-10 : Simulations 3D cas n°1 ($\sigma = 0.038 \text{ mN.m}^{-1}$) et cas n°2 ($\sigma = 0.010 \text{ mN.m}^{-1}$) : (a) coupe dans une section du canal à $x = 0.5$; (b) coupe horizontale dans le plan $z = 0.43$. L'interface est représentée par les iso-valeurs du taux de présence $C = 0.05-0.50-0.95$, montrant que son étalement est très faible au bout de 280000 itérations. Pour permettre une bonne lisibilité, l'échelle des vecteurs vitesse est différente dans chacune des sections de l'écoulement représentées.

Cas	σ (Pa.s)	Ca	U_g (m.s ⁻¹)	β (%)	y_i	z_i
3D-n°1	0.038	0.022	0.044	33	0.96	0.97
3D-n°2	0.010	0.157	0.083	57	0.84	0.90

Tableau 3-5 : Caractéristiques finales de la goutte dans les simulations 3D-n°1 et 3D-n°2. Dans les deux cas, la section du canal est telle que $w = 60 \mu\text{m}$ et $h = 50 \mu\text{m}$. Le film est initialisé avec $y_i(0) = 0.90$ et $z_i(0) = 0.88$.

Dans les expériences du chapitre 2, le nombre capillaire est inférieur à 0.04. Les propriétés des fluides sont celles du cas n°1. Les caractéristiques de la goutte simulée sont en bonne adéquation avec les observations expérimentales : vitesse de glissement quasiment nulle, forme parallélépipédique.

Les microgouttes présentent quatre boucles de recirculation symétriques par rapport aux plans $y = 0$ et $z = 0$. D'après les cas simulés en 3D, il semble que le nombre capillaire ait une influence forte sur la forme de la goutte et sur les mouvements de convection. Ces simulations 3D permettent d'accéder aux caractéristiques réelles des gouttes ainsi qu'aux structures tridimensionnelles de l'écoulement. Cependant, le temps de calcul pour atteindre la convergence est long (cf. section 3.2.4). Par la suite, des simulations 2D plus rapides sont menées afin de tester plus avant l'influence de plusieurs paramètres sur l'écoulement : tension interfaciale, vitesse, échelle. Voyons tout d'abord comment les résultats de celles-ci sont analysés.

3.4.2 Traitement des simulations 2D

Dans les cas 2D, les vitesses obtenues s'avèrent être plus grandes que celles obtenues dans les calculs 3D (cf. tableau 3-6). Cette surestimation est due à l'absence de frottements sur les parois inférieures et supérieures du canal. La contribution de ces frottements a été estimée à l'aide d'un écoulement monophasique (huile PDMS seule) : la simulation bidimensionnelle dans un canal de $60 \mu\text{m}$ fournit une vitesse moyenne d'écoulement trois fois plus élevée que la valeur théorique calculée par : $U^{\text{theo}} = Q_c/S = 0.037 \text{ m.s}^{-1}$ où S est la section du canal ($h = 50 \mu\text{m}$ et $w = 60 \mu\text{m}$) et Q_c le débit utilisé ($Q_c = 400 \mu\text{L.h}^{-1}$), ce qui correspondrait à une perte de charge appliquée dans la simulation de 65 bar.m^{-1} .

Cas simulé	Goutte ronde $\sigma = 0.01 \text{ N.m}^{-1}$	Goutte allongée $\sigma = 0.01 \text{ N.m}^{-1}$	Goutte allongée $\sigma = 0.038 \text{ N.m}^{-1}$
Référence 3D	3D-n°3	3D-n°2	3D-n°1
Référence 2D	2D-n°3	2D-n°8	2D-n°16
U_g^{3D} (m.s ⁻¹)	0.060	0.082	0.044
U_g^{2D} (m.s ⁻¹)	0.133	0.184	0.129
$\frac{U_g^{2D}}{U_g^{3D}}$	2.21	2.30	2.96

Tableau 3-6 : Comparaison des résultats des simulations 3D et 2D pour des gouttes de volume ou tension interfaciale différentes s'écoulant dans un canal de $60 \mu\text{m}$ de large (et $50 \mu\text{m}$ de hauteur dans les cas 3D). La longueur de la cellule de calcul est identique et égale à $300 \mu\text{m}$.

Les simulations 2D ne fournissent donc pas la vitesse réelle de l'écoulement pour une perte de charge donnée. Par ailleurs, le film de phase continue obtenu en paroi est légèrement surestimé puisque les courants de fuite d'huile le long de la goutte ne sont contenus que dans un plan. Néanmoins, le champ de vitesse bidimensionnel obtenu est tout à fait comparable à celui obtenu dans une coupe horizontale (plan z constant) du résultat 3D. Le profil de vitesse 2D tracé dans le référentiel de la goutte et normalisé par la vitesse de la goutte correspond aux résultats 3D situés environ au quart de la hauteur de goutte, comme cela est illustré sur la figure 3-11.

Même si elles ne fournissent pas les vitesses réelles, les simulations 2D fournissent des profils de vitesse relatifs représentatifs de l'hydrodynamique. De plus, il est aisé de remonter aux lignes de courant à partir des champs de vitesse bidimensionnel (manipulation beaucoup plus lourde en 3D). Compte tenu par ailleurs de leurs temps de convergence raisonnables (cf. section 3.2.4), les calculs 2D sont donc particulièrement adaptés à l'étude des structures de l'écoulement internes aux gouttes et à l'influence « relative » de différentes géométries et vitesses sur celles-ci. Un exemple type de lignes de courant obtenues par simulation 2D est illustré sur la figure 3-12. Dans chaque hémisphère de la goutte se développe une boucle de recirculation dont plusieurs caractéristiques peuvent être dégagées : position de l'interface de la goutte y_i , position du nœud de la recirculation y_n , temps de rotation des boucles internes T_{boucle} .

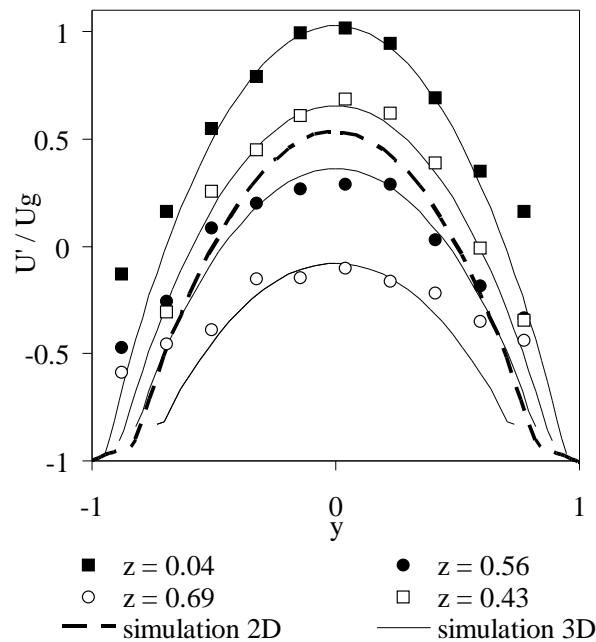


Figure 3-11 : Profil de vitesse dans les plans horizontaux (z constant). L'exemple illustré correspond à celui de la goutte prise comme référence pour la validation du code par micro PIV (cf. figure 3.9) . Les simulations correspondent au cas 3D-n°1 et 2D-n°16. Dans ce cas où le film de phase continue en paroi est très mince, la hauteur relative $z = 0.5$ correspond environ au plan marquant le quart de la goutte tridimensionnelle. Le profil de vitesse obtenu en 2D est comparable à celui obtenu dans ce plan.

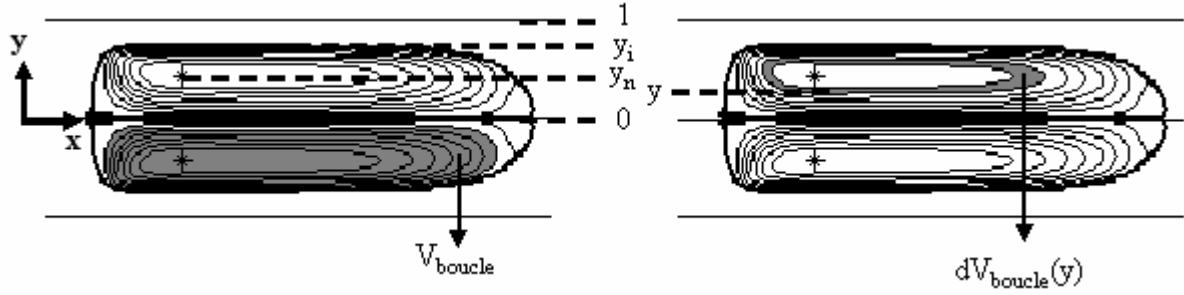


Figure 3-12 : Résultat de simulation bidimensionnelle : boucles de recirculation internes à la goutte obtenue dans le cas 2D-n°8 ($w = 60 \mu\text{m}$ et $\sigma = 0.01 \text{ N.m}^{-1}$). La position du nœud de la recirculation est repérée par le symbole *.

A chaque point du microcanal de position (x,y) est affectée la valeur $LC(x,y)$ de la fonction courant passant par ce point et définie dans le cas d'un écoulement bidimensionnel par $U = \text{rot}(LC)$. Le nœud de la recirculation, repéré par les coordonnées (x_n, y_n) , correspond au minimum des valeurs des lignes de courant au sein de la goutte. La position de l'interface est celle repérée à l'aplomb du nœud de la recirculation et son ordonnée relative est notée y_i . L'épaisseur du film de phase continue en paroi correspond alors à :

$$w_{\text{film}} = (1 - y_i) \cdot \frac{w}{2} \quad \text{Équation 3-15}$$

Autour du nœud de la recirculation, les lignes de courant sont organisées concentriquement. Il est possible d'évaluer le temps mis par chacune d'entre elles pour effectuer une rotation complète. Pour cela, plaçons-nous à l'abscisse x_n du nœud de la recirculation entre le centre de la goutte $y = 0$ et l'ordonnée y_n du centre de la recirculation. A cette ordonnée adimensionnée y correspond un niveau de ligne de courant $LC(x_n, y)$. $T_{\text{boucle}}(y)$ est le temps de rotation « local » des particules de fluides le long de la ligne de courant au niveau $LC(x_n, y)$:

$$T_{\text{boucle}}(y) = \frac{dV_{\text{boucle}}(y)}{dQ_{\text{boucle}}(y)} \quad \text{Équation 3-16}$$

$dV_{\text{boucle}}(y)$ est le volume de la boucle de recirculation de valeur $LC(x_n, y)$. Il correspond aux éléments de la goutte dont la valeur LC est comprise entre $LC(x_n, y)$ et $LC(x_n, y+\Delta y)$, où Δy est la largeur relative des mailles d'ordonnée y :

$$dV_{\text{boucle}}(y) = \iint_{LC \in [LC(x_n, y+\Delta y); LC(x_n, y)]} dx dy \quad \text{Équation 3-17}$$

dQ_{boucle} est le débit dans la tranche de fluide circulant le long de la ligne de courant $LC(x_n, y)$. Il peut être défini à partir du champ de vitesse calculé dans le référentiel de la goutte. Dans les cas où les lignes de courant sont fermées et donc dans la situation présente, il est également équivalent à la différence des extrema de LC dans la tranche de fluide considérée :

$$dQ_{\text{boucle}}(y) = (\bar{U}'(x_n, y) \cdot \bar{n}) \cdot \Delta y = LC(x_n, y) - LC(x_n, y + \Delta y) \quad \text{Équation 3-18}$$

Enfin, le temps de rotation « moyen » d'une boucle de recirculation est défini par :

$$T_{\text{boucle}} = \frac{V_{\text{boucle}}}{Q_{\text{boucle}}} = \frac{1}{y_n} \cdot \int_0^{y_n} T_{\text{boucle}}(y) \cdot dy \quad \text{Équation 3-19}$$

V_{boucle} est le volume total de la boucle de recirculation et Q_{boucle} le débit dans la tranche de fluide entre le nœud de la recirculation et le centre de la goutte. En 2D, remarquons que V_{boucle} correspond à une surface et Q_{boucle} à un débit surfacique.

Il est donc possible d'évaluer le temps pour qu'une particule de fluide effectue une rotation complète dans un hémisphère de la goutte. Afin de comparer entre elles les vitesses de recirculation de gouttes de caractéristiques différentes, un temps relatif de recirculation T_{boucle}' est défini. Celui-ci compare le temps de boucle réel au temps de convection T_{conv} défini égal au temps de transport de la goutte sur sa longueur (cf. équation 2-19) :

$$T_{\text{boucle}}'(y) = \frac{T_{\text{boucle}}(y)}{T_{\text{conv}}} \quad \text{et} \quad T_{\text{boucle}}' = \frac{T_{\text{boucle}}}{T_{\text{conv}}} \quad \text{Équation 3-20}$$

Les simulations 2D permettent de tester relativement rapidement de nombreuses conditions expérimentales (cf. annexe G). En plus des vitesse, longueur et largeur de la goutte qui sont également obtenus dans les expériences du chapitre 2, il est possible d'accéder aux caractéristiques des recirculations internes : position du nœud de recirculation, temps de rotation local et moyen des particules de fluides. Les résultats des 28 cas testés sont consignés dans l'annexe H. Ils vont maintenant être exploités pour étudier l'influence des conditions opératoires (échelle, vitesse, tension de surface) sur la forme et la vitesse des structures en rotation dans les gouttes.

3.4.3 Influence du confinement

Des gouttes de propriétés constantes sont simulées dans des canaux de plus en plus grands, à même nombre de Reynolds continu (équation 3-8) : $V_g = 3000 \mu\text{m}^2$, $\sigma = 0.038 \text{ N.m}^{-1}$, $Re_c = 0.011$. Cela correspond aux cas 2D-n°2, 2D-n°19, 2D-n°21 et 2D-n°25. La largeur du canal est égale à 50, 60, 120 ou 240 μm et les cas sont nommés respectivement iso50, iso60, iso120 et iso240. Les lignes de courant obtenues dans les deux phases ainsi que les profils de vitesse tracés dans le référentiel de la goutte sont représentés sur les figures 3-13 et 3-14. Les résultats principaux sont récapitulés dans le tableau 3-7. De manière générale, le temps de rotation moyen T_{boucle} de la boucle interne à la goutte augmente avec la taille du canal.

Si la goutte est trop confinée, il existe une zone stagnante longue autour du nœud de la recirculation (iso50). Comparé au temps de convection, le temps de boucle adimensionné est meilleur dans un canal un peu plus grand (iso60). Dans ce cas, la goutte bénéficie d'une grande surface de contact en paroi et les mouvements de convection forcée ainsi créés aident au mélange. Avec un facteur de forme légèrement plus faible (α est égal à 2.3 au lieu de 3.5 dans le cas iso50), les recirculations semblent mieux centrées autour du nœud de la recirculation, évitant ainsi une zone stagnante trop importante.

Lorsque la taille de canal augmente encore, la goutte prend une forme circulaire dont l'interface s'éloigne des bords du canal. Quand l'interaction avec les parois est encore forte, la boucle tourne relativement rapidement, cet effet diminuant si le film devient trop important. De plus, dans les cas où la goutte n'est pas confinée, seule la moitié avant de la goutte est homogénéisée car il n'y a pas de recirculations à l'arrière de la goutte, observation concordante avec celle de Amar *et al.* (2005). Dans le cas où la goutte est transportée très rapidement (cas 2D-n°24) et où les bords du canal sont très éloignés (cas 2D-n°28), la boucle de recirculation est très lente ou inexistante.

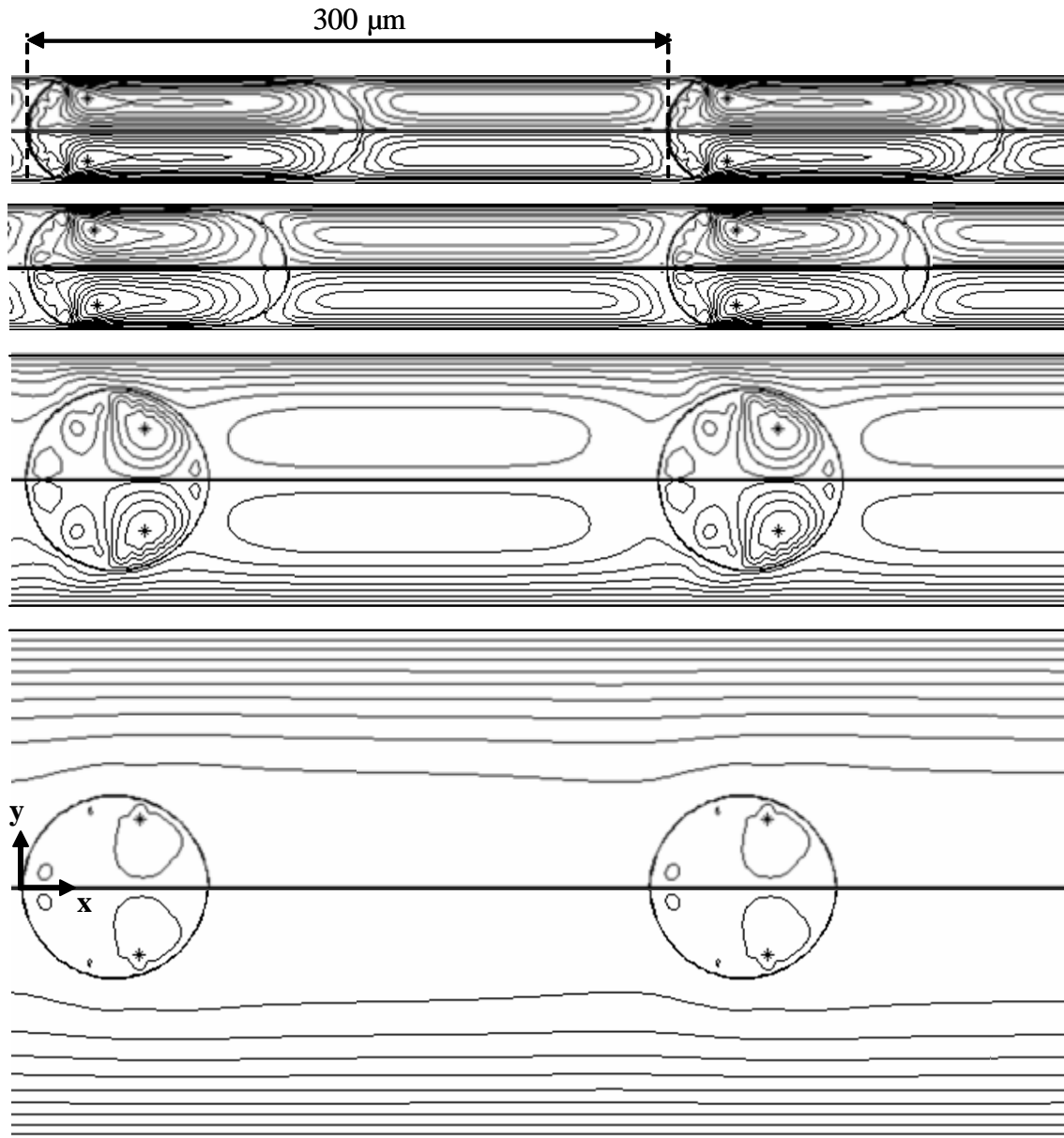


Figure 3-13 : Ecoulement de train de gouttes de moins en moins confinées. Le volume de la goutte est identique dans les quatre cas alors que la largeur du canal est respectivement, de haut en bas : 50, 60, 120 et 240 μm . Cela correspond aux simulations 2D-n°2, 2D-n°19, 2D-n°21 et 2D-n°25, aussi nommées iso50, iso60, iso120 et iso 240. Les lignes de courant sont dessinées pour 20 niveaux équidistants entre -17.10^{-7} et $-3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Le nœud de la recirculation principale est indiqué par le symbole *.

Cas	iso50	iso60	iso120	iso240
w (μm)	50	60	120	240
Re	0.14	0.11	0.09	0.06
Ca	0.03	0.02	0.01	0.007
U_g (m.s^{-1})	0.062	0.039	0.022	0.014
β (%)	19	13	28	35
$1-y_i$	0.10	0.09	0.33	0.66
T_{boucle} (s)	0.0089	0.0097	0.0077	0.0156
T_{boucle}'	3.56	3.08	2.01	2.63

Tableau 3-7 : Bilan des résultats de simulations de gouttes de même volume plus ou moins confinées.

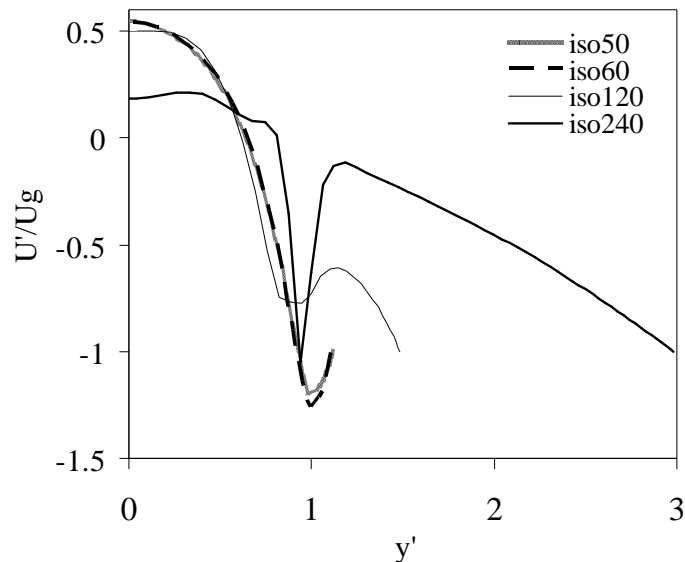


Figure 3-14 : Profils de vitesse calculés dans le référentiel de la goutte pour des gouttes de même volume plus ou moins confinées entre les parois du microcanal. Le profil de vitesse est relevé au niveau de l'abscisse x_n du nœud de la recirculation. Les valeurs de y' supérieures à 1 correspondent au film de phase continue.

Le confinement des gouttes influence donc remarquablement les structures internes aux gouttes. Lorsque celles-ci touchent les parois du microcanal, la convection forcée permet l'instauration de recirculations dans chacun des hémisphères, améliorant ainsi le mélange. Dans la suite de l'étude, comme dans le chapitre 2, seules les gouttes confinées sont prises en compte, c'est-à-dire dont la facteur de forme α est supérieur à 1.

3.4.4 Position de l'interface et du nœud de recirculation

L'évolution de la position du film et du nœud de la recirculation en fonction du nombre capillaire sont représentés sur la figure 3-15.

Pour des valeurs de Ca très faibles, la position du film est constante (autour de 0.9) et la position du nœud de la boucle de recirculation constante (autour de 0.65). Pour $Ca > 0.04$, le film s'épaissit avec le capillaire et le nœud de la boucle de recirculation se rapproche de l'interface de la goutte. Cela est surtout valable pour les gouttes plutôt longues dont le facteur de forme α (cf. équation 2-2) est supérieur à 2. Ces résultats sont analogues à ceux de Thulasidas *et al.* (1997) qui ont étudié des écoulements liquide/bulles dans des canaux carrés de 2 mm de côté et ont expérimentalement repéré la position du film liquide et celle du nœud de la recirculation qui a lieu dans le tronçon liquide. Dans les expériences du chapitre 2, le nombre capillaire balaie une plage de 0 à 0.038, où Ca a très peu d'influence sur les positions de l'interface et du nœud de la recirculation, en accord avec ce que nous avons observé.

Aussi, l'épaisseur du film relative par rapport à la largeur w du canal est directement liée au nombre capillaire (cf. figure 3-16). Il en est de même pour le coefficient de glissement entre phase. De manière générale, w_{film}/w et β augmentent avec le nombre capillaire en suivant une loi à la puissance 1/3, et sont donc quasiment proportionnels :

$$\beta \approx 2.85 \cdot \frac{w_{\text{film}}}{w} \quad \text{Équation 3-21}$$

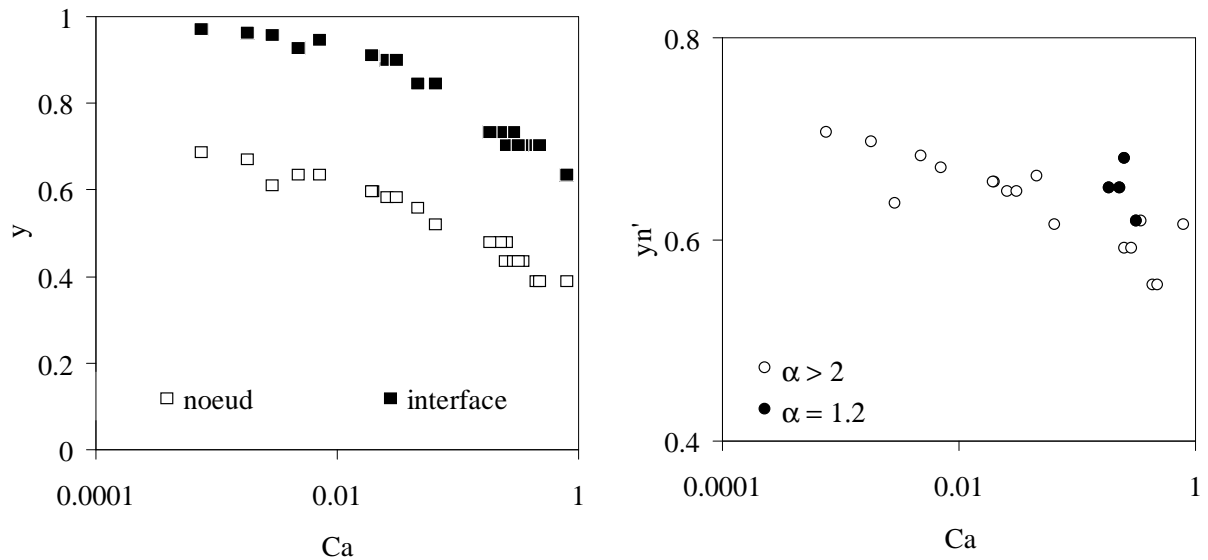


Figure 3-15 : Influence du nombre capillaire sur la configuration de la goutte dans les simulations 2D. Gauche : position de l'interface et du nœud de la recirculation dans le référentiel du canal ; droite : position du nœud des recirculations dans le référentiel de la goutte (points triés selon le facteur de forme de la goutte).

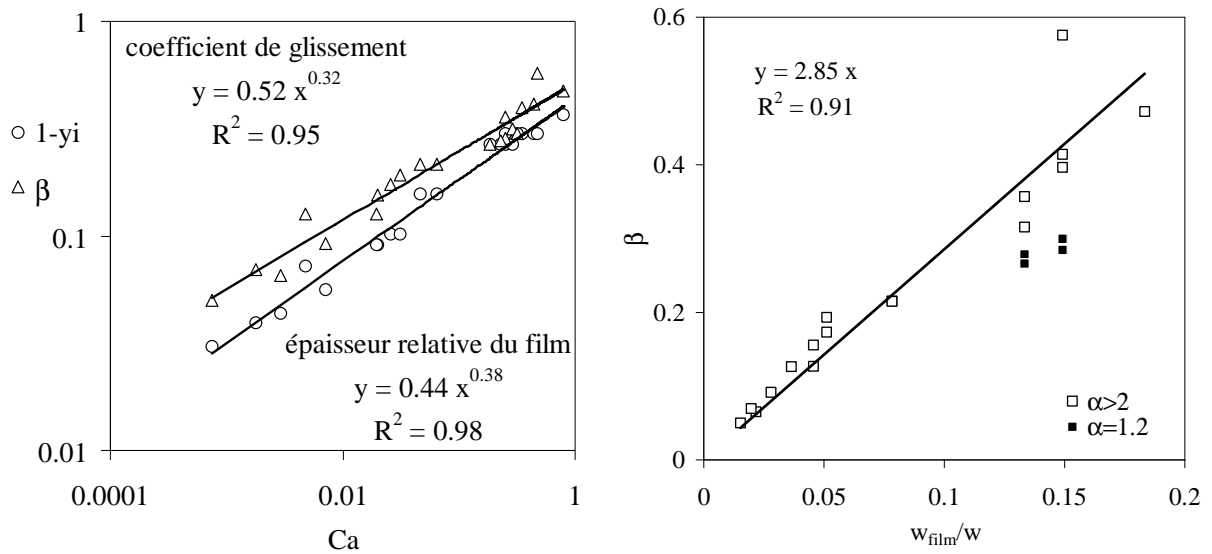


Figure 3-16 : Epaisseur du film et coefficient de glissement.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus pour des écoulements gaz/liquide en conduite cylindrique. Thulasidas *et al.* (1997) montrent que l'influence du nombre capillaire sur l'épaisseur du film et donc sur le coefficient de glissement se fait surtout sentir pour des valeurs de Ca supérieures à 0.3, au lieu de 0.04 comme discuté précédemment. L'intérêt de travailler dans des canaux à section carrée est donc de permettre l'établissement du courant de fuite dans les angles, diminuant ainsi la vitesse de glissement entre phases. Un fort gradient de vitesse est ainsi conservé au sein des gouttes, avec un nœud de la boucle de recirculation plus proche du centre de la goutte. Par ailleurs, en comparant les résultats de la figure 3-15 avec ceux de Bretherton et de Fairbrother/Marchessault (cf. section 1.3), il apparaît que le film est plus épais et le coefficient de glissement plus grand dans le cas d'écoulement liquide/gaz en conduites cylindriques.

L'épaisseur du film de phase continue en paroi et la vitesse de glissement dépendent du nombre capillaire et semblent étroitement liées. La forme de la goutte est donc différente selon les conditions opératoires. Voyons maintenant comment celle-ci influence les recirculations internes.

3.4.5 Influence de la forme de goutte

Des gouttes de même vitesse, mais de formes différentes sont simulées en faisant varier leur volume V_g ainsi que la tension interfaciale σ . Ces cas correspondent aux simulations 2D-n°3, 2D-n°7, 2D-n°11 et 2D-n°16 dont les paramètres et résultats principaux sont récapitulés dans le tableau 3-8. Le canal considéré fait 60 μm de large. La figure 3-17 représente les lignes de courant dans l'hémisphère de goutte correspondant aux y positifs ainsi que les profils de vitesse calculés dans le référentiel de la goutte. La figure 3-18 illustre le temps de boucle pour des niveaux de ligne de courant à différentes distances du nœud de la recirculation.

En terme de temps de recirculation « absolu », il est clair qu'à même tension de surface (cas a, b et c de la figure 3-18), celui-ci croît avec la taille de la goutte. Par contre, il existe un optimum de facteur de forme α pour lequel le temps de boucle T_{boucle} relatif par rapport au déplacement de la goutte est réduit.

En effet, pour des valeurs grandes (cas c), la boucle de recirculation suit la forme de la goutte. Il existe une zone stagnante allongée importante au niveau du nœud de la recirculation. Les recirculations sont très lentes près du nœud de la recirculation et plus rapides proches du centre de la goutte (faibles valeurs de y).

Pour des gouttes de faible facteur de forme (cas a), le contact avec la paroi est plus réduit, la vitesse de glissement est plus importante, la convection forcée et le gradient de vitesse interne sont faibles. En revanche, les lignes de courant ont une forme quasi-circulaire si bien que les mouvements de rotations sont très rapides au niveau du nœud et plus lents en périphérie de la recirculation.

Pour des tailles intermédiaires (cas b et d), les gouttes bénéficient d'un fort mouvement de convection forcée car le gradient de vitesse est le même que pour une goutte très allongée. Mais contrairement au cas c, la zone de stagnation autour du nœud est réduite. Les boucles de recirculation ont une forme circulaire autour du nœud puis allongée pour les lignes de courant éloignées radialement du nœud. La recirculation est donc forte non seulement autour du nœud, mais aussi dans l'enveloppe externe de la recirculation.

Pour des gouttes de même vitesse et de même surface, mais de tension de surface différente (cas c et d), les temps de boucle « absolu » et « relatif » sont plus faibles à grand σ . Le temps de boucle par unité de surface montre un gain de 25%. La forme de la goutte est quasiment symétrique par rapport à l'axe d'abscisse relative $x' = 1/2$. Le film de phase continue est plus mince. Le gradient de vitesse est donc plus grand permettant une recirculation plus forte. Par ailleurs, la diminution du nombre capillaire favorise l'apparition d'une boucle secondaire à l'avant de la goutte déportant ainsi la boucle principale vers l'arrière de la goutte. La zone de stagnation autour du nœud de la recirculation est donc réduite. Dans ces cas, le temps de la boucle principale est plus faible.

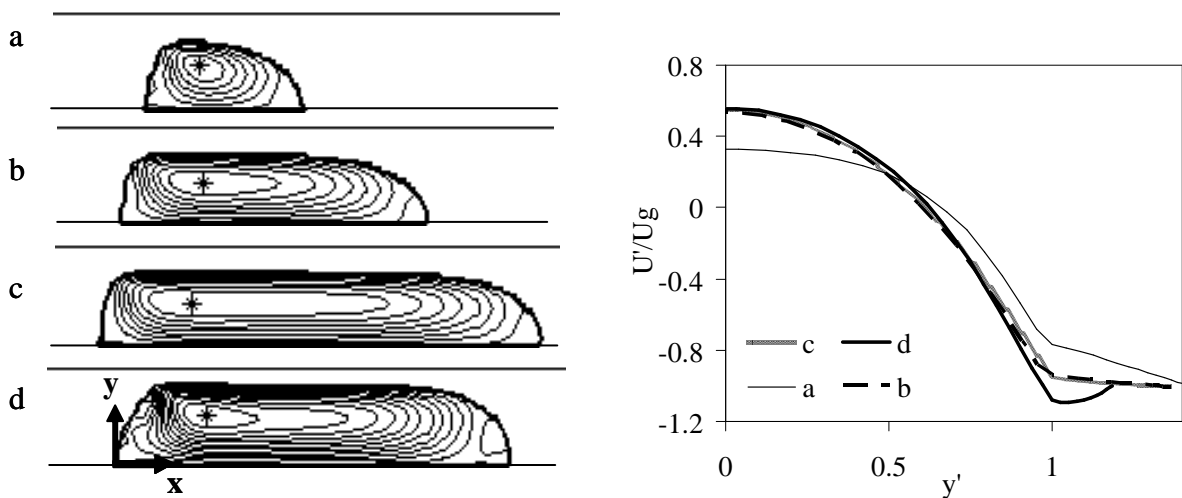


Figure 3-17 : Influence de la taille de goutte sur l'allure des lignes de courant et du profil de vitesse calculé dans le référentiel de la goutte. Les résultats sont représentés dans la moitié de goutte correspondant aux y positifs. La vitesse de goutte est quasiment constante dans les quatre cas qui correspondent aux simulations 2D n°3 (a), 7 (b), 11 (c) et 16 (d). Les lignes de courant sont dessinées pour 20 niveaux équidistants pris entre -17.10^{-7} - $3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Le nœud de la recirculation principale est indiqué par le symbole *. Le profil de vitesse est relevé au niveau de l'abscisse du nœud de la recirculation.

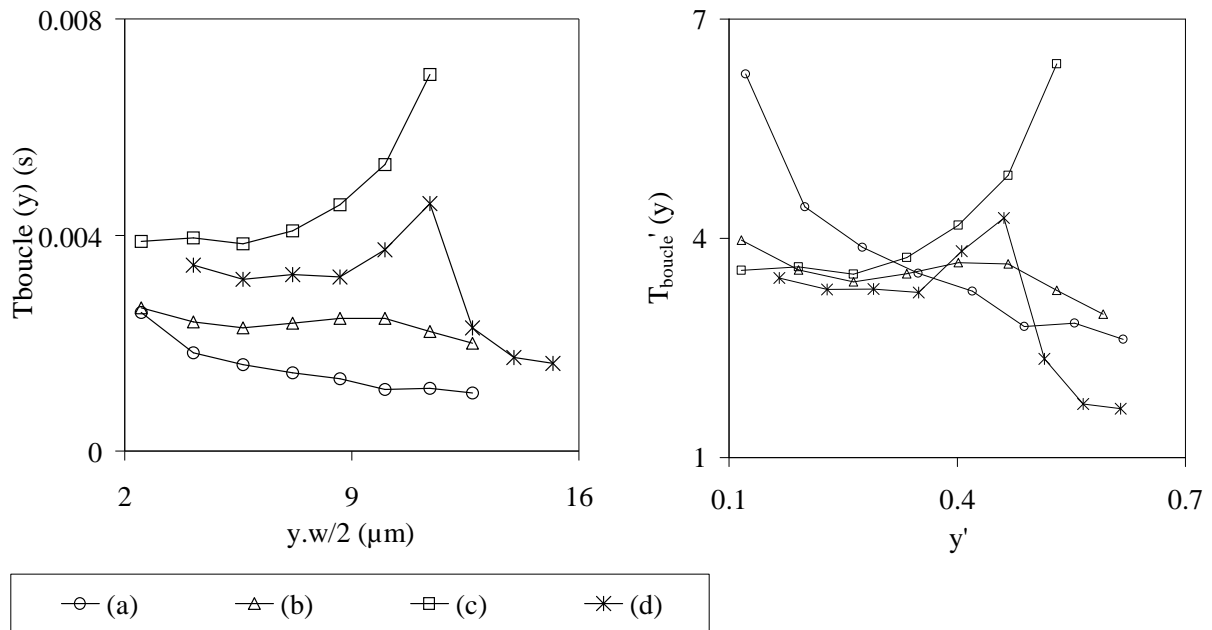


Figure 3-18 : Profils des temps de rotation des fluides le long des lignes de courant à différentes distances du centre de la goutte. Le centre de la goutte correspond à $y = y' = 0$ et les ordonnées sont relevées à l'abscisse du nœud de la recirculation.

Référence	σ (Pa.s)	V_g (μm^2)	U_g (m.s^{-1})	α	β (%)	w_{film} (μm)	T_{boucle} (ms)	T_{boucle}'
a	0.010	2300	0.133	1.3	28	8.74	1.66	4.04
b	0.010	4000	0.150	2.4	32	7.82	2.42	3.61
c	0.010	6000	0.131	3.3	36	7.82	4.30	3.94
d	0.038	6000	0.129	2.6	13	4.59	3.30	3.32

Tableau 3-8 : Bilan des conditions opératoires et résultats des simulations 2D n°3 (a), 7 (b), 11 (c) et 16 (d).

3.4.6 Influence de la vitesse de goutte

Des gouttes de même volume V_g et de tension interfaciale σ sont simulées avec différentes vitesses. Plusieurs couples (V_g , σ) répertoriés dans le tableau 3-9 sont testés. Les temps de boucles correspondants sont représentés sur la figure 3-19.

Comme prévu, le temps de recirculation dépend de la vitesse de la goutte. Pour des gouttes de même volume, le temps de boucle moyen est fonction de la vitesse à la puissance -0.66 . Le temps de mélange observé dans les expériences du chapitre 2 suit une tendance comparable. Aussi, le temps de boucle est plus sensible à la vitesse lorsque l'écoulement est lent.

Le temps relatif de recirculation T_{boucle}' est à peu près constant. A grande vitesse, c'est-à-dire lorsque la convection est importante, le temps de rotation est voisin de $4 T_{\text{conv}}$. Aux faibles vitesses, T_{boucle}' diminue : la goutte doit parcourir moins de distance pour qu'une boucle interne complète s'établisse. Cependant, cela ne correspond pas forcément à un faible temps de mélange puisque la vitesse de déplacement est très faible.

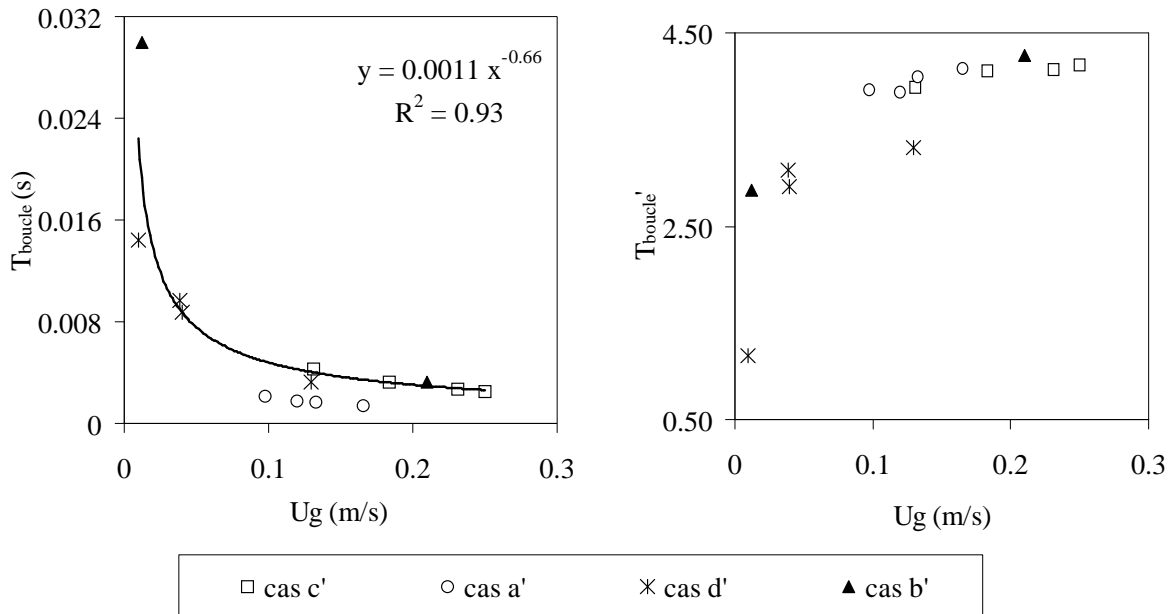


Figure 3-19 : Influence de la vitesse sur le temps des recirculations pour des gouttes de différentes tailles et tensions interfaciales. Les cas correspondent à ceux définis dans le tableau 3-9.

Référence	Cas 2D-n°	V_g (μm^2)	σ (Pa.s)
a'	3-4-5-6	2300	0.010
b'	14-15	6000	0.005
c'	8-11-12-13	6000	0.010
d'	16-17-18-19	6000	0.038

Tableau 3-9 : Conditions de simulation pour l'étude de l'influence de la vitesse.

Ainsi, dans des canaux de largeur $60 \mu\text{m}$, le temps de recirculation dépend fortement de la vitesse de la goutte, pour les plus faibles valeurs de celle-ci (inférieures à 0.1 m.s^{-1}). Celles-ci sont également obtenues lorsque la section du canal est plus grande. Nous allons donc étudier l'influence de ces deux paramètres.

3.4.7 Boucle secondaire de recirculation

Des gouttes de même facteur de forme α et de tension interfaciale $\sigma = 0.038 \text{ m.s}^{-1}$ sont injectées d'une part dans un même canal et à des vitesses différentes, et d'autre part à la même vitesse dans des canaux de taille différente. La première situation correspond aux simulations 2D-n°17 (cas e) et 2D-n°18 (cas f) menées dans des canaux de largeur $60 \mu\text{m}$, et la seconde aux simulations 2D-n°17 (cas e) et 2D-n°26 (cas g) conduites dans des canaux larges de 60 et $480 \mu\text{m}$ respectivement. Dans ces trois cas, la vitesse de la goutte est inférieure à 0.1 m.s^{-1} . Les lignes de courant obtenues sont tracées sur la figure 3-20 et les résultats principaux récapitulés dans le tableau 3-10.

On constate qu'une boucle secondaire de recirculation apparaît dans le nez de la goutte lorsque la vitesse chute et que la taille de canal augmente. La présence de cette boucle tend à déporter vers l'arrière de la goutte le nœud de la recirculation principale.

Cette boucle secondaire apparaît pour des nombres de Reynolds et capillaires faibles. Dans tous les cas où elle est observée, son temps de rotation moyen est très inférieur à celui de la boucle principale (cf. tableau 3-11). Par ailleurs, la figure 3-21 montre la répartition du temps de boucle suivant plusieurs lignes de courant réparties autour des nœuds principal et secondaire, puis dans la boucle externe enveloppant les deux recirculations. Le graphe correspond au cas g et permet de vérifier que la rotation autour du nœud secondaire est beaucoup plus rapide que celle qui s'établit autour du nœud dit « principal », ainsi que celle de la boucle externe. Le mélange des produits présents dans le nez de la goutte au niveau du nœud secondaire est donc accéléré. C'est le temps de la boucle principale qui reste limitant pour estimer le temps d'homogénéisation de la goutte.

Enfin, l'apparition de boucles rapides à l'avant de la goutte est corroborée par les expériences du chapitre 2. Comme cela est illustré sur la figure 3-22, dans les canaux de grande largeur et pour des gouttes de vitesse faible, une structure en forme d'anneau se dessine à l'avant de la goutte pendant le processus de mélange. En effet, la recirculation autour du nœud secondaire étant plus forte que celle de la boucle externe qui englobe les deux recirculations, cette première se décolore plus rapidement dès qu'un peu d'acide a pénétré le nez de la goutte.

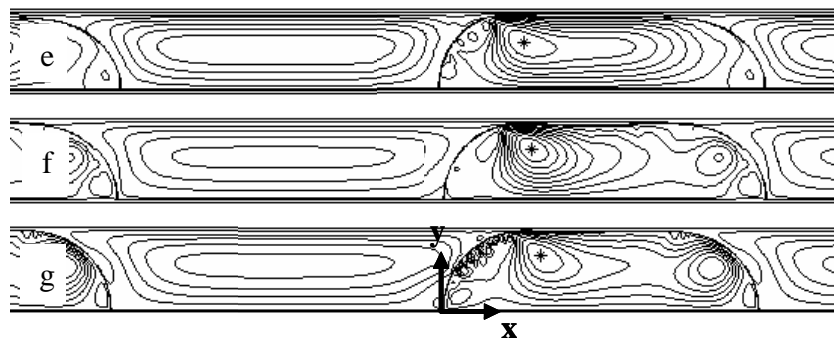


Figure 3-20 : Lignes de courant dans les deux phases de l'écoulement pour des gouttes de même facteur de forme $\alpha = 2.2$ et de même tension interfaciale $\sigma = 0.038 \text{ N.m}^{-1}$. La largeur du canal est variable : $60 \mu\text{m}$ (e & f) ou $480 \mu\text{m}$ (g), ainsi que la vitesse de la goutte : 0.04 m.s^{-1} (e & g) ou $< 0.01 \text{ m.s}^{-1}$ (f). Cela correspond aux cas de simulation 2D n°17 (e), 18 (f), et 26 (g). Sont tracés 20 niveaux équidistants pris entre -17.10^{-7} et $-3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La position du nœud de la recirculation principale est indiqué par le symbole *.

Référence	w (μm)	U_g (m.s^{-1})	β	Re	Ca	T_{boucle} (ms)	T_{boucle}'
e	60	0.040	0.16	0.11	0.02	0.0087	2.91
f	60	0.0095	0.13	0.03	0.005	0.014	1.16
g	480	0.0036	0.070	0.09	0.002	0.48	1.86

Tableau 3-10 : Bilan des conditions opératoires et résultats des simulations 2D n°17 (e), 18 (f) et 26 (g).

Référence simulation 2D	w	T_{boucle}' recirculation principale	T_{boucle}' recirculation secondaire
n°17 (cas e)	60	1.16	0.95
n°20	120	3.10	1.07
n°23	240	3.57	0.69
n°25	480	1.86	0.50

Tableau 3-11 : Comparaison des temps de boucle des recirculations principales et secondaires pour des gouttes de mêmes facteur de forme $\alpha = 2.2$ et tension interfaciale $\sigma = 0.038 \text{ N.m}^{-1}$.

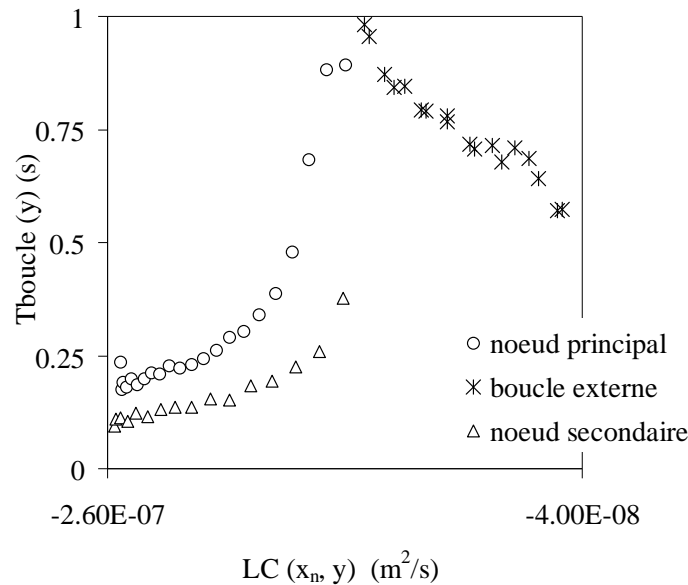


Figure 3-21 : Temps de boucle des recirculations situées à des distances croissantes des noeuds de chacune des recirculations pour le cas g. Le niveau de la ligne de courant pour chaque position, noté $LC(x_n, y)$, est de $-2.6 \cdot 10^{-7}$ aux centres des recirculations. La boucle externe correspond aux lignes de courant englobant à la fois la recirculation principale et la recirculation secondaire située à l'avant de la goutte.

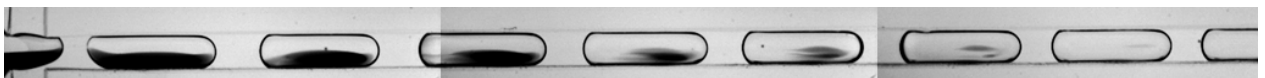


Figure 3-22 : Formation d'une structure annulée à l'avant de la goutte pendant les expériences de décoloration décrites au chapitre 2. Exemple dans un canal à section carrée de $500 \mu\text{m}$ de côté où le débit de phase aqueuse est de $3080 \mu\text{L.h}^{-1}$ et celui de la phase continue de $3500 \mu\text{L.h}^{-1}$.

3.4.8 Bilan

Pour récapituler, plusieurs paramètres influent sur la forme des recirculations et leurs vitesses relatives de rotation : la vitesse des gouttes, leur facteur de forme et la tension interfaciale. Les échelles de temps balayées étant très sensibles à la taille, il est clair qu'il faut privilégier une goutte de faible volume transportée rapidement pour obtenir la rotation la plus rapide possible. Le temps de boucle relatif adimensionné par le temps pour que la goutte parcourre sa distance présente de faibles

valeurs pour des gouttes de facteur de forme moyen et de faible nombre capillaire (vitesse faible et σ grand). En terme de Reynolds, il semble qu'il y ait un équilibre à trouver entre w et U_g à ρ et μ fixés. Par ailleurs, une boucle secondaire de recirculation rapide apparaît pour de faibles nombres de Reynolds et de faibles nombres capillaires. Dans le cas de gouttes à une recirculation à grands nombre de Reynolds et nombre capillaire, le temps de boucle moyen est globalement constant et proche de $4 T_{conv}$, où T_{conv} représente le temps de transport d'une goutte sur sa longueur. Ces résultats sont récapitulés sur la figure 3-23.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Muradoglu et Stone (2005). Comme cela est décrit dans la section 1.3.7.2, leurs résultats concernent des gouttes circulant dans des canaux coulés et donc soumises à des phénomènes d'advection chaotique. Cependant, l'influence des nombres adimensionnels sur l'efficacité du mélange est similaire à nos observations en canal droit : le temps de mélange diminue clairement avec le nombre capillaire et la déformabilité de la goutte a un gros impact sur les recirculations internes. En revanche, le nombre de Reynolds n'a pas d'effet notable sur le temps de mélange, même si celui-ci est légèrement plus petit à très faible Reynolds.

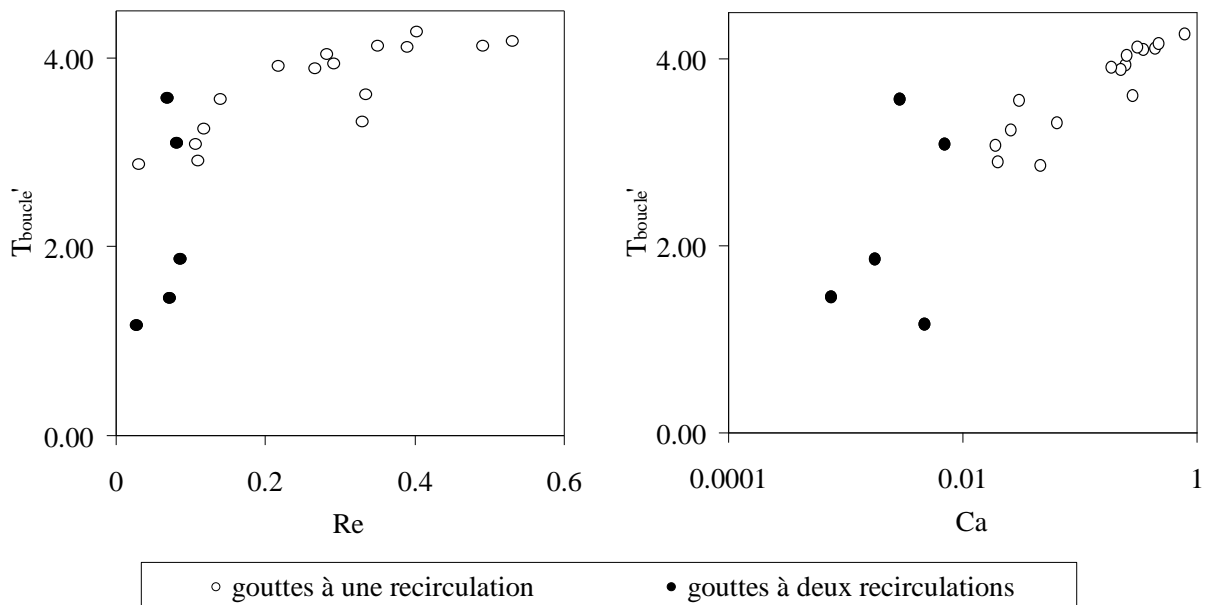


Figure 3-23 : Influence du nombre de Reynolds et du nombre capillaire sur le temps de boucle moyen adimensionné par le temps de convection de la goutte. Le temps de boucle indiqué correspond à celui de la recirculation principale dans un hémisphère de goutte.

Les paramètres opératoires influencent la vitesse moyenne des recirculations internes aux gouttes. Par ailleurs, comme cela a été illustré dans les sections précédentes, la forme des structures internes et les profils des temps de boucle au sein de la goutte diffèrent selon les conditions opératoires, et notamment suivant la forme de la goutte. Les caractéristiques des structures internes aux gouttes vont nous permettre de prédire le mélange de deux espèces diffusives qui a été étudié expérimentalement dans le chapitre 2.

3.5 Prédiction du mélange des gouttes s'écoulant en canal droit

L'objectif est de modéliser le mélange d'une espèce A initialement présente dans l'hémisphère $y < 0$ de la goutte au sein de l'hémisphère $y > 0$ contenant une espèce B. Par analogie avec le chapitre 2, le coefficient de diffusion de l'acide est utilisé ($D = 3.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). A chaque cas simulé correspond alors un nombre de Péclet (cf. équation 2-20). Comme dans le chapitre 2, seules les gouttes dont le facteur de forme des gouttes α est supérieur à 1 sont prises en compte. Dans ces simulations 2D, le nombre de Péclet balaie une plage de 7 à 210, ce qui est comparable à celle du chapitre 2.

3.5.1 Interception du profil diffusif avec les lignes de courant

L'avancée du front diffusif est modélisé au sein des gouttes par :

$$T_{\text{diff}}(y) = \frac{(y \cdot w)^2}{8 \cdot D} = \frac{(y' \cdot w_g)^2}{8 \cdot D} = (y')^2 \cdot T_{\text{diff}} \quad \text{Équation 3-22}$$

Rappelons que y est l'ordonnée relative calculée dans le référentiel du canal et y' l'ordonnée relative calculée dans le référentiel de la goutte. Par ailleurs, T_{diff} est le temps nécessaire pour mélanger un hémisphère de la goutte en présence du seul phénomène de diffusion (cf. équation 2-18 : $T_{\text{diff}} = w_g^2/(8D)$).

Le profil diffusif, $T_{\text{diff}}(y)$ en fonction de y , représente le temps d'avancée de l'espèce A au sein de l'hémisphère de goutte contenant l'espèce B. Sur la figure 3-24, la progression du front diffusif dans un canal de $60 \mu\text{m}$ est comparée aux temps de rotation des boucles de recirculation à l'intérieur de gouttes de formes différentes qui correspondent aux cas a, b, c et d décrits dans la section 3.4.5 (cf. figure 3-18). Ces gouttes possèdent des lignes de courant de formes différentes, et offrent donc des profils de temps de recirculation également différents. Nous allons voir comment ces variations influencent la progression du produit A dans l'hémisphère des y positifs.

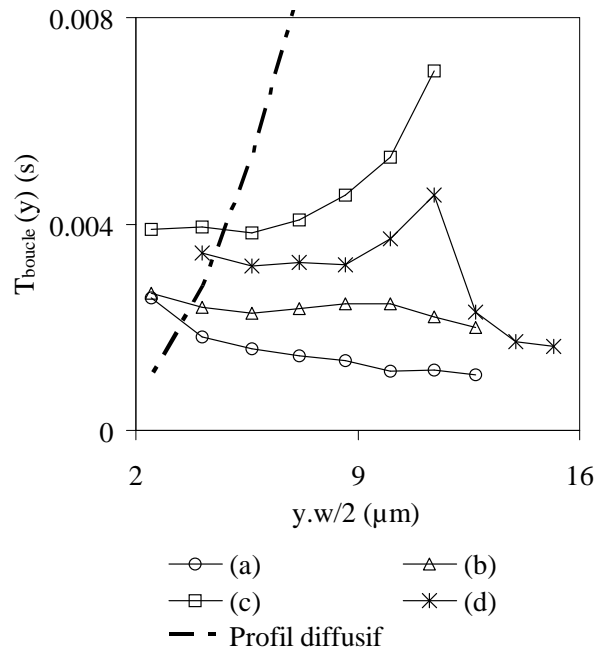


Figure 3-24 : Comparaison des profils des temps de rotation et du profil diffusif. Les cas a, b, c, et d correspondent à ceux décrits dans la section 3.4.5. Le profil diffusif est donné par l'équation 3-22.

A chaque ordonnée adimensionnée y , le temps $T_{\text{boucle}}(y)$, nécessaire à une particule de fluide pour effectuer une rotation complète le long de la ligne de courant $LC(x_n, y)$, est comparé au temps $T_{\text{diff}}(y)$, nécessaire pour que la particule migre par diffusion entre $y = 0$ et la position y .

Deux cas se présentent alors :

- $T_{\text{boucle}}(y) > T_{\text{diff}}(y)$: la particule de fluide migre plus vite par diffusion qu'elle n'est entraînée dans la recirculation interne à la goutte. C'est donc la diffusion qui pilote le phénomène de mélange et permet à l'espèce A de progresser d'une ligne de courant à l'autre vers le centre de la recirculation.
- $T_{\text{boucle}}(y) < T_{\text{diff}}(y)$: la particule de fluide effectue une rotation complète autour du nœud de la recirculation très rapidement en comparaison avec le phénomène de diffusion. Ainsi, elle est entraînée de l'autre côté du nœud de la recirculation, à une position d'ordonnée relative y^* comprise entre y_n et y_i , avant même d'atteindre une ligne de courant plus proche du nœud de la recirculation entre $y = 0$ et y . D'après la section 3.4.2, le nœud de la recirculation est plus proche de l'interface que du centre de la goutte ($y_n \sim 0.6$). Dès lors, le temps de diffusion nécessaire pour atteindre le centre de la recirculation est plus faible pour une particule migrant entre y_n et y_i plutôt qu'entre 0 et y_n . Lorsque y est suffisamment petit, le temps de diffusion entre y^* et y_n est inférieur à celui calculé entre y et y_n . Aussi, le temps de diffusion faisant intervenir le carré de la distance à parcourir, cette différence est significative. Dans ce cas, le temps qui limite le mélange est celui pour que la particule parvenue à la position y effectue une demi recirculation puis migre par diffusion entre la position y^* et le nœud de la recirculation.

La position des interceptions entre les courbes $T_{\text{boucle}}(y)$ et $T_{\text{diff}}(y)$ est visible sur la figure 3-24. La distance à parcourir par l'espèce A pour atteindre l'égalité est différente selon les cas. Elle correspond à l'ordonnée relative $y_{\text{égalité}}$ dans le référentiel du canal ou $y_{\text{égalité}}'$ dans le référentiel de la goutte définie par :

$$T_{\text{boucle}}(y_{\text{égalité}}) = T_{\text{diff}}(y_{\text{égalité}}) \quad \text{Équation 3-23}$$

L'évolution de $y_{\text{égalité}}$ est représentée en fonction du nombre de Péclet sur la figure 3-25. Logiquement, plus la convection est importante devant la diffusion, plus $y_{\text{égalité}}$ est petit. Par ailleurs, $y_{\text{égalité}}$ est fonction de $Pe^{-0.4}$, tout comme le rapport $T_{\text{mel}}/T_{\text{diff}}$ expérimentalement étudié dans le chapitre 2 (cf. équation 2-28). Cette grandeur et le temps de mélange semblent donc étroitement liés.

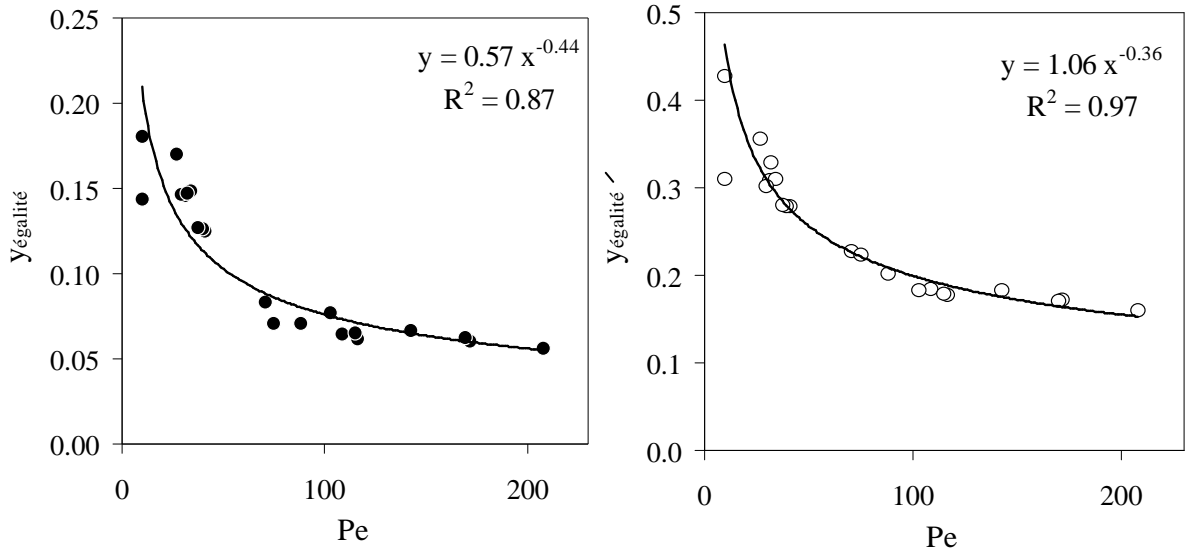


Figure 3-25 : Ordonnée relative telle que : $T_{diff}(y_{égalité}) = T_{boucle}(y_{égalité})$. Gauche : ordonnée relative dans le référentiel du canal. Droite : ordonnée relative dans le référentiel de la goutte.

3.5.2 Temps de mélange

L'ordonnée adimensionnelle y^* est définie telle qu'une particule de fluide entraînée par la boucle de recirculation dans la demi-goutte $y > 0$ passe de la position y située entre 0 et y_n à la position notée y^* comprise entre y_n et 1. Le mélange de l'espèce A dans l'hémisphère des y positifs peut donc être décomposé en trois contributions, respectivement :

- le temps de diffusion de A entre le centre de la goutte et la position $y_{égalité}$;
- le temps d'une demi recirculation qui transporte A entre le nœud de la recirculation et l'interface de la goutte à la position $y_{égalité}^*$;
- le temps de diffusion de A entre la position $y_{égalité}^*$ et le noeud de la recirculation.

Le calcul du temps de mélange s'écrit alors :

$$T_{mel} = T_{diff}(y_{égalité}) + \frac{T_{boucle}(y_{égalité})}{2} + T_{diff}(y_{égalité}^* - y_n) \quad \text{Équation 3-24}$$

A l'aide des équations 3-22 et 3-23, le temps de mélange peut donc être exprimé en fonction du temps de diffusion nécessaire à l'homogénéisation d'un hémisphère de la goutte :

$$\frac{T_{mel}}{T_{diff}} = \frac{3}{2} \cdot (y_{égalité}')^2 + [(y_{égalité}^*)' - y_n']^2 \quad \text{Équation 3-25}$$

Dans le référentiel de la goutte, une particule de fluide initialement située à la position y' comprise entre 0 et y_n' est transportée par convection le long d'une ligne de courant à la position $(y^*)'$ dont la distance au nœud a été calculée en 2D par Handique et Burns (2001) comme cela est détaillé dans la section 1.3.5. En l'intégrant à notre modèle, nous obtenons :

$$\frac{T_{mel}}{T_{diff}} = \frac{3}{2} \cdot (y_{égalité}')^2 + \left[-\frac{y_{égalité}'}{2} + \frac{\sqrt{4 - 3 \cdot (y_{égalité}')^2}}{2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \right]^2 \quad \text{Équation 3-26}$$

Le temps de mélange peut donc être intégralement calculé en fonction du paramètre $y_{\text{égalité}}$ qui est déterminé grâce aux résultats des simulations JADIM. Les figures 3-26 et 3-27 comparent les valeurs obtenues par ce modèle avec les résultats expérimentaux du chapitre 2. Les deux approches sont en bon accord pour les différentes tailles de canal. Lorsque Péclet tend vers zéro, c'est-à-dire lorsque la goutte est de longueur infinie ou de vitesse nulle, $T_{\text{mel}}/T_{\text{diff}}$ tend vers 1, c'est-à-dire que l'homogénéisation est due à la seule contribution diffusive.

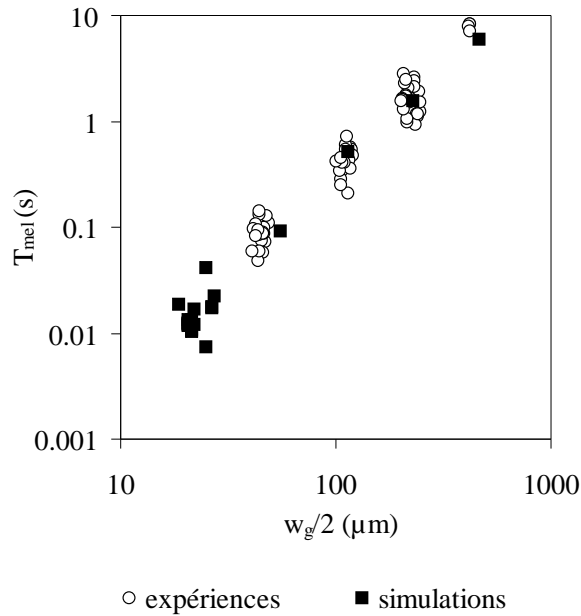


Figure 3-26 : Comparaison du temps de mélange expérimental avec les valeurs obtenues par modélisation à partir des simulations 2D.

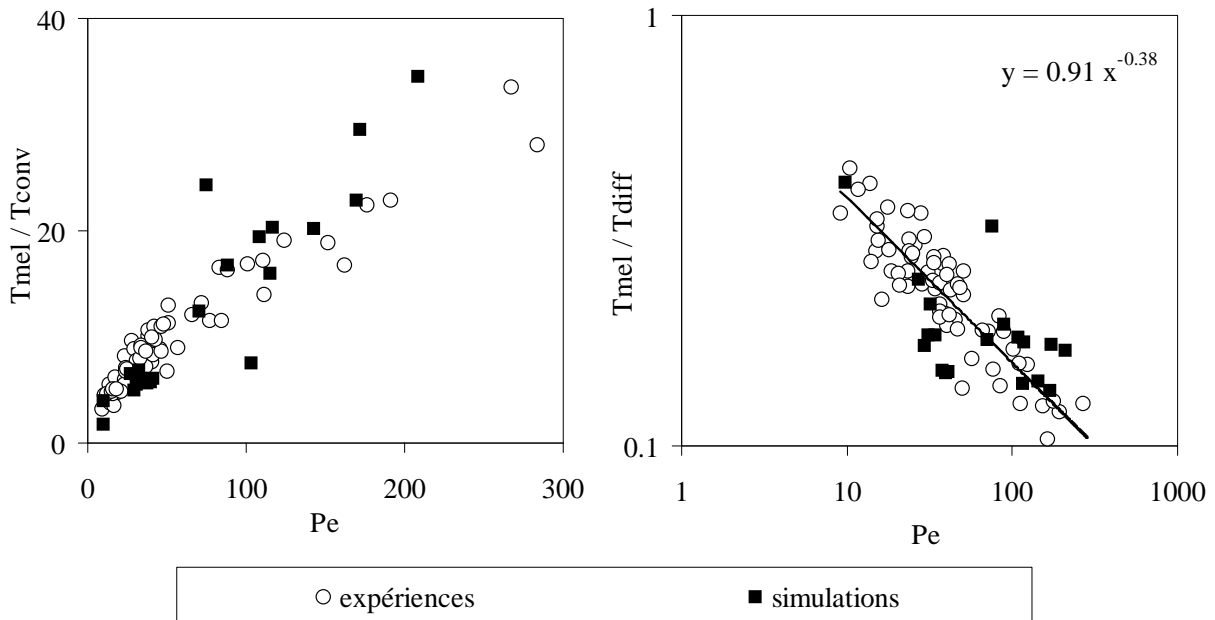


Figure 3-27 : Contributions diffuses et convectives du temps de mélange en fonction du nombre de Péclet. Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le code de simulation diphasique JADIM développé à l'IMFT. Nous avons validé les champs de vitesse obtenus dans les microcanaux par micro PIV. Les résultats des simulations montrent qu'à faible nombre de Reynolds et faible nombre capillaire, plusieurs boucles de recirculation peuvent apparaître dans les gouttes. Dans le cas de gouttes à une recirculation, le temps de boucle moyen est globalement constant et proche de $4.2 T_{conv}$, où T_{conv} représente le temps de transport d'une goutte sur sa longueur. Cependant, même si le temps de boucle est globalement constant, la forme des structures internes et les profils des temps de boucle au sein de la goutte diffèrent selon les conditions opératoires, et notamment suivant la forme de la goutte.

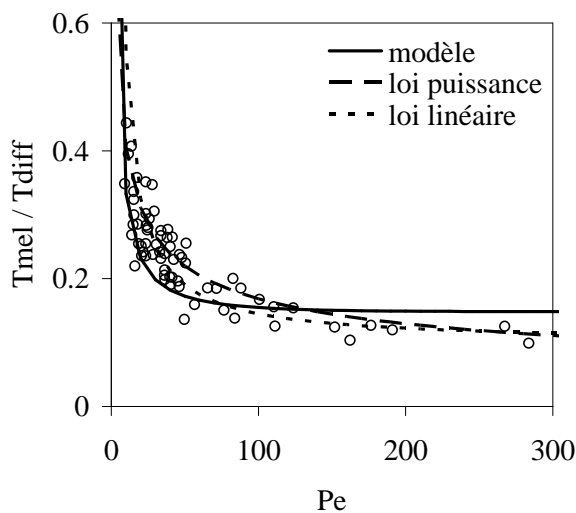


Les lignes de courant ainsi obtenues interagissent différemment avec un profil diffusif progressant au sein d'un hémisphère de la goutte. L'utilisation de ces valeurs locales nous a permis d'obtenir une loi de prédiction du temps de mélange :

- Modèle :

$$\left. \begin{aligned}
 Pe < 2 : \frac{T_{mel}}{T_{diff}} &= 1 \\
 2 < Pe < 200 : \frac{T_{mel}}{T_{diff}} &= \frac{3}{2} \cdot Pe^{-0.8} + \left[-\frac{Pe^{-0.4}}{2} + \frac{\sqrt{4 - 3 \cdot Pe^{-0.8}}}{2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \right]^2
 \end{aligned} \right\} \text{Équation 3-27}$$

avec $T_{diff} = w_g^2 / (8D)$ et $Pe = T_{diff} / T_{conv} = (w_g^2 U_g) / (8DL_g)$.



Ainsi, l'exploitation des simulations numériques a permis d'interpréter et d'analyser nos résultats expérimentaux. Il est probable que la corrélation obtenue n'ait pas de critère universel, mais elle est directement exploitable par l'utilisateur car elle fait appel à des grandeurs mesurables. Elle découle de la modélisation du processus de diffusion au sein des gouttes ; elle est donc utilisable lorsque ce dernier est limitant (faibles nombres de Péclet), contrairement à la loi linéaire. Elle offre également de bonnes perspectives d'extrapolation à grands nombres de Péclet puisqu'elle tend vers un plateau tel que $T_{mel}/T_{diff} = 0.18$, assez proche des résultats expérimentaux, alors que la simple loi puissance tend vers zéro.

4 INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE DU MICROCANAL SUR LE MÉLANGE

4.1 Introduction

Dans les chapitres 2 et 3, nous avons vu que le mélange au sein de microgouttes est un phénomène complexe où la diffusion joue un rôle prépondérant. Il est donc très dépendant de l'échelle du microcanal utilisé. Dans ce chapitre, nous allons étudier comment obtenir une homogénéisation la plus rapide possible. Pour cela, des canaux de taille inférieure à 100 μm sont utilisés. Le temps de contact de deux réactifs en canal droit avec la méthode d'injection présentée dans le chapitre 2 est de 61 ms. Deux voies sont explorées pour améliorer simplement le mélange : changer la géométrie du canal après la formation des gouttes et changer le sens d'introduction des réactifs dans la goutte.

Pour étudier le mélange, du colorant et de l'eau sont utilisés et suivis par ombroscopie. Un traitement d'image est mis en place pour accéder aux concentrations locales des gouttes dans l'espace et dans le temps. De plus, des expériences numériques sont menées pour valider certaines des observations.

4.2 Système et méthode utilisés

4.2.1 Microcoalesceur

Le système exploité dans ce chapitre a été initialement développé dans le département de physique de l'université d'Harvard dans l'équipe de D. A. Weitz (Link *et al.*, 2006). Le principe est de générer des paires de gouttes contenant chacune un réactif, puis de les forcer à coalescer (cf. figure 4-1).

Comme précédemment, les canaux sont en PDMS et fabriqués par lithographie douce. Contrairement à la méthode décrite au chapitre 2 (cf. section 2.2.1), les solutions aqueuses A et B qui composent les gouttes sont tout d'abord injectées dans des canaux séparés. A l'intersection de chacun de ces canaux avec deux courants d'huile, des gouttes mères contenant le constituant considéré sont arrachées et dirigées face aux gouttes mères contenant l'autre espèce. Deux électrodes sont insérées dans des trous percés dans les canaux d'entrée des réactifs A et B. Elles sont reliées aux bornes d'un générateur électrique qui délivre une tension de 100 V sous un courant d'intensité inférieure à 1 mA. Les solutions aqueuses sont ainsi chargées et les gouttes mères formées polarisées avec des signes opposés. Ainsi, leur arrachage est synchronisé. De plus, lorsqu'elles parviennent au même endroit du microcanal, elles s'attirent et coalescent pour former une goutte fille où les composés A et B se mélangent et réagissent. En l'absence de courant, les gouttes mères qui se rencontrent ne coalescent pas car le temps de contact est trop court pour permettre le drainage du film d'huile entre les deux interfaces.

Ainsi, comme dans le chapitre 2, le microcoalesceur permet la génération d'un train de gouttes réactives de taille monodisperse transportées à vitesse constante par un courant d'huile. Le temps t associé à une microgoutte correspond à sa position dans les canaux. Si $t < 0$, la goutte est située en amont du lieu de la coalescence (canal vertical sur la gauche de la figure 4-1). Si $t > 0$, la goutte est située en aval du lieu de la coalescence (canal horizontal au milieu de la figure 4-1). Les gouttes filles existent pour des temps positifs uniquement. Les gouttes mères peuvent être repérées à des instants négatifs et positifs quand elles n'ont pas coalescé.

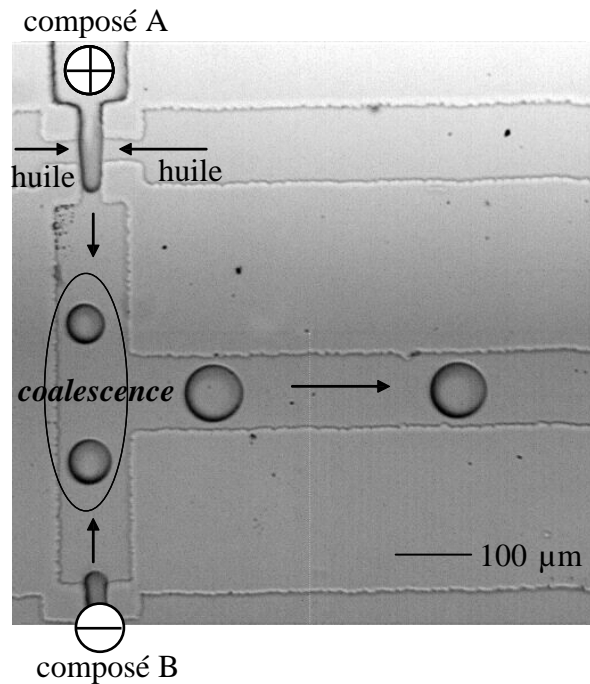


Figure 4-1 : Microcoalesceur : branchements des électrodes et tubes sur la puce microfluidique (gauche) et principe de fonctionnement (droite).

4.2.2 Conditions opératoires

Dans la suite de l'étude, le tronçon du microcoalesceur où s'écoulent les gouttes filles après la coalescence (région des temps t positifs) sera nommé « canal principal ». Dans les sections 4.3 à 4.6 inclus, les dimensions de ce canal principal sont identiques à celles des simulations 3D du chapitre 2 : $h = 50 \mu\text{m}$ et $w = 60 \mu\text{m}$. Le montage microfluidique est similaire à celui décrit dans la section 2.2.4. Les paramètres de la caméra rapide sont adaptés à l'écoulement étudié avec une fréquence d'acquisition de 1000 à 5000 images par seconde et un temps d'exposition de $50 \mu\text{s}$. Enfin, un repère mobile à la vitesse U_g de la goutte (x, y, z) est défini de la même manière que dans le chapitre précédent (cf. section 3.2.2) : l'axe des x indique la direction du déplacement de la goutte et les origines des axes sont situées au milieu du canal sur l'interface à l'arrière de la goutte.

La phase continue est de l'huile PDMS dont les propriétés sont répertoriées dans le tableau 2-1. Les composés A et B utilisés sont de l'eau et une solution de xylène cyanol à 2 mg.L^{-1} . Le xylène cyanol est un colorant bleu foncé ; la solution aqueuse utilisée possède les mêmes densités et viscosités que l'eau, et une tension interfaciale avec l'huile PDMS de 0.030 N.m^{-1} également proche de celle de l'eau (mesures effectuées par la méthode de Wilhelmy ; cf. tableau 2-1). Le coefficient de diffusion de la solution de xylène cyanol dans l'eau est $D = 0.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (cf. annexe C). Aussi, contrairement au chapitre 2, l'homogénéisation de la goutte fille contenant l'eau et la solution de xylène cyanol est traduite ici par une coloration. Le mélange n'est pas réactif et le mélange est considéré total lorsque la goutte affiche une teinte grise homogène.

La fréquence d'arrachage des gouttes mères est environ de 100 Hz. Les caractéristiques des gouttes filles formées sont récapitulées dans le tableau 4.1. Leur facteur de forme α proche de 2 est favorable à l'obtention de faibles temps de boucle (cf. section 3.4.3.3). Dans ces conditions, le nombre de Reynolds calculé à partir du diamètre hydraulique est de 0.12 (cf. équation 2-8) et le nombre capillaire est de 0.03 (cf. équation 2-10). Par ailleurs, le temps de convection de la goutte sur sa longueur est :

$T_{conv} = 2.4$ ms (cf. équation 2-19) et celui de diffusion dans un hémisphère de la goutte : $T_{diff} = 500$ ms (cf. équation 2-18). Le nombre de Péclet défini au chapitre 2 est égal à 208 et traduit une influence prédominante de la convection devant la diffusion. A cette valeur du nombre de Péclet, les corrélations de prédiction du temps de contact entre les réactifs au sein des gouttes transportées en canal droit (cf. sections 2-5 et 3-6) sont équivalentes. Le temps de mélange ainsi calculé est de 61 ms.

Q_d ($\mu\text{L.h}^{-1}$)	V_g (nL)	w_g (μm)	h_g (μm)	L_g (μm)	U_g (m.s^{-1})
100	0.28	60	50	110	0.045

Tableau 4-1 : Propriétés des gouttes filles formées dans le microcoalesceur

Dans la configuration du microcoalesceur présenté dans la section 4.2.1, les gouttes mères se présentent face à face au moment de la coalescence, alors qualifiée de « coalescence frontale ». Nous pensions qu'une telle rencontre des produits provoquerait un mélange très rapide. Cependant, les effets capillaires et visqueux sont tels que les fluides se retrouvent dans l'orientation initiale décrite au chapitre 2 : chacun se retrouve confiné dans un hémisphère de la goutte défini par des valeurs de y du même signe. Si les gouttes filles évoluent dans un canal droit, le mélange s'effectue ensuite majoritairement par diffusion comme cela a déjà été vu. Les résultats observés pour le couple eau/xylène cyanol sont illustrés sur la figure 4-2. Le temps d'homogénéisation total, comme le temps calculé par le modèle, est supérieur à 60 ms.

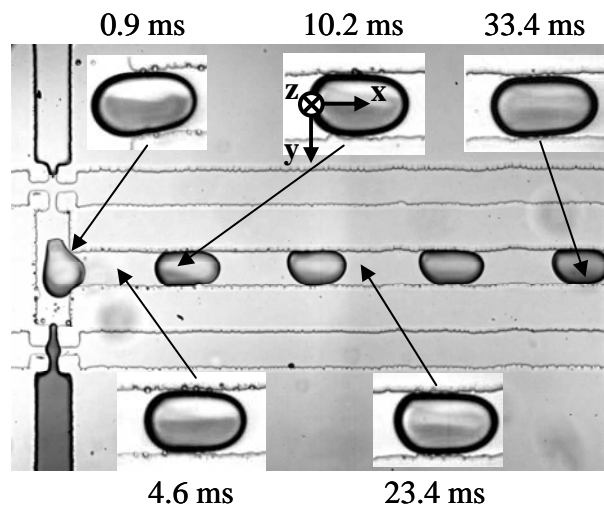


Figure 4-2 : Mélanges colorant/eau dans les gouttes filles transportées dans un canal droit après une coalescence frontale. Les images extraites correspondent aux états d'une goutte fille le long du canal principal. L'origine des temps correspond à l'instant de la coalescence.

Par la suite, nous allons voir comment le temps de mélange peut être réduit en changeant la géométrie de l'appareil. L'objectif est de réorienter les fluides au sein de la goutte afin de bénéficier plus avantageusement du mouvement de convection interne. Afin de pouvoir comparer les performances des différentes situations entre elles, un traitement d'images est mis en place afin d'établir un critère de mélange.

4.2.3 Traitement d'images

Le traitement des films acquis avec la caméra rapide est effectué avec le logiciel MATLAB. Tout d'abord, les gouttes sont isolées et numérotées afin de les suivre dans le temps, puis un critère de mélange est calculé pour chacune d'elles.

4.2.3.1 Isolement des gouttes

Le processus d'isolement des gouttes a été développé par Roman Koetitz (LOF). L'exemple pour une image d'un film est illustré sur la figure 4-3. Le traitement d'une image brute (1) est d'abord restreint à la zone d'intérêt qui contient le passage des gouttes en sélectionnant les pixels qui changent légèrement d'intensité au cours des différentes images. Ces pixels de fond constituent un masque appliqué à chaque image (2). Un seuillage de l'image masquée est alors fait en sélectionnant les pixels dont l'intensité est comprise dans une certaine gamme. Cela permet ainsi de détecter les bords des gouttes, mais aussi d'autres structures comme les bords des canaux, les particules solides ou fluides accrochées au PDMS (3). Plusieurs procédures permettent alors d'ignorer ces résidus, les gouttes coupées par un bord et enfin, de numérototer les gouttes (4).

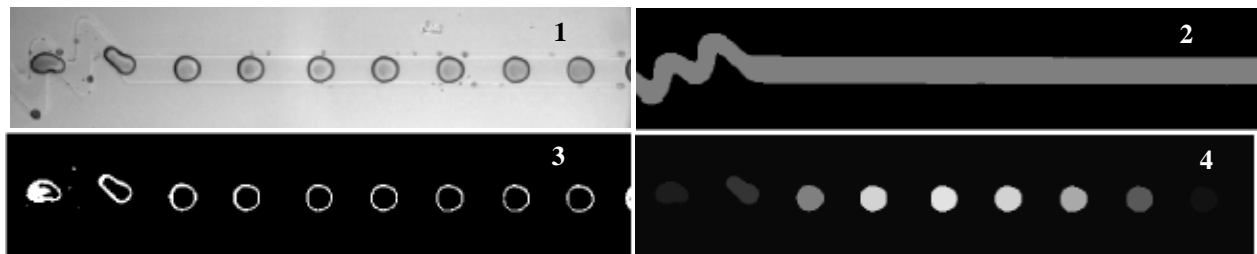


Figure 4-3 : Etape du traitement d'image pour l'isolement et l'indexation des gouttes. La longueur de la fenêtre est de 1024 pixels. Sur l'image 4, les couleurs des gouttes correspondent aux différents indices.

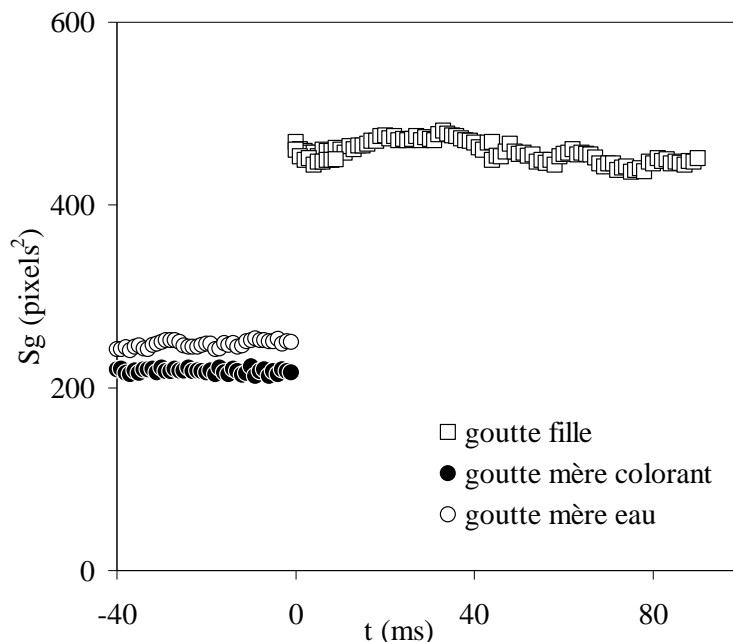


Figure 4-4 : Evolution le long du canal de l'aire des gouttes trouvée par le traitement d'image. Le temps $t = 0$ correspond à la coalescence des deux gouttes mères et donc à la génération de la goutte fille.

Ce procédé est répété pour chaque image de la vidéo. Ainsi, une séquence de gouttes numérotées est obtenue. La surface S_g des gouttes est bien constante le long du canal (cf. figure 4-4). De plus la surface des gouttes mères est quasiment identique pour chacune des espèces, la différence pouvant être justifiée par la différence de tension interfaciale entre l'eau et la solution de colorant avec l'huile. Enfin, la surface de la goutte fille est égale à la somme de celles des gouttes mères. Cela montre que les gouttes touchent les parois inférieures et supérieures du canal. Ainsi, la variation de volume est proportionnelle à la celle de la surface observée à travers la hauteur du canal par la caméra rapide.

4.2.3.2 Intensité moyenne et écart-type

Pour chaque goutte isolée, il s'agit de caractériser l'état de mélange en utilisant l'intensité I des pixels. L'intensité moyenne de la goutte prise à l'instant t par rapport à la coalescence est définie par :

$$\bar{I}(t) = \frac{1}{S_g(t)} \cdot \iint_{S_g} I_{x,y}(t) \cdot dx \cdot dy \quad \text{Équation 4-1}$$

L'écart-type correspondant est :

$$\Sigma(t) = \sqrt{\frac{1}{S_g(t)} \cdot \iint_{S_g} \frac{(I_{x,y}(t) - \bar{I}(t))^2}{\bar{I}(t)^2} \cdot dx \cdot dy} \quad \text{Équation 4-2}$$

Nous vérifions tout d'abord que l'illumination est homogène dans le temps, l'intensité $I_{x,y}$ d'un pixel situé hors du microcanal étant invariante pour toutes les images d'un même film. Par ailleurs, $\bar{I}(t)$ est quasiment constant pour les gouttes d'un même film prises au même temps t après la coalescence : la variation de $\bar{I}(t)$ calculée sur les gouttes d'un film est inférieure à 6 % pour les quelques cas testés. Cette constatation valide également que toutes les gouttes ont le même comportement.

Néanmoins, l'illumination n'est pas homogène dans l'espace. Aussi, il est clair sur la figure 4-5 que les niveaux de gris varient le long du canal. Par ailleurs, cette figure illustre également qu'une goutte pure de colorant n'affiche pas une couleur homogène, en raison de la courbure de l'interface et de la réflexion de la lumière. La figure 4-6 représente l'évolution dans le temps de \bar{I} et Σ pour deux gouttes mères et leur goutte fille au cours du processus de mélange. Les deux grandeurs sont perturbées par l'inhomogénéité du fond et ne peuvent être retenues comme simples critères de caractérisation du mélange.

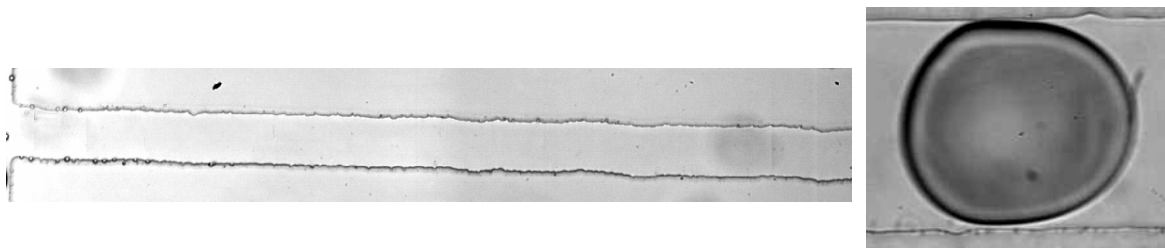


Figure 4-5 : Obstacles au traitement d'images. Gauche : microcanal rempli d'huile PDMS éclairé en lumière transmise. Droite : goutte pure de colorant passant dans le canal.

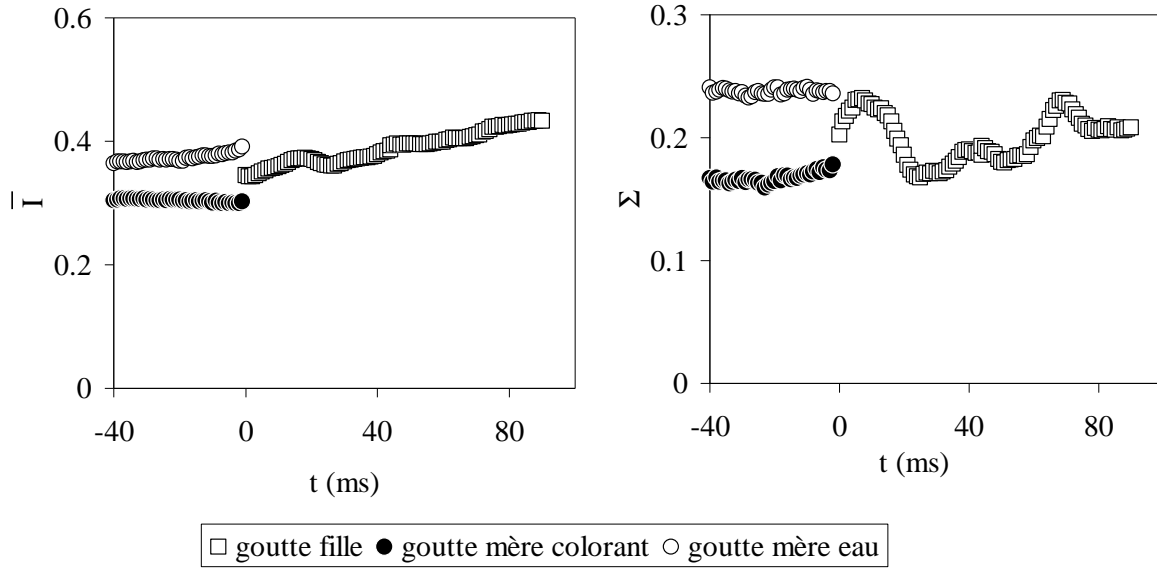


Figure 4-6 : Intensité moyenne et écart-type des gouttes mères et filles le long des canaux. L'intensité de la goutte fille augmente jusqu'à dépasser celles des gouttes mères alors qu'elle devrait se stabiliser entre les deux. L'écart-type est très variable le long du canal, alors qu'il devrait décroître avec le processus de mélange.

4.2.3.3 Critère de mélange

La méthode adoptée pour pallier à l'inhomogénéité du fond et aux problèmes optiques induits par la rotondité des gouttes est de découper les gouttes en tranches concentriques. Chacune d'entre elles est repérée grâce à sa position relative y' par rapport au centre de la goutte (cf. équation 3-6) et sa surface est notée $S_{y'}$. L'écart-type des niveaux de gris dans une couche est donné par :

$$\Sigma_{y'}(t) = \sqrt{\frac{1}{S_{y'}(t)} \cdot \iint_{S_{y'}} \frac{(I_{x,y}(t) - \bar{I}_{y'}(t))^2}{\bar{I}_{y'}(t)^2} \cdot dx \cdot dy} \quad \text{avec} \quad \bar{I}_{y'}(t) = \frac{1}{S_{y'}(t)} \cdot \iint_{S_{y'}} I_{x,y}(t) \cdot dx \cdot dy \quad \text{Équation 4-3}$$

La figure 4-7 schématise le découpage de la goutte et représente l'allure de $\Sigma_{y'}(t)$ dans les tranches d'une goutte fille prises à plusieurs temps t après coalescence. La partie de la goutte utilisée correspond aux tranches comprises entre $y'_1 = 0$ et $y'_2 = 0.7$. En effet, au-dessus de y'_2 , le calcul ne peut être utilisé car les pixels sont situés dans l'interface de la goutte.

Cette représentation des écart-types permet de distinguer les différents stades du mélange. Plus la goutte fille est mélangée, plus les valeurs sont faibles et proches de celles calculées pour une goutte homogène située au même endroit du canal, c'est-à-dire au même instant t . Le mélange d'une goutte à l'instant t peut donc être caractérisé par le paramètre χ suivant :

$$\chi(t) = \frac{\bar{\Sigma}(t) - \bar{\Sigma}_{\text{ref}}}{\bar{\Sigma}(0) - \bar{\Sigma}_{\text{ref}}} \quad \text{où} \quad \bar{\Sigma}(t) = \frac{1}{y'_2 - y'_1} \cdot \int_{y'_1}^{y'_2} \Sigma_{y'}(t) dy' \quad \text{Équation 4-4}$$

$\bar{\Sigma}_{\text{ref}}$ correspond au calcul de $\bar{\Sigma}$ pour une goutte pure de colorant ou d'eau qui n'a pas coalescé et $\bar{\Sigma}(0)$ à la valeur calculée pour la goutte étudiée juste après la coalescence. Ainsi, χ permet de s'affranchir des effets parasites dus à la rotondité de la goutte. Le temps de mélange T_{mel} est relevé lorsque $\chi(t) \leq 5\%$ pour tout $t > T_{\text{mel}}$.

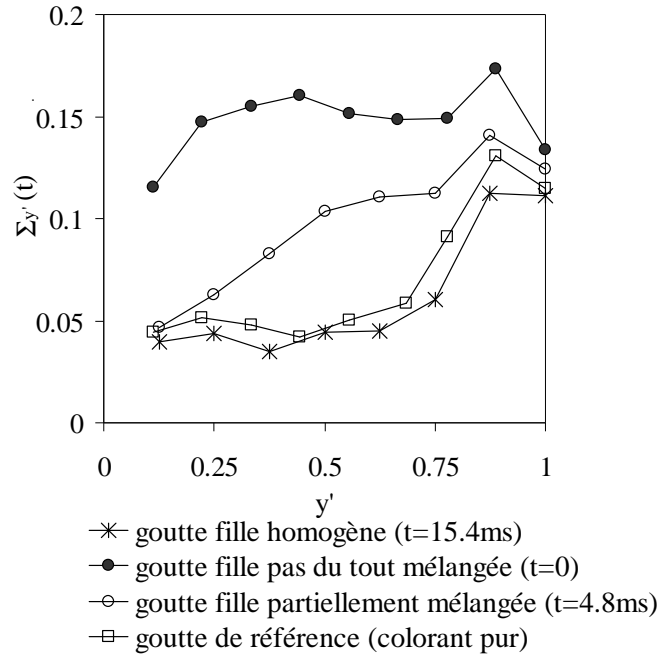
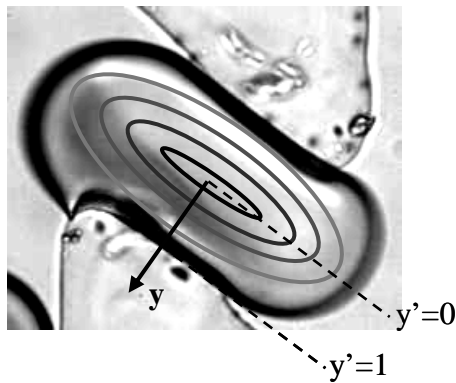


Figure 4-7 : Découpage des gouttes en couches concentriques (gauche). Ecart type dans les couches d'ordonnées y' pour des gouttes à différents stades du mélange (droite). L'exemple traité est celui des gouttes circulant dans des angles couvés à 45° (cf. section 4.3).

4.3 Accélération du mélange par advection chaotique

Dans cette section, le microcoalesceur avec une coalescence « frontale » (cf. section 4.2.2) est utilisé. Le mélange est accéléré en modifiant la géométrie du canal en aval de la coalescence. Les gouttes filles serpentent dans un canal d'angles Θ différents : 45° , 90° et 135° . La longueur droite entre deux coudes est égale à la largeur w du microcanal principal, comme cela est illustré sur la figure 4-8. Ainsi, les gouttes se déplient totalement entre deux réorientations laissant la boucle interne due à la convection forcée reprendre sa configuration initiale.

Toutes les gouttes filles sont formées dans les mêmes conditions et les fluides sont orientés de la même façon à l'entrée du canal principal : l'eau et le colorant sont contenus chacun dans un hémisphère de la goutte, comme cela est décrit dans la section 4.2.2. L'évolution du paramètre de mélange χ (cf. équation 4-4) obtenue pour différents angles Θ ainsi que lorsque le canal principal est droit est tracée sur la figure 4-8. Deux comportements différents se distinguent clairement : celui des angles à 45° (cas a) et 90° (cas b) d'une part, celui du canal droit et des angles à 135° (cas c) d'autre part.

Dans le cas c, l'orientation de la goutte au passage d'un angle ne permet pas de casser la symétrie de l'écoulement interne par rapport à l'axe y . Le mélange a lieu majoritairement par diffusion comme cela est décrit dans les chapitres 2 et 3 et l'évolution du mélange est comparable à celle observée lorsque les gouttes filles circulent dans un canal droit.

L'évolution du mélange est bien plus rapide dans les cas a et b. Dès les premières millisecondes qui suivent la coalescence, χ décroît fortement après que la goutte fille ait passé le premier angle. Ensuite, χ oscille jusqu'à atteindre des valeurs proches de zéro représentatives d'un mélange complet. Les

maxima des oscillations correspondent aux passages des angles. Les variations de χ sont dues à des effets tridimensionnels : les couches de fluides multipliées et réorientées apparaissent dans les images bidimensionnelles acquises par la caméra comme une alternance de niveaux de gris plus ou moins foncés. Par ailleurs, χ est également affecté par la déformation de la goutte lorsqu'elle passe un angle. Comme l'amplitude de la première oscillation est plus forte dans le cas a que dans le cas b, les angles à 45° semblent produire une réorientation des fluides plus efficace que les angles droits. En effet, la goutte est homogène après le passage de 3 angles dans le cas a et 4 angles dans le cas b. Aussi, les temps de mélange relevés sont de 10 ms dans le cas a et de 15 ms dans le cas b. Dans les deux cas, ce temps de mélange est très inférieur à la valeur de 60 ms obtenue lorsque les gouttes filles circulent en canal droit. Par ailleurs, il est remarquable que le temps de mélange des gouttes circulant dans les angles coudés à 45° soit comparable à la valeur théorique calculée par la formule « du boulanger » (cf. équation 1-21 de la section 1.3.7.2) qui est de 8.5 ms dans les conditions opératoires de ce chapitre.

Enfin, il est remarquable que le temps de mélange obtenu dans les coudes à 45° est égal à $4.2 T_{conv}$. Ce temps est proche du temps moyen de rotation des boucles de recirculation internes aux gouttes calculé d'après les simulations du chapitre 3 dans nos conditions opératoires (cf. figure 3-23). Ainsi, il semblerait que l'advection chaotique permette de réduire considérablement la diffusion nécessaire au mélange et de le limiter à un phénomène convectif.

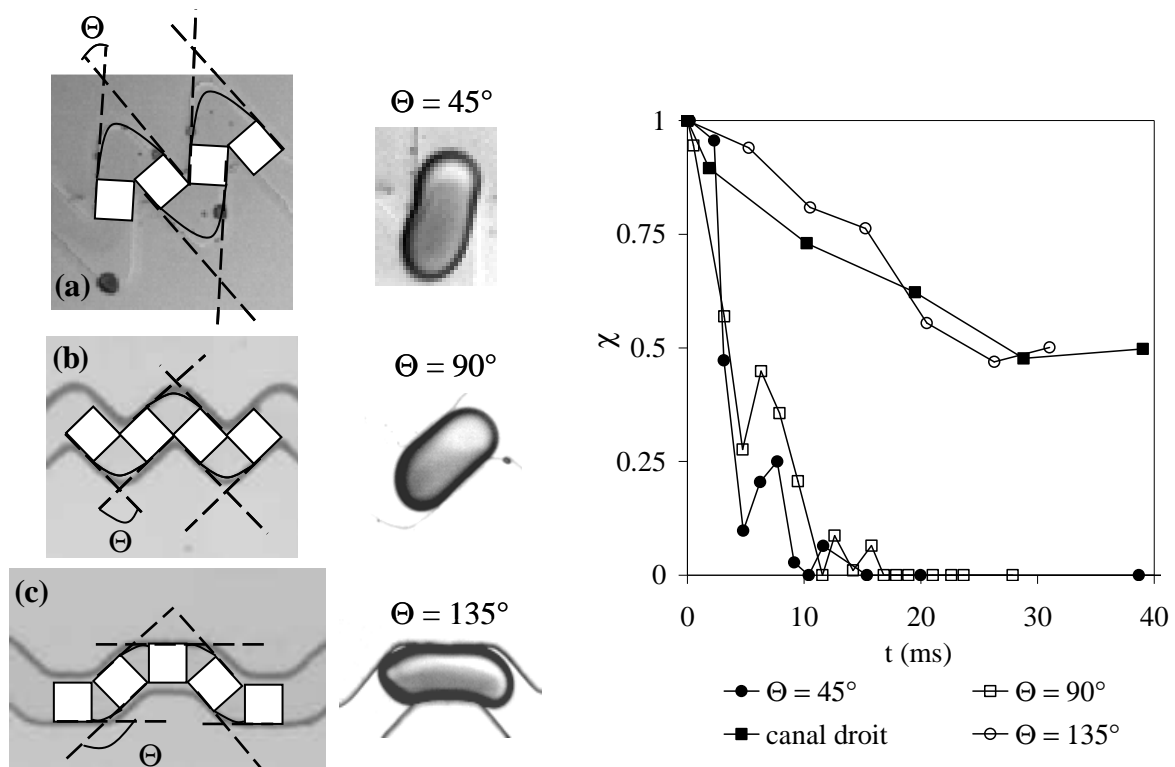


Figure 4-8 : Résultats dans des canaux coudés avec des angles de 45° (a), 90° (b) et 135° (c) : construction du microcanal (gauche), état de la goutte transportée entre le deuxième et le troisième angle (milieu), évolution du critère de mélange en fonction du temps (droite).

4.4 Orientation des réactifs lors de la formation de la goutte

Dans cette section, nous avons cherché à accélérer le mélange en jouant sur l'orientation des fluides dès la génération des gouttes. Nous allons voir comment cela est possible en modifiant le microcoalesceur de la section 4.2.1 d'une part, puis en utilisant l'arrachage des gouttes après un écoulement co-courant des réactifs comme cela est décrit dans le chapitre 2.

4.4.1 Coalescence décalée

Le microcoalesceur décrit dans la section 4.2.1 est modifié tel que les canaux de circulation des gouttes filles en amont de la coalescence ne soient plus « face à face » comme cela est décrit dans la section 4.2.2, mais légèrement décalés l'un par rapport à l'autre (cf. figure 4-9). Ainsi, les gouttes mères de chacun des composés A et B sont forcées à se rencontrer et à coalescer l'une derrière l'autre. Dans les gouttes filles qui en résultent, la ligne de séparation des deux fluides à l'instant $t = 0$ n'a pas pour équation $y = 0$, mais $x' = 1/2$. Elle est donc perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement. Ainsi, les fluides A et B sont rapidement mis en contact en suivant les lignes de courant formées par la convection forcée.

Le critère χ est calculé pour deux couples de produits A et B utilisés : le couple inerte eau/colorant (cf. section 4.2.2), puis le couple réactif acide/BBT basique (cf. section 2.2.2). Sur la figure 4-10, l'évolution du mélange est tracée et comparée à celle obtenue dans le cas de la coalescence « frontale ». L'homogénéisation est bien plus rapide lorsque les gouttes filles se rencontrent de manière décalée. Pour les deux couples de produits, le temps de mélange relevé est de 10 ms. Le paramètre χ oscille pendant la phase de mélange. Comme dans le cas des canaux coudés, cela est dû à des effets tridimensionnels et aux passages successifs de couches de fluides de compositions différentes devant le capteur de la caméra. Ce phénomène, également illustré sur la figure 4-10, est clairement observable lors du mélange du couple colorant/eau.

Le mélange dans ce type de système a été modélisé par Handique et Burns (2001 ; cf. section 1.3.5). Dans nos conditions opératoires, le temps de convection de la goutte sur sa longueur est très inférieur au temps de diffusion dans la goutte. Pour le couple HCl/BBT basique, le temps de mélange prédit par Handique et Burns est alors d'environ 12 ms (cf. équation 1-20), ce qui est en accord avec nos observations.

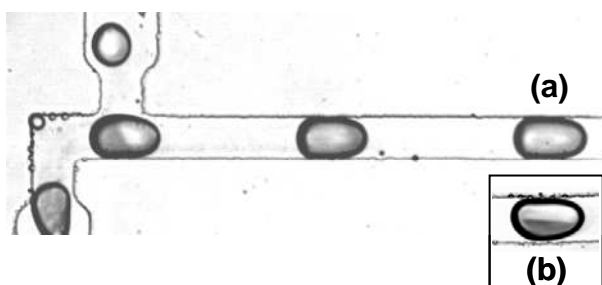


Figure 4-9 : Microcoalesceur avec une configuration de coalescence « décalée » : exemple de fonctionnement avec des gouttes d'eau et de colorant. La goutte indiquée (a) correspond à $t = 6 \text{ ms} \sim 2.7 T_{\text{conv}}$. Elle peut être comparée à l'état d'une goutte prise au même instant après une coalescence « frontale ».

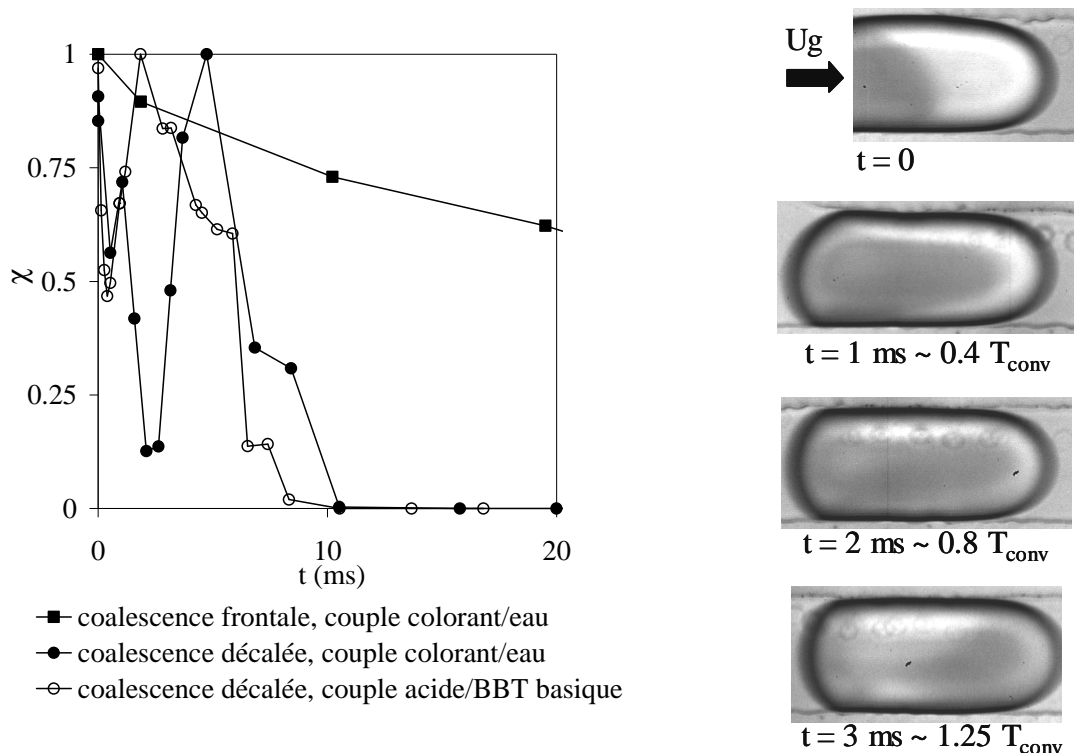


Figure 4-10 : Evolution temporelle du critère de mélange pour des gouttes filles circulant dans des canaux droits après une configuration de coalescence décalée ou frontale et contenant différents couples de produits (gauche). Détail du mélange initial d'une goutte fille contenant de l'eau et du colorant après une coalescence décalée (droite).

Ainsi, de même que les coudes à 45°, la coalescence « décalée » dans un canal rectiligne permet d'atteindre un mélange complet en un temps égal à $4.2 T_{conv}$, ce qui correspond au temps moyen d'une boucle complète de recirculation (cf. figure 3-23). La contribution de la diffusion semble négligeable dans le phénomène de mélange. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par le fait que le temps de mélange observé après une coalescence décalée est le même pour le couple eau/colorant que pour le couple acide/BBT basique, alors que les coefficients de diffusion et les temps de diffusion T_{diff} associés diffèrent par un rapport supérieur à trois.

4.4.2 Arrachage après un écoulement co-courant « ABA »

La coalescence offre donc un bon moyen de diriger l'orientation des fluides dès la formation de la goutte. Néanmoins, ce système nécessite un branchement électrique et est délicat à mettre en place. La solution d'arrachage de gouttes multi-constituants après un écoulement co-courant des réactifs comme celle présentée dans la section 2.2.1 peut elle aussi être adaptée pour améliorer le processus de mélange interne.

En particulier, il est possible de garder exactement la même géométrie que celle présentée sur la figure 2-2, mais de disposer les fluides autrement dans l'écoulement co-courant. Ainsi, en considérant un couple de réactifs A/B sans fluide tampon, il est possible d'injecter l'un au centre au débit Q_{ab} et l'autre sur les côtés au débit $Q_{ab}/2$. Cette configuration de l'écoulement co-courant, dite « ABA », est représentée sur la figure 4-11. Ainsi, les fluides sont contenus en quantités égales dans les deux hémisphères de la goutte correspondants chacun à des ordonnées y du même signe. Dans un hémisphère, la ligne de séparation des espèces est proche de la droite $|y'| = 0.6$ passant par le nœud

de la recirculation d'ordonnée y_n' (cf. sections 2.4.4 et 3.4.2), économisant ainsi le temps de diffusion nécessaire pour passer de $y' = 0$ à $|y'| = y_n'$. L'homogénéisation se fait donc majoritairement par convection et nous pouvons prévoir que le temps de mélange soit encore plus rapide que celui obtenu dans le cas de la coalescence décalée.

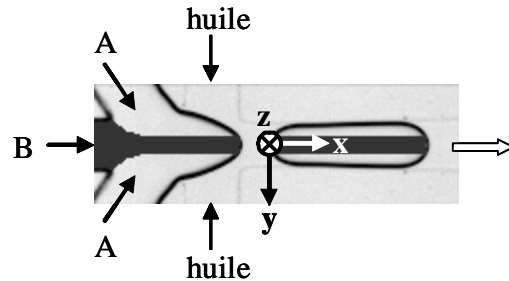


Figure 4-11 : Formation schématique d'une microgoutte à deux constituants par arrachage après un écoulement co-courant ABA.

4.5 Limitations du mélange

Comme cela est décrit dans la section 4.2.2, les nombres adimensionnels caractéristiques de l'écoulement étudié sont : $Re = 0.12$ et $Ca = 0.03$. Dans ces conditions, les microgouttes présentent une boucle principale de recirculation et il n'existe pas de boucle secondaire de recirculation importante (cf. sections 3.4.7 et 3.4.8). Ceci dit, les simulations mettent en valeur une recirculation mineure dans le nez de goutte. Celle-ci est observable dans les résultats 3D exploités dans la section 3.4.1 et influence le processus de mélange.

4.5.1 Réaction acide/BBT basique dans le microcoalesceur en configuration décalée

Le microcoalesceur est utilisé dans la configuration de coalescence « décalée » pour y réaliser la réaction entre HCl (A) et le BBT en solution basique (B) décrite dans la section 4.4.1. L'intérêt de cette réaction quasi-instantanée est qu'elle permet d'observer la progression du front acide grâce à la décoloration du BBT. Ainsi, les zones les plus longues à homogénéiser sont facilement repérables, comme par exemple le nœud de la recirculation interne à l'hémisphère basique dans la configuration du chapitre 2. Dans la configuration présente, la position initiale des réactifs l'un par rapport à l'autre est successivement inversée. Dans chacun des cas, une zone plus difficile à mélanger est effectivement mise en valeur. Cela est illustré sur la figure 4-12 où l'état de la goutte est illustré à $t = 4 \text{ ms} = 1.7 T_{\text{conv}}$ après la coalescence. Dans le cas où le BBT est situé à l'arrière de la goutte, une zone stagnante est repérée dans la zone centrale $y' = \pm y_n'$. Dans le cas où le BBT est situé à l'avant de la goutte, une zone stagnante est repérée dans le nez.

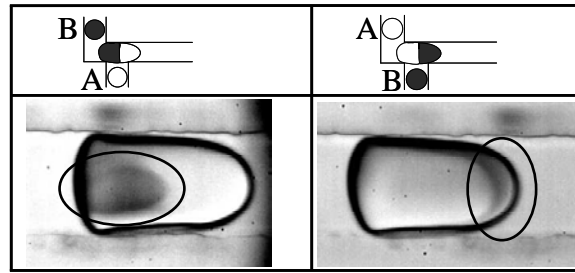


Figure 4-12 : Goutte générée par coalescence décalée où se mélange et réagit le couple acide/BBT basique. Le détail de la goutte est montré à $t = 4 \text{ ms} = 1.7 T_{\text{conv}}$ pour les deux configurations initiales des réactifs.

4.5.2 Simulations avec traceur

Un colorant est « numériquement » injecté dans les microgouttes simulées par le code JADIM (cf. section 3.2). Pour cela, une nouvelle fonction de phase C_i est définie égale à l'unité dans les cellules contenant le colorant et égale à zéro ailleurs. Le transport de C_i est résolu par l'équation 3-2. Le colorant est ainsi assimilé à un traceur passif sans diffusion moléculaire. Seul le transport par convection est simulé. Une très faible diffusion du traceur est observée dans les zones de fort cisaillement mais elle est purement numérique.

Le traceur est injecté dans la microgoutte dans des conditions de simulation très proches de celle du cas 2D-n°8. Comme les cas expérimentaux de ce chapitre, la largeur du canal est de $60 \mu\text{m}$. Le volume de la goutte numérique 2D est de $5900 \mu\text{m}^3$. La vitesse est égale à $0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et est plus grande que celle de l'expérience comme dans tous les cas de simulation 2D (cf. section 3.4.2). La tension interfaciale des solutions aqueuses avec l'huile est de $0.01 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui est inférieur aux produits utilisés. Comme cela a précédemment été montré, une tension interfaciale basse tend à diminuer la taille des recirculations dans le nez de la goutte (cf. sections 3.4.1 et 3.4.3.3). Les résultats numériques sous-estiment donc sûrement les effets par rapport aux cas réels.

Le traceur est injecté selon deux configurations initiales correspondant à celles des figures 4.9 (cas a) et 4.11 (cas b), respectivement. Les résultats sont illustrés sur la figure 4-13. Dans les deux cas, des zones stagnantes sont clairement révélées, dans le culot et surtout dans le nez de la goutte. Le détail des lignes de courant sur la figure 4-14 montre les recirculations qui entraînent ce phénomène.

Ainsi, il existe au sein des microgouttes transportées et confinées en microcanal des zones mineures de recirculation. Comme il n'existe pas de lignes de courant entre ces structures et la boucle principale, elles ne peuvent être pénétrées que par diffusion des réactifs qui se retrouvent alors piégés. Cela risque non seulement de ralentir le mélange initial des microgouttes mais aussi de favoriser des réactions secondaires dans les cas de mécanismes réactionnels compétitifs.

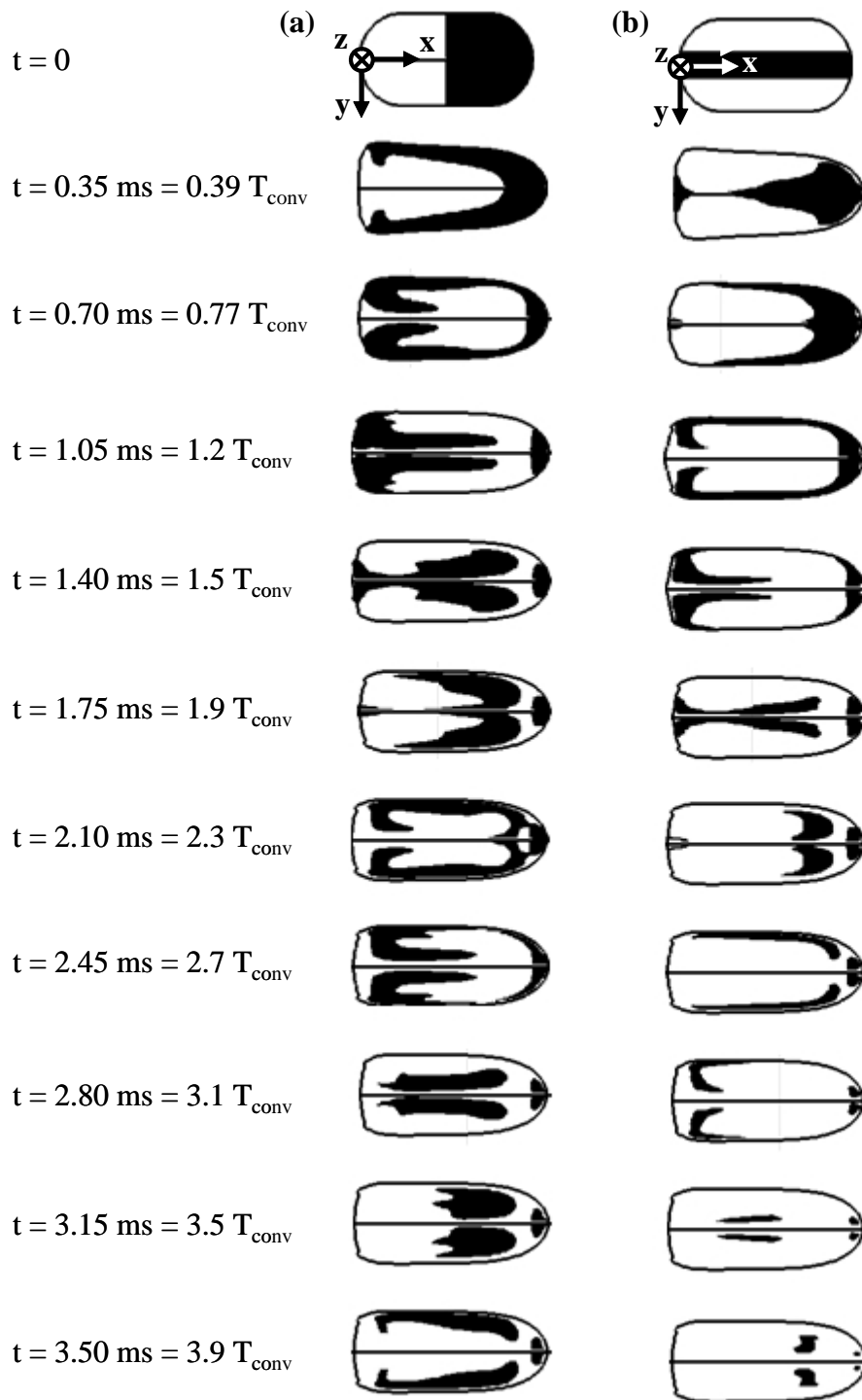


Figure 4-13 : Simulations 2D montrant le mélange d'un traceur inerte au sein des gouttes au fur et à mesure du transport le long d'un canal droit. L'interface de la goutte est représentée par la ligne $C = 0.5$. La région noire correspond à des valeurs de $C_t \geq 0.55$. La diminution de la surface de la zone noire est due au mélange convectif et à une faible diffusion numérique du traceur.

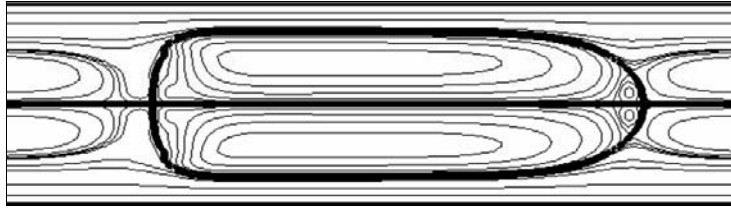


Figure 4-14 : Lignes de courant dans le référentiel de la goutte : cas de la simulations où est injecté le traceur.

4.6 Changement de section du microcanal

4.6.1 Décentes et contractions des microgouttes

Nous avons également testé le changement de section du microcanal dans lequel circulent les gouttes en vue d'accélérer le mélange interne aux gouttes.

Tout d'abord, un élargissement du canal peut permettre d'éliminer les points statiques mis en valeur dans la section 4.5. Par exemple, après une coalescence « décalée » des gouttes mères, une chambre suffisamment large pour que les gouttes ne touchent pas les bords du canal peut être placée au début du canal principal. Ainsi, l'effet du confinement est annulé, la forme des structures internes modifiée (cf. section 3.4.3) et les points statiques déplacés.

Par ailleurs, des expériences ont été menées dans un microcalceseur avec un canal principal de section variable périodiquement. La hauteur h est constante et égale à $50 \mu\text{m}$ comme décrit précédemment. La largeur du canal est égale successivement à $w_1 = 60 \mu\text{m}$ sur la longueur l_1 puis à $w_2 = w_1 / \psi$ sur la longueur l_2 . Les longueurs l_1 et l_2 sont choisies telles que : $h.l_1.w_1 = h.l_2.w_2 \sim V_g$. Dans les conditions opératoires de la section 4.2.2, $l_1 = L_g$. Deux valeurs de rapport d'aspect ψ sont testées : $\psi = 2$ et $\psi = 3$. Dans les deux cas, il semble que les variations de la largeur du canal ne soient pas très bénéfiques au mélange. En effet, cette configuration ne rompt pas la symétrie de l'écoulement par rapport à l'axe médian du canal ($y = 0$) et la diffusion est nécessaire à l'interpénétration des produits. Le mélange semble plus efficace dans le cas où $\psi = 3$ qui est illustré sur la figure 4-15. Le mélange est plus rapide que dans un canal de largeur w_1 constante car l'épaisseur de diffusion nécessaire au mélange est plus faible dans les zones de largeur w_2 . D'autre part, la vitesse des gouttes varie périodiquement en fonction des sections traversées, ce qui crée probablement des mouvements de va-et-vient à l'intérieur de la goutte. Néanmoins, des petites gouttes satellites se détachent à l'arrière de la goutte étudiée lorsque cette dernière passe d'une section de largeur w_1 à celle de largeur w_2 . Le volume du milieu réactionnel n'est donc pas conservé. S'il est utilisé, il faudrait améliorer ce dispositif, par exemple en dessinant des changements de section progressifs.

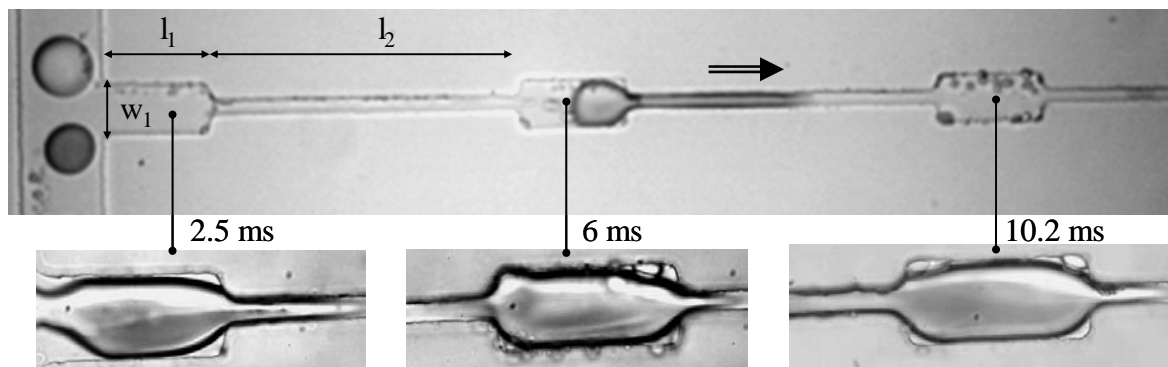


Figure 4-15 : Gouttes dans un canal de section variable avec un rapport d'aspect $\psi = 3$. Les gouttes constituées d'eau et de xylène cyanol sont formées par coalescence dans les conditions de la section 4.2.2.

4.6.2 « Flow-focussing » avec restriction

C'est maintenant la configuration du chapitre 2 qui est utilisée : les gouttes multi-constituants sont arrachées par « flow-focussing » après un écoulement co-courant des réactifs. Une restriction est ajoutée dans la zone d'arrachage des gouttes. Cette méthode a été étudiée par Anna *et al.* (2003) et permet la génération de trains de gouttes mono ou poly disperses en balayant un grand domaine de tailles (cf. section 1.4). Nous observons qu'elle permet également d'accélérer le mélange initial des microgouttes (cf. figure 4-16). En effet, le rétrécissement crée une résistance à l'avancée de la phase aqueuse, entraînant ainsi la formation de tourbillon. De plus, le rétrécissement permet une interpénétration des réactifs par diffusion. Ainsi, une partie du mélange se produit avant même le détachement de la goutte. Le phénomène est accentué si la vitesse des fluides est réduite car le temps de détachement des gouttes est augmenté (cf. section 2.2.3).

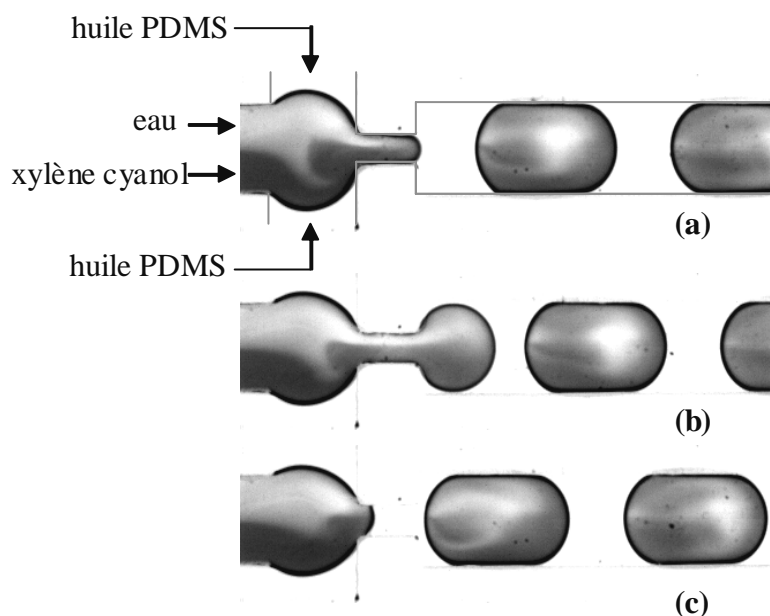
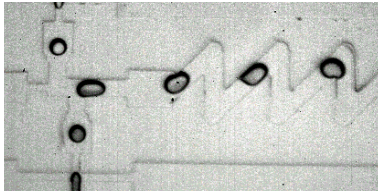


Figure 4-16 : Formation de gouttes de xylène cyanol et d'eau par flow-focussing. La section du canal est carrée de $500 \mu\text{m}$ de côté. Les débits totaux de la phase aqueuse et de l'huile PDMS sont $Q_d = Q_c = 1000 \mu\text{L.h}^{-1}$. L'intervalle est de 0.1 ms entre les images (a) et (b) et de 0.21 ms entre (b) et (c).

4.7 Conclusion

En jouant sur la géométrie des microcanaux, il est possible d'accélérer l'homogénéisation des gouttes en utilisant les phénomènes convectifs et en diminuant l'épaisseur de diffusion nécessaire au mélange. Cela est réalisé lorsque la ligne de séparation des fluides internes à la goutte est proche des nœuds de recirculation ou perpendiculaire à l'écoulement. Ce dernier cas peut être atteint grâce à l'utilisation de la coalescence « décalée » ou de canaux coudés qui engendrent une réorientation des fluides au sein de la goutte par advection chaotique. Pour la taille de microcanal utilisée dans ce chapitre, les temps de mélange les plus faibles sont de l'ordre de 10 ms. Le gain de temps ainsi obtenu par rapport à une configuration de « Janus » rectiligne (cf. figure 2-2) est de 80 %.



Cette étude permet d'imaginer un microréacteur « idéal » (illustré ci-contre) combinant une coalescence décalée, un changement de section du canal ainsi que des coudés à 45°. Par ailleurs, l'ajout de phase continue au niveau de la jonction en T où les gouttes mères se rencontrent permet d'accélérer les gouttes filles formées. L'augmentation de la vitesse entraîne la diminution du temps de convection et donc du temps de mélange.

La réduction du temps d'homogénéisation est primordiale pour l'étude de cinétiques chimiques au sein des microgouttes. Lorsque plusieurs réactions compétitives interviennent, la réduction du temps de contact des réactifs permet de limiter la production de produits secondaires indésirables et de tendre ainsi vers la cinétique intrinsèque de la réaction principale. Dans le cas où le temps de réaction est grand devant T_{mel} , ce dernier peut être négligé et la cinétique chimique « pure » découle directement des mesures effectuées. Aussi, le temps de mélange qui peut être atteint est suffisamment faible pour permettre l'acquisition de cinétiques rapides en dessous de la seconde. Il n'existe pas à l'heure actuelle d'autres méthodes qui permettent d'aller en deçà de ce temps caractéristique de l'ordre de quelques millisecondes pour l'identification de cinétiques chimiques.

5 MESURE EN LIGNE DE LA COMPOSITION DES MICROGOUTTES PAR IMAGERIE CONFOCALE RAMAN

5.1 Introduction

Les chapitres précédents ont permis de quantifier le temps de contact de réactifs au sein des microgouttes, d'analyser les champs de vitesse et les lignes de courant de l'écoulement ainsi que d'utiliser la géométrie pour accélérer le mélange. Les écoulements liquide/liquide en microcanaux ainsi caractérisés s'avèrent être un bon outil pour le suivi de mécanismes de transferts et de cinétiques chimiques. Il reste maintenant à voir comment il est possible de caractériser les molécules chimiques à de si petites échelles.

Dans ce chapitre, la spectrométrie Raman couplée à un microscope confocal est utilisée pour suivre en ligne la composition interne des microgouttes. Comme dans le chapitre précédent, celles-ci s'écoulent dans un canal de $50 \times 60 \mu\text{m}^2$. La réaction chimique effectuée est une réaction de protonation quasi-instantanée ($\alpha 10^{-8}$ s), très rapide devant le phénomène de mélange ($\alpha 10^{-3}$ s) et donc caractéristique de celui-ci. Après avoir décrit la technique utilisée et les conditions expérimentales de l'étude, nous verrons comment les spectres Raman peuvent être exploités pour extraire les concentrations et suivre la cinétique de mélange-réaction dans le microréacteur.

5.2 Microspectrométrie Raman

5.2.1 Effet Raman

Un matériau excité par une source lumineuse monochromatique (type laser) réémet une radiation qui comprend deux types de signaux illustrés sur la figure 5-1. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Une très faible partie des photons peut interagir avec la matière en se couplant avec ses modes de vibration et de rotation. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi des radiations de Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur la photon renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Ce sont ces énergies de vibration et de rotation, très faibles en comparaison de celles des photons incidents, qui sont analysées en spectroscopie Raman (du nom du physicien Chandrashekhara Venkata Râman, prix Nobel 1930). Elles sont caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, des structures moléculaires et cristallines, de l'anisotropie du matériau...

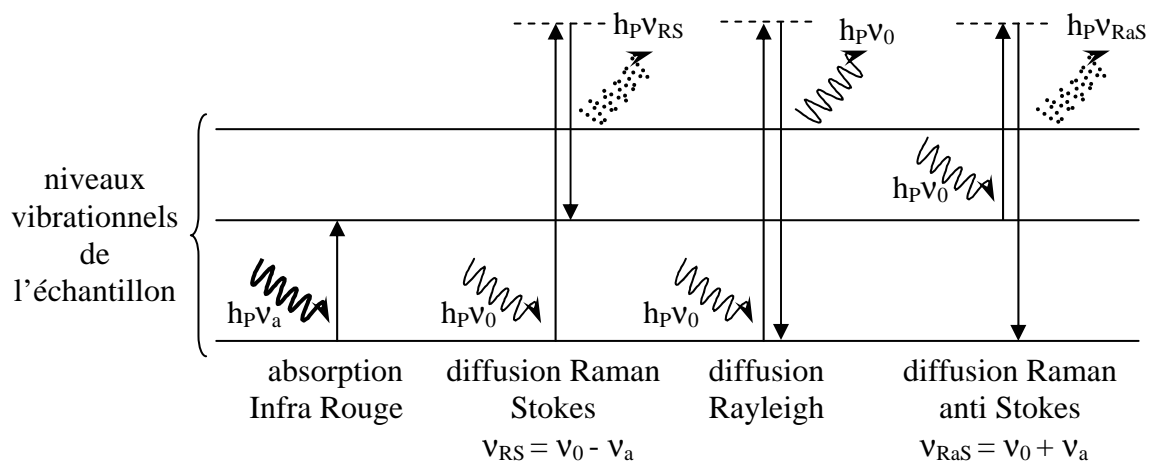


Figure 5-1 : Vibration d'une molécule excitée par une source monochromatique de fréquence ν_0 (h_P est la constante de Planck).

5.2.2 Microspectromètre Raman

Couplé à microscope confocal classique, la spectrométrie Raman permet la détection de molécules chimiques dans de très petits volumes d'échantillon. Le laser de longueur d'onde λ_0 est dirigé sur la lentille de l'objectif du microscope. Celui-ci permet de réduire la taille de l'échantillon sondé à un volume de quelques μm^3 dépendant de son grossissement, de son ouverture numérique et de l'ouverture du trou confocal. La lumière produite est alors collectée sur un réseau qui disperse le spectre Raman sur un capteur CCD.

5.2.3 Utilisation en microfluidique

La microscopie Raman a déjà été couplée avec des dispositifs microfluidiques pour y suivre des réactions chimiques (Lee *et al.* et Fletcher *et al.*, 2003) ou le repliement de protéines (« folding », Pan *et al.*, 2002). Elle a également été utilisée pour suivre la zone d'interdiffusion entre deux composés non réactifs, d'une part en écoulement co-courant (Salmon *et al.*, 2003a), d'autre part au sein de gouttes circulant en canal droit (Cristobal *et al.*, 2006a). La microscopie Raman s'avère une méthode de détection très sélective et qui ne nécessite pas l'ajout de chromophores dans le milieu étudié, contrairement par exemple à la fluorescence qui est communément utilisée (Song *et al.*, 2003a). Sa faible sensibilité a pu être améliorée par des techniques d'illumination par lasers pulsés (Amatore *et al.*, 2000 et Rey *et al.*, 1998). Elle peut être également compensée par l'augmentation des temps d'acquisition puisque les écoulements microfluidiques sont stationnaires.

5.3 Description du système étudié

5.3.1 Réaction de protonation $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HOD}$

La réaction mise en place est la réaction de protonation entre l'eau et l'eau « lourde » :



Comme la réaction HCl/BBT basique décrite dans la section 2.2.2, il s'agit d'une réaction ultra-rapide. L'équilibre chimique local est donc atteint en tout point du microréacteur. ω_X^i représente la fraction molaire du composé X initialement introduite dans la solution et ω_X^f celle théoriquement obtenue à

l'équilibre. Les concentrations atteintes dans le mélange réactionnel satisfont la constante d'équilibre chimique K_e telle que :

$$K_e = \frac{(\omega_{\text{HOD}}^f)^2}{\omega_{\text{D}_{20}}^f \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}^f} = \frac{(\omega_{\text{HOD}}^f)^2}{(\omega_{\text{D}_{20}}^i - \frac{\omega_{\text{HOD}}^f}{2}) \cdot (1 - \omega_{\text{D}_{20}}^i - \frac{\omega_{\text{HOD}}^f}{2})} \quad \text{Équation 5-2}$$

Dans les conditions normales de température et de pression où se déroulent les expériences, $K_e = 3.88$.

5.3.2 Conditions expérimentales

Le chapelet de gouttes réactives contenant H_2O et D_2O est formé dans un microcoalesceur en PDMS fabriqué par lithographie douce (cf. section 1.1.4 et annexe A). La coalescence est effectuée sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre les entrées des réactifs aqueux, comme cela est décrit dans la section 4.2.1. Ici, l'intensité du courant électrique est de 1 mA et la tension délivrée aux bornes des électrodes placées dans les canaux d'entrée des réactifs est de 150 V.

Les réactifs utilisés sont de l'eau distillée et de l'eau lourde pure fournie par Sigma Aldrich dont les propriétés sont récapitulées dans le tableau 5-1. Les débits de H_2O et D_2O sont identiques et égaux à $75 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. La phase continue est de l'huile PDMS, analogue à celle utilisée dans les chapitres précédents (cf. tableau 2-2) ; son débit total est de $380 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Dans ces conditions, les gouttes filles formées sont monodisperses avec un volume moyen de 0.24 nL.

La géométrie complète du microréacteur illustrée sur la figure 5-2 est choisie telle que le temps de mélange soit le plus faible possible. D'après les résultats du chapitre 4, plusieurs éléments sont combinés. Tout d'abord, la configuration de la coalescence est « décalée » comme cela est décrit dans la partie 4.4.1. La goutte fille ainsi formée est alors confinée et transportée dans un microcanal pendant le temps de convection $T_{\text{conv}} = 3 \text{ ms}$ (cf. équation 2-19). Elle passe ensuite une section de canal plus large où elle recouvre une forme sphérique. Cette « détente » de la goutte est destinée à « casser » l'effet des points statiques observés après la coalescence décalée (cf. section 4.5). Enfin, les gouttes filles sont transportées à la vitesse constante de $0.048 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans des canaux coudés à 45° . Ces angles permettant d'achever rapidement le mélange et de maintenir l'homogénéité du mélange réactionnel (cf. section 4.3).

Grâce à la combinaison de ces différents éléments géométriques, le mélange devrait être rapide. D'après les résultats du chapitre 4, le temps de mélange prévisible est de l'ordre de $4.2 T_{\text{conv}}$ soit 13 ms. Par ailleurs, les gouttes mères de H_2O et de D_2O ont le même volume. Dès lors, les gouttes filles sont générées avec une fraction molaire initiale de D_2O telle que : $\omega_{\text{D}_{20}}^i = 0.478$. D'après l'équation 5-2, la composition théorique des gouttes filles lorsque le mélange est total peut être déduite : $\omega_{\text{HOD}}^f = 0.495$; $\omega_{\text{D}_{20}}^f = 0.230$; $\omega_{\text{H}_2\text{D}}^f = 0.275$.

Pureté (%)	$M_{\text{D}_{20}}$ (g.mol ⁻¹)	$\rho_{\text{D}_{20}}$ (kg.m ⁻³)
> 99.99	20.03	1120

Tableau 5-1 : Propriétés de la solution commerciale de D_2O .

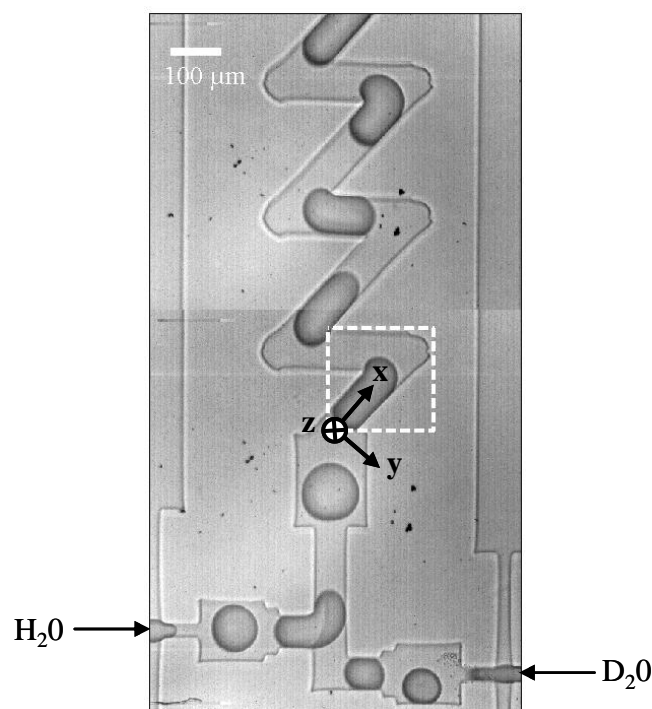


Figure 5-2 : Microcoalesceur en fonctionnement pour la réaction $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$.

5.3.3 Spectres Raman des réactifs

Les spectres Raman de mélanges $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}$ de différentes compositions sont préalablement mesurés. Pour cela, des mélanges sont réalisés en vial pour plusieurs fractions molaires initiales de D_2O homogénéisé avec de l'eau distillée. Lorsque l'équilibre est atteint dans le flacon, les fractions molaires de chacun des trois composés peuvent être calculées grâce à l'équation 5-1. Les spectres Raman ont été acquis avec le spectromètre commercial (LabRAM HR, Jobin-Yvon/Dilor) équipé d'un objectif macroscopique. La source lumineuse est un laser argon-ion de longueur d'onde incidente $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$ (Spectra Physics, modèle 2017). Le temps d'acquisition est de 20 s pour chaque point. Par ailleurs, le réseau est réglé à $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$, offrant ainsi une résolution de 3 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5-3. Les spectres sont tracés en fonction du nombre d'onde ν égal à $1/\lambda$, λ étant exprimé en cm.

Le graphe 5-3(a) illustre les spectres, respectivement, de H_2O pur, de D_2O pur et d'un mélange dont les compositions volumiques initiales de D_2O et H_2O sont de 50 %. Deux pics peuvent être distingués. Ils expriment respectivement les liaisons H-O et D-O ; la présence du produit HOD ne se traduit donc pas par l'apparition d'un troisième pic mais par la modification des pics relatifs aux liaisons H-O et D-O. Par ailleurs, il est remarquable que la forme même des spectres permette de distinguer la composition de la solution analysée. La valeur absolue des intensités n'est donc pas un critère pertinent d'analyse. C'est pourquoi les spectres sont normalisés par leur intensité maximale.

La cartographie 5-3(b) représente alors ces spectres normalisés pour différentes fractions molaires initiales de D_2O échelonnées entre 0 et 1. Ainsi, il est possible de connaître la composition d'une solution en comparant son spectre avec ces étalons. Pour cela, les valeurs acquises sont préalablement normalisées par le temps d'intégration afin de les ramener à la même unité en coups. s^{-1} .

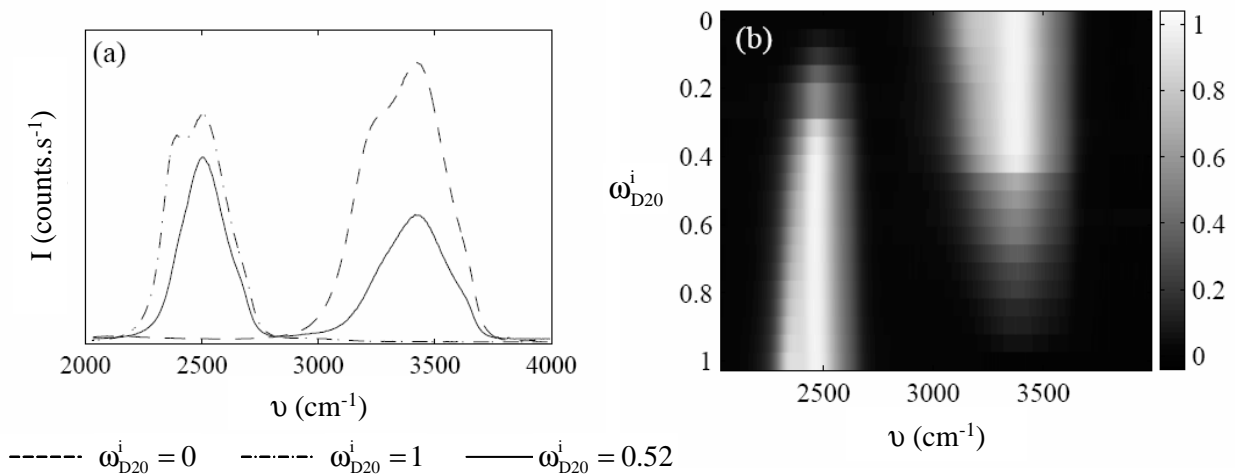


Figure 5-3 : (a) Spectres Raman des trois compositions clés de notre système réactif, respectivement : eau pure, D₂O pur et mélange H₂O/D₂O introduit en proportion isovolumique. (b) Cartographie des spectres Raman pour différentes fractions molaires initiales de D₂O. Chaque spectre est normalisé par son maximum d'intensité.

5.4 Mesure des concentrations dans les microgouttes

5.4.1 Acquisition des spectres Raman dans les microcanaux

Le suivi du mélange réactif est assuré par un spectromètre Raman couplé à un microscope confocal (LabRAM HR, Jobin-Yvon/Dilor). Le système optique est un microscope (modèle BX 40, Olympus) sur lequel est monté un objectif de grossissement 100× à immersion dans l'eau et de grande ouverture numérique $NA = 1$ permettant de réduire la taille de l'échantillon sondé à un cylindre de $0.17 \mu\text{m}$ de diamètre et $7 \mu\text{m}$ de haut. Le laser utilisé est une source argon-ion (Spectra Physics, modèle 2017) de longueur d'onde $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$. Le spectre Raman est dispersé sur le capteur par un réseau de $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$.

Les spectres sont acquis en plusieurs endroits du microcanal. En chaque point, le signal est intégré pendant un temps d'acquisition long de 5 s. La platine du microscope est réglée pour que le volume de mesure se trouve à une longueur de canal correspondant au temps de passage t de la goutte fille (cf. section 4.2.1) et à une ordonnée relative y dans la largeur du microcanal ; chaque spectre mesuré correspond donc au couple (t,y) . Il est également possible de coupler les acquisitions Raman avec un déplacement programmé de la platine du microscope. Nous utiliserons des pas d'espace de 2 à $5 \mu\text{m}$ afin d'acquérir la cartographie d'une région du microcoalesceur ou d'effectuer des coupes dans la largeur du canal.

Enfin, l'écoulement des gouttes dans les microcanaux est contrôlé par une caméra rapide elle-aussi couplée au microscope, comme cela est décrit dans la section 2.2.4. Les images sont acquises avec un objectif de grossissement 10× permettant d'avoir une vue d'ensemble du microcoalesceur. Les paramètres de la caméra sont réglés tels que le temps d'exposition est de $100 \mu\text{s}$ et fréquence d'acquisition de $2000 \text{ images.s}^{-1}$.

5.4.2 Traitement des spectres mesurés dans les microcanaux

Les spectres mesurés dans les microcanaux combinent la présence des trois composés aqueux et celle du PDMS qui est présent sous deux forme : réticulée (matière dans laquelle sont moulés les microcanaux) et liquide (fluide porteur en écoulement dans les microcanaux). La figure 5-4 montre entre autres un spectre brut acquis par le microspectromètre Raman. Afin de pouvoir comparer ce signal I_{brut} avec les abaques décrits dans la section 5.3.3, il faut soustraire le signal total du PDMS. Pour cela, le spectre du PDMS liquide et réticulé, noté I_{PDMS} , est tout d'abord moyenné sur plusieurs acquisitions effectuées lorsque les canaux sont remplis d'huile PDMS.

5.4.2.1 Soustraction du signal PDMS

Pour soustraire le signal du PDMS, la zone spectrale des nombres d'onde comprises entre $\nu_1 = 300 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 2000 \text{ cm}^{-1}$ est tout d'abord considérée. Sur le segment $[\nu_1 \nu_2]$, le signal lié au composés aqueux est plat et seules les vibrations dues à la présence de PDMS interviennent. Le couple (β_1, β_2) qui minimise l'expression $(I_{\text{brut}}(\nu) - \beta_1 \cdot (I_{\text{PDMS}}(\nu) + \beta_2))$ pour tout nombre d'onde compris entre ν_1 et ν_2 est alors recherché.

Dès lors, le spectre corrigé, noté $I_{\text{corrigé}}$ peut être calculé sur toute la gamme des nombres d'ondes du spectre brut par :

$$I_{\text{corrigé}}(\nu) = I_{\text{brut}}(\nu) - \beta_1 \cdot (I_{\text{PDMS}}(\nu) + \beta_2) \quad \text{Équation 5-3}$$

Le résultat obtenu est illustré sur la figure 5-4. Le spectre corrigé peut maintenant être comparé aux spectres des solutions étalons pour retrouver la composition du mélange des trois composés aqueux.

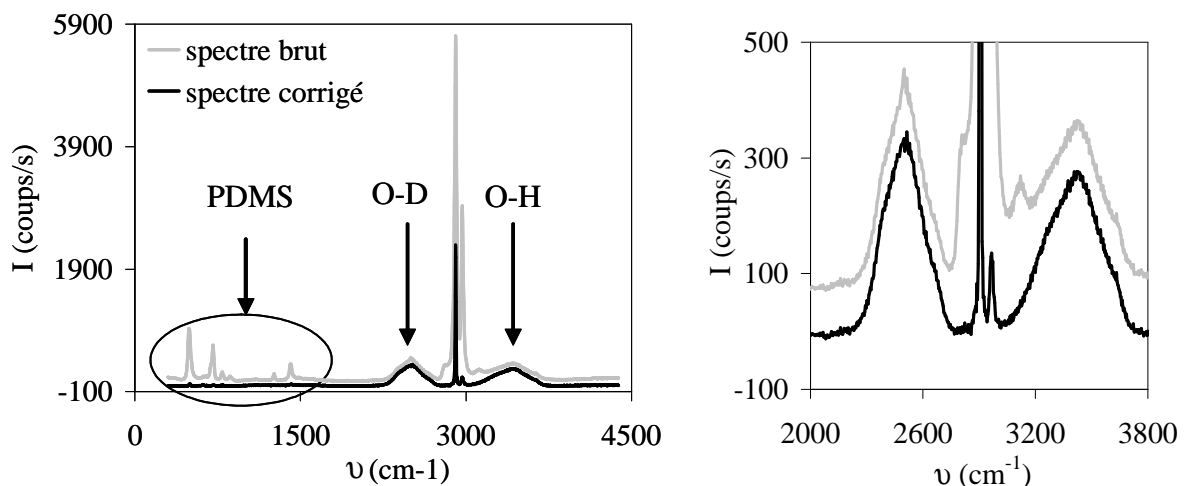


Figure 5-4 : Spectres brut et corrigé mesurés dans les microcanaux. À droite : zoom sur les signaux relatifs aux liaisons H-O, D-O et H-O-D.

5.4.2.2 Recherche de la composition du mélange

Le spectre corrigé est donc maintenant disponible sur toute la gamme spectrale. Néanmoins, il est encore altéré par la présence du PDMS entre les deux pics représentant les liaisons H-O et D-O. En effet, aux alentours de 2900 cm^{-1} , le signal de PDMS sature car le temps d'intégration du spectromètre Raman est grand. Ce phénomène ne peut être limité car les signaux relatifs à H-O et D-O

deviendraient alors trop faibles. Pour s'affranchir de ce signal parasite, les zones spectrales relatives à chacun des pics caractéristiques sont sélectionnées :

- liaison D-O : $\nu_{\text{DO},1} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{DO},2} = 2750 \text{ cm}^{-1}$
- liaison H-O : $\nu_{\text{HO},1} = 3150 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{HO},2} = 3700 \text{ cm}^{-1}$

La hauteur du plus grand pic est alors repérée et les deux massifs sont normalisées par cette valeur. Enfin, l'abaque qui se rapproche le plus du spectre corrigé normalisé pour tous les nombres d'onde appartenant aux segments $[\nu_{\text{DO},1} \nu_{\text{DO},2}]$ et $[\nu_{\text{HO},1} \nu_{\text{HO},2}]$ est recherché parmi ceux calculés dans la section 5.3.3 celui. Connaissant la composition molaire du mélange étalon correspond à cet abaque nommé I_{theo} , celle du spectre analysé peut être déduite.

5.4.2.3 Erreur sur le calcul de la composition locale du microréacteur

Chaque spectre acquis dans le microcanal correspond à un temps de passage t de la goutte fille et à une ordonnée relative y . Il prend donc en compte tout ce qui est passé à cette ordonnée y pendant le temps d'intégration du spectromètre Raman : tronçons d'huile PDMS et longueur de plusieurs gouttes. Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de s'affranchir de la contribution due au PDMS. Par ailleurs, les gouttes générées dans le microcoalesceur sont identiques si bien que le passage de plusieurs d'entre elles ne pose pas de problème pour l'analyse des résultats.

Par contre, lorsqu'une goutte passe sous la lentille de l'objectif, tous les points situés dans sa longueur se retrouvent successivement dans le volume de mesure. Si le repère mobile attaché à la goutte au temps de passage t est considéré (cf. section 3.2.2), le signal Raman mesuré au point d'ordonnée relative y intègre en fait les compositions de tous les points de même ordonnée y et d'abscisse relative x' comprise entre 0 et 1 (cf. équation 3-6). Deux cas se présentent alors :

- Les points de la goutte d'ordonnée y ont la même composition quelque soit leur abscisse relative x' . Dans cette situation, l'analyse de la composition du mélange décrite dans la section 5.4.2.2. est entièrement pertinente.
- La concentration locale en divers points de la goutte à l'ordonnée y diffère selon l'abscisse relative x' . Cette situation a déjà été observée pendant les processus de mélange décrits aux chapitres 2 et 4, par exemple sur la figure 2-15 lorsqu'on considère la composition locale des gouttes à la hauteur du nœud de la recirculation, ou encore sur les images de la figure 4-10 lorsqu'on se place au centre de la goutte. Dans ces cas de figure, le spectre Raman acquis à l'ordonnée y intègre les signaux représentatifs de plusieurs états de mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{HOD}$. La méthode d'analyse décrite dans la section 5.4.2.2 permet alors de déterminer la composition d'équilibre de ces trois composés la plus proche du signal intégré.

Ainsi, la composition déduite d'un spectre acquis en un point du microcanal est plus ou moins pertinente. La différence ϵ_m entre le spectre corrigé et l'abaque le plus proche (tous deux normalisés par la hauteur de leur plus haut pic) est donnée par :

$$\epsilon_m = \int_{\nu_{\text{DO},1}}^{\nu_{\text{DO},2}} |I_{\text{theo}}(\nu) - I_{\text{corrige}}(\nu)| \cdot d\nu + \int_{\nu_{\text{HO},1}}^{\nu_{\text{HO},2}} |I_{\text{theo}}(\nu) - I_{\text{corrige}}(\nu)| \cdot d\nu \quad \text{Équation 5-4}$$

En chaque point du canal, la composition locale trouvée peut donc être pondérée par la valeur de ϵ_m traduisant « l'écart au mélange ».

5.5 Etude du mélange

5.5.1 Passage d'un coude

On s'intéresse à la cartographie Raman de la section du microcoalesceur encadrée dans la figure 5-2. Celle-ci correspond au premier angle emprunté par les gouttes filles après leur génération par coalescence décalée. Pour acquérir la cartographie Raman de cette zone, la platine du microscope est programmée pour balayer une surface de $120 \times 145 \mu\text{m}^2$ par pas de $5 \mu\text{m}$, et le spectromètre pour intégrer pendant 5 s le signal en chaque point. 750 points peuvent ainsi être acquis en un peu plus d'une heure. La figure 5-5 illustre les résultats obtenus après traitement des spectres.

Les deux premières images illustrent la forme du canal et le passage des gouttes. La photographie 5-5(a) est acquise avec la caméra rapide. L'image 5-5(b) représente l'intensité maximale du spectre entre les nombres d'onde $\nu_{\text{PDMS},1} = 580 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{PDMS},2} = 650 \text{ cm}^{-1}$. Dans l'intervalle $[\nu_{\text{PDMS},1}, \nu_{\text{PDMS},2}]$, le spectre du PDMS possède un petit pic dont l'intensité est plus importante dans le cas du matériau réticulé que dans celui de l'huile liquide. Dès lors, ce signal est plus important à l'extérieur du microcanal qu'à l'intérieur. Par ailleurs, à l'intérieur même des microcanaux, son intensité est proportionnelle à la quantité d'huile PDMS. Ainsi, la cartographie de ce signal du PDMS permet de retrouver la forme des canaux ainsi que le chemin emprunté par les gouttes aqueuses.

Les images 5-5(c), 5-5(d) et 5-5(e) représentent les compositions locales des trois composés aqueux : H_2O , D_2O et HOD. Ces cartographies sont déduites du traitement du signal décrit dans les sections 5.4.2.1 et 5.4.2.2. Elles traduisent, en chaque point du canal, la composition d'équilibre locale. Avant de franchir le coude, l'eau se situe majoritairement dans la moitié de canal correspondant aux y négatifs et le D_2O dans celle correspondant aux y positifs. Le HOD est formé à l'interface entre les deux réactifs. Cette disposition laisse penser que la configuration « décalée » de la coalescence n'a pas été très efficace pour permettre le mélange des réactifs. En effet, le débit de la phase aqueuse est ici plus important que dans le chapitre 4 (cf. section 4.4.1) et la section du microcanal au niveau de la coalescence est un peu étroite pour réellement diriger la rencontre des gouttes mères.

Les fluides sont clairement réorientés après le passage du coude à 45° . L'eau, initialement placée à l'intérieur du coude se retrouve près des parois, alors que le D_2O , initialement situé à l'extérieur de l'angle se retrouve au milieu du canal. Cet arrangement des fluides au passage d'un angle est en bon accord avec la théorie « du boulanger » ou « du mille-feuilles » développée par Ismagilov *et al.*, 2003 (cf. section 1.3.7.2). D'autre part, la proportion de HOD formée augmente à la sortie du coude, traduisant ainsi la progression du mélange des réactifs H_2O et D_2O . Par ailleurs, la composition locale maximale en HOD relevée correspond à une fraction molaire de 0.495, ce qui correspond bien à un mélange isovolumique des réactifs (cf. section 5.3.2).

Enfin, la cartographie 5-5(f) représente les valeurs prises par ϵ_m (cf. équation 5-4). Ce paramètre représente l'écart entre le spectre correspondant à la composition d'équilibre trouvée et le spectre réel corrigé. Dans les zones où ϵ_m est grand, les compositions locales des cartographies (c), (d) et (f) ne sont pas très exactes ; il s'agit en fait de régions où, pendant le temps d'intégration, la sonde du spectromètre a vu passer successivement différents états d'équilibre. Ces régions correspondent surtout aux fractions molaires de HOD faibles. Mais ϵ_m reste très proche de zéro dans les zones où la quantité de HOD atteint sa valeur maximale. Ces régions sont donc détectées avec une bonne précision. Or, elles correspondent à l'équilibre atteint après un mélange isovolumique de D_2O et H_2O , c'est-à-dire à la composition ω_{HOD}^f attendue après le mélange complet des réactifs. Les gouttes peuvent

donc être considérées parfaitement homogènes avec une bonne approximation lorsque cette composition est atteinte en tout point du microréacteur.

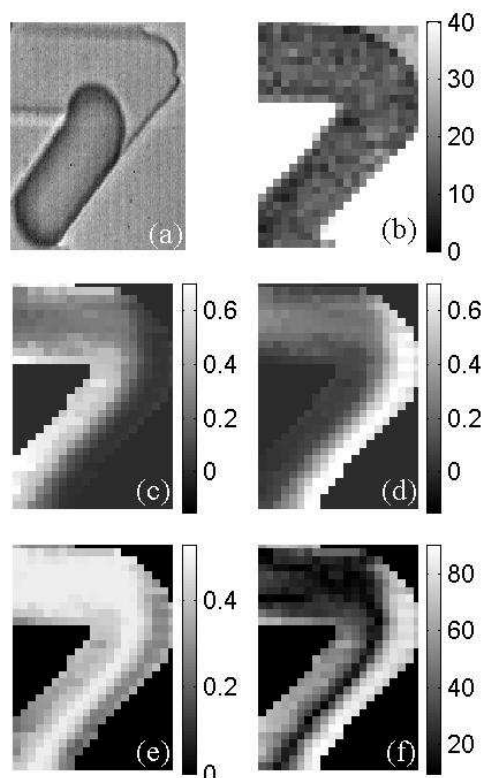


Figure 5-5 : Différentes cartographies au passage d'un coude : (a) Image brute acquise à la caméra rapide ; (b) Signal du PDMS : intensité maximale du spectre entre 580 et 650 cm^{-1} ; (c) Fraction molaire de H_2O ; (d) Fraction molaire de D_2O ; (e) Fraction molaire de HOD ; (f) Écart au mélange ϵ_m .

5.5.2 Cinétique de mélange

Les résultats de microscopie Raman sont enfin utilisés afin d'étudier la progression du mélange avec le déplacement des microgouttes dans les canaux. Pour cela, les spectres sont acquis suivant plusieurs lignes transversales à l'écoulement et situées en plusieurs endroits du microcanal. Chacune d'entre elles correspond alors à un instant de passage t des microgouttes. Le long de chaque ligne, les spectres sont espacés de 2 ou 5 μm et mesurés avec un temps d'intégration de 5 s.

Ainsi, chaque spectre acquis correspond à une ordonnée relative y dans la largeur du microcanal et à un temps de passage t des microgouttes. Il correspond à un état de mélange local déterminé par la méthode décrite dans la section 5.4.2. Il est alors caractérisé par une fraction molaire de HOD notée $\omega_{\text{HOD}}^t(y)$ et dont la validité est traduite par le coefficient d'écart à l'équilibre $\epsilon_m(y,t)$. Le long de chaque ligne indiquée par le temps t , il est donc possible de calculer les valeurs moyennes spatiales de ces deux grandeurs, ainsi que leurs écarts types suivant y :

$$\bar{\omega}_{\text{HOD}}^t = \frac{1}{w_g} \cdot \int_{-\frac{wg}{2}}^{\frac{wg}{2}} \omega_{\text{HOD}}^t(y) \cdot dy ; \Sigma(\bar{\omega}_{\text{HOD}}^t) = \sqrt{\frac{1}{w_g} \cdot \int_{-\frac{wg}{2}}^{\frac{wg}{2}} \frac{(\omega_{\text{HOD}}^t(y) - \bar{\omega}_{\text{HOD}}^t)^2}{(\bar{\omega}_{\text{HOD}}^t)^2} \cdot dy} \quad \text{Équation 5-5}$$

et

$$\bar{\varepsilon}_m(t) = \frac{1}{w_g} \cdot \int_{-\frac{wg}{2}}^{\frac{wg}{2}} \varepsilon_m(y, t) \cdot dy ; \Sigma(\bar{\varepsilon}_m(t)) = \sqrt{\frac{1}{w_g} \cdot \int_{-\frac{wg}{2}}^{\frac{wg}{2}} \frac{\varepsilon_m(y, t) - \bar{\varepsilon}_m(t))^2}{(\bar{\varepsilon}_m(t))^2} \cdot dy} \quad \text{Équation 5-6}$$

L'évolution temporelle des ces quatre grandeurs reflète la progression du mélange le long des microcanaux et permet d'estimer le temps d'homogénéisation des microgouttes. Les résultats sont illustrés sur la figure 5-6.

La première constatation est que la fraction molaire moyenne de HOD augmente jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre théorique ω_{HOD}^f de 0.495. Cette valeur est atteinte et reste stable 19 ms après la génération de la goutte fille. Parallèlement, l'écart type sur la fraction molaire de HOD diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle au bout du même temps. Ainsi, après 19 ms, la concentration de HOD est constante dans la direction perpendiculaire à l'écoulement et égale à la valeur d'équilibre attendue pour un mélange isovolumique de H₂O et D₂O.

Par ailleurs, la valeur moyenne du coefficient d'écart au mélange diminue avec le temps et atteint une asymptote autour de sa valeur minimale également après un temps de 19 ms. L'écart type sur cette grandeur suit la même évolution. Dès lors, après 19 ms, la concentration de HOD est prédite avec une très bonne approximation et la composition de la goutte est constante dans sa longueur.

Finalement, le temps de mélange des microgouttes est estimé à 19 ms. A partir de cet instant, la goutte fille peut être considérée transversalement et longitudinalement homogène avec une composition qui est bien égale à celle de l'équilibre isovolumique des réactifs.

Cette valeur du temps de mélange est légèrement supérieure à celle de 13 ms qui peut être estimée suite aux études effectuées dans les cas de canaux coudés à 45° (cf. section 4.3) ou de coalescence décalée (cf. section 4.4). La raison de cette différence est que, dans le cas présent, seule la section coudée des canaux aide efficacement le mélange. La coalescence n'est pas parfaitement « décalée » et ne permet pas une rencontre idéale des réactifs l'un derrière l'autre. Avant de traverser les angles à 45°, les fluides sont placés chacun dans un hémisphère de la goutte (cf. figure 5-5) et le mélange est principalement dû à la diffusion. Il faut donc ajouter aux 13 ms prédites le temps nécessaire pour que les gouttes atteignent les canaux coudés qui est égal à 6 ms.

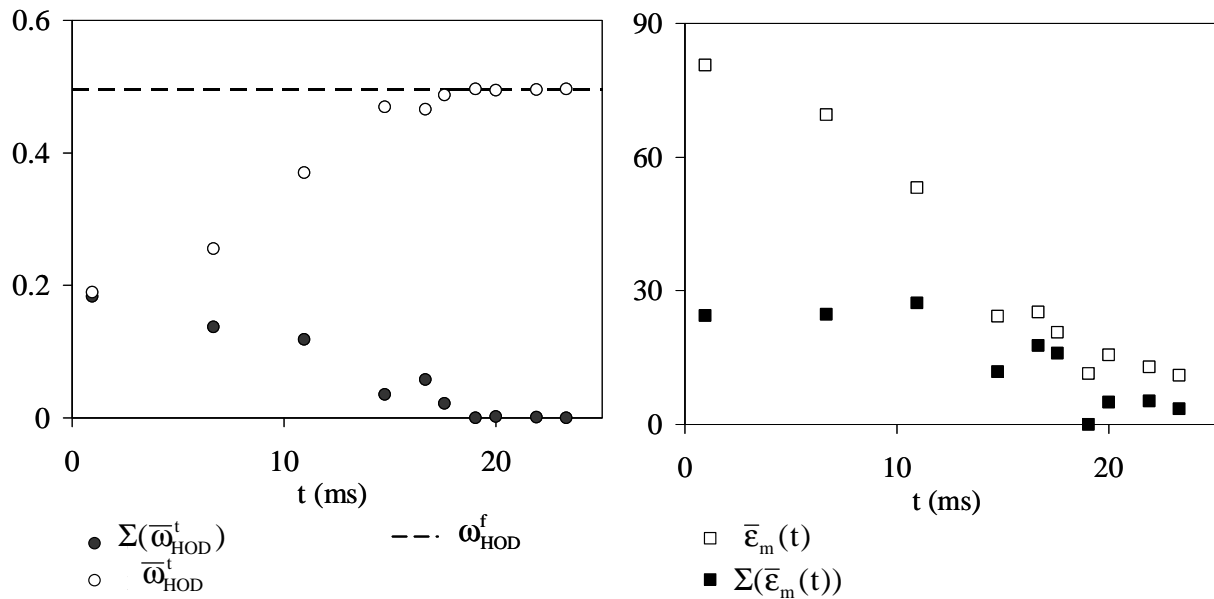


Figure 5-6 : Evolution temporelle de la fraction molaire de HOD et de l'écart au mélange : valeurs moyennes et écarts type.

5.6 Conclusion

La microscopie confocale Raman permet d'analyser le contenu des gouttes, en ligne et de manière non intrusive. Les résultats sont fournis avec une bonne précision spatiale compte tenu du déplacement micrométrique de la platine du microscope et de la très petite taille du volume de mesure. Il s'agit d'une méthode très sélective qui permet la détection de très faibles quantités de produits en augmentant le temps d'acquisition spectrale. Cette étude montre que le passage intermittent des gouttes et des interfaces sous la sonde ne trouble pas le signal recueilli par le spectromètre Raman. D'autre part, le post-traitement effectué permet de s'affranchir de la présence de la phase continue.

Nous pouvons ainsi accéder aux spectres caractéristiques de la composition interne des gouttes. Néanmoins, la durée du temps d'intégration implique que plusieurs zones des gouttes passent successivement sous la sonde du microscope. Aussi, lorsque la composition interne n'est pas homogène, le signal intègre les différentes compositions vues par le spectromètre Raman. Dans la configuration étudiée, cela rend le traitement des résultats délicats car le spectre du produit de la réaction possède les mêmes bandes caractéristiques que les réactifs. Ce problème ne se pose plus lorsque le composé formé présente une signature spectrale propre ou que les gouttes sont homogènes. Par ailleurs, il serait possible de l'éviter en éclairant l'échantillon avec un laser pulsé de fréquence proportionnelle à celle des gouttes afin de n'intégrer le signal que sur une partie choisie de chacune d'entre elles. Dans tous les cas, d'après notre étude, les acquisitions permettent une bonne approximation de la composition des gouttes et de son évolution le long du microcanal.

Ce dispositif est généralisable à de nombreux composés chimiques à condition de paramétrer les spectres étudiés. Il se prête bien à l'acquisition de cinétiques chimiques en microréacteur diphasique.

6 DE L'ACQUISITION DE CINÉTIQUE CHIMIQUE A L'INTENSIFICATION DE LA PRODUCTION

L'objectif de cette étude est de tester la faisabilité de l'intensification d'une synthèse modèle au moyen d'un réacteur-échangeur continu. Pour cela, un outil de simulation de ces appareils disponible au LGC (Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse) a été utilisé. L'originalité de la démarche est que les données cinétiques nécessaires à la mise en œuvre des simulations ont été acquises en réacteur batch classique au CRTL (Centre de Recherche et de Technologies de Lyon) et en microréacteur au LOF (Laboratoire du Futur, Pessac).

Au cours de ma dernière année de thèse effectué au LOF, j'ai participé activement à des projets de ce type mais ceux-ci ne peuvent pas être exposés pour des raisons de confidentialité. Le travail présenté dans ce chapitre peut quant à lui être rendu public mais je précise que je n'ai pas directement participé à toutes ses étapes. Il est le fruit d'une collaboration tripartite entre le LOF (Galder Cristobal, Laurence Arbouet, Bertrand Pavageau), le CRTL (Cyril Denis, Hocine Kabir) et le LGC (Sébastien Elgue, Patrick Cognet, Christophe Gourdon). C'est le caractère exemplaire de la méthodologie employée que nous tenions à exposer ici. Cet exemple illustre bien comment l'acquisition de données cinétiques en microréacteurs s'inscrit dans une démarche de développement rapide des procédés. Par ailleurs, il valide les résultats acquis en microréacteur en les comparant avec ceux acquis classiquement en réacteur batch.

La réaction modèle choisie est la première étape de la synthèse du DESMP, produit anciennement commercialisé par RHODIA et destiné à l'industrie pharmaceutique. Cette étape rapide et fortement exothermique présente des réactions secondaires dont l'intensité dépend des conditions opératoires adoptées. Actuellement, cette synthèse est industriellement réalisée en réacteur batch. Afin de limiter les dégagements de chaleur, elle a lieu en milieu dilué et l'addition des réactifs se fait par coulées successives, ce qui dégrade la sélectivité et le rendement de la réaction. Cette réaction apparaît donc comme un bon candidat à la transposition en réacteur-échangeur continu afin de réduire la consommation énergétique, les en-cours de solvant et d'améliorer la productivité. Son caractère rapide et fortement exothermique se prête par ailleurs bien à l'acquisition de données cinétiques en microréacteur.

Tout d'abord, les données réactionnelles nécessaires à l'utilisation de l'outil de simulation des réacteurs intensifiés continus sont listées et renseignées le cas échéant. Ensuite, le suivi particulier de la cinétique chimique dans un microréacteur diphasique liquide/liquide est détaillé. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux fournis par des expériences menées en réacteur batch puis utilisés pour la détermination des paramètres stoechiocinétiques. Enfin, la faisabilité de la synthèse en réacteur intensifié continu est étudiée par simulation.

6.1 Données de la réaction

L'utilisation de l'outil de simulation-optimisation de réacteurs continus intensifiés requiert la connaissance du mécanisme réactionnel, des propriétés des différents constituants intervenant au sein de la synthèse, ainsi que du modèle stoechiocinétique.

6.1.1 Schéma réactionnel

L'étape première de la synthèse du DESMP consiste à former le diéthylhydroxyméthylphosphonate (DEHMP) par réaction du diéthylphosphite (DEP) et du formol en présence d'une quantité catalytique

de base. C'est une étape rapide. Le temps de réaction est par exemple de l'ordre de quelques minutes en milieu tampon dilué à température ambiante. Elle est également fortement exothermique, avec une enthalpie de réaction : $\Delta H = -60 \text{ kJ/mol}$ de DEP. De nombreuses réactions parasites limitent le rendement global de la réaction (produits analogues lourds non distillables). L'identification par RMN des impuretés formées a permis d'élaborer un schéma réactionnel de formation du DEHMP (Cyril Denis, CRTL) illustré sur la figure 6-1.

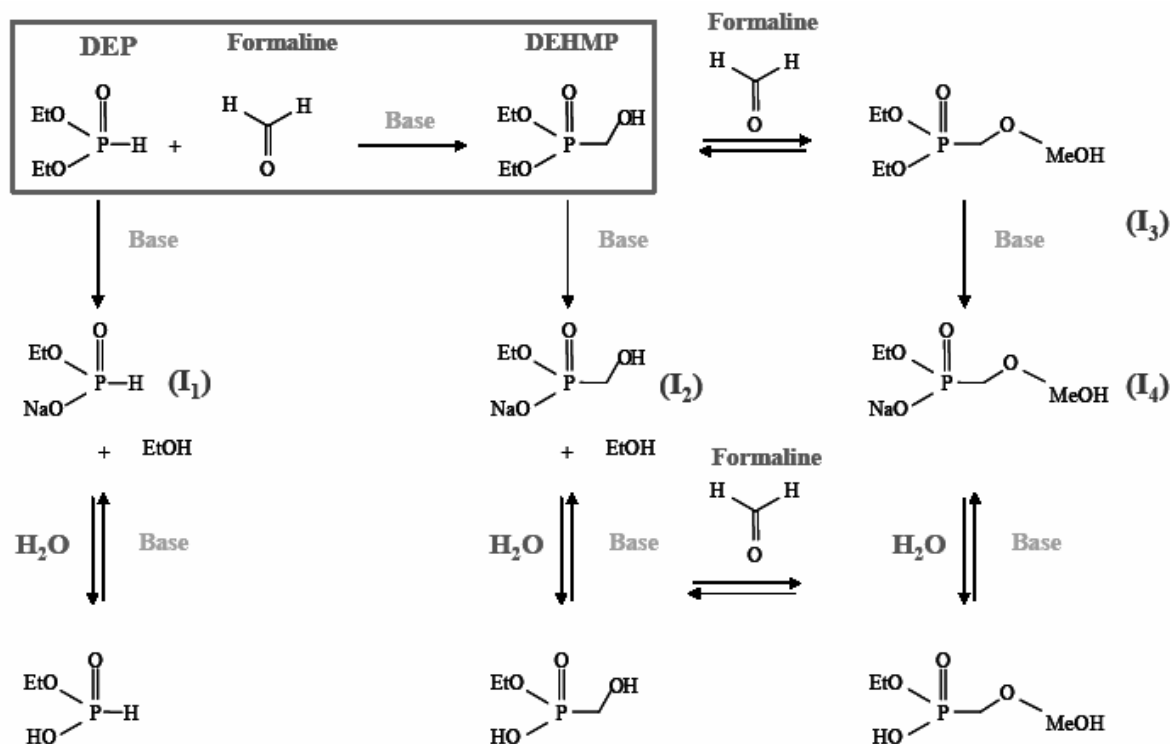


Figure 6-1 : Schéma réactionnel de la formation du DEHMP (Cyril Denis, CRTL).

6.1.2 Propriétés physico-chimiques des constituants

Les propriétés physico-chimiques des constituants proviennent de la base de données BIBPHY32 développée par PROSIM. Pour la majorité des composés (DEP, DEHMP, I1, I2, I3, I4), seule une partie des propriétés physiques nécessaires à la modélisation était connue. Pour compléter ces données, des pseudo-constituants ont été définis en ajoutant à leur définition les propriétés connues du solvant de la réaction. Dans le cadre de la synthèse du DEHMP, la réaction est conduite en phase aqueuse avec une forte dilution des réactifs et produits (plus de 90 % en masse d'eau). Les pseudo-constituants sont ainsi définis à partir des propriétés de l'eau auxquelles ont été rajoutées les différentes propriétés connues, rassemblées dans le tableau 6-1. Ces prédictions sont jugées assez fiables car le milieu est fortement dilué.

Propriétés	Constituant					
	DEP	DEHMP	I1	I2	I3	I4
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	138	168	110	140	198	192
Masse volumique (kg.m ⁻³)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Capacité calorifique (kCal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Viscosité (cP)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1

Tableau 6-1 : Modélisation des propriétés physico-chimiques des constituants.

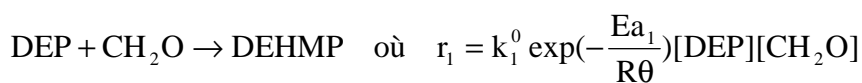
6.1.3 Modèle cinétique simplifiée en solution tampon

Plusieurs paramètres influencent la cinétique et la sélectivité de la synthèse du DEHMP, dont les plus significatifs sont :

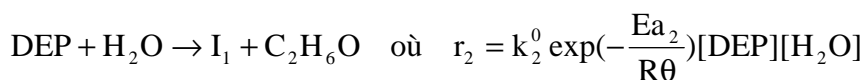
- la température
- le pH
- la fraction de réactifs (ratio formol/DEP)
- la fraction de catalyseur (ratio base/DEP)
- la dilution des réactifs (DEP, formol)

Les expériences réalisées en solutions tampon permettent de s'affranchir de l'influence du pH. Elles permettent de définir un schéma réactionnel simplifié de synthèse du DEHMP en faisant abstraction des équilibres acido-basiques. Les éléments correspondants (DEP/DEP⁻, I₁/I₁⁻, I₂/I₂⁻, I₄/I₄⁻) sont ainsi considérés de façon globale, sans distinction entre les formes (associée - dissociée). Dans ce cas, le schéma réactionnel se simplifie et fait intervenir 4 réactions et 8 constituants. Les réactions de production de l'impureté I₄ (formylation de I₂ et hydrolyse de I₃) sont négligées conformément aux résultats des expériences batch. Voici les réactions intervenant dans ce modèle simplifié :

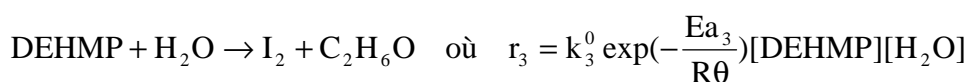
Formylation du DEP :



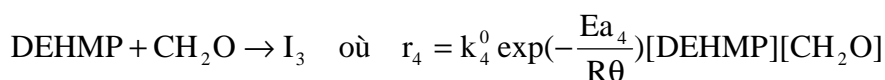
Hydrolyse du DEP :



Hydrolyse du DEHMP :



Formylation du DEHMP :



Équation 6-1

R est la constante des gaz parfaits et θ la température. E_a correspond aux énergies d'activation des différentes réactions et k^0 aux constantes cinétiques.

La connaissance des paramètres E_a et k^0 est primordiale pour la entreprendre la simulation du réacteur-échangeur. Pour les déterminer, des expériences sont menées en réacteur batch mais aussi en microréacteur comme cela va maintenant être détaillé. Différentes conditions opératoires en milieu tamponné sont testées. Les solutions tampons sont préparées à l'aide de solutions aqueuses de KH_2PO_4 (pH = 7 - 8) et de $KHCO_3$ (pH = 9 - 10). Le pH est ajusté à l'aide d'une solution de soude à 10 % massique.

6.2 Expériences en microréacteur

6.2.1 Conditions opératoires

La synthèse du DEHMP est réalisée dans des microgouttes transportées dans une phase continue d'huile silicone 47V20 de viscosité 20 cP. Le microréacteur utilisé est entièrement en PDMS (cf. annexe A) pour assurer un mouillage homogène sur toutes les parois et une bonne reproductibilité de la formation des gouttes. Il apparaît que la solution de base et le DEP sont difficilement miscibles. Par ailleurs, le DEP mouille partiellement le PDMS. Dans la géométrie de canal choisie (hauteur de 50 μm et largeur de 250 μm), il s'écoule avec l'huile silicone préférentiellement en écoulement co-courant plutôt que sous forme de goutte. La configuration du microréacteur présenté sur la figure 6-2 permet de pallier à ces inconvénients : le formol et le DEP sont d'abord mélangés par diffusion le long d'un écoulement co-courant et entrent en contact avec la base juste avant la formation des gouttes. Au préalable, il a été vérifié que le DEP et le formol ne réagissent pas en l'absence de catalyseur. Le prémélange du DEP et de formol assure une bonne solubilité avec la solution de base et facilite la dispersion dans l'huile silicone. Une fois formées, les gouttes se mélangent rapidement au passage d'angles placé le long du microcanal (cf. section 4.3). La longueur du microcanal est de 65 cm et adaptée au temps de la réaction. Elle permet par exemple un suivi cinétique pendant plus d'une minute lorsque les gouttes évoluent à une vitesse de 0.01 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les essais réalisés en microréacteur visent essentiellement à étudier l'influence du pH sur la réaction en milieu tamponné. Ils sont réalisés à température ambiante dans les conditions opératoires détaillées dans le tableau 6-2.

Le suivi des concentrations au sein du système microfluidique est réalisé grâce à un microspectromètre Raman (cf. section 5.2). Les conditions expérimentales d'étude sont les suivantes :

- excitation : $\lambda_0 = 632 \text{ nm}$ à 10 mW (laser He - Ne)
- objectif : 50 \times LWD
- trou confocal : 400 μm
- réseau : 600 traits. mm^{-1}
- résolution spectrale : 4 cm^{-1}

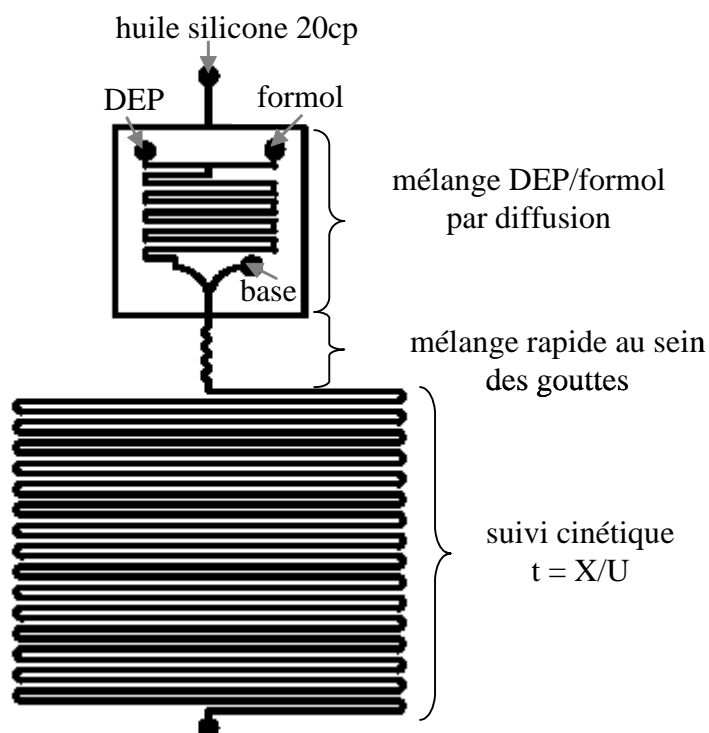


Figure 6-2 : Microréacteur pour l'acquisition de la cinétique de la synthèse du DEHMP (LOF).

N° de l'essai	Température (°C)	Solution de base (pH)	Ratio molaire formol/DEP	Ratio molaire base/DEP
1	20	tampon pH 10	1.1	0.8
2	20	tampon pH 9	1.1	0.8
3	20	tampon pH 9	2.0	0.8
4	20	tampon pH 8	1.1	0.8

Tableau 6-2 : Conditions opératoires pour l'étude de la cinétique de formation du DEHMP en solution tampon.

6.2.2 Spectres Raman des espèces en présence

La faisabilité du suivi analytique par spectroscopie Raman est faite à l'aide des spectres de référence des différents constituants du système (réactifs, produit, système microfluidique : huile silicone, PDMS) illustrés sur la figure 6-3. Les spectres de référence des réactifs sont tout d'abord réalisés en vial avec un objectif macroscopique. A la longueur d'onde utilisée ($\lambda_0 = 632 \text{ nm}$), les spectres de référence ne présentent pas de fluorescence et permettent d'identifier les pics caractéristiques des composés mis en jeu au cours de la réaction (pics indexés par une flèche). La consommation des réactifs et la production de DEHMP au cours de la réaction globale peuvent être contrôlées en suivant simultanément les pics encerclés indiquant :

- la disparition des pics caractéristiques de la liaison P-H du DEP à 750 cm^{-1} et 2435 cm^{-1}
- la disparition du pic caractéristique de la liaison C=O du Formol à 1495 cm^{-1}

- l'évolution du pic caractéristique de K_2CO_3 à 1070 cm^{-1} , $KHCO_3$ à 1015 cm^{-1} ou KH_2PO_4 à 990 cm^{-1} , selon la solution basique utilisée
- l'apparition du pic caractéristique du DEHMP à 713 cm^{-1}

Le spectre de référence du PDMS est acquis dans un microcanal avec l'objectif $50\times$ LWD. Le spectre de l'huile silicone y est identique à l'exception du pic indexé. Il apparaît clairement que ces spectres possèdent des signatures aux mêmes longueurs d'onde que les réactifs et produits de la synthèse. Un traitement des spectres est donc nécessaire pour pallier aux interactions entre constituants du système et suivre de façon précise la consommation du DEP et du formol ainsi que la formation du DEHMP. En outre, les données acquises en microcanal présentent un moins bon rapport signal/bruit du fait de la dilution importante en milieu tampon, de la contribution de la phase continue et du PDMS, mais aussi et surtout de la fluorescence.

Dans ces conditions, l'étude est limitée à la disparition globale du DEP qui intervient au cours de la réaction principale et de la réaction générant l'impureté majoritaire I_1 . Le pic caractéristique situé à 2435 cm^{-1} est choisi pour l'analyse en raison de son intensité relativement importante et de sa légère interaction avec l'huile silicone et le PDMS à 2500 cm^{-1} . Le traitement des spectres acquis en microcanal décrit ci-après va permettre un suivi quantitatif de la concentration.

6.2.3 Traitement des spectres pour le suivi des concentrations

6.2.3.1 Calibration du DEP

La calibration du suivi de la concentration en DEP est réalisée à partir de spectres de solutions de compositions connues acquis en vial. Ceux-ci montrent que la dilution décale les fréquences des pics caractéristiques du DEP situés vers 1100 et 2435 cm^{-1} . C'est alors la valeur du rapport entre ces deux pics qui est choisie pour suivre la concentration en DEP. Le pic situé à 1100 cm^{-1} (bornes d'intégration [1094 1116]) n'est pas affecté par la réaction car il est commun au DEP et au DEHMP et peut donc servir d'étalon du milieu réactionnel. Le pic utilisé pour la disparition du DEP au cours de la réaction est situé à 2435 cm^{-1} (bornes d'intégration [2411 2548]).

6.2.3.2 Bandes spectrales d'acquisition

La fluorescence limite le temps d'acquisition des spectres car elle sature rapidement le détecteur, sans que le rapport signal/bruit soit amélioré. Les spectres sont acquis dans deux zones spectrales : [400 3600] et [1000 2700] cm^{-1} , avec des temps d'intégration respectifs de 80 et 180 s. Les temps d'acquisitions choisis assurent un rapport signal/bruit correct et une bonne corrélation entre les différentes fenêtres spectrales. La focalisation à partir du signal du milieu réactionnel étant difficile (dilution, contribution importante de la phase continue et du PDMS), celle-ci est effectuée sur le bord du canal. Les spectres sont ensuite acquis en un point au centre du canal (à $125\text{ }\mu\text{m}$ du bord du canal).

6.2.3.3 Soustraction du signal du PDMS

Le spectre acquis en microcanal est soumis à un traitement correctif pour éliminer la contribution de l'huile silicone et du PDMS au niveau du pic d'intérêt situé à 2435 cm^{-1} . Pour cela, les intensités d'un spectre de référence silicone sont pondérées et soustraites au spectre à traiter selon une méthode analogue à celle décrite en 5.3.4.1 avec des nombres d'onde ν_1 et ν_2 égales respectivement à 500 et 625 cm^{-1} . Cette correction permet d'étudier exclusivement le milieu réactionnel en prenant en compte la fraction volumique de la phase dispersée ainsi qu'en s'affranchissant des variations de focalisation dans le canal et de la contribution du substrat.

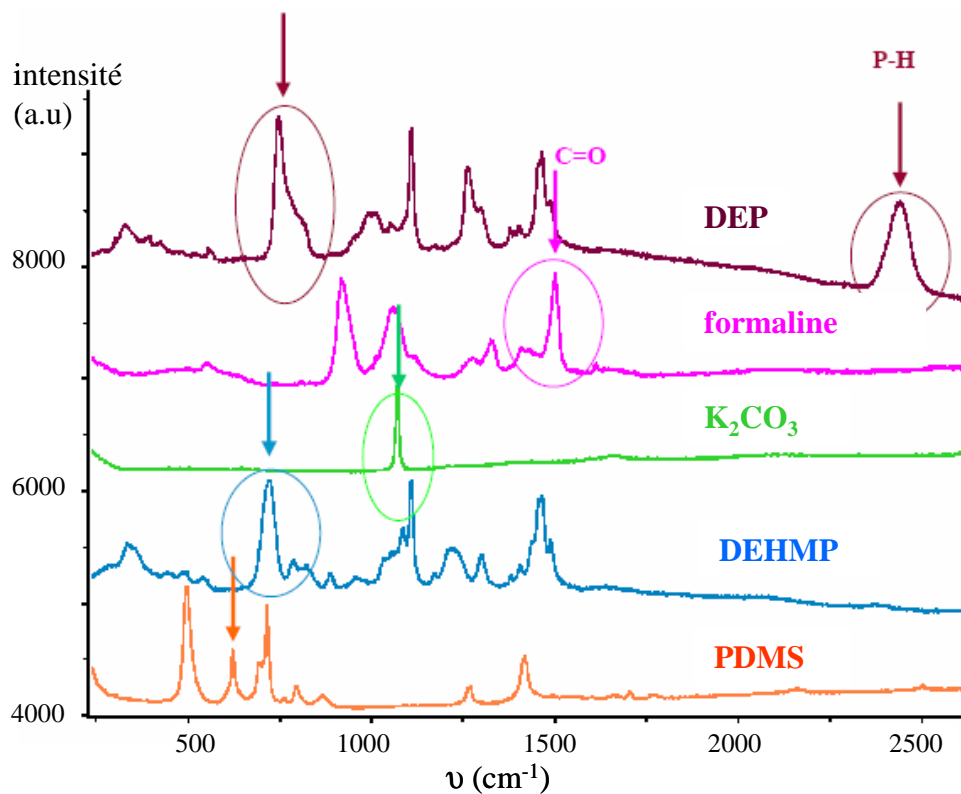


Figure 6-3 : Spectres Raman des espèces mises en jeu pour le suivi de cinétique chimique en microréacteur.

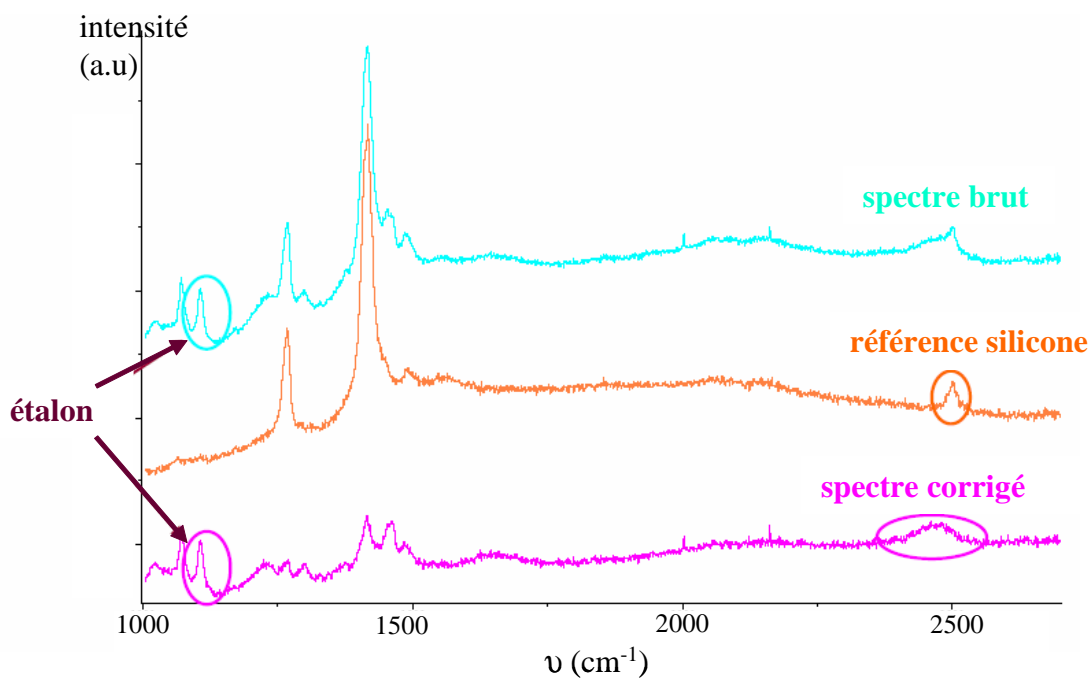


Figure 6-4 : Traitement des spectres Raman acquis en microréacteur.

En conclusion, le suivi cinétique de la synthèse du DEHMP s'effectue à partir de la disparition globale du DEP grâce au pic d'intérêt situé à 2435 cm^{-1} en exploitant les données spectrales selon deux étapes décrites sur la figure 6-4 et comprenant :

- un traitement correctif des spectres pour éliminer la contribution de l'huile silicone
- une normalisation de l'aire du pic d'intérêt par rapport à l'étalon interne (pic à 1100 cm^{-1})

Dans la section 6-3, ces données seront validées et utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

6.3 Détermination des paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques du modèle décrit par l'équation 6-1 ont été déterminés à partir des expériences réalisées en condition tampon. A cet effet, les méthodologies et logiciels (BATCHMOD : un logiciel pour l'identification de modèles stoechiocinétiques et BATCHSIM : un logiciel pour la simulation de réacteurs batch) développés au LGC ont été utilisés.

6.3.1 Utilisation des expériences menées en réacteur batch

Les expériences menées en réacteur batch ont été menées au CRTL dans les conditions récapitulées dans le tableau 6-3. Le DEP est ajouté en trois fractions successives sur un pied de formol en solution tampon comme cela est illustré sur la figure 6-7. L'évolution des concentrations est analysée par spectrométrie Raman et des analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sont effectuées en fin de réaction. Ces dernières fournissent une composition précise de l'échantillon tandis que les analyses Raman traduisent une vision qualitative au cours du temps en raison de la difficulté à analyser et à isoler chaque constituant. Les spectres ont donc été retravaillés afin de vérifier les bilans matière et les compositions en fin de réaction.

Les données ont été approximées avec le modèle cinétique simplifié en solution tampon. Les paramètres ainsi obtenus sont donnés dans le tableau 6-4. Leur validation en retour a été étudiée pour chaque expérience batch en milieu tampon. Un exemple de comparaison entre les résultats batch et ceux du modèle est donné sur la figure 6-8.

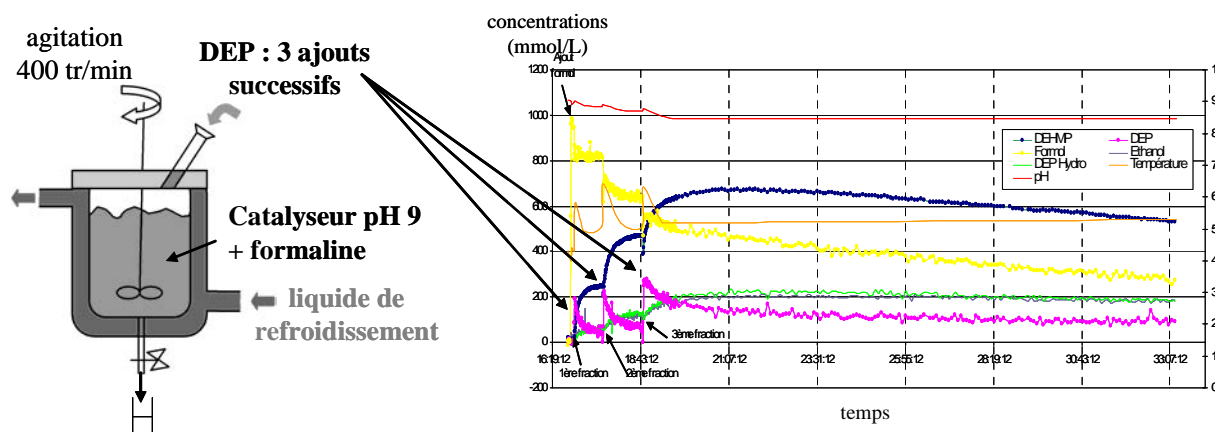


Figure 6-5 : Suivi de la cinétique chimique en réacteur batch (CRTL).

Expérience	Température (°C)	Solution de base (pH)	Ratio molaire Formol/DEP	Ratio molaire Base/DEP	Dilution
HRY0086	20	tampon pH 9	1.1	0.8	0
HRY0087	45	tampon pH 9	1.1	0.8	0
HRY0088	5	tampon pH 9	1.1	0.8	0
HRY0089	20	tampon pH 9	2.0	0.8	0
HRY0090	45	tampon pH 9	1.1	0.8	10

Tableau 6-3 : Conditions opératoires des expériences tampon en réacteur batch (CRTL).

Réaction	k^0 (L.mol ⁻¹ .min)	Ea/R (K)
1	93,66	5 520
2	24,29	3 730
3	6,09 10 ⁻⁶	2 540
4	4,67 10 ⁴	5 260

Tableau 6-4 : Paramètre cinétique du modèle simplifié.

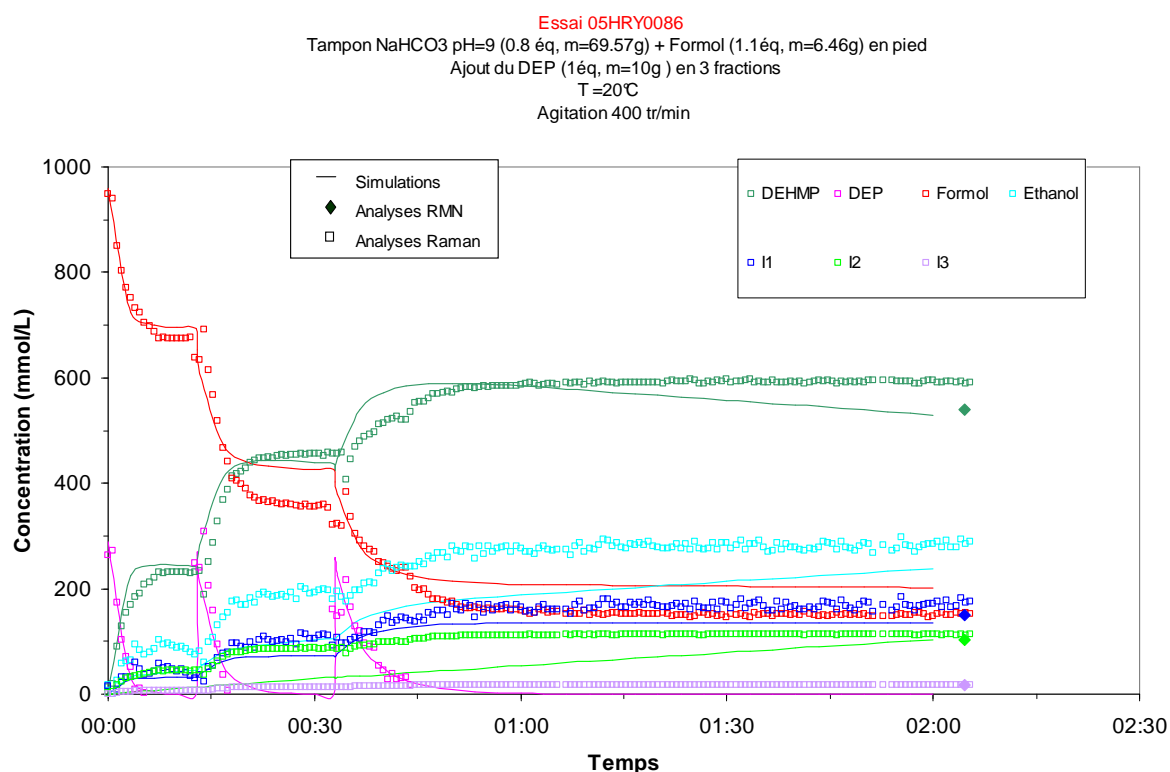


Figure 6-6 : Validation de l'expérience tampon HRY0086. La modélisation en solution tampon ne permet pas de décrire avec exactitude l'équilibre obtenu en fin de réaction car en présence de DEHMP, de formol et d'eau, rien ne vient limiter les réactions secondaires d'hydrolyse et de formylation du DEHMP, comme observé expérimentalement.

Les températures testées dans les expériences en réacteur batch permettent ainsi de déterminer les paramètres cinétiques, et notamment les énergies d'activation avec une bonne approximation. Cependant, en raison de leurs conditions opératoires, le modèle est limité à la représentation des solutions tampons de pH 9. Après validation, les expériences menées en microréacteur ont alors pu être utilisées pour élargir le champ d'application de ce modèle.

6.3.2 Validation des expériences menées en microréacteur

La confrontation du modèle cinétique établi en solution tampon à pH 9 avec les résultats des expériences microfluidiques n° 2 et 3 (cf. tableau 6-2) montre une bonne adéquation (cf. figure 6-9). Malgré les difficultés liées à l'analyse Raman qui conduisent à un suivi global de la disparition du DEP, cela permet de valider le modèle établi à pH 9 ainsi que la pertinence de l'approche « microgouttes » pour l'acquisition de données cinétiques.

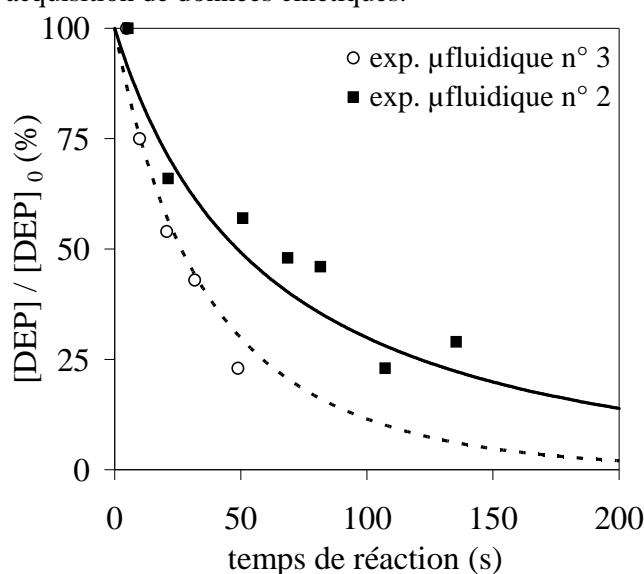


Figure 6-7 : Validation des expériences microfluidiques en solution tampon à pH 9. Les lignes pleines ou pointillées correspondent aux résultats fournis par le modèle dans les conditions des expériences microfluidiques répertoriées dans la tableau 6-2.

6.3.3 Utilisation des expériences menées en microréacteur

Les expériences microfluidiques en solution tampon de pH différents de 9 (expériences n° 1 et n° 4 du tableau 6-2) ont permis d'estimer l'impact du pH sur la variation de la cinétique. En l'absence d'informations concernant les concentrations des sous-produits, cette estimation est réalisée sous l'hypothèse que l'ensemble des réactions principale et secondaires réagit de façon identique, en terme de cinétique, aux variations du pH des solutions tampon.

La figure 6-10(a) représente la corrélation entre un coefficient cinétique et le pH de la solution tampon. Cette corrélation, valable pour des pH compris entre 8 et 10, permet de calculer, en fonction du pH, un facteur correctif à appliquer aux constantes cinétiques de l'ensemble des réactions. Par exemple, pour une solution tampon de pH 10, le coefficient correctif à appliquer au facteur pré-exponentiel de chaque réaction est de 2.28. La figure 6-10(b) offre une comparaison de la modélisation ainsi obtenue avec les résultats des expériences de microfluidique.

Nous sommes conscients que cette manière de procéder est sans aucun doute relativement rustique face à la complexité des équilibres chimiques réels. Rappelons que nous n'avons pas introduit dans le modèle du schéma réactionnel, représenté par l'équation 6-1, de moyen de rendre compte explicitement de l'influence du pH. Néanmoins, à ce stade, nous nous sommes contentés de ce mode de représentation, certainement imparfait du point de vue du chimiste, mais, à nos yeux, suffisant pour décrire une tendance et l'exploiter dans ce qui suit en vue de concevoir un procédé continu.

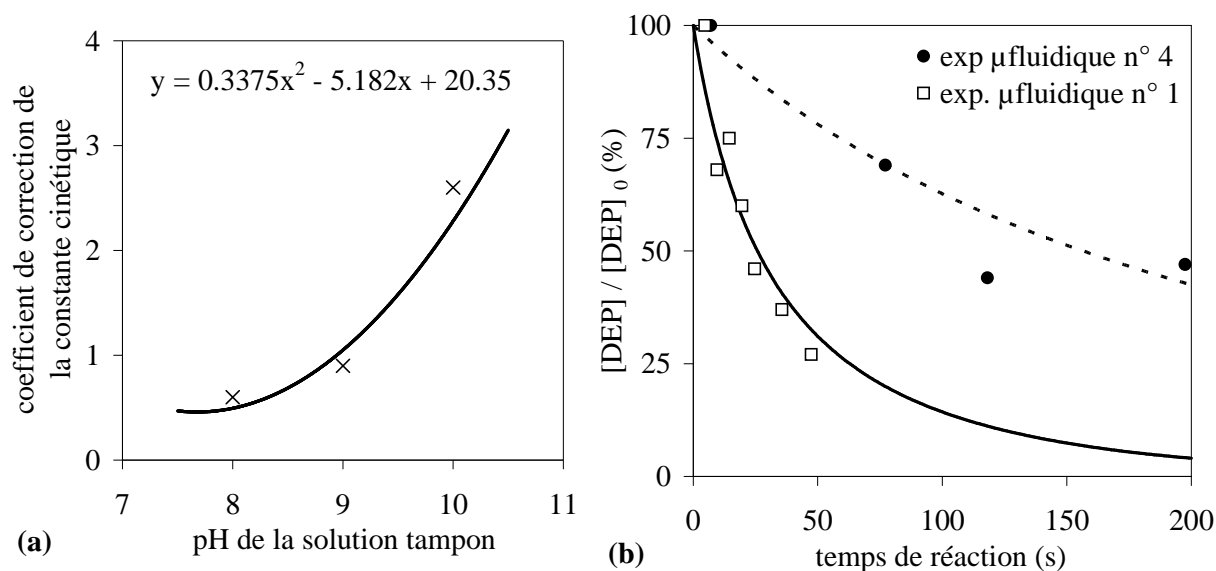


Figure 6-8 : (a) extension du modèle à différents pH : variation de la constante cinétique de la solution tampon en fonction du pH / (b) validation des expériences réalisées en microréacteur ; les lignes pleines ou pointillées correspondent aux résultats fournis par le modèle dans les conditions des expériences microfluidiques répertoriées dans la tableau 6-2.

6.4 Simulation de la production en réacteur intensifié continu

Des études de faisabilité et de sécurité de la synthèse du DEHMP conduite en réacteur intensifié continu ont été réalisées. Afin d'évoluer dans un contexte industriel, les caractéristiques propres à un pilote Alfa Laval (réacteur-échangeur à plaques abondamment étudié au LGC : Prat *et al.*, 2005 ; Cabassud *et al.*, 2005) ont été utilisées. Il est cependant important de noter que l'outil de simulation-optimisation développé au LGC offre la possibilité de considérer un réacteur intensifié continu quelconque à condition d'entrer un modèle représentatif des caractéristiques de l'équipement envisagé.

6.4.1 Présentation du réacteur-échangeur pilote

Le pilote Alfa Laval OPR (Open Plate Reactor) est basé sur le concept du réacteur-échangeur à plaques : une plaque procédé assure la circulation en continu du fluide réactionnel et, deux plaques utilités placées de part et d'autre de la plaque procédé permettent le chauffage et le refroidissement du milieu réactionnel. L'ensemble [plaque utilité/plaque procédé/plaque utilité] constitue un bloc. Le pilote Alfa Laval comprend 3 blocs dimensionnés pour un débit nominal de fluide procédé égal à 50 L.h⁻¹. Au sein de la plaque procédé, des inserts assurent des performances optimales en terme de mélange et de transfert thermique (coefficient d'échange thermique $\approx 2000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). Suivant l'orientation des plaques utilités (co-courant ou contre courant), différentes configurations thermiques sont réalisables en fonction des caractéristiques de l'application considérée. Le pilote Alfa Laval

simulé ici dispose d'une configuration spécifique : co-courant dans le premier bloc, contre-courant dans le second et co-courant dans le troisième. En outre, les blocs 2 et 3 sont alimentés à équi-débit par le fluide utilité sortant du premier bloc (figure 6-11).

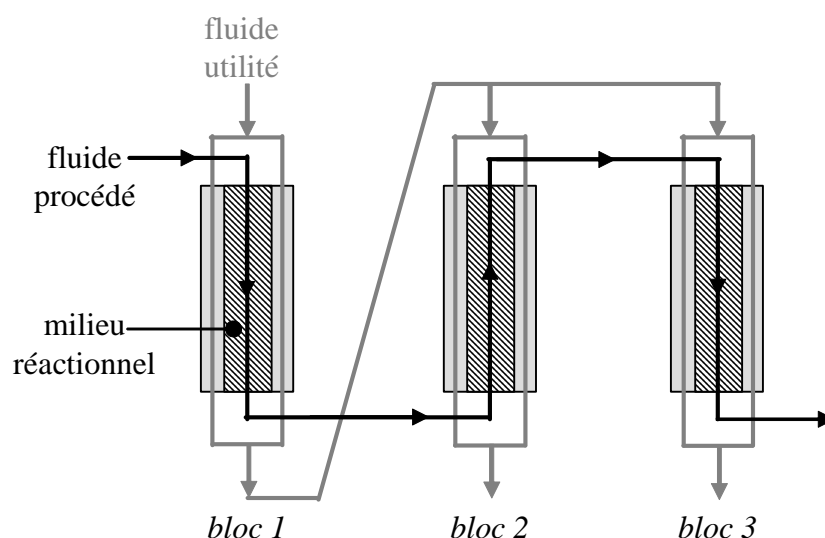


Figure 6-9 : Configuration thermique du pilote Alfa Laval.

6.4.2 Faisabilité du passage en continu de la synthèse du DEHMP

L'objectif des études de faisabilité est de vérifier la possibilité d'évacuer la totalité de la chaleur générée au sein du réacteur par la synthèse très exothermique du DEHMP. Dans cette optique, des conditions opératoires conduisant à une forte génération de chaleur sont considérées : les synthèses réalisées en solution tampon. En effet, en milieu tamponné, la présence de base en large excès permet d'atteindre une conversion totale du DEP et conduit donc à une forte exothermicité.

Deux expériences tampon microfluidique ont servi de base à ces études de faisabilité : l'expérience n° 1 et l'expérience n° 3 (cf. tableau 6-2). Les caractéristiques de ces expériences ont été conservées, tout en adaptant les conditions opératoires à une production en réacteur continu de 50 L.h⁻¹. Ainsi, afin de respecter les contraintes hydrodynamiques du réacteur au niveau des débits d'alimentation, la solution de base est introduite en entrée du réacteur à un débit d'environ 40 L.h⁻¹ et le mélange DEP/formol est injecté à un débit d'environ 10 L.h⁻¹. De l'eau de réseau (14°C) est utilisée comme fluide de refroidissement, à un débit de 1 m³.h⁻¹, soit un rapport de 20 entre le débit de milieu réactif et le débit de fluide de refroidissement.

La figure 6-12 présente les profils de températures et de conversion globale du DEP en fonction du temps de séjour pour les conditions de l'expérience microfluidique n° 3 qui correspond à l'élévation de température adiabatique la plus limitante ($\Delta\theta$ adiabatique de 23°C). Elle permet ainsi de constater que la température du milieu réactionnel ne présente pas de point chaud. Il en est logiquement de même pour les conditions opératoires de l'expérience microfluidique n°1 ($\Delta\theta$ adiabatique de 18°C). Les performances thermiques du réacteur conduisent en outre à un refroidissement rapide du milieu réactionnel. Ce refroidissement rapide, s'il apparaît intéressant dans une optique de sécurité, est cependant défavorable en terme de productivité puisque qu'il conduit à un ralentissement de la conversion du DEP qui n'est pas achevée en sortie du réacteur. Ces différentes considérations témoignent de la faisabilité de la synthèse mais également de la grande marge de manœuvre qu'offre le

principe de réacteur-échangeur en terme d'intensification du procédé : augmentation des concentrations des réactifs et réduction de la puissance du refroidissement.

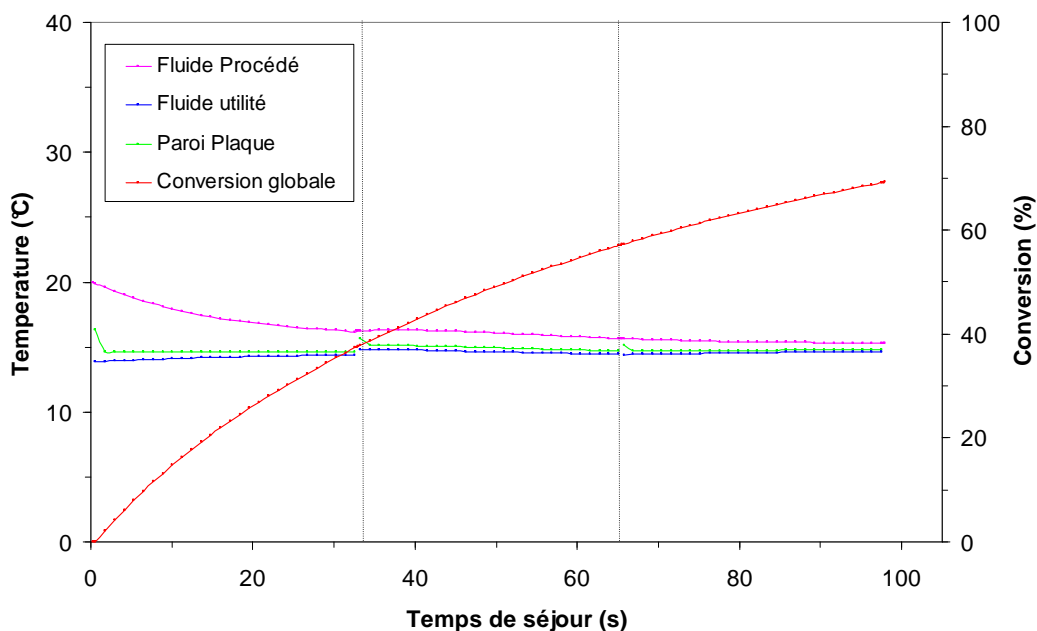


Figure 6-10 : Simulation en réacteur intensifié continu de l'expérience microfluidique n° 1.

6.4.3 Intensification de la production

Afin de démontrer l'intérêt en terme d'intensification du pilote, l'impact d'une augmentation de la concentration des réactifs sur le fonctionnement du réacteur a été étudié. La synthèse est toujours considérée en milieu tamponné de pH = 9 et les ratios initiaux de réactifs maintenus aux valeurs de l'expérience microfluidique n° 3 : formol/DEP = 2.0 et base/DEP = 0.8. Les concentrations des réactifs sont alors augmentées d'un facteur 2 ($\Delta\theta$ adiabatique de 46°C), 2.5 ($\Delta\theta$ adiabatique de 57°C) et 3.0 ($\Delta\theta$ adiabatique de 69°C). Le débit total du milieu réactionnel est fixé à 50 L.h⁻¹ et de l'eau de réseau (14°C) est utilisé comme fluide de refroidissement, à un débit de 1 m³.h⁻¹, soit un rapport de 20 entre le débit de milieu réactif et le débit de fluide de refroidissement. Les profils de température sont fournis sur la figure 6-13 pour un des cas très exothermiques où les concentrations sont multipliées par 2.5.

L'analyse des profils de température montre qu'une augmentation de la concentration des réactifs se traduit par l'apparition d'un point chaud dans le réacteur. L'élévation de température résultante favorise la conversion globale du DEP qui se situe entre 90 et 99 % en fonction des conditions considérées. En dépit de la présence d'un point chaud, les simulations confirment, en terme de faisabilité et de sécurité, la possibilité d'une intensification de la concentration en réactif. En ce qui concerne la productivité, malgré les limites du modèle, l'outil de simulation permet de dégager des tendances quant à un éventuel gain (cf. tableau 6-5). Il apparaît qu'une forte élévation de la température du milieu réactionnel favorise les réactions secondaires, au détriment du rendement de DEHMP obtenu en sortie du réacteur. La présence d'un optimum de productivité, compromis entre une augmentation des concentrations et une augmentation des réactions secondaires, est ainsi mise en évidence.

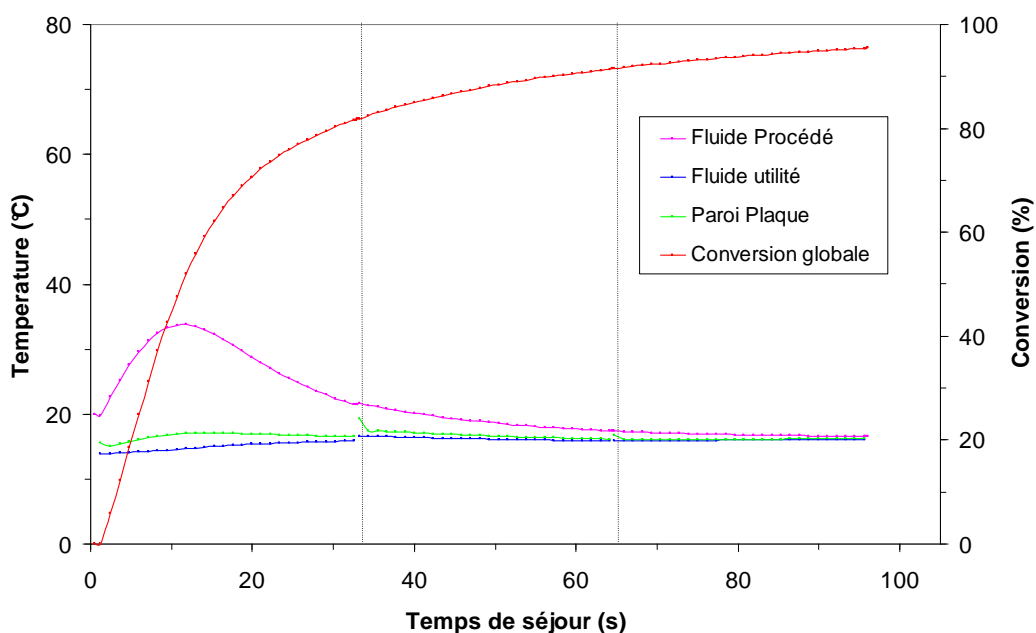


Figure 6-11 : Simulation en réacteur intensifié continu de l'expérience microfluidique n°4 avec des concentrations en réactif $\times 2,5$.

Conditions opératoires	ΔT adiabatique (°C)	Production de DEHMP (kg/h)	Rendement en DEHMP (DEHMP/DEP initial)
Expérience n° 3	23	2,66	36,0 %
Concentrations $\times 2$	46	5,76	38,8 %
Concentrations $\times 2,5$	57	6,39	34,4 %
Concentrations $\times 3$	69	5,50	24,7 %

Tableau 6-5 : Estimation de la production en sortie du pilote Alfa Laval.

6.5 Conclusion

6.5.1 Démarche de développement rapide des procédés

L'intérêt de l'étude réside surtout dans la méthodologie d'intensification mise en place. L'étude de la synthèse du DEHMP a permis de démontrer le bénéfice d'une méthodologie qui couple à la fois des études en réacteur batch, en microfluidique et en simulation, pour le développement rapide d'un nouveau procédé. A cet effet, la méthodologie fait intervenir différentes étapes clés :

- la modélisation des constituants à partir de la connaissance des propriétés physiques.
- l'identification d'un modèle stoechio-cinétique à partir d'études expérimentales (batch ou microfluidique) et par l'intermédiaire d'outils de modélisation adaptés (BATCHMOD, BATCHSIM).
- la validation de la représentation donnée par le modèle stoechiocinétique, d'expériences batch ou microfluidique.

- la détermination de conditions opératoires optimales en réacteur intensifié continu, à partir d'un outil de simulation-optimisation.

Même si la validation expérimentale sur pilote intensifié continu n'a pu être menée dans le cadre de cette étude, le travail accompli permet d'ores et déjà de conclure favorablement quant au passage en continu de la synthèse du DEHMP.

6.5.2 Validation et avantages de l'utilisation des microréacteurs

La mise en place de cette méthodologie d'intensification a reposé sur des données cinétiques précises. Celles-ci ont été acquises parallèlement en réacteur batch et en microréacteur. La comparaison des résultats obtenus par ces deux approches, même si elle se limite à une considération globale des réactions, permet de valider l'approche microfluidique. Cela offre ainsi de nombreuses perspectives puisque nous sommes amenés à considérer sur un pied d'égalité la précision des données issues d'expériences batch et microfluidiques. Le choix de l'une ou l'autre des deux méthodes semble dicté par sa facilité de mise en œuvre, les conditions idéales de travail (caractère isotherme des expériences microfluidiques) et certains critères liés à la synthèse (temps de séjour nécessaire aux réactions, contraintes de sécurité). Les caractéristiques et ordres de grandeur permettant de guider ce choix seront récapitulés dans la conclusion générale de la thèse.

L'approche microfluidique en gouttes, outre son apport initial pour le criblage haut débit de données (« High Throughput Screening »), présente aussi un intérêt en terme de qualité et de facilité d'exploitation des données acquises grâce à plusieurs points forts :

- Mélange parfait : le contrôle précis des conditions de mise en contact des réactifs permet d'atteindre de très faibles temps de mélange. Les microgouttes s'apparentent donc bien à des réacteurs « parfaitement agités ». La cinétique de réaction mesurée est une cinétique « pure » non couplée aux phénomènes de mélange. De plus, les réactions secondaires devraient être limitées, permettant ainsi le suivi intrinsèque de la réaction principale. Cela ouvre également des perspectives en terme d'optimisation de la sélectivité.
- Isothermicité : les grandes capacités de transfert thermique offrent des conditions isothermes. Celles-ci permettent le contrôle des réactions exothermiques. Les manipulations sont ainsi plus sûres et des domaines de conditions opératoires extrêmes non explorables en réacteur batch peuvent être investigués. D'autre part, les acquisitions ne sont pas couplées aux effets de la température, ce qui facilite le calcul des paramètres cinétiques.
- Sensibilité : la stationnarité de l'écoulement permet d'intégrer l'acquisition des données sur un très grand nombre de petits volumes réactionnels identiques. Cela augmente la précision statistique des résultats et permet la détection de produits présents en très petites quantités ou dont la signature spectrométrique est faible.

Enfin, nous avons tenté d'esquisser ici les bases de la méthodologie de développement rapide (« Fast Design ») qui associe microfluidique et transposition à l'échelle pilote en mode continu intensifié. Ce passage du monde micro au monde macro semble désormais possible en faisant appel à une stratégie combinant astucieusement expérience et modélisation-simulation.

SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

Après avoir passé en revue les principaux modes de fabrication de microréacteurs et leurs applications, dans un esprit « lab-on-chip », nous avons focalisé notre attention dans ce travail sur deux types de configurations d'écoulement : l'écoulement monophasique en « coflow », et l'écoulement diphasique, en train de gouttes aqueuses transportées dans un courant organique. Après discussion, les avantages de la configuration liquide/liquide ont été tels que cette dernière a été retenue en tant qu'outil pour la détermination en ligne des données de base relatives aux cinétiques de transfert et à la cinétique chimique. Un certain nombre de verrous technologiques et scientifiques ont été identifiés. Il était notamment nécessaire de caractériser finement l'hydrodynamique de ces systèmes, notamment dans des canaux de section carrée de côté inférieur au mm, et d'établir une cartographie des temps caractéristiques du mélange à l'intérieur des gouttes. En outre, il convenait de démontrer la pertinence de cette nouvelle méthodologie pour le suivi cinétique de réactions, ce à quoi nous nous sommes attachés dans cette thèse.

Le chapitre 2 a été consacré à l'étude expérimentale de ces temps caractéristiques et à l'impact des conditions opératoires telles que la vitesse et la taille des gouttes ainsi que du changement d'échelle sur l'efficacité de la mise en contact des réactifs au sein des gouttes. Dans le chapitre 3, l'utilisation d'un code de calcul a permis d'exprimer les résultats en termes de grandeurs directement accessibles à l'utilisateur. Le mélange de réactifs symétriques par rapport à l'axe médian de la goutte évoluant dans un canal rectiligne peut être ramené à un phénomène diffusif. Il est donc très sensible au changement d'échelle. A une échelle donnée, l'épaisseur de diffusion est plus ou moins significativement réduite par les phénomènes de convection forcée. D'autre part, les effets advectifs peuvent considérablement accélérer le mélange selon la configuration initiale des fluides ou la forme des canaux traversés, comme cela est illustré dans le chapitre 4.

Enfin, les microréacteurs liquide/liquide ont été mis en œuvre pour le suivi analytique de réactions chimiques par une méthode continue et non intrusive. Comme cela est démontré au chapitre 5, la microspectrométrie Raman permet de sonder des volumes réactionnels de quelques nanolitres transportés à des vitesses de l'ordre de quelques cm/s. Le chapitre 6 a montré que les résultats mesurés en microréacteurs étaient en très bonne adéquation avec des données acquises de manière classique. Les gouttes transportées dans les microcanaux peuvent pertinemment être assimilées à des réacteurs batch.

Les caractéristiques des microréacteurs et milliréacteurs diphasiques ainsi que celles d'un réacteur batch (utilisé en recherche au LGC) sont récapitulées dans le tableau page suivante. Il s'agit de grandeurs moyennes d'ordre général, mais qui devraient guider le choix du type et de l'échelle d'un réacteur pour l'acquisition des paramètres d'une cinétique chimique. Il ne s'agit pas ici d'exclure les qualités du réacteur batch qui a fait ses preuves quant à sa facilité de mise en œuvre et sa robustesse. Il est parfaitement adapté au suivi des réactions lentes et non exothermiques. De plus, les réactions exothermiques peuvent être contrôlées par ajouts successifs des réactifs et de nombreuses études ont permis d'améliorer ses capacités d'agitation et de transfert. Néanmoins, les perspectives ouvertes grâce à l'émergence des microréacteurs sont claires. Les très faibles débits mis en œuvre sont très avantageux dans les cas d'utilisation de produits nocifs ou onéreux. Grâce à la maîtrise de temps de contact et les grandes capacités d'échange thermique, les microréacteurs permettent l'étude de réactions rapides, exothermiques et/ou explosives. Ils promettent aussi l'accès à des données de meilleure qualité en évitant les réactions secondaires et en offrant des conditions isothermes. Plus la taille des gouttes utilisée est petite, plus celles-ci s'approchent des réacteurs batch idéaux. La principale limitation des très petites échelles (50 μm) est le faible temps de séjour accessible car les microcanaux utilisés ne supportent pas les fortes pertes de charge supérieures à 5 bars. Ces dernières

étant inversement proportionnelles à la taille caractéristique élevée à la puissance 4, le passage à des canaux 10 fois plus grands (500 μm) permet de s'affranchir de ce problème. Cette taille intermédiaire permet de combiner les très bonnes capacités d'échanges et d'agitation liées à l'échelle micrométrique et des temps de réaction longs. Dans le cas où le temps de mélange de l'ordre de la seconde convient, l'échelle millimétrique peut être privilégiée en raison de sa facilité de mise en œuvre. Elle permet par ailleurs l'utilisation de débits plus conséquents et donc la production et l'analyse hors ligne d'échantillons. Dans tous les cas, l'utilisation de chapelet de gouttes réactionnelles permet de modifier en ligne les conditions opératoires, et ainsi d'acquérir rapidement un grand nombre de données.

Type de réacteur	Microréacteur				Milliréacteur		Réacteur batch
Taille caractéristique	50 μm		500 μm		1 mm		19 cm
Volume réactionnel	0.3 nL		0.3 μL		3 μL		3 L
Surface/Volume	30000		3000		1500		10
Débit de réactifs	0.1 mL/h		2 mL/h		6 mL/h		NA
Vitesse	50 mm/s		10 mm/s		3 mm/s		NA
Temps de séjour et	30 s		1 h		1 h		> min
Perte de charge associée	3 bar/cP		0.2 bar/cP		0.01 bar/cP		NA
Temps de mélange	canal droit	canal coudé	canal droit	canal coudé	canal droit	canal coudé	6 s
	60 ms	10 ms	1.5 s	0.4 s	10 s	3 s	
Vitesse d'agitation	naturelle		naturelle		naturelle		mécanique
	7000 tr/min		150 tr/min		20 tr/min		250 tr/min
Taux de cisaillement	4000 s^{-1}		80 s^{-1}		15 s^{-1}		15 s^{-1}

Les microréacteurs promettent donc l'acquisition de données cinétiques de très bonne qualité en utilisant peu de produits, peu d'énergie et peu de temps. De nombreux points méritent d'être développés pour élargir le champ des investigations. Les appareils en PDMS utilisés dans notre travail ne résistent par exemple pas aux fortes pressions ou températures. Par ailleurs, les questions de compatibilité fluides/matériaux sont naturellement importantes à ces échelles et conditionnent le fonctionnement des puces microfluidiques. Tout n'a pas été réglé. Par exemple, dans la perspective d'exploration de réactions organiques, il s'avérerait intéressant de travailler dans des canaux hydrophiles et de contrôler la manipulation de gouttes d'huile, notamment leur coalescence qui n'est pas évidente.

Dans une logique de développement rapide des procédés, les microréacteurs offrent des perspectives incomparables de réduction du temps d'expérimentation passé entre essais paillasse et pilote, conception de nouvelles unités et réalisations. En permettant l'investigation rapide de nouveaux domaines de mise en œuvre, les microréacteurs utilisés en recherche permettent de cibler les conditions opératoires et les caractéristiques nécessaires dans les nouveaux équipements. Les données acquises en microréacteurs peuvent être utilisées pour le dimensionnement d'appareils industriels classiques, mais il est plus intéressant encore de les mettre à profit pour celui d'unités intensifiées en plein essor et très prometteuses. Par ailleurs, l'acquisition de donnée pourrait être couplée avec la

conception des appareils de production pour imaginer des unités plus adaptées au type de réaction étudiée. Nous pouvons également imaginer que la maîtrise des modes de mise en contact des réactifs aux microéchelles puisse conduire à l'apparition de produits nouveaux à propriétés mieux contrôlées. Il y a là une piste sérieuse pour l'émergence d'une association plus étroite entre produit et procédé d'élaboration.

Enfin, l'outil microfluidique caractérisé dans cette thèse peut également être utilisé pour d'autres études, par exemple celles des paramètres de transferts de matière en liquide/liquide et des réactions diphasiques liquide/liquide ou liquide/gaz. Il semblerait donc intéressant de poursuivre la caractérisation de l'hydrodynamique de ce type de système, en particulier en incluant les effets Marangoni (Yeo *et al.*, 2001).

BIBLIOGRAPHIE

- Abraham M., Ehrfeld W., Hessel V., Kämper K.P., Lacher M. and Picard A., "Microsystem technology: between research and industrial application", *Microelectronic Engineering*, 41/42, 47-52 (1998)
- Ahn K., Agresti J., Chong H., Marquez M. and Weitz D.A., "Electrocoalescence of drops synchronized by size-dependent flow in microfluidic channel", *Applied Physics Letters*, 88, 264105 (2006a)
- Ahn K., Kerbage C., Hunt T., Link D.R. and Weitz D.A., "Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic sorting devices", *Applied Physics Letters*, 88, 024104 (2006b)
- Ajdari A., "Steady flows in networks of microfluidic channels: building on the analogy with electrical circuits", *C.R. Physique*, 5, 539-546 (2004)
- Ajmera S.K., Losey M.W., Jensen K.F. and Schmidt M.A., "Microfabricated packed-bed reactor for phosgene synthesis", *AIChE Journal*, 47, n° 7, 1639-1647 (2001)
- Amador C., Gavriilidis A. and Angeli P., "Flow distribution in different microreactor scale-out geometries and the effect of manufacturing tolerances on channel blockage", *Chemical Engineering Journal*, 101, 379-390 (2004)
- Amatore C., Bonhomme F., Bruneel J.L., Servant L. and Thouin L., "Mapping dynamic concentration profiles with micrometric resolution near an active microscopic surface by confocal resonance raman microscopy. Application to diffusion near ultramicroelectrodes: first direct evidence for a conproportionation reaction", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484, 1-17 (2000)
- Angilella J.R. and Brancher J.P., "Note on chaotic advection in a oscillating drop", *Physics of Fluids*, 15, n° 1, 261-264 (2003)
- Anna S.L., Bontoux N., and Stone H.A., "Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels", *Applied Physics Letter*, 82, 364-366 (2003)
- Atencia J. and Beebe D.J., "Controlled microfluidic interfaces", *Nature*, 437, 648-655 (2005)
- Aussillous P. and Quéré D., "Quick deposition of a fluid on the wall of a tube", *Physics of Fluids*, 12, 2367-2371 (2000)
- Baroud C., Ménétrier L. Okkels F. and Tabeling P., "Measurements of fast kinetics in a microfluidic system", 7th International Conference on Micro TAS, USA, Lake Tahoe, USA (2003)
- Barrett R., Faucon M., Lopez J., Cristobal G., Destremaut F., Dodge A., Guillot P., Laval P., Masselon C. and Salmon J-B., "X-ray microfocussing combined with microfluidics for on-chip X-ray scattering measurements", *Lab on a Chip*, 6, 494-499, DOI: 10.1039/b517055a (2006)
- Becker H., Arundell M., Harnsch A. and Hulsenberg D., "Chemical analysis in photostructural glass chips", *Sensors and Actuators, B* 86, 271-279 (2002)
- Benz K., Jäckel K-P., Regenauer K-J., Schiewe J., Ehrfeld W., Hessel V. and Löwe H., "Utilization of micromixers for extraction processes", *Chemical Engineering Technology*, 24, n°1, 11-17 (2001)
- Berčić G. and Pintar A., "The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries", *Chemical Engineering Science*, 52, n° 21-22, 3709-3719 (1997)
- Bonometti T. and Magnaudet J., "An interface capturing method for incompressible two-phase flows. Validation and application to bubble dynamics", *International Journal of Multiphase Flow*, in press (2006)
- Bonometti T. and Magnaudet J., "Transition from spherical cap to toroidal bubbles", *Physics of Fluids*, 18, 052102 (2006)

Bouquey M., Serra C., Prat L. et Hadziioannou G., "Synthesis of polymer beads necklaces in a microfluidic device", Proceedings AIChE Spring National Meeting, Orlando (2006).

Bown M.R., MacInnes J.M. and Allen R.W.K., "Micro-PIV simulation and measurement in complex microchannel geometries", Measurement Science Technologies, 16, n° 3, 619-626 (2005)

Brackbill J.U., Kothe D.B. and Zemach C., "A continuum method for modeling surface tension", Journal of Computational Physics, 100, 335-354 (1992)

Bretherton F.P., "The motion of long bubbles in tubes", Journal of Fluids Mechanics, 10, 166-188 (1960)

Burns J.R. and Ramshaw C., "Development of a microreactor for chemical production", Trans IChemE, 77, part A, 206-211 (1999)

Burns J.R. and Ramshaw C., "The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow capillaries", Lab on a Chip, 1, 10-15 (2001)

Cabassud M., Cognet P., Prat L., Gourdon C., Elgue S. and Chopard F., "Optimisation d'une réaction chimique dans un réacteur ouvert du type à plaques", Brevet France, ALFA LAVAL VICARB, n° 0500424 (2005)

Calmet I. and Magnaudet J., "Large eddy simulation of high-Schmidt-number mass transfer in a turbulent channel flow", Physics of Fluids, 9, 438-455 (1997)

Castelain K., Mokrani A., LeGuer Y. and Peerhossaini H., "Experimental study of chaotic advection regime in a twisted duct flow", European Journal of Mechanics B-Fluids, 20, 205-232 (2001)

Chambers R.D., Holling D., Spink H. and Sandford G., "Elemental Fluorine. Part 13. Gas-liquid thin film microreactors for selective direct fluorination", Lab on a Chip, 1-(2), 132-(7), DOI: 10.1039/b108841f (2001)

Commonge J-M., Falk L., Corriou J.P. and Matlosz M., "Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors", AIChE Journal, 48, n° 2, 345-358 (2002)

Coulliette C. and Pozrikidis C., "Motion of an array of drops through a cylindrical tube", Journal of Fluid Mechanics, 358, 1-28 (1998)

Cristobal G., Arbouet L., Sarrazin F., Talaga D., Bruneel J-L., Joanicot M. and Servant L., "On-line laser Raman spectroscopic probing of droplets engineered in microfluidic devices", Lab on a Chip, 6, 1140-1146, DOI: 10.1039/b602702d (2006a)

Cristobal G., Benoit J-P., Joanicot M. and Ajdari A., "Microfluidic bypass for efficient passive regulation of droplet traffic at a junction", Applied Physics Letters, 89, 034104 (2006b)

Cubaud T. and Ho C-M., "Transport of bubbles in square microchannels", Physics of Fluids, 16, n° 12, 4575-4585 (2004)

De Menech M., "Modelling of droplet breakup in a microfluidic T-shaped junction with phase-field model", Physical Review E, 73, 031505 (2006)

DeMello A.J., "Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems", Nature, 44, 394-402 (2006)

DeWitt S.H., "Microreactors for chemical synthesis", Current Opinion in Chemical Biology, 3, 350-356 (1999)

Dietrich T.R., Ehrfeld W., Lacher M., Kramer M. and Speit B., "Fabrication technologies for microsystems utilizing photoetchable glass", Microelectronic Engineering, 30, 497-504 (1996)

Dreyfus R., Tabeling P. and Willaime H., "Ordered and disordered patterns in two phase flows in microchannels", Physical Review Letter, 90, 144505 (2003)

Duffy D.C., McDonald J.C., Schueller O.J.A. and Whitesides G.M., "Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)", Analytical Chemistry, 70, 4974-4984 (1998)

- Dummann G., Quittmann U., Gröschel L., Agar D.W., Wörz O. and Morgenchweiss K., “The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions”, *Catalysis Today*, 79-80, 433-439 (2003)
- Ehlers St., Elgeti K., Menzel T. and Wießmeier G., “Mixing in the offstream of a microchannel system”, *Chemical Engineering and Processing*, 39, 291-298 (2000)
- Ehrfeld W., Hessel V. and Lehr H., “Microreactors for chemical synthesis and biotechnology – Current developments and future applications”, in : *Microsystem technology in chemistry and life science*, 233-252 (1998)
- Engl W., Roche M., Colin A., Panizza P. and Ajdari A., “Droplet traffic at a simple junction at low capillary numbers”, *Physical Review Letters*, 95, 208304 (2005)
- Eow J.S. and Ghadiri M., “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology”, *Chemical Engineering Journal*, 85, 357-368 (2002)
- Eow J.S. and Ghadiri M., “The behaviour of a liquid-liquid interface and drop-interface coalescence under the influence of an electric field”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry. Engineering Aspects*, 215, 101-123 (2003)
- Fairbrother F. and Stubbs A.E., “The bubble-tube method of measurement”, *Journal of the Chemistry Society*, 1, 527-529 (1935)
- Fletcher P.D.I., Haswell S.J. and Zhang X., “Reaction monitoring within micro reactor using an inverted Raman microscopic spectrometer”, *Electrophoresis*, 24, 3239-3241 (2003)
- Garstecki P., Fuerstman M.J., Stone H.A. and Whitesides G.M., “Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction – scaling and mechanism of break-up”, *Lab on a Chip*, 6, 437-446 (2006)
- Gavriilidis A., Angeli P., Cao E., Yeong K.K. and Wan Y.S.S, Technology and applications of microengineered reactors, *Trans IChemE*, 80, part A, 3-29 (2002)
- Ghidrsa B.E., Wörner M. and Cacuci D.G., “Exploring the flow of immiscible fluids in a square vertical mini-channel by direct numerical simulation”, *Chemical Engineering Journal*, 101, 285-294 (2004)
- Griogoriev R.O., “Chaotic mixing in a thermocapillary-driven microdroplets”, *Physics of Fluids*, 17, 033601 (2005)
- Grodrian A., Metze J., Henkel T., Martin K., Roth M. and Köhler J.M., “Segmented flow generation by chip reactors for highly parallelized cell cultivation”, *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 1421-1428 (2004)
- Groß G.A. and Köhler J.M., “Fast determination of evaporation enthalpies of solvents and binary mixtures using a microsilicon chip device with integrated thin film transducers”, *Thermochimica Acta*, 432, 229-240 (2005)
- Guillemet-Fritsch S., Aoun-Habbache M., Sarrias J., Rousset A., Jongen N., Donnet M., Bowen P. and Lemaître J., “ High-quality nickel manganese oxalate powders synthesized in a new segmented flow tubular reactor”, *Solid State Ionics*, 171, 135-140 (2004)
- Guillot P. and Colin A., “Stability of parallel flows in a microchannel after a T-junction”, *Physical Review E*, 72, 066301 (2005)
- Guillot P., Panizza P., Joanicot M., Colin A., Bruneau C-H and Colin T., “A rheometer on a chip”, *Langmuir*, in press (2006)
- Handique K. and Burns M.A., “Mathematical modeling of drop mixing in a slit-type microchannel”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11, 548-554 (2001)
- Hansen C. and Quake S.R., “Microfluidics in structural biology: smaller, faster... better”, *Current Opinion in Structural Biology*, 13, 538-544 (2003)

- Harries N., Burns J.R. and Barrow D.A., "A numerical model for segmented flow in a microreactor", *International Journal of Heat and Mass Transfers*, 46, n° 17, 3313-3322 (2003)
- Harrison C., Cabral J.T., Stafford C.M., Karim A. and Amis E.J., "A rapid prototyping technique for the fabrication of solvent-resistant structures", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14, 153-158 (2004)
- Haswell S.J. and Skelton V., "Chemical and biochemical microreactors", *Trends in Analytical Chemistry*, 19, n° 6, 389-395 (2000)
- Haverkamp V., Ehrfeld W., Gebauer K., Hessel V., Löwe H., Richter T. and Wille C., "The potential of micromixers for contacting of disperse liquid phase", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364, 617-624 (1999)
- Henkel T., Bermig T., Kielpinski M., Grodrian A., Metz J. and Kölher J.M., "Chip modules for generation and manipulation of fluid segments for micro serial flow processes", *Chemical Engineering Journal*, 101, 439-445 (2004)
- Hessel V. and Löwe H., "Microchemical Engineering: components, plant concepts user acceptance – Part I", *Chemical Engineering Technology*, 26, n° 1, 13-24 (2003a)
- Hessel V. and Löwe H., "Microchemical Engineering: components, plant concepts user acceptance – Part II", *Chemical Engineering Technology*, 26, n° 4, 391-407 (2003b)
- Hessel V. and Löwe H., "Microchemical Engineering: components, plant concepts user acceptance – Part III", *Chemical Engineering Technology*, 26, n° 5, 531-544 (2003c)
- Hessel V., Hardt S., Löwe H. and Shönfeld F., "Laminar mixing in different interdigital micromixers: I. Experimental characterization", *AIChE Journal*, 49, n°3, 566-577 (2003)
- Holdych D.J., Georgiadis J.G. and Buckius R.O., "Hydrodynamic instabilities of near-critical CO₂ flow in microchannels : Lattice Boltzmann simulation", *Physics of Fluids*, 16, n° 5, 1791-1802 (2004)
- Hsing I.M., Srinivasan R., Harold M.P., Jensen K.F. and Schmidt M.A., "Simulation of micromachined chemical reactors for heterogeneous partial oxidation reactions", *Chemical Engineering Science*, 55, 3-13 (2000)
- Ismagilov R.F., Rosmarin D., Kenis P.J.A., Chiu D.T., Zhang W., Stone H.A. and Whitesides G.M., "Pressure-driven laminar flow in tangential microchannels: an elastomeric microfluidic switch", *Analytical Chemistry*, 73, n° 19, 4682-4687 (2001)
- Ismagilov R.F., Stroock A.D., Kenis P.J.A., Whitesides G. and Stone H., "Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels", *Applied Physics Letter*, 76, 2376-2378 (2000)
- Issanchou S., Cognet P. and Cabassud M., "Precise parameter estimation for chemical batch reactions in heterogeneous medium", *Chemical Engineering Science*, 58, 1805-1813 (2003)
- Issanchou S., Cognet P. and Cabassud M., "Sequential experimental design strategy for rapid kinetic modelling of chemical synthesis", *AIChE Journal*, 51, 1773-1781 (2005)
- Jähnisch K., Baerns M., Ehrfeld W., Haverkamp V., Löwe H., Wille Ch. and Guber A., "Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors", *Journal of Fluorine Chemistry*, 105, 117-128 (2000)
- Jensen K.F., "Microreaction engineering – Is small better?", *Chemical Engineering Science*, 56, 293-303 (2001)
- Joanicot M. and Ajdari A., "Droplet Control for Microfluidics", *Science*, 309, 887-888 (2005)
- Kamholz A.E., Weigl B.H., Finlayson B.A. and Yager P., "Quantitative analysis of molecular interaction in a microfluidic channel: the T-sensor", *Analytical Chemistry*, 71, 5340-5347 (1999)

- Kapteijn F., Heiszwolf J.J., Nijhuis T.A. and Moulijn J.A., "Monoliths in multiphase catalytic processes – aspects and prospects", *CATTECH*, 3, 24-41 (1999)
- Kashid M.N., Gerlach I. and Goetz S., "Internal circulation within the liquid slugs of a liquid-liquid slug-flow capillary microreactor", *Industrial Engineering Chemical Research*, 44, n° 14, 5003-5010 (2005)
- Keoschkerjan R., Richter M., Boskovic D., Schnürer F. and Löbbecke S., "Novel multifunctional microreaction unit for chemical engineering", *Chemical Engineering Journal*, 101, 469-475 (2001)
- Kim J-H, Na K-H, Kang C.J., Jeon D. And Kim Y-S, "A disposal thermopneumatic-actuated microvalve stacked with PDMS layers and ITO-coated glass", *Microelectronic Engineering*, 73-74, 864-869 (2004)
- Kockmann N., Kiefer T., Engler M. and Woias Peter, "Convective mixing and chemical reactions in microchannels with high flow rates", *Sensors and Actuators*, to appear (2006)
- Köhler J.M. and Kirner T., "Nanoliter segment formation in micro fluid devices for chemical and biological micro serial flow processes in dependence on flow rate and viscosity", *Sensors and Actuators A*, 119, 19-27 (2005)
- Köhler J.M., Henkel Th., Godrian A., Kirner Th., Roth M., Martin K. and Metze J., "Digital reaction technology by micro segmented flow – components, concepts and applications", *Chemical Engineering Journal*, 101, 201-216 (2004)
- Kreutzer M.T., Kapteijn F., Moulijn J.A. et Heiszwolf, "Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels", *Chemical Engineering Science*, 60, 5895-5916 (2005)
- Lee M., Lee J.-P., Rhee H., Choo J., Chai Y.G. and Lee E.K., "Applicability of laser-induced Raman microscopy for *in situ* monitoring of imine formation in a glass microfluidic chip", *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, 737-742 (2003)
- Legendre D. and Magnaudet J., "The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. J *Journal of Fluid Mechanics*, 368, 81-126 (1998)
- Leng J., Lonetti B., Tabeling P., Joanicot M. and Ajdari A., "Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams", *Physics review Letters*, 96, 084503 (2006)
- Link D.R., Anna S.L., Weitz D.A. and Stone H.A., "Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices", *Physical Review Letter*, 92, 054503 (2004)
- Link D.R., Grasland-Mongrain E., Duri A., Sarrazin F., Cheng Z., Cristobal G., Marquez M. and Weitz D.A., "Electric control of droplets in microfluidic devices", *Angewandte Chemie International Edition*, 45, n°16, 2556-2560 (2006)
- Losey M.W., Schmidt M.A. and Jensen K.F., "Microfabricated multiphase packed-bed reactors: characterization of mass transfers and reactions", *Industrial Engineering Chemical Resource*, 40, 2555-2562 (2001)
- Magnaudet J., Rivero M. and Fabre J., "Accelerated flows around a rigid sphere or a spherical bubble. Part I: Steady straining flow", *Journal of Fluid Mechanics*, 284, 97-135 (1995)
- Marchessault R.N. and Mason S.G., "Flow of entrapped bubbles through a capillary", *Industrial Engineering Chemistry*, 52, 79-84 (1960)
- Mathies R.A., Simpson P.C. and Wooley A.T., "DNA analysis with capillary array electrophoresis microplates", *Micro Total Analysis System*, Kluwer academic publishers (1998)
- McDonald J.C., Duffy D.C., Anderson, J.R., Chiu D.T., Wu H., Schueller O.J.A. and Whitesides G.M., "Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)", *Electrophoresis*, 21, 27-40 (2000)
- Meinhart C.D., Wereley S.T. and Gray M.H.B., "Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry", *Measurement Science Technologies*, 11, n° 6, 809-814 (2000)

- Meinhart C.D., Wereley S.T. and Santiago J.G., "PIV measurements of a microchannel flow", *Experiments in Fluids*, 27 (5), 414-419 (1999)
- Motsegood M. and Beebe D.J., "Three-dimensional micro channel fabrication in PDMS elastomer", *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9, n° 1, 76-81 (2000)
- Müller A., Drese K., Gnaser H., Hampe M., Hessel V., Löwe H., Schmitt S. and Zapf R., "Fast preparation and testing methods using a microstructured modular reactor for parallel gas phase catalyst screening", *Catalysis Today*, 81, 377-391 (2003)
- Muradoglu M. and Stone H.A., "Mixing in a drop moving through a serpentine channel: A computational study", *Physics of Fluids*, 17, 073305 (2005)
- Olsen M.G. and Adrian R.J., "Brownian motion and correlation in particle image velocimetry", *Optics & Laser Technology*, 32, 621-627 (2000)
- Pan D., Ganim Z., Kim J.E., Verhoeven M.A., Lugtenburg J. and Mathies R., "Time-resolved resonance Raman analysis of chromophore structural changes in the formation and decay of rhodopsin's BSI intermediate", *Journal of the American Chemical Society*, 124, 4857-4864 (2002)
- Pantu P. and Gavalas G.R., "A multiple microreactor system for parallel catalyst preparation and testing", *AIChE Journal*, 48, n°4, 815-819 (2002)
- Platzer B., Xu Y., Roßmann T., Födisch R. and Hönicke D., "Consideration of the effects of irregular catalytic active component distributions in mesopores – Extension of a model for wall-catalyzed reactions in microchannel reactors", *Chemical Engineering Technology*, 26, n° 7, 765-773 (2003)
- Pradère C., Joanicot M., Batsale J.C., Toutain J. and Gourdon C., "Processing of temperature field in chemical microreactors with infrared thermography", *QIRT Journal*, 1, 117-135 (2004)
- Prat L., Devatine A., Cognet P., Cabassud M., Gourdon C., Elgue S. and Chopard F., "Performance evaluation of a novel concept "open plate reactor" applied to highly exothermic reactions", *Chemical Engineering and Technology*, 28, 1028-1034 (2005)
- Prat L., Sarrazin F., Tasseli J. and Marty A., "Increasing and decreasing droplets velocity in microchannels", *Microfluidics and Nanofluidics*, 2, n° 3, 271-274 (2006)
- Qin D., Xia Y., and Whitesides G.M., "Rapid prototyping of complex structures with feature sizes larger than 20 µm", *Advanced Materials*, 8, 917-921 (1996)
- Rey I., Bruneel J.L., Girondin J., Servant L. and Lassegues J.C., "Raman spectroelectrochemistry of a lithium/polymer electrolyte symmetric cell", 145, 3034-3042 (1998)
- Rouge A., Spoetzl B., Gebauer K., Schenk R. and Renken A., "Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol", *Chemical Engineering Science*, 56, 1419-1427 (2001)
- Salmon J-B., Ajdari A., Tabeling P., Servant L., Talaga D. and Joanicot M., "In-situ Raman imaging of interdiffusion on a microchannel", *Applied Physics Letters*, 86, 094106 (2005a)
- Salmon J-B., Dubrocq C., Tabeling P., Charier S., Alcor D., Jullien L. and Ferrage F., "An approach to extract rate constant from reaction-diffusion dynamics in a microchannel", *Analytical Chemistry*, 77, 3417-3424 (2005b)
- Sammarco T.S. and Burns M.A., "Thermocapillary pumping of discrete drops in microfabricated analysis devices", *AIChE Journal*, 45, n° 2, 350-366 (1999)
- Santiago J.G., Wereley S.T. and Meinhart C.D., Beebe D.J., Adrian R.J. A particle image velocimetry system for microfluidics. *Experiments in Fluids*, 25, 316-319 (1998)
- Song H., Bringer M.R., Tice J.D., Gerds C.J. and Ismagilov R. F., "Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels", *Applied Physics Letters*, 83, n° 22 (2003a)

- Song H., Tice J.D. and Ismagilov R.F., "A microfluidic system for controlling reaction network in time", *Angewandte Chemie International Edition*, 42, n° 7, 767-772 (2003b)
- Squires T.M. and Quake S.R., "Microfluidics: fluid physics at the nanoliter scale", *Review of Modern Physics*, 77, 977-1026 (2005)
- Srinivasan R., Hsing I-M., Jensen K.F., Firebaugh S.L., Schmidt M.A., Harold M.P., Lerou J.J. and Ryley J.F., "Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions", *AIChE Journal*, 43, n° 11, 3059-3069 (1997)
- Stone H.A., Stroock A.D. and Ajdari A., "Engineering flows in small devices: microfluidics towards lab on a chip", *Annual Review of Fluid Mechanics*, 36, 381-411 (2004)
- Stone Z.B. and Stone H.A., "Imaging and quantifying mixing in model droplet in a micromixer", *Physics of Fluids*, 17, 063103 (2005)
- Stroock A., Dertinger S.K.W., Ajdari A., Mezić, Stone H.A. and Whitesides G.M., "Chaotic mixers for microchannels", *Science*, 395, 647-650 (2002)
- Thorsen T., Roberts F.H., Arnold F.H. and Quake S., "Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device", *Physical Review Letter*, 86, 4163 (2001)
- Thulasidas T.C., Abraham M.A. and Cerro R.L., "Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross section", *Chemical Engineering Science*, 50, n° 2, 183-199 (1995)
- Thulasidas T.C., Abraham M.A. and Cerro R.L., "Dispersion during bubble-train flow in capillaries", *Chemical Engineering Science*, 54, 61-76 (1999)
- Thulasidas T.C., Abraham M.A. and Cerro R.L., "Flow patterns in liquid slugs during bubble trains flow inside capillaries", *Chemical Engineering Science*, 52, n° 17, 2947-2962 (1997)
- Tice J.D., Song H., Lyon, A.D. and Ismagilov, R.F., "Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers", *Langmuir*, 19, 9127-9133 (2003)
- Tonkovich A.Y., Zilka J.L., LaMont M.J., Wang Y. and Wegeng R.S., "Microchannel reactors for fuel processing applications. I. Water gas shift reactor", *Chemical Engineering Science*, 54, 2947-2951 (1999)
- Trachsel, Günther A., Khan S. and Jensen K.F., "Measurement of residence time distribution in microfluidic systems", *Chemical Engineering Science*, 60, 5729-5737 (2005)
- Utada A.S., Lorenceau E., Link D.R., Kaplan P.D., Stone H.A. and Weitz D.A., "Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device", *Science*, 308, 537-541 (2005)
- Veser G., "Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor", *Chemical Engineering Science*, 56, 1265-1273 (2001)
- Waelchli S. and Von Rohr P.R., "Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors", *International Journal of Multiphase Flow*, 32, 791-801 (2006)
- Wegmann A. and Von Rohr P.R., "Two phase liquid-liquid flows in pipes of small diameters", *International Journal of Multiphase Flow*, 32, 1017-1028 (2006)
- Wiles C., Watts P., Haswell S.J. and Pombo-Villar E., "The aldol reaction of silyl enol ethers within a micro reactor", *Lab on a Chip*, 1, 100-101, DOI: 10.1039/b107861e (2001)
- Wörz O., Jäckel K-P., Richter T. and Wolf A., "Microreactors – A new efficient tool for reactor development", *Chemical Engineering Technology*, 24, 138-142 (2001a)
- Wörz O., Jäckel K-P., Richter T. and Wolf A., "Microreactors – A new efficient tool for optimal reactor design", *Chemical Engineering Science*, 56, 1029-1033 (2001b)

- Wu T., Mei Y., Cabral J.T., Xu C. and Beers K.L., "A new synthetic method for controlled polymerization using a microfluidic system", *Journal of American Chemical Society*, 126, 9880-9881 (2004)
- Wunsch R., Fichtner M., Görke O., Haas-Santo K. and Schubert K., "Process of applying Al_2CO_3 coatings in microchannels of completely manufactured microstructured reactors", *Chemical Engineering Technology*, 25, n° 7, 700-703 (2002)
- Xia Y. and Whitesides G.M., "Soft lithography", *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 550-575 (1998)
- Xu Y. and Platzer B., "Concepts for the simulation of wall-catalyzed reactions in microchannel reactors with mesopores in the wall region", *Chemical Engineering Technology*, 24, n° 8, 773-783 (2001)
- Yeo L.Y., Matar O.K, Perez de Ortiz E.S. and Hewitt G.F., "The dynamics of Marangoni-driven local film drainage between two drops", *Journal of Colloids and Interface Science*, 241, 233-247 (2001)
- Yeong K.K., Gavriilidis A., Zapf R. and Hessel V., "Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor", *Catalysis Today*, 81, 641-651 (2003)
- Zalesak S.T. Fully multidimensional Flux-Corrected Transport algorithms for fluids", *Journal of Computational Physics*, 31, 335-362 (1979)
- Zhao B., Viernes N.O.L., Moore J.S. and Beebe D., "Control and applications of immiscible liquids in microchannels", *Journal of American Chemical Society*, 124, 5284-5285 (2002)
- Zheng B., Roach L.S. and Ismagilov R.F., "Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size droplets", *Journal of American Chemical Society*, 125, 11170-11171 (2003)

ANNEXE A

Conditions opératoires pour la réalisation des microréacteurs en PDMS

Cette annexe présente les paramètres de fabrication des microcanaux en PDMS de hauteur h comprise entre 50 et 1000 μm .

1. Réalisation du moule

1.1. Photolithographie SU8 ($h=50\dots 500 \mu\text{m}$)

Le masque des motifs à répliquer peut être dessiné avec une précision nanométrique à l'aide du logiciel CLEWIN. Les motifs sont reproduits par tirage de négatif photographique (sous-traitant : CAD Art Services, Californie) avec une précision de 20000 dpi (pixel de largeur 1.25 μm), ou par gravure d'une fine couche de chrome recouvrant une plaque de verre (méthode plus précise et plus onéreuse).

Les moules en résine et silicium ont pu être réalisés dans les salles blanches de différents laboratoires : Université d'Harvard (Boston), LAAS (Toulouse), LOF (Bordeaux). Le procédé utilisé est la lithographie douce (cf. section 1.1.1) utilisant des résines photosensibles SU8 (fournisseur : CTS) dont les principales étapes sont :

- *Déshydratation* : les traces d'eau ou de solvant éventuellement présentes sur le substrat sont évaporées par chauffage du silicium pendant 7 minutes à 95°C.
- *Dépôt de la résine sur disque tournant* : le disque sur lequel est placé le substrat recouvert de résine est mis en rotation par incrément de 500 (tr/min)/s jusqu'à la vitesse U_{rotation} maintenue pendant 30 s. (Cas des canaux de hauteur 500 μm : deux cycles de dépôt et pré cuisson de la résine sont effectués successivement).
- *Cuisson de la résine* (avant et après l'exposition du substrat aux UV) : le substrat est maintenu pendant le temps t_{65} à 65°C et pendant le temps t_{95} à 95°C.
- *Exposition de la résine aux ultraviolets* : le temps d'exposition est fourni pour une lampe de puissance 24.5 mW/cm², à une température ambiante de 18°C et une hygrométrie de 41 %.
- *Développement* : le substrat est placé dans une boîte de Pétri, recouvert de développeur (propylène glycol monoéther acétate) et soumis à agitation manuelle. Il est ensuite rincé à l'isopropanol et séché.

Hauteur du canal (μm)	50	100	250	500	
Type de la résine SU8 utilisée	2050	2050	2100	2100	
U_{rotation} (tr/min)	3000	3000	1200	1200	1200
Précuisson : t_{65} / t_{95} (min)	3 / 6	5 / 20	10 / 60	10 / 60	10 / 60
Temps d'exposition aux UV (s)	45	65	80	100	
Cuisson post-exposition : t_{65}/t_{95} (min)	1 / 5	1 / 10	5 / 30	5 / 45	
Temps de développement (min)	6	10	20	30	

1.2. Utilisation de baguettes ($h = 1000 \mu\text{m}$)

Les moules des canaux de section $1 \times 1 \text{ mm}$ sont réalisés avec des baguettes en polystyrène Evergreen (fournisseur : Scientific France) de même section. Celles-ci sont découpées et collées sur des plaques en plexiglas avec une colle cyanoacrylate.

2. Réalisation des canaux en PDMS

Les microcanaux sont réalisés en PDMS Sylgard 180 (fournisseur : Neyco). Cette technique est détaillée dans la section 1.1.4. Les canaux sont fermés avec une lame de verre recouverte ou non de PDMS.

- *Préparation des canaux* : un mélange PDMS/durcisseur est versé sur le moule, dégazé sous vide sous vide pendant 15 min, puis cuit dans une étuve à 65°C pendant le temps t_{65} .
- *Préparation de la lame de verre* : la lame est placée dans l'ozoneur pendant 20 min. Pour fabriquer des canaux entièrement en PDMS, la lame de verre est recouverte d'une fine couche de PDMS ; le mélange préparé selon les proportions indiquées dans le tableau et dégazé est déposé sur la lame de verre sur le disque tournant à 1200 tr/min pendant 30 s et cuit à 65°C pendant le temps t_{65} .

Type de microréacteur	PDMS/verre		PDMS/PDMS	
	lame de verre	moule	lame de verre	moule
Rapport silicone/durcisseur	×	10 :1	20 :1	5 :1
t_{65} (min)	×	60	40	20

- *Perçage des trous* : les entrées et sorties des canaux en PDMS sont percés à l'aide d'un emporte-pièce (aiguilles creuses Becton Dickinson 18G $\frac{1}{2}$ ").
- *Fermeture des canaux* : les canaux et la lame de verre éventuellement recouverte de PDMS sont collés par mise en contact après oxydation de surface. Celle-ci est effectuée sous oxygène et ultraviolets dans un ozoneur. Les deux parties à coller sont exposées pendant 30 s avec les faces à coller vers le haut et mises en contact dès la fin de l'exposition.
- *Consolidation* : l'ensemble du microréacteur est placé dans une étuve à 65°C pendant 24 h.

ANNEXE B

Caractérisation des moules SU8 et des microcanaux en PDMS

1. Mesures au profilomètre

Le profil des motifs en SU8 fabriqués par photolithographie est mesuré à l'aide d'un profilomètre. L'erreur moyenne entre la hauteur souhaitée et la hauteur obtenue est de 5 %. Les flancs des motifs sont droits. Comparée à celles du masque, leurs largeurs sont vérifiées avec une précision supérieure à 93 %.

2. Microscopie à balayage électronique (MEB)

Des canaux sont observés au microscope à balayage électronique (MEB). Les dimensions du moule en SU8 (figure 1) et de la réplique en PDMS (figure 2) sont proches des dimensions souhaitées : largeur de 100 μm et hauteur de 50 μm .

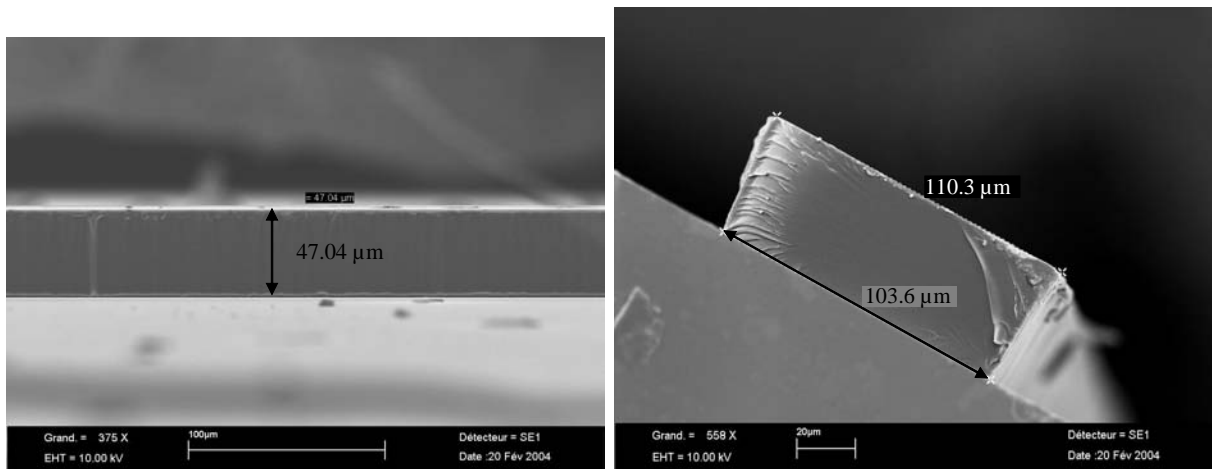


Figure 1 : motifs en résine SU8 déposés sur silicium : profil du microcanal (gauche) et section du microcanal (droite)

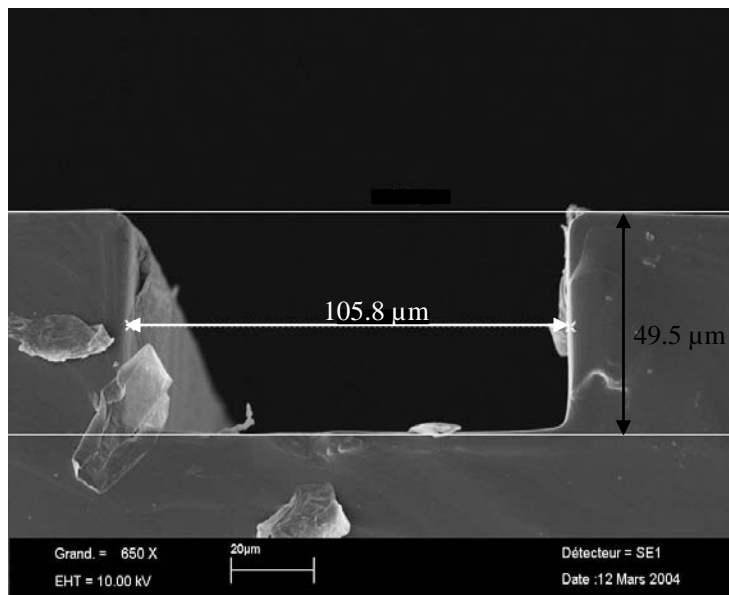


Figure 2 : moulage en PDMS (avant fermeture des canaux) : section du microcanal. Pour cette observation, le PDMS a été recouvert d'une fine couche d'or.

ANNEXE C

Estimation des coefficients de diffusion

La méthode d'estimation des coefficients de diffusion présentée ici utilise l'équation 1-6 explicité dans la section 1.2.3. Elle exprime la demi-largeur Y_{diff} du cône de diffusion en fonction de la longueur de canal X parcourue par les fluides en écoulement co-courant à la vitesse moyenne \bar{U} pendant le temps t :

$$(Y_{\text{diff}}(X))^2 = 2 \cdot D \cdot t = 2 \cdot D \cdot \frac{X}{\bar{U}}$$

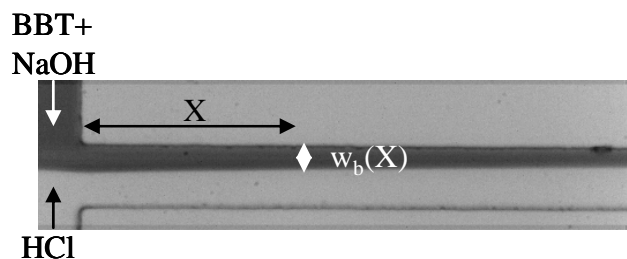
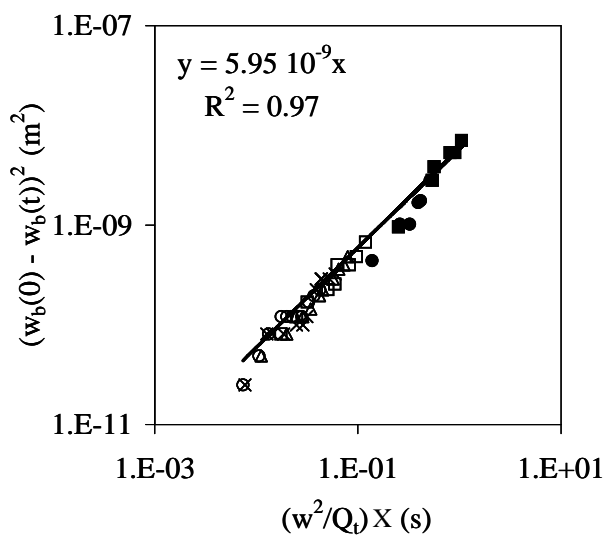
1. Acide/BBT basique

L'acide (HCl) et la base (NaOH) colorée par le bleu de bromothymol (BBT) sont injectés en écoulement co-courant dans des canaux de différentes tailles à différents débits. Les concentrations des espèces sont celles décrites dans la section 2.2.2. Lorsque les réactifs se rencontrent, l'indicateur coloré vire au jaune (couleur de la forme acide), ce qui se traduit par une décoloration (cf. section 2.2.5). Le suivi de la largeur de la bande basique w_b (gris foncé) en fonction de la longueur X parcourue permet d'estimer le coefficient de diffusion du BBT basique dans l'acide (cf. section 1.3.1) :

$$[w_b(0) - w_b(l)]^2 = 2 \cdot D \cdot \left(\frac{Q_t}{w^2} \cdot X \right)$$

Les microcanaux utilisés sont de section carrée de côté w . Les deux réactifs sont injectés en quantité égale au débit total Q_t . $w_b(0)$ correspond à la largeur de la bande de BBT basique à la position prise comme origine des temps ($X = 0$).

Une interpolation linéaire des résultats donne : $D = 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



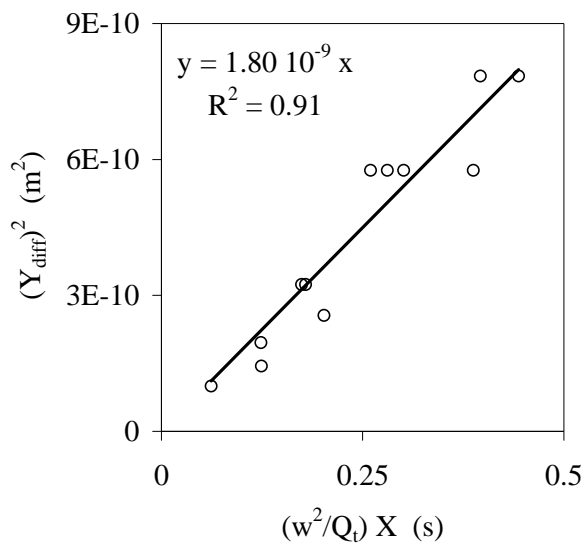
- $w = 100 \mu\text{m}$; $Q_t = 1400 \mu\text{L/h}$
- $w = 100 \mu\text{m}$; $Q_t = 500 \mu\text{L/h}$
- △ $w = 100 \mu\text{m}$; $Q_t = 700 \mu\text{L/h}$
- × $w = 100 \mu\text{m}$; $Q_t = 1000 \mu\text{L/h}$
- $w = 250 \mu\text{m}$; $Q_t = 2000 \mu\text{L/h}$
- $w = 250 \mu\text{m}$; $Q_t = 1000 \mu\text{L/h}$

2. Eau/xylène cyanol

L'eau et le xylène cyanol (cf. section 4.2.2) sont injectés en écoulement co-courant dans un microcanal de hauteur 50 μm et de largeur 100 μm . Le débit de chacune des solutions est égal à 25 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.

La demi-largeur Y_{diff} du cône diffusif est suivie dans le temps le long du microcanal.

Une interpolation linéaire donne : $D = 0.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.



ANNEXE D
Principaux indicateurs colorés acido-basiques

Indicateur	Zone de virage	Couleur acide	Couleur au virage	Couleur basique
Violet de méthyle	0 – 1,6	Jaune	Vert	Bleu
Rouge de quinaldine	1 – 2,2	Incolore	Rose	Rouge
Rouge de paraméthyle	1 - 3	Rouge	Orange	Jaune
Jaune de métaline	1,2 – 2,4	Rouge	Orange	Jaune
Orange d'éthyle	3,4 – 4,8	Rouge	Orange	Jaune
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2	Rouge	Orange	Jaune
Violet de bromocrésol	5,2 – 6,8	Jaune	Marron	Violet
Bleu de bromothymol	6 – 7,6	Jaune	Vert	Bleu
Rouge de phénol	6,6 – 8,8	Jaune	Orange	Rouge
Thymolphtaléine	9,4 – 10,6	Incolore	Bleuté	Bleu
Jaune R d'alizarine	10,1 - 12	Jaune	Orange	Rouge
1,3,5-trinitrobenzène	12 - 14	Incolore	Orangé	Orange

ANNEXE E

Conditions opératoires et résultats des expériences de mélange des gouttes en canal droit

n° du canal	w (µm)	Q _c (µL/h)	Q _{ab} (µL/h)	f (Hz)	w _g (µm)	L _g (µm)	U _g (m/s)	X _{AR} -X _{CC} (mm)	X _{mel} -X _{AR} (mm)	T _{mel} (s)
1	100	1000	450	165.6	93.50	211.50	0.0480	0.404	2.918	0.0730
1	100	1068	400	189.3	91.33	184.67	0.0535	0.404	2.421	0.0582
1	100	267	100	46.0	88.67	190.67	0.0150	0.345	0.731	0.0962
1	100	534	200	93.8	89.67	189.33	0.0285	0.360	1.450	0.0752
2	100	1200	300	215.8	87.00	118.50	0.0465	0.305	1.652	0.0486
2	100	400	100	58.4	87.67	134.67	0.0160	0.297	0.732	0.0847
2	100	800	200	138.5	87.67	120.00	0.0330	0.299	1.312	0.0593
3	100	150	200	31.6	97.00	395.00	0.0150	0.547	0.994	0.1115
3	100	225	300	49.5	93.00	375.00	0.0225	0.539	1.290	0.0872
3	100	300	400	76.8	81.75	322.33	0.0420	0.486	1.628	0.0595
4	100	280	200	57.6	94.75	295.75	0.0220	0.440	2.122	0.1298
4	100	350	250	78.4	93.00	263.00	0.0280	0.418	2.075	0.0999
4	100	420	300	94.2	90.75	273.00	0.0330	0.440	2.268	0.0910
4	100	490	350	115.1	91.25	259.00	0.0380	0.430	2.654	0.0886
5	100	120	150	37.5	88.00	329.50	0.0140	0.542	1.012	0.1313
5	100	160	200	53.1	84.75	325.50	0.0190	0.541	1.196	0.1072
5	100	200	200	71.7	82.00	257.50	0.0215	0.492	1.273	0.0984
5	100	250	250	82.7	86.50	256.00	0.0240	0.484	1.540	0.0952
5	100	300	300	101.0	85.00	259.00	0.0290	0.487	1.648	0.0828
5	100	120	100	27.0	88.00	313.00	0.0100	0.528	0.641	0.1431
6	250	1200	250	7.5	217.00	464.50	0.0080	0.915	1.634	0.4542
6	250	2400	500	16.2	212.00	432.00	0.0165	0.911	3.649	0.3459
6	250	3600	750	34.9	209.50	430.75	0.0260	0.888	5.286	0.2855
7	250	500	500	6.6	232.80	1043.60	0.0086	1.501	2.514	0.5756
7	250	750	750	9.7	236.00	1062.75	0.0130	1.545	4.666	0.5520
7	250	1000	1000	12.9	239.33	1037.00	0.0173	1.488	5.933	0.4836
7	250	1200	1200	17.0	230.33	1056.33	0.0216	1.562	6.747	0.4341
7	250	1400	1400	20.0	232.40	1013.40	0.0255	1.519	6.547	0.3588
7	250	6000	1250	56.8	225.57	396.14	0.0530	0.920	8.459	0.2097
8	250	1200	750	12.8	219.00	774.20	0.0140	1.210	3.761	0.4103
8	250	960	600	10.0	227.14	772.00	0.0110	1.175	4.085	0.5449
8	250	800	500	8.0	220.80	861.75	0.0100	1.270	3.932	0.6130
8	250	1600	1000	18.7	210.75	744.25	0.0200	1.135	3.005	0.2520
8	250	1440	900	16.0	208.75	764.25	0.0170	1.190	3.898	0.3460
8	250	300	500	3.8	224.50	1603.75	0.0070	2.075	2.245	0.7319
8	250	450	750	6.0	220.50	1451.75	0.0100	1.951	2.832	0.5435
8	250	600	1000	7.7	211.75	1624.00	0.0140	2.162	2.766	0.4104
8	250	900	1500	11.8	200.50	1784.25	0.0250	2.332	6.886	0.4268
8	250	750	1250	9.9	210.00	1721.00	0.0190	2.190	5.494	0.4613

n° du canal	w (µm)	Q _c (µL/h)	Q _{ab} (µL/h)	f (Hz)	w _g (µm)	L _g (µm)	U _g (m/s)	X _{AR} -X _{CC} (mm)	X _{mel} -X _{AR} (mm)	T _{mel} (s)
9	500	10000	1500	7.5	476.00	815.33	0.0165	1.760	13.815	1.1320
9	500	12000	1500	8.9	488.67	707.00	0.0190	1.639	18.532	1.2470
9	500	2000	500	1.7	484.00	1073.00	0.0040	2.041	3.259	1.9399
9	500	4000	1000	3.3	490.50	1047.00	0.0080	1.913	7.736	1.5107
9	500	6000	1500	5.9	475.67	1016.67	0.0120	1.977	9.809	1.1862
9	500	8000	1500	7.7	464.50	831.00	0.0150	1.646	9.363	0.9313
9	500	8000	2000	8.0	479.67	926.67	0.0147	1.926	13.455	1.1900
10	500	1100	1000	1.5	458.75	2273.25	0.0040	3.557	5.469	2.6291
10	500	1650	1500	2.2	461.50	2167.75	0.0060	3.454	9.765	2.4494
10	500	2200	2000	2.9	459.50	2133.50	0.0080	3.481	12.054	2.1268
10	500	2750	2500	3.6	443.80	2109.80	0.0106	3.456	12.350	1.6585
10	500	3300	3000	4.6	440.60	2099.80	0.0120	3.262	13.484	1.5166
10	500	10870	2000	10.0	429.40	766.60	0.0176	1.691	13.092	0.9756
10	500	5330	1000	4.6	429.80	852.60	0.0093	1.677	5.570	1.0635
11	500	2500	2000	3.4	433.25	1624.50	0.0070	2.781	11.099	2.0897
11	500	2750	2200	3.9	423.25	1637.00	0.0080	2.804	10.574	1.7830
11	500	3000	2400	4.2	424.00	1586.25	0.0090	2.766	11.744	1.7234
11	500	3500	2800	5.3	408.75	1652.00	0.0110	2.736	14.298	1.6557
11	500	4000	3200	5.6	408.25	1592.50	0.0110	2.832	14.298	1.6192
11	500	5000	4000	7.1	412.50	1625.00	0.0150	2.900	15.812	1.3143
11	500	2000	4000	3.2	405.75	3214.25	0.0110	4.430	12.843	1.6163
11	500	1000	2000	1.5	412.50	3634.00	0.0060	4.849	10.995	2.8025
11	500	1500	3000	1.9	415.25	3301.00	0.0070	4.827	11.785	2.3277
11	500	1750	3500	2.8	401.00	3250.75	0.0100	4.717	10.401	1.5813
11	500	1250	2500	1.9	420.25	3366.25	0.0070	4.677	12.049	2.4734
12	1000	3000	2000	0.4	835.20	3447.00	0.0021	6.760	7.997	8.2863
12	1000	3750	2500	0.6	836.50	3279.67	0.0027	6.593	12.574	8.2632
12	1000	4500	3000	0.7	822.83	3416.33	0.0030	6.674	14.795	7.8973
12	1000	6250	3500	0.9	833.33	2943.33	0.0041	5.897	20.426	7.2391

ANNEXE F
Conditions opératoires des simulations JADIM 3D

Pas de temps spaciaux et numériques

w (μm)	h (μm)	L (μm)	Δw (μm)	Δl (μm)	Δt_{CAP} (s)	Δt_{INE} (s)	Δt_{GRA} (s)	Δt (s)
60	50	300	0.3	1.5	2.6E-08	6E-06	1.7E-05	8.00E-09

Caractéristiques de la goutte et de l'écoulement

Cas 3D-n°	w_g^{init} (μm)	h_g^{init} (μm)	L_g^{init} (μm)	l_g^{init} (μm)	V_g (nL)	σ (N/m)	ΔP (bar/m)	$N_{\text{itérations}}$	Temps physique simulé (s)	U_g (m/s)	β
1	54	44	176	54	0.28	0.01	65	275000	0.0022	0.082	0.57
2	54	44	176	54	0.28	0.038	65	275000	0.0022	0.044	0.33
3	54	44	54	54	0.055	0.01	65	115000	0.0092	0.06	0.53

ANNEXE G
Conditions opératoires des simulations JADIM 2D

Cas 2D-n°	w (μm)	L (μm)	w _g ^{init} (μm)	L _g ^{init} (μm)	l _g ^{init} (μm)	Vg (μm ²)	σ (N/m)	ΔP (bar/m)	N _{mailles} suivant y	Δw (μm)	Δl (μm)	Δt _{CAP} (s)	Δt _{INE} (s)	Δt _{GRA} (s)	Δt (s)	N _{itérations}	Temps physique simulé (s)
1	48.9	200	42	109	42	4141	0.038	45	30	0.3	0.8	1.3E-08	7.1E-06	2.E-04	8E-09	500000	0.004
2	48.9	300	42	167	50	6000	0.038	45	30	0.8	0.8	5.8E-08	1.6E-05	3.E-04	8E-09	400000	0.0032
3	58.6	300	54	54	54	2290	0.01	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	3.2E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
4	58.6	300	54	54	54	2290	0.01	80	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.6E-06	2.E-04	8E-09	120000	0.00096
5	58.6	300	54	54	54	2290	0.01	60	30	0.3	0.8	2.6E-08	3.5E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
6	58.6	300	54	54	54	2290	0.01	50	30	0.3	0.8	2.6E-08	4.2E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
7	58.6	300	50	90	50	3960	0.01	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.9E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
8	58.6	300	50	131	50	6000	0.01	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.7E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
9	58.6	300	48	167	50	6000	0.01	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.7E-06	2.E-04	8E-08	400000	0.032
10	58.6	300	56	118	50	6000	0.01	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.7E-06	2.E-04	8E-08	400000	0.032
11	58.6	300	50	131	50	6000	0.01	50	30	0.3	0.8	2.6E-08	3.6E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
12	58.6	300	50	131	50	6000	0.01	80	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.2E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
13	58.6	195	50	131	50	6000	0.01	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.8E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
14	58.6	300	50	131	50	6000	0.005	65	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.8E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
15	58.6	300	50	131	50	6000	0.005	6	30	0.3	0.8	2.6E-08	2.8E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
16	58.6	300	50	131	50	6000	0.038	65	30	0.3	0.8	1.3E-08	3E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
17	58.6	240	50	131	50	6000	0.038	26	30	0.3	0.8	1.3E-08	8.9E-06	2.E-04	8E-09	500000	0.004
18	58.6	240	50	131	50	6000	0.038	6	30	0.3	0.8	1.3E-08	3.6E-05	2.E-04	8E-09	500000	0.004
19	58.6	300	50	131	50	6000	0.038	26	30	0.8	0.8	5.8E-08	2.4E-05	3.E-04	8E-09	400000	0.0032
20	117.2	480	100	260	100	23854	0.038	3.3	30	0.6	1.2	3.8E-08	4.7E-05	2.E-04	2E-08	998000	0.02
21	116.6	300	87	87	87	6000	0.038	3.3	30	0.8	0.8	5.8E-08	0.00005	3.E-04	8E-09	600000	0.0048
22-init1	116.6	300	87	87	87	6000	0.01	65	30	0.6	0.8	7E-08	2E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
22-init2	116.6	300	110	65	110	6000	0.01	65	30	0.6	0.8	7E-08	2E-06	2.E-04	8E-09	400000	0.0032
23	236.0	960	200	520	200	95415	0.038	0.41	40	1	2	8.1E-08	0.00019	3.E-04	7E-08	788000	0.0552
24	238.0	300	87	87	87	6000	0.038	4.1	60	1.5	1.5	1.5E-07	1.6E-05	4.E-04	9.8E-09	132000	0.0013
25	238.0	300	87	87	87	6000	0.038	0.41	60	1.5	1.5	1.5E-07	0.00016	4.E-04	1E-08	600000	0.006
26	476.0	1920	400	840	400	381660	0.038	0.051	60	2	3	2.3E-07	0.00061	5.E-04	1E-07	998000	0.0998
27	950.0	3840	800	2080	800	1526640	0.038	0.0064	60	3	6	4.2E-07	0.00214	6.E-04	4E-07	998000	0.3992
28	957.6	300	87	87	87	6000	0.038	0.0064	150	2	2	2.3E-07	0.00118	5.E-04	1E-07	100000	0.01

ANNEXE H
Résultats des simulations JADIM 2D

NA : non approprié
NC : non calculé

Cas 2D-n°	w (μm)	σ (N/m)	w _g (μm)	L _g (μm)	U _g (m/s)	β	Q _{boucle} (m ² /s)	T _{boucle} (s)	T _{boucle'} (principal)	T _{boucle'} (secondaire)	y _n	y _i	x _{n'}	y _{égalité'}
1	48.9	0.038	43.9	100.8	0.0514	0.17	2.31E-07	6.367E-03	3.247	NA	0.581	0.898	0.270	0.278
2	48.9	0.038	43.9	154.4	0.0616	0.19	2.91E-07	8.935E-03	3.565	NA	0.581	0.898	0.176	0.328
3	58.6	0.01	41.1	54.4	0.1326	0.28	3.83E-07	1.658E-03	4.042	NA	0.477	0.702	0.397	0.172
4	58.6	0.01	41.1	56	0.1653	0.30	4.80E-07	1.399E-03	4.129	NA	0.434	0.702	0.743	0.160
5	58.6	0.01	43.0	54.4	0.1199	0.28	3.71E-07	1.763E-03	3.886	NA	0.477	0.733	0.368	0.170
6	58.6	0.01	43.0	52.8	0.0977	0.27	3.09E-07	2.115E-03	3.913	NA	0.477	0.733	0.379	0.182
7	58.6	0.01	43.0	100.8	0.1505	0.32	6.15E-07	2.417E-03	3.609	NA	0.434	0.733	0.302	0.178
8	58.6	0.01	41.1	147.2	0.1837	0.40	7.20E-07	3.294E-03	4.110	NA	0.434	0.702	0.250	0.202
9	58.6	0.01	41.1	148.8	0.1849	0.40	7.20E-07	NC	NC	NA	NC	0.702	NC	NC
10	58.6	0.01	41.1	152.2	0.1890	0.41	7.48E-07	NC	NC	NA	NC	0.702	NC	NC
11	58.6	0.01	43.0	143.2	0.1312	0.36	5.51E-07	4.299E-03	3.939	NA	0.434	0.733	0.240	0.227
12	58.6	0.01	41.1	150.4	0.2314	0.41	8.90E-07	2.678E-03	4.120	NA	0.389	0.702	0.255	0.183
13	58.6	0.01	41.1	151.2	0.2500	0.58	9.40E-07	2.522E-03	4.169	NA	0.389	0.702	0.265	0.176
14	58.6	0.005	37.1	160.8	0.2098	0.47	7.28E-07	3.275E-03	4.274	NA	0.389	0.633	0.308	0.223
15	58.6	0.005	49.4	126.4	0.0121	0.21	7.57E-08	2.999E-02	2.871	NA	0.558	0.843	0.228	0.428
16	58.6	0.038	49.4	128	0.1291	0.22	6.72E-07	3.297E-03	3.325	NA	0.519	0.843	0.256	0.182
17	58.6	0.038	53.3	119.2	0.0398	0.16	2.37E-07	8.708E-03	2.908	NA	0.597	0.909	0.255	0.278
18	58.6	0.038	54.3	118.4	0.0095	0.13	9.90E-08	1.446E-02	1.161	0.945	0.633	0.927	0.270	0.310
19	58.6	0.038	53.3	121.6	0.0386	0.13	2.29E-07	9.705E-03	3.081	NA	0.597	0.909	0.263	0.280
20	117.2	0.038	110.6	234	0.0142	0.09	1.55E-07	5.107E-02	3.099	1.070	0.633	0.944	0.308	0.309
21	116.6	0.038	78.6	84.8	0.0221	0.28	1.85E-07	7.703E-03	2.008	NA	0.420	0.674	0.651	0.193
22-init1	116.6	0.01	66.6	99.2	0.6147	0.39	NC	NC	NC	NA	NC	NC	NC	NC
22-init2	116.6	0.01	66.6	99.2	0.6152	0.39	NC	NC	NC	NA	NC	NC	NC	NC
23	236	0.038	225.8	458	0.0058	0.07	1.14E-07	2.819E-01	3.570	0.685	0.609	0.957	0.358	0.356
24	238	0.038	79.9	87	0.1466	0.36	2.06E-07	1.086E-02	18.300	NA	0.227	0.336	0.586	NA
25	238	0.038	79.9	85.5	0.0144	0.35	6.84E-08	1.560E-02	2.628	NA	0.271	0.336	0.614	0.278
26	476	0.038	457.2	924	0.0036	0.07	2.16E-07	4.780E-01	1.862	0.503	0.669	0.960	0.305	0.310
27	950	0.038	921.0	1800	0.0015	0.05	1.67E-07	1.747E+00	1.456	NA	0.685	0.969	0.331	0.302
28	958	0.038	82.2	86	0.0022	0.19	1.42E-07	NA	NA	NA	NA	0.086	NA	NA