



**HAL**  
open science

# Détection électrochimique de gradients de concentration ou de gouttes générés à l'intérieur d'un canal microfluidique : approche théorique et expérimentale

Thomas Abadie

## ► To cite this version:

Thomas Abadie. Détection électrochimique de gradients de concentration ou de gouttes générés à l'intérieur d'un canal microfluidique : approche théorique et expérimentale. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066643 . tel-01884407

**HAL Id: tel-01884407**

**<https://theses.hal.science/tel-01884407>**

Submitted on 1 Oct 2018

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre

ED 388

*UMR CNRS 8640 P.A.S.T.E.U.R., Groupe d'Electrochimie*

## **Détection électrochimique de gradients de concentration ou de gouttes générés à l'intérieur d'un canal microfluidique : Approche théorique et expérimentale**

Par Thomas ABADIE

Thèse de doctorat d'Electrochimie

Dirigée par le Dr. Laurent THOUIN

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2016

Devant un jury composé de :

Pr. Didier DEVILLIERS (UPMC)	Examineur
Pr. Fátima BENTO (Universidade do Minho, Braga)	Rapporteur
Dr. Laurent BOUFFIER (ISM Bordeaux)	Rapporteur
Pr. Rosaria FERRIGNO (INL Lyon)	Président du jury
Dr. Laurent THOUIN (ENS Paris)	Directeur de thèse
Dr. Christian AMATORE (ENS Paris)	Co-encadrant
Dr. Catherine SELLA (ENS Paris)	Membre invité





*Fluctuat nec mergitur*

*Il est battu par les flots, mais ne sombre pas*



## **Remerciements**

Au terme de ces trois années de thèse, je souhaite exprimer ici, mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont permis de mener à bien ce projet doctoral.

En premier lieu, je tiens à remercier Ludovic JULLIEN, Directeur de l'UMR CNRS 8640 P.A.S.T.E.U.R. de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et ce, dès mon stage de master 2. Mes remerciements s'adressent également à Anne BOUTIN, qui dirige désormais le Département de Chimie de l'ENS et que j'ai eu l'honneur de côtoyer lors des conseils de département et lors de la préparation des « Journées des Jeunes Chercheurs » (JJC).

Je souhaite vivement remercier Christian AMATORE pour son accueil dans le groupe d'électrochimie ainsi que pour avoir accepté de co-encadrer cette thèse. Il aura toujours su ponctuer nos discussions enrichissantes d'un trait d'humour dont il a le secret.

Je suis profondément reconnaissant envers Laurent THOUIN, mon directeur de thèse, pour sa confiance, son encadrement et sa disponibilité malgré un emploi du temps chargé. Il m'aura permis de progresser scientifiquement en m'accordant une très grande liberté dans la réalisation des manips. De plus, ses connaissances scientifiques et son aide considérable auront été indispensables à la conduite de ce projet de thèse.

Je souhaite ensuite remercier Fátima BENTO et Laurent BOUFFIER de l'intérêt qu'ils portent à ce travail en ayant accepté de rapporter ce manuscrit. Merci également à Rosaria FERRIGNO et Didier DEVILLIERS de me faire l'honneur de leur présence dans ce jury.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Catherine SELLA pour sa grande disponibilité ainsi que pour tout le travail accompli. Ses conseils et son soutien au cours de nos innombrables discussions auront permis l'aboutissement de cette thèse. De surcroît, je la remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes profonds remerciements vont également à Cécile PEBAY pour tout le temps qu'elle a consacré à me former aux techniques de microfabrication en salle blanche. Son savoir-faire, sa patience et ses conseils auront été d'une grande aide.

Un immense merci à Pierre PERRODIN pour m'avoir épaulé au cours de mon stage de master et pendant la première année de ma thèse. Sa bonne humeur et ses talents culinaires auront toujours permis de travailler dans une ambiance extrêmement agréable.

Je remercie Eric AIT-YAHIAENE pour son investissement dans la phase de microfabrication des dispositifs me permettant de me consacrer davantage à la réalisation des manip dès ma deuxième année de thèse. Sa persévérance et son sens du détail auront permis de perfectionner les protocoles et d'améliorer la qualité des dispositifs. Merci également à José PALOMO et Michael ROSTICHER de nous avoir ouvert les portes de leur salle blanche et pour nous avoir fait profiter de leur expérience.

Merci à Christelle SOUPRAYEN et Adèle DEMANGE, pour leur soutien et pour la motivation dont elles ont su faire preuve pour prendre en main et poursuivre les études expérimentales.

Merci à tous les membres du Département de Chimie (permanents, doctorants, stagiaires, ...) que j'ai pu rencontrer au cours de ma thèse. Je tiens particulièrement à remercier Pier Luca, Wided, Yun et Cong pour m'avoir merveilleusement bien accueilli, Guillaume pour sa présence dans les bons comme dans les mauvais moments, Lillian, Xiaoqing, Ana, Margherita, Baptiste, Li Hui, Amélie, Pierre Adrien, Hakim, Olivier, Luca, Raquel, Damien, Adnan, Wei-An, Pascal, Cheng et Fabrice pour tous les moments agréables passés au labo et en dehors et enfin, Dominika, Grégory, Indira, Alexandra et Wilfried avec qui ce fut un plaisir d'organiser les « JJC ». Je vous remercie tous chaleureusement pour votre bonne humeur et pour l'ambiance qui a toujours été idéale.

Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler à l'UPMC au sein de l'UFR de Chimie. Mon expérience de monitorat aura été très enrichissante au sein d'équipes pédagogiques extrêmement compétentes et bienveillantes à l'égard des jeunes moniteurs.

Plus personnellement, il me tient énormément à cœur de remercier mes parents pour la confiance qu'ils m'ont témoignée depuis le début et pour leur soutien à tout épreuve durant toutes ses années. Ces quelques mots ne me suffiront pas à leur communiquer toute l'estime que j'ai pour eux. Je leur suis infiniment reconnaissant de m'avoir permis d'en arriver là où j'en suis. Maman, papa, merci pour tout ...

Je remercie également Lucie et toute sa famille pour leur accueil, leur affection et leur gentillesse. Lucie, je te remercie du fond du cœur pour ton amour, ton soutien au quotidien, ta patience et ta compréhension. Merci d'être comme tu es.

Enfin, j'ai une grosse pensée pour les amis et certaines personnes que je n'ai pas cités mais qui comptent énormément pour moi. Je ne vous oublie pas. Merci.





# Sommaire

Lexique.....	13
Introduction générale.....	19
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	25
<b>1 Microfluidique.....</b>	<b>25</b>
1.1 Grandeurs caractéristiques des écoulements.....	26
1.2 Modes d'écoulement.....	28
1.2.1 La microfluidique continue.....	28
1.2.2 La microfluidique digitale.....	31
1.3 Microfluidique de gouttes.....	33
1.3.1 Génération de gouttes.....	33
1.3.2 Profils de vitesse à l'intérieur des gouttes.....	36
1.3.3 Manipulation et caractérisation de gouttes.....	38
1.3.4 Applications des gouttes en microfluidique.....	41
<b>2 Couplage de la microfluidique et de l'électrochimie.....</b>	<b>42</b>
2.1 Transport de masse au voisinage d'électrodes.....	42
2.1.1 Rappels théoriques.....	44
2.1.2 Cas d'une seule électrode de travail.....	48
2.1.3 Cas d'un couple d'électrodes.....	58
2.2 Détection d'espèces électroactives en écoulement diphasique.....	62
2.2.1 Systèmes et géométries d'électrodes.....	62
2.2.2 Détermination de la fréquence et de la taille de gouttes.....	65
2.2.3 Détection d'espèces contenues dans une goutte.....	66
<b>3 Bilan.....</b>	<b>67</b>
Chapitre 2 : Génération et détection électrochimiques de gradients de concentration en régime transitoire.....	71
<b>1 Concept.....</b>	<b>72</b>
<b>2 Approche théorique.....</b>	<b>75</b>
2.1 Système à deux dimensions.....	76
2.2 Conditions hydrodynamiques et géométriques.....	77
<b>3 Comportements théoriques.....</b>	<b>79</b>
3.1 Caractérisation des pics et plots de concentration.....	80
3.2 Analyse des durées $\Delta\tau_{\text{grad}}$ et courants $\Psi_c^{\text{max}}$ .....	82
3.2.1 Variations de $\Delta\tau_{\text{grad}}$ en fonction de $\Delta\tau_g$ .....	83
3.2.2 Variations de $\Psi_c^{\text{max}}$ en fonction de $\Delta\tau_g$ .....	85
3.2.3 Généralisation des comportements suivant $\Delta\tau_g$ .....	85
3.3 Bilan des prévisions théoriques.....	88
<b>4 Validation expérimentale.....</b>	<b>89</b>
4.1 Conditions expérimentales.....	90
4.1.1 Description du dispositif microfluidique.....	90
4.1.2 Choix des conditions.....	92
4.2 Réponses des électrodes génératrice et collectrice.....	94
4.2.1 Exemples de réponses.....	94

## Table des matières

4.2.2	Caractéristiques des réponses .....	97
4.2.3	Quantités de charge générées et collectées.....	99
<b>5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>100</b>
<b>Chapitre 3 : Génération et détection électrochimique du contenu de gouttes en écoulement diphasique .....</b>		
<b>105</b>		
<b>1</b>	<b>Mise en œuvre de la stratégie choisie .....</b>	<b>106</b>
1.1	Conditions requises.....	106
1.2	Dispositifs microfluidiques.....	108
1.3	Génération des gouttes.....	109
1.4	Caractérisation des gouttes générées .....	110
1.5	Disposition des électrodes .....	111
<b>2</b>	<b>Faisabilités des mesures.....</b>	<b>114</b>
2.1	Caractérisation des gouttes .....	114
2.2	Mesures électrochimiques.....	116
2.2.1	Voltamétrie cyclique.....	117
2.2.2	Chronoampérométrie .....	118
2.3	Bilan.....	121
<b>3</b>	<b>Transport de masse à l'intérieur d'une goutte.....</b>	<b>121</b>
3.1	Influence de la longueur de la goutte .....	122
3.2	Influence de la vitesse de déplacement de la goutte .....	123
3.3	Influence de la taille des électrodes.....	129
3.4	Prévisions des courants stationnaires.....	130
3.5	Bilan sur la convection locale.....	133
3.6	Comparaison entre courants stationnaires et charges détectées.....	134
3.7	Conclusion .....	135
<b>4</b>	<b>Electrolyse du contenu d'une goutte .....</b>	<b>136</b>
4.1	Mise en œuvre de la stratégie choisie .....	136
4.1.1	Conditions requises.....	136
4.1.2	Présentation du dispositif microfluidique .....	137
4.2	Faisabilité des mesures .....	142
4.2.1	Conditions opératoires.....	142
4.2.2	Caractéristiques des chronoampérogrammes .....	142
4.2.3	Caractéristiques des gouttes.....	144
4.3	Electrolyse du contenu d'une goutte.....	147
4.3.1	Influence du nombre d'électrodes .....	147
4.3.2	Quantités de charge collectées $Q_c$ .....	148
4.4	Conclusion .....	150
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>153</b>
<b>Annexe A : Simulations numériques .....</b>		<b>159</b>
<b>1</b>	<b>Boîte de calcul.....</b>	<b>159</b>
<b>2</b>	<b>Maillage.....</b>	<b>161</b>
<b>3</b>	<b>Solveur .....</b>	<b>162</b>
<b>Annexe B : Conception et fabrication des microdispositifs .....</b>		<b>163</b>

<b>1</b>	<b>Conception des masques optiques .....</b>	<b>163</b>
<b>2</b>	<b>Fabrication des canaux en PDMS .....</b>	<b>164</b>
<b>3</b>	<b>Préparation des électrodes .....</b>	<b>167</b>
<b>4</b>	<b>Assemblage du dispositif et création des contacts des électrodes .....</b>	<b>169</b>
<b>Annexe C : Conditions spécifiques à l'analyse du contenu de gouttes .....</b>		<b>171</b>
<b>1</b>	<b>Montage expérimental et conditions opératoires .....</b>	<b>171</b>
<b>2</b>	<b>Dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>173</b>
<b>Liste des figures .....</b>		<b>183</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>		<b>201</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>205</b>



# Lexique

## Paramètres (unités) :

$c$  : concentration volumique (mol L<sup>-1</sup>)

$c^0$  : concentration initiale de l'espèce consommée (mol L<sup>-1</sup>)

$c^{0*}$  : concentration de l'espèce consommée après la jonction (mol L<sup>-1</sup>)

$c^{\max}$  : concentration maximale de l'espèce générée (mol L<sup>-1</sup>)

$d$  : distance entre les repères n°1 et n°2 (μm)

$D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$D_{\text{eff}}$  : coefficient de diffusion effectif de Taylor-Aris (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$E$  : potentiel appliqué (V/REF)

$E^0$  : potentiel standard d'un couple redox (V/REF)

$E_{\text{eq}}$  : potentiel d'équilibre (V/REF)

$E_{\text{ox}}$  : potentiel appliqué à l'électrode génératrice (V/REF)

$E_{\text{red}}$  : potentiel appliqué à l'électrode collectrice (V/REF)

$F$  : constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>)

$g$  : distance séparant deux électrodes (μm)

$h$  : hauteur du canal (μm)

$i$  : courant (A)

$i_c$  : courant de l'électrode collectrice (A)

$i_c^{\max}$  : courant maximal de l'électrode collectrice (A)

$i_{c,\text{plug}}^{\max}$  : courant maximal de l'électrode collectrice pour un gradient (A)

$i_{\text{CM}}$  : courant stationnaire en régime de couche mince (A)

$i_g$  : courant de l'électrode génératrice (A)

$i_{\text{Levich}}$  : courant stationnaire en régime de Levich (A)

$i_s$  : courant stationnaire (A)

$K_L$  : constante de diffusion effective de Taylor-Aris (A)

$k_{\text{Levich}}$  : constante de proportionnalité

$l$  : largeur du canal ou longueur des électrodes (μm)

$n$  : nombre d'électrons échangés

$n_{\text{esp}}$  : nombre de moles d'espèces dans la goutte (mol)

$Q_c$  : quantité de charge collectée (C)

$Q_g$  : quantité de charge générée (C)

## Lexique

$Q_t$  : quantité de charge totale (C)

$R$  : rapport de vitesses entre  $u_{\text{drop}}$  et  $v_{\text{drop}}$

$R^*$  : rapport de vitesses entre  $u^*_{\text{drop}}$  et  $v^*_{\text{drop}}$

$t$  : temps (s)

$t_{0.5}^{\text{down}}$  : temps correspondant à  $0.5 i_c^{\text{max}}$  en aval d'un gradient de concentration (s)

$t_{0.5}^{\text{up}}$  : temps correspondant à  $0.5 i_c^{\text{max}}$  en amont d'un gradient de concentration (s)

$t_1, t_2, t_3, t_4$  : temps caractéristiques d'une réponse en chronoampérométrie (s)

$t_A$  : temps lorsque le bord aval d'une goutte atteint le repère n°1 (s)

$t_B$  : temps lorsque le bord aval d'une goutte atteint le repère n°2 (s)

$t_C$  : temps lorsque le bord amont d'une goutte atteint le repère n°1 (s)

$u$  : vitesse moyenne linéaire d'un écoulement ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )

$u_{\text{drop}}$  : vitesse moyenne de l'écoulement à l'intérieur d'une goutte ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )

$u^*_{\text{drop}}$  : vitesse  $u_{\text{drop}}$  après la jonction ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )

$v_{\text{drop}}$  : vitesse de déplacement d'une goutte ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )

$v^*_{\text{drop}}$  : vitesse  $v_{\text{drop}}$  après la jonction ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )

$w$  : largeur de l'électrode de travail ( $\mu\text{m}$ )

$w_c$  : largeur de l'électrode collectrice ( $\mu\text{m}$ )

$w_g$  : largeur de l'électrode génératrice ( $\mu\text{m}$ )

$w_{\text{grad}}$  : largeur d'un gradient entre deux lignes d'isoconcentration  $c/c_{\text{max}} = 0.5$  ( $\mu\text{m}$ )

$w_{\text{drop}}$  : longueur d'une goutte ( $\mu\text{m}$ )

$w^d_{\text{drop}}$  : longueur de goutte détectée ( $\mu\text{m}$ )

$w^*_{\text{drop}}$  : longueur de goutte  $w_{\text{drop}}$  après la jonction ( $\mu\text{m}$ )

$x, y, z$  : coordonnées cartésiennes ( $\mu\text{m}$ )

$\beta$  : coefficient de dispersion de Taylor-Aris

$\gamma$  : tension interfaciale

$\Delta t_{\text{grad}}$  : différence de temps égale à  $(t_{0.5}^{\text{down}} - t_{0.5}^{\text{up}})$  pour un gradient (s)

$\Delta t_g$  : durée de saut de potentiel lors de la génération d'un gradient de concentration (s)

$\eta$  : viscosité dynamique

$\theta$  : temps caractéristique

$\rho$  : masse volumique ( $\text{g L}^{-1}$ )

$\Phi$  : débit volumique ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )

$\phi_c$  : efficacité de collecte

Paramètres adimensionnels :

$C$  : concentration

$C_h$  : concentration homogène de l'espèce consommée

$C_h^*$  : concentration homogène de l'espèce générée

$C^{\max}$  : concentration maximale de l'espèce générée

$C_{\text{plug}}^{\max}$  : concentration maximale de l'espèce générée à l'intérieur d'un plot

$Ca$  : nombre capillaire

$G$  : distance séparant deux électrodes

$G_h$  : distance d'homogénéisation de l'espèce consommée

$G_h^*$  : distance d'homogénéisation de l'espèce générée

$H$  : hauteur du canal

$L$  : largeur du canal ou longueur des électrodes

$Pe$  : nombre de Péclet

$Re$  : nombre de Reynolds

$W$  : largeur d'une électrode de travail

$W_c$  : largeur de l'électrode collectrice

$W_g$  : largeur de l'électrode génératrice

$W_{\text{front}}$  : largeur d'un front de concentration

$W_{\text{opt}}$  : largeur optimale d'une électrode sonde de concentration

$W_{\text{grad}}$  : largeur d'un gradient entre les deux lignes d'isoconcentration  $C/C_{\max} = 0.5$

$X, Y, Z$  : coordonnées cartésiennes

$\Delta\tau_{\text{grad}}$  : différence de temps égale à  $(\tau_{0.5}^{\text{down}} - \tau_{0.5}^{\text{up}})$

$\Delta\tau_g$  : durée de saut de potentiel lors de la génération d'un gradient de concentration

$\tau$  : temps

$\tau_{0.5}^{\text{down}}$  : temps correspondant à 0.5  $\Psi_c^{\max}$  en aval d'un gradient de concentration

$\tau_{0.5}^{\text{up}}$  : temps correspondant à 0.5  $\Psi_c^{\max}$  en amont d'un gradient de concentration

$\tau^{\max}$  : temps correspondant à  $\Psi_c^{\max}$

$\Psi$  : courant

$\Psi_c$  : courant de l'électrode collectrice

$\Psi_c^{\max}$  : courant maximal de l'électrode collectrice

$\Psi_{c,\text{plug}}^{\max}$  : courant maximal de l'électrode collectrice dans le cas d'un gradient

$\Psi_g$  : courant de l'électrode génératrice



## Lexique

$\Psi_{\text{CM}}$  : courant de couche mince

$\Psi_{\text{Levich}}$  : courant de Levich

$\Psi_s$  : courant stationnaire

### Abréviations :

**CE** : contre électrode

**FcCH<sub>2</sub>OH** : ferrocène méthanol

**PDMS** : PolyDiMéthylSiloxane

**REF** : électrode de référence

**WE<sub>c</sub>** : électrode de travail collectrice

**WE<sub>g</sub>** : électrode de travail génératrice

# **INTRODUCTION GENERALE**



# Introduction générale

La réalisation de laboratoires sur puce ou « Lab on a chip » (concept introduit dans les années 1990) constitue l'objectif majeur d'un nombre grandissant de projets pluridisciplinaires dans les domaines de la physique, de la chimie ou de la biologie. L'ambition de ce type d'études est d'intégrer sur une puce de quelques centimètres carrés une ou plusieurs fonctions qui pourraient être réalisées en laboratoire. Les dispositifs déjà existants sont par exemple utilisés à des fins de diagnostics et accomplissent de nombreuses analyses biologiques sur des petits volumes d'échantillons sanguins ou sur des cellules humaines. Les objectifs se résument ainsi à l'exécution successive, rapide et contrôlée de protocoles multi-étapes pour lesquels il peut être nécessaire de tester instantanément une multitude de conditions opératoires. L'enjeu de cette thématique est donc la miniaturisation des procédés et des appareillages qui s'accompagne notamment d'une réduction des coûts, d'une amélioration de la portabilité et d'un indispensable gain de temps.

Dans ce contexte, la microfluidique a connu un développement rapide. Elle s'inspire de techniques et de phénomènes que la nature maîtrise déjà parfaitement, à l'image de la sève qui s'écoule dans les capillaires micrométriques des feuilles d'un arbre ou de l'araignée qui produit, pour former sa toile, une fibre de l'épaisseur d'un cheveu. La microfluidique englobe la compréhension, la manipulation et l'exploitation d'écoulements à petites échelles. L'emploi des écoulements assure, outre une diminution des quantités d'échantillons utilisés, une amélioration de la vitesse et du contrôle des processus et surtout une augmentation du rapport surface sur volume qui favorise les transferts de chaleur et les réactions aux interfaces. Cette discipline inclut également les outils nécessaires à la fabrication des systèmes aux dimensions micrométriques.

Parmi les écoulements rencontrés et suivant leurs particularités, la microfluidique se décompose en deux grandes familles. Il existe ainsi la microfluidique continue qui fait intervenir des écoulements monophasiques et la microfluidique digitale ou discrète qui fait intervenir des micro-gouttes. Dans le deuxième cas, l'écoulement est le plus souvent diphasique. Il est considéré comme segmenté. La différence majeure entre ces deux domaines résulte de la présence ou de l'absence de phénomènes de diffusion/dispersion des espèces présentes dans les canaux microfluidiques. Cet aspect conditionnera au regard des performances recherchées les champs d'application.

Ainsi, dans le but de proposer des applications innovantes, il est important de mettre au point des méthodes de détections adaptées à tous les types de micro-volumes et répondant aux contraintes liées aux écoulements mis en jeu. Elles doivent être compatibles à la fois avec les particularités des très petits volumes à analyser et surtout suffisamment sensibles afin de détecter de très faibles quantités d'échantillons. Jusqu'à aujourd'hui, ce sont les méthodes optiques qui sont les plus utilisées grâce à leur facilité de mise en œuvre et à leur coût relativement raisonnable. Néanmoins, elles présentent quelques inconvénients qui peuvent être limitants en termes de perspectives, comme la nécessité d'utiliser des matériaux transparents, de marquer les éléments à analyser (techniques de fluorescence) ou de faire usage d'appareillages souvent encombrants.

Dans ce cadre, l'électrochimie apparaît comme étant une méthode alternative et complémentaire aux techniques couramment employées. En effet, elle permet d'effectuer une détection fiable et reproductible alliant facilité et faible coût d'utilisation. D'autre part, elle répond parfaitement aux contraintes de miniaturisation imposées par la microfluidique grâce à l'usage d'ultramicroélectrodes. Celles-ci, outre leurs dimensions micrométriques, garantissent une réduction de la chute ohmique, une diminution de la constante de temps du signal et une augmentation de la sensibilité des mesures. Pour finir, les possibilités d'intégration ne se limitent pas aux électrodes elles-mêmes puisque tout l'appareillage incluant le potentiostat peut également être miniaturisé grâce aux avancées de l'industrie en microélectronique. Malgré la contrainte d'utiliser des analytes électroactifs, l'électrochimie semble donc incontournable parmi les techniques de détection ou de génération associées aux dispositifs microfluidiques.

Cependant, dans le domaine particulièrement actif de la microfluidique, il existe peu d'études faisant mention du couplage avec l'électrochimie. Cela peut s'expliquer par la complexité du traitement des mesures ainsi que par la nécessité de connaître précisément l'ensemble des processus se produisant au voisinage des électrodes. Ainsi, les travaux entamés au laboratoire, à la fois sur les plans théoriques et expérimentaux, ont notamment pour objectif d'aboutir à une meilleure compréhension du transport de masse suivant différentes configurations possibles de dispositifs. La finalité de ces études consiste à établir un ensemble de prévisions à partir de simulations numériques, en s'appuyant sur des comportements limites, puis à les valider expérimentalement. Un certain nombre de cas a d'ores et déjà été étudié, en régime stationnaire ou transitoire, pour des électrodes isolées, couplées ou encore en réseau à

l'intérieur de canaux microfluidiques. Certains concepts innovants ont également pu être clairement définis.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans la continuité de ces recherches menées au laboratoire. Toutefois, contrairement aux conditions qui ont été explorées jusqu'à maintenant et qui concernaient des écoulements monophasiques, nous tenterons d'élargir le champ d'investigation à celui de la microfluidique digitale en abordant le cas d'écoulements diphasiques. La détection de micro-volumes sera ainsi l'objectif principal de ce travail. Cela concernera dans un premier temps la génération et la détection contrôlées de gradients de concentration en écoulement monophasique. Ce travail sera étendu dans un second temps à celui de la détection du contenu de gouttes.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrira tout d'abord le contexte d'étude en présentant quelques généralités et principes issus de la microfluidique. Les caractéristiques des écoulements mis en jeu seront détaillées avant de dresser un état de l'art concernant la microfluidique de gouttes. Ceci permettra de présenter ensuite les différentes techniques utilisées pour générer des gouttes, pour les manipuler mais aussi pour les faire interagir avec leur environnement. Le couplage entre microfluidique et électrochimie sera ensuite abordé à travers les principaux résultats obtenus au laboratoire. Enfin, une présentation de quelques travaux sera menée sur la caractérisation de gouttes ou la détection de leur contenu par voie électrochimique.

Le deuxième chapitre concernera la mise en œuvre de dispositifs microfluidiques capables de générer et de détecter électrochimiquement des gradients de concentration. A cette fin, des systèmes à deux électrodes couplées seront étudiés en écoulement monophasique au moyen d'une approche théorique, puis d'une validation expérimentale. Les résultats permettront d'approfondir dans ces conditions l'étude du transport de masse mais aussi de contrôler ces micro-volumes avec la plus haute résolution spatio-temporelle.

Le troisième chapitre s'intéressera à l'utilisation récente d'écoulements diphasiques et en l'occurrence à celle de gouttes circulant à l'intérieur de microcanaux. Il sera ainsi consacré à la détection électrochimique du contenu de gouttes et à l'étude du transport de masse au cours de leur détection. Cet aspect impliquera la mise en œuvre expérimentale de microdispositifs innovants permettant l'analyse totale ou partielle d'espèces électroactives contenues à l'intérieur des gouttes.



**CHAPITRE 1**

**ETAT DE L'ART**





# Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce premier chapitre sera consacré à la description du contexte d'étude dans lequel s'inscrivent ces travaux. Le but sera donc de présenter ici le cadre disciplinaire et plus particulièrement l'état d'avancement des travaux et des outils existants. Compte tenu de notre intérêt pour le couplage entre la microfluidique et l'électrochimie, les principaux travaux traitant de la mise en place d'une détection d'espèces électroactives à l'intérieur de microcanaux seront exposés.

Dans un premier temps, une présentation des caractéristiques d'écoulements permettra d'introduire deux sous-domaines complémentaires de la microfluidique. Il s'agira d'une part de la microfluidique dite « continue » qui met en jeu des écoulements de fluides à petites échelles contrôlés par capillarité, différence de pression, méthodes électrocinétiques ou systèmes acoustiques [1-5]. Cela concernera d'autre part la microfluidique dite « discrète » ou « digitale » qui rassemble toutes les méthodes de manipulation de gouttes individuelles contenues dans une phase non miscible [6-12]. Cette dernière, dont le développement est beaucoup plus récent, fera l'objet d'une étude bibliographique concernant les techniques et méthodes utilisées pour la formation et la manipulation des gouttes.

Dans un second temps, un exposé des principaux résultats obtenus précédemment au laboratoire sera réalisé. Ceux-ci constitueront les bases nécessaires à la fois pour la mise en œuvre des dispositifs expérimentaux mais également pour l'interprétation des processus mis en jeu. Enfin, un inventaire des études portant sur la détection d'espèces électroactives sera effectué. Il permettra de justifier les approches envisagées dans le cadre de cette étude.

## 1 Microfluidique

Malgré des principes anciens basés notamment sur les travaux expérimentaux de Jean Louis-Marie Poiseuille [13] ou théoriques de Navier puis Stokes, la microfluidique est une discipline dont le développement est relativement récent. En effet, c'est dans les années 90 que sont apparus les premiers dispositifs d'analyses intégrés sur puces microfluidiques, nommés communément microTAS pour Micro Total Analysis System [14]. Les premières revues

portant sur la microfluidique sont publiées en 2002 [15, 16]. La possibilité de fabriquer des microsystèmes dans un temps très court et à faible coût à l'aide de techniques de lithographie douce, inspirées des techniques de l'industrie microélectronique, a été un élément déterminant dans l'avènement et le développement de cette thématique [12, 16-19].

## 1.1 Grandeurs caractéristiques des écoulements

Les dimensions micrométriques des canaux microfluidiques leur confèrent des propriétés particulières. Un rapport surface sur volume élevé et le confinement permet de favoriser le transport de masse ainsi que les phénomènes de capillarité. Des revues très complètes rassemblent toutes les notions physiques utiles à l'étude des écoulements microfluidiques [20, 21]. De nombreuses grandeurs adimensionnées sont définies pour décrire les différents phénomènes intervenant lors de l'écoulement de fluide. Trois d'entre elles sont retenues pour appréhender plus facilement les caractéristiques d'un système microfluidique.

### *Le nombre de Reynolds $Re$*

Le nombre de Reynolds caractérise la nature du régime de l'écoulement d'un fluide incompressible qui peut être laminaire, transitoire ou turbulent. Il compare les forces d'inertie aux forces visqueuses et s'exprime par la relation :

$$Re = \frac{\rho u h}{\eta} \quad (1.1)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $\eta$  sa viscosité dynamique,  $u$  la vitesse linéaire moyenne de l'écoulement, et  $h$  la longueur caractéristique qui, dans le cas présent, est choisie comme étant la hauteur du canal.

Lorsque  $Re < 2000$ , l'écoulement est laminaire. Il devient turbulent pour  $Re > 2300$ .

Dans les conditions particulières de la microfluidique, pour lesquelles les dimensions caractéristiques varient de un à quelques centaines de microns, la valeur de  $Re$  est en général inférieure à 1 pour la plupart des fluides et vitesses utilisés (exemple : pour une viscosité dynamique égale à  $10^{-3}$  Pa s, soit  $10^{-3}$  kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, une masse volumique de 1000 kg m<sup>-3</sup>, une hauteur de  $1 \cdot 10^{-4}$  m,  $Re < 1$  pour des vitesses moyennes inférieures à 0.01 m s<sup>-1</sup>). Les forces

visqueuses sont donc prépondérantes et les forces d'inertie négligeables. L'écoulement est laminaire et se propage selon la géométrie du système de façon régulière ou stationnaire.

De plus, si l'écoulement est assuré de manière externe par une différence de pression, de part et d'autre des extrémités du canal, alors le profil de vitesse présente une allure parabolique de type Poiseuille. La condition de non-glissement permet de considérer une vitesse tangentielle nulle aux parois. La vitesse sera maximale au centre du canal.

### ***Le nombre de Péclet $Pe$***

Le nombre de Péclet caractérise le transfert de masse en fonction du régime hydrodynamique. Il compare le flux convectif représenté par la vitesse moyenne de l'écoulement  $u$  et le flux diffusif  $D/h$  d'une espèce sur une hauteur de canal  $h$  ( $D$  étant le coefficient de diffusion de l'espèce). Il est défini par la relation suivante :

$$Pe = \frac{u h}{D} \quad (1.2)$$

En régime laminaire, l'homogénéisation d'une espèce dans un microcanal s'effectue donc par diffusion, transversalement au sens de l'écoulement. Pour une vitesse d'écoulement donnée, elle est atteinte localement d'autant plus rapidement que la hauteur  $h$  du canal est petite.

Le nombre de Péclet est relié au nombre de Reynolds par la relation :

$$Pe = Re \frac{\eta}{\rho D} \quad (1.3)$$

### ***Le nombre capillaire $Ca$***

Dans le cas d'un écoulement diphasique de deux fluides non miscibles et avec la formation de gouttes (exemple : gouttes d'eau dans l'huile), le fluide mouillant les parois du canal constitue la phase continue (huile) et le fluide moins mouillant constitue la phase dispersée (eau). Ainsi, les gouttes d'eau sont déplacées par la phase continue. Les forces en présence sont des forces capillaires liées à l'interface entre les deux fluides et des forces visqueuses. Le nombre capillaire est une grandeur qui compare les forces visqueuses aux forces capillaires en fonction d'une vitesse caractéristique du système. Il s'exprime par la relation suivante :

$$Ca = \frac{\eta u}{\gamma} \quad (1.4)$$

avec  $\eta$  viscosité dynamique de la phase continue,  $u$  sa vitesse moyenne d'écoulement et  $\gamma$  la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée.

Pour des écoulements laminaires, la forme d'une goutte résulte d'une compétition entre les forces capillaires qui tendent à minimiser sa surface de contact avec le fluide environnant et les forces visqueuses, qui favorisent son élongation dans la direction de l'écoulement. Lorsque les effets visqueux sont négligeables devant les effets capillaires ( $Ca \ll 1$ ), la goutte adopte alors la forme d'équilibre qui minimise sa surface.

En microfluidique, le nombre capillaire peut varier entre  $10^{-4}$  et 10 ce qui traduit la possibilité de domination d'une force sur l'autre.

## 1.2 Modes d'écoulement

Compte tenu des développements importants de la microfluidique digitale, il est raisonnable de se poser la question du choix de la technique microfluidique à mettre en œuvre suivant l'objectif de l'étude considérée. Ainsi, quelques aspects de chacune de ces deux techniques sont présentés dans ce paragraphe.

### 1.2.1 La microfluidique continue

La microfluidique continue, qui met en jeu des écoulements laminaires, présente l'avantage d'une modélisation du transport d'espèces facilitée. En revanche, l'absence de turbulence limite l'efficacité du mélange de solutés. Dans un tel système, les espèces se déplacent suivant le sens de l'écoulement du fluide mais elles sont également soumises aux phénomènes de diffusion suivant les trois directions de l'espace du canal microfluidique. Ces phénomènes de diffusion sont mis à profit dans certaines applications.

#### *Diffusion transverse*

La diffusion transverse est la diffusion perpendiculaire au sens d'écoulement du flux, sur la largeur du canal (cas d'un canal à section rectangulaire). Elle a pour effet d'homogénéiser la composition de la solution dans le canal d'étude et de favoriser les mélanges.

Dans le cas de canaux sous forme de Y, deux solutions initialement homogènes mais différentes en composition sont introduites simultanément dans un canal principal suivant des écoulements à co-courant (ou co-flux) (Figure 1.1 A). La diffusion transverse a lieu à l'interface entre les deux écoulements. Le suivi de ce phénomène permet la détermination de coefficient de diffusion [22, 23], l'étude de cinétiques réactionnelles [24], ou la séparation d'objets [25, 26].

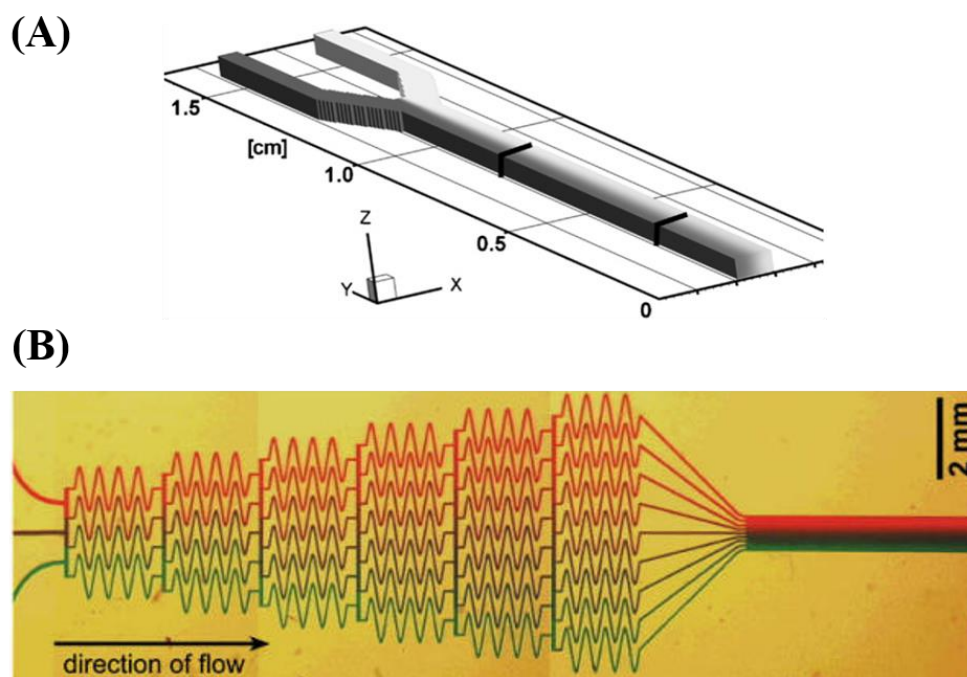


Figure 1.1 : (A) Canal en forme de Y permettant l'entrée simultanée dans le canal principal de deux solutions initialement homogènes mais différentes en composition. La diffusion transverse a lieu dans le canal principal à l'interface entre les deux écoulements [22]. (B) Photographie montrant la géométrie d'un dispositif capable de générer un gradient de concentration à partir de trois écoulements (rouge, violet et vert) de colorants purs (sur la gauche de la figure). Par des séries de divisions et/ou combinaisons des canaux, dont l'écoulement est assuré de la gauche vers la droite, un gradient de concentration se forme sur toute la largeur du canal (sur la droite de la figure) perpendiculairement au flux [27].

Un autre exemple est celui d'un réseau microfluidique composé d'une série de diluteurs bien choisis, de façon à obtenir en sortie un gradient d'espèces chimiques perpendiculairement au sens de circulation du fluide (Figure 1.1 B) [27, 28]. La diffusion transverse permet alors de lisser en aval la variation de concentration. La génération d'un gradient linéaire de

concentration dans un canal microfluidique constitue un enjeu important dans de nombreuses applications. La plupart d'entre elles concerne des problématiques biologiques [29, 30], mais également la fonctionnalisation de surface [31, 32], la fabrication contrôlée de matériaux inhomogènes [33, 34], la titration potentiométrique [35] ou encore des applications physiques visant à créer un guide d'onde en jouant sur l'indice de réfraction du liquide [36].

Si le seul objectif est celui de mixer, un mélange par diffusion reste relativement lent et peut être considéré comme critique. Différentes approches peuvent être envisagées [12, 37] : mélange par diffusion seule, mélange chaotique avec un canal en forme de zigzag ( $Re$  élevés) ou encore mélange avec des chevrons ( $Re$  faibles). Dans ce dernier cas, les chevrons induisent des phénomènes de cisaillement au passage de deux flux laminaires en écoulement à co-courant (Figure 1.2) [38]. Une méthode active consiste quant à elle à mettre en place une perturbation mécanique [39].

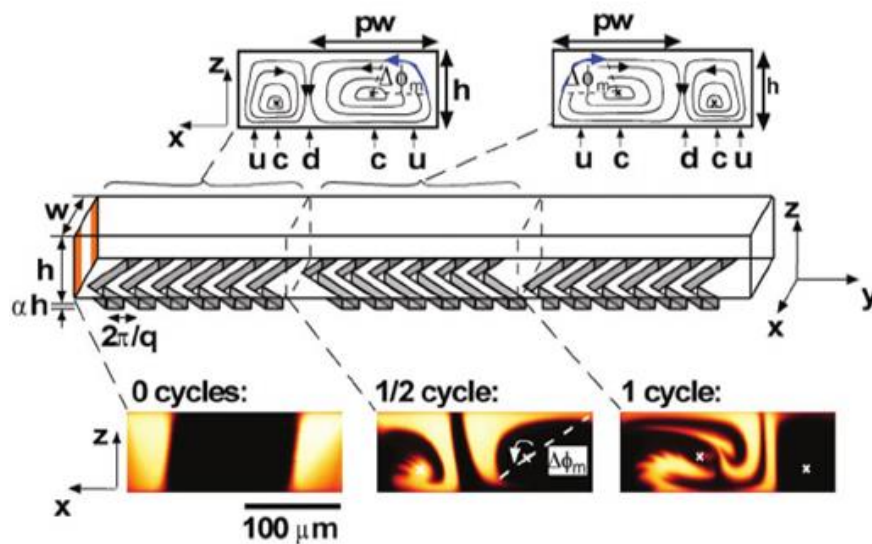


Figure 1.2 : Exemple de mélangeur passif. Le plancher du microcanal est recouvert de chevrons dont la géométrie varie selon leur position. Cette stratégie permet d'induire des phénomènes de cisaillements lors du passage de deux fluides dont les écoulements sont laminaires [38].

### Dispersion Taylor-Aris

Au-delà des phénomènes de diffusion transverse, lorsque la solution est homogène sur toute la section du canal, un autre phénomène important est à prendre en compte. Il s'agit de la

dispersion de Taylor-Aris (diffusion longitudinale) [3, 20, 40, 41]. Ce processus, associé aux écoulements de type Poiseuille, est responsable de l'étalement de soluté le long de l'axe du canal. Ces solutés peuvent provenir d'échantillons de solution ayant été préalablement traités ou provenant d'une étape de séparation, d'une injection ou d'une élution en amont du canal. La dispersion est régie par une constante de diffusion effective  $D_{\text{eff}}$  dont l'expression a été établie par Taylor-Aris :

$$D_{\text{eff}} = D(1 + \beta Pe^2) \quad (1.5)$$

où  $\beta$  est le coefficient de dispersion, qui dépend de la forme de la section du canal. Dans cette expression, le terme 1 rend compte de la composante de diffusion réelle et l'autre terme de la composante de dispersion.

Aux fortes vitesses d'écoulement ( $1 \ll \beta Pe^2$ ),  $D_{\text{eff}}$  croît suivant le carré de la vitesse. La solution se disperse alors suivant l'axe de l'écoulement beaucoup plus vite que la diffusion réelle. Ainsi l'élargissement sur l'axe d'écoulement d'une bande de soluté par diffusion/dispersion suit une dépendance en  $(D_{\text{eff}} t)^{1/2}$  au cours du temps. Par conséquent, les opérations de manipulation, de caractérisation ou d'analyse de micro-volumes nécessitent d'être réalisées à des échelles de temps très courtes afin d'éviter un étalement et donc une dilution trop importante.

La microfluidique continue ou monophasique présente, de par la dispersion de Taylor-Aris, une limitation pour l'étude de microvolumes (transport, analyse, suivi...).

### 1.2.2 La microfluidique digitale

La microfluidique « digitale » repose sur l'utilisation de plusieurs fluides non miscibles, par exemple des gouttes d'un fluide s'écoulant dans un autre fluide et permet un contrôle inégalé des propriétés physico-chimiques des gouttes et de leur volume, du picolitre au nanolitre. Elle constitue donc un moyen de compartimenter l'écoulement et de manipuler avec une grande répétabilité ces micro-volumes sur de grandes distances.

Les écoulements diphasiques ont ainsi principalement été employés pour entraîner une segmentation de l'écoulement. Sont distingués dans la littérature les systèmes diphasiques liquide/liquide de type eau dans huile (W/O) ou huile dans eau (O/W) [42-44] dont la phase dispersée forme un « plug » ou plot, et les systèmes diphasiques liquide/gaz dont la phase



dispersée forme un « slug » (Figure 1.3) [45]. Dans le cas d'un plot (Figure 1.3 A), les espèces qu'il contient ne sont pas en contact avec les parois du microcanal.

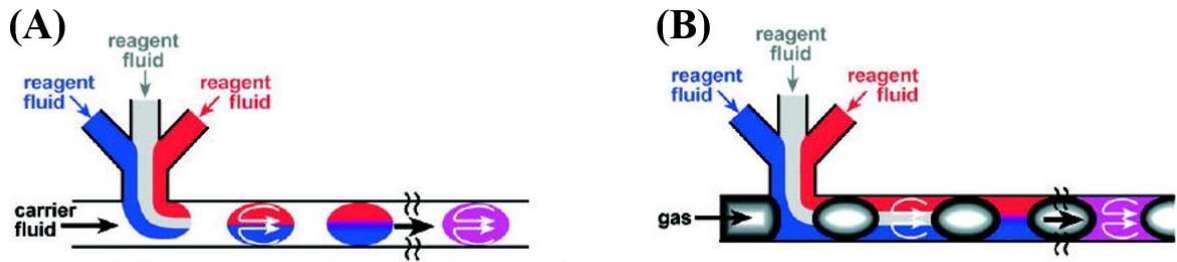


Figure 1.3 : (A) Exemples de « plugs » de phase liquide aqueuse encapsulés dans une phase continue liquide organique non miscible. (B) Exemples de « slugs » de phase liquide séparés par une phase gazeuse [45].

Il existe également des systèmes tri-phasiques liquide-liquide-gaz qui correspondent en quelque sorte à une double segmentation du flux (Figure 1.4 A) [46, 47]. Ceux-ci ne seront pas abordés dans la suite de cette étude bibliographique tout comme les études portant sur les doubles émulsions (Figure 1.4 B) [48, 49]. Néanmoins, ils illustrent la complexité des études envisageables en microfluidique digitale.

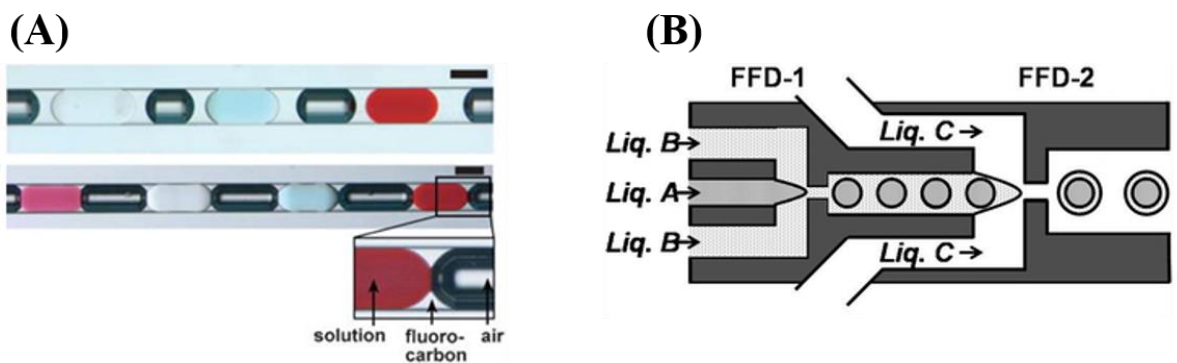


Figure 1.4 : (A) Exemples de « plugs » de phase liquide aqueuse dispersés dans une phase organique et séparés par des bulles d'air [46]. (B) Schéma d'un dispositif microfluidique permettant la formation de doubles émulsions. Le système dispose de deux géométries à focalisation d'écoulements consécutives (FFD-1 et FFD-2, Flow Focusing Device) [49].

Depuis les années 2000, la possibilité de segmenter les écoulements en créant des micro-volumes parfaitement définis a contribué au développement de la microfluidique de gouttes. Cette thématique en constante évolution présente ainsi deux grandes problématiques : la formation et la manipulation de ces micro-volumes. Ils peuvent être considérés comme des microréacteurs indépendants les uns des autres qui pourront être caractérisés ou analysés individuellement. De nombreuses fonctions sont réalisables avec les gouttes (production, fusion, fragmentation, dilution, concentration, déformation de gouttes, etc..) comme cela sera discuté dans les paragraphes suivants.

Les gouttes formées sont de véritables microréacteurs « clos », sans dispersion de leur contenu, permettant un mélange rapide et efficace des réactifs, un meilleur contrôle des temps de réactions ainsi que des transferts de chaleur rapides entre le fluide porteur et la goutte. En effet, le rapport surface sur volume est élevé impliquant des effets de surface exaltés.

De surcroît, de très nombreuses études basées notamment sur l'utilisation de méthodes optiques ont permis de mettre en évidence un mélange rapide et efficace des espèces qu'elles contiennent lors de leur déplacement dans un microcanal [20, 50, 51]. Ces deux caractéristiques essentielles liées à l'utilisation de gouttes créées à partir d'écoulements diphasiques justifient l'attrait grandissant de ce champ de la microfluidique. Ceci permet notamment d'envisager des applications extrêmement variées tant au niveau de la chimie, de la biologie ou à l'interface de ces deux disciplines [45, 52-54] (voir ci-après, section 1.3.4). Toutefois, il est généralement plus difficile de décrire dans ce cas les écoulements du fait qu'ils font intervenir des régimes plus complexes.

### **1.3 Microfluidique de gouttes**

Dans cette partie, seront tout d'abord exposées les principales études traitant de la formation et du maniement de gouttes à l'intérieur d'un canal microfluidique. Ensuite, seront abordées les différentes techniques permettant de les caractériser. Enfin, une liste non exhaustive de grandes applications sera présentée.

#### **1.3.1 Génération de gouttes**

La formation de gouttes en flux ou « train de gouttes » est pilotée soit de manière passive, soit de manière active [8, 10, 55]. Les méthodes actives utilisent certaines conditions

employées avec les méthodes passives en y ajoutant l'intervention d'une source extérieure ou bien en jouant sur la mobilité de certaines zones du canal [56-58] afin d'interagir directement avec les écoulements.

A l'inverse, les méthodes passives, qui sont les plus utilisées, mettent en jeu une géométrie de canal spécifique (forme et orientation des canaux) permettant de déformer l'écoulement des deux phases considérées et d'accroître les instabilités au niveau de leurs interfaces. La génération des gouttes va dépendre de l'orientation du canal d'où arrive la phase dispersée par rapport au canal de phase continue ainsi que de la forme de la jonction entre ces deux canaux. Les principales géométries peuvent être classées en trois catégories :

- la géométrie à écoulements parallèles ou « co-flow » [59-61], dans laquelle la phase dispersée est encerclée puis segmentée par la phase continue (Figure 1.5 A),
- la géométrie à écoulements croisés dans une jonction en T ou « cross flow » [6, 62-65], dans laquelle une portion de phase dispersée obstrue momentanément le canal puis se détache pour former une goutte (Figure 1.5 B),
- et la géométrie à focalisation d'écoulements ou « flow focusing » [44, 66-72], dans laquelle les différents écoulements passent à travers une striction provoquant l'élongation puis la rupture du jet de phase dispersée crée (Figure 1.5 C).

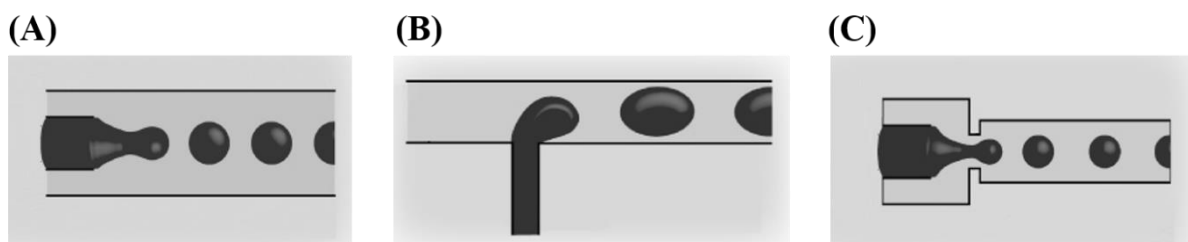


Figure 1.5 : Illustrations des trois principales géométries utilisées pour former des gouttes en flux à l'intérieur d'un canal microfluidique. (A) Géométrie à écoulements parallèles (co-flow). (B) Géométrie à écoulements croisés dans une jonction en T (cross-flow). (C) Géométrie à focalisation d'écoulements (flow-focusing). Dans les 3 cas, le sens de l'écoulement est défini de la gauche vers la droite. La phase continue est de couleur gris clair et la phase dispersée de couleur noir. Ces figures sont adaptées de la référence bibliographique [55].

Selon la géométrie employée, le rapport des vitesses d'écoulement des deux phases (dépendant des valeurs des pressions ou des débits imposés), la viscosité des fluides et leur tension interfaciale ainsi que des propriétés de mouillabilité des parois du canal, différents régimes de formation de gouttes sont accessibles (Figure 1.6) [71, 73-76]. La formation de gouttes fait donc intervenir plusieurs paramètres et la compréhension des mécanismes mis en jeu a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études [10, 55, 64, 77].

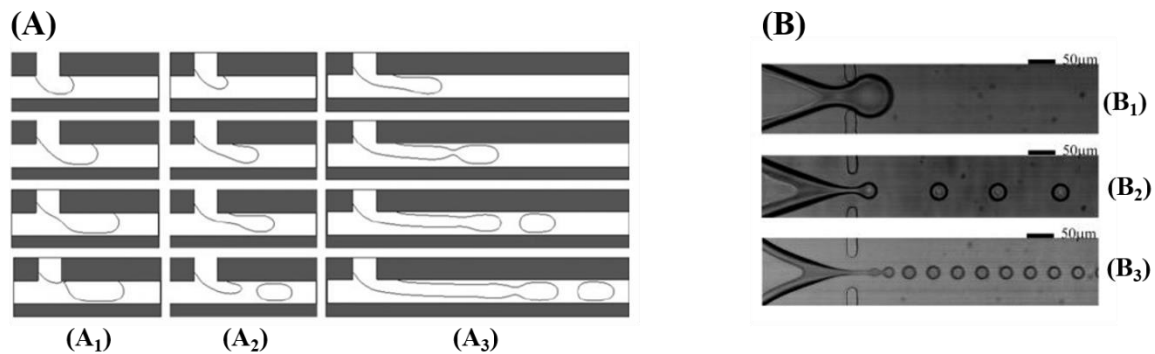


Figure 1.6 : Régimes de formation des gouttes à l'aide d'une géométrie à écoulements croisés dans une jonction en T (A) [74] et à focalisation d'écoulements (B) [71]. Régime de « squeezing » ou pincement (A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>), régime de « dripping » ou égouttage (A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>) et régime de « jetting » ou jet (A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>).

Lorsque l'effet du confinement est moins sensible (c.à.d. à forts débits), il existe deux régimes : « dripping » et « jetting ». Ils sont caractérisés par la formation de gouttes dont la taille est plus petite que la section du canal ou de la striction. Ils se distinguent par la distance séparant la jonction de la zone où les gouttes sont effectivement formées et se détachent. En mode « dripping » les gouttes se détachent à proximité de la jonction contrairement au mode « jetting » où elles apparaissent plus en aval.

Lorsque l'effet du confinement est plus important (c.à.d. aux plus faibles débits), le régime est de type « squeezing ». Les gouttes ont des tailles plus importantes, comparables à la section du canal. Dans ce cas, elles ne sont plus de forme sphérique mais de forme allongée, il est alors commun de parler de plots (ou plugs) de phase dispersée et non plus de gouttes.

L'ajout de surfactant dans les solutions de phase dispersée et continue est une stratégie extrêmement courante pour stabiliser la formation de gouttes et faciliter leur maniement. Une revue très complète décrit l'ensemble des procédés [78].

A noter, l'association de méthodes passives et actives est également concevable pour augmenter les performances des systèmes de génération des gouttes. Par exemple, il est possible de coupler une géométrie flow-focusing avec un contrôle local de la température à l'aide d'un rayon laser [79], ou avec un système piézoélectrique [80] ou encore avec un système acoustique [81].

### 1.3.2 Profils de vitesse à l'intérieur des gouttes

Afin d'étudier de manière précise et fiable les phénomènes de recirculation ayant lieu à l'intérieur des gouttes, l'adaptation de techniques expérimentales plus sophistiquées telle que la vélocimétrie par image de particules (microPIV) est nécessaire [82-88]. Cette technique consiste à suivre le déplacement de nanoparticules sur des durées de temps très courtes à l'aide d'un laser à double impulsion. L'analyse des images obtenues permet alors de reconstituer leur parcours et d'obtenir des informations sur les profils de vitesse à l'intérieur comme à l'extérieur des gouttes.

Dans le cas de gouttes circulant à l'intérieur d'un canal microfluidique de section carrée rectangulaire ou circulaire, les études menées montrent que les champs de vitesse dans une goutte dépendent du nombre capillaire  $Ca$  et du rapport entre les viscosités des deux phases utilisées (Figure 1.7 A). Ils dépendent également du rapport d'aspect de la goutte, de l'épaisseur du film d'huile entourant la goutte et de la présence ou non de surfactants [83, 85, 88-90]. Le rapport d'aspect est défini dans ce cas comme étant le rapport entre la longueur de la goutte et l'une de ses autres dimensions (largeur, hauteur ou diamètre).

Dans de nombreuses conditions d'étude, les phénomènes de recirculation dans la goutte sont imagés par « le mouvement de brasse d'un nageur » [9, 88]. Concrètement, les particules localisées au centre de la goutte se dirigent vers l'avant de la goutte à une vitesse supérieure à la vitesse de la goutte. Ainsi lorsqu'elles atteignent l'interface liquide-liquide en tête de goutte, elles doivent changer de direction le long de la bordure de la goutte comme si elles étaient en quelque sorte écartées puis ramenées vers l'arrière par les mains/bras du nageur. En raison de la conservation de matière, ces mêmes particules vont dans le sens inverse du déplacement de la goutte lorsqu'elles se retrouvent proches des parois du canal (Figure 1.7 B). Cette circulation interne peut modifier l'efficacité d'une réaction chimique se produisant dans la goutte due au degré de mélange qu'elle induit sur les réactifs.

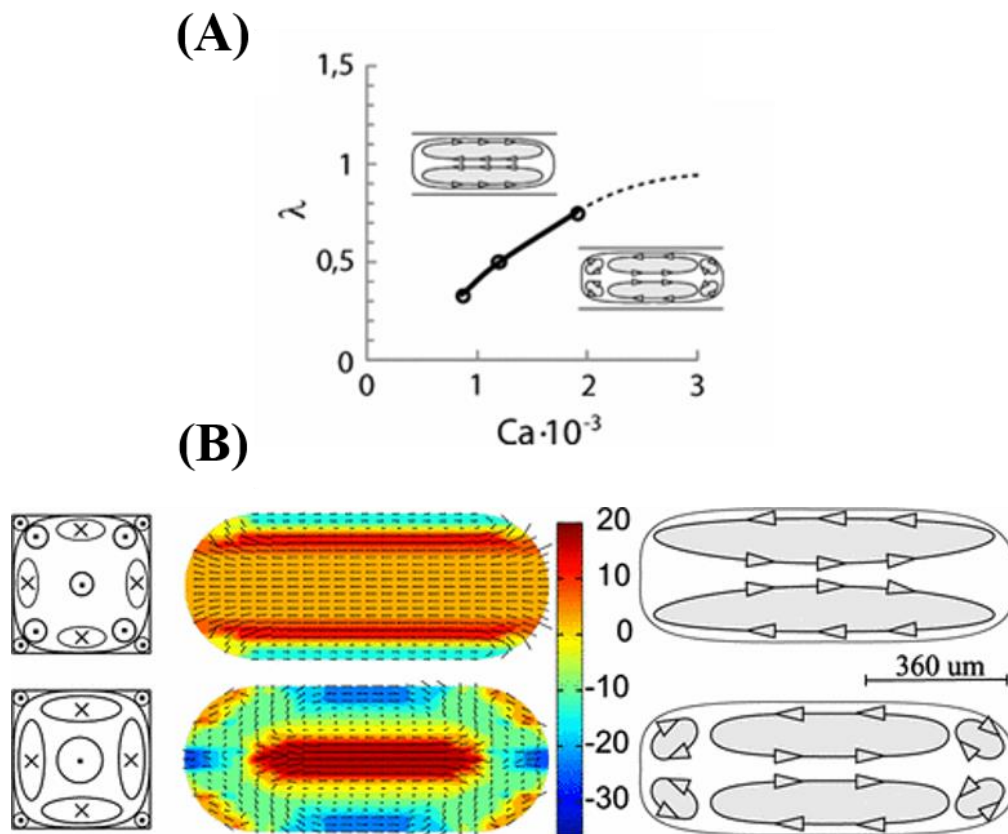


Figure 1.7 : Caractéristiques d'une goutte circulant dans un capillaire de section carrée. (A) Diagramme illustrant la transition entre un champ de vitesse simple ou plus complexe suivant  $Ca$  (le nombre capillaire) et  $\lambda$  (le rapport entre les viscosités de la phase dispersée et de la phase continue). La valeur de  $Ca$  correspondant à la transition est notée  $Ca_{TR}$ . (B) Illustrations représentant les champs de vitesse dans une goutte pour un nombre capillaire  $Ca = 5 \cdot 10^{-4} < Ca_{TR}$  (en haut) et  $Ca = 2 \cdot 10^{-3} > Ca_{TR}$  (en bas). Sur les schémas à gauche (section au centre de la goutte), les points noirs indiquent une direction du flux identique au sens de déplacement de la goutte, à l'inverse les croix indiquent une direction du flux de sens contraire. Les schémas au centre et à droite montrent les champs de vitesse selon un plan situé au milieu du canal. Le code couleur est associé à des vitesses exprimées en  $mm \cdot s^{-1}$  [90].

Peu d'études portent sur des gouttes à fort rapport d'aspect (pour des gouttes plus longues que larges). La Figure 1.8 présente des profils de vitesse obtenus pour des gouttes à rapport d'aspect croissant [85]. Ces résultats montrent que le profil peut atteindre une forme limite. Il devient en effet quasi-parabolique au centre des gouttes pour des vitesses d'écoulement élevées de la phase continue et un rapport d'aspect important supérieure à 20. Ces résultats ont été confirmés par des travaux plus récents [88].

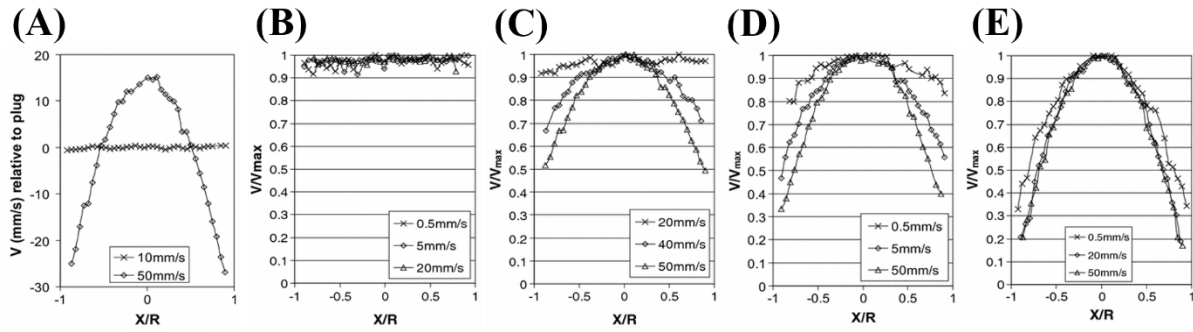


Figure 1.8 : Profils de vitesse construits à partir de mesures de PIV effectuées dans un tube de section circulaire (diamètre : 0.762 mm) pour des plugs de différentes longueurs et diverses vitesses d'écoulement de la phase continue (valeurs indiquées sur chaque figure). (A) Profils de vitesse relative par rapport à la vitesse de déplacement du plug pour un plug de 2.5 mm de long. Profils de vitesse normalisée pour des plugs de 1 (B), 2.5 (C), 7 (D) et 13 mm (E) de long [85].

Les données de cette étude démontrent que le profil de vitesse au travers d'une goutte dépend de la vitesse d'écoulement de la phase continue et de la longueur de la goutte. Pour les plus faibles vitesses et les plus petites gouttes, il n'y a pas de gradient de vitesse avéré à l'intérieur. Cela s'explique facilement par la présence du film mince de la phase continue entre la goutte et les parois du canal. Dès lors, la goutte se comporte en terme de mécanique des fluides comme un corps solide se déplaçant le long du canal, sans condition de glissement. Une augmentation de la vitesse d'écoulement de la phase continue entraîne le développement d'un gradient de vitesse plus élevé tout comme l'augmentation de la longueur des gouttes. Ainsi, les petites gouttes à faibles vitesses génèrent très peu de circulation interne ce qui est le contraire pour les plus grandes gouttes. Ainsi, le degré de mélange à l'intérieur des gouttes peut ne pas être aussi élevé que prévu. Cependant, il est montré qu'il existe une vitesse seuil au-delà de laquelle il n'y a plus d'augmentation des gradients. Cette situation est atteinte pour le cas de grandes gouttes avec un profil de vitesse parabolique (Figure 1.8 E).

### 1.3.3 Manipulation et caractérisation de gouttes

Pour envisager des applications en microfluidique digitale en considérant les gouttes comme étant des vecteurs d'informations ou des microréacteurs, il a fallu développer des outils permettant de les manipuler et de les caractériser.

La manipulation des gouttes englobe le contrôle de leur déplacement, leur tri, les moyens pour les diviser ou pour les faire fusionner mais également la possibilité de favoriser le mélange des espèces qu'elles contiennent ou d'en ajouter de nouvelles.

Les méthodes les plus communes correspondent à un contrôle passif ayant lieu par voie hydrodynamique. A partir de la géométrie des canaux et selon les propriétés de l'écoulement, il est possible de modifier leur cheminement [91-94], d'augmenter la rapidité et l'efficacité du mélange de leur contenu (Figure 1.9 D) [95, 96], de les scinder en deux ou de les faire fusionner (Figure 1.9 A et B) [9, 65, 97-101].

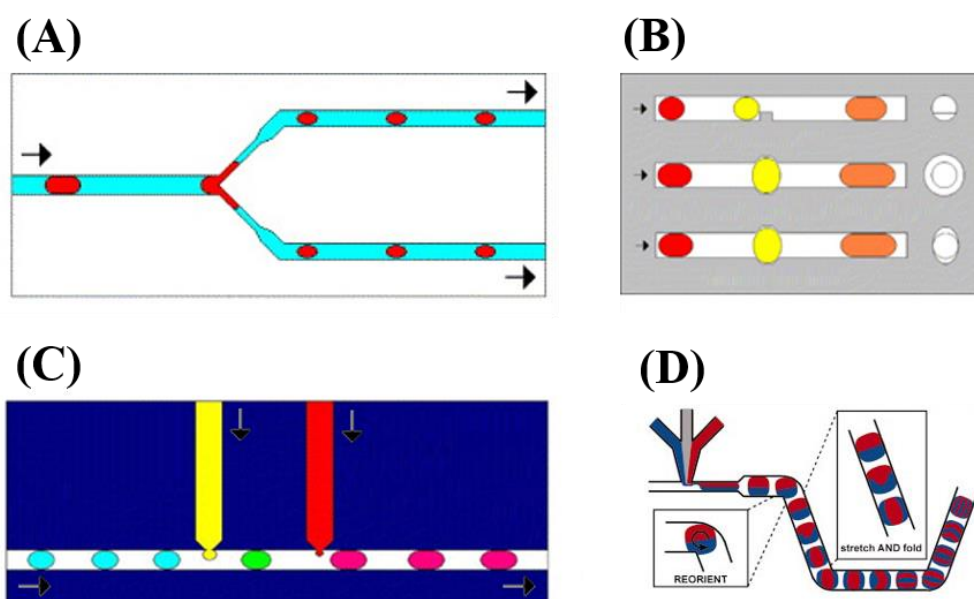


Figure 1.9 : Systèmes microfluidiques permettant d'effectuer la division (A) ou la fusion (B) de gouttes, d'ajouter des espèces supplémentaires à l'intérieur (C) ou d'en mélanger le contenu (D). Dans chacun des cas, les différents comportements sont contrôlés grâce à une géométrie fixée et à des conditions d'écoulement déterminées. Les illustrations sont adaptées des références bibliographiques [101] pour (A), (B) et (C) et [95] pour (D).

D'autres méthodes équivalentes mettant en jeu un contrôle actif peuvent également être employées. Elles interviennent par exemple par des effets thermiques (Figure 1.10 A) [79, 102], mécaniques [103] ou électriques (Figure 1.10 B) [104, 105].



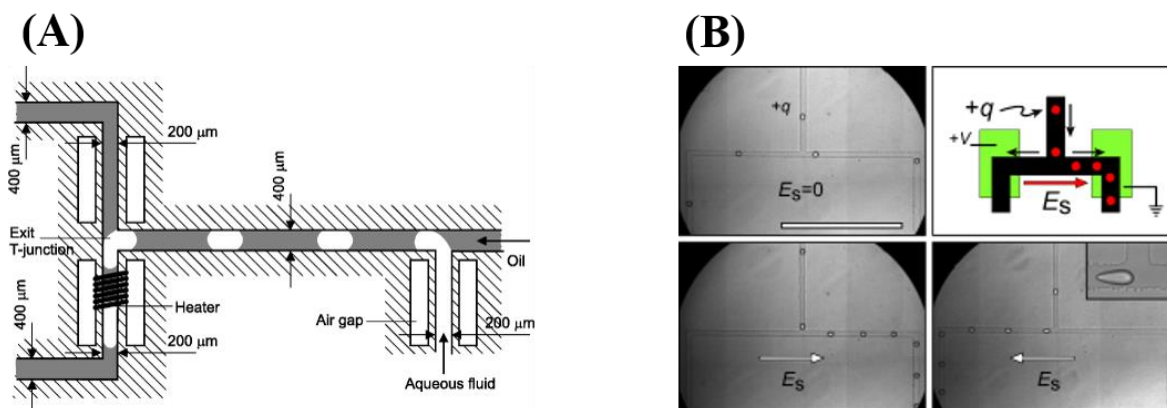


Figure 1.10 : Dispositifs permettant la manipulation de gouttes par effets thermiques (A) [102] ou par effets électriques (B) [104]. Sur la figure de gauche (A), l'augmentation locale de température modifiant la viscosité et/ou la tension interfaciale des fluides. Sur les figures de droite (B), lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué, les gouttes entrent dans le canal de droite ou de gauche alternativement. Lorsque le champ électrique est appliqué et selon son orientation, les gouttes entrent dans un canal plutôt que dans l'autre.

Toujours dans l'optique d'utiliser les gouttes pour des applications liées à la chimie et à la biologie, il est nécessaire de mettre en place des méthodes permettant de les caractériser. La détermination de leur taille ou de leur vitesse ainsi que l'étude de leur contenu et des phénomènes qui s'y déroulent sont primordiales quelles que soient les perspectives envisagées.

Dans ce cadre, ce sont les méthodes optiques (fluorescence, chimiluminescence, plasma de résonance, spectroscopie Raman) qui sont les plus employées [12, 50, 106]. Un équipement composé d'un microscope et d'une caméra est suffisant pour compter les gouttes, évaluer leur vitesse de déplacement ainsi que leur taille – volume [89, 90, 107]. L'analyse du contenu de la goutte peut ensuite être réalisée à l'aide de techniques utilisant la fluorescence qui nécessitent évidemment la présence de fluorophores [95, 96, 108].

D'autres méthodes permettent d'obtenir le même type d'information que ceux obtenus optiquement. Il s'agit entre autres de la spectroscopie de masse [109], de la spectroscopie de diffraction des rayons X [110] et de la résonance magnétique nucléaire [111]. Cependant, peu d'études font mention de techniques électrochimiques. Celles-ci seront détaillées en section 2.2 (p62).

Les méthodes énoncées sont généralement utilisées pour caractériser de manière individuelle les gouttes in situ. Elles sont le plus souvent analysées en dynamique lors de leur déplacement mais il est également possible de les stopper afin d'effectuer une mesure [112-114]. Par ailleurs, il a été également envisagé d'analyser des populations de gouttes. Dans ce cas, elles sont collectées à l'extérieur du dispositif ou dans des chambres dédiées. Ainsi, des techniques d'extraction et de stockage de gouttes ont été mises en œuvre [46, 115].

### 1.3.4 Applications des gouttes en microfluidique

Les champs d'application de la microfluidique de gouttes se sont ainsi multipliés ces dernières années grâce au développement de nombreux outils permettant de les former, de les contrôler, de les caractériser ou encore d'interagir avec leur contenu. Le fait qu'il s'agisse de véritables tubes à essais microscopiques indépendants a ainsi permis d'entrevoir des perspectives intéressantes.

Comme cela a été présenté dans la partie précédente, ce domaine dispose de nombreux outils autorisant l'addition de quantités variables de réactifs [108, 116] et la combinaison ou la division du mélange réactionnel [101], utiles lors de réactions multi-étapes. Les gouttes étant indépendantes les unes par rapport aux autres, il est alors possible de tester successivement un nombre important de conditions opératoires dans un intervalle de temps court [109]. De nombreux procédés chimiques ou biochimiques peuvent ainsi être améliorés.

Il existe deux grands domaines d'applications concernant l'utilisation de gouttes à l'intérieur d'un canal microfluidique [45, 52-54, 117, 118], d'une part la synthèse et l'analyse chimique, et d'autre part l'étude et l'analyse de matériel biologique.

D'un point de vue chimique, il est possible par exemple :

- de synthétiser des micro- ou nano-particules [119-122],
- de synthétiser des petites molécules organiques [123, 124],
- ou d'étudier des cinétiques chimiques [108, 114].

D'un point de vue biologique, il est envisageable par exemple :

- d'analyser des substrats biologiques (ADN/sang) [116],
- d'étudier la cristallisation des protéines [110, 115],

- d'encapsuler, protéger et transporter du matériel biologique [125, 126],
- d'étudier des réactions biocatalytiques en microréacteurs [117],
- et d'étudier des réactions en chaîne par polymérase (PCR) [118].

## 2 Couplage de la microfluidique et de l'électrochimie

En microfluidique monophasique, un certain nombre de travaux montre qu'il est envisageable par voie électrochimique d'évaluer la vitesse de l'écoulement [127-130], de déterminer un coefficient de diffusion [128, 131], de mesurer des cinétiques de réaction [132, 133], ou encore de titrer des molécules électroactives et indirectement des molécules non électroactives par l'intermédiaire d'un médiateur redox [134-136]. Cela est possible grâce à l'intégration de microélectrodes sur les parois des microcanaux. Dans les conditions d'un écoulement monophasique laminaire, le profil de vitesse est connu et les lois régissant le transport de masse au voisinage d'électrodes ont pu être établies. Les travaux théoriques et expérimentaux réalisés au laboratoire sur ce sujet [137-139] dans le cas d'électrodes microbandes localisées sur la paroi d'un canal microfluidique seront résumés dans le paragraphe suivant. C'est à partir de ces travaux que l'on se référera pour le choix des conditions opératoires et la mise en œuvre des expériences dans le cadre de cette étude. Ces travaux antérieurs serviront également pour étudier les profils de vitesse à l'intérieur des gouttes.

En écoulement diphasique, il existe encore peu d'exemples de mise en place de détection d'espèces électroactives dans des systèmes microfluidiques. La dernière partie de cette étude bibliographique sera donc l'occasion de dresser un état de l'art des principaux travaux expérimentaux qui pour la plupart proposent soit de caractériser des gouttes de phase dispersée soit d'identifier/quantifier leur contenu.

### 2.1 Transport de masse au voisinage d'électrodes

Dans la littérature, les différents cas de figures envisagés et étudiés concernent la taille, la forme et le positionnement de l'électrode de travail. Il existe ainsi des travaux où celle-ci se situe en fin de canal, dans le réservoir de sortie sous la forme d'un fil cylindrique, d'une microbande, d'un plot ou encore d'un microdisque [140-142].

Dans le cas d'un canal microfluidique de section rectangulaire, l'emploi d'électrodes sous forme de microbandes positionnées perpendiculairement au sens de l'écoulement est privilégié [143-146]. Il s'agit de motifs faciles à fabriquer par des techniques de lithographie douce. De plus, la largeur du canal peut ainsi correspondre à la longueur de l'électrode qui conserve de par sa géométrie et ses dimensions les propriétés des microélectrodes tout en garantissant un signal électrique et un rapport signal sur bruit élevés [147]. Enfin, ce choix permet d'envisager l'emploi de réseau d'électrodes bandes placées parallèlement les unes aux autres [148, 149].

Le système d'étude peut être décrit suivant un modèle à trois dimensions représenté sur la Figure 1.11. Il comprend donc un canal microfluidique de section rectangulaire alimenté en continu par une solution d'espèce électroactive. La ou les électrodes sous forme de microbandes sont positionnées perpendiculairement au sens de l'écoulement. L'écoulement considéré est laminaire.

Les travaux réalisés au laboratoire sur le transport de masse au voisinage de ce type d'électrode ont pour la plupart été validés par des mesures effectuées par chronoampérométrie. Pour rappel, cette technique consiste à appliquer un potentiel (d'oxydation ou de réduction, suivant l'espèce électroactive présente en solution) à une électrode puis à enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Le potentiel appliqué est en général situé sur le plateau de courant contrôlé par la diffusion-convection.

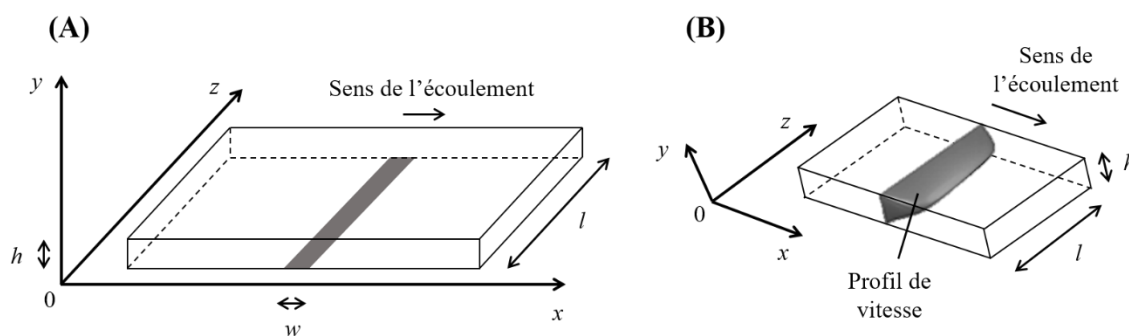


Figure 1.11 : (A) (B) Schéma 3D d'un canal alimenté par un écoulement de solution en régime laminaire. Une microbande est intégrée sur la paroi inférieure du canal et permet la détection des espèces électroactives présentes dans la solution. Cinq paramètres caractérisent le système étudié : la hauteur  $h$  et la largeur  $l$  du canal, la largeur de l'électrode  $w$ , la vitesse moyenne  $u$  et le profil de l'écoulement.

### 2.1.1 Rappels théoriques

#### *Transport des espèces*

Les réactions électrochimiques mises en jeu ont lieu à une interface électrode-solution. Ces réactions pouvant s'écrire :  $A^{z+} + ne^- = B^{(z-n)+}$ , avec  $n > 0$  pour une réaction de réduction et  $n < 0$  pour une réaction d'oxydation, se décomposent en trois étapes successives :

- transport de réactifs vers l'électrode,
- transfert d'électron à l'interface,
- et transport de produits de l'électrode vers la solution.

Pour celles-ci, le transfert électronique est considéré comme suffisamment rapide afin que la loi de Nernst demeure applicable. De plus, l'emploi d'un excès d'électrolyte support permet de s'affranchir du transport de masse par migration. Le transport des espèces à l'électrode est donc régi uniquement par la diffusion-convection [127, 128, 130, 146, 150, 151].

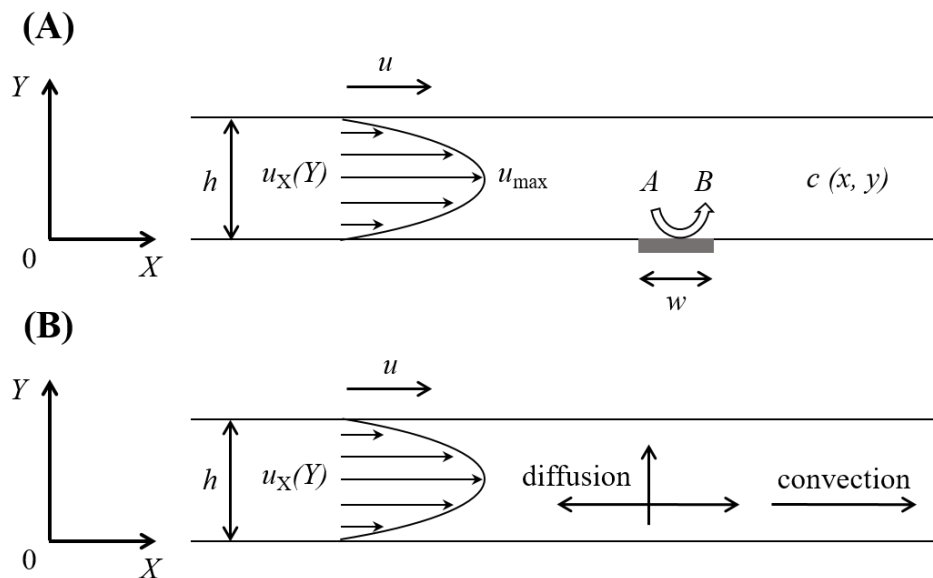


Figure 1.12 : Schémas 2D d'une section d'un canal de hauteur  $h$  contenant une solution électroactive. (A) L'espèce réactive  $A$ , de concentration initiale  $c^0$ , est transformée en l'espèce produite  $B$  au voisinage d'une électrode de largeur  $w$ . La solution est soumise à un écoulement laminaire dont le profil de vitesse est de forme parabolique. Sa vitesse moyenne  $u$  est liée à la vitesse maximale  $u_{max}$  au centre du canal par  $u = 2/3 u_{max}$ . (B) Le transport de masse par diffusion peut avoir lieu suivant les axes  $x$  et  $y$ , alors que le transport de masse par convection n'intervient que dans la direction  $x$ .

L'utilisation d'un canal rectangulaire à fort rapport d'aspect, dont la largeur  $l$  est bien plus grande que la hauteur  $h$ , permet de simplifier le problème et de le ramener à un système à deux dimensions (Figure 1.12 A). Dans ces conditions, les effets de bord sur le profil de vitesse de l'écoulement laminaire ainsi que les effets de la paroi aux extrémités des électrodes bandes sont supposés négligeables vis-à-vis du transport de masse. Ainsi l'étude du transport de masse se fait uniquement dans le repère cartésien ( $Oxy$ ) (Figure 1.12A). L'équation de transport de masse de l'espèce électroactive en présence d'un électrolyte support s'écrit alors [127, 128, 130, 146, 150, 151]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) c - u_x(y) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.6)$$

où  $D$  et  $c$  correspondent respectivement au coefficient de diffusion et à la concentration de l'espèce électroactive et  $u_x(y)$  représente le profil de vitesse de l'écoulement.

Comme le montre l'équation (1.6), la diffusion possède deux composantes (suivant  $x$  et  $y$ ) alors que la convection n'est présente que suivant l'axe  $x$ . En milieu confiné la diffusion suivant l'axe  $y$  est limitée par la hauteur du canal (Figure 1.12 B). Les coefficients de diffusion des espèces consommées et produites sont généralement considérés comme étant égaux.

### ***Profil de vitesse parabolique***

L'écoulement à l'intérieur du canal est assimilable à un écoulement de Poiseuille, ce qui engendre un profil de vitesse de forme parabolique (Figure 1.12 A) donné par l'équation :

$$u_x(y) = 6 u y (1 - y) \quad (1.7)$$

Lorsque la vitesse du flux est suffisamment élevée, l'épaisseur de la couche de diffusion développée par l'électrode est très inférieure au tiers du canal : la portion du profil de vitesse contrôlant le transport de masse à l'électrode peut alors être considérée comme un profil linéaire pour une hauteur inférieure à  $h/4$ , ce qui correspond à l'hypothèse de Lévêque [152]. Il est caractérisé par l'équation :

$$u_x(y) = 6 u y \quad (1.8)$$

***Courant faradique***

Par définition, le courant faradique est proportionnel aux flux des espèces électroactives à la surface de l'électrode. Les flux sont eux-mêmes proportionnels aux gradients de concentration des espèces. Ainsi, pour une électrode en forme de microbande, de largeur  $w$  et de même longueur que la largeur  $l$  du canal, le courant est donné par :

$$i(t) = n F l D c^0 \int_0^w \left( \frac{\partial c(t)}{\partial y} \right)_{y=0} dx \quad (1.9)$$

***Grandeurs adimensionnées***

Pour généraliser le problème, les variables utilisées sont adimensionnées à l'aide de grandeurs caractéristiques. Le choix présenté ci-après est celui adopté au cours des travaux du laboratoire sur cette thématique et sera celui utilisé dans la suite de ce manuscrit [137-139].

Ainsi, les grandeurs géométriques sont rapportées à la hauteur  $h$  du canal :

$$X = \frac{x}{h} \quad ; \quad Y = \frac{y}{h} \quad ; \quad Z = \frac{z}{h} \quad ; \quad W = \frac{w}{h} \quad (1.10)$$

La concentration de l'espèce électroactive  $i$ , consommée ou produite à l'électrode, est adimensionnée par rapport à la concentration  $c^0$  de l'espèce réactive initialement présente :

$$C_i = \frac{c_i}{c^0} \quad (1.11)$$

La variable de temps  $t$  est adimensionnée par rapport au temps caractéristique  $\theta$  représentant le temps que met l'espèce initiale pour parcourir la hauteur du canal par diffusion à partir de l'un de ses bords. Ainsi :

$$\tau = \frac{t}{\theta} \quad (1.12)$$

avec  $\theta$  le temps caractéristique tel que :

$$\theta = \frac{h^2}{D} \quad (1.13)$$

En combinant les équations (1.12) et (1.13), il vient :

$$\tau = \frac{t D}{h^2} \quad (1.14)$$

En tenant compte de l'approximation en 2D et selon la relation qui définit le nombre de Péclet (équation (1.2)), il est alors possible de définir un nombre de Péclet local  $Pe_x(Y)$  reflétant les conditions hydrodynamiques locales dans le canal tel que :

$$Pe_x(Y) = \frac{u_x(y)h}{D} \quad (1.15)$$

En supposant que le flux à l'intérieur du canal se comporte comme un flux de Poiseuille, le profil de vitesse local devient :

$$Pe_x(Y) = 6 Pe Y (1 - Y) \quad (1.16)$$

Dans ce système de notation, l'équation de transport de masse appliquée à l'espèce électroactive  $i$  (équation (1.6)) en considérant un modèle 2D est alors donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial C_i(\tau)}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) C_i(\tau) - Pe_x(Y) \frac{\partial C_i(\tau)}{\partial X} \quad (1.17)$$

De même, le courant adimensionné correspondant devient alors :

$$\Psi(\tau) = \frac{i(t)}{n F l D c^0} = \int_0^W \left( \frac{\partial C_i(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX \quad (1.18)$$

### ***Simulations numériques***

Pour résoudre l'équation de transport de masse, différentes méthodes sont principalement utilisées :

- par éléments finis [150, 151, 153-157],
- par transformées de Laplace [158-160],
- et par résolution dans un espace conforme ou quasi-conforme [161, 162].



Les conditions aux bornes associées à ces équations diffèrent suivant les études ou hypothèses de départ formulées.

### 2.1.2 Cas d'une seule électrode de travail

L'étude du comportement électrochimique d'une électrode à l'état stationnaire a permis de répertorier l'ensemble des régimes accessibles en fonction de la géométrie (taille de l'électrode, hauteur du canal) et des vitesses d'écoulement [137, 146].

En tenant compte des effets de la dispersion de Taylor-Aris, il est montré qu'il est possible de prévoir l'évolution d'un gradient de concentration généré en aval de l'électrode de travail et provenant de son fonctionnement [138].

Pour finir, la notion d'électrode sonde a été introduite pour envisager la détection et par suite la caractérisation de ce type de gradient de concentration avec une haute résolution spatiale et temporelle [139, 163].

#### 2.1.2.1 Régimes de fonctionnement à l'état stationnaire

A l'état stationnaire, deux comportements limites sont connus, l'un correspond au cas où la diffusion prédomine (régime de couche mince) et l'autre au cas où la convection devient dominante (régime de Levich).

Le régime de couche mince est caractérisé par un courant dit de couche mince, noté  $i_{CM}$  [164, 165]. Il est donné par l'équation :

$$i_{CM} = n F c^0 u l h \quad (1.19)$$

Il est donc indépendant de la largeur de l'électrode et varie linéairement avec la vitesse moyenne de l'écoulement. Suivant les variables adimensionnées, il devient :

$$\Psi_{CM} = Pe \quad (1.20)$$

Ce régime intervient dans les cas où l'électrode a une grande surface et aux faibles vitesses d'écoulement. La couche de diffusion-convection est alors limitée par la hauteur du microcanal et l'électrode électrolyse la totalité des espèces passant au-dessus de la zone où elle est implantée.

Le régime de Levich est basé sur l'approximation de Lévêque. Il a été très largement étudié par la communauté scientifique, notamment par Graëtz [152, 166] et Levich [167]. Ce dernier a démontré que le courant stationnaire ne varie pas linéairement avec la vitesse de l'écoulement mais suivant sa racine cubique. Dans le cas d'une électrode bande, ce courant, noté  $i_{\text{Levich}}$ , s'exprime par l'équation :

$$i_{\text{Levich}} = 0.925 n F l c^0 (w D)^{2/3} \left( \frac{4u}{h} \right)^{1/3} \quad (1.21)$$

Suivant les variables adimensionnées, ce courant devient :

$$\Psi_{\text{Levich}} = 1.468 W^{2/3} Pe^{1/3} \quad (1.22)$$

Il correspond alors à l'équation de Meyer [168]. Il est accessible pour des électrodes de faible surface ou pour des fortes vitesses d'écoulement, c'est-à-dire lorsque l'électrode n'électrolyse qu'une fraction de la solution passant au-dessus d'elle.

### ***Diagramme de zones***

En connaissant le courant stationnaire, noté  $\Psi_s$ , il est possible de déterminer les domaines de prédominance de ces régimes en reportant les valeurs des rapports  $\Psi_s/\Psi_{\text{CM}}$  et  $\Psi_s/\Psi_{\text{Levich}}$  en fonction de  $W/Pe$  (Figure 1.13 A). Cette représentation permet de rassembler la plupart de ces valeurs autour de deux variations, miroir l'une de l'autre, traduisant les effets opposés de  $W$  et  $Pe$  [146]. Ces différents comportements électrochimiques ont pu être rassemblés sous la forme d'un diagramme de zones (Figure 1.13 B) sur lequel  $W$  est porté en fonction de  $Pe$ .

Il apparaît alors trois principaux domaines :

- la zone I correspondant au régime de couche mince,
- la zone III correspondant au régime de Levich,
- et la zone II correspondant à la transition entre ces deux précédents régimes.

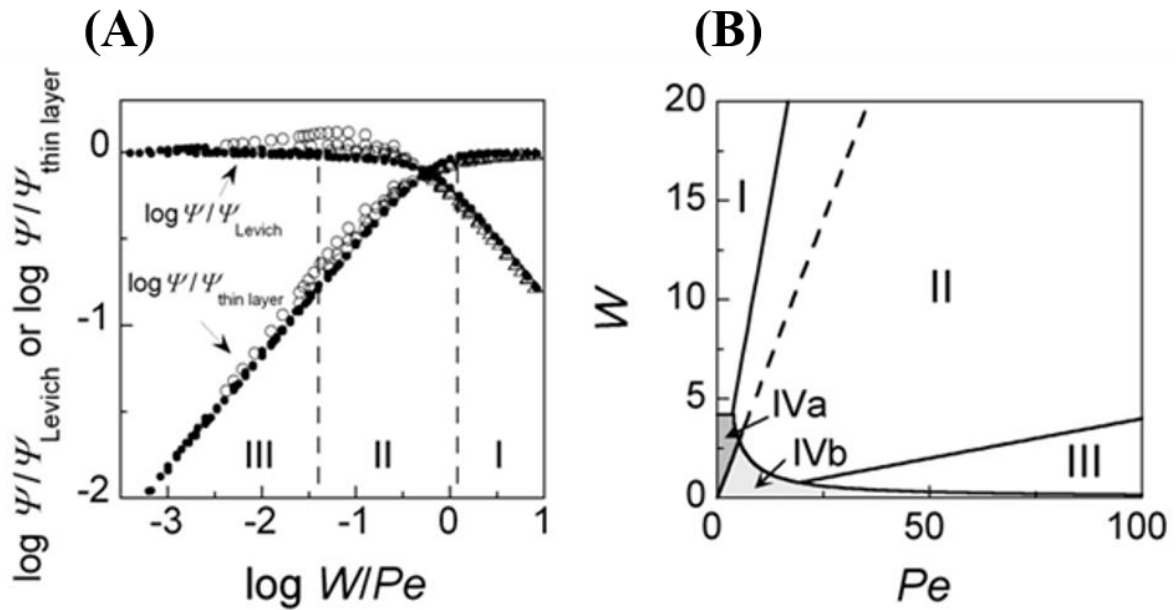


Figure 1.13 : (A) Variations simulées de  $\log(\Psi_s/\Psi_{Levich})$  et de  $\log(\Psi_s/\Psi_{CM})$  en fonction de  $\log(W/Pe)$  pour  $W/Pe > 15$  (cercles noirs) et  $W/Pe < 15$  (cercles vides quand  $W/Pe < 0.56$  et triangles vides quand  $W/Pe > 0.56$ ). Les zones I, II et III sont définies à 5% près : zone I,  $W/Pe > 1.2$ , zone II,  $0.04 < W/Pe < 1.2$  et zone III,  $W/Pe < 0.04$ . Les données reportées sur cette figure ont été obtenues à partir de simulations numériques effectuées pour  $0.25 \leq W \leq 20$  et  $0.15 \leq Pe \leq 400$ . (B) Diagramme ( $W, Pe$ ) décrivant les zones I, II, III, IVa et IVb. La ligne en pointillé correspond à la condition  $\Psi_s/\Psi_{CM} = \Psi_s/\Psi_{Levich} \approx 0.78$  et  $W/Pe \approx 0.56$ . Ces figures sont issues de la référence bibliographique [146].

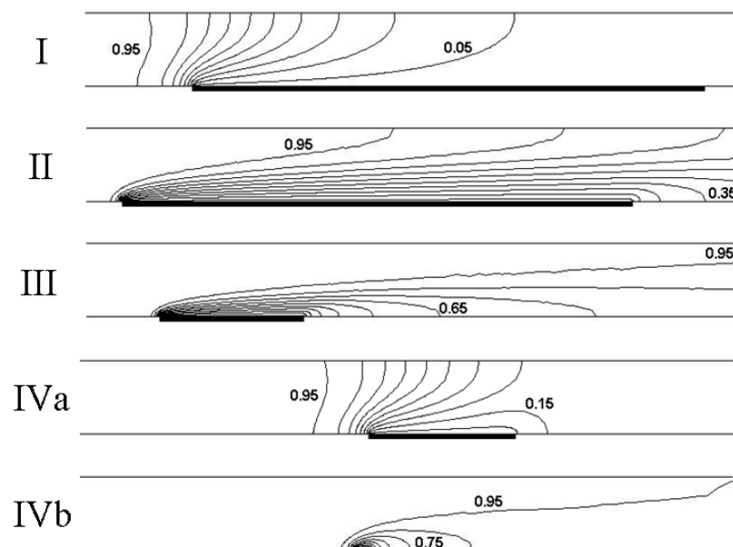


Figure 1.14 : Profils de concentration simulés caractéristiques des zones I ( $W = 7, Pe = 3$ ), II ( $W = 7, Pe = 40$ ), III ( $W = 2, Pe = 90$ ), IVa ( $W = 2, Pe = 3$ ) et IVb ( $W = 0.2, Pe = 30$ ). Les courbes correspondent aux lignes d'isoconcentration variant de 0.05 à 0.95. [146].

D'autres comportements apparaissent aux faibles valeurs de  $W$  et/ou de  $Pe$ . Ceux-ci peuvent être expliqués à partir de la Figure 1.14 illustrant les profils de concentration simulés caractéristiques de chacune des zones.

La zone IVa (Figure 1.14) correspond à une situation proche du régime de couche mince. La couche diffusion-convection atteint entièrement la section du canal tout en se propageant latéralement par diffusion à contre-courant. Les courants observés sont alors plus faibles que ceux du comportement limite.

Inversement, la zone IVb (Figure 1.14) correspond à une situation proche du régime de Levich. Dans ce cas, la dimension de l'électrode est petite par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion-convection. Une diffusion à caractère cylindrique prend place de façon significative sur les deux côtés de l'électrode. Les courants observés sont alors plus élevés que ceux du comportement limite [143, 169].

### ***Efficacité de détection***

Le rapport  $\Psi_s/Pe$  représente le flux relatif d'espèce détectée par l'électrode par rapport à celui traversant le microcanal. Il correspond à une efficacité de collecte ou de détection de l'électrode  $\phi_c$  donné par la relation [146] :

$$\phi_c = \frac{i_s}{n F l c^0 h u} \quad (1.23)$$

La valeur maximale de  $\phi_c$  est égale à 1 dans le cas d'une électrolyse totale. En considérant la conservation de masse, celle-ci est également donnée par la relation :

$$\phi_c = 1 - C_h \quad (1.24)$$

où 1 représente la concentration de l'espèce initiale et  $C_h$  la concentration de l'espèce qui n'a pas été détectée par l'électrode et qui s'est ré-homogénéisée en aval sur la toute la section du canal. De la même façon, on démontre que :

$$\phi_c = C_h^* \quad (1.25)$$

où  $C_h^*$  représente la concentration de l'espèce générée correspondante.

### 2.1.2.2 Front de concentration électrogénéré

#### Création d'un front de concentration

La polarisation de l'électrode engendre un appauvrissement de l'espèce initiale et par conséquent un enrichissement de l'espèce produite localement. Il s'établit ainsi un gradient de concentration. Du fait de l'écoulement, celui-ci est entraîné en aval de l'électrode et prend la forme d'un « front de concentration » à partir du moment où la forme des lignes d'isoconcentration qui le caractérisent devient symétrique et stationnaire (Figure 1.15). Cela correspond à une situation où la perturbation créée se dissipe de façon homogène sur toute la section du canal. Deux paramètres la caractérisent : la concentration homogène  $C_h$  ou  $C_h^*$ , et la distance minimale  $G_h$  ou  $G_h^*$  en aval de l'électrode. Les distances  $G_h$  ou  $G_h^*$  sont celles à partir desquelles les conditions d'homogénéité de la solution sont atteintes respectivement pour l'espèce consommée et l'espèce produite (Figure 1.16).

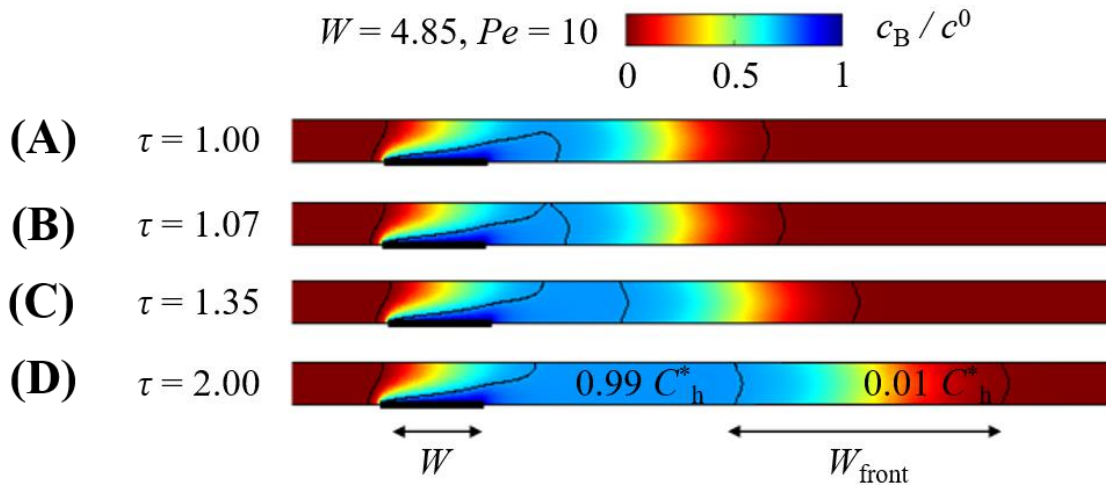


Figure 1.15 : Profils de concentration générés en aval d'une électrode de largeur  $W = 4.85$  pour un nombre de Péclet de 10. Chaque image correspond à un temps donné : (A)  $\tau = 1.00$ , (B)  $\tau = 1.07$ , (C)  $\tau = 1.35$ , (D)  $\tau = 2.00$ . Les lignes noires correspondent aux lignes d'isoconcentration à  $0.99 C_h^*$  et  $0.01 C_h^*$  où  $C_h^*$  est la concentration homogène en espèce B générée à l'électrode. L'étalement du front de concentration généré par l'électrode, notée  $W_{\text{front}}$ , correspond à la distance entre ces deux lignes sur la paroi inférieure du microcanal. [138].

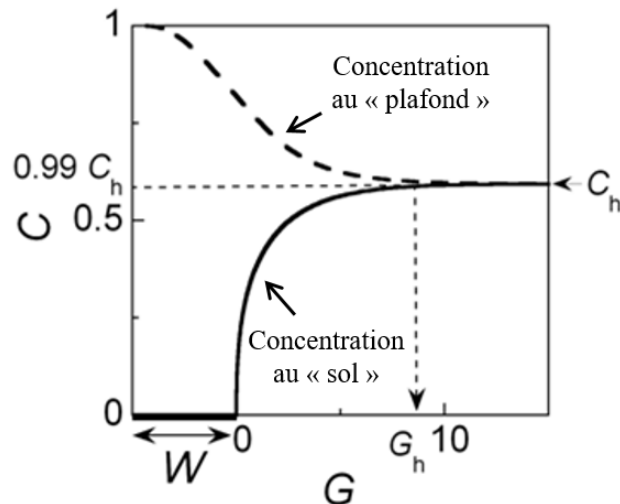


Figure 1.16 : Détermination de  $G_h$  et  $C_h$  et à partir des profils de concentration des espèces A et B simulés à l'état stationnaire ( $W = 5$  et  $Pe = 30$ ), aussi bien sur le sol (ligne continue) que sur le plafond (en lignes tiretées).  $G$  est la distance définie suivant l'axe  $X$  et prise à partir du bord aval de l'électrode.  $G_h$  est la distance à partir de laquelle la condition d'homogénéité est vérifiée pour un pourcentage donné (c'est-à-dire pour un rapport  $C/C_h$  fixé).  $C_h$  est la concentration homogène atteinte lorsque les concentrations sont les mêmes au sol et au plafond [146].

L'homogénéisation de l'espèce générée à l'électrode requiert une distance d'homogénéisation d'autant plus importante que la hauteur de solution sondée par l'électrode est faible, c'est-à-dire  $Pe$  élevé. La largeur d'électrode a peu d'influence sur la valeur de la distance d'homogénéisation dans la gamme de  $Pe$  considéré ( $1 < Pe < 100$ ). Ainsi, les distances  $G_h$  et  $G_h^*$  varient linéairement avec  $Pe$  suivant les relations [138] :

$$G_h = 0.25 Pe \quad (1.26)$$

$$G_h^* = 0.37 Pe \quad (1.27)$$

### **Propagation d'un front de concentration**

La Figure 1.17 illustre la propagation d'un front de concentration au cours de son déplacement le long d'un microcanal. En fonction du temps, la largeur du front de concentration,  $W_{\text{front}}$ , augmente. Cette évolution est contrôlée par le processus de dispersion de Taylor-Aris [1, 3, 40, 41, 170-175].

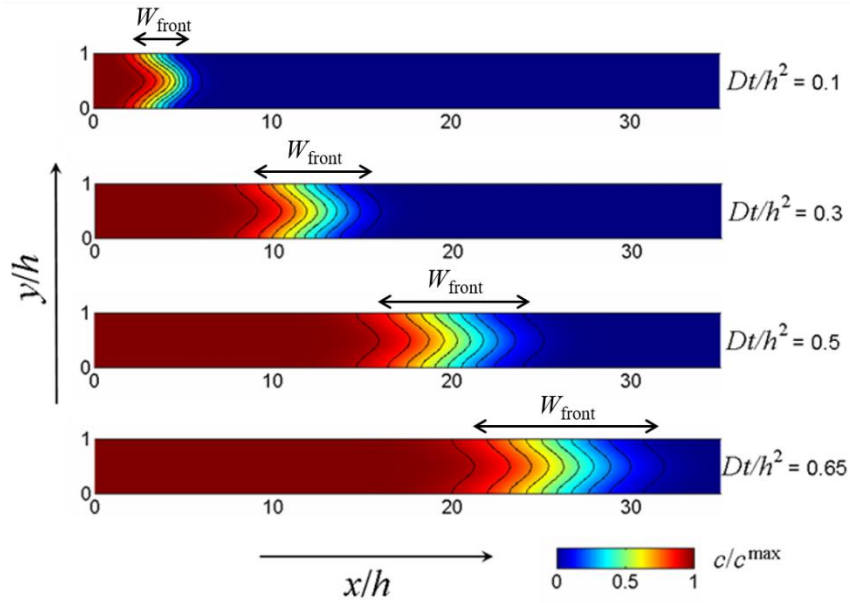


Figure 1.17 : Illustrations montrant la distorsion progressive d'un front de concentration au cours du temps en présence d'un écoulement ( $Pe = 40$ ). Les lignes noires correspondent pour chacun des profils de concentration à dix lignes d'isoconcentration associées à un rapport  $c/c^0$  allant de 0.05 à 0.95. A noter, les valeurs sans dimensions de l'axe  $Y$  ont été multipliées par trois pour permettre un meilleur aperçu des caractéristiques non paraboliques de ces lignes au niveau des parois du canal en raison de la diffusion transverse et latérale [151].

Dans le cas d'un système à deux dimensions (où la largeur du canal  $l$  excède la hauteur  $h$ ) et pour un fluide Newtonien, il a été montré que la constante  $\beta$  permettant d'évaluer le coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  (équation (1.5)) était égal à :

$$\beta = \frac{1}{210} \quad (1.28)$$

Il faut souligner que les effets de dispersion de Taylor-Aris supposent que le canal ait une dimension transversale suffisamment petite pour que la solution reste quasi-homogène sur la section du canal, quel que soit le temps considéré. Ainsi, pour des temps de diffusion supérieurs à  $h^2/D$ , la largeur d'un front de concentration  $W_{\text{front}}$  (Figure 1.15) suit la relation [1, 138, 175] :

$$W_{\text{front}} = \sqrt{K_L \tau} \quad (1.29)$$

avec :

$$K_L = \gamma \left( 1 + \frac{Pe^2}{210} \right) \quad (1.30)$$

où  $\gamma$  est une constante dont la valeur dépend des lignes d'isoconcentration choisies pour définir la largeur  $W_{\text{front}}$  de ce front de concentration [138].

Deux expressions limites de  $W_{\text{front}}$  ont été identifiées à faible et fort  $Pe$ .

- Lorsque la convection est prédominante, c'est-à-dire  $1 \ll (Pe^2/210)$ , la combinaison des équations (1.29) et (1.30) donne :

$$W_{\text{front}} = Pe \sqrt{\frac{\gamma}{210}} \tau \quad (1.31)$$

La largeur du front  $W_{\text{front}}$  augmente ainsi avec  $Pe$ .

- Lorsque la diffusion est prédominante, c'est-à-dire  $1 \gg (Pe^2/210)$ , il vient :

$$W_{\text{front}} = \sqrt{\gamma \tau} \quad (1.32)$$

La largeur du front est alors indépendante de  $Pe$ . L'égalité entre les équations (1.31) et (1.32) permet de déterminer une valeur de  $Pe$  caractéristique de la transition avec :

$$Pe = \sqrt{210} \approx 15 \quad (1.33)$$

### 2.1.2.3 Concept de sonde de concentration

La notion d'électrode sonde de concentration est issue d'études théoriques et expérimentales menées au laboratoire [138, 139, 163]. La problématique était de définir les conditions opératoires optimales permettant à une électrode de suivre avec une haute résolution temporelle le passage au cours du temps de gradients de concentration d'espèces électroactives. Il a été montré qu'il pouvait exister un délai temporel entre le passage d'un front d'espèces et sa détection ampérométrique à une électrode en un point donné du canal (Figure 1.18).



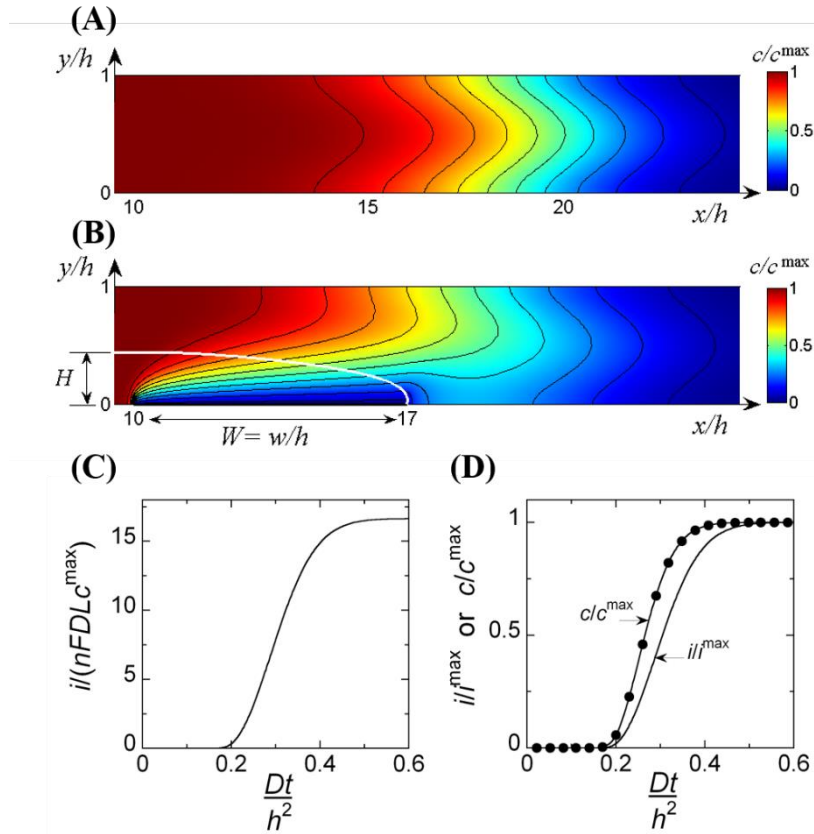


Figure 1.18 : Comparaison de profils de concentration traversant le microcanal à  $Pe = 40$  d'une espèce électroactive en absence (A) ou en présence (B) d'une électrode bande de largeur  $W$ . Les 10 lignes d'isoconcentration variant de 0.05 à 0.95 par pas de 0.05 sont représentées en noir. (C) Variation du courant en fonction du temps à l'électrode. (D) Comparaison entre le courant normalisé et la concentration normalisée (mesurée en absence de détection électrochimique) passant au point  $X = 10$ , et  $Y = 0$  en fonction du temps [151].

L'enjeu était donc d'optimiser la résolution temporelle de l'électrode en introduisant le concept de sonde de concentration défini de la façon suivante. L'électrode se comporte comme une sonde de concentration, si et seulement si, sa réponse en fonction du temps traduit exactement le passage du gradient de concentration, sans décalage temporel.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont permis de définir la taille optimale de l'électrode de travail  $W_{\text{opt}}$  en tenant compte des conditions hydrodynamiques [139, 163]:

$$W_{\text{opt}}(Pe) = 0.487 + 0.0455 Pe \quad (1.34)$$

A noter que cette relation n'est valable que pour une valeur de  $Pe > 10$  (convection dominante). Dans ces conditions, la hauteur de solution analysée par l'électrode correspond à environ 1/3 de la hauteur du canal.

La Figure 1.19 montre à titre d'exemple la différence entre les performances atteintes lors du passage de deux gradients de concentration successifs. Lorsque l'électrode fonctionne comme une sonde de concentration (Figure 1.19 C), la résolution temporelle de sa réponse permet de détecter en temps réel le premier évènement mais elle permet également de dissocier parfaitement les deux évènements consécutifs. Dans le cas contraire, des décalages sont observés (Figure 1.19 D et E).

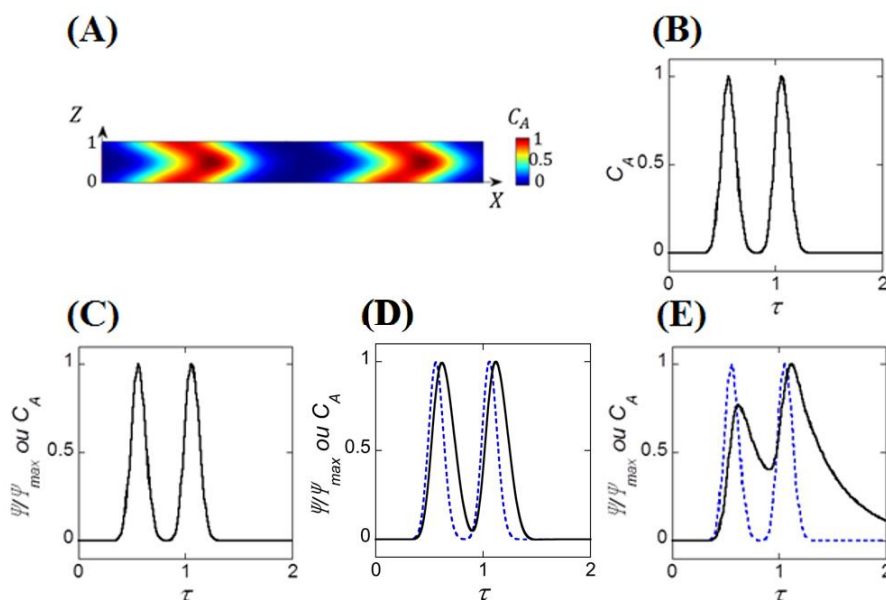


Figure 1.19 : (A) Profil de concentration simulé correspondant à deux gradients de concentration dans le microcanal. (B) Variations de concentration en fonction du temps correspondant au passage des gradients représentés en (A). (C-E) Cas de deux pics de concentration bien séparés. Comparaison entre le courant adimensionné  $\Psi/\Psi_{max}$  (ligne noire continue) et la concentration  $C_A$  (ligne bleue discontinue) pour (C)  $W = 1$ , (D)  $W = 10$ , (E)  $W = 100$ . Dans le cas (C), les deux courbes sont parfaitement superposées.  $Pe = 40$  [139].

Le concept a fait l'objet d'une validation expérimentale. Les conditions opératoires correspondantes peuvent être employées, par exemple, pour mettre en œuvre une détection dans des microdispositifs couplée à des techniques chromatographiques afin de suivre les temps de rétention d'espèces en aval de phases séparatives.

### 2.1.3 Cas d'un couple d'électrodes

#### 2.1.3.1 Modes de fonctionnement à l'état stationnaire

En intégrant une seconde électrode de travail en aval de la première, deux nouveaux modes de fonctionnement peuvent être envisagés. La Figure 1.20 illustre ces deux modes: mode générateur-générateur ou mode générateur collecteur [138, 150].

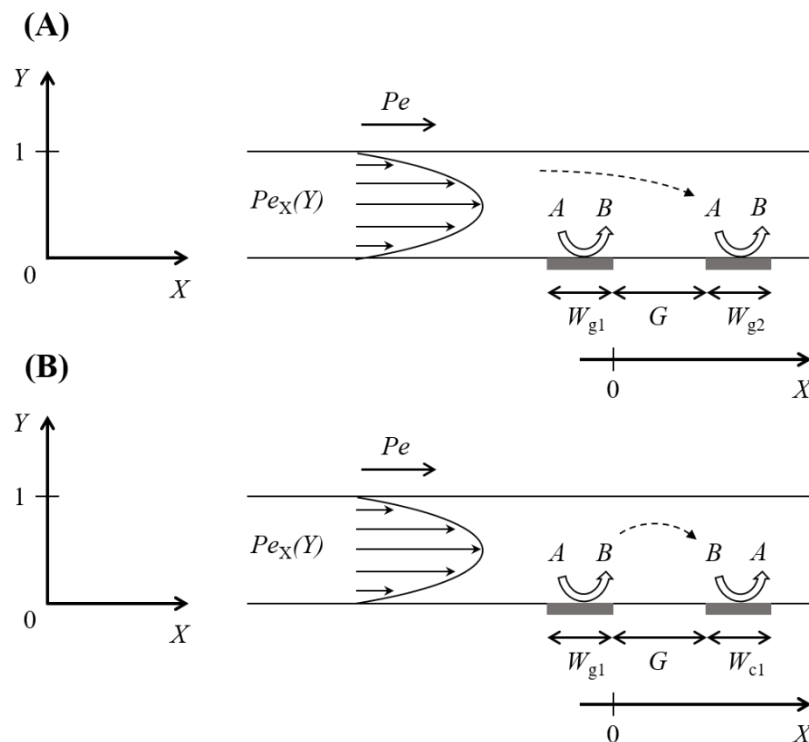


Figure 1.20 : Schéma 2D du fonctionnement des électrodes en mode générateur-générateur (A) ou générateur-collecteur (B). Les deux électrodes de largeurs  $W_{g1}$  et  $W_{g2}$  ou  $W_{cl}$  sont espacées d'une distance  $G$  (valeurs adimensionnées). La vitesse moyenne de l'écoulement à l'intérieur du canal correspond à  $Pe$ .

En mode générateur-générateur (Figure 1.20 A), les deux électrodes sont polarisées au même potentiel. La première électrode située en amont par rapport à l'écoulement consomme une fraction de l'espèce électroactive présente initialement dans le canal. La deuxième électrode continue d'appauvrir la solution en consommant les espèces qui n'ont pas réagi à la première électrode.

En mode générateur-collecteur (Figure 1.20 B), les électrodes sont polarisées à des potentiels différents. La première électrode située en amont a pour rôle de générer un médiateur redox et la deuxième électrode, située en aval de la première, est chargée de le collecter.

### 2.1.3.2 Notions de couplage et de découplage

D'autres régimes de fonctionnement peuvent découler de cette configuration à deux électrodes. Il faut pour cela considérer la largeur  $w_2$  de la seconde électrode et la distance  $g$  (gap) séparant les deux électrodes, soient les grandeurs adimensionnées :

$$W_2 = \frac{w_2}{h} \quad ; \quad G = \frac{g}{h} \quad (1.35)$$

Les travaux réalisés sur ce sujet ont permis de caractériser ces régimes et d'établir des diagrammes de zones correspondants. Suivant la vitesse de l'écoulement et la distance séparant les deux électrodes, après passage sur la première électrode, la solution peut redevenir (Figure 1.21 A) ou non (Figure 1.21 B) homogène sur la hauteur du microcanal avant d'atteindre la seconde électrode.

**Régime de découplage** : Si la solution est homogène à son arrivée au voisinage de la seconde électrode, le système est en régime de découplage (Figure 1.21 A). Pour des électrodes de mêmes tailles, le régime de transport de masse est identique pour les deux électrodes. Elles fonctionnent indépendamment l'une de l'autre. Seule la concentration locale de la solution est différente lorsqu'elle atteint la seconde électrode. L'électrode située en amont du microcanal ne perturbe pas le signal de l'électrode placée en aval.

**Régime de couplage** : Si la solution est inhomogène à son arrivée au voisinage de la seconde électrode, le système est en régime de couplage (Figure 1.21 B). Les gradients de concentration n'ont pas le temps de se dissiper sur la hauteur du microcanal avant que la solution atteigne la seconde électrode. Le fonctionnement des deux électrodes est lié. Celle située en amont engendre des perturbations sur le signal de l'électrode placée en aval.

La Figure 1.21 D et la Figure 1.21 E représentent l'évolution de la concentration dans la portion de canal entre les deux électrodes. En régime de découplage, la concentration est identique sur toute la hauteur du microcanal alors qu'elle évolue en régime de couplage.

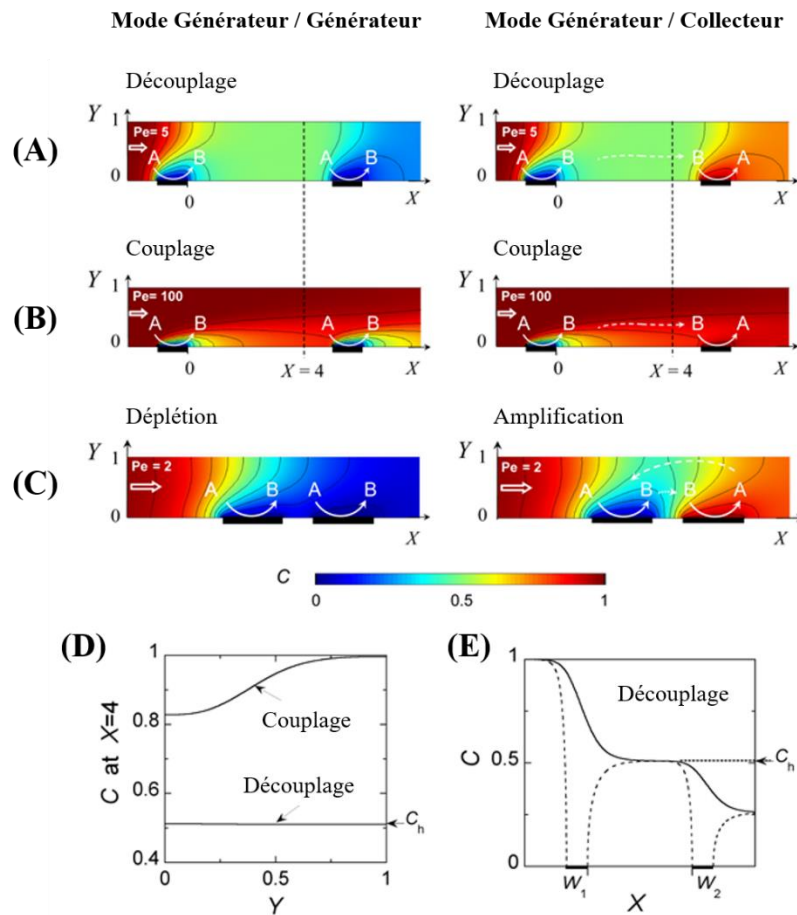


Figure 1.21 : Profils de concentration stationnaires développés pour une paire de microbandes de largeurs égales ( $W = 1$ ) opérant en mode générateur-générateur ou générateur-collecteur. (A) Régime de découplage ( $G = 5$  et  $Pe = 5$ ), (B) Régime de couplage ( $G = 5$  et  $Pe = 100$ ), (C) Régime de déplétion (mode générateur-générateur) ou d'amplification (mode générateur-collecteur) ( $G = 0.5$  et  $Pe = 2$ ). Les courbes noires représentent dix isolignes de concentration allant de 0.95 à 0.05 avec un pas de 0.1. Pour les représentations (A) et (B), l'échelle en  $Y$  est multipliée par deux par rapport à l'échelle des  $X$ . (D) Profil de concentration développé verticalement sur la section du microcanal à  $X = 4$  (correspondant à la ligne en trait pointillé en A et B) pour les deux régimes limites. (E) Profil de concentration le long de l'axe  $X$  à  $Y = 0$  (ligne pointillée) et  $Y = 1$  (ligne continue) pour un mode générateur-générateur. Pour (D) et (E),  $C_h$  correspond à la concentration homogène atteinte entre les deux électrodes [150].

Un troisième régime peut être observé pour des vitesses d'écoulement et des distances entre les électrodes très faibles. Dans ce cas, la diffusion opère à l'intérieur du canal à contre-courant (diffusion latérale). Les couches de diffusion développées à la surface des deux électrodes se chevauchent et interfèrent pleinement (Figure 1.21 C). En mode générateur-générateur, il y a appauvrissement de l'environnement de la première électrode par la deuxième. Le courant observé à cette électrode est donc légèrement inférieur à celui d'une électrode seule

dans le microcanal. Il s'agit d'un régime de déplétion. En mode générateur-collecteur, les espèces transformées à la première électrode sont régénérées à la deuxième et parviennent à diffuser dans le canal à contre-courant. L'apport supplémentaire de matière à la première électrode engendre une augmentation du signal à la fois au générateur et au collecteur. Il s'agit d'un régime d'amplification.

A partir de simulations numériques, les conditions  $(G, Pe)$  dans lesquelles apparaissent les phénomènes de couplage, découplage, déplétion et amplification ont été déterminées. Le diagramme de zone suivant a été établi en considérant la somme des largeurs des deux électrodes strictement inférieure à la valeur du gap [150].

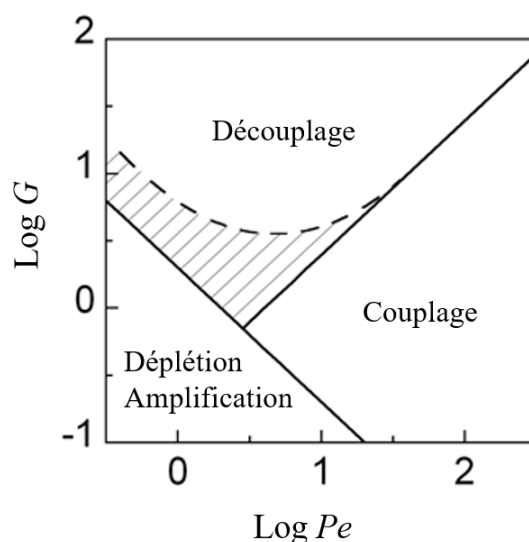


Figure 1.22 : Diagramme de zones réunissant l'ensemble des transitions déplétion, amplification, découplage et couplage. Le diagramme est établi pour  $W_1 = 1$  et  $W_2 \leq 1$  et en considérant  $(W_1 + W_2) < G$ . La courbe en tirets représente la distance  $G_h$  obtenue lors du fonctionnement d'une électrode isolée ( $0.99 C_h$  et  $W_1 = 1$ ) [150].

La Figure 1.22 indique que le régime de découplage est accessible pour des valeurs de  $G$  élevée et des valeurs de  $Pe$  assez faibles. A l'inverse, le régime de couplage a lieu aux faibles valeurs de  $G$  et aux fortes valeurs de  $Pe$ . Les régimes de déplétion et amplification sont observés lorsque  $G$  et  $Pe$  sont faibles.

## 2.2 Détection d'espèces électroactives en écoulement diphasique

Dans le cas d'un écoulement monophasique, le fluide contenant les espèces électroactives est instantanément en contact avec les électrodes nécessaires à la mesure électrochimique quelles que soient leur taille et leur forme en tenant compte des propriétés de mouillabilité. Ceci n'est pas nécessairement le cas lorsque l'écoulement devient diphasique. Selon les applications envisagées et/ou la taille des micro-volumes de phase dispersée, les espèces électroactives se trouveront, soit dans la phase dispersée, soit dans la phase continue. Dans le cas où les espèces électroactives se trouvent dans la phase dispersée, l'enjeu principal est alors de concevoir des dispositifs dans lesquels le contenu de la goutte puisse être en contact direct avec les électrodes pendant une durée suffisamment longue pour réaliser une mesure électrochimique.

### 2.2.1 Systèmes et géométries d'électrodes

Dans la littérature, deux stratégies ont été proposées concernant la forme des électrodes.

#### *Electrodes en forme de bâtonnets ou de fils*

Il est possible d'utiliser un dispositif dans lequel deux électrodes sous forme de bâtonnets sont insérées et positionnées transversalement au sens de l'écoulement [176-179]. Comme le montre la Figure 1.23, cette configuration oblige les gouttes en quelque sorte à « s'empaler » sur les électrodes. Une cassure de la goutte est généralement observée lors de la collision, ce qui constitue le principal inconvénient de cette méthode.

Dans le cas de la Figure 1.23 B, pour limiter les interférences liées à la présence de la phase continue, le groupe de Z. Han et al. [179] a proposé de la séparer de la phase dispersée en utilisant des microcanaux parallèles et perpendiculaires en amont de la zone de détection. Les gouttes de phase aqueuse fusionnent et la phase dispersée devient de ce fait continue lors de son passage au voisinage des électrodes ce qui permet d'allonger la durée de la mesure. En effet, dans cet exemple, la mesure électrochimique par potentiométrie nécessite un temps de passage de la solution suffisamment long pour la diffusion des ions et l'établissement de l'équilibre à la surface de l'électrode sélective d'ions.

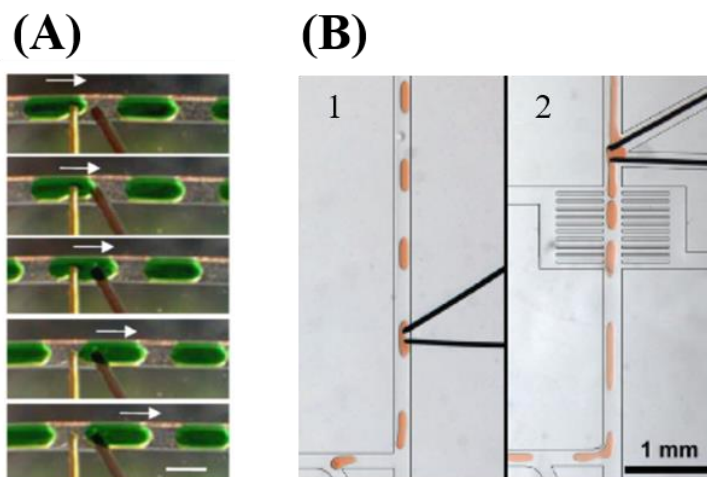


Figure 1.23 : Exemples de dispositifs dans lesquels les électrodes sous forme de bâtonnets sont insérées et scellées dans un bloc de PDMS dans lequel est moulé le canal. L'électrode principale est un fil d'or de diamètre  $100\ \mu\text{m}$  en (A) (barre d'échelle  $500\ \mu\text{m}$ ) et un fil de platine de diamètre  $30\ \mu\text{m}$  en (B). Ces illustrations sont issues des références bibliographiques [178] pour le cas (A) et [179] pour le cas (B).

### ***Électrodes en forme de microbandes***

La deuxième stratégie consiste à employer des systèmes comprenant deux ou trois électrodes sous formes de microbandes placées sur le plancher du microcanal [180-185]. Il s'agit du système le plus utilisé dans la littérature où deux situations se distinguent.

Les espèces électroactives sont localisées dans la phase continue [185]. De par ses propriétés, cette phase est directement au contact des parois du canal ce qui favorise donc une détection électrochimique à l'aide d'électrodes bandes.

Les espèces électroactives sont localisées dans la phase dispersée [180-183]. Dans ce cas, l'utilisation de gouttes et/ou de microcanaux de tailles adaptées est fortement conseillée de manière à ce que les gouttes remplissent la section du canal. Cela permet de garantir une mouillabilité quasi-systématique des électrodes par la phase dispersée lors du passage de la goutte. Ce phénomène induit la rupture du film d'huile entourant la goutte au niveau des électrodes. Le contenu de la goutte est alors en contact direct avec la surface de l'électrode.



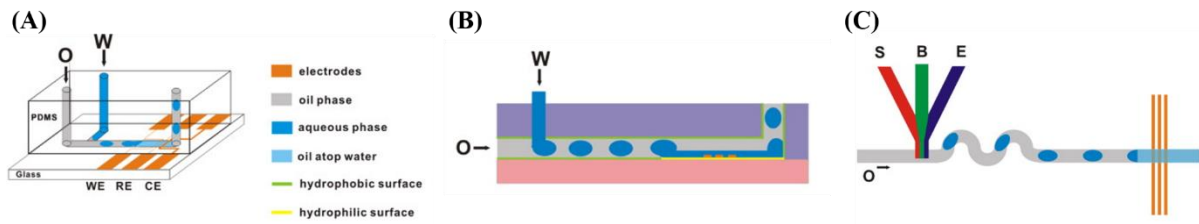


Figure 1.24 : (A) Schéma illustrant un dispositif hybride PDMS-verre disposant d'une zone de génération de gouttes eau dans huile, d'une zone de déségmentation de l'écoulement permettant de former un flux aqueux sur la zone de détection. Coupe schématique du canal central vue de côté (B) et vue de dessus (C). S : solution contenant le substrat, B : solution tampon, E : solution contenant des enzymes, O : phase huileuse, W : phase aqueuse. Dans ce cas, les écoulements sont assurés par des pousses-seringues. WE, RE et CE désignent respectivement l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. [182].

Là encore, certains groupes proposent des alternatives pour contourner la problématique de la rupture du film d'huile et de la mouillabilité des électrodes. Le groupe de Lin et al. [182] utilise un dispositif microfluidique hybride où l'écoulement diphasique de gouttes eau dans huile se transforme en un écoulement de type co-flux diphasique au niveau de la zone de détection (Figure 1.24). Ceci est obtenu du fait que contrairement aux autres parties du canal, la zone entourant les électrodes a été rendue hydrophile ce qui permet aux gouttes de se « plaquer » et fusionner sur cette paroi formant ainsi un écoulement continu de phase aqueuse sur les électrodes.

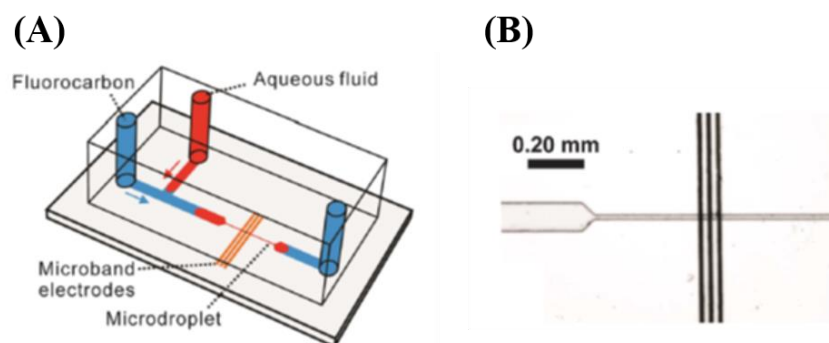


Figure 1.25 : (A) Schéma illustrant un microdispositif électrochimique de type PDMS-verre utilisé pour former et étirer des microgouttes. (B) Photographie montrant trois électrodes d'or sous forme de microbandes orientées perpendiculairement par rapport au microcanal (microcanal de 100  $\mu\text{m}$  de large et 21  $\mu\text{m}$  de haut avant le rétrécissement et de 10  $\mu\text{m}$  de large et 21  $\mu\text{m}$  de haut dans la zone de détection) [181].

D'autres groupes préfèrent quant à eux réduire la section du canal d'un facteur 10 au niveau de la zone de détection pour étirer la goutte et assurer un parfait mouillage de la phase dispersée sur les électrodes [180, 181]. La détection électrochimique s'effectue de façon comparable à une détection en écoulement monophasique (Figure 1.25).

### 2.2.2 Détermination de la fréquence et de la taille de gouttes

Les mesures électrochimiques peuvent donner des indications sur la taille et sur la fréquence de gouttes, quelle que soit la configuration des électrodes et la phase dans laquelle se trouvent les espèces électroactives.

Le groupe de Liu et al. [185] propose ainsi de caractériser les gouttes en interagissant par voie électrochimique avec la phase continue. Ce choix permet de ne pas interférer avec les phénomènes ayant lieu à l'intérieur des gouttes et rend possible l'analyse d'objets ne remplissant pas totalement la section du canal. En effet, dans ce cas, il s'agit d'étudier les variations périodiques du courant limité par le transfert de matière lors du passage d'une goutte au voisinage de l'électrode de travail par chronoampérométrie (Figure 1.26).

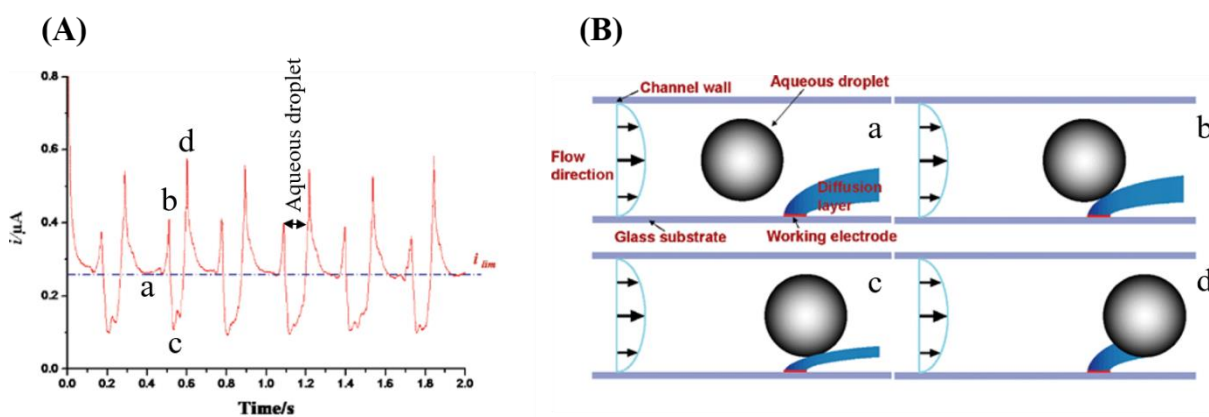


Figure 1.26 : Réponse chronoampérométrique obtenue (A) et schéma illustrant les différentes étapes caractéristiques (B) lors du passage de gouttes au voisinage de l'électrode travail. Dans un premier temps, la goutte n'interfère pas avec la couche de diffusion (à l'état stationnaire) (a). Ensuite elle arrive au voisinage de l'électrode de travail (b), puis la recouvre (c) avant de s'en éloigner (d).

Ce type de système permet donc d'accéder à la taille et à la fréquence des gouttes. Néanmoins, il est souvent primordial de connaître leur vitesse. C'est pourquoi, ce même groupe présente une seconde approche qui nécessite l'emploi de deux électrodes de travail. Le délai temporel entre les perturbations en courant observées sur les signaux correspondant à chacune des électrodes donne alors une estimation de la vitesse des gouttes détectées. Cette approche est une alternative aux méthodes communément utilisées couplant un appareillage de microscopie optique et une caméra ultra rapide.

Dans la littérature, d'autres travaux ayant les mêmes objectifs font intervenir des électrodes. Ils font généralement appel à des mesures de capacité [186, 187] ou de conductivité [184, 188, 189].

### **2.2.3 Détection d'espèces contenues dans une goutte**

Jusqu'à aujourd'hui, très peu d'études se sont intéressées à la détection électrochimique d'espèces contenues dans une goutte circulant à l'intérieur d'un canal microfluidique. Les quelques travaux se concentrent ainsi sur deux principaux axes : l'évaluation des performances de systèmes enzymatiques [176-179] et la détection d'autres molécules d'intérêts biologiques [180, 190].

A l'égard de ces premières avancées, le groupe de Liu et al. [181] a présenté une approche originale garantissant une analyse hautement reproductible du contenu de gouttes par chronoampérométrie. Pour cela, ils ont montré qu'il était nécessaire de se placer dans des conditions particulières très spécifiques. Comme l'illustre la Figure 1.25, la section du canal dans lequel les gouttes se déplacent est soudainement diminuée d'un facteur 10 au niveau de la zone de détection, et ceci dans le but d'étirer longitudinalement les microgouttes. Leur longueur devient ainsi très grande devant leur hauteur et leur largeur ce qui contribue au fait que le profil de transport de matière qu'elles contiennent soit similaire à celui qui serait obtenu en absence de phase continue (écoulement monophasique).

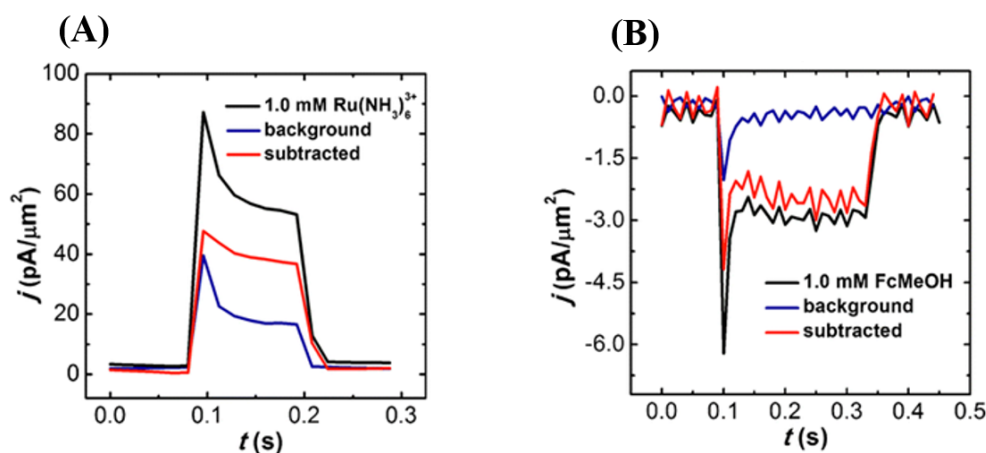


Figure 1.27 : Courants transitoires obtenus lors du passage d'une goutte au niveau de la zone de détection. Sur chacun des chronoampérogrammes sont représentés les signaux obtenus pour une goutte contenant 0.10 M  $\text{KNO}_3$  (électrolyte support, ligne continue bleue), et ceux obtenus pour une goutte contenant 1.0 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  et 0.10 M  $\text{KNO}_3$  à un débit de  $60 \text{ nL min}^{-1}$  (A) ou 1.0 mM  $\text{FcMeOH}$  et 0.10 M  $\text{KNO}_3$  à un débit de  $30 \text{ nL min}^{-1}$  (B) (ligne continue noire). La ligne continue rouge représente le signal corrigé (après soustraction du « background ») correspondant à la réduction de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (A) et l'oxydation de  $\text{FcMeOH}$  (B). Ces deux illustrations sont extraites de la référence bibliographique [181].

La Figure 1.27 montre deux exemples de réponses obtenues lors du passage de gouttes contenant un médiateur redox. Quelle que soit la réaction mise en jeu (oxydation ou réduction), le signal a une forme identique. Il présente dans les deux cas un pic de courant élevé en début de mesure puis une décroissance jusqu'à l'établissement d'un plateau ou courant quasi-stationnaire. Cette stratégie garantit l'obtention de mesures de courants stables et quasi-stationnaires lors du passage des gouttes au niveau de la zone de détection.

### 3 Bilan

Les travaux présentés dans ce chapitre traitant du couplage entre la microfluidique et l'électrochimie justifient la pertinence de mettre en œuvre des techniques électrochimiques dans des canaux microfluidiques. Qu'il s'agisse de la microfluidique continue impliquant des écoulements monophasiques dans lesquels les solutés sont soumis aux phénomènes de dispersion, ou bien de la microfluidique digitale mettant en jeu des écoulements diphasiques où les solutés restent encapsulés à l'intérieur de microvolumes, l'électrochimie offre des solutions

simples pour à la fois générer, suivre ou encore détecter localement des espèces électroactives avec une grande résolution spatiale et temporelle.

La détection d'espèces électroactives en écoulement monophasique a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Plusieurs d'entre elles traitent du comportement d'électrodes sous forme de bandes positionnées sur une des parois des microcanaux. C'est le cas des travaux menés précédemment au laboratoire dont les principaux résultats ont été résumés. Ainsi, les modes de fonctionnement et régimes issus de ces systèmes sont parfaitement établis. Par ailleurs, les conditions optimales qui répondent au concept de sonde de concentration permettent d'accéder à la plus haute résolution spatio-temporelle d'une détection. Cependant, ces travaux fondamentaux ont porté essentiellement sur la génération ou la détection d'espèces circulant de façon continue à l'intérieur de microcanaux.

Par ailleurs, il existe très peu d'études concernant la détection électrochimique de gouttes. Lorsque les gouttes se déplacent dans une solution continue d'espèces électroactives, elles sont en général petites et les réponses électrochimiques ne donnent que des informations sur leur taille et leur vitesse de déplacement. Lorsque les espèces électroactives sont contenues à l'intérieur des gouttes, plusieurs stratégies ont été envisagées pour les détecter. Cependant, aucune étude aboutie n'a été réalisée de façon à pouvoir exploiter pleinement les réponses électrochimiques suivant les conditions opératoires.

Compte tenu des applications potentielles de la microfluidique digitale et des travaux précédemment menés au laboratoire, il paraît alors intéressant d'étendre le champ d'investigation à celui de microvolumes ou de microréacteurs. En effet, l'électrochimie peut apporter dans ce cadre un éventail de solutions parfaitement adaptées. Toutefois, cela nécessite au premier abord une compréhension assez fine des processus mis en jeu, notamment du transport de masse. Deux voies peuvent être dès lors envisagées. La première serait d'étudier la possibilité de générer puis de détecter en écoulement monophasique des gradients de concentration locaux. La littérature montre qu'aucune étude n'a été effectuée dans ce sens. La seconde serait de pouvoir mettre en œuvre une détection électrochimique du contenu de gouttes dans des conditions proches de la microfluidique digitale. Il serait également intéressant de ne pas se limiter à une analyse partielle du contenu de la goutte mais d'envisager l'électrolyse totale de son volume, ce qui est à l'heure actuelle impossible au vu des configurations ou positionnements des électrodes proposés dans la littérature.

**CHAPITRE 2**

**GENERATION ET DETECTION**

**ELECTROCHIMIQUES DE GRADIENTS**

**DE CONCENTRATION EN REGIME**

**TRANSITOIRE**



## **Chapitre 2 : Génération et détection électrochimiques de gradients de concentration en régime transitoire**

Ce chapitre est consacré à l'étude de systèmes microfluidiques capables de générer électrochimiquement des espèces, puis de les détecter dans le cas d'un écoulement monophasique. Celles-ci seront présentes dans les microcanaux et distribuées sous la forme de gradients de concentration localisés entre les points de génération et de détection. Le travail, mené d'un point de vue théorique et expérimental, répondra à deux objectifs principaux : créer in situ des gradients de concentration en maîtrisant leurs conditions de génération et de propagation dans le canal microfluidique, puis remonter à certaines de leurs caractéristiques spatio-temporelles à partir des réponses obtenues lors de la détection. Cette étude sera basée uniquement sur l'emploi d'espèces électroactives chimiquement stables de façon à ne prendre en compte dans cette approche que l'influence du transport de masse. Les résultats de cette étude constitueront ultérieurement un point de départ pour l'étude de réactivités chimiques initiées et/ou suivies localement à l'intérieur de microcanaux.

Dans la continuité des études réalisées au laboratoire, le projet, basé sur un concept simple de « génération - propagation - collecte », sera donc fondé dans un premier temps sur l'exploitation de données simulées. La problématique sera de définir les conditions opératoires pour lesquelles il est possible de créer en amont des gradients de concentration bien définis, puis de relier ces conditions de génération aux caractéristiques des réponses ampérométriques lors de leur détection en aval. Cette problématique reposera exclusivement sur le transport de masse par diffusion-convection d'espèces électroactives stables en tenant compte des paramètres hydrodynamiques et géométriques. La finalité de ce projet sera de définir des lois comportementales à partir de données théoriques puis de les valider expérimentalement à partir de dispositifs microfluidiques élaborés au laboratoire.

Dans un premier temps, le concept envisagé ainsi que l'approche théorique utilisée seront présentés. Dans un second temps, une analyse de données issues des simulations numériques sera menée afin d'établir certaines prédictions ou tendances concernant les réponses au cours de la détection. Enfin, la dernière partie concernera les travaux expérimentaux. Des dispositifs seront conçus et élaborés à partir de ces prévisions. Des



comparaisons entre résultats issus de mesures expérimentales et données théoriques seront ensuite effectuées.

## 1 Concept

Dans le cadre de la thématique des laboratoires sur puces, et comme cela a été annoncé au cours du chapitre précédent, l'électrochimie apparaît comme une méthode de détection alternative et complémentaire aux méthodes optiques (de type UV, fluorescence) ou encore techniques de spectrométrie de masse. Cependant, elle peut également être employée comme méthode d'activation. En effet, il est envisageable de générer in situ par l'intermédiaire d'une réaction électrochimique des gradients de concentration et par-delà d'induire des réactions chimiques couplées à un transfert d'électron.

Le concept étudié met donc en œuvre les deux aspects distincts : activation et détection électrochimiques. Dans ce cas, la génération de gradients locaux peut s'apparenter à la création de micro-volumes ou encore de « microréacteurs » se déplaçant dans le canal par diffusion - convection jusqu'à une étape de détection ou de criblage. Ce concept repose ainsi sur l'utilisation combinée de deux électrodes de travail intégrées sur une des parois d'un canal microfluidique. Comme le montre la Figure 2.1, celles-ci peuvent fonctionner selon un mode générateur/collecteur [138, 150].

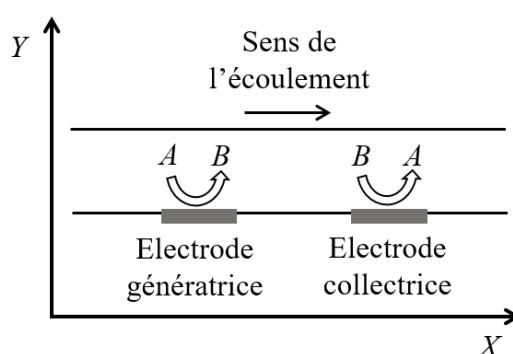


Figure 2.1 : Schéma illustrant le fonctionnement de deux électrodes de travail en mode générateur/collecteur à l'intérieur du canal microfluidique. Coupe longitudinale montrant la disposition des électrodes sur une des parois du microcanal. L'électrode de référence et la contre électrode ne sont pas représentées. Initialement, seule l'espèce électroactive A est présente dans le canal. A représente la forme réduite (ou oxydée) et B la forme oxydée (ou réduite) du couple redox considéré.

L'électrode génératrice, située en amont, oxyde (ou réduit) une partie de l'espèce électroactive circulant dans le canal. L'électrode collectrice, située en aval, réduit (ou oxyde) l'espèce générée lors de son passage à son voisinage.

La technique employée sera principalement la chronoampérométrie. Lors de l'expérience, l'électrode génératrice est initialement polarisée à un potentiel proche du potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  du système. En considérant que le médiateur redox utilisé n'est présent que sous sa forme réduite dans l'ensemble du canal, la génération du gradient de concentration est effectuée en appliquant un potentiel  $E_{ox}$  pendant une durée courte,  $\Delta\tau_g$ , appelée durée de génération.  $E_{ox}$  est suffisamment positif par rapport au potentiel standard  $E^0$  du couple redox de manière à générer des espèces électroactives avec un contrôle de la réaction électrochimique uniquement par le transport de masse. L'électrode collectrice est quant à elle polarisée à un potentiel  $E_{red}$  suffisamment négatif de manière à collecter les espèces préalablement oxydées, toujours avec une limitation de la réaction par le transport de masse. Les variations de potentiels appliquées aux deux électrodes de travail sont présentées sur la Figure 2.2.

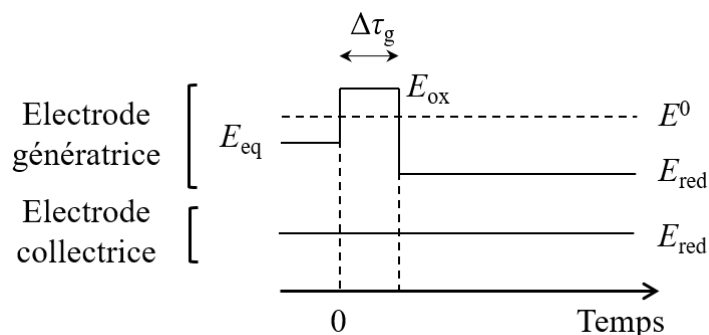


Figure 2.2 : Schéma représentant les variations de potentiel appliquées aux deux électrodes de travail en fonction du temps. Le zéro de cette échelle correspond au début de la durée de génération.  $\Delta\tau_g$  est la durée de génération.

La durée de génération  $\Delta\tau_g$  permettra de contrôler la quantité d'espèce générée. Plus cette durée sera longue, plus le gradient s'étendra le long du canal et correspondra à un volume de solution important. Ainsi, les zones d'espace où prendront place ces gradients à l'intérieur du microcanal seront fonction de  $\Delta\tau_g$  comme l'illustre la Figure 2.3. Chaque gradient de

concentration sera constitué par une largeur de gradient  $W_{\text{grad}}$ . Entre les deux, la concentration d'espèce générée sera éventuellement homogène et pourra atteindre un niveau de concentration égal à celui de l'espèce initiale. Cela dépendra du régime de fonctionnement de l'électrode génératrice, c'est-à-dire du rapport  $W_g/Pe$  (chapitre 1, p48). Enfin, si on s'intéresse à la forme des réponses ampérométriques à l'électrode collectrice, hormis le cas d'un front de concentration (cas  $\Delta\tau_g \rightarrow \infty$ , Figure 2.3 A), les réponses se présenteront sous la forme de vagues avec plateaux (Figure 2.3 B) ou de pics (Figure 2.3 C et D). Dans l'étude qui va suivre, la forme des réponses sera employée pour caractériser le type de gradient détecté. Ainsi, le terme de « plot de concentration » sera employé pour les gradients dont les réponses présenteront un plateau (c'est-à-dire pour des gradients de grandes largeurs  $W_{\text{grad}}$ ). En contrepartie, le terme de « pic de concentration » sera utilisé pour les gradients dont les réponses seront sous forme de pics.

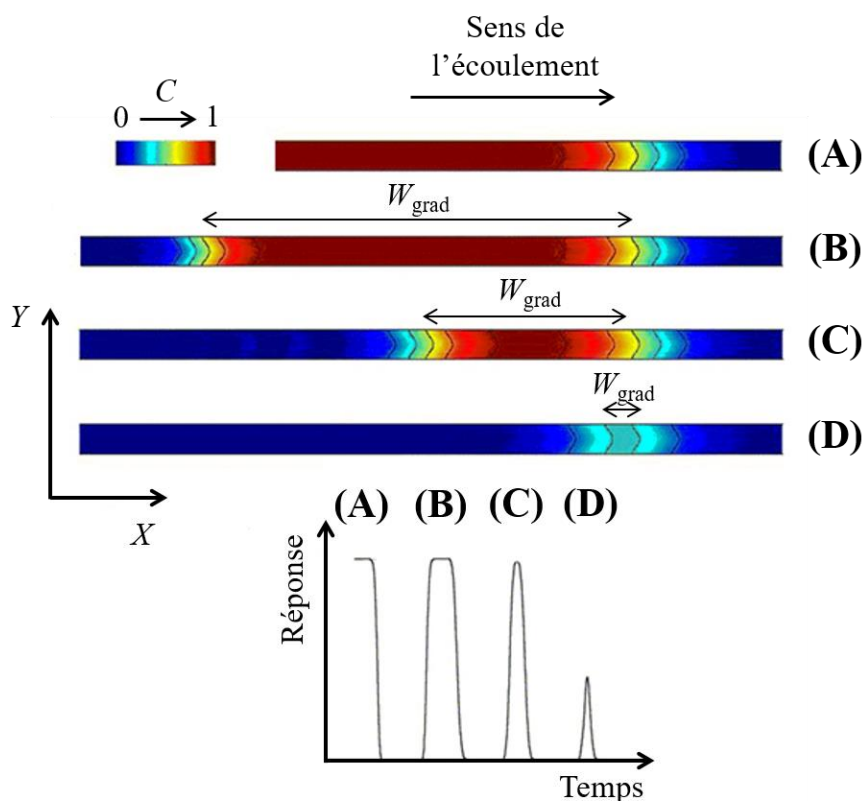


Figure 2.3 : Exemples de profils de concentration simulés le long d'un canal. (A) Cas d'un front, c'est-à-dire pour  $\Delta\tau_g \rightarrow \infty$ . (B) Cas d'un plot. (C et D) Cas d'un pic. De A à D,  $\Delta\tau_g$  décroît. Le code couleurs correspond à des concentrations adimensionnées par rapport à  $c^{\text{max}}$  avec  $C = c/c^{\text{max}}$ .

L'objectif de cette étude, basée sur ce concept, sera donc principalement de relier les caractéristiques des réponses ampérométriques de la seconde électrode aux conditions de génération des gradients (durée de génération  $\Delta\tau_g$  et régime de fonctionnement  $W_g/Pe$  à l'électrode génératrice) mais aussi aux conditions de propagation des gradients entre les deux électrodes (distance  $G$  et vitesse d'écoulement  $Pe$ ). Le fonctionnement de l'électrode collectrice sera de type « sonde de concentration » afin d'obtenir une réponse résolue temporellement sans distorsion cinétique apparente liée à la taille de l'électrode (chapitre 1, p55).

## 2 Approche théorique

Comme il a été mentionné au cours du chapitre 1, des travaux ont déjà traité le comportement de couples d'électrodes intégrées sur une des parois d'un canal en présence d'un écoulement laminaire. Cette partie a pour objectif d'introduire certaines notions théoriques en complément de celles présentées chapitre 1. Leurs utilisations permettront de borner sur le plan théorique nos conditions d'étude puis à terme de définir les conditions expérimentales qui seront employées pour valider les prédictions.

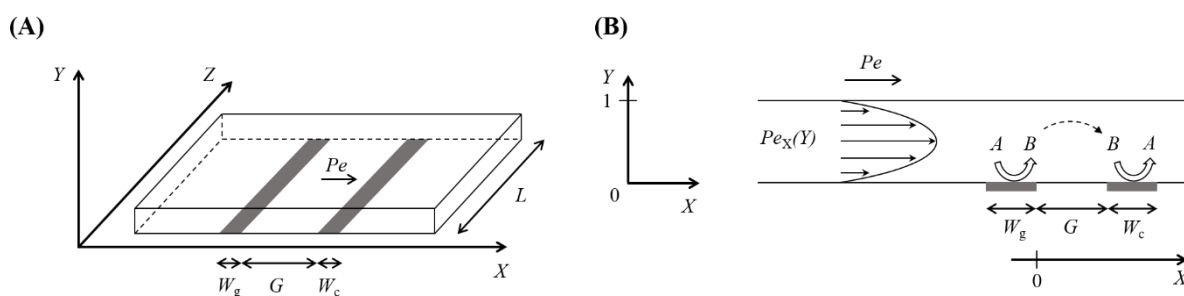


Figure 2.4 : (A) Schéma 3D d'un canal alimenté par une solution en écoulement continu. Deux microbandes sont intégrées sur la paroi inférieure du canal. L'électrode en amont permet la génération du gradient de concentration et l'électrode en aval sa détection. Quatre paramètres adimensionnés par rapport à la hauteur  $h$  du canal caractérisent le système : les largeurs  $W_g$  et  $W_c$  des électrodes de travail, la distance  $G$  séparant les deux électrodes, la largeur du canal  $L$  (ou longueur des électrodes) et la vitesse d'écoulement  $Pe$ . (B) Schéma 2D du modèle utilisé pour effectuer les simulations numériques avec deux électrodes de travail fonctionnant en mode générateur-collecteur en présence d'un écoulement laminaire caractérisé par un profil de vitesse parabolique,  $Pe_x(Y)$ . La vitesse moyenne de l'écoulement à l'intérieur du canal correspond à  $Pe$ .

## 2.1 Système à deux dimensions

Le schéma de la Figure 2.4 présente le modèle 2D utilisé pour effectuer les simulations numériques (Annexe A, p159). Le transport de masse est étudié uniquement dans un repère cartésien (OXY) en considérant un écoulement continu et laminaire. Les approximations et les notations seront issues du chapitre précédent.

L'équation générale de transport de masse est résolue pour les espèces A et B en supposant un transfert d'électron rapide et un milieu suffisamment conducteur (expérimentalement, emploi d'un électrolyte support en large excès de concentration par rapport aux espèces électroactives). En supposant  $D_A = D_B$ , leurs expressions sous forme adimensionnelle sont données par les relations suivantes :

$$\frac{\partial C_A(\tau)}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) C_A(\tau) - Pe_x(Y) \frac{\partial C_A(\tau)}{\partial X} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C_B(\tau)}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) C_B(\tau) - Pe_x(Y) \frac{\partial C_B(\tau)}{\partial X} \quad (2.2)$$

Pour un écoulement laminaire, le profil de vitesse  $Pe_x(Y)$  est parabolique sur la section longitudinale du microcanal (chapitre 1, p44).

Le transfert d'électron et la conduction de la solution n'étant pas limitants, les conditions aux bornes et les conditions initiales sont définies telles que :

- conditions initiales dans le canal et conditions pour la solution entrante :

$$C_A^0 = 1 \text{ et } C_B^0 = 0 \quad (2.3)$$

- conditions à la surface de l'électrode génératrice soumise au potentiel  $E_{ox}$  (Figure 2.2) :

$$C_A = 0 \text{ et } \left( \frac{\partial C_A(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} = - \left( \frac{\partial C_B(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} \quad (2.4)$$

- conditions à la surface de l'électrode génératrice ou collectrice soumise au potentiel  $E_{red}$  (Figure 2.2) :

$$C_B = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial C_A(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} = - \left( \frac{\partial C_B(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} \quad (2.5)$$

- et conditions sur les parois isolantes du canal :

$$\left( \frac{\partial C_A(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial C_B(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} = 0 \quad (2.6)$$

La résolution des équations (2.1) et (2.2) en tenant compte des conditions (2.3) à (2.6), permet ainsi d'obtenir en fonction du temps les profils de concentration simulés pour chacune des espèces dans l'espace cartésien (OXY) ainsi que les courants faradiques à chaque électrode.

Le courant  $\Psi_g$  de la première électrode est défini par :

$$\Psi_g(\tau) = \frac{i_g(\tau)}{nFD_A c^0} = \int_{-W_g}^0 \left( \frac{\partial C_A(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX \quad (2.7)$$

Le courant  $\Psi_c$  de la seconde électrode est donné par :

$$\Psi_c(\tau) = \frac{i_c(\tau)}{nFD_A c^0} = - \int_G^{W_c+G} \left( \frac{\partial C_B(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX \quad (2.8)$$

Dans le cadre de notre étude, tout comme celles menées précédemment au laboratoire, les simulations numériques sont réalisées à l'aide du logiciel commercial COMSOL Multiphysics (Version 5.2). Celui-ci propose une interface permettant la résolution d'Equations aux Dérivées Partielles (EDP) par la méthode des éléments finis (Finite Element Method, FEM). Cette méthode repose sur une discrétion de l'espace et l'utilisation de conditions aux bords permettant l'obtention d'une solution approchée des équations étudiées. Elle permet *in fine* une représentation graphique et analytique de phénomènes dynamiques ou stationnaires.

## 2.2 Conditions hydrodynamiques et géométriques

Les gradients générés devront répondre à quelques critères qui vont ainsi restreindre les conditions expérimentales concernant le régime hydrodynamique et la géométrie du dispositif.

Une première condition limitante concernera la dispersion de Taylor-Aris. Deux autres conditions fixeront le fonctionnement des électrodes. En effet, il faudra, d'une part, établir un régime de découplage entre les deux électrodes de travail (chapitre 1, p59) et d'autre part, garantir un mode de fonctionnement de sonde de concentration à l'électrode collectrice (chapitre 1, p55). L'ensemble de ces conditions seront établies sur la base des notions théoriques développées dans les précédents travaux réalisés au laboratoire et décrits dans le chapitre 1.

### *Dispersion de Taylor-Aris*

Afin de borner les conditions d'étude et de pouvoir rationaliser à terme les différents comportements, nous traiterons uniquement dans cette étude les effets de la dispersion de Taylor-Aris lorsque la convection est dominante. Cela impose une condition sur  $Pe$  telle que  $Pe \gg 15$ . Ainsi, la largeur  $W_{\text{front}}$  d'un front de concentration, soumis à la dispersion de Taylor-Aris, s'élargira au cours de la durée de son déplacement suivant l'équation (1.31) rappelée ci-dessous :

$$W_{\text{front}} = Pe \sqrt{\frac{\gamma}{210}} \tau \quad (2.9)$$

### *Régime de découplage*

Le régime de découplage est ici un prérequis. Il garantit la génération de gradients de concentration cohérents, bien établis dans l'espace séparant les deux électrodes. Autrement dit, ces conditions permettront aux gradients de se développer sur toute la hauteur du microcanal, c'est à dire d'atteindre la condition d'homogénéisation entre le sol et le plafond (lignes d'isoconcentration parallèles, chapitre 1, p59) et ceci avant leur passage au niveau de l'électrode collectrice. Les gradients de concentration ainsi établis sont unidirectionnels selon l'axe de l'écoulement. L'établissement de ce régime de découplage impose des conditions limites en termes de distance minimale entre électrodes et/ou de vitesse maximale d'écoulement.

Pour rappel, les paramètres à prendre en compte pour imposer un régime de découplage concernent principalement la distance  $G$  séparant les électrodes, le nombre de Péclet  $Pe$  mais également la tailles des électrodes  $W_g$  et  $W_c$  [150, 151]. Ainsi, les conditions choisies pour que les deux électrodes soient en régime de découplage devront vérifier les relations (2.10) et (2.11) :

$$\frac{G}{Pe} > 0.25 \quad (2.10)$$

$$W_g + W_c \leq G \quad (2.11)$$

De plus, la largeur  $W_{\text{grad}}$  du gradient de concentration (Figure 2.3) ne devra pas dépasser la largeur du gap  $G$  séparant les deux électrodes.  $W_{\text{grad}}$  sera contrôlée par la durée de génération  $\Delta \tau_g$  de façon à respecter la condition :

$$\frac{G}{W_{\text{grad}}} > 1 \quad (2.12)$$

### ***Electrode sonde de concentration***

Le fonctionnement de l'électrode collectrice doit s'apparenter à celui d'une électrode sonde de concentration. Comme cela a été précisé au chapitre 1, il s'agit d'une électrode dont la réponse ampérométrique suit précisément, avec une résolution temporelle maximale, la variation de concentration à l'endroit du microcanal où elle se situe [163]. Cette contrainte impose des conditions sur  $Pe$  et sur la largeur de l'électrode collectrice  $W_c$ . Lorsque la convection est dominante ( $Pe \gg 15$ ), sa taille doit être inférieure ou égale à la taille optimale  $W_{\text{opt}}$  définie par l'équation (1.34) rappelée ci-dessous [139] :

$$W_{\text{opt}} = 0.487 + 0.0455 Pe \quad (2.13)$$

## **3 Comportements théoriques**

L'analyse des réponses à l'électrode collectrice, simulées pour différentes géométries et vitesses d'écoulement, va permettre d'identifier des comportements limites en fonction des conditions de génération des gradients. En effet, la forme des réponses sera fonction du type de gradients détectés, à savoir la détection de pics ou celle de plots de concentration (Figure 2.3). Ces réponses traduiront aussi d'autres caractéristiques des gradients en relation avec le



processus de dispersion de Taylor-Aris. Pour cette exploitation, des grandeurs seront ainsi définies et leurs variations analysées suivant les conditions de génération.

### 3.1 Caractérisation des pics et plots de concentration

La discrimination entre pic et plot de concentration sera donc établie à partir des réponses électrochimiques à l'électrode collectrice. En effet, cette électrode fonctionnant comme une sonde de concentration, elle donnera une réponse reproduisant fidèlement avec une très haute résolution temporelle la variation de concentration lors du passage d'un gradient au voisinage de sa surface.

La Figure 2.5 montre une superposition de chronoampérogrammes simulés pour une vitesse d'écoulement  $Pe$  fixée et différentes durées de génération  $\Delta\tau_g$ .

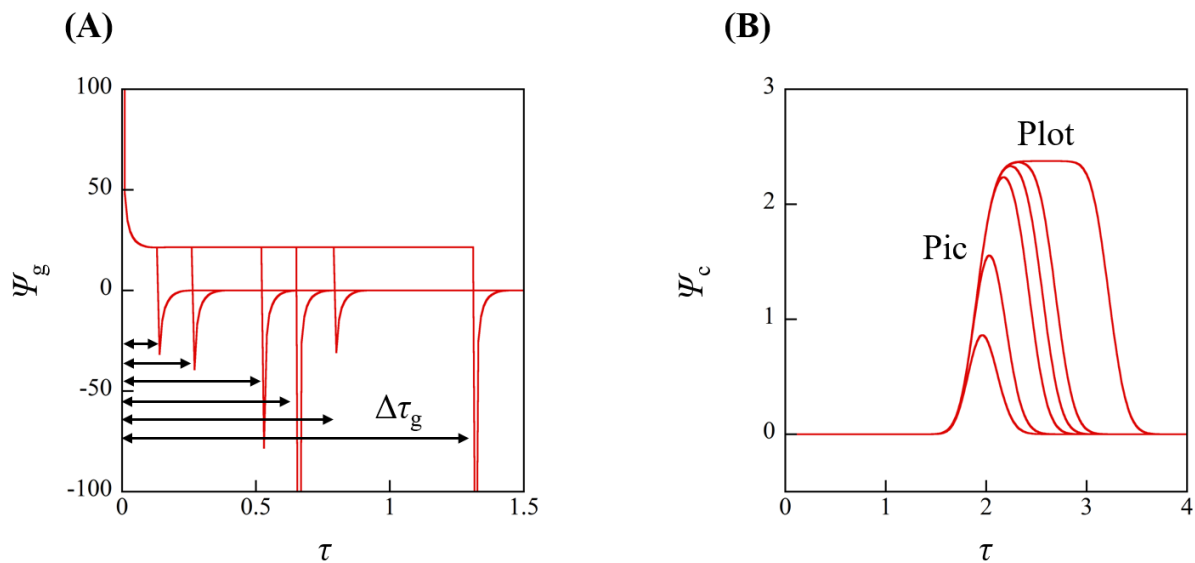


Figure 2.5 : Chronoampérogrammes simulés à l'électrode génératrice (A) et l'électrode collectrice (B), pour des durées de génération  $\Delta\tau_g$  (flèches noires) de 0.13, 0.26, 0.53, 0.66, 0.79 et 1.32.  $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$ ,  $G = 108.3$  et  $Pe = 59$ .

Les réponses en courant de l'électrode génératrice sont celles de chronoampérogrammes classiques obtenus par double sauts de potentiel. La seule différence notable par rapport à des conditions expérimentales usuelles en électrochimie (avec l'emploi d'une électrode plane et une

solution non agitée) est ici l'obtention de courants limites après chaque saut de potentiel. Ceci s'explique aisément par l'établissement d'un régime stationnaire dû au régime hydrodynamique local imposé par l'écoulement. Les valeurs de courant atteintes à l'état stationnaire dépendent du régime de fonctionnement de l'électrode génératrice, c'est-à-dire du rapport  $W_g/Pe$ . Les durées de génération  $\Delta\tau_g$  sont clairement identifiables à partir des transitions ou inversions de courant.

Les réponses en courant simulées à l'électrode collectrice dépendent quant à elles de  $\Delta\tau_g$ . Dans le cas présent, un courant maximal est obtenu à partir de  $\Delta\tau_g = 0.53$ , durée à partir de laquelle la réponse de l'électrode collectrice devient caractéristique d'un plot de concentration.

L'électrode collectrice fonctionnant comme une sonde de concentration, les courants traduisent directement les variations de concentration à son voisinage. Ainsi, il sera possible de relier directement les variations de courants aux caractéristiques intrinsèques des gradients qui seront pour un pic ou un plot (Figure 2.6 A et B) :

- $C^{\max}$ , concentration maximale à l'intérieur des gradients
- $W_{\text{grad}}$ , largeur du gradient de concentration entre les deux lignes d'isoconcentration  $C/C_{\max} = 0.5$  (Figure 2.3).

En effet, le courant maximal sera proportionnel à la concentration  $C^{\max}$  atteinte à l'intérieur des gradients. La relation entre le courant et la concentration sera donnée dans ce cas par la relation de Levich (équation (1.22)). La durée des réponses sera liée quant à elle à la largeur  $W_{\text{grad}}$  des gradients. Pour étudier ces relations, les grandeurs suivantes seront définies (Figure 2.6 C et D) :

- $\Psi_c^{\max}$ , courant maximal
- $\tau^{\max}$ , temps correspondant à  $\Psi_c^{\max}$
- $\tau_{0.5}^{\text{down}}$  et  $\tau_{0.5}^{\text{up}}$ , temps correspondant à  $0.5 \Psi_c^{\max}$
- $\Delta\tau_{\text{grad}}$ , différence de temps correspondant à  $(\tau_{0.5}^{\text{up}} - \tau_{0.5}^{\text{down}})$

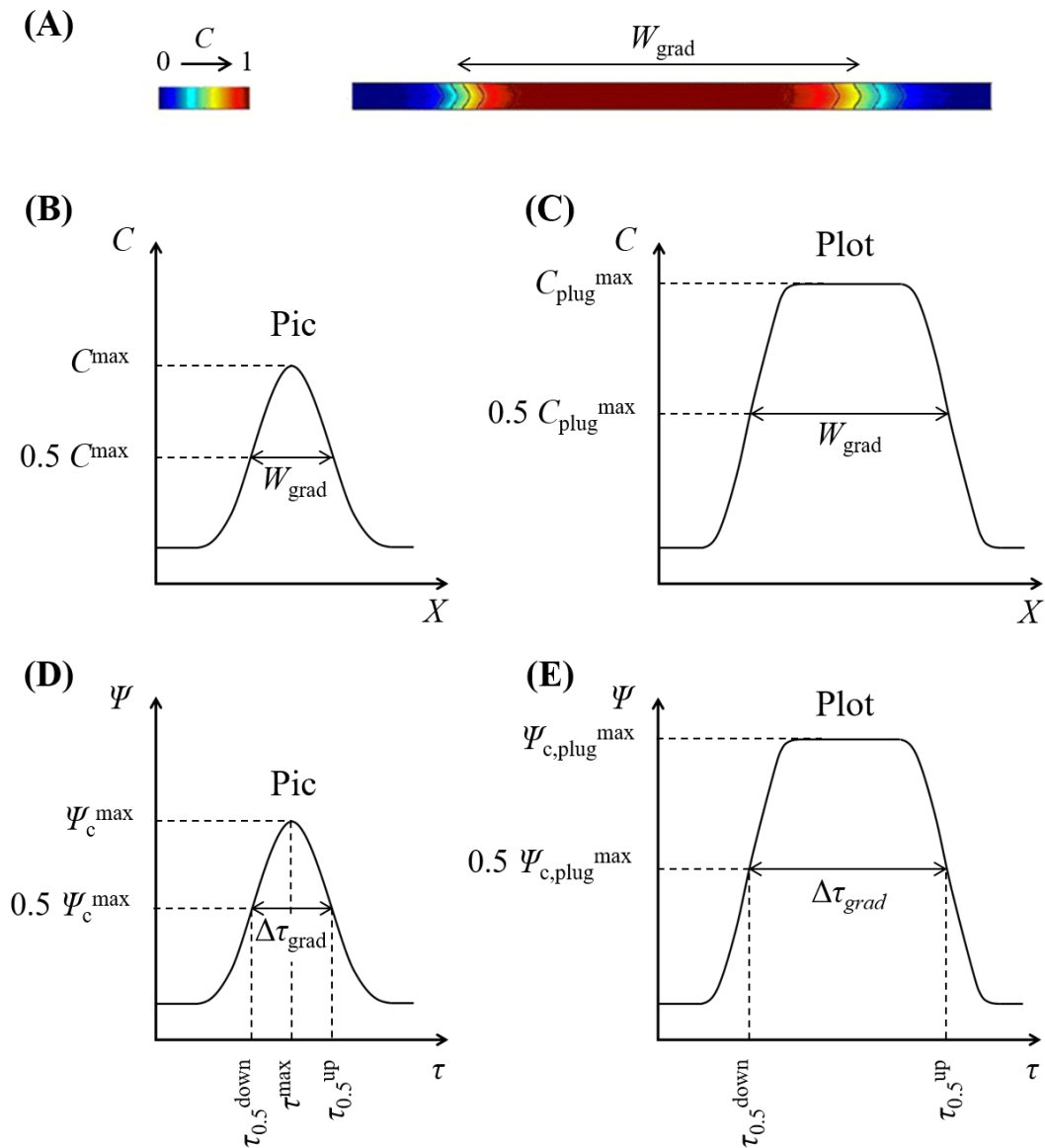


Figure 2.6 : Représentations schématiques des profils de concentration (A, B, C) et des réponses en chronoampérométrie (D, E) dans le cas d'un pic (B, D) ou d'un plot (C, E). Définitions des concentrations  $C^{max}$ ,  $C_{plug}^{max}$ , largeur  $W_{grad}$ , temps  $\tau^{max}$ ,  $\tau_{0.5}^{down}$ ,  $\tau_{0.5}^{up}$ , durée  $\Delta\tau_{grad}$  et courants  $\Psi_c^{max}$ ,  $\Psi_{c,plug}^{max}$ .

### 3.2 Analyse des durées $\Delta\tau_{grad}$ et courants $\Psi_c^{max}$

La transition entre les deux situations, c'est-à-dire la détection de pics ou de plots de concentration, dépend des paramètres géométriques, de  $Pe$  mais aussi de  $\Delta\tau_g$ . Il paraît donc intéressant de dégager un comportement général par le biais de paramètres discriminants et adimensionnels.

### 3.2.1 Variations de $\Delta\tau_{\text{grad}}$ en fonction de $\Delta\tau_g$

Dans le cas de pics de concentration,  $\Delta\tau_{\text{grad}}$  est toujours supérieur à  $\Delta\tau_g$  (Figure 2.5, lorsque  $\Delta\tau_g < 0.6$ ). En effet, la largeur des gradients est dans ce cas principalement contrôlée par la dispersion de Taylor-Aris.

En revanche, dans le cas d'un plot de concentration (Figure 2.5, lorsque  $\Delta\tau_g \geq 0.6$ )  $\Delta\tau_{\text{grad}}$  tend vers  $\Delta\tau_g$ . Dans ce cas,  $\Delta\tau_g$  est suffisamment élevé pour que la largeur des gradients ne dépende plus de la dispersion de Taylor-Aris.

Ces deux situations sont parfaitement illustrées sur la Figure 2.7 où les réponses des courants sont comparées aux durées  $\Delta\tau_g$  initialement imposées.

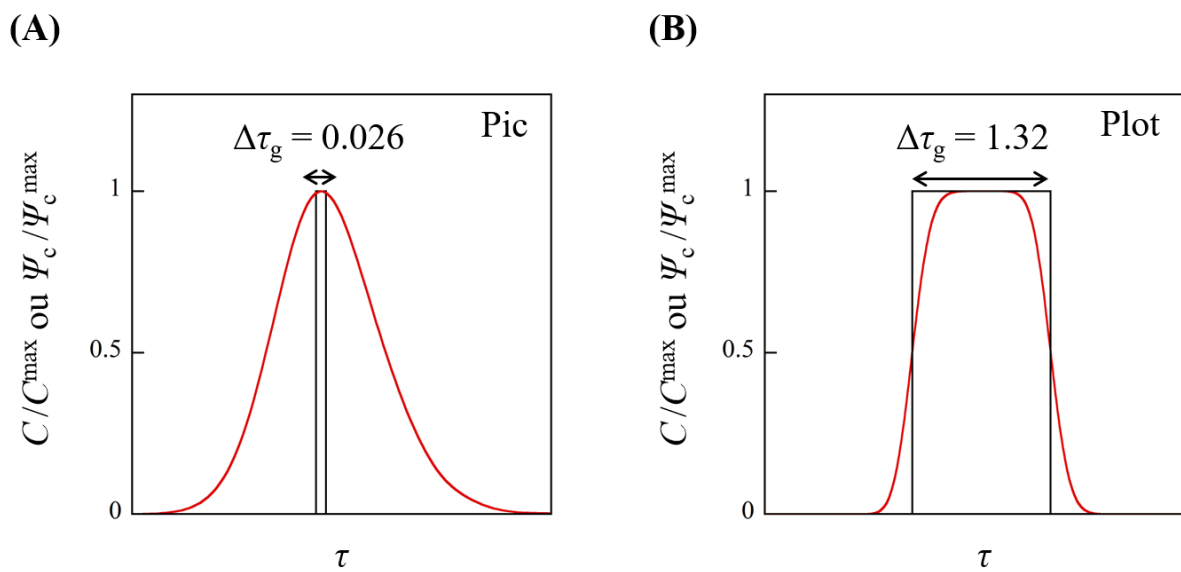


Figure 2.7 : Comparaison de la forme des réponses avec les durées  $\Delta\tau_g$ . (A) Cas d'un pic avec  $\Delta\tau_g = 0.026$ . (B) cas d'un plot avec  $\Delta\tau_g = 1.32$ ,  $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$ ,  $G = 108.3$  et  $Pe = 59$ .

Plus généralement, des variations de  $\Delta\tau_{\text{grad}}$  en fonction de  $\Delta\tau_g$  sont reportées Figure 2.8 pour une même configuration et différentes valeurs de  $Pe$ . Lorsque  $Pe$  augmente, la transition entre pics et plots a lieu à de plus faibles durées  $\Delta\tau_g$ . Les effets de la dispersion de Taylor-Aris sont moindres du fait d'une durée de déplacement plus courte des gradients sur la distance  $G$ .

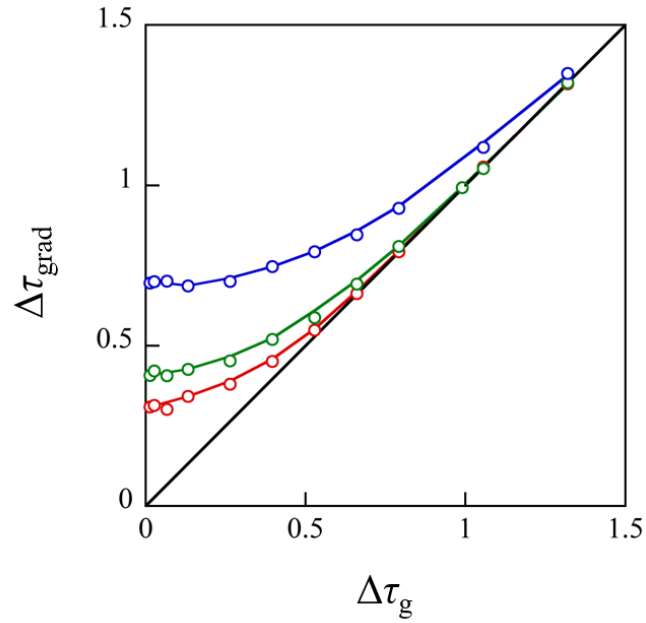


Figure 2.8 : Variation de  $\Delta\tau_{grad}$  en fonction de  $\Delta\tau_g$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour la même configuration que la Figure 2.5 B et trois valeurs de  $Pe$ .  $W_1 = 8.33$ ,  $W_2 = 1.2$ ,  $G = 108.3$ ,  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge. La ligne noire représente la droite d'équation  $\Delta\tau_{grad} = \Delta\tau_g$ .

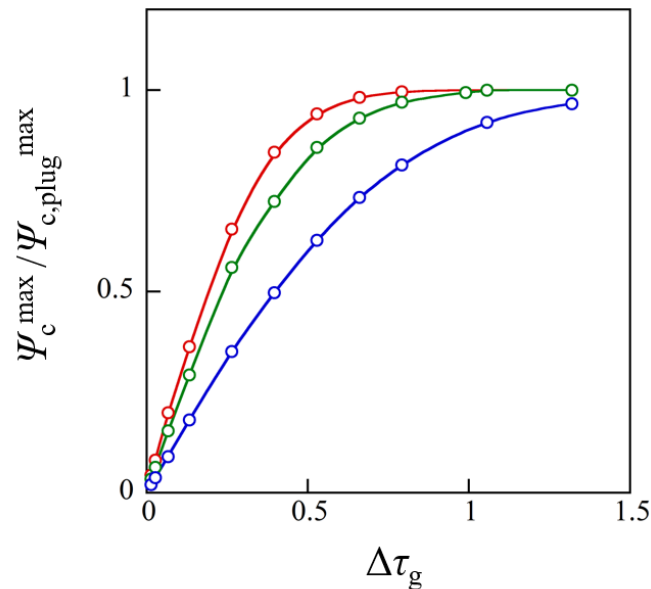


Figure 2.9 : Variation des courants  $\Psi_c^{max}$  normalisés par le courant  $\Psi_{c,plug}^{max}$  en fonction de  $\Delta\tau_g$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour la même configuration que la Figure 2.5 B et trois valeurs de  $Pe$ .  $W_1 = 8.33$ ,  $W_2 = 1.2$ ,  $G = 108.3$ ,  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge.

### 3.2.2 Variations de $\Psi_c^{\max}$ en fonction de $\Delta \tau_g$

Pour une même configuration géométrique, il est également possible d'effectuer la même démarche pour l'analyse des courants  $\Psi_c^{\max}$ . Dans ces conditions, les courants sont normalisés par la valeur maximale  $\Psi_{c,\text{plug}}^{\max}$  atteinte à  $\Delta \tau_g$  élevé.  $\Psi_{c,\text{plug}}^{\max}$  correspond à un courant stationnaire dont l'amplitude est fixée par le régime de fonctionnement de l'électrode génératrice, c'est-à-dire par le rapport  $W_g/Pe$  (chapitre 1, p48).

Ainsi, il est possible de distinguer (Figure 2.9) les deux comportements limites suivant la durée de génération  $\Delta \tau_g$ . Les plots de concentration sont détectés lorsque le rapport  $\Psi_c^{\max} / \Psi_{c,\text{plug}}^{\max}$  tend vers 1.

### 3.2.3 Généralisation des comportements suivant $\Delta \tau_g$

Comme il a été vu précédemment, la transition entre pic et plot de concentration est conditionnée par les effets de dispersion de Taylor-Aris. Pour généraliser les comportements observés à d'autres configurations de dispositif, il convient donc de prendre en compte ces effets sur une échelle de temps correspondant au temps moyen requis pour parcourir la distance  $G$  à la vitesse  $Pe$ . Ce temps caractéristique est donc :

$$\tau = \frac{G}{Pe} \quad (2.14)$$

Les effets de Taylor-Aris durant ce temps de parcours  $\tau$  correspondent à une largeur équivalente  $W_{\text{front}}$  de dispersion de front donnée par :

$$W_{\text{front}} = Pe \sqrt{\frac{\gamma}{210} \frac{G}{Pe}} \quad (2.15)$$

Cette largeur  $W_{\text{front}}$  peut être assimilée à une largeur correspondante  $W_{\text{grad}}$  des gradients. En supposant les effets de dispersion négligeables sur la durée de la détection :

$$W_{\text{front}} = W_{\text{grad}} \approx \Delta \tau_{\text{grad}} Pe \quad (2.16)$$

La combinaison des équations (2.15) et (2.16) donne alors une durée  $\Delta \tau_{\text{grad}}$  équivalente :

$$\Delta \tau_{\text{grad}} \approx \sqrt{\frac{\gamma}{210}} \sqrt{\frac{G}{Pe}} \quad (2.17)$$

Cette équation évalue la contribution des effets de dispersion sur la durée de parcours  $\tau$ . Lorsque la durée des réponses  $\Delta \tau_{\text{grad}}$  vérifiera l'équation (2.17), les gradients se présenteront sous la forme de pics.

Dans l'équation (2.17),  $\Delta \tau_{\text{grad}}$  est proportionnel à  $(G/Pe)^{1/2}$ . Ainsi, le rapport  $\Delta \tau_{\text{g}}/(G/Pe)^{1/2}$  apparaît comme un paramètre qui permettra de discriminer sur la distance  $G$  les effets de la dispersion de Taylor-Aris. Il permettra d'évaluer la transition entre pics et plots de concentration pour un nombre infini de conditions expérimentales.

En portant  $\Delta \tau_{\text{g}}/\Delta \tau_{\text{grad}}$  en fonction de  $\Delta \tau_{\text{g}}/(G/Pe)^{1/2}$  (Figure 2.10), l'ensemble des données de la Figure 2.8 se rassemble autour d'une même variation à l'exception des données calculées pour  $Pe = 20$ . Ceci s'explique par le fait que cette valeur de  $Pe$  ne remplit pas parfaitement la condition initiale  $Pe > 31$  requise pour garantir un régime de fonctionnement de l'électrode dominé par la convection à l'intérieur du canal ( $W_c/Pe < 0.04$  ; chapitre 1, p48).

A partir de la Figure 2.10, il est maintenant possible d'évaluer des conditions pour lesquelles la réponse correspond à la détection d'un pic ou d'un plot de concentration :

- Lorsque  $\Delta \tau_{\text{g}}/(G/Pe)^{1/2} < 0.1$ , la réponse de l'électrode collectrice est celle d'un pic dont la largeur  $\Delta \tau_{\text{grad}}$  vérifie l'équation (2.17) avec une valeur de  $\gamma$  égale à 13. Il faut rappeler que la valeur  $\gamma$  dépend des conditions choisies pour définir  $\Delta \tau_{\text{grad}}$ .
- Lorsque  $\Delta \tau_{\text{g}}/(G/Pe)^{1/2} > 0.4$ , la réponse de l'électrode collectrice est celle d'un plot caractérisé par une largeur  $\Delta \tau_{\text{grad}}$  égale à la durée de génération  $\Delta \tau_{\text{g}}$ .
- Entre ces deux conditions,  $0.1 < \Delta \tau_{\text{g}}/(G/Pe)^{1/2} < 0.4$ , la réponse est celle d'un pic dont  $\Delta \tau_{\text{grad}}$  dépend partiellement de la dispersion de Taylor Aris.

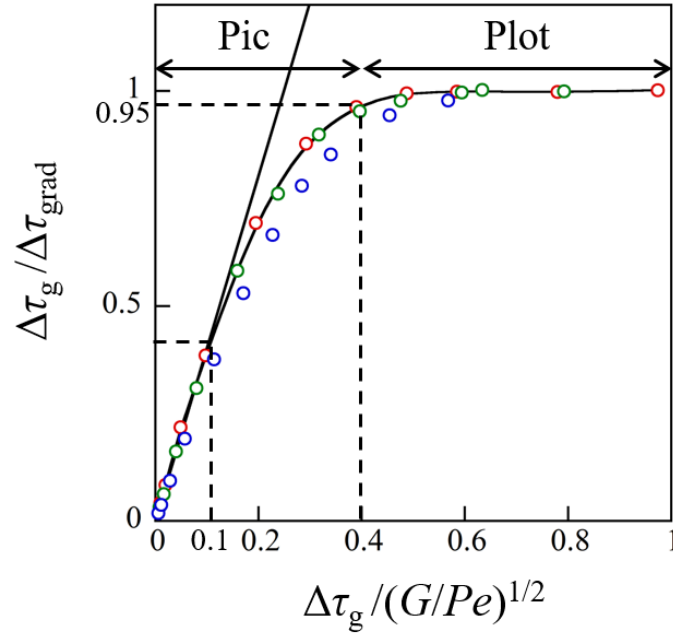


Figure 2.10 : Rapport  $\Delta\tau_g/\Delta\tau_{grad}$  en fonction du rapport  $\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2}$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour une configuration identique à celle de la Figure 2.5 B ( $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$  et  $G = 108.3$ ) et pour trois valeurs de  $Pe$  :  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge.  $\Delta\tau_g$  varie de 0.01 à 1.4. La droite d'équation  $\Delta\tau_g/\Delta\tau_{grad} = 4.02\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2}$  est représentée en noir.

Par analogie à la représentation de la Figure 2.10, un comportement général est aussi obtenu sur la Figure 2.11 A en portant le rapport  $\Psi_c^{\max}/\Psi_{c,plug}^{\max}$  en fonction du rapport  $\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2}$ .

Pour les conditions se rapportant aux pics de concentration, soit pour  $\Delta\tau_{grad} \neq \Delta\tau_g$ , la Figure 2.11 B met en évidence une relation linéaire entre les rapports  $\Psi_c^{\max}/\Psi_{c,plug}^{\max}$  et  $\Delta\tau_g/\Delta\tau_{grad}$  avec un facteur de proportionnalité égal à 0.94 :

$$\frac{\Psi_c^{\max}}{\Psi_{c,plug}^{\max}} = 0.94 \frac{\Delta\tau_g}{\Delta\tau_{grad}} \quad (2.18)$$

Comme pour  $\gamma$ , la valeur de ce coefficient de proportionnalité dépend des conditions choisies pour définir  $\Delta\tau_{grad}$ .



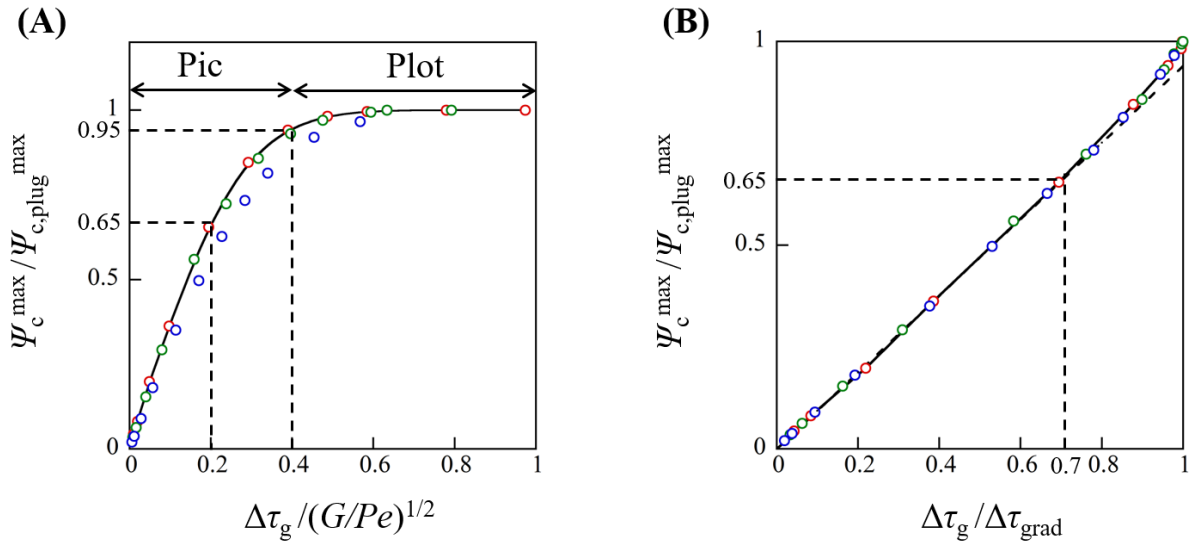


Figure 2.11 : Rapport  $\Psi_c^{\max} / \Psi_{c,plug}^{\max}$  en fonction de : (A)  $\Delta\tau_g / (G/Pe)^{1/2}$  et (B)  $\Delta\tau_g / \Delta\tau$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour une configuration identique à celle de la Figure 2.5 B ( $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$  et  $G = 108.3$ ) et pour trois valeurs de  $Pe$  :  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge. En (B), les tiretés noirs représentent la droite d'équation  $\Psi_c^{\max} / \Psi_{c,plug}^{\max} = 0.94 \Delta\tau_g / \Delta\tau$ .

### 3.3 Bilan des prévisions théoriques

D'après les conditions théoriques formulées en début de chapitre avec une convection prédominante à l'intérieur du canal, la forme et les caractéristiques des gradients de concentration électrogénérés ont été établies en fonction des configurations des dispositifs, vitesses d'écoulement et durées de génération (Tableau 2.1). Les caractéristiques des pics sont contrôlées essentiellement par la dispersion de Taylor-Aris alors que celles des plots sont fixées par les durées de génération  $\Delta\tau_g$ . Ces conclusions resteront vérifiées tant que  $\Delta\tau_g < G/Pe$  pour que les largeurs de gradients ne dépassent pas le gap séparant les deux électrodes.

Du fait du régime de découplage imposé entre l'électrode génératrice et l'électrode collectrice, il existe des relations simples permettant d'évaluer la concentration maximale  $C^{\max}$  ou  $C_{plug}^{\max}$  à l'intérieur d'un gradient. En effet, le régime de fonctionnement de l'électrode génératrice fixé par le rapport  $W_g/Pe$  procure directement la concentration  $C_{plug}^{\max}$ . En effet, la concentration  $C_{plug}^{\max}$  est la concentration  $C_h^*$  décrite dans le chapitre 1 (p52).

Tableau 2.1 : Conditions de génération de gradients de concentration avec leurs caractéristiques correspondantes  $\Delta\tau_{\text{grad}}$ ,  $\Psi_c^{\text{max}}$ ,  $W_{\text{grad}}$  et  $C^{\text{max}}$ .

Formes	Conditions	Equations	
Pics	$\Delta\tau_g / (G/Pe)^{1/2} < 0.1$	$\Delta\tau_{\text{grad}} = \sqrt{\frac{13}{210} \frac{G}{Pe}}$	(2.19)
	$\Delta\tau_g / (G/Pe)^{1/2} < 0.2$	$\frac{C^{\text{max}}}{C_{\text{plug}}^{\text{max}}} = 0.94 \frac{\Delta\tau_g}{\Delta\tau_{\text{grad}}}$	(2.20)
	$\Delta\tau_g / (G/Pe)^{1/2} < 0.4$	$\Psi_c^{\text{max}} = 1.468 W_c^{2/3} Pe^{1/3} C^{\text{max}}$	(2.21)
Plots	$\Delta\tau_g / (G/Pe)^{1/2} > 0.4$	$\Delta\tau_{\text{grad}} = \Delta\tau_g$	(2.22)
	$\Delta\tau_g / (G/Pe)^{1/2} > 0.4$	$\Psi_{c,\text{plug}}^{\text{max}} = 1.468 W_c^{2/3} Pe^{1/3} C_{\text{plug}}^{\text{max}}$	(2.23)
Pics et plots	$\Delta\tau_g / (G/Pe) < 1$	$W_{\text{grad}} = Pe \Delta\tau_{\text{grad}}$	(2.24)

Pour un pic, l'équation (2.20) donnant  $C^{\text{max}}$  est obtenue par combinaison des équations (2.18) et (2.25). En effet :

$$\frac{\Psi_c^{\text{max}}}{\Psi_{c,\text{plug}}^{\text{max}}} = \frac{C^{\text{max}}}{C_{\text{plug}}^{\text{max}}} \quad (2.25)$$

Les courants  $\Psi_c^{\text{max}}$  ou  $\Psi_{c,\text{plug}}^{\text{max}}$  sont donnés respectivement par les équations (2.21) et (2.23) qui correspondent à l'application de l'équation de Levich lorsque l'électrode fonctionne comme une sonde de concentration.

## 4 Validation expérimentale

L'enjeu de cette partie est de valider expérimentalement le concept et les prédictions théoriques présentés dans le paragraphe précédent. Cette partie est basée sur une comparaison de résultats expérimentaux et de données simulées pour des conditions identiques. La configuration des dispositifs devra être en adéquation avec la mise en œuvre du concept, à savoir la génération et la détection de gradients de concentration (taille des électrodes, distance

les séparant, largeur et hauteur du canal, vitesse d'écoulement, durée de génération, ...). Les conditions opératoires tiendront compte des contraintes et des limitations expérimentales. La conception et la microfabrication des dispositifs ont été réalisées en intégralité au laboratoire, ce qui a constitué une part très importante du travail.

## 4.1 Conditions expérimentales

### 4.1.1 Description du dispositif microfluidique

Un schéma du dispositif microfluidique est représenté sur la Figure 2.12. Il comprend un bloc de PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) dans lequel est moulé le canal et une lame de verre sur laquelle sont disposées les électrodes.

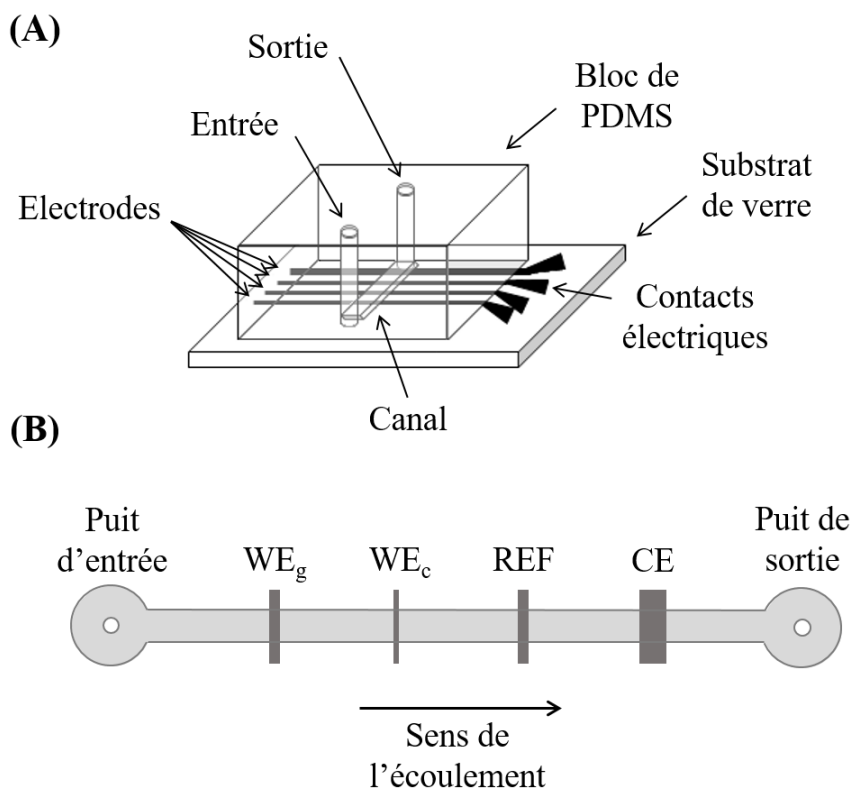


Figure 2.12 : (A) Schéma 3D du dispositif microfluidique expérimental constitué d'une lame de verre sur laquelle se trouvent les électrodes. Un bloc de PDMS, dans lequel a été moulé le canal, est collé sur cette surface pour obtenir un dispositif étanche. Les contacts électriques se situent dans la zone non recouverte par le PDMS. (B) Schéma 2D du canal microfluidique vue de dessus. Les électrodes sont sous forme de microbande. WE<sub>g</sub>, WE<sub>c</sub>, REF et CE désignent respectivement, les électrodes de travail, l'électrode de référence et la contre électrode.

Ces deux parties sont réunies par collage en utilisant la technique du plasma froid pour garantir l'étanchéité du microdispositif. Cependant, ce processus d'assemblage ne permet pas le collage entre le PDMS et le métal, ce qui contraint à ne pas dépasser une largeur de 200  $\mu\text{m}$  pour les électrodes pour éviter tout risque de fuite. De plus, la résolution des techniques de microfabrication qui sont présentées en annexe (annexe B, p163) ne permet pas de réaliser des électrodes de moins de 10  $\mu\text{m}$  de large.

### *Le microcanal*

Le canal est réalisé à partir d'un moule en résine SU-8. Il est linéaire et sa section est pratiquement rectangulaire. Les dimensions nominales du moule sont de 790  $\mu\text{m}$  de large et de 20  $\mu\text{m}$  de haut. Cette hauteur a été contrôlée à l'aide d'un profilomètre. La pression imposée dans le microcanal lors des expériences peut également augmenter cette hauteur en raison de la flexibilité du PDMS sur la largeur de canal (canal 40 fois plus large que haut). Au niveau des extrémités du canal, deux puits sont créés pour permettre l'entrée et la sortie de la solution.

### *Les électrodes*

Les électrodes sont au nombre de quatre : deux électrodes de travail ( $\text{WE}_g$  et  $\text{WE}_c$ ), une électrode de référence (REF) et une contre-électrode (CE). Elles se présentent sous forme de bandes parallèles et positionnées perpendiculairement au canal et donc au sens de l'écoulement.

Les électrodes de travail sont des microbandes en Ti/Pt (épaisseur 20/40 nm) : l'électrode amont est l'électrode génératrice de largeur  $w_g$  et l'électrode aval est l'électrode collectrice de largeur  $w_c$ . Les dimensions de  $w_g$  et  $w_c$  ainsi que la distance  $g$  les séparant sont fixées par les contraintes liées à la génération et à la détection des gradients de concentration.

L'électrode de référence est une bande de 200  $\mu\text{m}$  de large en Ag/AgCl dont la fabrication est décrite en annexe (annexe B, p163).

La contre-électrode est composée d'un peigne de trois microbandes en Ti/Pt (épaisseur 20/40 nm), de 200  $\mu\text{m}$  de large, séparées chacune de 40  $\mu\text{m}$  et court-circuitées au niveau des contacts. Le choix du « peigne » répond aux contraintes d'étanchéité indiquées plus haut.

La disposition de ces quatre électrodes les unes par rapport aux autres (Figure 2.12 B) répond uniquement à une contrainte électrochimique. En effet, la contre-électrode doit obligatoirement être placée en aval de toutes les électrodes pour ne pas perturber le comportement des électrodes de travail. En effet, dans cette configuration, les espèces qui sont formées à la contre électrode sont évacuées vers la sortie sans passer au voisinage des électrodes de travail.

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un bi-potentiostat (AutoLab, Metrohm).

### 4.1.2 Choix des conditions

La géométrie des dispositifs restera identique pour l'ensemble des expériences avec des dimensions  $w_g$ ,  $w_c$ ,  $g$ ,  $h$  et  $l$  fixées. Un seul médiateur redox sera utilisé. Les paramètres qui varieront seront le débit volumique  $\Phi$  et la durée de génération  $\Delta t_g$ .

#### *Largeurs $w_g$ , $w_c$ et $g$*

La taille de l'électrode génératrice sera  $w_g = 200 \mu\text{m}$  soit la taille maximale d'un point de vue expérimental pour assurer un collage optimal du dispositif.

La taille de l'électrode collectrice est fixée pour que celle-ci fonctionne comme une électrode sonde de concentration aux débits les plus faibles (équation (2.13)). Elle sera donc  $w_c = 30 \mu\text{m}$ .

Le gap sera égal à  $g = 2600 \mu\text{m}$  pour satisfaire aux conditions de découplage entre les électrodes (équations (2.10) et (2.11)).

#### *Écoulement à l'intérieur du microcanal*

Afin de respecter les conditions théoriques requises, les débits utilisés devront vérifier les conditions de découplage  $G/Pe > 0.25$  (équation (2.10)) et de convection dominante  $Pe \gg 15$  pour la dispersion de Taylor-Aris), soit  $15 \ll Pe < G/0.25$ . Compte tenu :

- de la valeur moyenne d'un coefficient de diffusion en phase aqueuse ( $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
- de la largeur ( $l = 790 \mu\text{m}$ ) et hauteur ( $h = 25 \mu\text{m}$  environ) du canal,
- et du gap ( $g = 2\ 600 \mu\text{m}$ ).

Le débit volumique devra être compris approximativement entre  $0.7 \ll \Phi < 2.5 \mu\text{L min}^{-1}$ , ce qui correspondra à une vitesse linéaire de l'écoulement entre  $0.06 \ll u < 0.21 \text{ cm s}^{-1}$ .

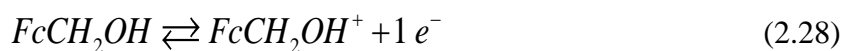
L'écoulement de solution à l'intérieur du microcanal est assuré par un pousse seringue (Harvard Apparatus, type 11 Pico Plus). Il garantit un débit constant et assure une injection en continu de la solution au niveau du puits d'entrée du canal microfluidique. Néanmoins, le débit in situ dans le canal peut légèrement différer du débit de consigne affiché par le pousse-seringue, en raison de pertes de charge ou d'imperfection du canal. Il sera donc nécessaire d'estimer systématiquement le débit effectif dans le microcanal par la méthode du temps de vol. Elle sera appliquée en mesurant le temps  $t_{0.5}^{\text{down}}$  juste après la génération d'un front de concentration et en appliquant les équations reportées dans le Tableau 2.2 [127, 130, 138].

Tableau 2.2 : Relations donnant  $t_{0.5}^{\text{down}}$  lorsque  $\Delta t_g \rightarrow \infty$  [138].

Conditions	Equations	
$D \frac{w_g + w_c}{uh^2} < 0.1$	$t_{0.5}^{\text{down}} = 0.04 \frac{h^2}{D} + \frac{g}{u}$	(2.26)
$D \frac{w_g + w_c}{uh^2} > 0.1$	$t_{0.5}^{\text{down}} = 0.23 \frac{h^{3/2}}{D^{1/3}} \left( \frac{w_g + w_c}{u} \right)^{2/3} + \frac{g}{u}$	(2.27)

### **Médiateur redox et choix des potentiels $E_{\text{ox}}$ et $E_{\text{red}}$**

Dans ce chapitre, le médiateur redox utilisé pour les expériences est le ferrocène méthanol  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  mettant en jeu la réaction :



$\text{FcCH}_2\text{OH}$  et sa forme oxydée  $\text{FcCH}_2\text{OH}^+$  ont un coefficient de diffusion identique et égal à  $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [139, 163].

La solution utilisée est une solution aqueuse contenant  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  à une concentration inférieure à  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en présence d'un électrolyte support, le chlorure de potassium (KCl) à une concentration de  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

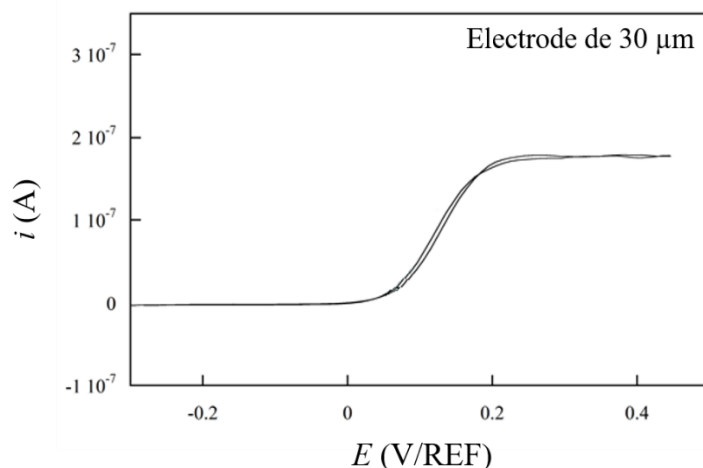


Figure 2.13 : Voltammogramme cyclique obtenu avec une électrode de travail de 30  $\mu\text{m}$ . La vitesse de balayage est de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ . La solution est une solution aqueuse contenant du ferrocène méthanol  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de potassium  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  dans de l'eau. Le débit de la solution est de  $2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ .

$\text{FcCH}_2\text{OH}$  est l'espèce oxydée à l'électrode génératrice et le gradient de concentration ainsi créé sera un gradient de l'espèce  $\text{FcCH}_2\text{OH}^+$  détectée en aval par l'électrode collectrice. Les potentiels appliqués aux électrodes de travail sont soigneusement sélectionnés à partir des voltammogrammes cycliques obtenus séparément aux électrodes génératrice et collectrice (Figure 2.13). Ainsi, les potentiels  $E_{\text{ox}}$  et  $E_{\text{red}}$  ont été choisis avec  $E_{\text{ox}} = 0.35 \text{ V}$  et  $E_{\text{red}} = -0.2 \text{ V / Ag/AgCl}$ .

## 4.2 Réponses des électrodes génératrice et collectrice

### 4.2.1 Exemples de réponses

La Figure 2.14 présente un exemple de réponses en chronoampérométrie obtenues expérimentalement aux deux électrodes, génératrice et collectrice, en présence d'un débit de  $2.12 \mu\text{L min}^{-1}$  et pour différentes durées de génération  $\Delta t_g$  allant de 0.1 à 1 s. Ces réponses sont comparées à des données issues de simulations réalisées en tenant compte des conditions hydrodynamiques et de la configuration des dispositifs.

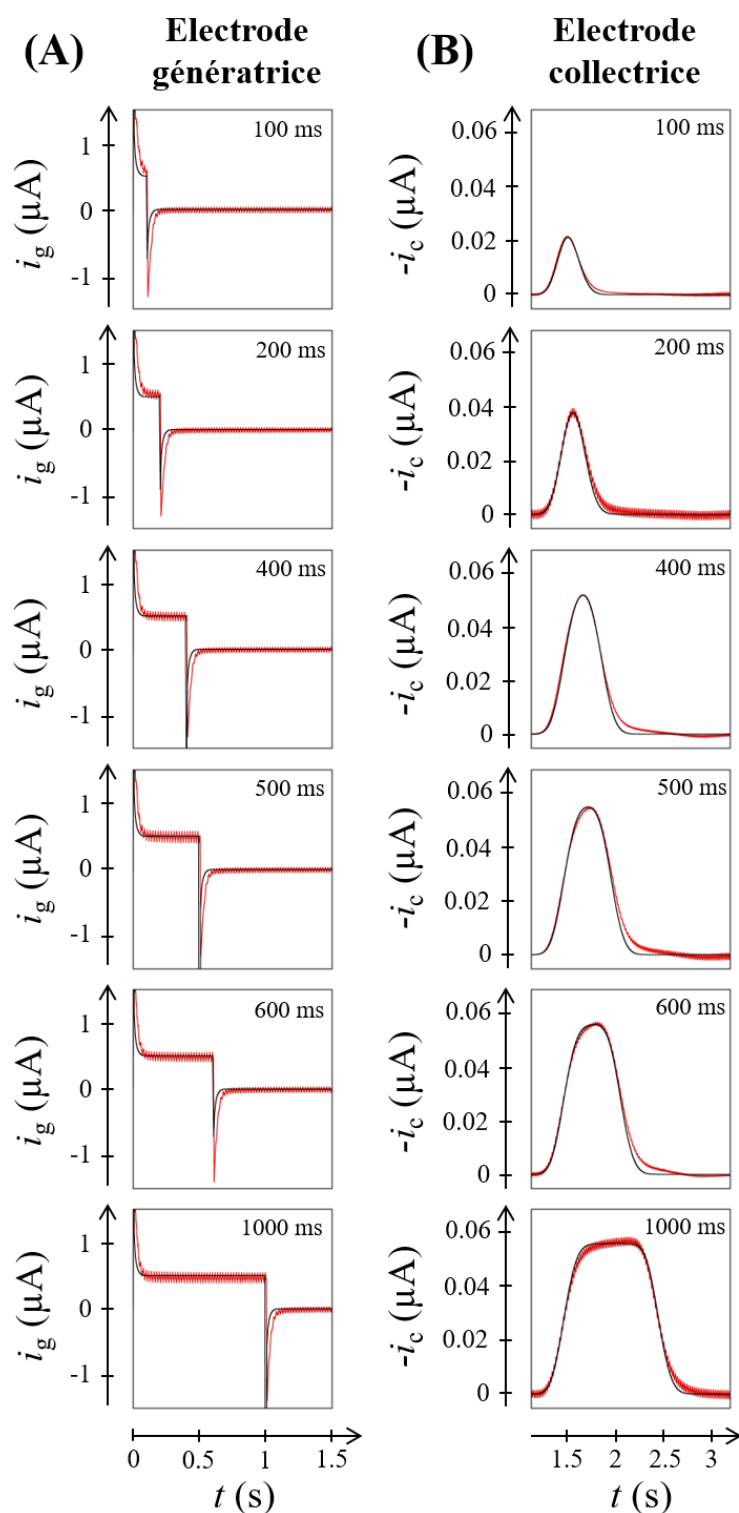


Figure 2.14 : Chronoampérogrammes expérimentaux (en rouge) et théoriques (en noir). (A) Réponses d'une électrode génératrice. (B) Réponses d'une électrode collectrice. En (A) et (B), les durées de génération sont de 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 et 1 s.  $w_g = 200 \mu\text{m}$ ,  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . Le débit de consigne du pousse-seringue est de  $2.19 \mu\text{L min}^{-1}$  et le débit utilisé pour les données simulées est de  $2.12 \mu\text{L min}^{-1}$ . La solution utilisée contient du ferrocène méthanol à  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de potassium à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .



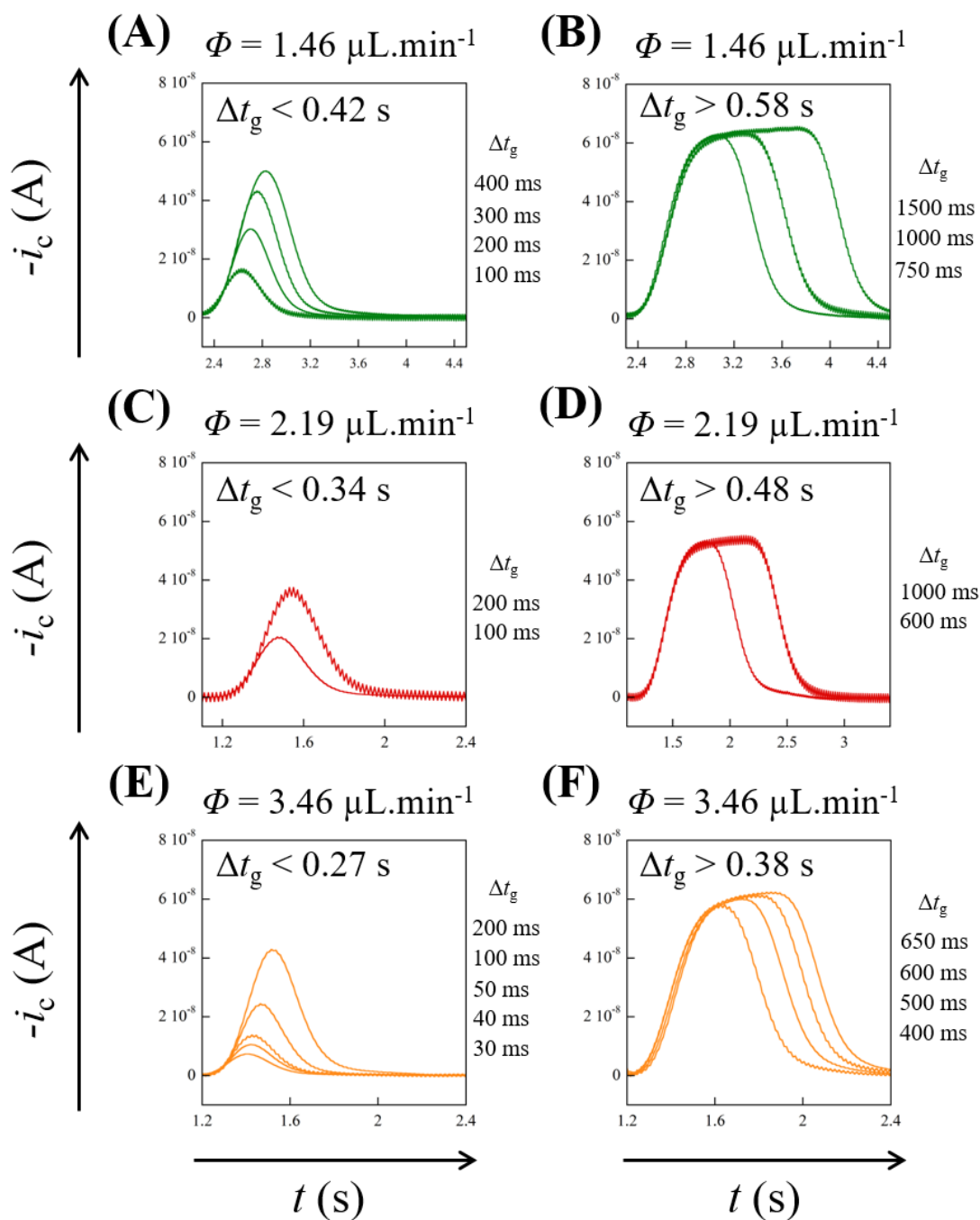


Figure 2.15 : Chronoampérométries expérimentales obtenues à l'électrode collectrice pour trois débits de consigne et différentes durées de génération : (A et B)  $\Phi = 1.46 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , (C et D)  $\Phi = 2.19 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  et (E et F)  $\Phi = 3.46 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . (A, C et E) Valeurs de  $\Delta t_g$  correspondant à des pics. (B, D et F) Valeurs de  $\Delta t_g$  correspondant à des plots.  $w_g = 200 \mu\text{m}$ ,  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . La solution utilisée contient du ferrocène méthanol à une concentration de  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de potassium à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Cette représentation montre un très bon accord entre les données expérimentales et les données simulées. Ces premiers résultats valident de façon satisfaisante les conditions opératoires choisies ainsi que le modèle utilisé pour les simulations.

#### 4.2.2 Caractéristiques des réponses

Les réponses de l'électrode collectrice obtenues à trois autres débits de consigne (1.46, 2.19 et 3.46  $\mu\text{L min}^{-1}$ ) sont reportées sur la Figure 2.15. Le Tableau 2.3 indique également pour chaque débit une estimation de :

- la valeur seuil théorique de  $\Delta t_g$  correspondant à la transition pic/plot,
- la valeur maximale de  $\Delta t_g$  fixée expérimentalement,
- la valeur maximale théorique de  $\Delta t_g$ ,
- la largeur  $\Delta t_{\text{grad}}$  minimale d'un gradient contrôlé par la dispersion Taylor-Aris (cas des pics),
- et la largeur  $\Delta t_{\text{grad}}$  maximale d'un gradient suivant  $\Delta t_g$  fixé expérimentalement (cas des plots).

Tableau 2.3 : Evaluation des tailles minimales et maximales des gradients suivant les valeurs de  $u$  et  $\Delta t_g$  fixées expérimentalement avec  $\Delta t_g$  comprises entre 0.03 et 1.5 s (Figure 2.15).

$\Phi$ consigne ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )	$u$ consigne ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$u$ mesuré ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$\Delta t_g$			$\Delta t_{\text{grad}}$	
			pic/plot <sup>(a)</sup> (s)	max exp (s)	max théo <sup>(b)</sup> (s)	min <sup>(c)</sup> (s)	max <sup>(d)</sup> (s)
1.46	0.126	0.123	0.50	1.5	2.1	0.31	1.5
2.19	0.190	0.187	0.41	1.0	1.4	0.25	1.0
3.46	0.304	0.288	0.33	0.65	0.9	0.20	0.65

(a) Evaluation de la transition à partir de  $u_{\text{mesuré}}$  et de la condition  $\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2} = 0.4$

(b) Evaluation de la transition à partir de  $u_{\text{mesuré}}$  et de la condition  $\Delta\tau_g/(G/Pe) = 1$

(c) Evaluation à partir de  $u_{\text{mesuré}}$  et de l'équation (2.19)

(d) Evaluation à partir de  $\Delta t_{g \text{ max exp}}$  et de l'équation (2.22)

La Figure 2.15 confirme que les réponses présentent bien une forme de pic ou de plot suivant la valeur de  $\Delta t_g$ , lorsqu'elle est respectivement inférieure ou supérieure à la transition pic/plot reportée dans le Tableau 2.3. Il en est de même pour les valeurs minimales et maximales de  $\Delta t_{grad}$ .

Les caractéristiques de ces réponses peuvent être vérifiées pour l'ensemble des conditions en portant  $\Delta t_g/\Delta t_{grad}$  en fonction de  $\Delta t_g/[h(g/uD)^{1/2}]$  (Figure 2.16). C'est également le cas en considérant les valeurs de courant et en portant  $i_c^{max}/i_{c,plug}^{max}$  en fonction de  $\Delta t_g/[h(g/uD)^{1/2}]$ , ou encore  $i_c^{max}/i_{c,plug}^{max}$  en fonction de  $\Delta t_g/\Delta t_{grad}$  (Figure 2.17 A et B).

La Figure 2.16 et la Figure 2.17 (A et B) montrent une bonne adéquation entre les données expérimentales et les variations simulées.

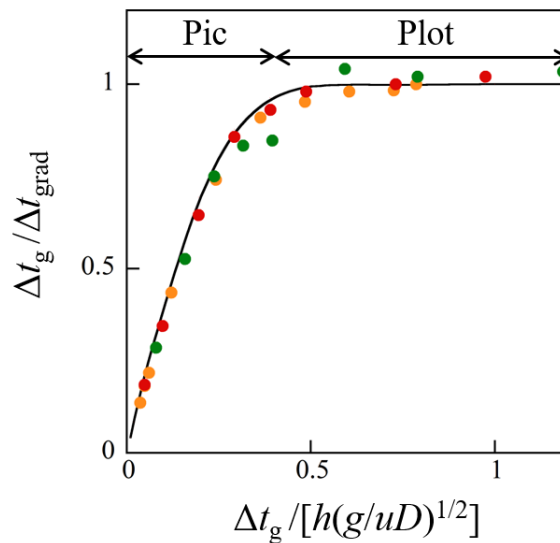


Figure 2.16 : Rapport  $\Delta t_g/\Delta t$  en fonction du rapport  $\Delta t_g/[h(g/uD)^{1/2}]$ . Les symboles représentent les données expérimentales : vert pour  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , rouge pour  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ , et orange pour  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ ,  $\Delta t_g$  variant de 0.03 à 1.5 s. Dans ce cas,  $w_g = 200 \mu\text{m}$  (génératrice),  $w_c = 30 \mu\text{m}$  (collectrice),  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . La ligne continue noire correspond à la simulation numérique.

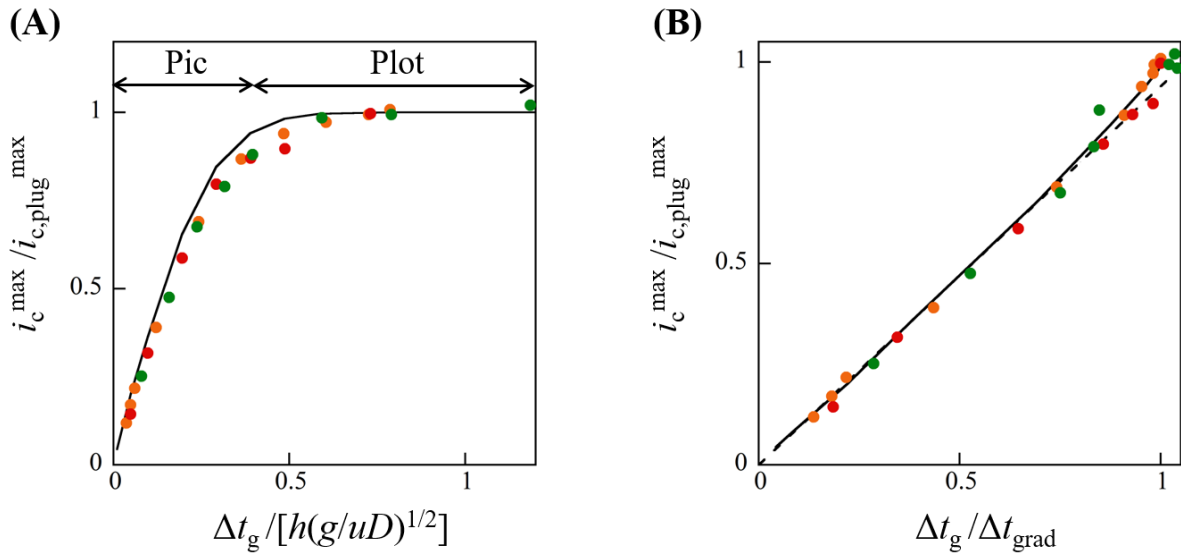


Figure 2.17 : Rapport  $i_c^{\max}/i_{c,\text{plug}}^{\max}$  en fonction de  $\Delta t_g/[h(g/uD)^{1/2}]$  (A) ou  $\Delta t_g/\Delta t_{\text{grad}}$  (B). Les symboles représentent les données expérimentales : vert pour  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , rouge pour  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ , et orange pour  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ ,  $\Delta t_g$  variant de 0.03 à 1.5 s. Dans ce cas,  $w_g = 200 \mu\text{m}$  (génératrice),  $w_c = 30 \mu\text{m}$  (collectrice),  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . En (B), les tiretés noirs représentent la droite d'équation  $i_c^{\max}/i_{c,\text{plug}}^{\max} = 0.94\Delta t_g/\Delta t_{\text{grad}}$ .

### 4.2.3 Quantités de charge générées et collectées

Sachant que les réponses électrochimiques sont celles attendues dans les conditions d'étude, il est maintenant intéressant d'étendre la comparaison aux quantités de charge générées puis collectées entre les deux électrodes.

Les quantités de charge générées  $Q_g$  et collectées  $Q_c$  sont reportées sur la Figure 2.18 pour trois valeurs de débits. La Figure 2.18 A vérifie bien la variation linéaire de  $Q_g$  avec la durée de génération. En effet, en considérant un régime stationnaire à l'électrode génératrice,  $Q_g$  doit varier linéairement en fonction de  $\Delta t_g$  avec une pente correspondant approximativement au courant moyen  $i_g$  à l'électrode génératrice.

Sur la Figure 2.18 B,  $Q_c$  est bien proportionnel à  $Q_g$  pour chacun des débits. Le rapport  $Q_c/Q_g$  est équivalent au facteur de collecte classiquement défini en régime stationnaire pour deux électrodes fonctionnant en mode générateur - collecteur [150]. Les pentes des régressions

linéaires correspondent effectivement aux facteurs de collecte attendus par simulation avec des taux variant entre 8 et 14 % (Tableau 2.4).

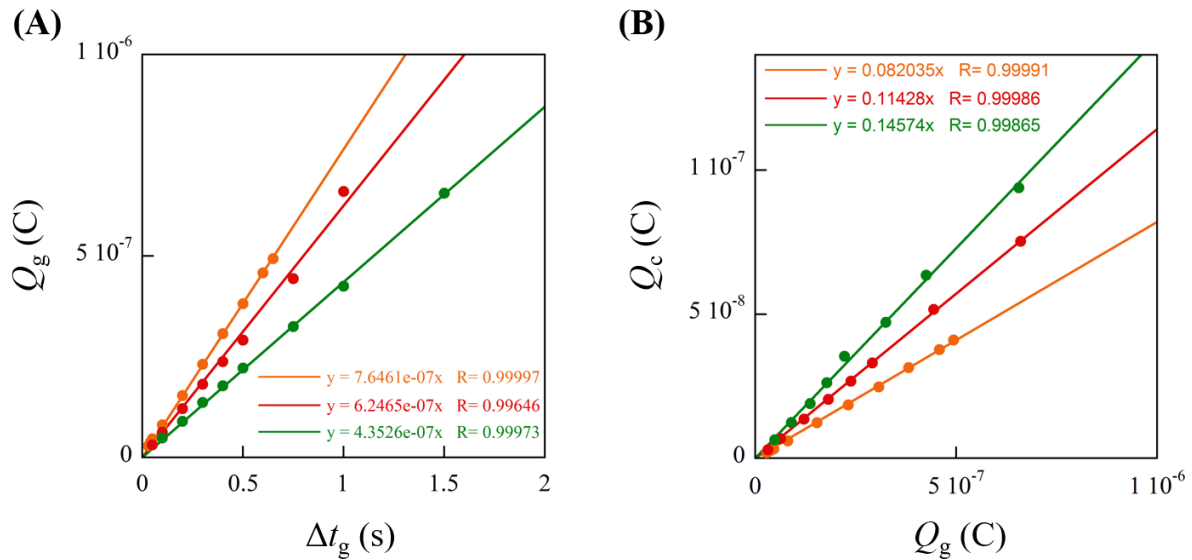


Figure 2.18 : (A) Variation de  $Q_g$  en fonction de  $\Delta t_g$ . (B) Variation de  $Q_c$  en fonction de  $Q_g$ . Les symboles représentent les valeurs expérimentales : vert pour  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , rouge pour  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ , et orange pour  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ .  $w_g = 200 \mu\text{m}$ ,  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ .

Tableau 2.4 : Comparaison entre quantités de charge théoriques et expérimentales. Les valeurs de  $Q_c/Q_g$  exp correspondent aux pentes de la Figure 2.18 B.  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$ ,  $l = 790 \mu\text{m}$ ,  $D = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

$\Phi$ ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )	$u$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$Pe$	$Q_c/Q_g$ théo	$Q_c/Q_g$ exp
1.46	0.128	40.4	0.139	0.146
2.19	0.192	60.6	0.109	0.114
3.16	0.304	96.0	0.079	0.082

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, le concept permettant de générer et de détecter électrochimiquement des gradients de concentration à l'intérieur d'un canal microfluidique a été étudié. Il est en

partie fondé sur le fait que l'électrode collectrice, qui fonctionne comme une sonde de concentration, détecte les gradients avec une très haute résolution temporelle.

Des simulations ont permis de montrer qu'en tenant compte des conditions opératoires (régime hydrodynamique et configuration), il était possible de prévoir les réponses électrochimiques ainsi que les caractéristiques des gradients au moment de la détection. Il a été mis en évidence deux comportements limites. L'un correspond au cas de pics pour lesquels la largeur est contrôlée essentiellement par la dispersion de Taylor-Aris. L'autre correspond au cas de plots dont les caractéristiques sont reliées aux conditions de génération des gradients.

Les prévisions issues des simulations ont été comparées à des données expérimentales. Les conditions ont été ainsi établies pour permettre une génération et détection de gradients de concentration de façon contrôlée sur les échelles de temps et d'espace appropriées. Un bon accord a été observé, démontrant à la fois la validité du concept et celle des prédictions.

Ces gradients de concentration peuvent être considérés comme des microréacteurs à l'image des applications en microfluidique digitale. Cependant, ils sont soumis aux effets de la dispersion par diffusion-convection et ne peuvent être mis en œuvre que sur de courtes échelles de temps et d'espace. Les gouttes sont en revanche des microréacteurs « clos », non soumis au phénomène de dispersion de Taylor-Aris. Le chapitre suivant propose donc l'élaboration de dispositifs microfluidiques capables de détecter électrochimiquement le contenu de gouttes aqueuses circulant dans un microcanal.



## **CHAPITRE 3**

# **GENERATION ET DETECTION ELECTROCHIMIQUE DU CONTENU DE GOUTTES EN ECOULEMENT DIPHASIQUE**





## Chapitre 3 : Génération et détection électrochimique du contenu de gouttes en écoulement diphasique

Le chapitre précédent a mis en évidence les limitations liées à la manipulation de gradients de concentration en écoulement monophasique. Qu'ils soient générés par voie électrochimiques ou par d'autres techniques en amont, leur étendue varie au fur et à mesure qu'ils se propagent à l'intérieur du canal sous l'effet de la dispersion de Taylor Aris. Evaluer leurs caractéristiques, et de fait suivre leur évolution, nécessite de connaître leur localisation initiale et la façon selon laquelle ils ont été générés. Pour s'affranchir de ces phénomènes de diffusion longitudinale à l'intérieur du canal, une solution est de compartimenter les espèces à l'intérieur de gouttes. C'est le domaine de la microfluidique digitale dont les applications ont été énoncées dans le chapitre 1. Cela revient par exemple à segmenter le flux aqueux en le dispersant dans une phase continue organique. L'écoulement est alors diphasique. Dans ce cas, les conditions opératoires sont choisies de telle sorte que les transferts de matière entre les deux phases non miscibles soient limités ou impossibles. Ainsi, le volume de la goutte ou du microréacteur n'est pas modifié lors de son déplacement entre la zone de génération et celle de détection. Par conséquent, la concentration initiale d'espèce stable reste constante à l'intérieur de la goutte (pas d'effet de dispersion).

L'enjeu de cette étude sera donc de mettre en œuvre, parallèlement à ce qui a été fait dans le précédent chapitre, une détection électrochimique de gouttes circulant à l'intérieur d'un microcanal, à savoir une évaluation de leur contenu en fonction des paramètres géométriques et hydrodynamiques. Le premier objectif de ce travail sera d'élaborer des dispositifs microfluidiques capables de générer des gouttes puis de détecter leur contenu par voie électrochimique. Ce seront des gouttes de phase aqueuse circulant à l'intérieur du canal dans une phase organique. D'un point de vue expérimental, la mise en œuvre du principe soulève en effet des problèmes à la fois techniques et conceptuels. Le second objectif sera de proposer une interprétation du transport de masse au sein de ces gouttes à partir de la détection des flux d'espèces au voisinage de l'électrode. De nombreux travaux dans la littérature ont en effet proposé d'étudier ces régimes hydrodynamiques *in situ*. Cependant ils font généralement appel à des techniques d'imagerie sophistiquées comme la vélocimétrie par image de particules (microPIV). Que ce soit dans des canaux de section circulaire ou rectangulaire, le challenge est de pouvoir établir un profil de vitesse des particules dans la phase dispersée [85].

Une première partie de ce chapitre traitera ainsi d'un concept de détection de gouttes basé sur des dispositifs comportant un seul canal. La démarche expérimentale détaillera tant les particularités des dispositifs microfluidiques que le déroulement des mesures.

Une seconde partie présentera une interprétation des réponses électrochimiques obtenues à partir de ces premiers dispositifs. Cette étude, menée selon différents paramètres tels que la longueur des gouttes, leur vitesse de déplacement ou encore la taille de l'électrode collectrice, fera l'objet d'une comparaison avec les lois comportementales et les régimes établis en écoulement monophasique.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre illustrera la possibilité d'électrolyser quantitativement le contenu de gouttes. Un second concept sera introduit avec des microdispositifs plus sophistiqués faisant intervenir deux écoulements parallèles et un réseau d'électrodes.

# **1 Mise en œuvre de la stratégie choisie**

## **1.1 Conditions requises**

La mise en œuvre d'une détection électrochimique de gouttes suscite quelques interrogations. Pour effectuer une mesure électrochimique, il est nécessaire que l'ensemble des électrodes soient en contact avec la phase contenant les espèces électroactives. Avec un système de gouttes « eau-dans-huile », cela suppose une rupture du film d'huile qui entoure la phase aqueuse et une parfaite mouillabilité des électrodes.

Dans la littérature, deux stratégies ont été proposées suivant la taille des gouttes pour assurer dans ce cadre une détection électrochimique. Pour les plus petites tailles de gouttes qui ne sont pas nécessairement en contact avec les parois du microcanal, un dispositif peut être utilisé dans lequel les électrodes insérées dans le bloc de PDMS sont sous formes de bâtonnets, positionnés transversalement au sens de l'écoulement [178, 179]. Cette configuration force les gouttes en quelque sorte à entrer en contact avec les électrodes. Cependant, une cassure de la goutte est généralement observée lors de la collision, ce qui constitue le principal inconvénient de cette méthode.

La deuxième stratégie consiste à utiliser des gouttes ou des microcanaux de tailles adaptées pour que celles-ci remplissent toute la section du canal. Cela permet de garantir une mouillabilité quasi-systématique des électrodes se trouvant sur les parois du canal en provoquant la rupture du film d'huile. Un point triple est créé le long de chacune des bordures d'électrode [191]. Ce phénomène est illustré schématiquement sur la Figure 3.1.

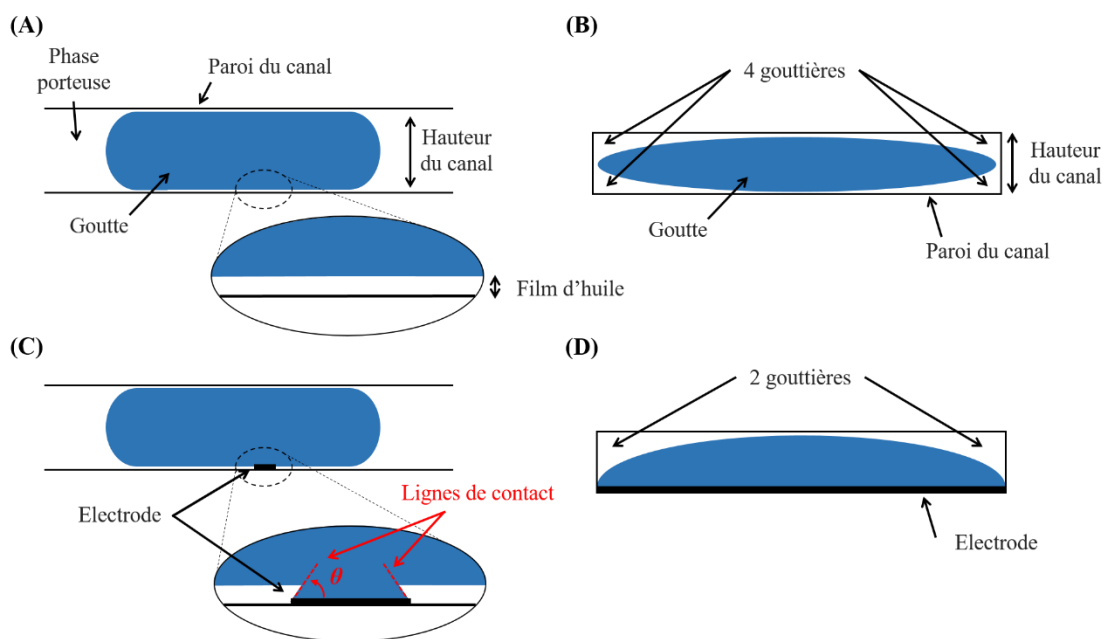


Figure 3.1 : Schémas (2D) illustrant le phénomène de mouillabilité des électrodes consécutif à la rupture du film d'huile lors du passage d'une goutte à leur voisinage lorsqu'elles sont sous forme de microbandes et localisées sur une des parois d'un microcanal. Canal microfluidique vue de côté en absence (A) ou en présence (C) d'électrodes. Coupe transversale du canal microfluidique montrant la goutte avant son arrivée sur les électrodes (B) puis à leur voisinage (D).

Dans le contexte de cette étude, c'est la deuxième stratégie qui sera mise en œuvre. De plus, dans la continuité des travaux effectués au laboratoire, il sera choisi d'utiliser des électrodes sous forme de microbandes. Les systèmes microfluidiques seront donc semblables à ceux employés au chapitre précédent avec des électrodes insérées le long d'un même canal. Néanmoins, ils auront la particularité de disposer, en amont de la zone de détection, d'une autre zone dédiée à la génération des gouttes de phase aqueuse. Dans ce qui suit, nous ne considérerons que des gouttes à fort rapport d'aspect, semblables à des « plots » à l'image des gradients de concentration précédemment étudiés.

## 1.2 Dispositifs microfluidiques

Les dispositifs microfluidiques doivent permettre à la fois de générer des gouttes, de les caractériser et de les détecter électrochimiquement. Pour assurer un suivi précis de leur déplacement et une évaluation de leur taille, ces dernières seront créées séquentiellement à la demande à l'intérieur de ces dispositifs. Leur déplacement s'effectuera de l'endroit où elles sont générées jusqu'à celui où elles sont détectées avant toute introduction de gouttes supplémentaires dans le canal.

Un schéma du dispositif utilisé est représenté sur la Figure 3.2. Il comprend un canal dit « canal principal », de forme linéaire à l'intérieur duquel se déplacent les gouttes. Les électrodes nécessaires à la détection électrochimique sont localisées dans ce canal. En amont se situent deux canaux secondaires requis pour l'introduction de la phase aqueuse (phase dispersée) et de l'huile (phase continue). La zone de création ou d'injection des gouttes est localisée au niveau d'un rétrécissement du canal principal en aval de l'intersection des deux canaux secondaires. La caractérisation des gouttes ainsi générées (longueur et vitesse de déplacement) s'effectue au niveau des repères visuels situés entre les zones de génération et de détection.

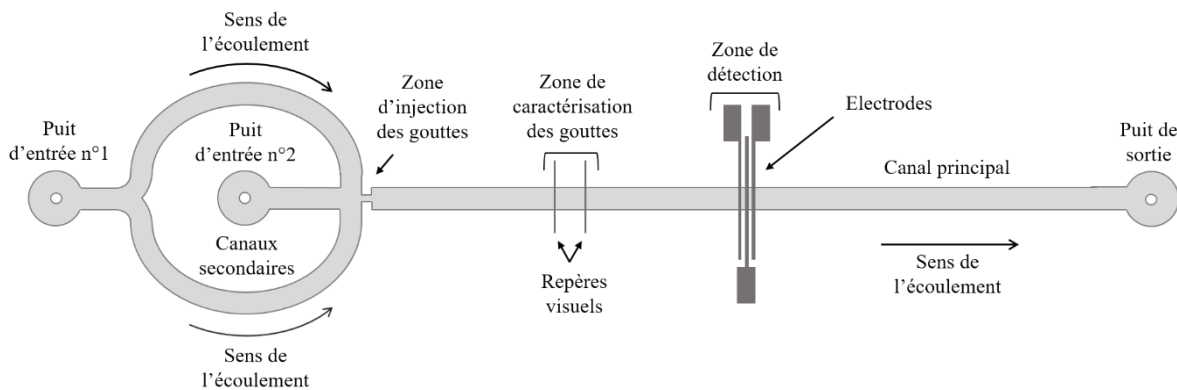


Figure 3.2 : Schéma du dispositif microfluidique vue de dessus. Il comprend un canal principal de 3.2 cm de long, deux canaux secondaires, deux puits d'entrée (puits 1 : entrée de l'huile - phase continue. Puits 2 : entrée de la solution aqueuse - phase dispersée), et un puits de sortie. La zone de création/injection de la goutte par focalisation d'écoulement se situe au niveau du rétrécissement entre les canaux secondaires et principal. Une zone de caractérisation de la goutte est localisée en amont de la zone de détection composée de trois électrodes de platine. Le sens des écoulements est indiqué par des flèches noires. Les canaux principal et secondaires ont une largeur  $l = 200 \mu\text{m}$  et une hauteur  $h = 33.6 \mu\text{m}$ . La zone de création et la zone de détection sont séparées d'une distance de l'ordre de 1.6 cm.

Une description du montage expérimental avec l'appareillage est reportée en annexe C. Dans ce qui suit, nous détaillerons plus spécifiquement les stratégies ou procédures choisies pour générer les gouttes et les caractériser. On justifiera également la disposition choisie des électrodes pour mettre en œuvre la détection électrochimique.

### 1.3 Génération des gouttes

Pour la génération des gouttes, une géométrie par focalisation d'écoulement (flow focusing) a été employée (chapitre 1, p33) [66, 192, 193]. Elle permettra un meilleur contrôle de la génération des gouttes par compensation de deux pressions appliquées à l'entrée du dispositif.

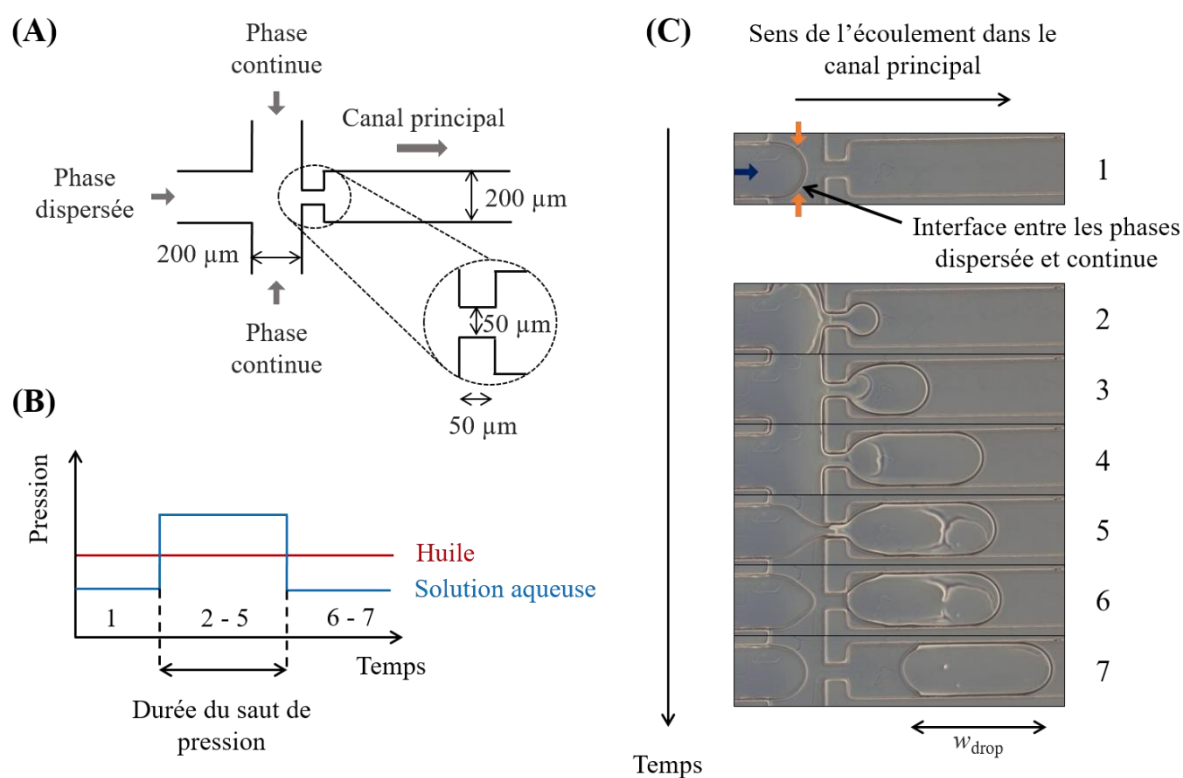


Figure 3.3 : (A) Schéma représentant la jonction des deux canaux. Les flèches noires indiquent le sens des écoulements. (B) Schéma illustrant les variations de pression appliquées par le contrôleur de pression sur les phases dispersée et continue lors de la génération d'une goutte « à la demande ». (C) Série de photographies illustrant chronologiquement les différentes étapes de création d'une goutte. La flèche bleue indique le sens de l'écoulement de la phase aqueuse. Les flèches orange indiquent le sens de l'écoulement de l'huile. Sur la photo 7,  $w_{\text{drop}}$  représente la longueur de la goutte. En (A) et (C), vues du dessus des canaux,  $l = 200\ \mu\text{m}$  et  $h = 33.6\ \mu\text{m}$ .

Comme le montre la Figure 3.3 A, il s'agit d'une jonction en croix. Le canal d'arrivée de l'huile (phase continue) est perpendiculaire au canal d'arrivée de la phase aqueuse (phase dispersée) et les deux phases convergent ensemble vers l'entrée du canal principal. La création de gouttes est contrôlée par le couple de pressions appliquées aux entrées des puits 1 et 2 par le contrôleur de pression. La génération d'une goutte de phase aqueuse est obtenue par un saut de pression tel que représenté sur la Figure 3.3 B. La goutte est donc créée séquentiellement à la demande [8]. La Figure 3.3 C illustre par des clichés les différentes étapes chronologiques de la création d'une goutte à l'intérieur du canal principal. La goutte est caractérisée par une longueur que l'on définira  $w_{\text{drop}}$ .

La nature des phases continue et dispersée employées dans l'ensemble de ce travail a été choisie du fait de leur non miscibilité et de l'absence de transfert d'espèce électroactive à l'interface liquide-liquide. La phase dispersée est une phase aqueuse contenant le médiateur redox  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$  et l'électrolyte support KCl. La phase continue est une huile silicone Aldrich de référence AP150 Wacker dont les caractéristiques sont indiquées en annexe C.

### 1.4 Caractérisation des gouttes générées

Une goutte est caractérisée par sa longueur  $w_{\text{drop}}$  et sa vitesse de déplacement  $v_{\text{drop}}$ . Ces grandeurs sont évaluées à l'aide de deux repères visuels insérés sur le dispositif et prévus initialement lors de sa conception. Ainsi, deux microbandes de Pt de largeur 20  $\mu\text{m}$ , déposées préalablement à la surface du verre lors des étapes de fabrication des électrodes, constituent les repères n°1 et n°2 (Figure 3.4). Ces repères localisés en amont de la zone de détection sont séparés par une distance  $d$  de 1000  $\mu\text{m}$ .

$v_{\text{drop}}$  et  $w_{\text{drop}}$  sont déterminées à partir de mesures de temps réalisées optiquement. Ainsi, lors du passage d'une goutte, trois temps notés  $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$  sont définis par rapport aux trois situations A, B et C représentées sur la Figure 3.4.

- $t_A$  : temps défini lorsque le ménisque avant de la goutte atteint le repère n°1
- $t_B$  : temps défini lorsque le ménisque avant de la goutte atteint le repère n°2
- $t_C$  : temps défini lorsque le ménisque arrière de la goutte franchit le repère n°1

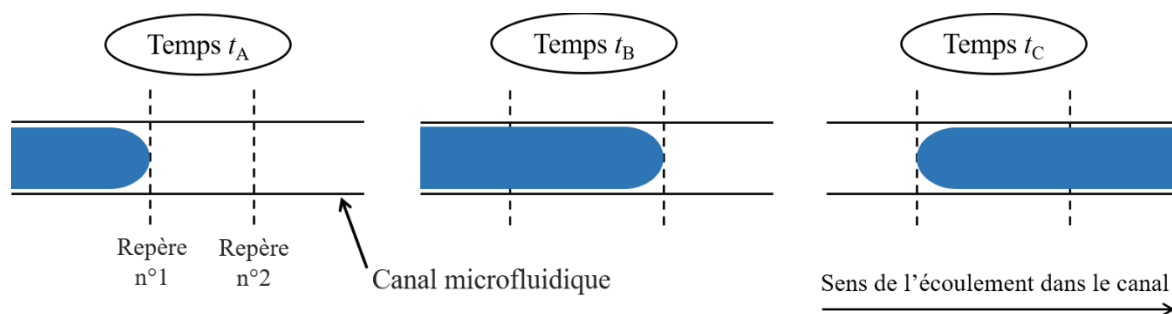


Figure 3.4 : Schéma décrivant les trois situations permettant de déterminer les temps  $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$  nécessaires pour évaluer la vitesse de déplacement  $v_{\text{drop}}$  et la longueur  $w_{\text{drop}}$ . Les repères n°1 et n°2 sont matérialisés par les traits pointillés. La goutte de phase aqueuse est représentée en bleu et le canal microfluidique par deux lignes parallèles, noires (vue de dessus). (A) A  $t_A$ , le ménisque avant de la goutte est au niveau du repère n°1. (B) A  $t_B$ , le ménisque avant de la goutte est au niveau du repère n°2. (C) A  $t_C$ , le ménisque arrière de la goutte est au niveau du repère n°1.

La vitesse moyenne de déplacement de la goutte est estimée à partir de la différence de temps ( $t_B - t_A$ ), durée nécessaire pour que la goutte parcourt la distance  $d$  séparant les repères n°1 et n°2 :

$$v_{\text{drop}} = \frac{d}{t_B - t_A} \quad (3.1)$$

La longueur de la goutte est quant à elle estimée à partir de  $v_{\text{drop}}$  et de la différence de temps ( $t_C - t_A$ ) qui est la durée de passage de la goutte au niveau du repère n°1 :

$$w_{\text{drop}} = v_{\text{drop}} (t_C - t_A) = d \frac{(t_C - t_A)}{(t_B - t_A)} \quad (3.2)$$

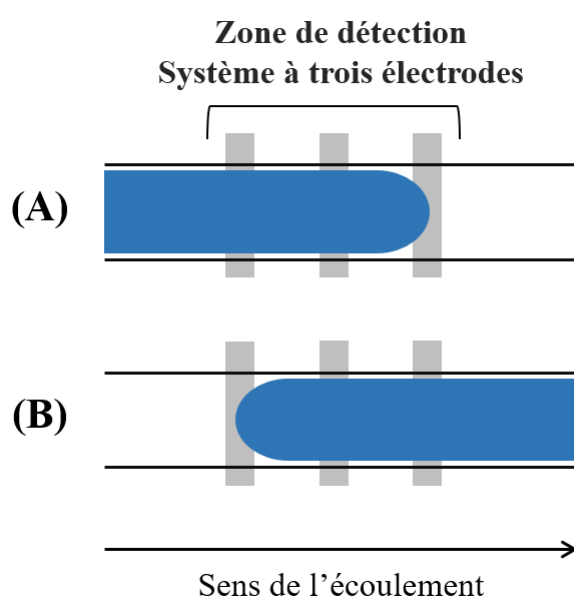
## 1.5 Disposition des électrodes

Comme dans le chapitre précédent, les mesures électrochimiques sont effectuées avec un montage où les électrodes sont insérées dans un même canal. Dans le cas présent, nous considérerons un montage analogue à trois électrodes comprenant l'électrode collectrice (WE), l'électrode de référence (REF) et la contre électrode (CE). Cependant, la phase d'huile n'étant pas conductrice, la mesure électrochimique ne pourra se faire que lorsque les trois électrodes seront en contact simultanément avec le contenu de la goutte (Figure 3.5). Par conséquent, la



mesure électrochimique ne se fera que sur une portion de la longueur de la goutte. A première vue, ceci peut apparaître comme un inconvénient. Néanmoins, la réponse en courant pourra nous donner des indications sur la faisabilité des mesures, le régime hydrodynamique local, voire la concentration locale des espèces contenues à l'intérieur de la goutte.

En considérant ce montage à trois électrodes, la mesure électrochimique ne débutera qu'à partir du moment où la goutte atteindra la troisième électrode (schéma A, Figure 3.5). Elle se terminera lorsque la goutte quittera la première électrode (schéma B, Figure 3.5).



*Figure 3.5 : Schémas illustrant en (A) le début et en (B) la fin de la mesure électrochimique. La goutte de phase aqueuse est représentée en bleu et les parois du canal microfluidique par deux lignes parallèles noires (vue de dessus). Les trois électrodes sont de couleur grise, la 1<sup>ère</sup> étant l'électrode située en amont.*

La différence par rapport au montage du chapitre précédent est que l'on utilisera ici une bande de platine pour l'électrode de référence afin de simplifier les procédures de microfabrication. REF sera donc une pseudo-électrode de référence. Elle sera nécessairement placée en première position (en amont par rapport au sens de l'écoulement) pour garantir sa stabilité en potentiel et ne pas être perturbée par le fonctionnement des autres électrodes. Les configurations où CE est placée en amont de WE et REF seront à éviter en raison de l'existence

des contre-réactions ayant lieu à cette électrode. Ainsi, la configuration qui sera choisie sera celle où REF se situe en amont et CE en aval, WE étant entre les deux.

La forme de la contre électrode, initialement prévue sous forme de bande, a été modifiée afin de favoriser le détachement de la goutte lorsqu'elle quitte la zone de détection. Des résultats préliminaires ont montré qu'une forme présentant des dentelures sur la bordure aval permettait d'améliorer ce détachement (Figure 3.6). Enfin, sa surface sera toujours supérieure à la somme des surfaces des deux autres électrodes.

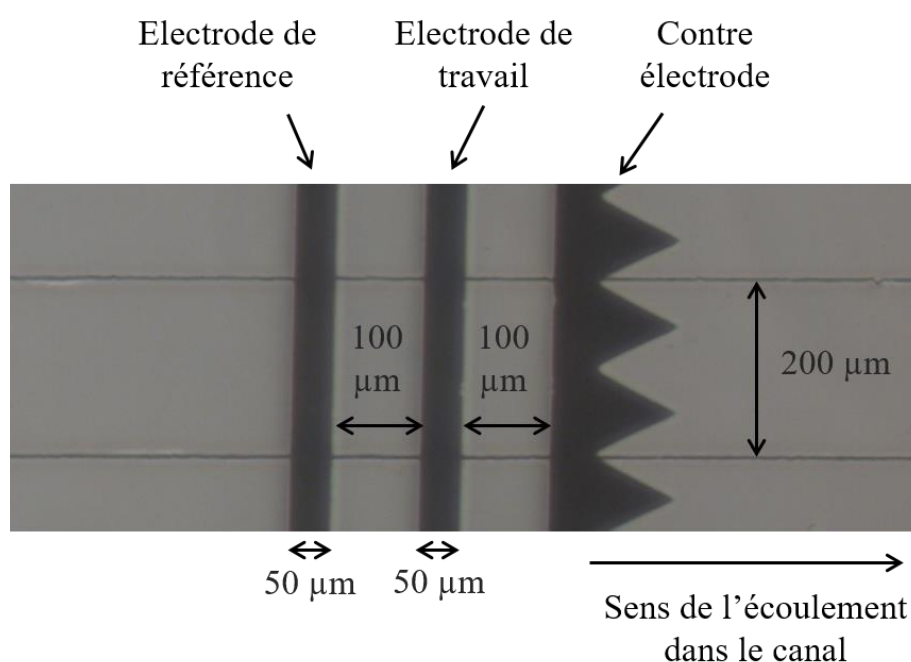


Figure 3.6 : Photographie de la zone de détection

Au cours de cette étude, quatre types de dispositifs seront utilisés se différenciant entre eux par la largeur de l'électrode de travail ( $w = 10, 25, 50$  ou  $75 \mu\text{m}$ ). Pour tous les dispositifs, l'électrode de référence est de même taille que l'électrode de travail. Les électrodes sont séparées les unes des autres par une distance de  $100 \mu\text{m}$ .

## 2 Faisabilités des mesures

### 2.1 Caractérisation des gouttes

Face à la difficulté de la mise en œuvre et à la nouveauté de ce type d'expérience, un grand nombre de mesures a été effectué à partir des dispositifs de façon à vérifier la reproductibilité des mesures et permettre l'interprétation des résultats obtenus. Les figures qui suivent rassemblent l'ensemble des données pour des gouttes qui ont été créées, caractérisées puis détectées électrochimiquement. Ainsi, 398 gouttes de caractéristiques différentes ( $w_{\text{drop}}$ ,  $v_{\text{drop}}$ ) ont pu être analysées. Les valeurs  $w_{\text{drop}}$  et  $v_{\text{drop}}$  sont reportées sous forme d'histogrammes sur les Figure 3.7 et Figure 3.8 respectivement. Les résultats sont différenciés selon la largeur de l'électrode de travail utilisée.

La Figure 3.7 représente le nombre de gouttes analysées en fonction de  $w_{\text{drop}}$ . La valeur moyenne de  $w_{\text{drop}}$  est égale à  $(3980 \pm 1498) \mu\text{m}$  pour des valeurs réparties entre  $800 \mu\text{m}$  à  $9000 \mu\text{m}$ . Cela correspond à des rapports d'aspect compris entre 23 et 268.

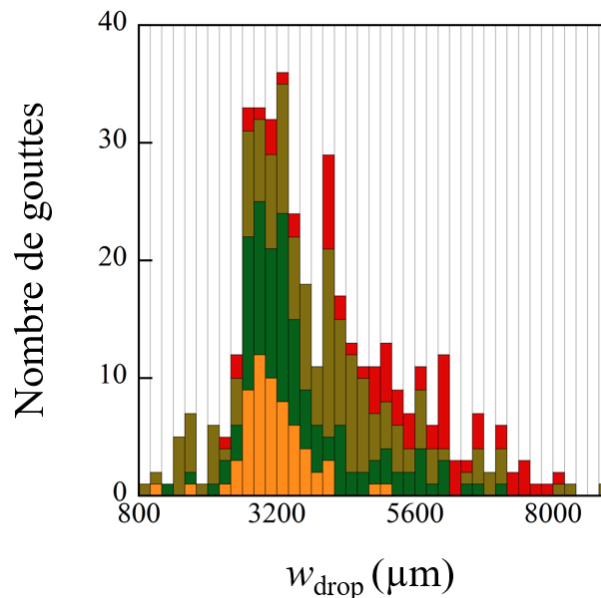


Figure 3.7 : Histogrammes représentant l'ensemble des 398 gouttes considérées dans cette étude en fonction de leur longueur  $w_{\text{drop}}$ . Les couleurs différencient les données suivant la largeur de l'électrode de travail utilisée dans chacun des dispositifs :  $w = 10 \mu\text{m}$  en rouge,  $w = 25 \mu\text{m}$  en marron,  $w = 50 \mu\text{m}$  en vert et  $w = 75 \mu\text{m}$  en orange. En abscisse, chaque barre correspond à une largeur de  $200 \mu\text{m}$ .

La longueur minimale des gouttes répond à une contrainte liée à la détection électrochimique. En effet,  $w_{\text{drop}}$  doit être supérieure à l'étendue de la zone de détection (de 250 à 550  $\mu\text{m}$ ) comme cela a été indiqué précédemment. La longueur maximale de  $w_{\text{drop}}$  ne dépasse pas 9000  $\mu\text{m}$  car elle doit, quant à elle, rester inférieure à la distance séparant la zone d'injection de la zone de détection. La distribution s'explique donc essentiellement par la configuration des dispositifs qui ont pu être fabriqués et employés.

La Figure 3.8 représente le nombre de gouttes analysées en fonction de  $v_{\text{drop}}$ . La valeur moyenne de  $v_{\text{drop}}$  est égale à  $(446 \pm 291) \mu\text{m s}^{-1}$  avec des valeurs allant de 50  $\mu\text{m s}^{-1}$  jusqu'à 1500  $\mu\text{m s}^{-1}$ . En effet, les vitesses inférieures à 50  $\mu\text{m s}^{-1}$  ne permettent pas toujours un déplacement régulier de la goutte le long du canal principal. De plus, la durée requise pour que la goutte atteigne la zone de détection devient excessivement longue (il faut plus de cinq minutes à une goutte circulant à 50  $\mu\text{m s}^{-1}$  pour parcourir la distance de 1.6 cm entre la zone d'injection et celle de détection). A l'inverse, aux vitesses élevées, le temps de passage de la goutte au niveau des deux repères est très court et devient le facteur limitant. En effet, dans ce cas, la mesure des temps  $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$  devient délicate. C'est la raison pour laquelle, il y a un nombre de gouttes plus faible à partir de 1000  $\mu\text{m s}^{-1}$ .

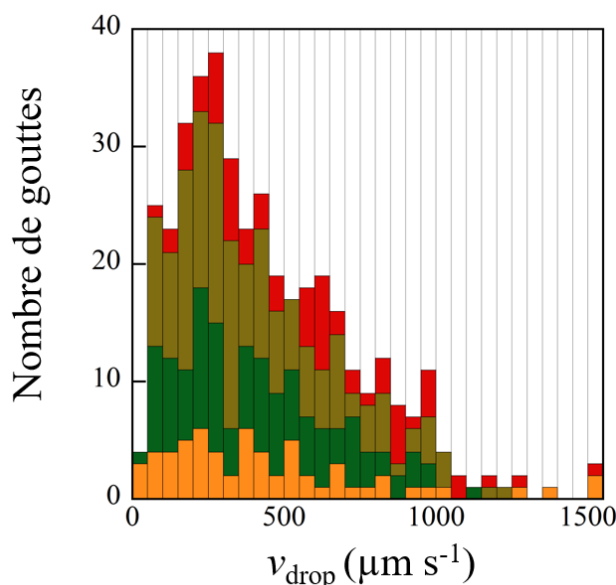


Figure 3.8 : Histogrammes représentant l'ensemble des gouttes considérées dans cette étude en fonction de  $v_{\text{drop}}$ . Les couleurs différencient les données suivant la largeur de l'électrode de travail utilisée dans chacun des dispositifs :  $w = 10 \mu\text{m}$  en rouge,  $w = 25 \mu\text{m}$  en marron,  $w = 50 \mu\text{m}$  en vert et  $w = 75 \mu\text{m}$  en orange. En abscisse, chaque barre correspond à une largeur de 50  $\mu\text{m s}^{-1}$ .

De façon générale, il est plus facile de générer de grandes gouttes à de grandes vitesses de déplacement qu'à de plus faibles vitesses. C'est ce que montre la Figure 3.9 en donnant la répartition des 398 points dans le plan  $(v_{\text{drop}}, w_{\text{drop}})$ . Néanmoins, le nombre de mesures et la dispersion des données sont importants, ce qui devrait permettre d'effectuer une analyse fiable des mesures électrochimiques lors de la détection des gouttes.

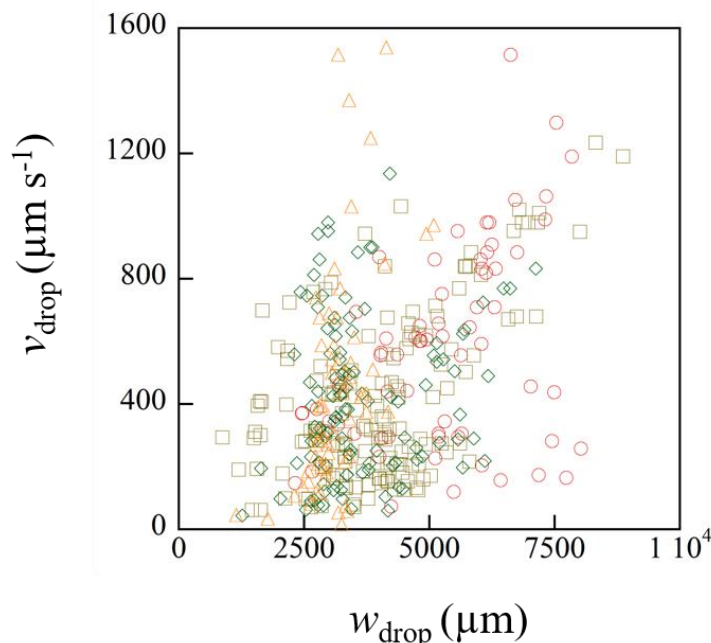
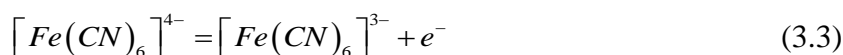


Figure 3.9 :  $v_{\text{drop}}$  en fonction de  $w_{\text{drop}}$  correspondant aux 398 couples de valeurs  $(v_{\text{drop}}, w_{\text{drop}})$  associés aux 398 gouttes analysées. Les symboles correspondent aux quatre types de dispositifs utilisés et caractérisés par la taille de leur électrode de travail :  $w = 10 \mu\text{m}$  en rouge,  $w = 25 \mu\text{m}$  en marron,  $w = 50 \mu\text{m}$  en vert et  $w = 75 \mu\text{m}$  en orange.

## 2.2 Mesures électrochimiques

L'ensemble des mesures électrochimiques présentées dans cette étude a été réalisé en présence du médiateur redox, le ferrocyanure de potassium. La réaction électrochimique est une réaction d'oxydation mettant en jeu un électron suivant :



Dans les conditions choisies, le coefficient de diffusion de cette espèce est égal  $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [194]. Sa concentration pour toutes les expériences restera voisine de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . La

solution aqueuse contiendra également comme électrolyte support du chlorure de potassium KCl à une concentration de  $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 2.2.1 Voltamétrie cyclique

Une série de voltammogrammes cycliques, obtenue à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  lors du passage d'une goutte, est reportée Figure 3.10. Le balayage en potentiel est initié lorsque la goutte recouvre entièrement la zone de détection, c'est-à-dire les trois électrodes. Chaque cycle correspond à une goutte différente se déplaçant à une vitesse  $v_{\text{drop}}$  donnée. La durée de passage de la goutte sur la zone de détection est suffisante pour obtenir la totalité du tracé, même pour la plus grande vitesse  $v_{\text{drop}}$  sélectionnée. Ainsi, la forme des réponses pour  $v_{\text{drop}}$  variant de  $53$  à  $581 \mu\text{m s}^{-1}$  est caractérisée par un courant de plateau contrôlé par la convection.

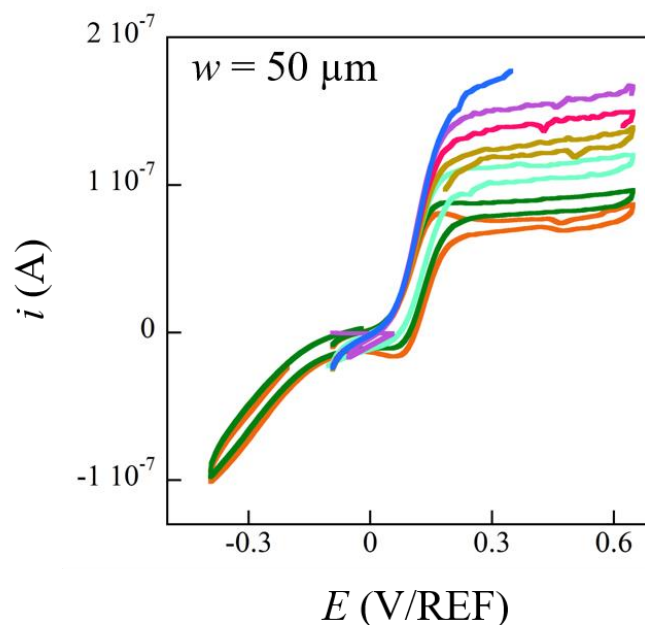


Figure 3.10 : Voltammogrammes cycliques obtenus pour une électrode de travail de taille  $w = 50 \mu\text{m}$  et pour une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Chaque cycle tracé correspond à une goutte différente ( $w_{\text{drop}} \approx 5000 \mu\text{m}$ ) se déplaçant à une vitesse  $v_{\text{drop}}$  égale à : en orange  $v_{\text{drop}} = 53 \mu\text{m s}^{-1}$ , en vert  $v_{\text{drop}} = 93 \mu\text{m s}^{-1}$ , en turquoise  $v_{\text{drop}} = 183 \mu\text{m s}^{-1}$ , en marron  $v_{\text{drop}} = 250 \mu\text{m s}^{-1}$ , en rose  $v_{\text{drop}} = 306 \mu\text{m s}^{-1}$ , en violet  $v_{\text{drop}} = 433 \mu\text{m s}^{-1}$  et en bleu  $v_{\text{drop}} = 581 \mu\text{m s}^{-1}$ . La phase dispersée aqueuse est composée de ferrocyanure  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et de chlorure de potassium  $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Le potentiel de demi-vague se situe vers 0.11 V/REF et reste constant d'une goutte à l'autre. Ceci montre que l'électrode de platine utilisée comme REF joue bien son rôle de pseudo-référence.

### 2.2.2 Chronoampérométrie

La Figure 3.11 donne un exemple de chronoampérogramme obtenu lors du passage d'une goutte. Le potentiel de consigne lors des mesures a été fixé à  $E = 0.5 \text{ V/Pt}$  sur le plateau des voltamogrammes de la Figure 3.10. Dans ce cas le transport de masse est uniquement contrôlé par la diffusion - convection.

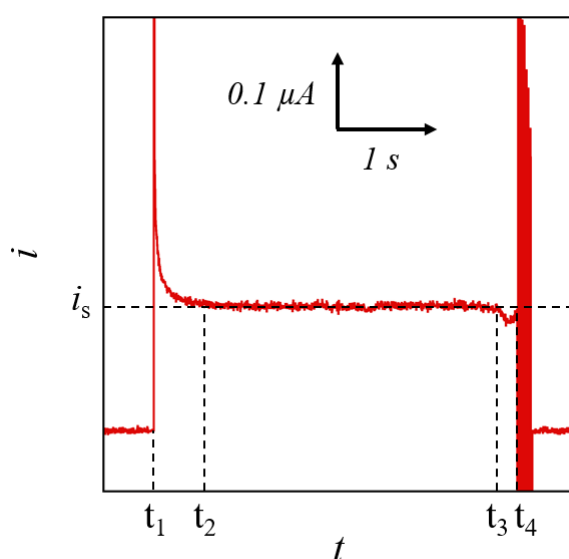


Figure 3.11 : Exemple de signal chronoampérométrique obtenu lors du passage d'une goutte au voisinage de la zone de détection. Les temps caractéristiques  $t_1$  et  $t_4$  représentent le début et la fin de la mesure électrochimique, tandis que les temps  $t_2$  et  $t_3$  correspondent au début et la fin du plateau de courant stationnaire ( $i = i_s$ ).

La durée de la mesure est limitée par la durée de passage de la goutte sur la zone de détection. Plus exactement, le début de la mesure correspond au moment où la goutte atteint la contre-électrode (temps  $t_1$  sur la Figure 3.11). La fin de la mesure correspond au moment où la goutte quitte l'électrode de référence (temps  $t_4$  sur la Figure 3.11). En effet à partir de cet instant, le potentiel de consigne n'est plus contrôlé correctement par le potentiostat, ce qui se traduit par les quelques oscillations de courants observables au-delà de  $t_4$ . Ensuite, lorsque la goutte quitte l'électrode de travail, le courant retrouve la ligne de base initiale. Le principe de détection

mis en œuvre fait que la goutte n'est pas analysée sur la totalité de sa longueur. La Figure 3.12 illustre schématiquement les zones de goutte sondées et non sondées lors de la mesure.

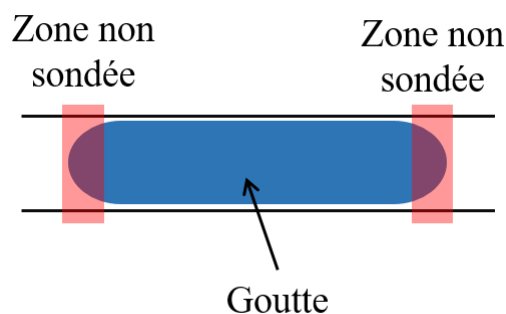


Figure 3.12: Schéma illustrant les extrémités de la goutte non analysées par l'électrode de travail lors de son passage au niveau de la zone de détection.

Les réponses en chronoampérométrie peuvent être décomposées en trois parties distinctes :

- entre  $t_1$  et  $t_2$ , on observe une décroissance classique de courant en chronoampérométrie (pour une électrode de  $50\ \mu\text{m}$ , cet intervalle de temps varie entre 1 et 3 s),
- entre  $t_2$  et  $t_3$ , le courant stationnaire  $i_s$  est atteint à  $\pm 5\%$  près. Cette partie est la plus importante de la réponse. Le transport de masse reste constant lors du passage d'une grande partie de la goutte,
- puis entre  $t_3$  et  $t_4$  une diminution de courant est observée. Elle est probablement due à une déformation de la goutte et à son détachement de l'électrode de référence (pour une électrode de  $50\ \mu\text{m}$ , cet intervalle de temps varie entre 0.2 et 2 s).

En considérant une vitesse moyenne de déplacement de la goutte tout au long de la chronoampérométrie, il est possible de déterminer la longueur de la goutte détectée, notée  $w_{\text{drop}}^d$ , dans l'intervalle de temps  $(t_4 - t_1)$  selon l'équation :

$$w_{\text{drop}}^d = (t_4 - t_1) v_{\text{drop}} \quad (3.4)$$



Les valeurs de  $w_{\text{drop}}^d$  calculées à partir de données expérimentales obtenues avec l'électrode de travail  $w = 50 \mu\text{m}$  (c'est à dire pour  $50 \leq v_{\text{drop}} \leq 1200 \mu\text{m s}^{-1}$  et  $800 \leq w_{\text{drop}} \leq 9000 \mu\text{m}$ ) sont reportées sur la Figure 3.13 en fonction de  $w_{\text{drop}}$ . Ces données se regroupent autour de la droite d'équation :

$$w_{\text{drop}}^d = 0.97 w_{\text{drop}} - 149 \quad (3.5)$$

Ces résultats montrent ainsi que la proportion de goutte détectée par l'électrode est indépendante de  $w_{\text{drop}}$  et que la partie non détectée de goutte correspond pour ce dispositif à une longueur totale de  $149 \mu\text{m}$ , quelles que soient la vitesse et la longueur des gouttes. Cette longueur est bien comparable à la distance séparant les deux électrodes REF et CE, qui est ici de  $200 \mu\text{m}$ .

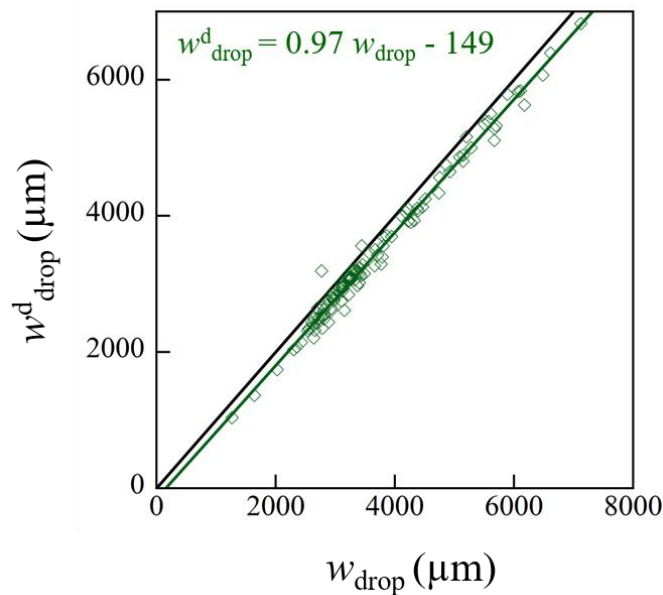


Figure 3.13 :  $w_{\text{drop}}^d$  en fonction de  $w_{\text{drop}}$  correspondant aux données expérimentales obtenues avec l'électrode de travail  $w = 50 \mu\text{m}$  distante de l'électrode de référence et de la contre-électrode de  $100 \mu\text{m}$ . Les lignes continues correspondent à la droite d'équation  $w_{\text{drop}}^d = w_{\text{drop}}$  (en noir) et à la droite de régression linéaire (en vert).

## 2.3 Bilan

A partir du montage expérimental et des dispositifs utilisés, la création de gouttes sous forme de plots s'avère possible. En effet, les dispositifs permettent de contrôler la longueur des gouttes et leur vitesse de déplacement sous certaines conditions expérimentales. Ainsi, 398 gouttes de longueur variant entre 800 et 9000  $\mu\text{m}$  ont pu être analysées avec des vitesses de déplacement allant de 50 à 1500  $\mu\text{m s}^{-1}$ .

Dans ce contexte, la faisabilité des mesures électrochimiques est démontrée. Elle est rendue possible grâce à la génération de gouttes à fort rapport d'aspect remplissant la section du canal et permettant ainsi d'établir un contact direct avec les électrodes. Compte tenu de la géométrie du dispositif utilisé et de la position relative des électrodes les unes par rapport aux autres, une partie de la goutte n'est pas détectée électrochimiquement. Celle-ci s'avère toutefois minimale par rapport à la longueur totale étudiée.

L'ensemble des mesures effectuées par chronoampérométrie montre qu'un courant stationnaire est clairement atteint au cours de ces mesures, démontrant de fait l'établissement d'un régime stationnaire du transport de masse au niveau de l'électrode. Ces premiers résultats permettent d'envisager une étude fiable des courants stationnaires en fonction des principaux paramètres  $w_{\text{drop}}$ ,  $v_{\text{drop}}$  et  $w$ .

## 3 Transport de masse à l'intérieur d'une goutte

Les courants stationnaires, relevés à partir des réponses en chronoampérométrie peuvent donner une indication sur la concentration des espèces électroactives, contenues dans la goutte. Dans cette optique, une première approche consisterait à établir une courbe de calibration (courant-concentration). Cependant, les réponses dépendent de nombreux paramètres expérimentaux et cela nécessiterait l'établissement d'autant de courbes que de dispositifs ou de conditions expérimentales. Une seconde option consiste à appliquer des lois comportementales établies pour un ensemble de conditions opératoires. Cela suppose de connaître précisément le transport de masse au voisinage de l'électrode, et par-delà le régime hydrodynamique établi localement à l'intérieur de la goutte lors de la mesure électrochimique. Des études ont montré par des techniques sophistiquées que le régime hydrodynamique à l'intérieur de goutte était

complexe et dépendait notamment de la longueur de la goutte [85]. Dans le cadre de cette étude, nous profiterons de la faisabilité des mesures pour à la fois étudier le transport de masse au voisinage des électrodes et établir si possible une relation simple entre courants mesurés et conditions expérimentales. Ainsi, au cours de ce travail, les valeurs de courant mais également les quantités de charge détectées seront suivies en fonction de la longueur et de la vitesse de déplacement des gouttes pour différentes tailles de l'électrode collectrice.

### 3.1 Influence de la longueur de la goutte

Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier dans nos conditions expérimentales si la longueur des gouttes considérées a une influence sur le courant stationnaire  $i_s$ . La valeur de  $i_s$  sera rapportée systématiquement à  $c^0$  afin de tenir compte des petites variations possibles de la concentration initiale en espèce électroactive d'une série d'expérience à l'autre. Sur la Figure 3.14, l'ensemble des rapports  $i_s/c^0$  est porté en fonction de  $w_{\text{drop}}$  pour les trois tailles de l'électrode collectrice. Les données sont différenciées pour différentes gammes de vitesse  $v_{\text{drop}}$ .

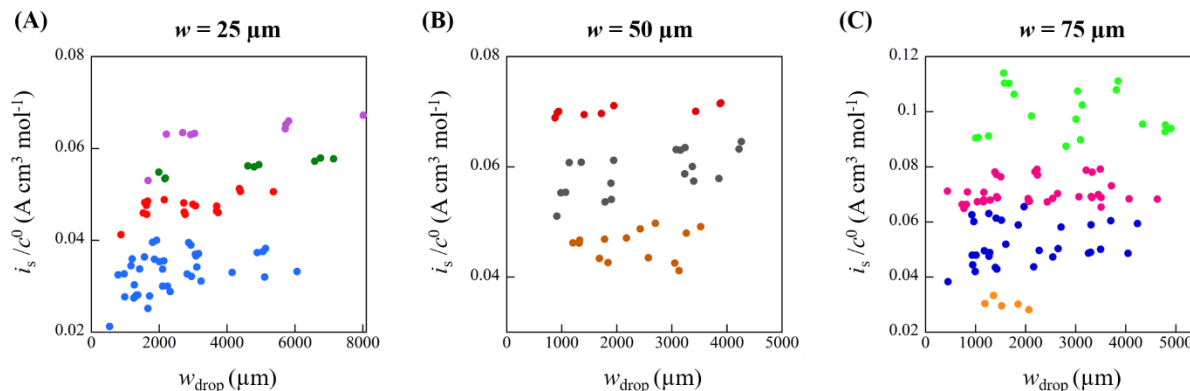


Figure 3.14 : Rapports  $i_s/c^0$  en fonction de la longueur des gouttes  $w_{\text{drop}}$  pour différentes tailles d'électrodes de travail : (A)  $w = 25 \mu\text{m}$ , (B)  $w = 50 \mu\text{m}$  et (C)  $w = 75 \mu\text{m}$ . Dans ces trois cas, les points sont différenciés par couleur correspondant chacune à une gamme de vitesse  $v_{\text{drop}}$  : (A) en bleu 100 à 300  $\mu\text{m s}^{-1}$ , en rouge 300 à 500  $\mu\text{m s}^{-1}$ , en vert 500 à 700  $\mu\text{m s}^{-1}$  et en rose 700 à 1000  $\mu\text{m s}^{-1}$ ; (B) en marron 50 à 200  $\mu\text{m s}^{-1}$ , en gris 200 à 350  $\mu\text{m s}^{-1}$  et en rouge 400 à 500  $\mu\text{m s}^{-1}$ ; (C) en orange 30 à 50  $\mu\text{m s}^{-1}$ , en bleu 50 à 100  $\mu\text{m s}^{-1}$ , en rose 100 à 400  $\mu\text{m s}^{-1}$  et en vert 500 à 800  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

Pour une taille d'électrode donnée,  $i_s/c^0$  ne semble pas dépendre de  $w_{\text{drop}}$  que ce soit pour une gamme de vitesse  $v_{\text{drop}}$  faible ( $35 - 40 \mu\text{m s}^{-1}$ ) ou élevée ( $850 - 900 \mu\text{m s}^{-1}$ ). Dans les conditions opératoires choisies, la longueur des gouttes est donc suffisamment grande pour ne pas induire d'effets sur le transport de masse. Ceci indique que le régime hydrodynamique à l'intérieur de la goutte lors de la mesure électrochimique est indépendant de  $w_{\text{drop}}$ . Cependant, ces résultats montrent d'ores et déjà une dépendance de  $i_s$  vis à vis de la taille de l'électrode collectrice  $w$  et de la vitesse de déplacement de la goutte  $v_{\text{drop}}$ .

### 3.2 Influence de la vitesse de déplacement de la goutte

Compte tenu des premières observations, il est intéressant de suivre l'évolution du courant stationnaire en fonction de la vitesse de déplacement des gouttes dans le canal. La Figure 3.15 présente l'ensemble des valeurs de  $i_s/c^0$  obtenues en fonction de  $v_{\text{drop}}$ .

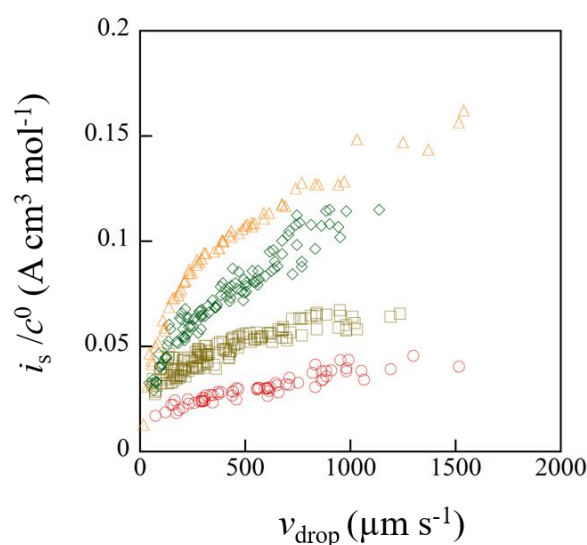


Figure 3.15 : Variation du rapport  $i_s/c^0$  en fonction de la vitesse de déplacement de la goutte  $v_{\text{drop}}$ . Les symboles permettent de différencier les résultats suivant la taille de l'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl}$   $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

Quatre variations se distinguent suivant les quatre tailles d'électrode collectrice considérées, indépendamment des longueurs de goutte. Pour chaque taille d'électrode, le rapport  $i_s / c^0$  augmente avec  $v_{\text{drop}}$  comme dans le cas d'un écoulement monophasique.

Une comparaison avec des données simulées en écoulement monophasique peut alors être envisagée. L'objectif est de tenter d'établir des correspondances entre les résultats obtenus avec les gouttes et les comportements ou régimes hydrodynamiques connus en écoulement monophasique dans des conditions similaires (géométries et vitesses de flux).

Comme cela est indiqué au chapitre 1, le régime de Levich est un des principaux régimes qui a été identifié en écoulement laminaire. Il est établi pour des fortes vitesses d'écoulement et de faibles tailles d'électrode. Dans ces conditions, le courant stationnaire est proportionnel à la racine cubique de la vitesse moyenne de l'écoulement  $u$ . Dans le cas d'une électrode bande, ce courant, noté  $i_{\text{Levich}}$ , est donné par la relation (1.21) rappelée ci-dessous :

$$i_{\text{Levich}} = 0.925 nFlc^0 (wD)^{2/3} \left( \frac{4u}{h} \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

Afin d'identifier à partir de nos mesures un régime comparable, la Figure 3.16 porte les variations du rapport  $i_s/c^0$  en fonction de  $v_{\text{drop}}^{1/3}$  pour chacune des tailles d'électrode. Dans cette représentation,  $v_{\text{drop}}$  est assimilé à la vitesse moyenne linéaire  $u$  d'un écoulement monophasique. Le résultat montre que  $i_s/c^0$  varie linéairement suivant  $(v_{\text{drop}})^{1/3}$  avec une pente qui dépend de la taille d'électrode. Ainsi, pour la plupart des vitesses de déplacement de goutte considérée, le régime local s'apparente à un régime de Levich où la convection prédomine sur la diffusion lors du transport de masse à l'électrode.

On peut noter toutefois que les pentes observées sont supérieures à celles attendues par l'application de l'équation (3.7).

$$k_{\text{Levich}} = 0.925 nFl(wD)^{2/3} \left( \frac{4}{h} \right)^{1/3} \quad (3.7)$$

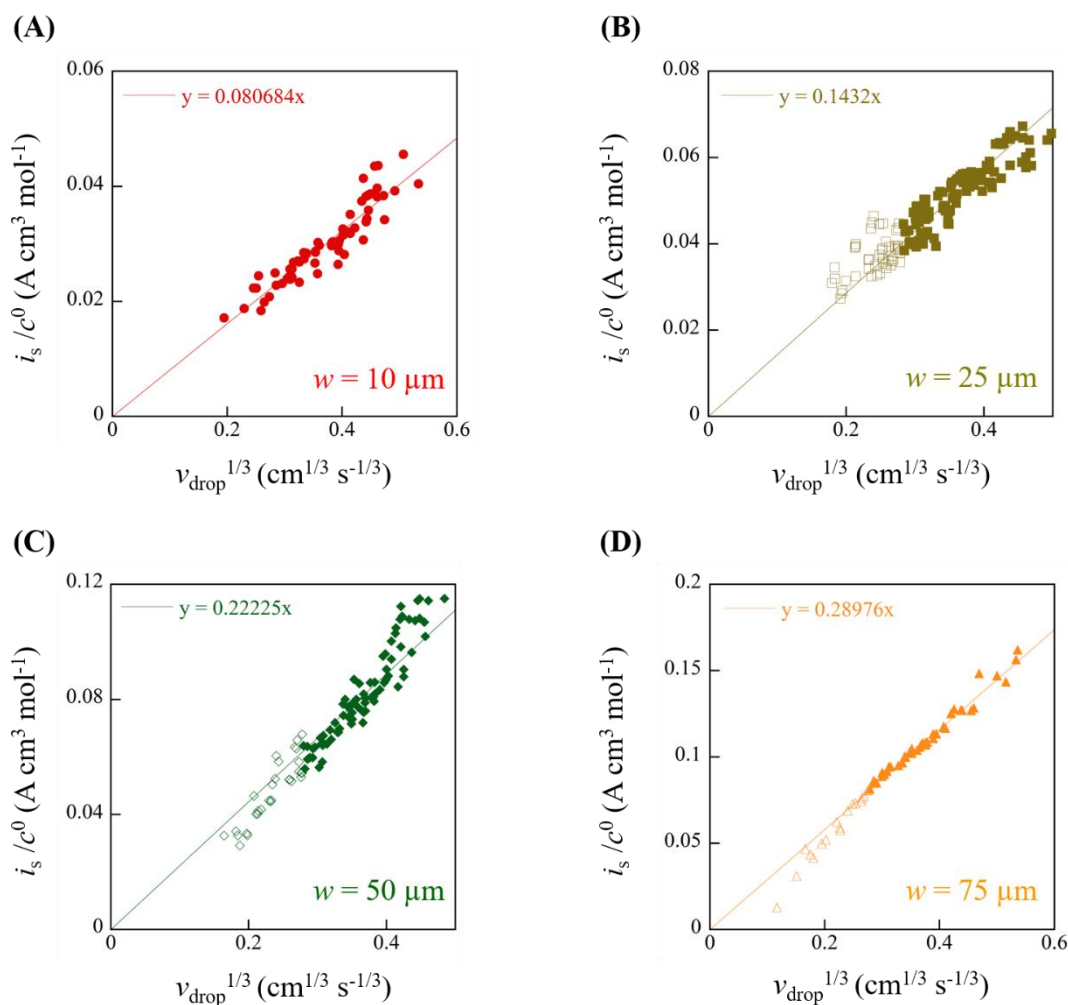


Figure 3.16 : Variations du rapport  $i_s/c^0$  en fonction de  $v_{\text{drop}}^{1/3}$  avec les données de la Figure 3.15 pour chaque taille d'électrode de travail : (A)  $w = 10 \mu\text{m}$ , (B)  $w = 25 \mu\text{m}$ , (C)  $w = 50 \mu\text{m}$  et (D)  $w = 75 \mu\text{m}$ . Les régressions linéaires obtenues pour  $(v_{\text{drop}})^{1/3} > 0.3 \text{ cm}^{1/3} \text{ s}^{-1/3}$  sont représentées sur chaque figure. Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl}$   $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

Le Tableau 3.1 rassemble ces données. Les courants expérimentaux  $i_s$  sont plus élevés que les courants théoriques  $i_{\text{Levich}}$ , ce qui tend à montrer que la vitesse moyenne au niveau des électrodes notée  $u_{\text{drop}}$  est supérieure à  $v_{\text{drop}}$ . Aux faibles vitesses ( $v_{\text{drop}} < 270 \mu\text{m s}^{-1}$ ) et pour les tailles d'électrode les plus grandes ( $w = 50 \mu\text{m}$  et  $w = 75 \mu\text{m}$ ), les courants ne varient plus en fonction de  $v_{\text{drop}}^{1/3}$ . Des écarts sont systématiquement observés traduisant des transitions vers d'autres régimes où la diffusion devient cette fois prédominante. Ceci tend à montrer que dans ces conditions expérimentales le régime de couche mince est approché (chapitre 1, p58).

Tableau 3.1 : Valeurs de  $k_{Levich}$  calculées à partir de l'équation (3.7) en fonction de  $w$ . Comparaison avec les pentes des variations expérimentales  $i_s/c^0$  en fonction de  $v_{drop}^{1/3}$ .  $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $l = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \text{ }\mu\text{m}$ .

$w$ ( $\mu\text{m}$ )	$k_{Levich}$ ( $\text{A cm}^{5/3} \text{ s}^{1/3} \text{ mol}^{-1}$ )	Pente ( $\text{A cm}^{5/3} \text{ s}^{1/3} \text{ mol}^{-1}$ )	Pente / $k_{Levich}$
10	0.06247	0.0807	1.29
25	0.1151	0.1432	1.24
50	0.1827	0.2222	1.22
75	0.2394	0.2897	1.21

Face à ces constatations, les données expérimentales ( $i_s/c^0$ ,  $v_{drop}$ ) sont comparées sur la Figure 3.17 aux variations théoriques ( $i_s/c^0$ ,  $u_{drop}$ ) obtenues en considérant un écoulement monophasique, pour les mêmes tailles d'électrode avec  $v_{drop} = u_{drop}$ . Cette représentation permet d'élargir la comparaison à l'ensemble des régimes, au-delà du régime de Levich.

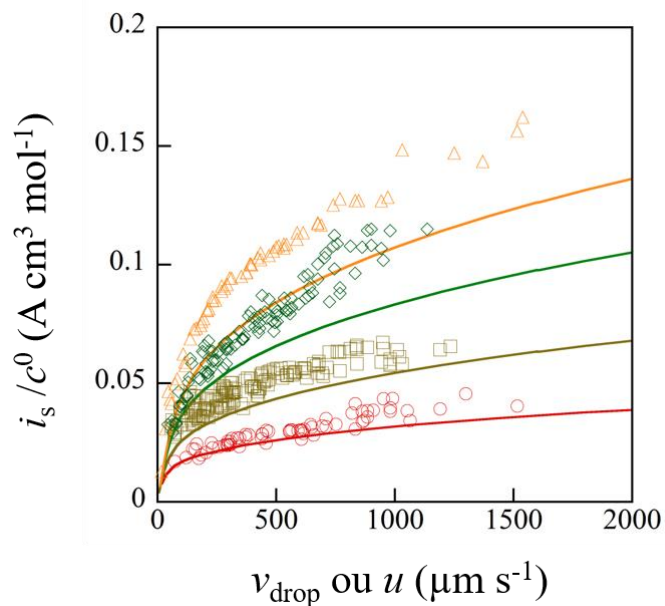


Figure 3.17 : Variations des données expérimentales  $i_s/c^0$  en fonction de  $v_{drop}$  (symboles) et variations théoriques  $i_s/c^0$  en fonction de  $u$  (lignes continues) obtenus pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \text{ }\mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \text{ }\mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \text{ }\mu\text{m}$  et en noir  $w = 75 \text{ }\mu\text{m}$ . Dans cette représentation  $v_{drop}$  est considérée équivalente à  $u$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \text{ }\mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

Sur cette figure, il apparaît très clairement que les courants stationnaires sont plus élevés que ceux prévus, quelle que soit la vitesse de déplacement des gouttes. Néanmoins, les variations sont analogues.

Si l'on suppose que les régimes hydrodynamiques au voisinage de l'électrode sont similaires à ceux établis lors d'un écoulement monophasique, une estimation précise de  $u_{\text{drop}}$  peut être effectuée pour chaque mesure  $i_s/c^0$  à partir des courbes théoriques (Figure 3.18). De même, les écarts peuvent être évalués par un rapport  $R$  défini tel que :

$$R = \frac{u_{\text{drop}}}{v_{\text{drop}}} \quad (3.8)$$

En effet, il est plus judicieux à ce niveau d'évaluer les écarts en vitesse que les écarts en courant. Cela permettra à terme de raisonner par rapport aux régimes identifiés Chapitre 1. Toutefois,  $R$  peut être dépendant de la vitesse de déplacement des gouttes mais aussi de la taille des électrodes employées, c'est-à-dire du régime de fonctionnement local fixé par le rapport  $w/u_{\text{drop}}$ .

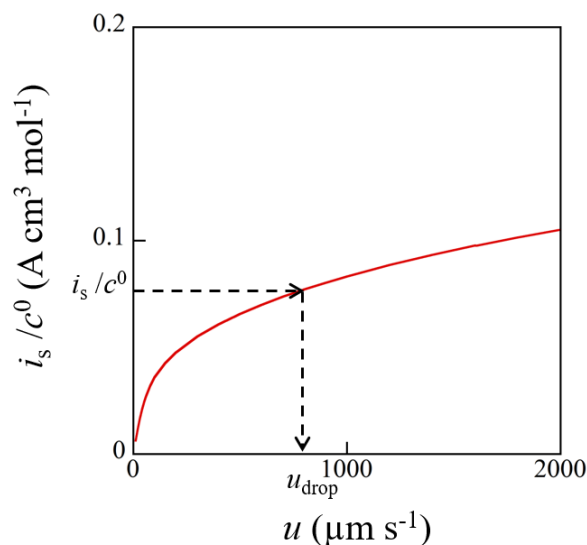


Figure 3.18 : Evaluation de  $u_{\text{drop}}$  pour une valeur expérimentale  $i_s/c^0$  donnée à l'aide de la variation théorique  $i_s/c^0$  en fonction de  $u$  définie pour une taille d'électrode, à  $h$ ,  $l$  et  $D$  fixés, en présence d'un écoulement monophasique (ligne continue rouge). Cas  $w = 50 \mu\text{m}$ .



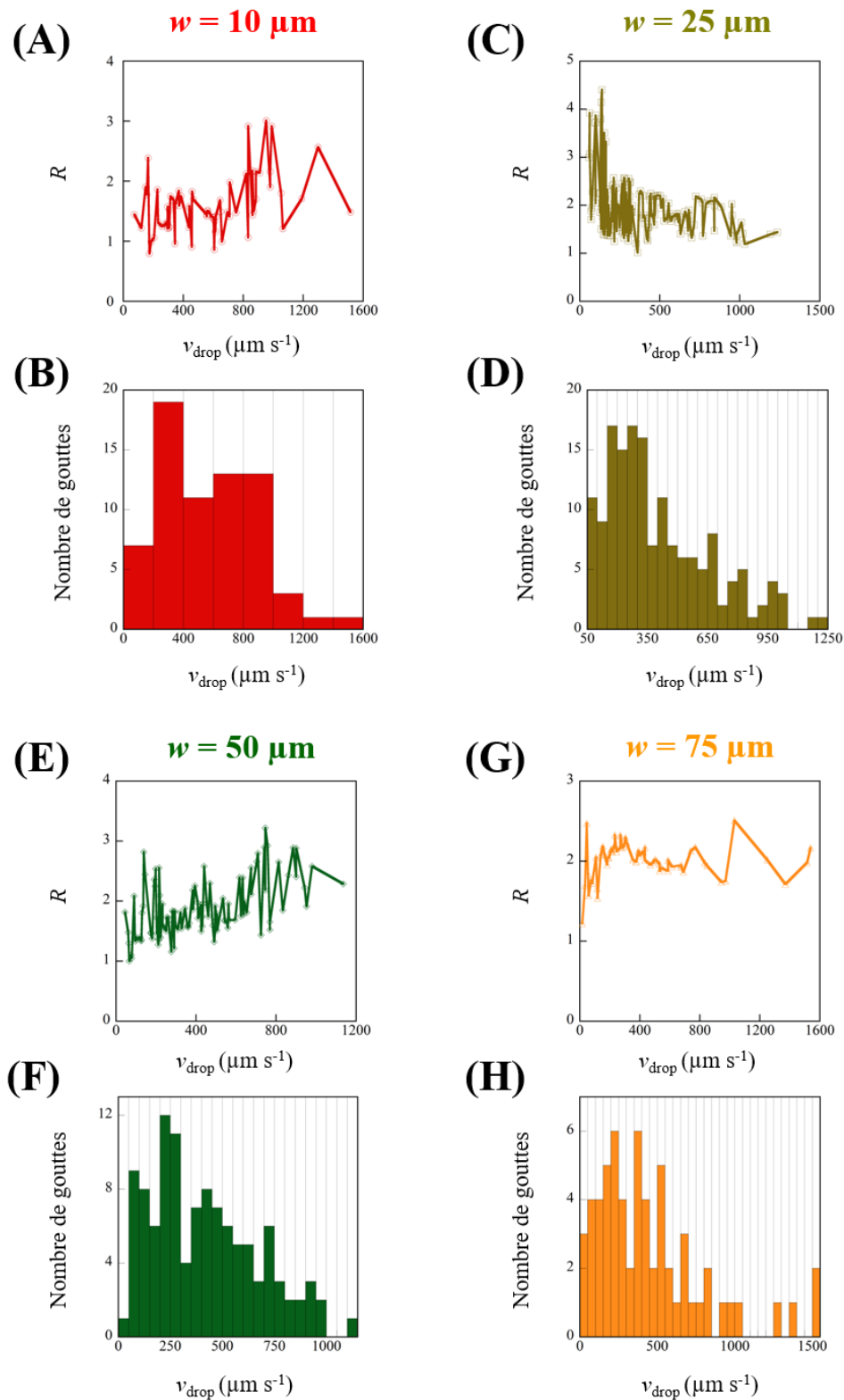


Figure 3.19 : Valeurs de  $R$  et nombre de gouttes associé en fonction de  $v_{\text{drop}}$  pour chaque taille d'électrode utilisée : (A) et (B) pour  $w = 10 \mu\text{m}$ , (C) et (D) pour  $w = 25 \mu\text{m}$ , (E) et (F) pour  $w = 50 \mu\text{m}$  et (G) et (H) pour  $w = 75 \mu\text{m}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

Ainsi, les valeurs de  $R$  ont été déterminées pour l'ensemble des résultats. Sur la Figure 3.19, elles sont reportées en fonction de  $v_{\text{drop}}$  pour chaque taille d'électrode. Dans chacun des cas, un histogramme indiquant le nombre de gouttes analysées est également représenté. Pour chaque taille d'électrode, les valeurs de  $R$  ne varient pas de façon significative suivant  $v_{\text{drop}}$  aux incertitudes expérimentales près. Ainsi,  $R$  semble indépendant de  $v_{\text{drop}}$ .

### 3.3 Influence de la taille des électrodes

En supposant ainsi qu'il n'y a pas de dépendance de  $R$  en fonction de la vitesse de déplacement des gouttes  $v_{\text{drop}}$ , les valeurs moyennes de  $R$  pour chaque taille de l'électrode sont reportées sur la Figure 3.20.

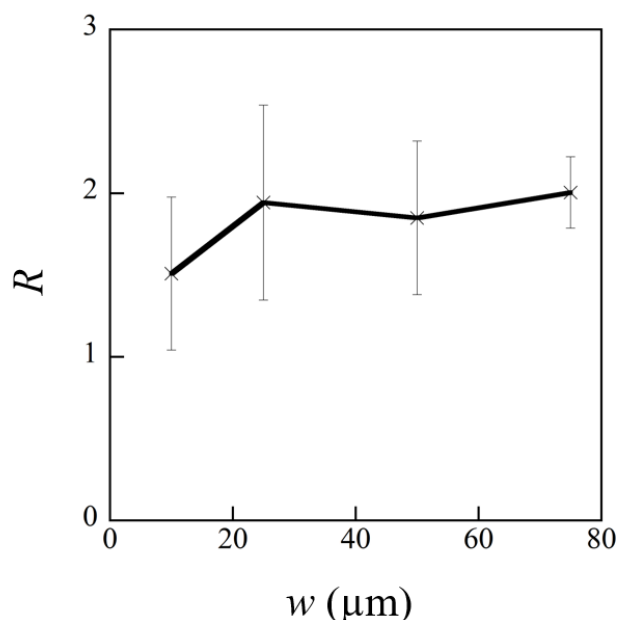


Figure 3.20 : Valeur moyenne de  $R$  en fonction de  $w$  correspondant aux données de la Figure 3.19. Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl}$   $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

D'après cette figure, on peut noter que  $R$  ne dépend pas non plus de la taille de l'électrode de travail, à l'exception peut-être de  $w = 10 \mu\text{m}$ . Cependant, le nombre de mesures pour cette taille étant plus faible que les autres, il ne permet pas de confirmer ou d'infirmer statistiquement cette tendance. De plus, il faut mentionner que des difficultés sont rencontrées expérimentalement pour l'utilisation d'électrode de largeur  $w = 10 \mu\text{m}$ . En effet, la faible

dimension de ces électrodes, parfois, ne permet pas une mouillabilité complète de la surface lors du passage des gouttes. Malgré ces constatations,  $R$  est toujours supérieur à 1, indiquant des courants stationnaires plus élevés que les courants théoriques (Figure 3.17).

En supposant que  $R$  ne dépend pas de  $w$  et de  $v_{\text{drop}}$ , une moyenne peut être calculée pour l'ensemble des données à partir de la Figure 3.19, ce qui conduit à une valeur de  $R$  égale à  $1.86 \pm 0.51$ .

### 3.4 Prévisions des courants stationnaires

Il est maintenant possible d'estimer les courants stationnaires sur la base de simulations effectuées pour un écoulement monophasique en tenant compte du rapport de vitesse moyen  $R = 1.86$ . Ainsi, la Figure 3.21 compare les données expérimentales à ces nouvelles variations théoriques.

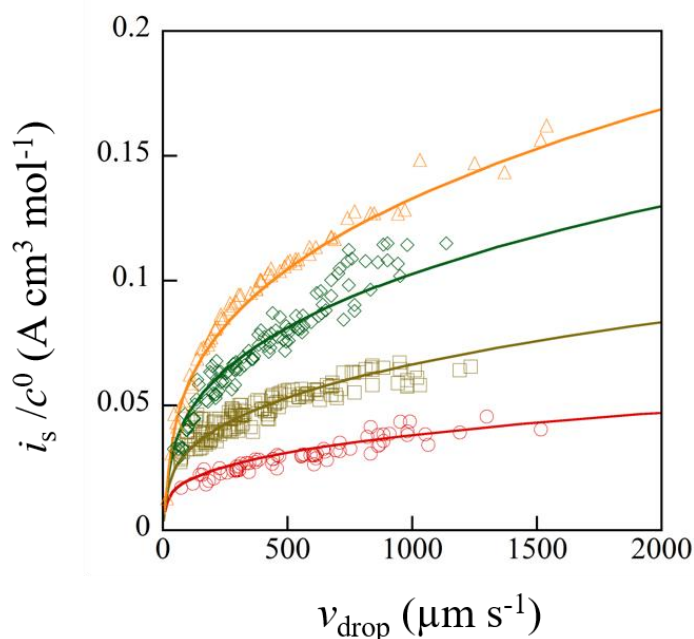


Figure 3.21 : Variations des données expérimentales  $i_s/c^0$  en fonction de  $v_{\text{drop}}$  (symboles) et variations théoriques  $i_s/c^0$  en fonction de  $u/1.86$  (lignes continues) obtenues pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

L'excellente corrélation entre les données expérimentales et théoriques permet de confirmer les analyses de courants qui ont été effectuées. Le profil de vitesse au voisinage de l'électrode, au cours d'une détection menée à l'intérieur d'une goutte, peut ainsi être considéré comme un profil parabolique avec une vitesse moyenne linéaire  $u_{\text{drop}}$  égale au produit 1.86  $v_{\text{drop}}$ .

Il est ainsi possible de rassembler l'ensemble des données en adoptant un mode de représentation analogue à celui de la Figure 3.21 mais en utilisant des grandeurs non adimensionnées. Dans les conditions expérimentales employées,  $D$ ,  $h$ ,  $l$  et  $R$  sont des paramètres qui restent constants. Ainsi, les rapports  $i_s/(c^0 v_{\text{drop}})$  sont reportés en fonction de  $w/v_{\text{drop}}$  sur la Figure 3.22. Les données expérimentales obtenues pour les quatre largeurs d'électrodes se rassemblent alors autour d'une variation commune. La courbe théorique a également été tracée en tenant compte du facteur  $R$  moyen. Ce mode de représentation permet de constater un bon accord entre les données et les prédictions, excepté pour les grands rapports  $w/v_{\text{drop}}$  où la dispersion des points semble plus importante. Cette observation peut se justifier par les difficultés expérimentales rencontrées aux faibles vitesses.

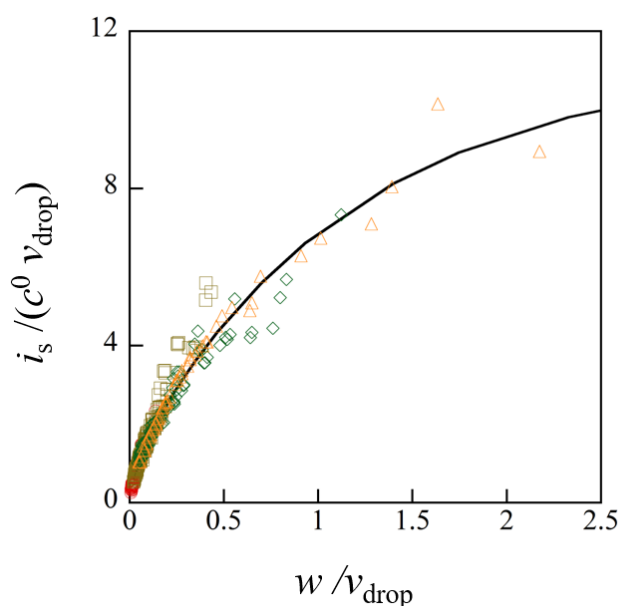


Figure 3.22 : Variation du rapport  $i_s/(c^0 v_{\text{drop}})$  en fonction du rapport  $(w/v_{\text{drop}})$ . Les symboles représentent les points expérimentaux obtenus pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge pour  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron pour  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert pour  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange pour  $w = 75 \mu\text{m}$ . Les données théoriques simulées sont représentées par la ligne continue en considérant  $u = R v_{\text{drop}}$  avec  $R = 1.86$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

Dans les conditions expérimentales qui ont été employées, il est également possible de discriminer les régimes de fonctionnement de l'électrode collectrice à l'intérieur des gouttes. En effet, il faut considérer l'écart  $R$  donné par l'équation (3.8) et l'efficacité de collecte équivalente à l'équation (1.23) donnée par :

$$\phi_c = \frac{i_s}{Flc^0 h u_{\text{drop}}} \quad (3.9)$$

En portant  $\phi_c$  en fonction de  $wD/(h^2 u_{\text{drop}})$  (suivant le mode de représentation de la Figure 1.13 du chapitre 1), il est possible de placer les données expérimentales sur la courbe théorique à partir de laquelle les régimes sont clairement identifiés. Ainsi, la Figure 3.23 montre que les points expérimentaux se situent majoritairement dans les zones correspondant au régime de Levich (zone III) et au régime intermédiaire (zone II). Parmi les conditions explorées, accessibles expérimentalement, il n'y en a pas qui correspondent au régime de couche mince (zone I).

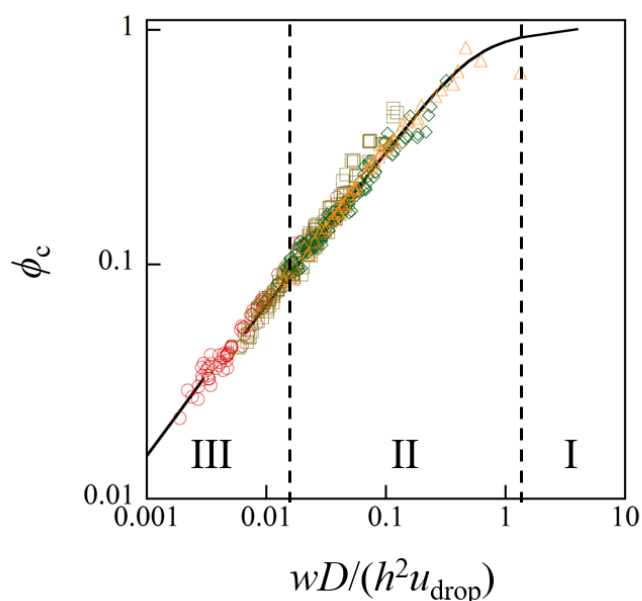


Figure 3.23 : Variation de  $\phi_c$  en fonction de  $wD/(h^2 u_{\text{drop}})$ . La ligne continue représente la variation théorique simulée. Les symboles représentent les points expérimentaux en considérant  $u_{\text{drop}} = R v_{\text{drop}}$  avec  $R = 1.86$  et pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

### 3.5 Bilan sur la convection locale

La valeur de  $R = 1.86$ , supérieure à 1 pour l'ensemble de ces conditions expérimentales, montre que la convection (ou recirculation) à l'intérieur de la goutte est plus importante que celle estimée à partir d'un simple écoulement monophasique en considérant une vitesse linéaire moyenne  $u_{\text{drop}}$  égale à  $v_{\text{drop}}$  au niveau de l'électrode de travail.

Ce résultat montre également que le profil de vitesse à l'intérieur des gouttes peut être considéré en première approche comme un profil entièrement parabolique sur la section de la goutte. En effet, l'ensemble des régimes a pu être vérifié, en partant du régime de Levich et en allant jusqu'au régime de couche mince (Figure 3.23). Cela signifie que la vérification a pu être effectuée expérimentalement en sondant la totalité de la hauteur du microcanal [146]. Des simulations supplémentaires (données non montrées) ont également montré que si des conditions de glissement étaient réunies, celles-ci seraient minimales aux vues des incertitudes expérimentales.

Ce résultat semble compatible avec les mesures expérimentales obtenues en microPIV publiées dans la littérature [85, 88]. En effet, pour les gouttes à fort rapport d'aspect supérieur à 20, il a été montré que le profil de vitesse à l'intérieur des gouttes tendait vers un profil parabolique (chapitre 1, p36 [85]). Les caractéristiques des gouttes que nous avons étudiées correspondent bien à celles mentionnées dans cette étude avec des rapports d'aspect supérieurs à 23. Toutefois, nos conditions expérimentales sont légèrement différentes dans la mesure où il y a rupture du film d'huile entourant la goutte au niveau de l'électrode de travail. Ceci peut entraîner localement une modification des vitesses d'écoulement, précisément à l'endroit où la mesure électrochimique est la plus sensible. Autrement dit, l'interface créée au niveau de l'électrode peut générer des microturbulences (vortex). Malgré tout, des simulations effectuées en écoulement monophasique peuvent rendre compte de la convection à l'intérieur de ces gouttes en considérant un profil parabolique et en introduisant la valeur du rapport  $R$  établie dans ces conditions expérimentales.

### 3.6 Comparaison entre courants stationnaires et charges détectées

Pour achever cette analyse, il est intéressant de considérer aussi la quantité de charge  $Q_c$  correspondant à l'intégrale du courant dans l'intervalle de temps situé entre  $t_4$  et  $t_1$  (Figure 3.11). C'est une mesure qui peut être obtenue aisément et qui peut compléter celle de  $i_s$ .

Cependant, l'intégrale du courant  $Q_c$  prend en compte l'ensemble des processus observés lors d'une chronoampérométrie, à savoir ceux mis en œuvre lors de l'arrivée et du départ des gouttes au niveau des électrodes. Les régimes qui encadrent l'établissement d'un courant stationnaire sont complexes et probablement difficiles à prévoir. Cependant, compte tenu de nos conditions expérimentales, c'est-à-dire de longueurs de goutte  $w_{\text{drop}}$  relativement grandes, ces régimes transitoires peuvent être négligeables par rapport à la durée du régime stationnaire. Autrement dit, la quantité de charge  $Q_c$  peut ne pas être très différente de celle estimée à partir du courant stationnaire. Ceci peut être vérifié en comparant systématiquement pour chaque goutte la quantité  $Q_c$  avec la quantité estimée à partir du produit  $i_s (t_4 - t_1)$ .

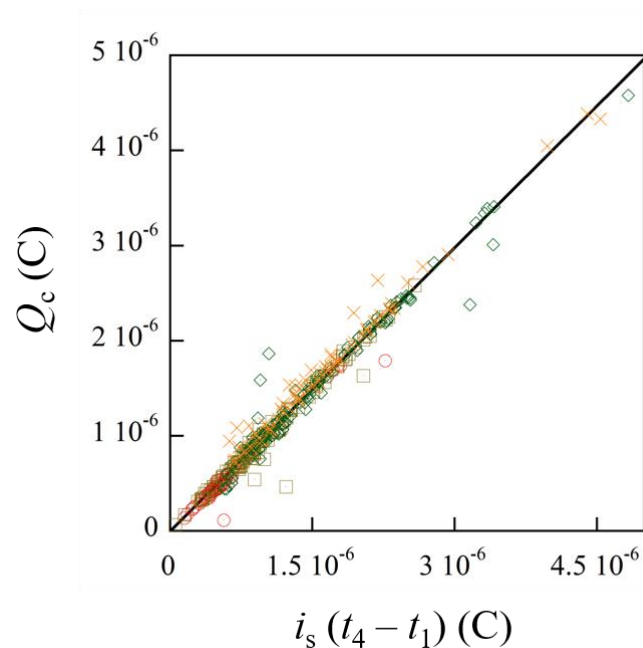


Figure 3.24 : Variation  $Q_c$  en fonction du produit  $i_s (t_4 - t_1)$  pour l'ensemble des données expérimentales. Les symboles sont différenciés suivant la taille de l'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . La ligne continue est une droite de régression d'équation  $Q_c = 0.99338 i_s (t_4 - t_1)$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone.

La Figure 3.24 montre les résultats obtenus pour l'ensemble des mesures. Dans ces conditions expérimentales, l'approximation  $Q_c \approx i_s (t_4 - t_1)$  semble confirmée aux incertitudes expérimentales près. La moyenne du rapport  $Q_c / i_s (t_4 - t_1)$  évalué à partir de l'ensemble des données expérimentales est  $0.99 \pm 0.11$ . Il est donc possible lors d'une chronoampérométrie de considérer le courant stationnaire ou bien de façon équivalente la quantité  $Q_c / (t_4 - t_1)$  pour effectuer des évaluations expérimentales.

### 3.7 Conclusion

L'analyse des mesures électrochimiques démontre que la convection à l'intérieur des gouttes est plus importante que celle prévue à partir de la vitesse d'écoulement des fluides. L'application du modèle utilisé pour un écoulement monophasique permet de quantifier ces écarts avec un rapport moyen  $u_{\text{drop}} / v_{\text{drop}}$  égal à 1.86.

Les différents régimes de transport de masse identifiés en écoulement monophasique sont également vérifiés au cours de détections menées à l'intérieur de gouttes. Ainsi, il est possible de prédire  $i_s$  et  $Q_c$  à partir de  $v_{\text{drop}}$  et de la concentration en espèce électroactive. Inversement, la concentration d'espèce dans une goutte peut être déterminée à partir des mesures de  $i_s$  ou  $Q_c$ . Il est également possible d'évaluer la quantité totale d'espèce contenue dans cette goutte.

Certaines limitations demeurent. Le régime de couche mince reste difficile à atteindre expérimentalement, ce qui ne permet pas d'envisager avec ce dispositif une électrolyse totale des gouttes. La présence de la contre électrode à l'intérieur de la goutte ne le permet pas non plus. Les déterminations de quantités d'espèce ne sont alors possibles qu'à partir du moment où les concentrations sont homogènes à l'intérieur des gouttes au moment de la détection.

Afin de contourner ces limitations, il est possible d'envisager un nouveau dispositif microfluidique séparant les électrodes REF et CE de l'électrode WE, ce qui sera effectué dans la suite de ce travail.



## 4 Electrolyse du contenu d'une goutte

La possibilité d'effectuer des mesures électrochimiques à l'intérieur de gouttes (de phase aqueuse circulant dans une phase d'huile) a été démontrée et illustrée précédemment. Cependant, en vue d'élargir le champ d'application de ce concept, il est maintenant intéressant d'étudier la possibilité d'électrolyser quantitativement le contenu des gouttes. Les dispositifs précédents ne permettent pas d'atteindre cet objectif. Ainsi, l'enjeu de cette étude sera de proposer une alternative par la définition de nouvelles géométries ou de configurations de dispositifs intégrant des électrodes.

### 4.1 Mise en œuvre de la stratégie choisie

Electrolyser le contenu d'une goutte revient à oxyder ou réduire la quantité totale d'espèce présente initialement dans la goutte, soit sous forme réduite, soit sous forme oxydée. Autrement dit, la quantité de charge collectée lors de la mesure électrochimique, notée  $Q_c$ , doit évaluer au mieux la quantité de charge totale générée, notée  $Q_t$ , correspondant au nombre de moles  $n_{\text{esp}}$  d'espèce électroactive avec :

$$Q_t = n F n_{\text{esp}} \quad (3.10)$$

Pour cela et dans la continuité des travaux réalisés dans la première partie de ce chapitre, on adaptera le système microfluidique utilisé précédemment. Les zones de génération et de caractérisation de goutte seront conservées. Seule, la configuration de la zone de détection sera modifiée et optimisée pour satisfaire les conditions nécessaires à l'électrolyse du contenu d'une goutte.

#### 4.1.1 Conditions requises

En premier lieu, la zone sondée par l'électrode de travail ne doit pas se limiter à la partie centrale de la goutte. La disposition et le positionnement des électrodes doivent permettre une analyse de la goutte sur toute sa longueur dans l'axe du canal. Ensuite, l'électrode de travail doit être capable de sonder la totalité du volume de solution passant à son voisinage sur toute la hauteur du canal. Le régime de fonctionnement garantissant une telle efficacité est le régime de couche mince pour lequel la diffusion est prédominante (chapitre 1, p.48). Il intervient pour de faibles vitesses d'écoulement et pour de grandes tailles d'électrode de travail. Dans ces

conditions, les courants stationnaires sont indépendants de la largeur des électrodes et du coefficient de diffusion et ils varient linéairement avec la vitesse moyenne de l'écoulement  $u$ . Dans le cas d'une électrode bande, ce courant s'exprime par la relation :

$$i_{CM} = nF c^0 l h u \quad (3.11)$$

Les conditions expérimentales de la partie précédente n'ont pas permis l'instauration de ce régime (Figure 3.23). Les faibles vitesses étant difficilement accessibles, il est nécessaire d'envisager une augmentation de la surface de l'électrode de travail ou l'emploi d'un réseau d'électrodes.

Enfin, la contre électrode doit impérativement être isolée de l'électrode de travail pour que les contre réactions ne perturbent et modifient le contenu de la goutte. A titre d'exemple, dans le cas d'une cellule d'électrolyse, ces deux électrodes sont généralement placées dans des compartiments différents ou séparées par des membranes spécifiques.

#### 4.1.2 Présentation du dispositif microfluidique

Le dispositif envisagé répond aux critères énoncés ci-dessus. Il consiste à isoler l'électrode de travail dans le canal principal et à insérer les deux autres électrodes dans un canal secondaire. Le canal principal communique avec le canal secondaire au niveau d'une jonction. Ainsi, l'ensemble du dispositif se présente sous la forme d'un « K » (Figure 3.25). La géométrie et les dimensions de la nouvelle zone de détection  $y$  sont détaillées. La zone de création des gouttes reste inchangée et correspond à celle présentée Figure 3.2.

Dans ce système microfluidique, les gouttes de phase aqueuse circulent dans la phase continue d'huile à l'intérieur du canal principal de largeur  $l = 200 \mu\text{m}$  et de hauteur  $h = 37 \mu\text{m}$  (conditions identiques chapitre 3, p108). Dans le canal supplémentaire de largeur  $l = 100 \mu\text{m}$  et de hauteur  $h = 37 \mu\text{m}$  s'écoule une solution aqueuse contenant uniquement du chlorure de potassium  $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (électrolyte support). Il communique avec le canal principal grâce à une ouverture de  $100 \mu\text{m}$  de large et  $37 \mu\text{m}$  de haut environ (jonction) située sur une des bordures latérales. Il possède ses propres puits d'entrée et de sortie. Au cours de l'expérience, il y aura donc une pression supplémentaire à contrôler.

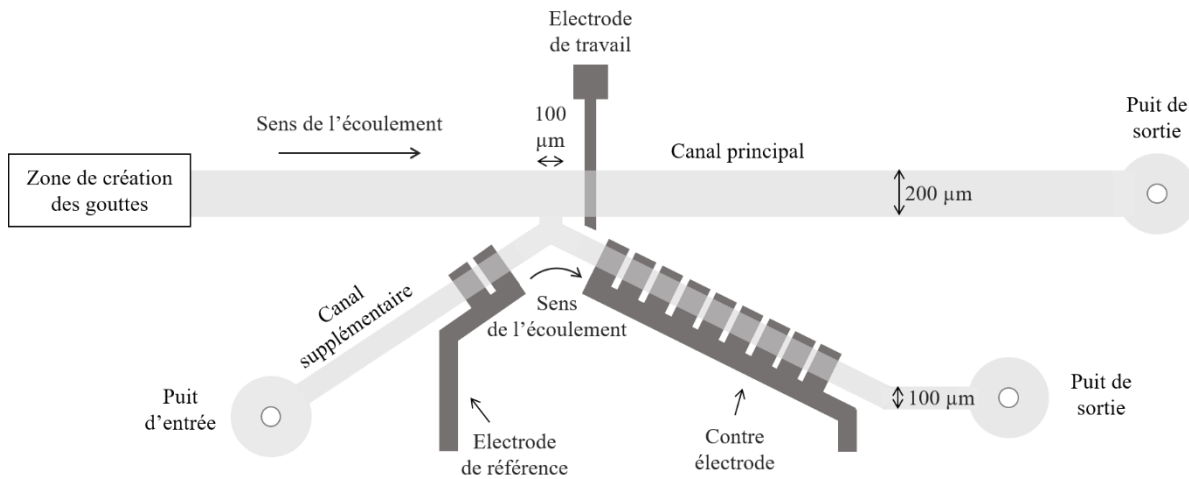


Figure 3.25 : Schéma du dispositif microfluidique en forme de « K ». Les électrodes de référence et contre-électrode sont positionnées dans un canal supplémentaire (vue de dessus). Le canal principal ( $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 37 \mu\text{m}$ ) communique avec le canal supplémentaire ( $l = 100 \mu\text{m}$ ,  $h = 37 \mu\text{m}$ ) par le biais d'une jonction située sur une des bordures latérales du canal principal (ouverture de largeur  $100 \mu\text{m}$  et d'environ  $37 \mu\text{m}$  de haut). L'électrode de travail est située en aval, à proximité de la jonction. La phase huile et les gouttes se déplacent dans le canal principal. Une phase aqueuse d'électrolyte support s'écoule dans le canal supplémentaire. Il y a trois entrées et donc trois pressions à contrôler et deux sorties indépendantes.

Ce concept innovant est basé sur l'établissement d'un écoulement à co-courant (ou co-flux) entre le canal principal et le canal secondaire (Figure 3.26). Le contact s'instaure immédiatement lors du passage de la goutte au niveau de la jonction (Figure 3.26 B) entre les deux phases aqueuses. Dans ces conditions, la mesure électrochimique peut avoir lieu dès que la goutte atteint l'électrode de travail (Figure 3.26 C). Les trois électrodes REF, CE et WE se trouvent dans des phases aqueuses conductrices et la mesure électrochimique devient réalisable. Les espèces créées à la contre électrode sont évacuées par l'écoulement du canal supplémentaire sans perturber ni l'électrode de référence ni l'électrode de travail. La fin de la mesure intervient lorsqu'il y a rupture de la jonction, au moment même où la goutte quitte l'électrode de travail (Figure 3.26 F et G). L'avantage de ce système microfluidique repose ainsi sur le fait que la goutte peut être analysée sur toute sa longueur.

Pour atteindre l'objectif proposé, il est essentiel de conserver la totalité des espèces électroactives présentes dans le volume initial de la goutte et donc d'éviter qu'une partie soit transférée dans le canal secondaire. Ceci nécessite un réglage précis des écoulements dans chacun des canaux. Les conditions doivent être fixées de manière à maintenir une légère surpression dans le canal supplémentaire par rapport à celui du canal principal.

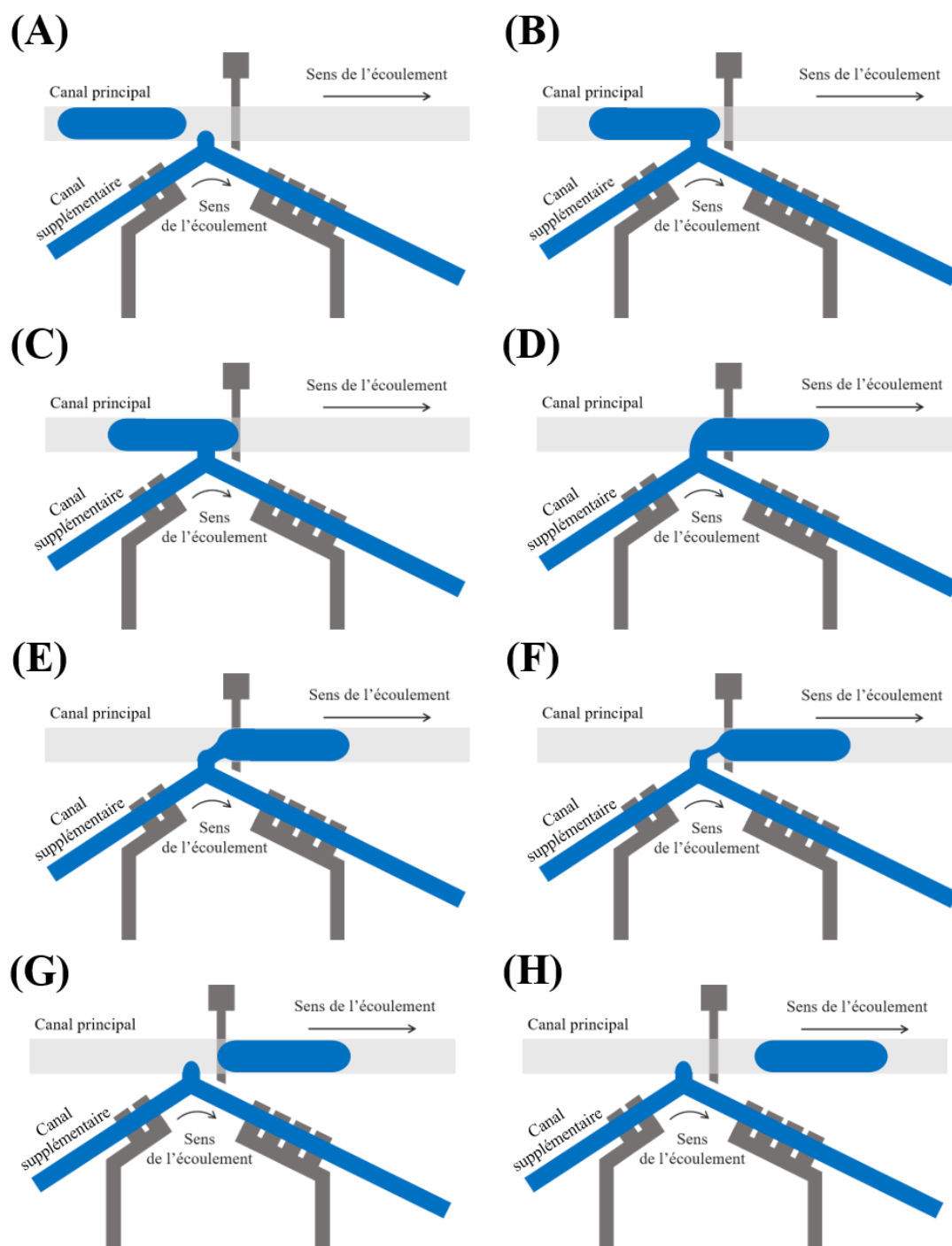


Figure 3.26 : Illustrations des différentes étapes caractéristiques du passage d'une goutte au niveau de la jonction en « K ». (A) Arrivée de la goutte au voisinage de la jonction. (B) Etablissement d'un écoulement en co-courant entre le contenu de la goutte et la solution aqueuse d'électrolyte support s'écoulant dans le canal supplémentaire. (C) (D) (E) (F) Le contenu de la goutte est au contact de l'électrode de travail. Les trois électrodes REF, CE et WE se trouvent dans des phases aqueuses conductrices et la mesure électrochimique est réalisable. (G) Rupture du co-courant au même moment où la goutte quitte l'électrode de travail. (H) La goutte continue son trajet vers le puits de sortie du canal principal. Sur cette représentation, les solutions aqueuses ont été représentées en bleu, la phase huile en gris clair et les électrodes en gris foncé.

L'avantage de ce système microfluidique est de pouvoir dans son principe électrolyser la totalité d'une goutte. Cela nécessite un contrôle précis des vitesses d'écoulement. Une diminution de la vitesse de déplacement de la goutte étant plus difficile à contrôler expérimentalement, nous avons choisi d'atteindre cet objectif par une augmentation de la surface active et la mise en place simultanément d'un réseau d'électrodes. D'une part, les densités de courant obtenues à l'aide d'un réseau sont plus importantes que celles d'une seule électrode de taille équivalente. D'autre part, un réseau d'électrodes est plus facile à intégrer dans des systèmes miniaturisés qu'une électrode de surface équivalente en raison des problèmes de microfabrication et de collage. Il sera toutefois nécessaire d'augmenter de façon proportionnelle la surface de la contre électrode.

Ainsi, au cours de cette étude, un dispositif offrant la possibilité de travailler avec une, cinq ou dix électrodes de travail de largeur  $w = 50 \mu\text{m}$  est réalisé (Figure 3.27). Les électrodes sont séparées les unes des autres d'une distance de  $200 \mu\text{m}$ . Pour les mesures électrochimiques à cinq ou dix électrodes, les électrodes sont connectées ensemble et une réponse globale est enregistrée. Comme le montre la Figure 3.27, une bande dentelée a été placée en aval du réseau d'électrodes de travail pour favoriser le détachement de la goutte après son passage.

Les efficacités de détection théoriques  $\phi_c$  de ces réseaux sont reportées Figure 3.28 en grandeurs adimensionnelles. Ce sont celles prévues dans le cas d'un écoulement monophasique. Elles sont comparées aux efficacités maximales pouvant être atteintes dans le cas de réseaux à 5 ou 10 électrodes en régime de découplage [149]. On peut voir que les efficacités de détection de ces réseaux en fonction de la vitesse d'écoulement sont proches des valeurs maximales quelle que soit la vitesse d'écoulement.

Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre de ce type d'expérience, les gouttes seront de longueur fixée. Seule sera étudiée l'influence de la vitesse de déplacement des gouttes  $v_{\text{drop}}$  sur la quantité de charge collectée  $Q_c$ . Les gouttes seront caractérisées de la même manière que précédemment (chapitre 3, p110), puis détectées à l'aide d'une, cinq ou dix électrodes.

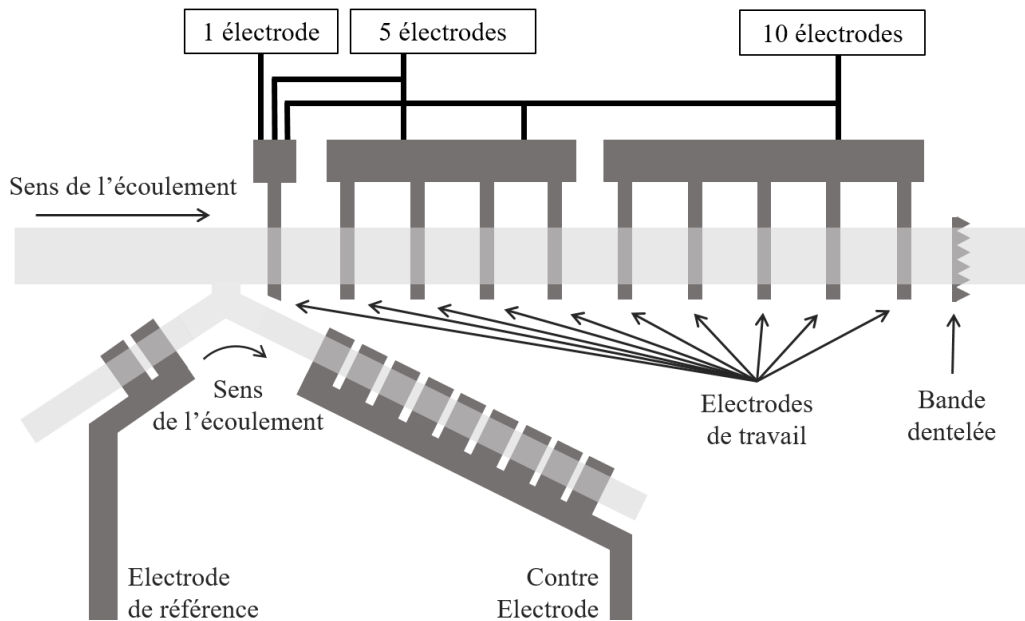


Figure 3.27 : Schéma montrant la disposition des électrodes de travail dans le cas de réseau à cinq ou dix électrodes ( $w = 50 \mu\text{m}$  et  $g = 200 \mu\text{m}$ ). La première électrode peut être utilisée comme une simple microbande et elle constitue la première électrode du réseau à cinq ou à dix électrodes. Suivant le mode de fonctionnement à une, cinq ou dix électrodes, les électrodes sont connectées ensemble et une réponse globale est enregistrée. La surface de la contre électrode est nettement supérieure à la somme des surfaces de l'ensemble des électrodes de travail. Les dimensions des canaux sont identiques à celles de la Figure 3.25.

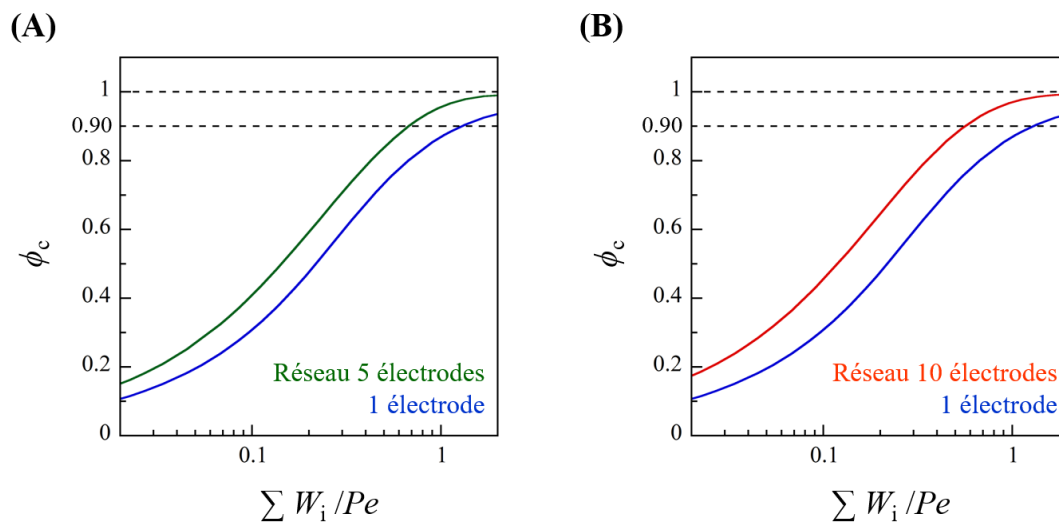


Figure 3.28 : Efficacités de détection  $\phi_c$  des réseaux à 5 électrodes (en vert) et à 10 électrodes (en rouge) et de l'électrode seule (en bleu) évaluées à partir de simulations numériques ( $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  électrode de réseau) pour  $w = 50\mu\text{m}$ ,  $h = 37\mu\text{m}$ ,  $g = 200\mu\text{m}$  en présence d'un écoulement monophasique. Les lignes horizontales indiquent les efficacités de détection de 90 et 100 %

## 4.2 Faisabilité des mesures

### 4.2.1 Conditions opératoires

Comme précédemment, les gouttes ont été générées à partir d'une solution de ferrocyanure de potassium à une concentration initiale  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et d'un électrolyte support KCl de concentration  $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Une cinquantaine de gouttes a été générée puis analysée par ce dispositif. La longueur  $w_{\text{drop}}$  de chaque goutte a été fixée autour d'une valeur moyenne de  $(2800 \pm 364) \mu\text{m}$  avec des valeurs allant de 2157 à 3930  $\mu\text{m}$ . La longueur minimale des gouttes dépasse obligatoirement la longueur de la zone de détection imposée par le nombre d'électrodes utilisé (1, 5 ou 10 électrodes). Dans le cas de 10 électrodes, cette zone est de 2300  $\mu\text{m}$  de long.

Les vitesses de déplacement des gouttes  $v_{\text{drop}}$  en amont de la jonction ont été fixées entre 75 et 380  $\mu\text{m s}^{-1}$  de façon à pouvoir atteindre des efficacités de détection supérieures à 95 % pour les configurations à 1, 5 et 10 électrodes (Figure 3.28).

En tenant compte de la section du canal principal et de la longueur des gouttes, il est possible d'estimer leur volume en les assimilant à un parallélépipède rectangle. Le nombre de moles correspondant  $n_{\text{esp}}$  est alors donné par la relation :

$$n_{\text{esp}} = l h w_{\text{drop}} c^0 \quad (3.12)$$

Ainsi, pour une goutte de longueur moyenne  $w_{\text{drop}} = 2800 \mu\text{m}$ ,  $n_{\text{esp}}$  est estimé à  $4.14 \cdot 10^{-11}$  moles. La quantité de charge électrique  $Q_t$  (équation (3.10)) attendue lors d'une électrolyse totale est égale à  $4 \cdot 10^{-6} \text{ C}$ .

### 4.2.2 Caractéristiques des chronoampérogrammes

La Figure 3.29 montre une superposition de trois réponses obtenues en chronoampérométrie avec 1, 5 et 10 électrodes de travail lors du passage d'une goutte au niveau de la zone de détection. Le potentiel appliqué  $E$  lors de ces mesures a été choisi égal à 0.7 V /REF.

Le début de la mesure correspond au moment où la goutte atteint la première électrode de travail (temps  $t_1$  sur la Figure 3.29). La fin de la mesure correspond au moment où la goutte

quitte la dernière électrode et que la jonction est rompue (temps  $t_f$ ). Comme indiqué précédemment, à partir de ce moment le courant ne peut plus passer entre les électrodes CE et WE.

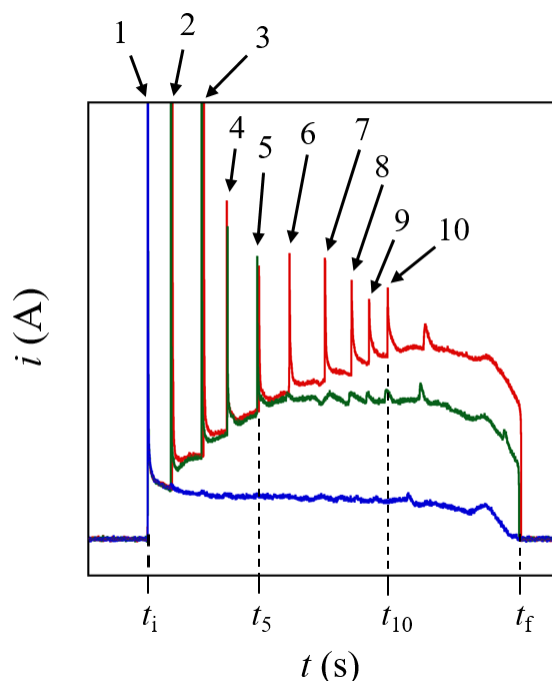


Figure 3.29 : Exemples de réponses en chronoampérométrie obtenues lors du passage d'une goutte (avec  $v_{\text{drop}} \approx 380 \mu\text{m s}^{-1}$  et  $w_{\text{drop}} \approx 2500 \mu\text{m}$ ) sur une électrode de travail en bleu, un réseau de cinq électrodes en vert et un réseau de dix électrodes en rouge. Les temps caractéristiques  $t_1$  et  $t_4$  représentent le début et la fin des mesures électrochimiques. Les temps  $t_5$  et  $t_{10}$  correspondent aux moments où la goutte atteint la 5<sup>ème</sup> électrode pour le réseau à 5 électrodes ou bien atteint la 10<sup>ème</sup> électrode pour le réseau à 10 électrodes. La numérotation de 1 à 10 permet d'identifier les pics de courants consécutifs à l'arrivée de la goutte sur les différentes électrodes de travail du réseau. Dans le cas d'une seule électrode, un courant stationnaire est atteint.

La réponse obtenue avec une seule électrode de travail (réponse en bleu sur la Figure 3.29) est caractérisée, comme précédemment, par l'établissement d'un régime stationnaire. Ceci indique que la vitesse de la goutte reste constante tout au long de la mesure. Une différence majeure est toutefois l'absence ici d'oscillations en fin de signal. Cette observation, également valable pour les mesures effectuées à partir des réseaux, démontre que bien le circuit de mesure est opérationnel uniquement lors du passage de la goutte au niveau de l'électrode de travail. Autrement dit, les trois électrodes sont bien en contact de la phase aqueuse uniquement lorsque l'électrode de travail se trouve mouillée par la goutte. Cette réponse permet de vérifier la



faisabilité des mesures électrochimiques et de valider le dispositif avec cette nouvelle configuration d'électrodes.

Les réponses obtenues avec 5 ou 10 électrodes de travail (réponses respectivement en vert et en rouge sur la Figure 3.29) montrent clairement la progression de la goutte sur la zone de détection. En effet, à partir du moment où la goutte atteint une électrode du réseau, cela se traduit par un pic de courant. La première électrode étant commune aux trois configurations (1, 5 ou 10 électrodes), les débuts de réponse en courant se superposent parfaitement. Ceci indique que les trois gouttes, associées à ces trois mesures, ont pu être générées dans des conditions identiques et reproductibles.

### 4.2.3 Caractéristiques des gouttes

A partir de l'intervalle de temps séparant deux sauts de courants successifs (temps nécessaire pour que la goutte parcoure une distance égale à  $(g + w)$ , il est possible de déterminer la vitesse moyenne  $v_{\text{drop}}^*$  d'une goutte se déplaçant sur la zone de détection après la jonction des deux canaux.  $v_{\text{drop}}^*$  sera calculé pour le réseau à 5 électrodes à partir de la relation :

$$v_{\text{drop}}^* = \frac{4 (g + w)}{t_5 - t_1} \quad (3.13)$$

et pour le réseau à 10 électrodes à partir de la relation :

$$v_{\text{drop}}^* = \frac{9 (g + w)}{t_{10} - t_1} \quad (3.14)$$

La Figure 3.30 compare ainsi  $v_{\text{drop}}^*$  et  $v_{\text{drop}}$ . Les couples de valeurs ( $v_{\text{drop}}^*$ ,  $v_{\text{drop}}$ ) correspondent aux gouttes analysées avec les deux réseaux. Cette représentation montre que pour tous les points pris en compte  $v_{\text{drop}}^*$  est supérieur ou égal à  $v_{\text{drop}}$ . Ceci s'explique aisément par la jonction située en amont de la zone de détection. La légère surpression exercée au niveau du canal secondaire évite en effet une perte des espèces de la goutte vers le canal secondaire. En contrepartie, elle entraîne une légère dilution de la goutte et par conséquent une augmentation de sa vitesse de déplacement après la jonction.

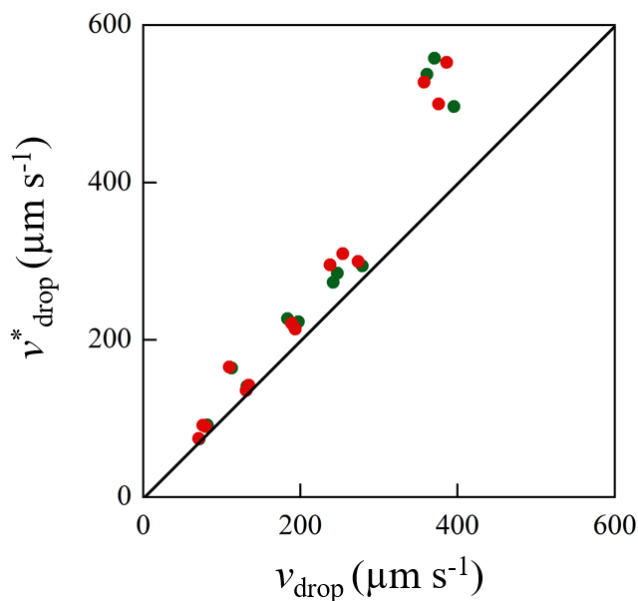


Figure 3.30 :  $v^*_{\text{drop}}$  en fonction de  $v_{\text{drop}}$ . Les ronds colorés pleins représentent chaque goutte analysée soit avec un réseau de cinq électrodes en vert soit avec un réseau de dix électrodes en rouge. La ligne continue noire correspond à une droite d'équation  $v^*_{\text{drop}} = v_{\text{drop}}$ .

Il est également possible de contrôler la longueur des gouttes après leur passage au-dessus de la jonction en mesurant l'intervalle de temps ( $t_f - t_i$ ) (Figure 3.29) et en évaluant une longueur de goutte  $w^*_{\text{drop}}$  à l'aide de la relation :

$$w^*_{\text{drop}} = v^*_{\text{drop}} (t_f - t_i) \quad (3.15)$$

La Figure 3.31 permet ainsi de représenter les couples de valeurs ( $w^*_{\text{drop}}$ ,  $w_{\text{drop}}$ ) correspondant aux 30 gouttes dont les vitesses ont été analysées Figure 3.30. La dispersion des points résulte ici uniquement du choix des conditions expérimentales. Cette figure permet de repérer les gouttes ayant une longueur  $w^*_{\text{drop}}$  inférieure à  $w_{\text{drop}}$ , c'est-à-dire les gouttes dont la longueur a diminué après passage au-dessus de la jonction. Dans ce cas, cela signifie une perte du contenu de la goutte vers le canal supplémentaire due à un mauvais contrôle des pressions exercées à l'entrée des canaux. En portant Figure 3.32 les rapports  $v^*_{\text{drop}}/v_{\text{drop}}$  en fonction de  $w^*_{\text{drop}}/w_{\text{drop}}$ , ces données sont clairement identifiées et correspondent à des rapports  $v^*_{\text{drop}}/v_{\text{drop}}$  proches de 1 aux incertitudes expérimentales près. Pour les gouttes dont les caractéristiques vérifient les conditions  $v^*_{\text{drop}} > v_{\text{drop}}$  et  $w^*_{\text{drop}} > w_{\text{drop}}$ , le rapport  $v^*_{\text{drop}}/v_{\text{drop}}$  varie linéairement avec  $w^*_{\text{drop}}/w_{\text{drop}}$ . Cette variation est propre à la géométrie du dispositif.

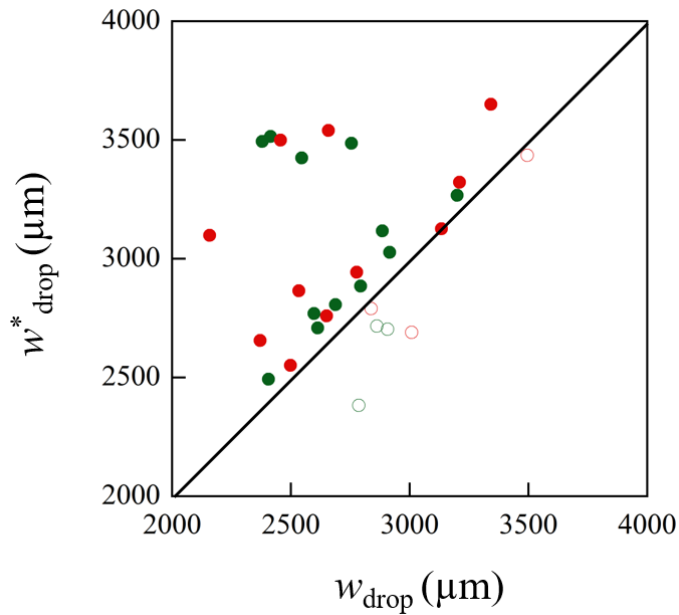


Figure 3.31 :  $w_{\text{drop}}^*$  en fonction de  $w_{\text{drop}}$ . Les ronds colorés pleins ou vides représentent chaque goutte analysée soit avec un réseau de cinq électrodes en vert soit avec un réseau de dix électrodes en rouge. Les symboles vides correspondent aux points aberrants ( $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}} < 1$ ) ne validant pas les conditions requises. La ligne continue noire correspond à une droite d'équation  $w_{\text{drop}}^* = w_{\text{drop}}$ .

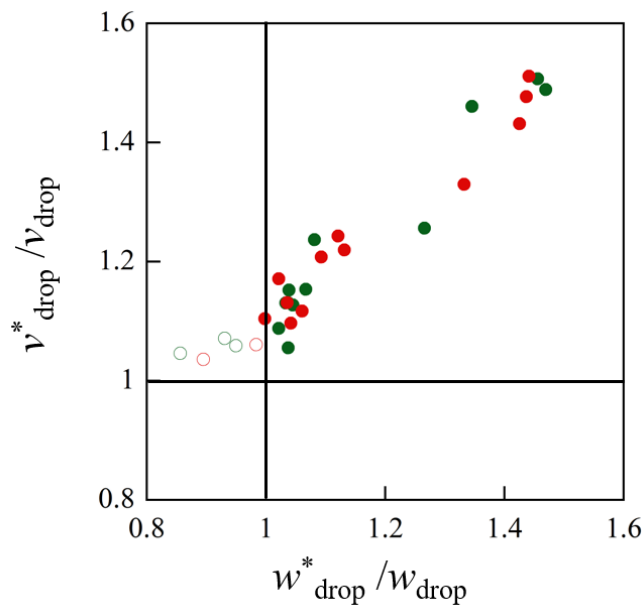


Figure 3.32 :  $v_{\text{drop}}^*/v_{\text{drop}}$  en fonction de  $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}}$ . Les ronds colorés pleins et vides représentent chaque goutte analysée soit avec un réseau de cinq électrodes en vert soit avec un réseau de dix électrodes en rouge. Les points aberrants ne validant pas les conditions requises pour le concept envisagé ont été matérialisés par les symboles vides. Les lignes continues noires correspondent à des droites d'équation  $v_{\text{drop}}^*/v_{\text{drop}} = 1$  et  $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}} = 1$ .

Le rapport  $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}}$  représente ainsi le facteur de dilution qui va permettre de corriger la concentration initiale  $c^0$  compte tenu de la petite modification de volume de la goutte après son passage au-dessus de la jonction. La nouvelle concentration  $c^{0*}$  au moment de la détection peut être évalué en première approximation par la relation :

$$c^{0*} = \frac{w_{\text{drop}}}{w_{\text{drop}}^*} c^0 \quad (3.16)$$

### 4.3 Electrolyse du contenu d'une goutte

#### 4.3.1 Influence du nombre d'électrodes

La Figure 3.33 montre l'influence du nombre d'électrodes sur les réponses obtenues expérimentalement pour six vitesses de déplacement de goutte différentes. Pour chacune des vitesses, trois gouttes ont été générées dans des conditions identiques afin de pouvoir utiliser et comparer les réponses sur 1, 5 et 10 électrodes.

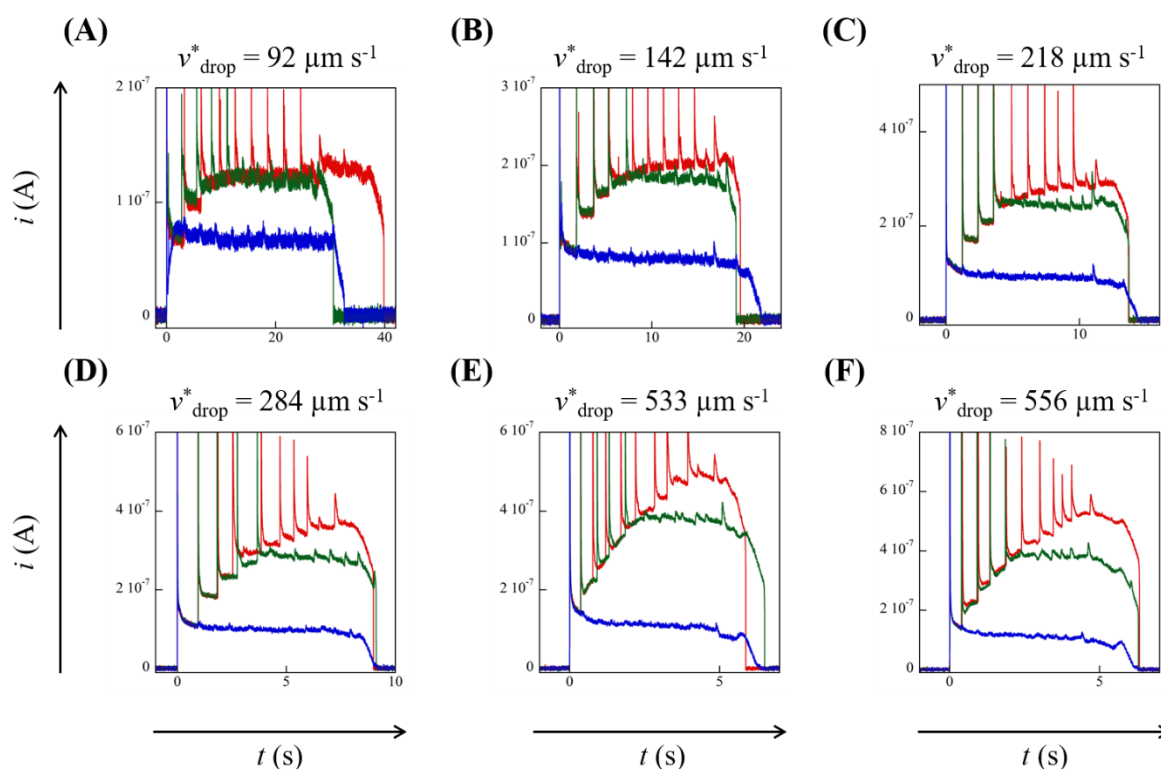


Figure 3.33 : Réponses en chronoampérométrie obtenues avec une électrode de travail en bleu, un réseau de cinq électrodes en vert et un réseau de dix électrodes en rouge lors du passage de gouttes sur la zone de détection. La vitesse moyenne des gouttes est égale à  $v_{\text{drop}}^* = 92 \mu\text{m s}^{-1}$  en (A),  $v_{\text{drop}}^* = 142 \mu\text{m s}^{-1}$  en (B),  $v_{\text{drop}}^* = 218 \mu\text{m s}^{-1}$  en (C),  $v_{\text{drop}}^* = 284 \mu\text{m s}^{-1}$  en (D),  $v_{\text{drop}}^* = 533 \mu\text{m s}^{-1}$  en (E) et  $v_{\text{drop}}^* = 556 \mu\text{m s}^{-1}$  en (F).

De façon générale, le courant augmente lors de la progression de la goutte sur les réseaux d'électrodes. Cela se traduit visuellement par des paliers de courant observés après chaque contact établi avec la goutte. Si le courant n'évolue plus de façon significative après passage sur plusieurs électrodes, une électrolyse quantitative de la goutte est alors réalisée. On peut voir que ces conditions sont seulement atteintes Figure 3.33 A, c'est-à-dire pour la plus faible vitesse de déplacement des gouttes. Pour les autres conditions, le courant maximal n'est pas atteint même après passage sur la dernière électrode des réseaux. Les conditions de la Figure 3.33 A répondent donc aux critères d'un régime de couche mince et donc à celles d'une électrolyse totale. Les conditions de la Figure 3.33 B s'y approchent.

### 4.3.2 Quantités de charge collectées $Q_c$

Des valeurs  $Q_c$  pour chacune des gouttes étudiées sont obtenues par intégration des réponses en courant entre les temps  $t_i$  et  $t_f$ . Les rapports  $Q_c/Q_t$  ont ensuite été calculés pour permettre de quantifier l'efficacité ou le rendement de l'électrolyse. Ces valeurs sont reportées sur la Figure 3.34 en fonction de la vitesse de déplacement  $v_{\text{drop}}^*$ . Ces résultats montrent qu'une électrolyse totale à 10 % près est atteinte pour des vitesses de goutte inférieures à  $200 \mu\text{m s}^{-1}$  en utilisant des réseaux à 5 ou 10 électrodes, ce qui est compatible avec les observations précédentes.

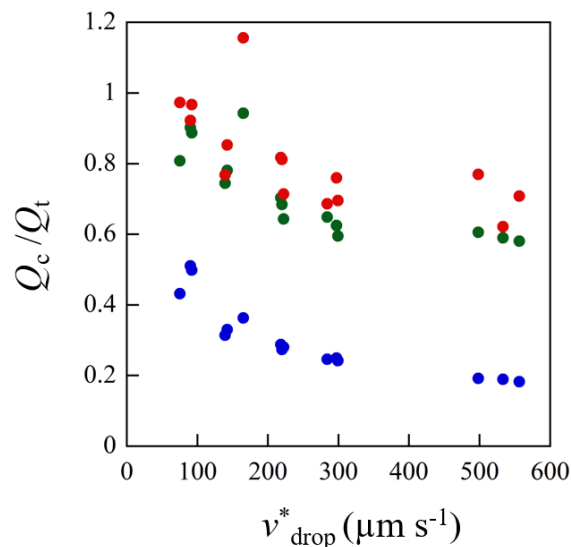


Figure 3.34 : Variation du rapport  $Q_c/Q_t$  en fonction de  $v_{\text{drop}}^*$ . La couleur des points permet de différencier les gouttes analysées à l'aide d'une électrode (en bleu), d'un réseau de cinq électrodes (en vert) et d'un réseau de dix électrodes (en rouge). La zone en fond rose correspond à la condition où  $Q_c = Q_t$  à 10 % près, c'est-à-dire à une électrolyse totale à 10% près.

Ce résultat est très important dans la mesure où il constitue la preuve de concept pour ce type de dispositif. Rappelons que l'objectif initial n'était pas tant d'optimiser les performances atteintes mais de montrer qu'une électrolyse totale de gouttes pouvait être réalisée à partir de cette configuration ou géométrie de dispositif. Une optimisation consisterait à définir le nombre d'électrodes nécessaires par rapport à  $v_{\text{drop}}^*$  [149] mais aussi d'évaluer une géométrie optimale des canaux et de la jonction. Cela nécessiterait une analyse approfondie du régime hydrodynamique au moment de la détection, juste après la jonction des deux microcanaux.

Sur la Figure 3.35 A et la Figure 3.35 B, les mêmes données  $Q_c/Q_t$  des deux réseaux sont comparées avec les efficacités théoriques issues des Figure 3.28. En effet, les efficacités de détection des réseaux  $\phi_c$  sont équivalents aux rapports  $Q_c/Q_t$  lorsque le régime est supposé stationnaire au cours de la détection. Sur la Figure 3.35 A, les courbes théoriques sont ainsi reportées en supposant la vitesse moyenne  $u_{\text{drop}}$  à l'intérieur des gouttes égale à  $v_{\text{drop}}^*$ . Sur la Figure 3.35 B, elles sont tracées en supposant cette même vitesse  $u_{\text{drop}}$  égale à  $R v_{\text{drop}}^*$  avec  $R = 1.86$ . On peut constater qu'il y a un meilleur accord dans le deuxième cas, ce qui tend à montrer qu'il existe le même décalage entre la vitesse de déplacement des gouttes et la vitesse moyenne linéaire  $u_{\text{drop}}$  à l'intérieur des gouttes pour les deux types de dispositifs employés.

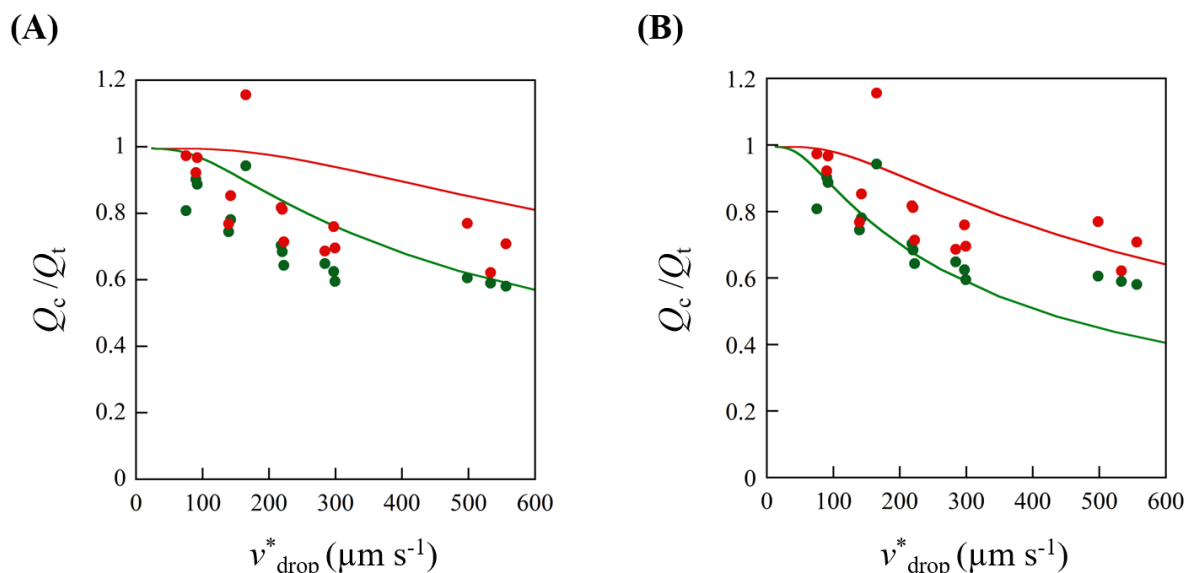


Figure 3.35 : Variation du rapport  $Q_c/Q_t$  en fonction de  $v_{\text{drop}}^*$ . Les points correspondent aux données expérimentales de la Figure 3.34 obtenues suite à l'analyse de gouttes à l'aide d'un réseau de cinq électrodes (en vert) et d'un réseau de dix électrodes (en rouge). Les lignes continues correspondent aux données théoriques de la Figure 3.28. Les efficacités de détection des réseaux de cinq électrodes (en vert) et dix électrodes (en rouge) ont été reportées en supposant  $u_{\text{drop}} = v_{\text{drop}}^*$  (A) ou  $u_{\text{drop}} = R v_{\text{drop}}^*$  avec  $R = 1.86$  (B).

## 4.4 Conclusion

La faisabilité des mesures électrochimiques dans ce nouveau dispositif a été démontrée. Ses avantages principaux sont de pouvoir effectuer une électrolyse totale du contenu de la goutte en s'affranchissant des effets de la contre électrode. Les mesures électrochimiques sont rendues possibles pendant toute la durée de contact de la goutte avec l'électrode.

La complexité du fonctionnement de ce dispositif réside dans l'établissement d'un co-écoulement entre deux microcanaux. Les caractéristiques des gouttes après passage au niveau de la jonction se trouvent légèrement modifiées. Les conditions opératoires permettent cependant de reproduire de façon satisfaisante des gouttes de mêmes caractéristiques. Les vitesses de déplacement, longueurs de goutte peuvent facilement être évaluées après passage de la jonction en utilisant des réseaux d'électrodes. C'est à partir de ces mêmes réseaux que des électrolyses quantitatives peuvent être effectuées en établissant localement un régime de couche mince.

Une optimisation des dispositifs est certainement envisageable afin de pouvoir réaliser des électrolyses totales de gouttes présentant des caractéristiques plus étendues. Cela doit passer nécessairement par une compréhension plus fine du régime hydrodynamique au niveau de la jonction.

# **CONCLUSION GENERALE**





## Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont abordé la détection électrochimique de micro-volumes de solutions d'espèces électroactives se déplaçant à l'intérieur d'un canal microfluidique. Deux voies ont été étudiées parallèlement, un écoulement monophasique (continu) et un écoulement diphasique (séquencé). Dans le premier cas, les espèces sont présentes dans la phase continue sous la forme de gradients locaux de concentration. Dans le second cas, elles sont contenues dans des gouttes non miscibles avec la phase continue.

Dans la première approche, les gradients de concentration sont générés in situ par voie électrochimique. Compte tenu des effets de dispersion de Taylor-Aris, la localisation des espèces est soumise au transport de masse par diffusion - convection. Les résultats de cette étude ont montré qu'il était possible de contrôler spatialement et temporellement la création de ces gradients, leur propagation avant la détection électrochimique. Ce principe met en œuvre le concept d'électrodes couplées fonctionnant en mode générateur – collecteur à l'intérieur de canaux microfluidiques. Suivant les conditions opératoires, deux comportements limites ont été mis en évidence : le cas de pics et celui de plots. Les prédictions théoriques ont permis de délimiter précisément les conditions correspondantes suivant les échelles de temps et d'espace mises en jeu. Ces prévisions ont été validées expérimentalement.

Cette étude a été réalisée uniquement avec des espèces électroactives chimiquement stables de manière à ne prendre en compte que l'influence du transport de masse. Le concept générateur – collecteur devient pertinent et prend toute sa dimension lorsqu'il s'agira de sonder ou d'induire localement une réactivité chimique. Tout écart par rapport aux comportements établis ici constituera alors une signature des réactions chimiques initiées localement par l'espèce produite au générateur. Les perspectives d'application sont nombreuses d'autant qu'il est envisageable de détecter les intermédiaires réactionnels ou produits de réaction par d'autres électrodes polarisées à différents potentiels. Ce concept n'est plus ni moins que l'adaptation des principes de la voltamétrie cyclique entre plusieurs électrodes à l'intérieur de canaux microfluidiques.

Dans la deuxième approche, les espèces sont contenues dans des gouttes non miscibles avec la phase continue. L'analyse de ces micro-volumes peut alors être réalisée sur des échelles de temps plus longues sans intervention des effets de dispersion de Taylor-Aris. Dans ce cadre,

## Conclusion générale

un premier dispositif, capable de générer des gouttes d'eau dans de l'huile, puis de détecter leur contenu par voie électrochimique a été conçu. Les conditions expérimentales choisies pour des gouttes à forts rapports d'aspect ont démontré la faisabilité des mesures avec la rupture préalable au niveau des électrodes du film d'huile entourant les gouttes. Ces conditions opératoires nous ont alors permis d'évaluer les principaux paramètres influençant la réponse de l'électrode de travail lors du passage de ces gouttes.

Ainsi, dans le but de sonder la concentration d'espèces contenues dans les gouttes, les mesures expérimentales ont permis d'étudier in situ la recirculation du fluide induite à l'intérieur de gouttes en déplacement. Pour les caractéristiques de gouttes que nous avons employées, les résultats indiquent que le profil de vitesse au centre des gouttes est parabolique avec une vitesse moyenne linéaire supérieure à la vitesse de déplacement. Ce résultat confirme ceux publiés dans la littérature à partir de mesures obtenues par la technique de microPIV. Dès lors, il nous a été possible d'établir dans ces conditions opératoires les relations courant - tension à partir des régimes de fonctionnement d'électrode précédemment identifiés pour un écoulement monophasique.

Les premiers dispositifs utilisés avec un montage à trois électrodes et un seul microcanal permettent ainsi d'évaluer la concentration des espèces contenues à l'intérieur des gouttes. Cependant, ils ne permettent pas d'électrolyser la totalité du volume de la goutte et d'avoir accès directement à la quantité. Ainsi, un second type de dispositif a été envisagé avec une configuration associant deux microcanaux au moyen d'une jonction. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants car ils montrent sans optimisation des dispositifs qu'il est possible d'électrolyser totalement le contenu de la goutte lors de son passage au niveau de la zone de détection. Le principe mis en œuvre a été établi pour la première fois à notre connaissance. Partant, nombre d'améliorations de ces dispositifs peuvent être envisagées pour élargir les conditions expérimentales. Par exemple, une augmentation du nombre et/ou de la surface des électrodes de travail permettrait d'atteindre un régime de couche mince pour une gamme de vitesses plus élevées.

En conclusion, ces travaux ont montré qu'il était possible d'analyser partiellement ou totalement par voie électrochimique des micro-volumes d'espèces circulant à l'intérieur de microcanaux, sous forme de gradients de concentration ou de gouttes. Que ce soit à des fins analytiques ou dans l'optique de mieux comprendre les processus mis en jeu, il s'agit de résultats prometteurs qui élargissent les perspectives offertes par le couplage de l'électrochimie

et de la microfluidique. Les applications potentielles sont nombreuses et couvrent notamment celles de la microfluidique digitale. Les premiers résultats que nous avons obtenus le démontrent. Même si les conditions opératoires n'ont pas été nécessairement optimisées pour des applications directes telles que le criblage à très haut débit, des preuves de concept ont été clairement établies dans le cadre de cette étude.



# **ANNEXES**

**Annexe A : Simulations numériques**

**Annexe B : Conception et microfabrication des microdispositifs**

**Annexe C : Conditions spécifiques à l'analyse du contenu de gouttes**



# Annexe A : Simulations numériques

Les simulations numériques ont été effectuées à l'aide d'un ordinateur de bureau assemblé par Dell équipé d'un processeur Intel Xeon X5675 (processeur à 6 cœurs cadencés à 3.06 GHz) et disposant de 24 Go de RAM.

Le logiciel commercial utilisé pour réaliser les calculs est Comsol Multiphysics (Comsol versions 4.4 et 5.2) [195, 196]. Il permet la résolution des équations de transport de masse des espèces par différences finies. Il constitue un environnement interactif généralement employé pour la modélisation d'applications industrielles et scientifiques basées sur les Equations aux Dérivées Partielles (EDP).

## 1 Boîte de calcul

La boîte de calcul permet de définir un espace géométrique et de choisir le ou les modèles correspondant aux calculs envisagés. L'ensemble des calculs est effectué en considérant un modèle 2D, ce qui simplifie le problème et facilite sa résolution. Pour cela deux conditions sont posées : le canal rectangulaire est à fort rapport d'aspect (sa largeur bien plus grande que sa hauteur) et les effets de la paroi aux extrémités de la bande de l'électrode sont négligés. Le cas d'une électrode microbande localisée sur une des parois d'un microcanal est schématisé sur la Figure A 1. Le microcanal y est représenté par une boîte rectangulaire en utilisant des grandeurs adimensionnées. L'espace est confiné suivant l'axe  $Y$  et normalisé par la hauteur du canal. La longueur de la boîte est adaptée compte-tenu de la vitesse moyenne de l'écoulement et de la durée de la simulation. Son périmètre est segmenté. Chaque segment se distingue par sa nature et son rôle et se différencie par ses conditions aux bornes : surface active d'électrode, surface isolante (sol et plafond), solution (entrée et sortie). L'ensemble de ces conditions ainsi que les conditions initiales permettent d'établir une convergence lors de la résolution des calculs.

Si dans cet espace, une espèce  $A$  est présente initialement à la concentration  $c^0$ , la réaction électrochimique à la surface de l'électrode peut être décrite par :





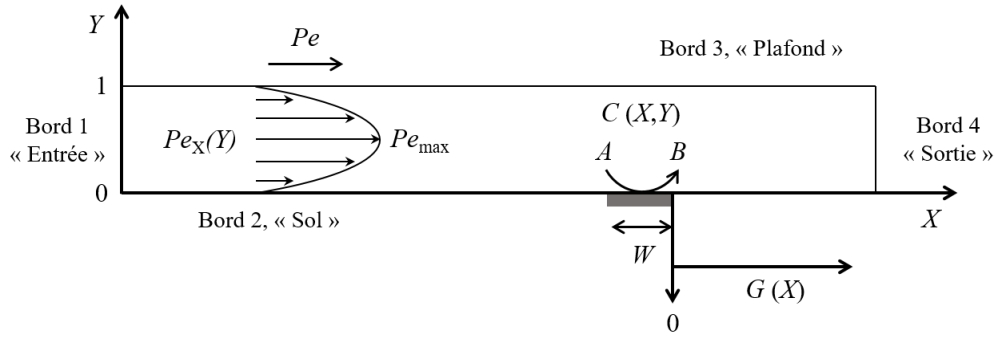


Figure A 1 : Schéma en 2D du modèle adimensionné. Le canal est assimilé à une boîte fermée d'une hauteur normalisée. L'écoulement est de type Poiseuille et son profil de vitesse parabolique est relié au régime hydrodynamique de convection - diffusion par le nombre de Péclet ( $Pe$ ) selon l'équation  $Pe_X(Y) = 6 PeY(1-Y)$ . Le transfert de quantité de mouvement entre les espèces A et B simule la réaction électrochimique sur l'électrode de largeur  $W$  par les conditions  $C_A = 0$  et  $\left. \frac{\partial C_A}{\partial Y} \right|_{Y=0} = - \left. \frac{\partial C_B}{\partial Y} \right|_{Y=0}$ . Le bord 1 de la boîte impose une condition ( $C_A = 1$  et  $C_B = 0$ ) pour simuler l'apport de matière à l'entrée du canal. Les bords 2, 3 et 4 représentant respectivement le « sol », le « plafond » et la sortie du canal sont soumis à la condition imposant une conservation de la quantité de mouvement des espèces. La distance après l'électrode est mesurée par la variable  $G(X)$ . A  $\tau = 0$ ,  $C_A = 1$  et  $C_B = 0$ .

Pour chaque espèce considérée (espèce A et B), nous utilisons un modèle de convection / diffusion. Leurs coefficients de diffusion sont pris égaux entre eux ( $D = D_A = D_B$ ) et leurs concentrations en tout point de l'espace de calcul vérifient la relation suivante :

$$c_A + c_B = c^0 \quad (\text{A.2})$$

Les conditions initiales se traduisent par :

$$\forall (X,Y), \text{ à } \tau = 0, C_A = 1 \text{ et } C_B = 0 \quad (\text{A.3})$$

Dans le cas d'une chronoampérométrie, la concentration de l'espèce électroactive détectée est quasi-nulle à la surface de l'électrode, ce qui se traduit par :

- pour l'électrode génératrice :  $X \in [-W, 0]$ ,  $Y = 0$  et  $\tau > 0$ ,  $C_A = 0$ ,
- et pour l'électrode collectrice :  $X \in [-W, 0]$ ,  $Y = 0$  et  $\tau > 0$ ,  $C_B = 0$ .

A cela s'ajoute la conservation des flux donnée par la relation :

$$\left( \frac{\partial C_B(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} = \left( \frac{\partial C_A(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} \quad (\text{A.4})$$

Pour les surfaces dites isolantes, c'est-à-dire, la paroi inférieure du microcanal où il n'y a pas d'électrode et la paroi supérieure du microcanal, la condition appliquée est :

$$\forall \tau, \text{ pour } (X \notin [-W, 0], Y = 0) \text{ et } (\forall X, Y = 1), \left( \frac{\partial C(\tau)}{\partial Y} \right) = 0 \quad (\text{A.5})$$

A l'entrée du canal, la condition imposée est un apport de matière en continu.

La sortie du canal est soumise à une condition de Neumann imposant une conservation de la quantité de mouvement des espèces.

Le résultat de la simulation numérique conduit aux profils de concentration développés dans l'espace du microcanal. Le courant adimensionné est alors ensuite calculé à partir de ces profils de concentration. Il est défini tel que :

$$\Psi(\tau) = \frac{i(\tau)}{nFDlc^0} = \int_0^w \left( \frac{\partial C(\tau)}{\partial Y} \right)_{Y=0} dX \quad (\text{A.6})$$

## 2 Maillage

Etant donné que le programme résout des équations par différences finies, il est nécessaire d'adapter le maillage à l'intérieur de la boîte de calcul. Ce dernier est de forme triangulaire et généré automatiquement par le logiciel. Cependant, ce n'est pas un maillage homogène. En effet, afin d'assurer la convergence et la précision des calculs, un maillage de très haute résolution est imposée à la surface et aux extrémités des électrodes. La taille minimale des éléments a été arbitrairement fixée entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  sur les bords, et entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  sur la surface. Les valeurs sont choisies suivant la résolution désirée pour qu'il y ait convergence lors de linéarisation des équations.

Une plus grande finesse de maillage implique un plus grand nombre d'éléments et une meilleure résolution. En contrepartie, le coût du calcul est plus important. Nous avons ajusté le nombre d'éléments de façon à obtenir une convergence des calculs en un temps raisonnable, de l'ordre de quelques minutes. Les courants sont calculés par intégration du gradient de

concentration de l'espèce analysée à la surface de l'électrode et ils doivent tendre vers des valeurs optimales indépendantes du maillage.

### 3 Solveur

Deux types de résolution peuvent être envisagés avec Comsol Multiphysics, une résolution stationnaire et une résolution temporelle.

Les solveurs directs MUMPS ou PARDISO sont utilisés pour résoudre l'équation du transport de masse des espèces électroactives. Ce sont des solveurs ayant une grande robustesse numérique et souplesse d'utilisation. Ils permettent une résolution accélérée de problèmes de très grande taille et sont capables de paralléliser le calcul sur un processeur multi-cœurs, tel que celui dont nous disposons pour effectuer les simulations numériques.

Ce type de solveur est spécialisé pour déterminer la solution  $u$  en linéarisant les équations de la forme :

$$d_\alpha \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \nabla u + \alpha u = f \quad (\text{A.7})$$

où les coefficients  $d_\alpha$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ou  $f$  (ou ceux utilisés pour les conditions aux bornes) dépendent de la solution  $u$  ou de ses dérivées spatiales.

# **Annexe B : Conception et fabrication des microdispositifs**

Les microdispositifs de type verre-PDMS utilisés sont constitués d'un bloc de PDMS dans lequel est moulé le canal et d'une plaque de verre sur laquelle ont été lithographiées des électrodes sous forme de microbandes. Dans le cadre de cette thèse, les microsystèmes employés (chapitre 2 et chapitre 3) ont été conçus et fabriqués suivant un même protocole opératoire. Ils diffèrent entre eux uniquement par la géométrie des canaux et des électrodes.

La conception d'un dispositif débute par la réalisation des dessins en 2D des canaux et des électrodes en vue de la création de masques optiques qui seront utilisés lors des étapes de photolithographie.

La fabrication des dispositifs comprend ensuite quatre étapes. La première consiste à créer un moule qui servira à former le canal à la surface d'un bloc de PDMS. La seconde consiste à déposer les électrodes à la surface d'un substrat de verre. La troisième correspond à l'assemblage par collage de ces deux parties. La quatrième comprend la réalisation et la protection des contacts électriques. Hormis cette dernière étape, l'ensemble de la microfabrication se déroule en salle blanche (zone à empoussièrement contrôlé).

## **1 Conception des masques optiques**

Les motifs des canaux et des électrodes sont dessinés à l'aide d'un programme adapté (logiciel CleWin4, WieWeb). Les fichiers ainsi générés (Figure B 1) sont utilisés par la société suisse SELBA SA pour imprimer la géométrie exacte de ces motifs sur transparents. Ceux-ci constituent des masques optiques car ils sont réalisés dans un matériau plastique qui n'absorbe pas aux longueurs d'ondes UV employées lors de la microfabrication. La résolution annoncée par le fabricant est de  $\pm 1 \mu\text{m}$ .

Suivant les motifs, les dispositifs microfluidiques sont conçus pour être contenues sur une demi-lame (dispositifs utilisés dans chapitre 2) ou une lame entière de microscope de taille standard (dispositifs utilisés dans chapitre 3).

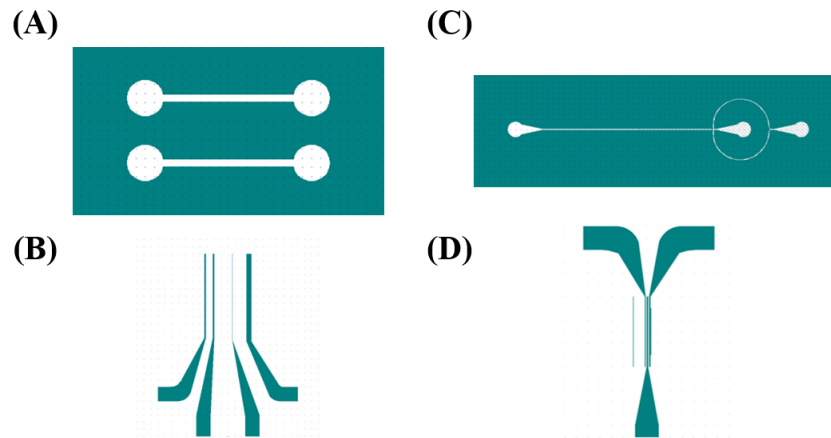


Figure B 1 : Dessins du motif des canaux (A) (C) et des électrodes (B) (D). Ils ont été utilisés dans le cadre du chapitre 2 (A) (B) et du chapitre 3 (C) (D).

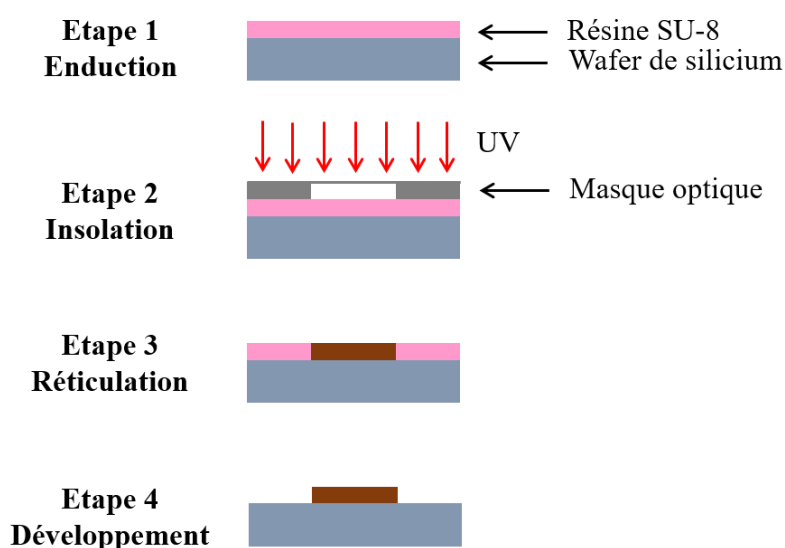
## 2 Fabrication des canaux en PDMS

La fabrication des canaux en PDMS requiert l'utilisation d'un moule réalisé avec un substrat plan sur lequel le motif du canal a été déposé en relief à partir d'une couche de résine photosensible. L'épaisseur de résine va fixer la hauteur du canal et le motif est celui représenté sur le masque optique. Ce procédé fait intervenir une résine dite négative c'est-à-dire que les zones exposées à la lumière deviennent insolubles au révélateur alors que les zones non exposées deviennent solubles. Les masques optiques utilisés dans le cadre de la fabrication des canaux sont donc complètement opaques sauf au niveau du motif du canal (Figure B 1).

### *Création des moules pour les microcanaux*

Le substrat utilisé est un wafer de silicium sous la forme d'un disque de diamètre 7.62 cm. La résine photoactive est de type SU-8. Ce monomère est une macromolécule qui possède huit fonctions époxy et qui réticule donc fortement. Les moules des microcanaux pourront ainsi être employés plusieurs fois. L'épaisseur finale de la couche de résine déposée sur le wafer définit la hauteur des microcanaux. Elle est contrôlée par le choix de la résine de viscosité adaptée (gamme SU-8) et par les conditions opératoires lors de la microfabrication. Par exemple, les conditions opératoires à respecter pour obtenir des hauteurs de canaux égales à 20  $\mu\text{m}$  et 35  $\mu\text{m}$  (valeurs indicatives) sont rassemblées dans le Tableau B 1.

La Figure B 2 illustre schématiquement les différentes étapes de la création du moule pour les microcanaux. Tout d'abord, le wafer est nettoyé avec de l'isopropanol puis séché à l'air comprimé avant d'être placé dans un plasma oxygène durant 3 minutes (sous une pression de 200 à 300 atm). La résine est alors répartie de façon homogène à sa surface à l'aide d'une tournette (étape 1). Puis, le wafer est placé sur une première plaque chauffante à une température de 65 °C puis sur une seconde à une température de 95 °C. Cette étape permet de densifier le film de résine par l'évaporation du solvant qu'elle contient et de limiter la présence de bulles d'air emprisonnées.



*Figure B 2 : Représentations schématiques décrivant montrant les étapes du protocole de fabrication du moule des microcanaux.*

Le masque optique correspondant au motif du canal est ensuite disposé sur le substrat, le côté « encre » du transparent devant être impérativement en contact de la résine pour diminuer les effets de diffraction. L'ensemble est ainsi insolé aux UV (étape 2). La réticulation de la résine ayant été insolée (zone non protégée par le masque optique et correspondant au canal) est ensuite favorisée en chauffant une nouvelle fois le wafer à 120 °C (étape 3).

Enfin, après refroidissement, il est plongé dans un révélateur adapté (SU-8 developer) jusqu'à dissoudre la couche de résine protégée pendant l'insolation (étape 4). Cette réaction de dissolution est alors stoppée par rinçage du wafer à l'isopropanol. La phase de création du

moule se termine par le contrôle de l'épaisseur de résine à l'aide d'un profilomètre. Les dimensions géométriques sont ainsi déterminées à 2  $\mu\text{m}$  près.

*Tableau B 1 : Conditions opératoires indicatives pour obtenir des dépôts de résine de la norme SU-8 garantissant une hauteur de canal de 20  $\mu\text{m}$  et 35  $\mu\text{m}$  en suivant le protocole de microfabrication décrit sur la Figure B 2.*

Epaisseur de résine souhaitée	20 $\mu\text{m}$	35 $\mu\text{m}$
Résine (gamme SU-8)	SU-8 2010	SU-8 2015
<b>ENDUCTION</b>		
Vitesse de rotation de la tournette et durée d'étalement	500 tpm – 5 s 1000 tpm – 30 s	500 tpm – 5 s 1000 tpm – 30 s
Durée de chauffage n° 1 (température de 65 °C)	1 min	1 min
Durée de chauffage n° 2 (température de 95 °C)	2 min	3 min
<b>INSOLATION</b>		
Durée de l'étape d'insolation	15 s	25 s
<b>RETICULATION</b>		
Durée de chauffage n° 3 (température de 95 °C)	4 min	4 min
<b>DEVELOPPEMENT</b>		
Durée de l'étape de dissolution	3 min	3 min

### ***Moulage des canaux en PDMS***

Pour préparer le PDMS (Momentive RTV 615-kit), il est nécessaire de mélanger des monomères de PDMS et leur agent réticulant en proportion (10 :1) respectivement en masse.

Le moule, préalablement positionné dans une boîte de pétri est alors recouvert de PDMS avant d'être mis dans une cloche à vide pour éliminer les bulles d'air emprisonnées lors du mélange (étape 1, Figure B 3). Il est ensuite placé dans une étuve à 80 °C pendant 50 minutes pour terminer la réticulation (étape 2).

Après cette étape, le PDMS ayant épousé la forme du moule est découpé aux dimensions du substrat de verre sur lequel seront disposées les électrodes (étape 3). Des trous cylindriques qui constitueront les puits d'entrée et de sortie de solution sont ensuite percés à l'aide d'emporte-pièce de taille adaptée à chaque extrémité des canaux.

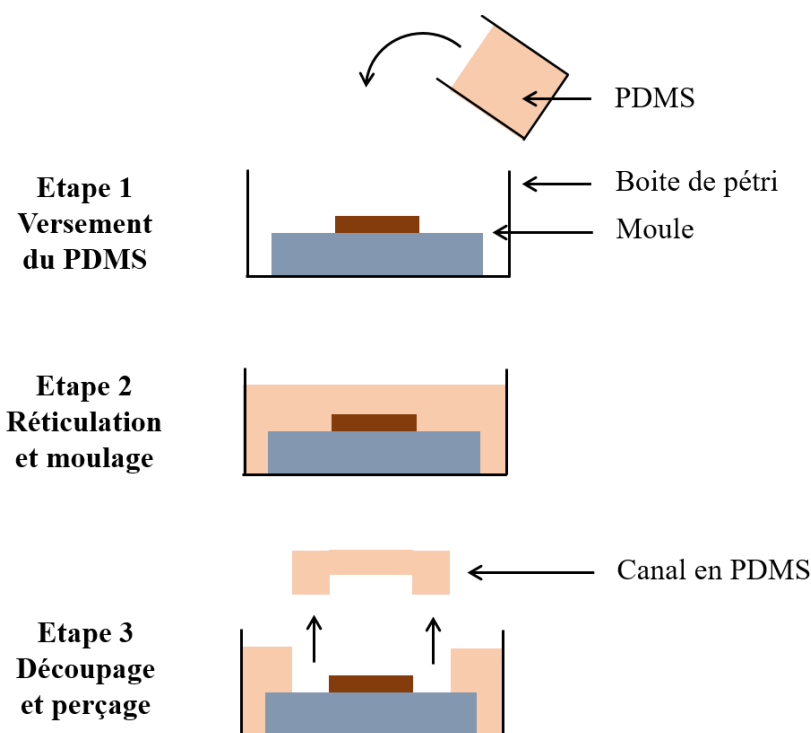


Figure B 3 : Représentations schématiques décrivant les étapes du protocole de moulage des microcanaux en PDMS.

### 3 Préparation des électrodes

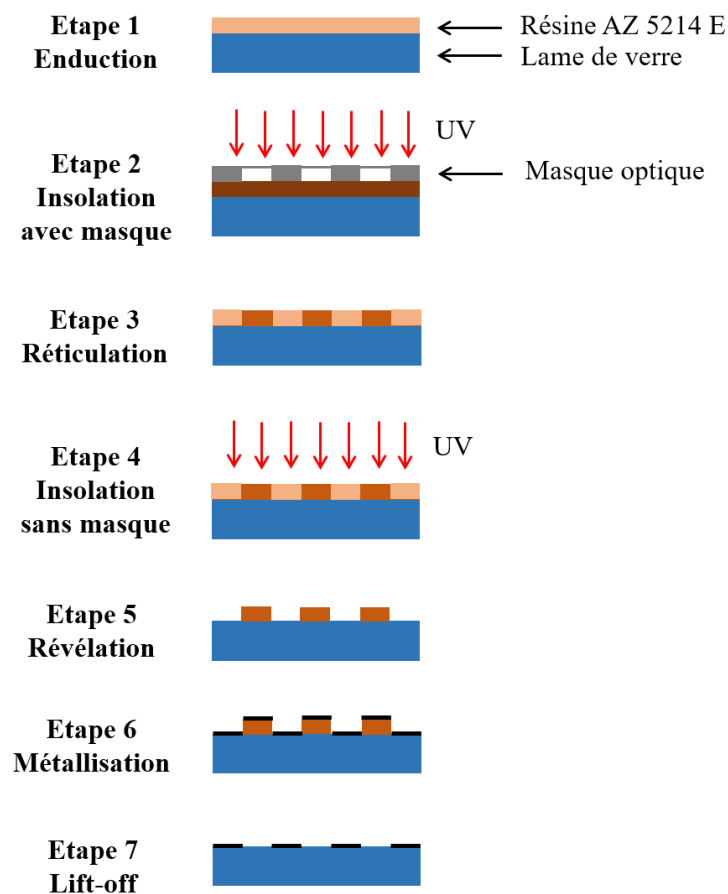
Le substrat utilisé est une lame de microscope en verre, de taille standard (76 mm x 25 mm) et d'épaisseur 1 mm. Celle-ci peut être coupée en deux pour être adaptée aux dimensions des canaux et des électrodes.

Tout d'abord, les lames de microscope sont nettoyées à l'isopropanol et à l'acétone puis séchées à l'air comprimé avant d'être placées dans un plasma oxygène durant 3 minutes (sous une pression de 200 à 300 atm). L'emploi d'un promoteur d'adhérence (Ti-Prime) à la suite du passage au plasma permet d'améliorer l'adhésion de la résine au support. Il est donc réparti de façon homogène à l'aide d'une tournette. Une étape de chauffage (2 min à 110 °C) permet d'évaporer les solvants présents.

La résine de type Novolak (AZ 5214 E) peut dès lors être déposée de manière à obtenir une couche de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (étape 1, Figure B 4). Une seconde étape de chauffage (2 min à 110 °C) assure de nouveau l'évaporation des solvants. Après refroidissement, les substrats sur



lesquels sont placés les masques optiques correspondant aux motifs des électrodes sont insolés aux UV pendant 7 secondes (étape 2). Comme pour les canaux, la réaction de réticulation est favorisée par une troisième étape de chauffage (2min à 125 °C) (étape 3). Les plaquettes en verre sont alors exposées une seconde fois aux UV pendant 30 secondes (étape 4). Puis elles sont développées à l'aide d'un dissolvant adapté (AZ 726 MIF) (étape 5). Il s'agit ici d'une étape critique qui requiert une expertise accrue pour déterminer le temps nécessaire de développement qui oscille généralement entre 25 et 30 secondes. La réaction de dissolution est pour finir stoppée par rinçage des substrats à l'eau distillée.



*Figure B 4 : Représentation schématique illustrant les différentes étapes du protocole de fabrication des électrodes.*

Une fois les lames recouvertes de la couche de résine sacrificielle, l'étape de métallisation peut avoir lieu. Elle est effectuée par pulvérisation cathodique sur la totalité de la surface (étape 6). Le dépôt réalisé se compose d'une sous-couche de Titane d'épaisseur 3 nm et d'une couche de Platine d'épaisseur 45 nm. Dans le cas où l'électrode est une référence

Ag/AgCl, les lames doivent être métallisées une seconde fois de manière à recouvrir la zone concernée d'une couche supplémentaire d'argent. La résine est enfin éliminée par la technique du lift-off, c'est-à-dire qu'elles sont plongées dans un bain d'acétone, lui-même placé dans un bain à ultrasons (étape 7). Après rinçage à l'eau distillée, les substrats de verre sont recouverts de dépôts métalliques sur les zones correspondantes aux électrodes. Les substrats disposant d'une électrode de référence en argent sont alors immergés dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  à une concentration de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  pendant 30 s pour terminer leur préparation.

## **4 Assemblage du dispositif et création des contacts des électrodes**

L'assemblage des deux parties du dispositif est réalisé en soudant par des liaisons siloxanes (Si-O-Si) le verre et le PDMS. Ceci est possible en activant les deux surfaces à « coller », préalablement nettoyées, sous plasma oxygène pendant 50 secondes sous une pression de 200 à 300 atm. Une fois les deux substrats mis en contact, la soudure est immédiate. Il est important cependant de placer les dispositifs à l'étuve ( $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant plusieurs heures pour promouvoir une fixation irréversible.

Le PDMS n'étant fixé que sur le verre, des fuites pourront être observées entre les parties métalliques et le PDMS. En effet, au niveau de ces zones-là, seule la planéité parfaite des surfaces garantit l'étanchéité du dispositif.

Pour finir, il est nécessaire de souder à l'étain des fils électriques au niveau des zones de contacts des électrodes, ce qui permettra le branchement du dispositif au potentiostat. Ces zones fragiles seront alors recouvertes de colle époxy isolante (Araldite 2011) pour être protégées.



# Annexe C : Conditions spécifiques à l'analyse du contenu de gouttes

## 1 Montage expérimental et conditions opératoires

### *Montage expérimental*

Le montage expérimental utilisé pour l'analyse du contenu de gouttes par voie électrochimique avec les dispositifs microfluidiques considérés est schématisé sur la Figure C 1. Il comprend trois éléments essentiels pour effectuer les différentes opérations mises en jeu dans l'expérience : un système de contrôle de pression pour la gestion de l'écoulement des phases dispersée et continue, un potentiostat pour les mesures électrochimiques et un microscope inversé couplé à une caméra pour suivre et caractériser visuellement les gouttes. L'ensemble intègre également deux ordinateurs pour la gestion des trois logiciels employés pour le pilotage des appareils. Un chronomètre est également utilisé.

- Le potentiostat (Autolab PGSTAT 302N, Metrohm) est piloté par le logiciel Nova 1.10 qui permet de définir les procédures mettant en œuvre les différentes techniques électrochimiques utilisées (chronoampérométrie, voltamétrie cyclique) lors des mesures électrochimiques. Il est relié aux électrodes du dispositif à l'aide de fils électriques soudés sur chaque plot d'électrode.

- Le contrôleur de pression (MFCS-FLEX, Fluigent) est piloté par le logiciel Maesflo. Il assure le contrôle en pression des écoulements des deux ou trois solutions utilisées. Celles-ci sont introduites dans les canaux du dispositif par l'intermédiaire de capillaires (tube PEEK, 1/32'', 250  $\mu\text{m}$ , Interchim) insérés dans les puits d'entrée.

- Le microscope inversé (Axiovert 135, ZEISS) muni d'un objectif (x5) permet le suivi visuel et la caractérisation des gouttes qui se déplacent de l'intérieur du canal. Cette observation est faite par le dessous du dispositif ce qui laisse suffisamment de place pour effectuer les branchements fluidiques et électriques sur la face supérieure du dispositif. De plus, ils ne sont pas fragilisés, et ne gênent pas lors des mouvements éventuels de la platine du microscope. Une caméra (AxioCam ICc1, ZEISS) est adaptée sur le microscope. Elle est associée au logiciel Zen 2012 pour le traitement des images et la prise de photographies ou de vidéos.

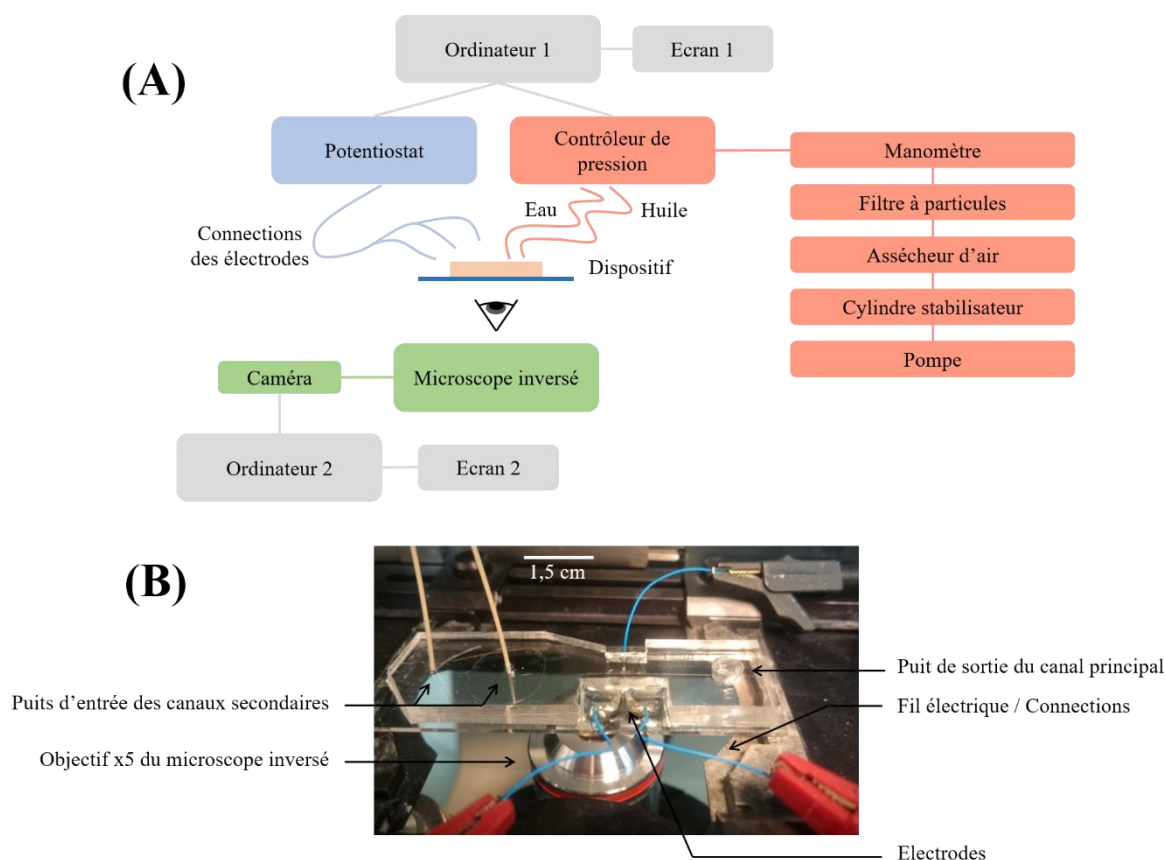


Figure C 1: (A) Schéma illustrant les trois éléments essentiels du montage expérimental dédié à l'analyse du contenu de gouttes par voie électrochimique : en bleu, un appareillage requis pour les mesures électrochimiques, en vert un microscope inversé muni d'une caméra pour le suivi visuel des gouttes et en rouge un contrôleur de pression pour assurer les écoulements des fluides. (B) Photographie d'un dispositif microfluidique placé sur la platine du microscope inversé.

### Conditions opératoires

Lors de cette étude, le choix a été fait de ne pas utiliser de tensioactifs. Les expériences ont été menées à partir d'un écoulement diphasique constitué de deux fluides non miscibles.

- une phase organique composée d'huile de silicone (Silicon oil 150 AP Wacker, Sigma Aldrich, CAS : 63 148 – 52 7) caractérisée par une viscosité dynamique de 150 mPa s, une masse volumique de  $0.96 \text{ g cm}^3$  et ayant une tension interfaciale avec l'eau de  $46 \text{ mN m}^{-1}$ .

- une phase aqueuse contenant un médiateur redox, le ferrocyanure de potassium ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$   $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et un électrolyte support de chlorure de potassium ( $\text{KCl}$   $50 \text{ mmol L}^{-1}$ )

qui, employé en excès diminue les effets de migration. On notera que la viscosité dynamique de l'eau est de 1 mPa s, c.à.d. 150 fois moins visqueuse que l'huile de silicone utilisée.

Compte tenu des caractéristiques des deux phases utilisées, le nombre Capillaire correspondant à nos conditions pour des vitesses de phase continue allant de 50 à 1500  $\mu\text{m s}^{-1}$  est compris entre  $1.6 \cdot 10^{-4} < \text{Ca} < 4.9 \cdot 10^{-3}$  (équation (1.4)).

Il n'y a pas d'échange d'espèces à l'interface eau/huile et le contenu de la goutte reste pratiquement constant lors de son déplacement le long du canal.

## 2 Dispositifs expérimentaux

Deux types de dispositif microfluidique ont été utilisés pour l'analyse du contenu de gouttes. Il s'agit de dispositif de type verre-PDMS de la taille d'une lame de microscope entière de taille 2.6 cm x 7.6 cm et réalisé à partir des protocoles décrits en Annexe B. Ils comportent tous les deux des canaux secondaires se croisant à l'intersection avec le canal principal au niveau d'un rétrécissement vers lequel les deux phases, huile et eau, convergent pour générer les gouttes. Les gouttes se déplacent ensuite le long du canal principal où elles sont caractérisées et détectées. Ces deux types de dispositif diffèrent entre eux par leur zone de détection.

### *Formation des gouttes*

La formation des gouttes est réalisée à la demande à partir d'une géométrie à focalisation d'écoulements (« flow focusing »). Ceci diffère de ce qui est couramment rencontré dans la littérature dans le cas de la génération d'un train de gouttes pour lequel un couple de pressions est appliqué de manière continue sur les fluides. Ici., deux situations sont distinguées comme décrites dans le chapitre 3 (p109).

L'une est une situation avant ou après l'injection de la goutte (Figure C 2). Elle est dite « situation d'attente » par rapport à l'arrivée de phase aqueuse car, en effet dans ce cas, seule l'huile pénètre dans le canal principal. La position du ménisque à l'interface des deux phases reste stable et n'évolue pas ou très peu. A chaque pression d'huile correspond une pression de phase aqueuse assurant le maintien de cette situation. Ainsi, pour chaque gamme de vitesses de goutte envisagée, il est nécessaire de déterminer ce couple de pression.

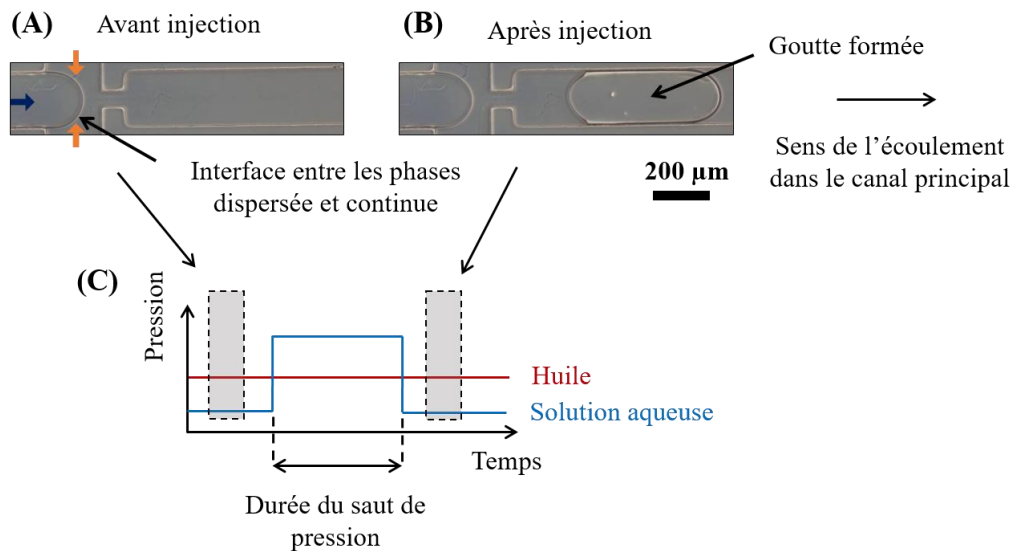


Figure C 2 : Photographies (grossissement  $\times 3.15$ ) illustrant la situation d'attente : (A) avant et (B) après injection d'une goutte. (C) Schéma illustrant les pressions appliquées à chacune des phases.

L'autre situation correspond à l'injection de la goutte résultant du saut de pression appliqué à la phase aqueuse (Figure C 3). Cette pression doit être suffisamment élevée par rapport à celle de la phase huile pour parvenir à remplir toute la section du canal principal. Le volume de solution injecté dépend alors de la durée du saut de pression. La formation de la goutte se termine lorsque les pressions redeviennent égales à celles appliquées dans la situation d'attente. Compte tenu de la géométrie des canaux et des pressions appliquées, cette génération peut s'apparenter à un régime de « squeezing » employé lors de la génération de train de gouttes (chapitre 1, p33, [197]).

Après sa création, la goutte se déplace à l'intérieur du canal avec une vitesse de déplacement,  $v_{\text{drop}}$ , contrôlée par la vitesse d'écoulement de la phase continue. Du fait de son rapport d'aspect élevé, elle ressemble alors à un palet de forme allongée et de longueur  $w_{\text{drop}}$ . Son contenu n'est pas en contact avec les parois du canal du fait de la présence d'un film d'huile entre la goutte et la paroi [9, 85].

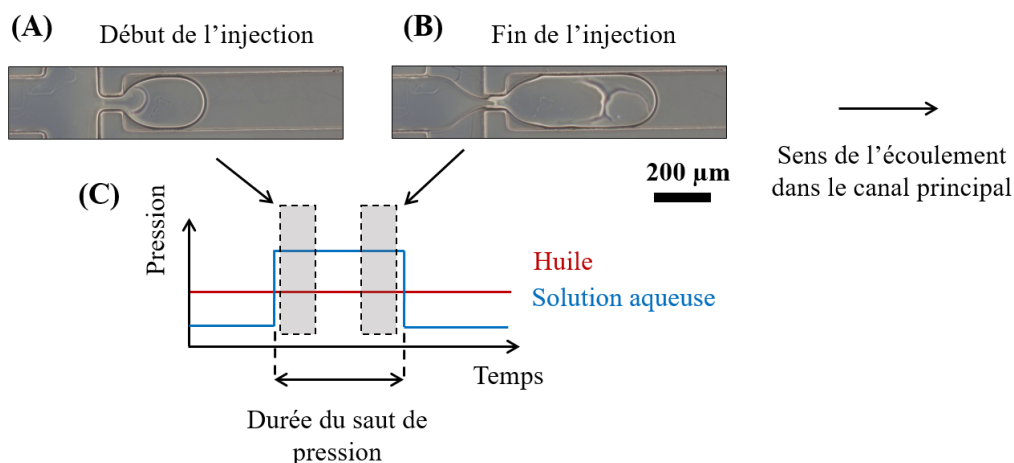


Figure C 3 : Photographies (grossissement  $\times 3.15$ ) illustrant le début (A) et la fin (B) de l'injection. (C) Schéma illustrant les variations de pressions appliquées à chacune des phases.

### Géométrie du canal principal

La longueur du canal principal séparant la zone d'injection du puits de sortie est égale à 3.2 cm. Les canaux principal et secondaires ont une largeur  $l$  de 200  $\mu\text{m}$  et une hauteur  $h$  de 33.6  $\mu\text{m}$ . Dans ces conditions, la géométrie du canal principal permet de conserver un confinement au-dessus des électrodes de travail ( $w/h$ ) et une longueur d'électrode  $l$  telle que  $l \gg w$  comparable aux cas des travaux précédents avec des électrodes sous forme de bande (Chapitre 1 et 2). De plus, le choix  $l = 200 \mu\text{m}$  est également lié à la génération des gouttes sous forme de plots. En effet, des essais préalables ont mis en évidence des phénomènes d'instabilité lors du déplacement des gouttes dans le canal lorsque celui-ci est trop large ( $l = 300$  ou  $l = 500 \mu\text{m}$ ). Ils correspondent aux instabilités de type Saffman-Taylor et provoquent un allongement de la goutte qui ne parvient plus à occuper toute la section du canal [198].

### Premier type de dispositifs

La zone de détection électrochimique comprend un montage à trois électrodes, localisé entièrement dans le canal principal c'est-à-dire que les électrodes de référence et de travail ainsi que la contre électrode y sont présentes. L'électrode de référence est une pseudo-référence en platine. L'étude a été réalisée en considérant quatre largeurs d'électrodes de travail :  $w = 10, 25, 50$  et  $75 \mu\text{m}$ . L'électrode de référence avait une taille équivalente à celle de l'électrode de travail



et la surface de la contre électrode était toujours supérieure à la somme des surfaces des deux autres électrodes. Ces différentes électrodes sont séparées les unes des autres de 100 $\mu$ m. La Figure C 4 représente une photographie du dispositif.

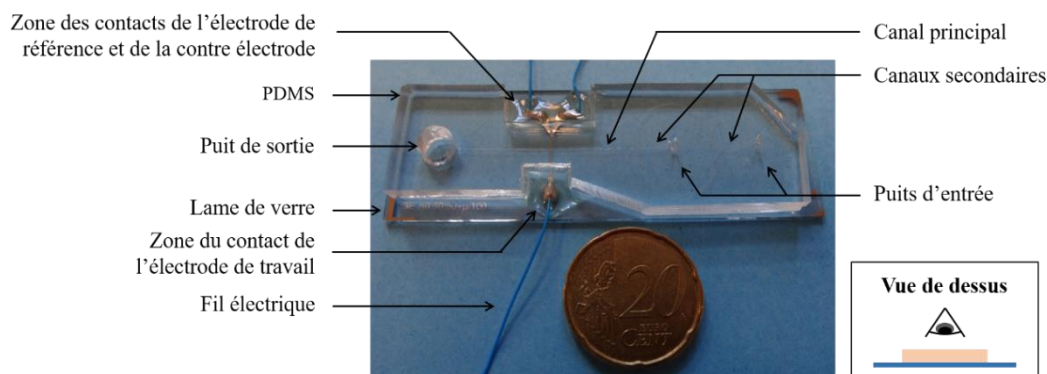


Figure C 4 : Photographie du dispositif (vue de dessus) utilisé pour l'analyse du contenu de gouttes par voie électrochimique (chapitre 3, p105).

Compte tenu du sens de déplacement de la goutte, les électrodes ne sont pas en contact avec la phase aqueuse au même instant. Différentes configurations sont alors envisageables pour positionner les trois électrodes les unes par rapport aux autres. La Figure C 5 montre les réponses chronoampérométriques obtenues dans les six configurations considérées, la procédure de chronoampérométrie étant lancée avant que la goutte n'arrive sur les électrodes.

Dans le cas (A), (B), (D) et (E), la présence d'oscillations en début de signal ou en fin de signal est due au fait que l'électrode de référence se situe à ces instants là en dehors de la goutte alors que les deux autres électrodes y sont encore. Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode de travail n'est pas convenablement contrôlé ni même mesurable par le potentiostat et le courant fluctue. Ainsi, lorsque l'électrode de référence est en position centrale, le phénomène d'oscillations n'est pas observé.

De même, lorsque l'électrode de travail se situe en première position, une décroissance est observable en fin de signal pour les cas (C) et (E) qui peut correspondre soit à la diminution de la surface d'électrode mouillée par la goutte ou au passage de la partie arrière (arrondie) de la goutte au voisinage de cette électrode.

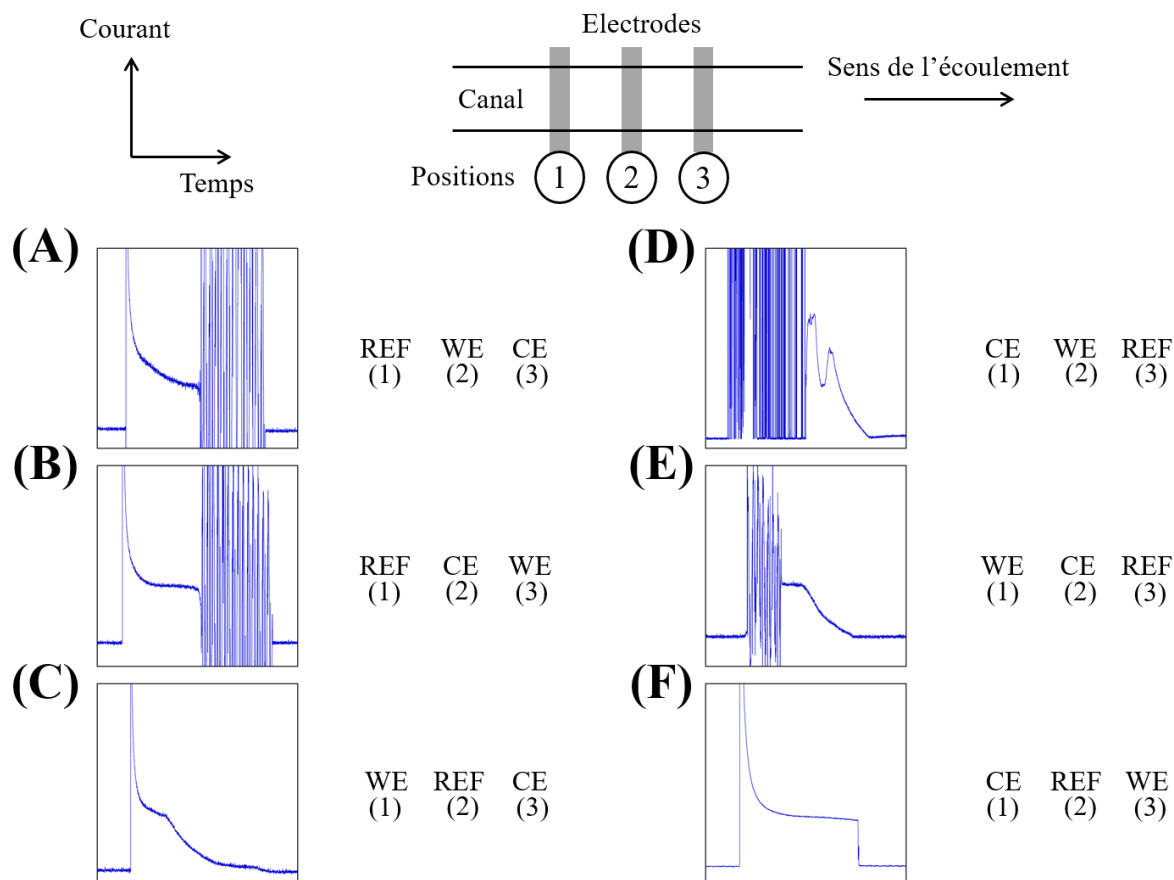
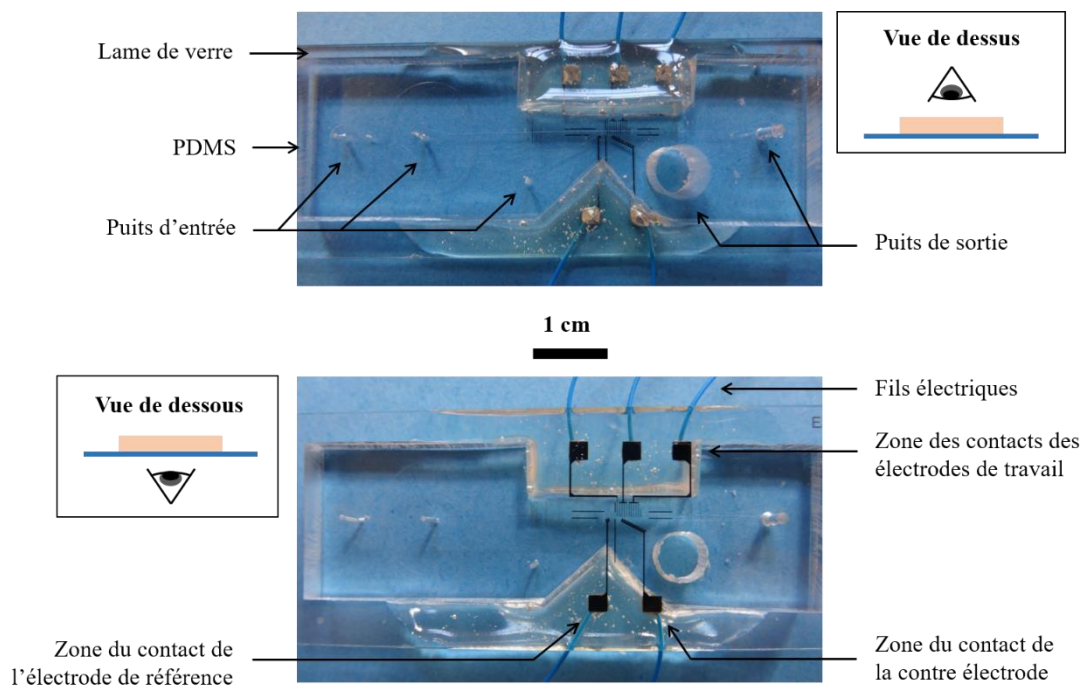


Figure C 5 : Exemples de réponses chronoampérométriques obtenues avec chacune des configurations envisagées pour un montage à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode. Les différents chronoampérogrammes ne correspondent pas nécessairement à des gouttes de tailles ou de vitesses identiques.

D'un point de vue général, comme cela a été précisé au chapitre 3 (p111), la configuration choisie est REF, WE, CE. L'électrode de référence est positionnée en premier afin qu'elle ne voit qu'une solution de composition fixée, non modifiée par l'activité d'une électrode en amont. Ceci permet d'assurer la stabilité du potentiel de référence. La contre électrode est quant à elle positionnée en dernière position pour éviter les perturbations issues des réactions ayant lieu en son voisinage. En conséquence, l'électrode de travail est en position centrale. Dans cette configuration (cas A), la mesure électrochimique débute lorsque les trois électrodes sont au contact de la goutte et des oscillations sont observables à la fin de la mesure lorsque la goutte quitte l'électrode de référence.

**Deuxième type de dispositifs**

Les dispositifs microfluidiques précédents ne permettant qu'une analyse partielle du volume des gouttes, une modification du dispositif a été réalisée dans l'optique d'effectuer une électrolyse totale du contenu des gouttes. La Figure C 6 représente deux photographies de ce nouveau dispositif.



*Figure C 6 : Photographie du dispositif (vue de dessus et vue de dessous) utilisé pour l'électrolyse totale du contenu de gouttes (chapitre 3, p105).*

La particularité de la zone de détection est que seule l'électrode de travail est présente dans le canal principal. En effet, l'électrode de référence et la contre-électrode sont localisées dans un canal supplémentaire qui communique avec le canal principal au niveau d'une jonction en K. L'avantage de cette nouvelle configuration d'électrodes permet d'envisager une électrolyse totale du contenu de la goutte du fait que la contre-électrode est séparée de l'électrode de travail et du contenu de la goutte. Les caractéristiques et le fonctionnement de ce dispositif sont détaillés dans le chapitre 3 (p137).

La géométrie de la jonction n'a pas encore fait l'objet d'une optimisation. Elle a été choisie de manière à ne pas favoriser l'aspiration des gouttes par le canal supplémentaire. Pour cette raison, il a été décidé que sa section devait être inférieure à celle du canal principal.



**LISTES DES FIGURES**  
**ET DES TABLEAUX**



# Liste des figures

Figure 1.1 : (A) Canal en forme de Y permettant l'entrée simultanée dans le canal principal de deux solutions initialement homogènes mais différentes en composition. La diffusion transverse a lieu dans le canal principal à l'interface entre les deux écoulements [22]. (B) Photographie montrant la géométrie d'un dispositif capable de générer un gradient de concentration à partir de trois écoulements (rouge, violet et vert) de colorants purs (sur la gauche de la figure). Par des séries de divisions et/ou combinaisons des canaux, dont l'écoulement est assuré de la gauche vers la droite, un gradient de concentration se forme sur toute la largeur du canal (sur la droite de la figure) perpendiculairement au flux [27]. ..... 29

Figure 1.2 : Exemple de mélangeur passif. Le plancher du microcanal est recouvert de chevrons dont la géométrie varie selon leur position. Cette stratégie permet d'induire des phénomènes de cisaillements lors du passage de deux fluides dont les écoulements sont laminaires [38]. ..... 30

Figure 1.3 : (A) Exemples de « plugs » de phase liquide aqueuse encapsulés dans une phase continue liquide organique non miscible. (B) Exemples de « slugs » de phase liquide séparés par une phase gazeuse [45]. ..... 32

Figure 1.4 : (A) Exemples de « plugs » de phase liquide aqueuse dispersés dans une phase organique et séparés par des bulles d'air [46]. (B) Schéma d'un dispositif microfluidique permettant la formation de doubles émulsions. Le système dispose de deux géométries à focalisation d'écoulements consécutives (FFD-1 et FFD-2, Flow Focusing Device) [49]. ..... 32

Figure 1.5 : Illustrations des trois principales géométries utilisées pour former des gouttes en flux à l'intérieur d'un canal microfluidique. (A) Géométrie à écoulements parallèles (co-flow). (B) Géométrie à écoulements croisés dans une jonction en T (cross-flow). (C) Géométrie à focalisation d'écoulements (flow-focusing). Dans les 3 cas, le sens de l'écoulement est défini de la gauche vers la droite. La phase continue est de couleur gris clair et la phase dispersée de couleur noir. Ces figures sont adaptées de la référence bibliographique [55]. .... 34



## Liste des figures

Figure 1.6 : Régimes de formation des gouttes à l'aide d'une géométrie à écoulements croisés dans une jonction en T (A) [74] et à focalisation d'écoulements (B) [71]. Régime de « squeezing » ou pincement ( $A_1, B_1$ ), régime de « dripping » ou égouttage ( $A_2, B_2$ ) et régime de « jetting » ou jet ( $A_3, B_3$ ). ..... 35

Figure 1.7 : Caractéristiques d'une goutte circulant dans un capillaire de section carrée. (A) Diagramme illustrant la transition entre un champ de vitesse simple ou plus complexe suivant  $Ca$  (le nombre capillaire) et  $\lambda$  (le rapport entre les viscosités de la phase dispersée et de la phase continue). La valeur de  $Ca$  correspondant à la transition est notée  $Ca_{TR}$ . (B) Illustrations représentant les champs de vitesse dans une goutte pour un nombre capillaire  $Ca = 5 \cdot 10^{-4} < Ca_{TR}$  (en haut) et  $Ca = 2 \cdot 10^{-3} > Ca_{TR}$  (en bas). Sur les schémas à gauche (section au centre de la goutte), les points noirs indiquent une direction du flux identique au sens de déplacement de la goutte, à l'inverse les croix indiquent une direction du flux de sens contraire. Les schémas au centre et à droite montrent les champs de vitesse selon un plan situé au milieu du canal. Le code couleur est associé à des vitesses exprimées en  $mm \cdot s^{-1}$  [90]. ..... 37

Figure 1.8 : Profils de vitesse construits à partir de mesures de PIV effectuées dans un tube de section circulaire (diamètre : 0.762 mm) pour des plugs de différentes longueurs et diverses vitesses d'écoulements de la phase continue (valeurs indiquées sur chaque figure). (A) Profils de vitesse relative par rapport à la vitesse de déplacement du plug pour un plug de 2.5 mm de long. Profils de vitesse normalisée pour des plugs de 1 (B), 2.5 (C), 7 (D) et 13 mm (D) de long [85]. ..... 38

Figure 1.9 : Systèmes microfluidiques permettant d'effectuer la division (A) ou la fusion (B) de gouttes, d'ajouter des espèces supplémentaires à l'intérieur (C) ou d'en mélanger le contenu (D). Dans chacun des cas, les différents comportements sont contrôlés grâce à une géométrie fixée et à des conditions d'écoulement déterminées. Les illustrations sont adaptées des références bibliographiques [101] pour (A), (B) et (C) et [95] pour (D). ..... 39

Figure 1.10 : Dispositifs permettant la manipulation de gouttes par effets thermiques (A) [102] ou par effets électriques (B) [104]. Sur la figure de gauche (A), l'augmentation locale de température modifiant la viscosité et/ou la tension interfaciale des fluides. Sur les figures de droite (B), lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué, les gouttes entrent dans le canal de droite ou de gauche alternativement. Lorsque le champ électrique est appliqué et selon son orientation, les gouttes entrent dans un canal plutôt que dans l'autre. .... 40

Figure 1.11 : (A) (B) Schéma 3D d'un canal alimenté par un écoulement de solution en régime laminaire. Une microbande est intégrée sur la paroi inférieure du canal et permet la détection des espèces électroactives présentes dans la solution. Cinq paramètres caractérisent le système étudié : la hauteur  $h$  et la largeur  $l$  du canal, la largeur de l'électrode  $w$ , la vitesse moyenne  $u$  et le profil de l'écoulement. .... 43

Figure 1.12 : Schémas 2D d'une section d'un canal de hauteur  $h$  contenant une solution électroactive. (A) L'espèce réactive  $A$ , de concentration initiale  $c^0$ , est transformée en l'espèce produite  $B$  au voisinage d'une électrode de largeur  $w$ . La solution est soumise à un écoulement laminaire dont le profil de vitesse est de forme parabolique. Sa vitesse moyenne  $u$  est reliée à la vitesse maximale  $u_{\max}$  au centre du canal par  $u = 2/3 u_{\max}$ . (B) Le transport de masse par diffusion peut avoir lieu suivant les axes  $x$  et  $y$ , alors que le transport de masse par convection n'intervient que dans la direction  $x$ . .... 44

Figure 1.13 : (A) Variations simulées de  $\log(\Psi_s/\Psi_{\text{Levich}})$  et de  $\log(\Psi_s/\Psi_{\text{CM}})$  en fonction de  $\log(W/\text{Pe})$  pour  $W/\text{Pe} > 15$  (cercles noirs) et  $W/\text{Pe} < 15$  (cercles vides quand  $W/\text{Pe} < 0.56$  et triangles vides quand  $W/\text{Pe} > 0.56$ ). Les zones I, II et III sont définies à 5% près : zone I,  $W/\text{Pe} > 1.2$ , zone II,  $0.04 < W/\text{Pe} < 1.2$  et zone III,  $W/\text{Pe} < 0.04$ . Les données reportées sur cette figure ont été obtenues à partir de simulations numériques effectuées pour  $0.25 \leq W \leq 20$  et  $0.15 \leq \text{Pe} \leq 400$ . (B) Diagramme  $(W, \text{Pe})$  décrivant les zones I, II, III, IVa et IVb. La ligne en pointillé correspond à la condition  $\Psi_s/\Psi_{\text{CM}} = \Psi_s/\Psi_{\text{Levich}} \approx 0.78$  et  $W/\text{Pe} \approx 0.56$ . Ces figures sont issues de la référence bibliographique [146]. .... 50

Figure 1.14 : Profils de concentration simulés caractéristiques des zones I ( $W = 7$ ,  $\text{Pe} = 3$ ), II ( $W = 7$ ,  $\text{Pe} = 40$ ), III ( $W = 2$ ,  $\text{Pe} = 90$ ), IVa ( $W = 2$ ,  $\text{Pe} = 3$ ) et IVb ( $W = 0,2$ ,  $\text{Pe} = 30$ ). Les courbes correspondent aux lignes d'isoconcentration variant de 0.05 à 0.95. [146]. .... 50

Figure 1.15 : Profils de concentration générés en aval d'une électrode de largeur  $W = 4.85$  pour un nombre de Péclet de 10. Chaque image correspond à un temps donné : (A)  $\tau = 1.00$ , (B)  $\tau = 1.07$ , (C)  $\tau = 1.35$ , (D)  $\tau = 2.00$ . Les lignes noires correspondent aux lignes d'isoconcentration à  $0.99 C_h^*$  et  $0.01 C_h^*$  où  $C_h^*$  est la concentration homogène en espèce B générée à l'électrode. L'étalement du front de concentration généré par l'électrode, notée  $W_{\text{front}}$ , correspond à la distance entre ces deux lignes sur la paroi inférieure du microcanal. [138]. .. 52

## Liste des figures

Figure 1.16 : Détermination de  $G_h$  et  $C_h$  et à partir des profils de concentration des espèces A et B simulés à l'état stationnaire ( $W = 5$  et  $Pe = 30$ ), aussi bien sur le sol (ligne continue) que sur le plafond (en lignes tiretées).  $G$  est la distance définie suivant l'axe X et prise à partir du bord aval de l'électrode.  $G_h$  est la distance à partir de laquelle la condition d'homogénéité est vérifiée pour un pourcentage donné (c'est-à-dire pour un rapport  $C/C_h$  fixé).  $C_h$  est la concentration homogène atteinte lorsque les concentrations sont les mêmes au sol et au plafond [146]. ..... 53

Figure 1.17 : Illustrations montrant la distorsion progressive d'un front de concentration au cours du temps en présence d'un écoulement ( $Pe = 40$ ). Les lignes noires correspondent pour chacun des profils de concentration à dix lignes d'isoconcentration associées à un rapport  $c/c^0$  allant de 0.05 à 0.95. A noter, les valeurs sans dimensions de l'axe Y ont été multipliées par trois pour permettre un meilleur aperçu des caractéristiques non paraboliques de ces lignes au niveau des parois du canal en raison de la diffusion transverse et latérale [151]. ..... 54

Figure 1.18 : Comparaison de profils de concentration traversant le microcanal à  $Pe = 40$  d'une espèce électroactive en absence (A) ou en présence (B) d'une électrode bande de largeur  $W$ . Les 10 lignes d'isoconcentration variant de 0.05 à 0.95 par pas de 0.05 sont représentées en noir. (C) Variation du courant en fonction du temps à l'électrode. (D) Comparaison entre le courant normalisé et la concentration normalisée (mesurée en absence de détection électrochimique) passant au point  $X = 10$ , et  $Y = 0$  en fonction du temps [151]. .... 56

Figure 1.19 : (A) Profil de concentration simulé correspondant à deux gradients de concentration dans le microcanal. (B) Variations de concentration en fonction du temps correspondant au passage des gradients représentés en (A). (C-E) Cas de deux pics de concentration bien séparés. Comparaison entre le courant adimensionné  $\Psi/\Psi_{max}$  (ligne noire continue) et la concentration  $C_A$  (ligne bleue discontinue) pour (C)  $W = 1$ , (D)  $W = 10$ , (E)  $W = 100$ . Dans le cas (C), les deux courbes sont parfaitement superposées.  $Pe = 40$  [139]. .... 57

Figure 1.20 : Schéma 2D du fonctionnement des électrodes en mode générateur-générateur (A) ou générateur-collecteur (B). Les deux électrodes de largeurs  $W_{g1}$  et  $W_{g2}$  ou  $W_{c1}$  sont espacées d'une distance  $G$  (valeurs adimensionnées). La vitesse moyenne de l'écoulement à l'intérieur du canal correspond à  $Pe$ . ..... 58

Figure 1.21 : Profils de concentration stationnaires développés pour une paire de microbandes de largeurs égales ( $W = 1$ ) opérant en mode générateur-générateur ou générateur-collecteur. (A) Régime de découplage ( $G = 5$  et  $Pe = 5$ ), (B) Régime de couplage ( $G = 5$  et  $Pe = 100$ ), (C) Régime de déplétion (mode générateur-générateur) ou d'amplification (mode générateur-collecteur) ( $G = 0.5$  et  $Pe = 2$ ). Les courbes noires représentent dix isolignes de concentration allant de 0.95 à 0.05 avec un pas de 0.1. Pour les représentations (A) et (B), l'échelle en Y est multipliée par deux par rapport à l'échelle des X. (D) Profil de concentration développé verticalement sur la section du microcanal à  $X = 4$  (correspondant à la ligne en trait pointillé en A et B) pour les deux régimes limites. (E) Profil de concentration le long de l'axe X à  $Y = 0$  (ligne pointillée) et  $Y = 1$  (ligne continue) pour un mode générateur-générateur. Pour (D) et (E),  $Ch$  correspond à la concentration homogène atteinte entre les deux électrodes [150].  
 ..... 60

Figure 1.22 : Diagramme de zones réunissant l'ensemble des transitions déplétion, amplification, découplage et couplage. Le diagramme est établi pour  $W1 = 1$  et  $W2 \leq 1$  et en considérant  $(W1+W2) < G$ . La courbe en tirets représente la distance  $Gh$  obtenue lors du fonctionnement d'une électrode isolée ( $0.99 Ch$  et  $W1 = 1$ ) [150].  
 ..... 61

Figure 1.23 : Exemples de dispositifs dans lesquels les électrodes sous forme de bâtonnets sont insérées et scellées dans un bloc de PDMS dans lequel est moulé le canal. L'électrode principale est un fil d'or de diamètre  $100 \mu\text{m}$  en (A) (barre d'échelle  $500 \mu\text{m}$ ) et un fil de platine de diamètre  $30 \mu\text{m}$  en (B). Ces illustrations sont issues des références bibliographiques [178] pour le cas (A) et [179] pour le cas (B).  
 ..... 63

Figure 1.24 : (A) Schéma illustrant un dispositif hybride PDMS-verre disposant d'une zone de génération de gouttes eau dans huile, d'une zone de déségmentation de l'écoulement permettant de former un flux aqueux sur la zone de détection. Coupe schématique du canal central vue de côté (B) et vue de dessus (C). S : solution contenant le substrat, B : solution tampon, E : solution contenant des enzymes, O : phase huileuse, W : phase aqueuse. Dans ce cas, les écoulements sont assurés par des pousses-seringues. WE, RE et CE désignent respectivement l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. [182]... 64

Figure 1.25 : (A) Schéma illustrant un microdispositif électrochimique de type PDMS-verre utilisé pour former et étirer des microgouttes. (B) Photographie montrant trois électrodes d'or sous forme de microbandes orientées perpendiculairement par rapport au microcanal

## Liste des figures

(microcanal de 100  $\mu\text{m}$  de large et 21  $\mu\text{m}$  de haut avant le rétrécissement et de 10  $\mu\text{m}$  de large et 21  $\mu\text{m}$  de haut dans la zone de détection) [181]..... 64

Figure 1.26 : Réponse chronoampérométrique obtenue (A) et schéma illustrant les différentes étapes caractéristiques (B) lors du passage de gouttes au voisinage de l'électrode travail. Dans un premier temps, la goutte n'interfère pas avec la couche de diffusion (à l'état stationnaire) (a). Ensuite elle arrive au voisinage de l'électrode de travail (b), puis la recouvre (c) avant de s'en éloigner (d)..... 65

Figure 1.27 : Courants transitoires obtenus lors du passage d'une goutte au niveau de la zone de détection. Sur chacun des chronoampérogrammes sont représentés les signaux obtenus pour une goutte contenant 0.10 M  $\text{KNO}_3$  (électrolyte support, ligne continue bleue), et ceux obtenus pour une goutte contenant 1.0 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  et 0.10 M  $\text{KNO}_3$  à un débit de 60  $\text{nL min}^{-1}$  (A) ou 1.0 mM  $\text{FcMeOH}$  et 0.10 M  $\text{KNO}_3$  à un débit de 30  $\text{nL min}^{-1}$  (B) (ligne continue noire). La ligne continue rouge représente le signal corrigé (après soustraction du « background ») correspondant à la réduction de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (A) et l'oxydation de  $\text{FcMeOH}$  (B). Ces deux illustrations sont extraites de la référence bibliographique [181]. ..... 67

Figure 2.1 : Schéma illustrant le fonctionnement de deux électrodes de travail en mode générateur/collecteur à l'intérieur du canal microfluidique. Coupe longitudinale montrant la disposition des électrodes sur une des parois du microcanal. L'électrode de référence et la contre électrode ne sont pas représentées. Initialement, seule l'espèce électroactive A est présente dans le canal. A représente la forme réduite (ou oxydée) et B la forme oxydée (ou réduite) du couple redox considéré. .... 72

Figure 2.2 : Schéma représentant les variations de potentiel appliquées aux deux électrodes de travail en fonction du temps. Le zéro de cette échelle correspond au début de la durée de génération.  $\Delta\tau_g$  est la durée de génération. .... 73

Figure 2.3 : Exemples de profils de concentration simulés le long d'un canal. (A) Cas d'un front, c'est-à-dire pour  $\Delta\tau_g \rightarrow \infty$ . (B) Cas d'un plot. (C et D) Cas d'un pic. De A à D,  $\Delta\tau_g$  décroît. Le code couleurs correspond à des concentrations adimensionnées par rapport à  $c^{\text{max}}$  avec  $C = c / c^{\text{max}}$ . .... 74

Figure 2.4 : (A) Schéma 3D d'un canal alimenté par une solution en écoulement continu. Deux microbandes sont intégrées sur la paroi inférieure du canal. L'électrode en amont permet la génération du gradient de concentration et l'électrode en aval sa détection. Quatre paramètres adimensionnés par rapport à la hauteur  $h$  du canal caractérisent le système : les largeurs  $W_g$  et  $W_c$  des électrodes de travail, la distance  $G$  séparant les deux électrodes, la largeur du canal  $L$  (ou longueur des électrodes) et la vitesse d'écoulement  $Pe$ . (B) Schéma 2D du modèle utilisé pour effectuer les simulations numériques avec deux électrodes de travail fonctionnant en mode générateur-collecteur en présence d'un écoulement laminaire caractérisé par un profil de vitesse parabolique,  $Pe_x(Y)$ . La vitesse moyenne de l'écoulement à l'intérieur du canal correspond à  $Pe$ ..... 75

Figure 2.5 : Chronoampérogrammes simulés à l'électrode génératrice (A) et l'électrode collectrice (B), pour des durées de génération  $\Delta\tau_g$  (flèches noires) de 0.13, 0.26, 0.53, 0.66, 0.79 et 1.32.  $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$ ,  $G = 108.3$  et  $Pe = 59$ ..... 80

Figure 2.6 : Représentations schématiques des profils de concentration (A, B, C) et des réponses en chronoampérométrie (D, E) dans le cas d'un pic (B, D) ou d'un plot (C, E). Définitions des concentrations  $C^{max}$ ,  $C_{plug}^{max}$ , largeur  $W_{grad}$ , temps  $\tau^{max}$ ,  $\tau_{0.5}^{down}$ ,  $\tau_{0.5}^{up}$ , durée  $\Delta\tau_{grad}$  et courants  $\Psi_c^{max}$ ,  $\Psi_{c,plug}^{max}$ ..... 82

Figure 2.7 : Comparaison de la forme des réponses avec les durées  $\Delta\tau_g$ . (A) Cas d'un pic avec  $\Delta\tau_g = 0.026$ . (B) cas d'un plot avec  $\Delta\tau_g = 1.32$ ,  $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$ ,  $G = 108.3$  et  $Pe = 59$ ..... 83

Figure 2.8 : Variation de  $\Delta\tau_{grad}$  en fonction de  $\Delta\tau_g$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour la même configuration que la Figure 2.5 B et trois valeurs de  $Pe$ .  $W_1 = 8.33$ ,  $W_2 = 1.2$ ,  $G = 108.3$ ,  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge. La ligne noire représente la droite d'équation  $\Delta\tau_{grad} = \Delta\tau_g$ . .... 84

Figure 2.9 : Variation des courants  $\Psi_c^{max}$  normalisés par le courant  $\Psi_{c,plug}^{max}$  en fonction de  $\Delta\tau_g$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour la même configuration que la Figure 2.5 B et trois valeurs de  $Pe$ .  $W_1 = 8.33$ ,  $W_2 = 1.2$ ,  $G = 108.3$ ,  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge..... 84

## Liste des figures

Figure 2.10 : Rapport  $\Delta\tau_g/\Delta\tau_{grad}$  en fonction du rapport  $\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2}$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour une configuration identique à celle de la Figure 2.5 B ( $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$  et  $G = 108.3$ ) et pour trois valeurs de  $Pe$  :  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge.  $\Delta\tau_g$  varie de 0.01 à 1.4. La droite d'équation  $\Delta\tau_g/\Delta\tau_{grad} = 4.02\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2}$  est représentée en noir. .... 87

Figure 2.11 : Rapport  $\Psi_c^{max}/\Psi_{c,plug}^{max}$  en fonction de : (A)  $\Delta\tau_g/(G/Pe)^{1/2}$  et (B)  $\Delta\tau_g/\Delta\tau$ . Données issues de chronoampérogrammes simulés pour une configuration identique à celle de la Figure 2.5 B ( $W_g = 8.33$ ,  $W_c = 1.25$  et  $G = 108.3$ ) et pour trois valeurs de  $Pe$  :  $Pe = 20$  en bleu,  $Pe = 39$  en vert et  $Pe = 59$  en rouge. En (B), les tiretés noirs représentent la droite d'équation  $\Psi_c^{max}/\Psi_{c,plug}^{max} = 0.94\Delta\tau_g/\Delta\tau$ . .... 88

Figure 2.12 : (A) Schéma 3D du dispositif microfluidique expérimental constitué d'une lame de verre sur laquelle se trouvent les électrodes. Un bloc de PDMS, dans lequel a été moulé le canal, est collé sur cette surface pour obtenir un dispositif étanche. Les contacts électriques se situent dans la zone non recouverte par le PDMS. (B) Schéma 2D du canal microfluidique vue de dessus. Les électrodes sont sous forme de microbande.  $WE_g$ ,  $WE_c$ , REF et CE désignent respectivement, les électrodes de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. .... 90

Figure 2.13 : Voltammogramme cyclique obtenu avec une électrode de travail de 30  $\mu\text{m}$ . La vitesse de balayage est de 25  $\text{mV s}^{-1}$ . La solution est une solution aqueuse contenant du ferrocène méthanol  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de potassium  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  dans de l'eau. Le débit de la solution est de 2.19  $\mu\text{L min}^{-1}$ . .... 94

Figure 2.14 : Chronoampérogrammes expérimentaux (en rouge) et théoriques (en noir). (A) Réponses d'une électrode génératrice. (B) Réponses d'une électrode collectrice. En (A) et (B), les durées de génération sont de 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 et 1 s.  $w_g = 200 \mu\text{m}$ ,  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . Le débit de consigne du pousse-seringue est de 2.19  $\mu\text{L min}^{-1}$  et le débit utilisé pour les données simulées est de 2.12  $\mu\text{L min}^{-1}$ . La solution utilisée contient du ferrocène méthanol à  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de potassium à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . .... 95

Figure 2.15 : Chronoampérogrammes expérimentaux obtenus à l'électrode collectrice pour trois débits de consigne et différentes durées de génération : (A et B)  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , (C et D)  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$  et (E et F)  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ . (A, C et E) Valeurs de  $\Delta\tau_g$

correspondant à des pics. (B, D et F) Valeurs de  $\Delta t_g$  correspondant à des plots.  $w_g = 200 \mu\text{m}$ ,  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . La solution utilisée contient du ferrocène méthanol à une concentration de  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de potassium à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 ..... 96

Figure 2.16 : Rapport  $\Delta t_g/\Delta t$  en fonction du rapport  $\Delta t_g/[h(g/uD)^{1/2}]$ . Les symboles représentent les données expérimentales : vert pour  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , rouge pour  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ , et orange pour  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ ,  $\Delta t_g$  variant de 0.03 à 1.5 s. Dans ce cas,  $w_g = 200 \mu\text{m}$  (génératrice),  $w_c = 30 \mu\text{m}$  (collectrice),  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . La ligne continue noire correspond à la simulation numérique. .... 98

Figure 2.17 : Rapport  $i_c^{\text{max}}/i_{c,\text{plug}}^{\text{max}}$  en fonction de  $\Delta t_g/[h(g/uD)^{1/2}]$  (A) ou  $\Delta t_g/\Delta t_{\text{grad}}$  (B). Les symboles représentent les données expérimentales : vert pour  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , rouge pour  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ , et orange pour  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ ,  $\Delta t_g$  variant de 0.03 à 1.5 s. Dans ce cas,  $w_g = 200 \mu\text{m}$  (génératrice),  $w_c = 30 \mu\text{m}$  (collectrice),  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . En (B), les tiretés noirs représentent la droite d'équation  $i_c^{\text{max}}/i_{c,\text{plug}}^{\text{max}} = 0.94\Delta t_g/\Delta t_{\text{grad}}$ . 99

Figure 2.18 : (A) Variation de  $Q_g$  en fonction de  $\Delta t_g$ . (B) Variation de  $Q_c$  en fonction de  $Q_g$ . Les symboles représentent les valeurs expérimentales : vert pour  $\Phi = 1.46 \mu\text{L min}^{-1}$ , rouge pour  $\Phi = 2.19 \mu\text{L min}^{-1}$ , et orange pour  $\Phi = 3.46 \mu\text{L min}^{-1}$ .  $w_g = 200 \mu\text{m}$ ,  $w_c = 30 \mu\text{m}$ ,  $g = 2600 \mu\text{m}$ ,  $h = 24 \mu\text{m}$  et  $l = 790 \mu\text{m}$ . .... 100

Figure 3.1 : Schémas (2D) illustrant le phénomène de mouillabilité des électrodes consécutif à la rupture du film d'huile lors du passage d'une goutte à leur voisinage lorsqu'elles sont sous forme de microbandes et localisées sur une des parois d'un microcanal. Canal microfluidique vue de côté en absence (A) ou en présence (C) d'électrodes. Coupe transversale du canal microfluidique montrant la goutte avant son arrivée sur les électrodes (B) puis à leur voisinage (D). .... 107

Figure 3.2 : Schéma du dispositif microfluidique vue de dessus. Il comprend un canal principal de 3.2 cm de long, deux canaux secondaires, deux puits d'entrée (puits 1 : entrée de l'huile - phase continue. Puits 2 : entrée de la solution aqueuse - phase dispersée), et un puits de sortie. La zone de création/injection de la goutte par focalisation d'écoulement se situe au niveau du rétrécissement entre les canaux secondaires et principal. Une zone de caractérisation de la goutte est localisée en amont de la zone de détection composée de trois électrodes de



## Liste des figures

platine. Le sens des écoulements est indiqué par des flèches noires. Les canaux principal et secondaires ont une largeur  $l = 200 \mu\text{m}$  et une hauteur  $h = 33.6 \mu\text{m}$ . La zone de création et la zone de détection sont séparées d'une distance de l'ordre de 1.6 cm. .... 108

Figure 3.3 : (A) Schéma représentant la jonction des deux canaux. Les flèches noires indiquent le sens des écoulements. (B) Schéma illustrant les variations de pression appliquées par le contrôleur de pression sur les phases dispersée et continue lors de la génération d'une goutte « à la demande ». (C) Série de photographies illustrant chronologiquement les différentes étapes de création d'une goutte. La flèche bleue indique le sens de l'écoulement de la phase aqueuse. Les flèches orange indiquent le sens de l'écoulement de l'huile. Sur la photo 7,  $w_{\text{drop}}$  représente la longueur de la goutte. En (A) et (C), vues du dessus des canaux,  $l = 200 \mu\text{m}$  et  $h = 33.6 \mu\text{m}$ . .... 109

Figure 3.4 : Schéma décrivant les trois situations permettant de déterminer les temps  $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$  nécessaires pour évaluer la vitesse de déplacement  $v_{\text{drop}}$  et la longueur  $w_{\text{drop}}$ . Les repères n°1 et n°2 sont matérialisés par les traits pointillés. La goutte de phase aqueuse est représentée en bleu et le canal microfluidique par deux lignes parallèles, noires (vue de dessus). (A) A  $t_A$ , le ménisque avant de la goutte est au niveau du repère n°1. (B) A  $t_B$ , le ménisque avant de la goutte est au niveau du repère n°2. (C) A  $t_C$ , le ménisque arrière de la goutte est au niveau du repère n°1. .... 111

Figure 3.5 : Schémas illustrant en (A) le début et en (B) la fin de la mesure électrochimique. La goutte de phase aqueuse est représentée en bleu et les parois du canal microfluidique par deux lignes parallèles noires (vue de dessus). Les trois électrodes sont de couleur grise, la 1<sup>ère</sup> étant l'électrode située en amont. .... 112

Figure 3.6 : Photographie de la zone de détection..... 113

Figure 3.7 : Histogrammes représentant l'ensemble des 398 gouttes considérées dans cette étude en fonction de leur longueur  $w_{\text{drop}}$ . Les couleurs différencient les données suivant la largeur de l'électrode de travail utilisée dans chacun des dispositifs :  $w = 10 \mu\text{m}$  en rouge,  $w = 25 \mu\text{m}$  en marron,  $w = 50 \mu\text{m}$  en vert et  $w = 75 \mu\text{m}$  en orange. En abscisse, chaque barre correspond à une largeur de  $200 \mu\text{m}$ . .... 114

Figure 3.8 : Histogrammes représentant l'ensemble des gouttes considérées dans cette étude en fonction de  $v_{\text{drop}}$ . Les couleurs différencient les données suivant la largeur de

l'électrode de travail utilisée dans chacun des dispositifs :  $w = 10 \mu\text{m}$  en rouge,  $w = 25 \mu\text{m}$  en marron,  $w = 50 \mu\text{m}$  en vert et  $w = 75 \mu\text{m}$  en orange. En abscisse, chaque barre correspond à une largeur de  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ . ..... 115

Figure 3.9 :  $v_{\text{drop}}$  en fonction de  $w_{\text{drop}}$  correspondant aux 398 couples de valeurs ( $v_{\text{drop}}$ ,  $w_{\text{drop}}$ ) associés aux 398 gouttes analysées. Les symboles correspondent aux quatre types de dispositifs utilisés et caractérisés par la taille de leur électrode de travail :  $w = 10 \mu\text{m}$  en rouge,  $w = 25 \mu\text{m}$  en marron,  $w = 50 \mu\text{m}$  en vert et  $w = 75 \mu\text{m}$  en orange. .... 116

Figure 3.10 : Voltammogrammes cycliques obtenus pour une électrode de travail de taille  $w = 50 \mu\text{m}$  et pour une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Chaque cycle tracé correspond à une goutte différente ( $w_{\text{drop}} \approx 5000 \mu\text{m}$ ) se déplaçant à une vitesse  $v_{\text{drop}}$  égale à : en orange  $v_{\text{drop}} = 53 \mu\text{m s}^{-1}$ , en vert  $v_{\text{drop}} = 93 \mu\text{m s}^{-1}$ , en turquoise  $v_{\text{drop}} = 183 \mu\text{m s}^{-1}$ , en marron  $v_{\text{drop}} = 250 \mu\text{m s}^{-1}$ , en rose  $v_{\text{drop}} = 306 \mu\text{m s}^{-1}$ , en violet  $v_{\text{drop}} = 433 \mu\text{m s}^{-1}$  et en bleu  $v_{\text{drop}} = 581 \mu\text{m s}^{-1}$ . La phase dispersée aqueuse est composée de ferrocyanure  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et de chlorure de potassium  $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 117

Figure 3.11 : Exemple de signal chronoampérométrique obtenu lors du passage d'une goutte au voisinage de la zone de détection. Les temps caractéristiques  $t_1$  et  $t_4$  représentent le début et la fin de la mesure électrochimique, tandis que les temps  $t_2$  et  $t_3$  correspondent au début et la fin du plateau de courant stationnaire ( $i = i_s$ ). ..... 118

Figure 3.12: Schéma illustrant les extrémités de la goutte non analysées par l'électrode de travail lors de son passage au niveau de la zone de détection. .... 119

Figure 3.13 :  $w_{\text{drop}}^d$  en fonction de  $w_{\text{drop}}$  correspondant aux données expérimentales obtenues avec l'électrode de travail  $w = 50 \mu\text{m}$  distante de l'électrode de référence et de la contre-électrode de  $100 \mu\text{m}$ . Les lignes continues correspondent à la droite d'équation  $w_{\text{drop}}^d = w_{\text{drop}}$  (en noir) et à la droite de régression linéaire (en vert). .... 120

Figure 3.14 : Rapports  $i_s / c^0$  en fonction de la longueur des gouttes  $w_{\text{drop}}$  pour différentes tailles d'électrodes de travail : (A)  $w = 25 \mu\text{m}$ , (B)  $w = 50 \mu\text{m}$  et (C)  $w = 75 \mu\text{m}$ . Dans ces trois cas, les points sont différenciés par couleur correspondant chacune à une gamme de vitesse  $v_{\text{drop}}$  : (A) en bleu  $100$  à  $300 \mu\text{m s}^{-1}$ , en rouge  $300$  à  $500 \mu\text{m s}^{-1}$ , en vert  $500$  à  $700 \mu\text{m s}^{-1}$  et en rose  $700$  à  $1000 \mu\text{m s}^{-1}$  ; (B) en marron  $50$  à  $200 \mu\text{m s}^{-1}$ , en gris  $200$  à  $350 \mu\text{m s}^{-1}$  et en rouge  $400$  à  $500 \mu\text{m s}^{-1}$  ; (C) en orange  $30$  à  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ , en bleu  $50$  à  $100 \mu\text{m s}^{-1}$ , en rose  $100$  à  $400 \mu\text{m s}^{-1}$ .

## Liste des figures

$s^{-1}$  et en vert 500 à 800  $\mu m s^{-1}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu m$ ,  $h = 33.6 \mu m$ , solution aqueuse de  $Fe(CN)_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$  et  $KCl 50 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 122

Figure 3.15 : Variation du rapport  $i_s / c^0$  en fonction de la vitesse de déplacement de la goutte  $v_{drop}$ . Les symboles permettent de différencier les résultats suivant la taille de l'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu m$ , en marron  $w = 25 \mu m$ , en vert  $w = 50 \mu m$  et en orange  $w = 75 \mu m$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu m$ ,  $h = 33.6 \mu m$ , solution aqueuse de  $Fe(CN)_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$  et  $KCl 50 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 123

Figure 3.16 : Variations du rapport  $i_s / c^0$  en fonction de  $v_{drop}^{1/3}$  avec les données de la Figure 3.15 pour chaque taille d'électrode de travail : (A)  $w = 10 \mu m$ , (B)  $w = 25 \mu m$ , (C)  $w = 50 \mu m$  et (D)  $w = 75 \mu m$ . Les régressions linéaires obtenues pour  $(v_{drop})^{1/3} > 0.3 cm^{1/3} s^{-1/3}$  sont représentées sur chaque figure. Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu m$ ,  $h = 33.6 \mu m$ , solution aqueuse de  $Fe(CN)_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$  et  $KCl 50 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 125

Figure 3.17 : Variations des données expérimentales  $i_s / c^0$  en fonction de  $v_{drop}$  (symboles) et variations théoriques  $i_s / c^0$  en fonction de  $u$  (lignes continues) obtenus pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu m$ , en marron  $w = 25 \mu m$ , en vert  $w = 50 \mu m$  et en noir  $w = 75 \mu m$ . Dans cette représentation  $v_{drop}$  est considérée équivalente à  $u$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu m$ ,  $h = 33.6 \mu m$ , solution aqueuse de  $Fe(CN)_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$  et  $KCl 50 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 126

Figure 3.18 : Evaluation de  $u_{drop}$  pour une valeur expérimentale  $i_s / c^0$  donnée à l'aide de la variation théorique  $i_s / c^0$  en fonction de  $u$  définie pour une taille d'électrode, à  $h$ ,  $l$  et  $D$  fixés, en présence d'un écoulement monophasique (ligne continue rouge). Cas  $w = 50 \mu m$ . .... 127

Figure 3.19 : Valeurs de  $R$  et nombre de gouttes associé en fonction de  $v_{drop}$  pour chaque taille d'électrode utilisée : (A) et (B) pour  $w = 10 \mu m$ , (C) et (D) pour  $w = 25 \mu m$ , (E) et (F) pour  $w = 50 \mu m$  et (G) et (H) pour  $w = 75 \mu m$ . Données expérimentales obtenues dans les

conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 128

Figure 3.20 : Valeur moyenne de  $R$  en fonction de  $w$  correspondant aux données de la Figure 3.19. Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 129

Figure 3.21 : Variations des données expérimentales  $i_s/c^0$  en fonction de  $v_{\text{drop}}$  (symboles) et variations théoriques  $i_s/c^0$  en fonction de  $u/1.86$  (lignes continues) obtenues pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone..... 130

Figure 3.22 : Variation du rapport  $i_s/(c^0 v_{\text{drop}})$  en fonction du rapport  $(w/v_{\text{drop}})$ . Les symboles représentent les points expérimentaux obtenus pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge pour  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron pour  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert pour  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange pour  $w = 75 \mu\text{m}$ . Les données théoriques simulées sont représentées par la ligne continue en considérant  $u = R v_{\text{drop}}$  avec  $R = 1.86$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 131

Figure 3.23 : Variation de  $\phi_c$  en fonction de  $wD/(h^2 u_{\text{drop}})$ . La ligne continue représente la variation théorique simulée. Les symboles représentent les points expérimentaux en considérant  $u_{\text{drop}} = R v_{\text{drop}}$  avec  $R = 1.86$  et pour différentes tailles d'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . Données expérimentales obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone..... 132

Figure 3.24 : Variation  $Q_c$  en fonction du produit  $i_s(t_4-t_1)$  pour l'ensemble des données expérimentales. Les symboles sont différenciés suivant la taille de l'électrode de travail : en rouge  $w = 10 \mu\text{m}$ , en marron  $w = 25 \mu\text{m}$ , en vert  $w = 50 \mu\text{m}$  et en orange  $w = 75 \mu\text{m}$ . La ligne continue est une droite de régression d'équation  $Q_c = 0.99338 i_s(t_4-t_1)$ . Données expérimentales

## Liste des figures

obtenues dans les conditions suivantes : dispositif  $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 33.6 \mu\text{m}$ , solution aqueuse de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à  $c^0$  d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{KCl } 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , phase continue d'huile de silicone. .... 134

Figure 3.25 : Schéma du dispositif microfluidique en forme de « K ». Les électrodes de référence et contre-électrode sont positionnées dans un canal supplémentaire (vue de dessus). Le canal principal ( $l = 200 \mu\text{m}$ ,  $h = 37 \mu\text{m}$ ) communique avec le canal supplémentaire ( $l = 100 \mu\text{m}$ ,  $h = 37 \mu\text{m}$ ) par le biais d'une jonction située sur une des bordures latérales du canal principal (ouverture de largeur  $100 \mu\text{m}$  et d'environ  $37 \mu\text{m}$  de haut). L'électrode de travail est située en aval, à proximité de la jonction. La phase huile et les gouttes se déplacent dans le canal principal. Une phase aqueuse d'électrolyte support s'écoule dans le canal supplémentaire. Il y a trois entrées et donc trois pressions à contrôler et deux sorties indépendantes. .... 138

Figure 3.26 : Illustrations des différentes étapes caractéristiques du passage d'une goutte au niveau de la jonction en « K ». (A) Arrivée de la goutte au voisinage de la jonction. (B) Etablissement d'un écoulement en co-courant entre le contenu de la goutte et la solution aqueuse d'électrolyte support s'écoulant dans le canal supplémentaire. (C) (D) (E) (F) Le contenu de la goutte est au contact de l'électrode de travail. Les trois électrodes REF, CE et WE se trouvent dans des phases aqueuses conductrices et la mesure électrochimique est réalisable. (G) Rupture du co-courant au même moment où la goutte quitte l'électrode de travail. (H) La goutte continue son trajet vers le puits de sortie du canal principal. Sur cette représentation, les solutions aqueuses ont été représentées en bleu, la phase huile en gris clair et les électrodes en gris foncé. .... 139

Figure 3.27 : Schéma montrant la disposition des électrodes de travail dans le cas de réseau à cinq ou dix électrodes ( $w = 50 \mu\text{m}$  et  $g = 200 \mu\text{m}$ ). La première électrode peut être utilisée comme une simple microbande et elle constitue la première électrode du réseau à cinq ou à dix électrodes. Suivant le mode de fonctionnement à une, cinq ou dix électrodes, les électrodes sont connectées ensemble et une réponse globale est enregistrée. La surface de la contre électrode est nettement supérieure à la somme des surfaces de l'ensemble des électrodes de travail. Les dimensions des canaux sont identiques à celles de la Figure 3.25. .... 141

Figure 3.28 : Efficacités de détection  $\phi_c$  des réseaux à 5 électrodes (en vert) et à 10 électrodes (en rouge) et de l'électrode seule (en bleu) évaluées à partir de simulations numériques ( $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  électrode de réseau) pour  $w = 50 \mu\text{m}$ ,  $h = 37 \mu\text{m}$ ,  $g = 200 \mu\text{m}$  en

présence d'un écoulement monophasique. Les lignes horizontales indiquent les efficacités de détection de 90 et 100 %..... 141

Figure 3.29 : Exemples de réponses en chronoampérométrie obtenues lors du passage d'une goutte (avec  $v_{\text{drop}} \approx 380 \mu\text{m s}^{-1}$  et  $w_{\text{drop}} \approx 2500 \mu\text{m}$ ) sur une électrode de travail en bleu, un réseau de cinq électrodes en vert et un réseau de dix électrodes en rouge. Les temps caractéristiques  $t_1$  et  $t_4$  représentent le début et la fin des mesures électrochimiques. Les temps  $t_5$  et  $t_{10}$  correspondent aux moments où la goutte atteint la 5<sup>ème</sup> électrode pour le réseau à 5 électrodes ou bien atteint la 10<sup>ème</sup> électrode pour le réseau à 10 électrodes. La numérotation de 1 à 10 permet d'identifier les pics de courants consécutifs à l'arrivée de la goutte sur les différentes électrodes de travail du réseau. Dans le cas d'une seule électrode, un courant stationnaire est atteint..... 143

Figure 3.30 :  $v_{\text{drop}}^*$  en fonction de  $v_{\text{drop}}$ . Les ronds colorés pleins représentent chaque goutte analysée soit avec un réseau de cinq électrodes en vert soit avec un réseau de dix électrodes en rouge. La ligne continue noire correspond à une droite d'équation  $v_{\text{drop}}^* = v_{\text{drop}}$ ..... 145

Figure 3.31 :  $w_{\text{drop}}^*$  en fonction de  $w_{\text{drop}}$ . Les ronds colorés pleins ou vides représentent chaque goutte analysée soit avec un réseau de cinq électrodes en vert soit avec un réseau de dix électrodes en rouge. Les symboles vides correspondent aux points aberrants ( $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}} < 1$ ) ne validant pas les conditions requises. La ligne continue noire correspond à une droite d'équation  $w_{\text{drop}}^* = w_{\text{drop}}$ ..... 146

Figure 3.32 :  $v_{\text{drop}}^*/v_{\text{drop}}$  en fonction de  $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}}$ . Les ronds colorés pleins et vides représentent chaque goutte analysée soit avec un réseau de cinq électrodes en vert soit avec un réseau de dix électrodes en rouge. Les points aberrants ne validant pas les conditions requises pour le concept envisagé ont été matérialisés par les symboles vides. Les lignes continues noires correspondent à des droites d'équation  $v_{\text{drop}}^*/v_{\text{drop}} = 1$  et  $w_{\text{drop}}^*/w_{\text{drop}} = 1$ ..... 146

Figure 3.33 : Réponses en chronoampérométrie obtenues avec une électrode de travail en bleu, un réseau de cinq électrodes en vert et un réseau de dix électrodes en rouge lors du passage de gouttes sur la zone de détection. La vitesse moyenne des gouttes est égale à  $v_{\text{drop}}^* = 92 \mu\text{m s}^{-1}$  en (A),  $v_{\text{drop}}^* = 142 \mu\text{m s}^{-1}$  en (B),  $v_{\text{drop}}^* = 218 \mu\text{m s}^{-1}$  en (C),  $v_{\text{drop}}^* = 284 \mu\text{m s}^{-1}$  en (D),  $v_{\text{drop}}^* = 533 \mu\text{m s}^{-1}$  en (E) et  $v_{\text{drop}}^* = 556 \mu\text{m s}^{-1}$  en (F). ..... 147

## Liste des figures

Figure 3.34 : Variation du rapport  $Q_c / Q_t$  en fonction de  $v_{drop}^*$ . La couleur des points permet de différencier les gouttes analysées à l'aide d'une électrode (en bleu), d'un réseau de cinq électrodes (en vert) et d'un réseau de dix électrodes (en rouge). La zone en fond rose correspond à la condition où  $Q_c = Q_t$  à 10 % près, c'est-à-dire à une électrolyse totale à 10% près. .... 148

Figure 3.35 : Variation du rapport  $Q_c / Q_t$  en fonction de  $v_{drop}^*$ . Les points correspondent aux données expérimentales de la Figure 3.34 obtenues suite à l'analyse de gouttes à l'aide d'un réseau de cinq électrodes (en vert) et d'un réseau de dix électrodes (en rouge). Les lignes continues correspondent aux données théoriques de la Figure 3.28. Les efficacités de détection des réseaux de cinq électrodes (en vert) et dix électrodes (en rouge) ont été reportées en supposant  $u_{drop} = v_{drop}^*$  (A) ou  $u_{drop} = R v_{drop}^*$  avec  $R = 1.86$  (B). .... 149

Figure A 1 : Schéma en 2D du modèle adimensionné. Le canal est assimilé à une boîte fermée d'une hauteur normalisée. L'écoulement est de type Poiseuille et son profil de vitesse parabolique est relié au régime hydrodynamique de convection - diffusion par le nombre de Péclet ( $Pe$ ) selon l'équation  $Pe_X(Y) = 6 Pe Y (1-Y)$ . Le transfert de quantité de mouvement entre les espèces A et B simule la réaction électrochimique sur l'électrode de largeur  $W$  par les conditions  $C_A = 0$  et  $\left. \frac{\partial C_A}{\partial Y} \right|_{Y=0} = - \left. \frac{\partial C_B}{\partial Y} \right|_{Y=0}$ . Le bord 1 de la boîte impose une condition ( $C_A = 1$  et  $C_B = 0$ ) pour simuler l'apport de matière à l'entrée du canal. Les bords 2, 3 et 4 représentant respectivement le « sol », le « plafond » et la sortie du canal sont soumis à la condition imposant une conservation de la quantité de mouvement des espèces. La distance après l'électrode est mesurée par la variable  $G(X)$ . A  $\tau = 0$ ,  $C_A = 1$  et  $C_B = 0$ . .... 160

Figure B 1 : Dessins du motif des canaux (A) (C) et des électrodes (B) (D). Ils ont été utilisés dans le cadre du chapitre 2 (A) (B) et du chapitre 3 (C) (D). .... 164

Figure B 2 : Représentations schématiques décrivant montrant les étapes du protocole de fabrication du moule des microcanaux. .... 165

Figure B 3 : Représentations schématiques décrivant les étapes du protocole de moulage des microcanaux en PDMS. ....	167
Figure B 4 : Représentation schématique illustrant les différentes étapes du protocole de fabrication des électrodes. ....	168
Figure C 1: (A) Schéma illustrant les trois éléments essentiels du montage expérimental dédié à l'analyse du contenu de gouttes par voie électrochimique : en bleu, un appareillage requis pour les mesures électrochimiques, en vert un microscope inversé muni d'une caméra pour le suivi visuel des gouttes et en rouge un contrôleur de pression pour assurer les écoulements des fluides. (B) Photographie d'un dispositif microfluidique placé sur la platine du microscope inversé. ....	172
Figure C 2 : Photographies (grossissement x 3.15) illustrant la situation d'attente : (A) avant et (B) après injection d'une goutte. (C) Schéma illustrant les pressions appliquées à chacune des phases. ....	174
Figure C 3 : Photographies (grossissement x 3.15) illustrant le début (A) et la fin (B) de l'injection. (C) Schéma illustrant les variations de pressions appliquées à chacune des phases. ....	175
Figure C 4 : Photographie du dispositif (vue de dessus) utilisé pour l'analyse du contenu de gouttes par voie électrochimique (chapitre 3, p105). ....	176
Figure C 5 : Exemples de réponses chronoampérométriques obtenues avec chacune des configurations envisagées pour un montage à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode. Les différents chronoampérogrammes ne correspondent pas nécessairement à des gouttes de tailles ou de vitesses identiques. ....	177
Figure C 6 : Photographie du dispositif (vue de dessus et vue de dessous) utilisé pour l'électrolyse totale du contenu de gouttes (chapitre 3, p105). ....	178





# Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Conditions de génération de gradients de concentration avec leurs caractéristiques correspondantes $\Delta\tau_{\text{grad}}$ , $\Psi_c^{\text{max}}$ , $W_{\text{grad}}$ et $C^{\text{max}}$ . .....	89
Tableau 2.2 : Relations donnant $t_{0,5}^{\text{down}}$ lorsque $\Delta t_g \rightarrow \infty$ [138]. .....	93
Tableau 2.3 : Evaluation des tailles minimales et maximales des gradients suivant les valeurs de $u$ et $\Delta t_g$ fixées expérimentalement avec $\Delta t_g$ comprises entre 0.03 et 1.5 s (Figure 2.15). .....	97
Tableau 2.4 : Comparaison entre quantités de charge théoriques et expérimentales. Les valeurs de $Q_c/Q_g \text{ exp}$ correspondent aux pentes de la Figure 2.18 B. $w_c = 30 \mu\text{m}$ , $g = 2600 \mu\text{m}$ , $h = 24 \mu\text{m}$ , $l = 790 \mu\text{m}$ , $D = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . .....	100
Tableau 3.1 : Valeurs de $k_{\text{Levich}}$ calculées à partir de l'équation (3.7) en fonction de $w$ . Comparaison avec les pentes des variations expérimentales $i_s/c^0$ en fonction de $v_{\text{drop}}^{1/3}$ . $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , $l = 200 \mu\text{m}$ , $h = 33.6 \mu\text{m}$ . .....	126
Tableau B 1 : Conditions opératoires indicatives pour obtenir des dépôts de résine de la norme SU-8 garantissant une hauteur de canal de $20 \mu\text{m}$ et $35 \mu\text{m}$ en suivant le protocole de microfabrication décrit sur la Figure B 2. ....	166



# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



# Références bibliographiques

- [1] Tabeling, P., Introduction à la microfluidique, Belin2003.
- [2] Dittrich, P.S., Tachikawa, K. and Manz, A., Micro Total Analysis Systems. Latest Advancements and Trends, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 3887-3907.
- [3] Dutta, D., Leighton, J.D.T. and Ramachandran, A., Effect of channel geometry on solute dispersion in pressure-driven microfluidic systems, *Microfluid. Nanofluid.*, 2 (2006) 275-290.
- [4] Mark, D., Haeberle, S., Roth, G., von Stetten, F. and Zengerle, R., Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 1153-1182.
- [5] Karle, M., Vashist, S.K., Zengerle, R. and von Stetten, F., Microfluidic solutions enabling continuous processing and monitoring of biological samples: A review, *Anal. Chim. Acta*, 929 (2016) 1-22.
- [6] Song, H., Tice, J.D. and Ismagilov, R.F., A microfluidic system for controlling reaction networks in time, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42 (2003) 768-772.
- [7] Teh, S.-Y., Lin, R., Hung, L.-H. and Lee, A.P., Droplet microfluidics, *Lab Chip*, 8 (2008) 198-220.
- [8] Chiu, D.T., Lorenz, R.M. and Jeffries, G.D.M., Droplets for Ultrasmall-Volume Analysis, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 5111-5118.
- [9] Baroud, C.N., Gallaire, F. and Dangla, R., Dynamics of microfluidic droplets, *Lab Chip*, 10 (2010) 2032-2045.
- [10] Seemann, R., Brinkmann, M., Pfohl, T. and Herminghaus, S., Droplet based microfluidics, *Rep. Prog. Phys.*, 75 (2012) 1-41.
- [11] Panizza, P., Amon, A. and Courbin, L., Comment circulent des gouttes dans un laboratoire sur puce ?, *Reflète de la Physique*, 36 (2013) 4-9.
- [12] Patabadige, D.E., Jia, S., Sibbitts, J., Sadeghi, J., Sellens, K. and Culbertson, C.T., Micro Total Analysis Systems: Fundamental Advances and Applications, *Anal. Chem.*, 88 (2016) 320-338.
- [13] Poiseuille, Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres, (1840)
- [14] Manz, A., Graber, N. and Widmer, H.M., Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing, *Sens. Actuators, B*, 1 (1990) 244-248.

## Références bibliographiques

- [15] Reyes, D.R., Iossifidis, D., Auroux, P.-A. and Manz, A., Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 2623-2636.
- [16] Auroux, P.-A., Iossifidis, D., Reyes, D.R. and Manz, A., Micro Total Analysis Systems. 2. Analytical Standard Operations and Applications, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 2637-2652.
- [17] McDonald, J.C. and Whitesides, G.M., Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 491-499.
- [18] 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 (2000) 27-40.
- [19] Greener, J., Li, W., Ren, J., Voicu, D., Pakharensko, V., Tang, T. and Kumacheva, E., Rapid, cost-efficient fabrication of microfluidic reactors in thermoplastic polymers by combining photolithography and hot embossing, *Lab Chip*, 10 (2010) 522-524.
- [20] Squires, T.M. and Quake, S.R., Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale, *Rev. Mod. Phys.*, 77 (2005) 977-1026.
- [21] Beebe, D.J., Mensing, G.A. and Walker, G.M., Physics and applications of microfluidics in biology, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 4 (2002) 261-286.
- [22] Sullivan, S.P., Akpa, B.S., Matthews, S.M., Fisher, A.C., Gladden, L.F. and Johns, M.L., Simulation of miscible diffusive mixing in microchannels, *Sens. Actuators, B*, 123 (2007) 1142-1152.
- [23] Ismagilov, R.F., Stroock, A.D., Kenis, P.J.A., Whitesides, G. and Stone, H.A., Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2376-2378.
- [24] Salmon, J.-B., Dubrocq, C., Tabeling, P., Charier, S., Alcor, D., Jullien, L. and Ferrage, F., An Approach To Extract Rate Constants from Reaction-Diffusion Dynamics in a Microchannel, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 3417-3424.
- [25] Brody, J.P. and Yager, P., Diffusion-based extraction in a microfabricated device, *Sens. Actuators, A*, 58 (1997) 13-18.
- [26] Schilling, E.A., Kamholz, A.E. and Yager, P., Cell lysis and protein extraction in a microfluidic device with detection by a fluorogenic enzyme assay, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 1798-1804.
- [27] Dertinger, S.K.W., Chiu, D.T., Jeon, N.L. and Whitesides, G.M., Generation of Gradients Having Complex Shapes Using Microfluidic Networks, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 1240-1246.
- [28] Jeon, N.L., Dertinger, S.K.W., Chiu, D.T., Choi, I.S., Stroock, A.D. and Whitesides, G.M., Generation of Solution and Surface Gradients Using Microfluidic Systems, *Langmuir*, 16 (2000) 8311-8316.

- [29] Kim, S., Kim, H.J. and Jeon, N.L., Biological applications of microfluidic gradient devices, *Integr. Biol.*, 2 (2010) 584-603.
- [30] Toh, A.G.G., Wang, Z.P., Yang, C. and Nguyen, N.T., Engineering microfluidic concentration gradient generators for biological applications, *Microfluid. Nanofluid.*, 16 (2014) 1-18.
- [31] Dertinger, S.K., Jiang, X., Li, Z., Murthy, V.N. and Whitesides, G.M., Gradients of substrate-bound laminin orient axonal specification of neurons, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99 (2002) 12542-12547.
- [32] Jiang, X., Xu, Q., Dertinger, S.K., Stroock, A.D., Fu, T.M. and Whitesides, G.M., A general method for patterning gradients of biomolecules on surfaces using microfluidic networks, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 2338-2347.
- [33] Zaari, N., Rajagopalan, P., Kim, S.K., Engler, A.J. and Wong, J.Y., Photopolymerization in microfluidic gradient generators: Microscale control of substrate compliance to manipulate cell response, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 2133-2137.
- [34] Burdick, J.A., Khademhosseini, A. and Langer, R., Fabrication of gradient hydrogels using a microfluidics/photopolymerization process, *Langmuir*, 20 (2004) 5153-5156.
- [35] Ferrigno, R., Lee, J.N., Jiang, X. and Whitesides, G.M., Potentiometric titrations in a poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic device, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 2273-2280.
- [36] Levy, U., Campbell, K., Groisman, A., Mookherjea, S. and Fainman, Y., On-chip microfluidic tuning of an optical microring resonator, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 111107.
- [37] DeMello, A.J., Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems, *Nature*, 442 (2006) 394-402.
- [38] Stroock, A.D., Dertinger, S.K.W., Ajdari, A., Mezit, I., Stone, H.A. and Whitesides, G.M., Chaotic mixer for microchannels, *Science*, 295 (2002) 647-651.
- [39] Tabeling, P., Chabert, M., Dodge, A., Jullien, C. and Okkels, F., Chaotic mixing in cross-channel micromixers, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 362 (2004) 987-1000.
- [40] Taylor, G., Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 219 (1953) 186-203.
- [41] Ajdari, A., Bontoux, N. and Stone, H.A., Hydrodynamic Dispersion in Shallow Microchannels: the Effect of Cross-Sectional Shape, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 387-392.
- [42] Cygan, Z.T., Cabral, J.T., Beers, K.L. and Amis, E.J., Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors, *Langmuir*, 21 (2005) 3629-3634.
- [43] Bauer, W.A., Fischlechner, M., Abell, C. and Huck, W.T., Hydrophilic PDMS microchannels for high-throughput formation of oil-in-water microdroplets and water-in-oil-in-water double emulsions, *Lab Chip*, 10 (2010) 1814-1819.



## Références bibliographiques

- [44] Yobas, L., Martens, S., Ong, W.L. and Ranganathan, N., High-performance flow-focusing geometry for spontaneous generation of monodispersed droplets, *Lab Chip*, 6 (2006) 1073-1079.
- [45] Song, H., Chen, D.L. and Ismagilov, R.F., Reactions in droplets in microfluidic channels, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006) 7336-7356.
- [46] Zheng, B. and Ismagilov, R.F., A microfluidic approach for screening submicroliter volumes against multiple reagents by using preformed arrays of nanoliter plugs in a three-phase liquid/liquid/gas flow, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 2520-2523.
- [47] Adamson, D.N., Mustafi, D., Zhang, J.X.J., Zheng, B. and Ismagilov, R.F., Production of arrays of chemically distinct nanolitre plugs via repeated splitting in microfluidic devices, *Lab Chip*, 6 (2006) 1178-1186.
- [48] 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 (2005) 537-541.
- [49] Seo, M., Paquet, C., Nie, Z., Xu, S. and Kumacheva, E., Microfluidic consecutive flow-focusing droplet generators, *Soft Matter*, 3 (2007) 986-992.
- [50] Aubin, J., Ferrando, M. and Jiricny, V., Current methods for characterizing mixing and flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 2065-2093.
- [51] Wang, J., Wang, J., Feng, L. and Lin, T., Fluid mixing in droplet-based microfluidics with a serpentine microchannel, *RSC Adv.*, 5 (2015) 104138-104144.
- [52] Theberge, A.B., Courtois, F., Schaerli, Y., Fischlechner, M., Abell, C., Hollfelder, F. and Huck, W.T.S., Microdroplets in Microfluidics: An Evolving Platform for Discoveries in Chemistry and Biology, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 (2010) 5846-5868.
- [53] Abou-Hassan, A., Sandre, O. and Cabuil, V., Microfluidics in Inorganic Chemistry, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 (2010) 6268-6286.
- [54] Gunther, A. and Jensen, K.F., Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis, *Lab Chip*, 6 (2006) 1487-1503.
- [55] Christopher, G.F. and Anna, S.L., Microfluidic methods for generating continuous droplet streams, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) R319-R336.
- [56] Galas, J.-C., Bartolo, D. and Studer, V., Active connectors for microfluidic drops on demand, *New J. Phys.*, 11 (2009)
- [57] Zeng, S., Li, B., Su, X.o., Qin, J. and Lin, B., Microvalve-actuated precise control of individual droplets in microfluidic devices, *Lab Chip*, 9 (2009) 1340-1343.
- [58] Willaime, H., Barbier, V., Kloul, L., Maine, S. and Tabeling, P., Arnold Tongues in a Microfluidic Drop Emitter, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 1-4.

- [59] Collins, J. and Lee, A.P., Control of serial microfluidic droplet size gradient by step-wise ramping of flow rates *Microfluid. Nanofluid.*, 3 (2007) 19-25.
- [60] Cramer, C., Fischer, P. and Windhab, E.J., Drop formation in a co-flowing ambient fluid, *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 3045-3058.
- [61] Utada, A.S., Fernandez-Nieves, A., Gordillo, J.M. and Weitz, D.A., Absolute Instability of a Liquid Jet in a Coflowing Stream, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 1-4.
- [62] Thorsen, T., Roberts, R.W., Arnold, F.H. and Quake, S.R., Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 4163-4166.
- [63] Nisisako, T., Torii, T. and Higuchi, T., Droplet formation in a microchannel network, *Lab Chip*, 2 (2002) 24-26.
- [64] 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 Chip*, 6 (2006) 437-446.
- [65] Link, D.R., Anna, S.L., Weitz, D.A. and Stone, H.A., Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 1-4.
- [66] Anna, S.L., Bontoux, N. and Stone, H.A., Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 364-366.
- [67] Garstecki, P., Stone, H.A. and Whitesides, G.M., Mechanism for Flow-Rate Controlled Breakup in Confined Geometries: A Route to Monodisperse Emulsions, *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 1-4.
- [68] Dreyfus, R., Tabeling, P. and Willaime, H., Ordered and Disordered Patterns in Two-Phase Flows in Microchannels, *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003) 1-4.
- [69] Ward, T., Faivre, M., Abkarian, M. and Stone, H.A., Microfluidic flow focusing: Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping, *Electrophoresis*, 26 (2005) 3716-3724.
- [70] Takeuchi, S., Garstecki, P., Weibel, D.B. and Whitesides, G.M., An axisymmetric flow-focusing microfluidic device, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1067-1072.
- [71] Lee, W., Walker, L.M. and Anna, S.L., Role of geometry and fluid properties in droplet and thread formation processes in planar flow focusing, *Phys. Fluids*, 21 (2009) 1-14.
- [72] Xu, Q. and Nakajima, M., The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 3726-3728.
- [73] Utada, A.S., Fernandez-Nieves, A., Stone, H.A. and Weitz, D.A., Dripping to Jetting Transitions in Coflowing Liquid Streams, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 1-4.

## Références bibliographiques

- [74] Menech, M.D., Garstecki, P., Jousse, F. and Stone, H.A., Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction, *J. Fluid Mech.*, 595 (2008) 141-161.
- [75] Cubaud, T. and Mason, T.G., Capillary threads and viscous droplets in square microchannels, *Phys. Fluids*, 20 (2008) 1-11.
- [76] Guillot, P. and Colin, A., Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 72 (2005) 1-4.
- [77] Tabeling, P., A brief introduction to slippage, droplets and mixing in microfluidic systems, *Lab Chip*, 9 (2009) 2428-2436.
- [78] Baret, J.-C., Surfactants in droplet-based microfluidics, *Lab Chip*, 12 (2012) 422-433.
- [79] Baroud, C.N., Delville, J.-P., Gallaire, F. and Wunenburger, R., Thermocapillary valve for droplet production and sorting, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 75 (2007) 1-5.
- [80] Bransky, A., Korin, N., Khoury, M. and Levenberg, S., A microfluidic droplet generator based on a piezoelectric actuator, *Lab Chip*, 9 (2009) 516-520.
- [81] Cheung, Y.N. and Qiu, H., Characterization of acoustic droplet formation in a microfluidic flow-focusing device, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 84 (2011) 1-10.
- [82] Lindken, R., Rossi, M., Grosse, S. and Westerweel, J., Micro-Particle Image Velocimetry ( $\mu$ PIV): Recent developments, applications, and guidelines, *Lab Chip*, 9 (2009) 2551-2567.
- [83] Ma, S., Sherwood, J.M., Huck, W.T.S. and Balabani, S., On the flow topology inside droplets moving in rectangular microchannels, *Lab Chip*, 14 (2014) 3611-3620.
- [84] Kinoshita, H., Kaneda, S., Fujii, T. and Oshima, M., Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving droplet using confocal micro-PIV, *Lab Chip*, 7 (2007) 338-346.
- [85] King, C., Walsh, E. and Grimes, R., PIV measurements of flow within plugs in a microchannel, *Microfluid. Nanofluid.*, 3 (2007) 463-472.
- [86] Oishi, M., Kinoshita, H., Fujii, T. and Oshima, M., Simultaneous measurement of internal and surrounding flows of a moving droplet using multicolour confocal micro-particle image velocimetry (micro-PIV), *Meas. Sci. Technol.*, 22 (2011) 1-13.
- [87] Malsch, D., Kielpinski, M., Merthan, R., Albert, J., Mayer, G., Koehler, J.M., Suesse, H., Stahl, M. and Henkel, T.,  $\mu$ PIV-Analysis of Taylor flow in micro channels, *Chem. Eng. J.*, 135 (2008) S166-S172.
- [88] Tsaoulidis, D. and Angeli, P., Effect of channel size on liquid-liquid plug flow in small channels, *AIChE Journal*, 62 (2016) 315-324.

- [89] Labrot, V., Schindler, M., Guillot, P., Colin, A. and Joanicot, M., Extracting the hydrodynamic resistance of droplets from their behavior in microchannel networks, *Biomicrofluidics*, 3 (2009) 12804.
- [90] Jakiela, S., Korczyk, P.M., Makulska, S., Cybulski, O. and Garstecki, P., Discontinuous transition in a laminar fluid flow: a change of flow topology inside a droplet moving in a micron-size channel, *Phys. Rev. Lett.*, 108 (2012) 134501.
- [91] Cristobal, G., Benoit, J.-P., Joanicot, M. and Ajdari, A., Microfluidic bypass for efficient passive regulation of droplet traffic at a junction, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 1-3.
- [92] Engl, W., Roche, M., Colin, A., Panizza, P. and Ajdari, A., Droplet Traffic at a Simple Junction at Low Capillary Numbers, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 1-4.
- [93] Tan, Y.-C., Ho, Y.L. and Lee, A.P., Microfluidic sorting of droplets by size, *Microfluid. Nanofluid.*, 4 (2008) 343-348.
- [94] Mazutis, L. and Griffiths, A.D., Preparation of monodisperse emulsions by hydrodynamic size fractionation, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 1-3.
- [95] 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, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4664-4666.
- [96] Liao, A., Karnik, R., Majumdar, A. and Doudna, C.J.H., Mixing Crowded Biological Solutions in Milliseconds, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 7618-7625.
- [97] Bremond, N., Thiam, A.R. and Bibette, J., Decompressing Emulsion Droplets Favors Coalescence, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 1-4.
- [98] Menetrier-Deremble, L. and Tabeling, P., Droplet breakup in microfluidic junctions of arbitrary angles, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 74 (2006) 1-4.
- [99] Liu, K., Ding, H., Chen, Y. and Zhao, X.-Z., Droplet-based synthetic method using microflow focusing and droplet fusion, *Microfluid. Nanofluid.*, 3 (2007) 239-243.
- [100] Fidalgo, L.M., Abell, C. and Huck, W.T.S., Surface-induced droplet fusion in microfluidic devices, *Lab Chip*, 7 (2007) 984-986.
- [101] Kohler, J.M., Henkel, T., Grodrian, A., Kirner, T., Roth, M., Martin, K. and Metze, J., Digital reaction technology by micro segmented flow - components, concepts and applications, *Chem. Eng. J.*, 101 (2004) 201-216.
- [102] Ting, T.H., Yap, Y.F., Nguyen, N.T., Wong, T.N., Chai, J.C.K. and Yobas, L., Thermally mediated breakup of drops in microchannels, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006)
- [103] Abate, A.R., Agresti, J.J. and Weitz, D.A., Microfluidic sorting with high-speed single-layer membrane valves, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 1-3.

## Références bibliographiques

- [104] 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, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006) 2556-2560.
- [105] Ahn, K., Agresti, J., Chong, H., Marquez, M. and Weitz, D.A., Electrocoalescence of drops synchronized by size-dependent flow in microfluidic channels, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 1-3.
- [106] 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 Chip*, 6 (2006) 1140-1146.
- [107] Mac Giolla Eain, M., Egan, V., Howard, J., Walsh, P., Walsh, E. and Punch, J., Review and extension of pressure drop models applied to Taylor flow regimes, *Int. J. Multiph. Flow*, 68 (2015) 1-9.
- [108] Song, H. and Ismagilov, R.F., Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 14613-14619.
- [109] Hatakeyama, T., Chen, D.L. and Ismagilov, R.F., Microgram-Scale Testing of Reaction Conditions in Solution Using Nano-Liter Plugs in Micro-fluidics with Detection by MALDI-MS, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 2518-2519.
- [110] Zheng, B., Tice, J.D., Roach, L.S. and Ismagilov, R.F., Crystal growth: A droplet-based, composite PDMS/glass capillary microfluidic system for evaluating protein crystallization conditions by microbatch and vapor-diffusion methods with on-chip X-ray diffraction, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 2508-2511.
- [111] Ryan, H., Smith, A. and Utz, M., Structural shimming for high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy in lab-on-a-chip devices, *Lab Chip*, 14 (2014) 1678-1685.
- [112] Huebner, A., Bratton, D., Whyte, G., Yang, M., de, M.A.J., Abell, C. and Hollfelder, F., Static microdroplet arrays: a microfluidic device for droplet trapping, incubation and release for enzymatic and cell-based assays, *Lab Chip*, 9 (2009) 692-698.
- [113] Boukellal, H., Selimovic, S., Jia, Y., Cristobal, G. and Fraden, S., Simple, robust storage of drops and fluids in a microfluidic device, *Lab Chip*, 9 (2009) 331-338.
- [114] Beer, N.R., Rose, K.A. and Kennedy, I.M., Monodisperse droplet generation and rapid trapping for single molecule detection and reaction kinetics measurement, *Lab Chip*, 9 (2009) 841-844.
- [115] Zheng, B., Gerdts, C.J. and Ismagilov, R.F., Using nanoliter plugs in microfluidics to facilitate and understand protein crystallization, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 15 (2005) 548-555.
- [116] Song, H., Li, H.-W., Munson, M.S., Ha, T.G.V. and Ismagilov, R.F., On-Chip Titration of an Anticoagulant Argatroban and Determination of the Clotting Time within Whole Blood or Plasma Using a Plug-Based Microfluidic System, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 4839-4849.

- [117] Karande, R., Schmid, A. and Buehler, K., Applications of Multiphasic Microreactors for Biocatalytic Reactions, *Org. Process Res. Dev.*, 20 (2016) 361-370.
- [118] Zhang, Y. and Jiang, H.R., A review on continuous-flow microfluidic PCR in droplets: Advances, challenges and future, *Anal. Chim. Acta*, 914 (2016) 7-16.
- [119] Marre, S. and Jensen, K.F., Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 1183-1202.
- [120] Shepherd, R.F., Conrad, J.C., Rhodes, S.K., Link, D.R., Marquez, M., Weitz, D.A. and Lewis, J.A., Microfluidic Assembly of Homogeneous and Janus Colloid-Filled Hydrogel Granules, *Langmuir*, 22 (2006) 8618-8622.
- [121] Seo, M., Nie, Z., Xu, S., Mok, M., Lewis, P.C., Graham, R. and Kumacheva, E., Continuous microfluidic reactors for polymer particles, *Langmuir*, 21 (2005) 11614-11622.
- [122] Shestopalov, I., Tice, J.D. and Ismagilov, R.F., Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system, *Lab Chip*, 4 (2004) 316-321.
- [123] Theberge, A.B., Whyte, G., Frenzel, M., Fidalgo, L.M., Wootton, R.C.R. and Huck, W.T.S., Suzuki-Miyaura coupling reactions in aqueous microdroplets with catalytically active fluorinated interfaces, *Chem. Commun.*, (2009) 6225-6227.
- [124] Burns, J.R. and Ramshaw, C., The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, *Lab Chip*, 1 (2001) 10-15.
- [125] Edd, J.F., Di, C.D., Humphry, K.J., Koster, S., Irimia, D., Weitz, D.A. and Toner, M., Controlled encapsulation of single-cells into monodisperse picolitre drops, *Lab Chip*, 8 (2008) 1262-1264.
- [126] Koster, S., Angile, F.E., Duan, H., Agresti, J.J., Wintner, A., Schmitz, C., Rowat, A.C., Merten, C.A., Pisignano, D., Griffiths, A.D. and Weitz, D.A., Drop-based microfluidic devices for encapsulation of single cells, *Lab Chip*, 8 (2008) 1110-1115.
- [127] Amatore, C., Chen, Y., Sella, C. and Thouin, L., Mesure directe in situ de la vitesse d'un écoulement microfluidique par couplage électrochimique entre deux microbandes parallèles, *La Houille Blanche*, 2 (2006) 60-64.
- [128] Amatore, C., Sella, C. and Thouin, L., Electrochemical time-of-flight responses at double-band generator-collector devices under pulsed conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 593 (2006) 194-202.
- [129] Wu, J., Zhou, Q., Liu, J. and Lou, Z., Simulation study of nano aqueous flow sensor based on amperometric measurement, *Sensors*, 6 (2006) 473-479.
- [130] Amatore, C., Belotti, M., Chen, Y., Roy, E., Sella, C. and Thouin, L., Using electrochemical coupling between parallel microbands for in situ monitoring of flow rates in microfluidic channels, *J. Electroanal. Chem.*, 573 (2004) 333-343.

## Références bibliographiques

- [131] Culbertson, C.T., Jacobson, S.C. and Ramsey, M.J., Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices, *Talanta*, 56 (2002) 365-373.
- [132] Leslie, W.M., Alden, J.A., Compton, R.G. and Silk, T., ECE and DISP processes at channel electrodes: analytical theory, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 14130-14136.
- [133] Thompson, M., Klymenko, O.V. and Compton, R.G., Modelling homogeneous kinetics in the double channel electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 576 (2005) 333-338.
- [134] Amatore, C., Oleinick, A., Svir, I., da Mota, N. and Thouin, L., Theoretical modeling and optimization of the detection performance: a new concept for electrochemical detection of proteins in microfluidic channels, *Nonlinear Anal.*, 11 (2006) 345-365.
- [135] Martin, R.S., Gawron, A.J., Lunte, S.M. and Henry, C.S., Dual-Electrode Electrochemical Detection for Poly(dimethylsiloxane)-Fabricated Capillary Electrophoresis Microchips, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 3196-3202.
- [136] Paixao, T.R.L.C., Richter, E.M., Brito-Neto, J.G.A. and Bertotti, M., Fabrication of a new generator-collector electrochemical microdevice: Characterization and applications, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 9-14.
- [137] Thèse de DaMota, N.; Détection Electrochimique Intégrée dans un Canal Microfluidique : Transport de Masse et Couplage entre Microélectrodes à l'Etat Stationnaire, 2007.
- [138] Thèse de Lemmer, C.; Etude spatio-temporelle du transport de masse au voisinage d'électrodes intégrées dans un canal microfluidique, 2009.
- [139] Thèse de Perrodin, P.; Intégration d'Electrodes dans un Canal Microfluidique : Génération et Détection d'Espèces Résolues Spatialement et Temporellement, 2014.
- [140] Vandaveer, W.R.I.V., Padas-Farmer, S.A., Fischer, D.J., Frankenfeld, C.N. and Lunte, S.M., Recent developments in electrochemical detection for microchip capillary electrophoresis, *Electrophoresis*, 25 (2004) 3528-3549.
- [141] Pumera, M., Merkoci, A. and Alegret, S., New materials for electrochemical sensing VII. Microfluidic chip platforms, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 25 (2006) 219-235.
- [142] Dou, Y.-H., Bao, N., Xu, J.-J. and Chen, H.-Y., A dynamically modified microfluidic poly(dimethylsiloxane) chip with electrochemical detection for biological analysis, *Electrophoresis*, 23 (2002) 3558-3566.
- [143] Aoki, K., Tokuda, K. and Matsuda, H., Hydrodynamic voltammetry at channel electrodes. Part IX. Edge effects at rectangular channel flow microelectrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 33-47.
- [144] Cooper, J.A. and Compton, R.G., Channel electrodes - A review, *Electroanalysis*, 10 (1998) 141-155.
- [145] Rossier, J.S., Roberts, M.A., Ferrigno, R. and Girault, H.H., Electrochemical detection in polymer microchannels, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 4294-4299.

- [146] Amatore, C., Da Mota, N., Sella, C. and Thouin, L., Theory and Experiments of Transport at Channel Microband Electrodes under Laminar Flows. 1. Steady-State Regimes at a Single Electrode, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 8502-8510.
- [147] Amatore, C., *Electrochemistry at ultramicroelectrodes*, Dekker, 1995, pp. 131-208.
- [148] Streeter, I., Fietkau, N., Del Campo, J., Mas, R., Munoz, F.X. and Compton, R.G., Voltammetry at regular microband electrode arrays: Theory and experiment, *J Phys Chem C*, 111 (2007) 12058-12066.
- [149] Amatore, C., Da Mota, N., Sella, C. and Thouin, L., Theory and Experiments of Transport at Channel Microband Electrodes Under Laminar Flow. 3. Electrochemical Detection at Electrode Arrays under Steady State, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 2434-2440.
- [150] Amatore, C., Da Mota, N., Lemmer, C., Pebay, C., Sella, C. and Thouin, L., Theory and Experiments of Transport at Channel Microband Electrodes under Laminar Flows. 2. Electrochemical Regimes at Double Microband Assemblies under Steady State, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 9483-9490.
- [151] Amatore, C., Da Mota, N., Sella, C. and Thouin, L., General Concept of High-Performance Amperometric Detector for Microfluidic (Bio)Analytical Chips, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 4976-4985.
- [152] Lévêque, M.A., Les lois de la transmission de chaleur par convection, *Annale des Mines* 1928, pp. 201-299, 305-362, 381-415.
- [153] Compton, R.G., Dryfe, R.A.W., Wellington, R.G. and Hirst, J., Modeling electrode reactions using the strongly implicit procedure, *J. Electroanal. Chem.*, 383 (1995) 13-19.
- [154] Compton, R.G., Fisher, A.C., Wellington, R.G., Dobson, P.J. and Leigh, P.A., Hydrodynamic voltammetry with microelectrodes: channel microband electrodes; theory and experiment, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 10410-10415.
- [155] Matthews, S.M., Du, G.Q. and Fisher, A.C., Microfluidic voltammetry: simulation of the chronoamperometric response of microband electrodes sited within microreactors, *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 817-825.
- [156] Stevens, N.P.C. and Fisher, A.C., Finite element simulations in electrochemistry. II. Hydrodynamic voltammetry, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8259-8263.
- [157] Stevens, N.P.C. and Fisher, A.C., Transient voltammetry under hydrodynamic conditions, *Electroanalysis*, 10 (1998) 16-20.
- [158] Aoki, K., Tokuda, K. and Matsuda, H., Hydrodynamic voltammetry at channel electrodes. Part I. Catalytic currents, *J. Electroanal. Chem.*, 76 (1977) 217-233.
- [159] Aoki, K., Tokuda, K. and Matsuda, H., Hydrodynamic voltammetry at channel electrodes. Part VIII. Theory of reversible voltammograms for chronoamperometry and linear sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 209 (1986) 247-258.



## Références bibliographiques

- [160] Compton, R.G. and Daly, P.J., Current transients at a channel electrode produced by a potential step, *J. Electroanal. Chem.*, 178 (1984) 45-52.
- [161] Amatore, C., Oleinick, A. and Svir, I., Simulation of diffusion-convection processes in microfluidic channels equipped with double band microelectrode assemblies: approach through quasi-conformal mapping, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 1123-1130.
- [162] Amatore, C., Klymenko, O.V. and Svir, I., In situ and online monitoring of hydrodynamic flow profiles in microfluidic channels based upon microelectrochemistry: optimization of electrode locations, *ChemPhysChem*, 7 (2006) 482-487.
- [163] Amatore, C., Lemmer, C., Perrodin, P., Sella, C. and Thouin, L., Theory and experiments of microelectrodes performing as concentration probes within microfluidic channels with high temporal resolution, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1459-1461.
- [164] Weber, S.G. and Purdy, W.C., The behavior of an electrochemical detector used in liquid chromatography and continuous flow voltammetry. Part 1. Mass transport-limited current, *Anal. Chim. Acta*, 100 (1978) 531-544.
- [165] Weber, S.G., The dependence of current on flow rate in thin-layer electrochemical detectors used in liquid chromatography. A clarification, *J. Electroanal. Chem.*, 145 (1983) 1-7.
- [166] Newman, J. and Thomas-Alyea, K.E., *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004, pp. 377-418.
- [167] Levich, V.G., *Physicochemical hydrodynamics*, Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall,, New Jersey, 1962.
- [168] Meyer, R.E., Banta, M.C., Lantz, P.M. and Posey, F.A., Chronopotentiometry and voltammetry of the silver-silver chloride electrode in flowing streams. I. Experimental, *J. Electroanal. Chem.*, 30 (1971) 345-358.
- [169] Alden, J.A. and Compton, R.G., Hydrodynamic voltammetry with channel microband electrodes: axial diffusion effects, *J. Electroanal. Chem.*, 404 (1996) 27-35.
- [170] Aris, R., On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 235 (1956) 67-77.
- [171] Boschan, A., Auradou, H., Ippolito, I., Chertcoff, R. and Hulin, J.P., Miscible displacement fronts of shear thinning fluids inside rough fractures, *Water Resour. Res.*, 43 (2007) 1-10.
- [172] Dutta, D. and Leighton, D.T., Jr., Dispersion Reduction in Pressure-Driven Flow Through Microetched Channels, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 504-513.
- [173] Adrover, A., Cerbelli, S., Garofalo, F. and Giona, M., Convection-Dominated Dispersion Regime in Wide-Bore Chromatography: A Transport-Based Approach To Assess the Occurrence of Slip Flows in Microchannels, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 8009-8014.

- [174] Zhao, H. and Bau, H.H., Effect of Secondary Flows on Taylor-Aris Dispersion, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 7792-7798.
- [175] Kirby, B.J., *Micro- Nanoscale Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, (2013)
- [176] Han, Z., Li, W., Huang, Y. and Zheng, B., Measuring Rapid Enzymatic Kinetics by Electrochemical Method in Droplet-Based Microfluidic Devices with Pneumatic Valves, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 5840-5845.
- [177] Gu, S., Lu, Y., Ding, Y., Li, L., Song, H., Wang, J. and Wu, Q., A droplet-based microfluidic electrochemical sensor using platinum-black microelectrode and its application in high sensitive glucose sensing, *Biosens. Bioelectron.*, 55 (2014) 106-112.
- [178] Gu, S., Lu, Y., Ding, Y., Li, L., Zhang, F. and Wu, Q., Droplet-based microfluidics for dose-response assay of enzyme inhibitors by electrochemical method, *Anal. Chim. Acta*, 796 (2013) 68-74.
- [179] Han, Z., Chang, Y.Y., Au, S.W.N. and Zheng, B., Measuring rapid kinetics by a potentiometric method in droplet-based microfluidic devices, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 1601-1603.
- [180] Rattanarat, P., Suea-Ngam, A., Ruecha, N., Siangproh, W., Henry, C.S., Srisa-Art, M. and Chailapakul, O., Graphene-polyaniline modified electrochemical droplet-based microfluidic sensor for high-throughput determination of 4-aminophenol, *Anal. Chim. Acta*, 925 (2016) 51-60.
- [181] Liu, H. and Crooks, R.M., Highly reproducible chronoamperometric analysis in microdroplets, *Lab Chip*, 13 (2013) 1364-1370.
- [182] Lin, X., Hu, X., Bai, Z., He, Q., Chen, H., Yan, Y. and Ding, Z., A microfluidic chip capable of switching W/O droplets to vertical laminar flow for electrochemical detection of droplet contents, *Anal. Chim. Acta*, 828 (2014) 70-79.
- [183] Hu, X., Lin, X., He, Q. and Chen, H., Electrochemical detection of droplet contents in polystyrene microfluidic chip with integrated micro film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 726 (2014) 7-14.
- [184] Gu, Y. and Fisher, A.C., An ac voltammetry approach for the detection of droplets in microfluidic devices, *Analyst*, 138 (2013) 4448-4452.
- [185] Liu, S., Gu, Y., Le, R.R.B., Matthews, S.M., Bratton, D., Yunus, K., Fisher, A.C. and Huck, W.T.S., The electrochemical detection of droplets in microfluidic devices, *Lab Chip*, 8 (2008) 1937-1942.
- [186] Elbuken, C., Glawdel, T., Chan, D. and Ren, C.L., Detection of microdroplet size and speed using capacitive sensors, *Sens. Actuators, A*, 171 (2011) 55-62.
- [187] Niu, X., Zhang, M., Peng, S., Wen, W. and Sheng, P., Real-time detection, control, and sorting of microfluidic droplets, *Biomicrofluidics*, 1 (2007) 44101.

## Références bibliographiques

- [188] Cahill, B.P., Land, R., Nacke, T., Min, M. and Beckmann, D., Contactless sensing of the conductivity of aqueous droplets in segmented flow, *Sens. Actuators, B*, 159 (2011) 286-293.
- [189] Moiseeva, E.V., Fletcher, A.A. and Harnett, C.K., Thin-film electrode based droplet detection for microfluidic systems, *Sens. Actuators, B*, 155 (2011) 408-414.
- [190] Itoh, D., Sassa, F., Nishi, T., Kani, Y., Murata, M. and Suzuki, H., Droplet-based microfluidic sensing system for rapid fish freshness determination, *Sens. Actuators, B*, 171-172 (2012) 619-626.
- [191] Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J. and Rolley, R., Wetting and spreading, *Rev. Mod. Phys.*, 81 (2009) 739-767.
- [192] Diguët, A., Li, H., Queyriaux, N., Chen, Y. and Baigl, D., Photoreversible fragmentation of a liquid interface for micro-droplet generation by light actuation, *Lab Chip*, 11 (2011) 2666-2669.
- [193] Schmid, L. and Franke, T., SAW-controlled drop size for flow focusing, *Lab Chip*, 13 (2013) 1691-1694.
- [194] Amatore, C., Szunerits, S., Thouin, L. and Warkocz, J.-S., Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode Part III. Steady-state and time-dependent profiles via amperometric measurements with an ultramicroelectrode probe, *Electrochem. Commun.*, 2 (2000) 353-358.
- [195] Santillo, M.F., Ewing, A.G. and Heien, M.L., Trends in computational simulations of electrochemical processes under hydrodynamic flow in microchannels, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399 (2011) 183-190.
- [196] Dickinson, E.J.F., Ekström, H. and Fontes, E., COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review, *Electrochem. Commun.*, 40 (2014) 71-74.
- [197] Chen, X., Glawdel, T., Cui, N. and Ren, C.L., Model of droplet generation in flow focusing generators operating in the squeezing regime, *Microfluid. Nanofluid.*, 18 (2015) 1341-1353.
- [198] Tabeling, P., Zocchi, G. and Libchaber, A., An experimental study of the Saffman-Taylor instability, *J. Fluid Mech.*, 177 (1987) 67-82.



## **Détection électrochimique de gradients de concentration ou de gouttes générés à l'intérieur d'un canal microfluidique : Approche théorique et expérimentale**

**Résumé :** L'électrochimie permet la mise en œuvre de techniques de détections pertinentes et adaptées aux contraintes de miniaturisation imposées par la conception de laboratoires sur puce. L'objectif de la thèse a été d'étudier la détection d'espèces électroactives circulant à l'intérieur d'un canal microfluidique, sous la forme de gradients de concentration localisés, ou d'espèces contenues à l'intérieur de gouttes. Pour cela, deux approches ont été menées au moyen d'électrodes microbandes intégrées dans des microcanaux. La première a été d'étudier la possibilité de générer puis de détecter électrochimiquement de façon contrôlée des gradients de concentration en écoulement monophasique. Les réponses ampérométriques ont été analysées en fonction des caractéristiques des gradients de concentration après les phases de génération et de propagation. Deux comportements limites ont été mis en évidence par simulations numériques puis vérifiés expérimentalement. La seconde approche a été de mettre en œuvre une détection électrochimique du contenu de gouttes en écoulement diphasique. L'enjeu a été à la fois de démontrer la faisabilité des mesures mais aussi d'établir des relations entre les courants mesurés et les concentrations ou quantités d'espèces à l'intérieur des gouttes. Dans ce cadre, un microdispositif innovant a été proposé puis testé expérimentalement, démontrant la possibilité d'effectuer des électrolyses totales de gouttes.

**Mots clés :** microélectrode – microcanal – transport de masse - gradient de concentration - goutte – électrolyse

## **Electrochemical detection of concentration gradients and droplets generated within microfluidic channel: theoretical and experimental approaches**

**Abstract:** Electrochemistry enables the implementation of relevant and appropriate detection techniques to the miniaturization constraints imposed by the design of labs-on-a-chip. The aim of this thesis was to study the detection of electroactive species flowing within microfluidic channels under the form of concentration gradients or microdroplets. Therefore, two approaches were undertaken by means of microband electrodes integrated within microchannels. The first one was to study the opportunity to control the electrochemical generation and detection of concentration gradients in continuous flow. The amperometric responses were analyzed as a function of the characteristics of concentration gradients after the generation and propagation processes. Two boundary behaviours were evidenced by numerical simulations and validated experimentally. The second approach was to implement the electrochemical detection of droplet content in segmented flow. The challenge was both to demonstrate the feasibility of the experiments and to introduce relationships between currents and concentration or amount of species inside droplets. In this context, an innovative microdevice was designed and tested experimentally allowing the total electrolysis of the droplets.

**Keywords :** microelectrode – microchannel – mass transport – concentration gradient – droplet - electrolysis