



**HAL**  
open science

# Séchage microfluidique de fluides complexes : champs de concentration, diffusion collective et mesure in situ de contraintes

Anne Bouchaudy

## ► To cite this version:

Anne Bouchaudy. Séchage microfluidique de fluides complexes : champs de concentration, diffusion collective et mesure in situ de contraintes. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0192 . tel-02145212v1

**HAL Id: tel-02145212**

**<https://theses.hal.science/tel-02145212v1>**

Submitted on 2 Jun 2019 (v1), last revised 2 Jun 2019 (v2)

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

par **Anne BOUCHAUDY**

---

**Séchage microfluidique de fluides complexes  
Champs de concentration, diffusion collective, et  
mesures *in situ* de contraintes**

---

**Sous la direction de Jean-Baptiste SALMON**

**Soutenue le 26 octobre 2018**

**Membres du jury :**

Mme ZAKRI Cécile	Professeur	CRPP	Présidente du jury
M. COUSSOT Philippe	Ingénieur général des ponts, des eaux et des forêts	IFSTTAR	Rapporteur
M. PAUCHARD Ludovic	Directeur de Recherche	FAST	Rapporteur
Mme LINDNER Anke	Professeur	PMMH	Examinatrice
Mme MEIRELES Martine	Directrice de Recherche	LGC	Examinatrice
M. SALMON Jean-Baptiste	Directeur de Recherche	LOF	Directeur de thèse





À mes parents,



# Remerciements

Merci à toutes les personnes qui ont rendu possible ce projet, qui ont pu y participer et qui m'ont entourée tout au long de ces trois années. Étudier le séchage de fluides complexes à l'échelle microfluidique, une histoire inoubliable !

Pour commencer, je souhaite remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Ludovic Pauchard et Philippe Coussot pour avoir relu en détails ce manuscrit ainsi que Cécile Zakri, Martine Meireles et Anke Lindner. Je vous remercie pour les discussions enrichissantes qui me permettent d'avoir un regard nouveau sur la portée de ces travaux.

Mon aventure au LOF n'aurait sans doute pas vu le jour sans Pierre Guillot qui a diffusé mon CV alors que j'étais à la recherche d'un stage de fin d'études. Merci pour cela, pour m'avoir accompagnée et suivi ma recherche tout au long de ces trois ans. Merci également aux directeurs Patrick Maestro et Kazuhiko Yokota pour leur accueil au LOF et de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans d'excellentes conditions de travail.

Un immense merci à Guillaume Ovarlez et Jean-Baptiste Salmon de m'avoir proposé de participer à ce projet à la suite de mon stage. Il n'existe pas de mots assez forts pour te remercier Jean-Baptiste pour ta confiance et ton soutien pendant ces trois années. J'ai énormément appris et grandi à tes côtés. J'admire autant tes connaissances scientifiques que tes qualités humaines qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Merci pour tout ce que tu m'as apporté.

Je souhaite remercier les personnes du LOF pour leur accueil et qui m'ont permis de réaliser ma thèse dans une ambiance agréable et des conditions de travail idéales. La liste est bien trop longue pour tous les citer et ne pas en oublier : Nathalie, Jean, Céline, Samantha, Chloé, Gaëlle, Lionel, David, Arnaud, Philippe, Céleste, Tiphaine, Bertrand, Sabrina, Dylan, Kévin, Jacques, Emmanuel, Sophie, Matthieu, Azad, Roman, Steve, Pascal ...

Merci à toutes les personnes qui m'ont formée tout au long de mon passage au LOF. Merci Cédric pour ta confiance, ton sourire et surtout ta formation minutieuse dans les domaines de la microfluidique et de Matlab. Merci Charles pour tes explications optiques et spectroscopiques. Merci Gérard de ton enthousiasme à m'aider dans toutes les situations délicates de microfabrication et notamment en salle blanche.

En dehors du labo, je souhaite remercier les personnes qui m'ont permis de réaliser des expériences nouvelles et qui m'ont accueilli pour quelques jours ou quelques semaines. Merci Ariane pour les mesures de pressions osmotiques au LCPO. Merci à Frédéric Nallet

pour ses explications précises et détaillées sur l'utilisation et l'interprétation des résultats de la DLS multi-angles du CRPP. Merci à Benjamin Sobac de m'avoir reçue au TIPs à l'Université de Bruxelles et de m'avoir montré de nouvelles techniques, notamment l'interférométrie, pour étudier le séchage de gouttes. Merci à Daniel Ou-yang et l'ensemble de ses étudiants : Michael, Chong, Hao, Joseph, Yongyang, qui m'ont accueillie pendant un mois à l'Université de Lehigh. *I would like to thank you all for your warm welcome and your time. During these four weeks, I discovered a different way to do science. I think your lively meetings are a strength that we should learn from you. Thank you all for your time and the discussions we had.*

Je souhaite remercier également Siu-Yee pour sa gentillesse et sa participation dans notre collaboration avec l'Université de Lehigh. Merci aussi à toi Justine d'avoir accepté ce projet complexe de séchage de goutte, d'études rhéologiques et de mesure de contraintes lors de mes six derniers mois au laboratoire. Merci pour ton implication et ta bonne humeur.

Je souhaite aussi remercier les personnes avec qui j'ai pu échanger sur mes travaux : Lucas Goehring pour les discussions au sujet de pression osmotique et diffusion collective, Joaquim Li pour les questions de pressions osmotiques de dispersions colloïdales, Christopher MacMinn pour les réponses aux délicates questions de modélisation poroélastique et enfin Frédéric Doumenc pour son travail sur la modélisation de séchage de gouttes confinées.

Un grand merci aux collègues d'open space passés et présents. Merci à Laetitia, Sara K, Sara D et Camille pour nos longues discussions avant de partir le soir ou dans l'ambiance tamisée du labo Rayleigh. Merci Alex d'avoir été présent et de ton soutien, surtout dans cette dernière ligne droite de rédaction et de préparation de soutenance, un moment rendu bien plus agréable et motivant grâce à toi ! Jérémy, merci pour ta bonne humeur, tes explications et ton aide autant dans la fabrication de boîte noire que de relecture de manuscrit. Ahmadreza, *I really appreciated your stay in Bordeaux and our volleyball training together.* Merci aussi à Swati, Moncef, Sandy, Julien, Laura, Tristan ... En espérant n'oublier personne ! Merci à tous pour votre bonne humeur et l'ambiance de travail chaleureuse que vous avez pu apporter. Je ne sais pas où le placer puisqu'il ne faisait pas officiellement partie de l'open space, mais merci Maxime pour ton enthousiasme constant lors de nos repas au CAES et merci pour tes conseils de théâtre bien utiles pour la soutenance et sûrement pour la suite aussi.

Charles, certains diraient le pilier, je dirais le papa ou le grand frère de l'open space pour ne pas faire de redite. Plus qu'un quart de chef, tu as été et tu resteras un véritable ami. Merci pour tout ce que tu m'as appris au labo, pour ta bonne humeur et ton soutien sans faille. Au plaisir de te revoir sur un terrain de volley, aux alentours d'un buffet de foie gras ou aux côtés de ta petite famille.

Je ne peux pas oublier mon club de volley. Merci à tous pour ces moments d'évasion, les entraînements, les matchs et après matchs. Une pensée spéciale pour les permanents de GVC2 : Captain Morgan, Aurélie, Lia, Daniel, Philippe, Nico et Charlan. Je ne retiens que de bons temps morts et un esprit d'équipe félin.

Des remerciements spéciaux pour les copines : Trioulette, Cécilou, Stéphou, Filou et

---

## REMERCIEMENTS

---

Audrey. Merci pour tous les bons moments passés avec vous, à Lille, Bourges, Niort, Liverpool ou Bordeaux. Audrey et Cécile, merci pour tous les midis update et votre présence pour le grand jour. Une belle amitié avec plein de nouvelles pages blanches à écrire ...

J'ai également une pensée pour ma sœur, mes parents, mes grands-parents et ma famille. Merci à mes parents de m'avoir donné toutes les cartes pour réussir. Merci pour votre soutien et votre amour. Je suis fier d'être la personne que je suis grâce à vous. Merci à mes grands-parents d'être toujours présents. C'est grâce à tout ce que vous m'avez transmis que j'en suis là aujourd'hui. Merci mille fois, vous êtes formidables.

Un dernier mot pour toi, Mehdi. Merci de m'avoir encouragée, supportée, soutenue et rassurée. Tout ça, c'est quand même à cause de toi mais sache que je ne regrette rien, à tes côtés tout est possible.

---



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 La pervaporation microfluidique, un outil pour mesurer des coefficients de diffusion</b>	<b>7</b>
1.1 Un micropervaporateur pour mesurer des coefficients de diffusion . . . . .	9
1.1.1 Une introduction à la pervaporation microfluidique . . . . .	9
1.1.2 Concentration dans un micropervaporateur idéal . . . . .	14
1.1.3 Micropervaporation dans les régimes concentrés . . . . .	19
1.2 Le cas d'un mélange de liquides binaire : le système eau/glycérol . . . . .	23
1.2.1 Détails expérimentaux . . . . .	23
1.2.2 Champ de concentration . . . . .	27
1.2.3 Profil de vitesse . . . . .	30
1.2.4 Coefficient de diffusion mutuelle . . . . .	32
1.3 Le cas d'un système de nanoparticules chargées . . . . .	34
1.3.1 Les Ludox : une dispersion aqueuse de particules chargées . . . . .	35
1.3.2 Concentration de Ludox dans un canal microfluidique . . . . .	42
1.3.3 Mesure de champ de concentration et profil de vitesses . . . . .	45
1.3.4 Coefficient de diffusion collective . . . . .	51
1.4 Conclusion . . . . .	53
<b>2 Le séchage en goutte confinée pour mesurer des coefficients de diffusion</b>	<b>57</b>
2.1 Séchage en goutte confinée . . . . .	59
2.1.1 La géométrie et ses atouts . . . . .	59
2.1.2 Dynamique de séchage d'une goutte d'eau pure . . . . .	60
2.1.3 Cas d'une goutte de solution ou de dispersion . . . . .	64
2.2 Séchage d'une goutte confinée de Ludox . . . . .	66
2.3 Profils de concentration et coefficient de diffusion collective . . . . .	69
2.3.1 Procédure expérimentale . . . . .	69
2.3.2 Calibration . . . . .	70
2.3.3 Profils de concentration . . . . .	72
2.3.4 Coefficient de diffusion collectif . . . . .	73
2.4 Écoulements dans la goutte confinée . . . . .	74
2.4.1 Flux convectifs . . . . .	75
2.4.2 Transition Sol/Gel . . . . .	78
2.4.3 Séchage homogène . . . . .	78
2.5 Discussions et conclusions . . . . .	81



---

<b>3</b>	<b>Mesure <i>in situ</i> de contraintes induites lors du séchage</b>	<b>87</b>
3.1	État de l'art . . . . .	87
3.1.1	Pourquoi mesurer des contraintes pendant le séchage? . . . . .	87
3.1.2	Techniques de mesure existantes . . . . .	90
3.2	Proposition d'une nouvelle méthode de mesure . . . . .	92
3.2.1	Principe . . . . .	92
3.2.2	Montage expérimental . . . . .	95
3.2.3	Tests préliminaires . . . . .	100
3.2.4	Protocole expérimental . . . . .	104
3.3	Cas du système de nanoparticules chargées : les Ludox . . . . .	105
3.3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	105
3.3.2	Des forces induites par le séchage . . . . .	107
3.3.3	Influence de divers paramètres . . . . .	108
3.4	Modèle poroélastique . . . . .	115
3.4.1	Introduction à la poroélasticité . . . . .	115
3.4.2	Modélisation du séchage d'une goutte confinée . . . . .	116
3.4.3	Vers une comparaison entre modèle et résultats expérimentaux . . . . .	122
3.5	Conclusion . . . . .	125
<b>4</b>	<b>Études préliminaires d'autres fluides complexes</b>	<b>127</b>
4.1	Étude d'une solution de polymère : le <i>Pluronic</i> F127 . . . . .	127
4.1.1	Présentation du polymère . . . . .	128
4.1.2	Étude rhéologique . . . . .	129
4.1.3	Séchage en goutte confinée . . . . .	133
4.2	Gels de Ludox . . . . .	136
4.2.1	Formulation des gels de Ludox . . . . .	136
4.2.2	Mise en évidence de la formation d'un gel de Ludox . . . . .	137
4.2.3	Influence du protocole de formulation . . . . .	138
4.2.4	Séchage confiné de gels de Ludox . . . . .	141
4.3	Autres techniques de mesures de champs de concentration . . . . .	144
4.3.1	Interférométrie . . . . .	144
4.3.2	Microscopie de fluorescence . . . . .	146
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>153</b>
<b>A</b>	<b>Micro-fabrication</b>	<b>157</b>
A.1	Puces microfluidiques . . . . .	157
A.1.1	Lithographie . . . . .	157
A.1.2	Lithographie douce . . . . .	159
A.2	Préparation de wafers pour les expériences de gouttes confinées . . . . .	160
A.2.1	Revêtement PDMS . . . . .	161
A.2.2	Revêtement de « Novec » . . . . .	161
<b>B</b>	<b>Spectroscopie Raman</b>	<b>163</b>
B.1	Principe de la spectroscopie Raman . . . . .	163
B.2	Montage expérimental de microspectroscopie Raman . . . . .	165

---

<b>C</b>	<b>Modélisation de l'équation d'état à l'aide du modèle de cellule Poisson-Boltzmann</b>	<b>167</b>
C.1	Modèle . . . . .	167
C.1.1	Équations . . . . .	167
C.1.2	Résolution numérique . . . . .	168
C.2	Applications au cas des particules de Ludox . . . . .	169
<b>D</b>	<b>Analyse d'images</b>	<b>171</b>
D.1	Images bien contrastées . . . . .	171
D.2	Images peu contrastées . . . . .	174
D.2.1	Détection « manuelle » du ménisque . . . . .	174
D.2.2	Détection automatique du ménisque . . . . .	176
	<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>

---



# Introduction générale

La matière molle est l'appellation donnée par Madeleine Veyssié et Pierre-Gilles de Gennes au domaine de recherche qui étudie les fluides dits « complexes ». À la différence de fluides simples tels que l'eau ou l'huile composés d'un seul type de molécule, on parle de fluide complexe lorsque les matériaux présentent des comportements intermédiaires entre ceux des liquides et ceux des solides. On qualifie alors une mousse, une mayonnaise ou encore une peinture par cette appellation. Ces matériaux ont le point commun d'être « mous », c'est-à-dire qu'ils se déforment beaucoup en réponse à une sollicitation même faible. Ces fluides sont omniprésents dans notre quotidien : produits agro-alimentaires (sauces, crèmes, mousses ...), produits cosmétiques (dentifrice, gel douche, shampoings ...), produits industriels (peintures, aérosols, plastiques ...) ou encore liquides biologiques (sang, mucus, lymphe ...). L'étude des fluides complexes est donc un domaine de recherche très actif qui touche une communauté scientifique très diversifiée, de la chimie des polymères à la géophysique, en passant par la biologie cellulaire.

Précisément, l'objectif de cette thèse est d'étudier le séchage de fluides complexes et notamment de dispersions colloïdales. Une dispersion colloïdale est un mélange qui contient en suspension des particules de tailles inférieures au micron, appelées colloïdes. Les peintures ou les encres en sont de bons exemples de la vie courante. Ces dispersions présentent des propriétés originales qui ne sont pas déterminées par leur composition globale mais par l'état d'agrégation des colloïdes et par leurs interactions. Le séchage est un moyen original d'explorer ces propriétés. Comme présenté sur la figure 1, l'évaporation du solvant d'une dispersion permet en effet de concentrer continûment les colloïdes. Étudier le séchage permet alors de quantifier les propriétés de la dispersion depuis son état dilué, jusqu'à la formation d'un état solide et sec.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes principalement focalisés sur deux aspects du séchage de dispersions colloïdales, expliqués plus loin : la diffusion collective et les contraintes mécaniques générées au cours du séchage.

## Diffusion collective

Une vision naïve du séchage d'une dispersion peut se résumer par la figure 1. La dispersion initialement diluée se concentre avec l'évaporation du solvant. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, les particules se rapprochent et un état dense se forme, c'est la consolidation. Lorsque tout le solvant est évaporé, on obtient un matériau sec constitué d'un empilement aléatoire ou organisé de particules. Ce matériau sec peut être poreux ou non, dépendamment de la déformabilité des particules.

Cependant, le séchage d'un fluide complexe ne peut pas se limiter à cette description

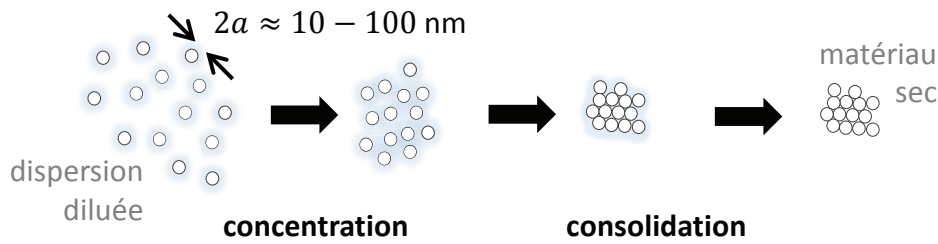


FIGURE 1 – Illustration naïve du principe de l'évaporation du solvant d'une dispersion colloïdale.

simpliste. En effet, le solvant s'évapore d'une interface. Pour exemple, la figure 2 présente le cas du séchage d'un film sur un substrat. Au contact de l'air, l'évaporation du solvant conduit à un déplacement de l'interface à une vitesse  $\dot{E}$ , qui correspond au volume de solvant évaporé par unité de surface. Les particules proches de l'interface mobile s'accumulent, menant à une surconcentration au voisinage de l'interface. L'évaporation du solvant au niveau d'une interface génère donc irrémédiablement un gradient de concentration.

En plus de ce transport forcé par l'évaporation, les particules se déplacent de manière aléatoire dans toutes les directions par suite de chocs avec les molécules qui les entourent. Ce mouvement aléatoire des particules a tendance à s'opposer à la formation de ce gradient. Spontanément, les particules se déplacent vers les zones moins concentrées. C'est ce qu'on appelle la diffusion collective. De façon naturelle, les gradients de concentration ont donc tendance à s'homogénéiser. La taille  $\xi$  du gradient de concentration dépend de la vitesse de déplacement de l'interface et de la diffusion collective des particules, soit  $\xi \simeq D/\dot{E}$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion.

Pour une dispersion colloïdale diluée, sans interaction entre les particules, le coefficient de diffusion est décrit par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité du solvant et  $a$  le rayon des particules. Cependant, dans les régimes plus concentrés, la diffusion ne peut plus être décrite par cette loi qui doit aussi prendre en compte les interactions entre colloïdes. On retrouve ce phénomène quelle que soit la nature des molécules/particules ou du solvant. Dans le cas de dispersions colloïdales, on parle de diffusion collective. Dans le cas de mélanges liquides, de solvants ou de polymères en solution, on parlera plutôt de diffusion mutuelle.

Dans le cas d'une dispersion de particules de 100 nm de rayon, la relation de Stokes-Einstein prédit un coefficient de diffusion des particules dans l'eau de l'ordre de  $D_0 \approx 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , à température ambiante. La vitesse typique de l'évaporation de l'eau dans l'air ambiant est de l'ordre de  $\dot{E} \approx 100 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . La taille du gradient  $\xi$  sera alors de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Au bout d'un certain temps, dépendamment de la concentration initiale de la dispersion, on s'attend donc à la formation irrémédiable d'une croûte à la surface du film, mais qu'en est-il vraiment dans le cas de colloïdes concentrés, où le coefficient de

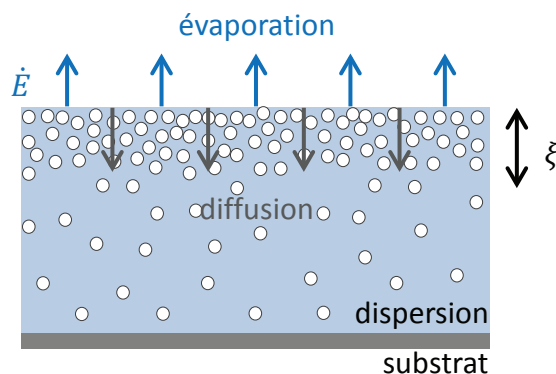


FIGURE 2 – Séchage d'un film sur un substrat : le solvant s'évapore à une vitesse  $\dot{E}$  et les particules s'accumulent au niveau de l'interface sur une longueur  $\xi$  qui dépend de la vitesse de séchage et du coefficient de diffusion des particules.

diffusion collective ne peut plus être décrit par la relation de Stokes-Einstein ?

Une étape importante de cette thèse s'est alors attachée à développer des méthodes de mesures de champs de concentration afin de déterminer les phénomènes de diffusion collective au sein d'une dispersion concentrée de nanoparticules chargées. La première méthode est une technique de mesure stationnaire qui utilise la pervaporation microfluidique, dont nous avons démontré la fiabilité avec seulement quelques nanolitres d'un mélange binaire eau/glycérol [1]. La seconde est basée sur la mesure de champs de concentration pendant le séchage d'une goutte de quelques microlitres. Ces mesures permettent non seulement de modéliser le séchage de fluides mais aussi de quantifier avec précision le mécanisme de diffusion collective dans les régimes concentrés. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance des interactions entre les particules colloïdales sur le coefficient de diffusion collective de dispersions chargées [2].

### Contraintes mécaniques

La figure 3 expose le second axe d'étude de cette thèse. Elle illustre l'expérience malheureuse d'une peinture qui craquelle et se décolle de la surface sur laquelle elle a été appliquée. Ces craquelures et ce décollement du film de peinture sont liés au développement irrémédiable de contraintes mécaniques au cours de l'évaporation. L'étude du séchage de fluides complexes doit alors tenir compte de ces effets pour expliquer l'origine des défauts rencontrés dans un matériau solidifié afin de tenter de s'en affranchir. De nombreuses publications rapportent ces observations mais d'importantes interrogations subsistent. Comment quantifier ces forces ? Comment les relier aux propriétés du fluide complexe ? Les seules études existantes utilisent une mesure de la déformation de substrats induite au cours du séchage, mais ne permettent pas d'observer *in situ* la dynamique du séchage ou de contrôler finement l'évaporation du solvant.

Le second enjeu de ce travail a alors été d'élaborer et d'optimiser une technique de mesure directe et *in situ* des contraintes mécaniques induites lors du séchage de gouttes de quelques microlitres de fluides complexes. Les résultats obtenus grâce à ce montage expérimental mettent en lumière l'apparition de contraintes mécaniques qui augmentent drastiquement avec la concentration jusqu'à un point de rupture caractérisé par des fractures ou un détachement de la surface. Par ailleurs, ce montage apporte aussi une première



FIGURE 3 – Illustration d’une peinture craquelée : *La jeune fille à la perle* de J. Vermeer. Photographie issue d’une banque en ligne d’images gratuites.

preuve expérimentale, que de telles contraintes mécaniques apparaissent bien avant la formation d’un état solidifié, et ceci en raison de la présence d’interactions à longue portée entre colloïdes.

## Plan de thèse

Pour répondre à ces deux problématiques majeures liées à l’évaporation, une des originalités de ce travail résulte dans l’utilisation de techniques microfluidiques. Ces outils miniatures permettent de manipuler des fluides à des échelles microfluidiques, de quelques nanolitres à quelques microlitres, et présentent ainsi des avantages inégalés par rapport à des approches plus « classiques » : (i) des observations fines sous microscope, (ii) des modèles simplifiés, (iii) un contrôle rigoureux des conditions expérimentales.

Le manuscrit s’organise de la façon suivante :

**Chapitre 1 :** Le chapitre 1 présente le développement d’une méthode stationnaire de mesure de coefficient de diffusion mutuelle/collective. Dans ce chapitre, nous exploitons la microfluidique afin de caractériser le transport par diffusion de solutés ou de particules d’un fluide complexe. Plus particulièrement, nous utilisons un outil microfluidique, appelé « pervaporateur microfluidique », développé dans les travaux de J. Leng *et al.* [3]. Cet outil nous a permis de générer des gradients de concentration stationnaires en tirant profit d’un équilibre entre convection et diffusion. Mesurer les champs de concentration et le profil de vitesse *in situ* permet alors de déterminer le coefficient de diffusion mutuelle ou collective d’une solution ou d’une dispersion sur toute la gamme de concentrations au cours d’une seule expérience. Dans un premier temps, nous avons optimisé cet outil et développé des techniques de mesures *in situ* de champs de concentration et de profil de vitesse. Nous avons ainsi déterminé le coefficient de diffusion mutuelle du mélange eau/glycérol grâce à la connaissance des paramètres thermodynamiques. La comparaison de nos résultats avec la littérature permet de valider notre méthode de mesure. Ces résultats ont fait l’objet d’une publication dans le journal AIChE [1]. Dans un second temps, nous présentons le coefficient de diffusion collective pour une dispersion de colloïdes chargés (Ludox AS) obtenu grâce au pervaporateur microfluidique. Nous gardons cependant un regard critique

sur ces derniers résultats qui sont discutés en détails en fin de chapitre et dans le chapitre 2.

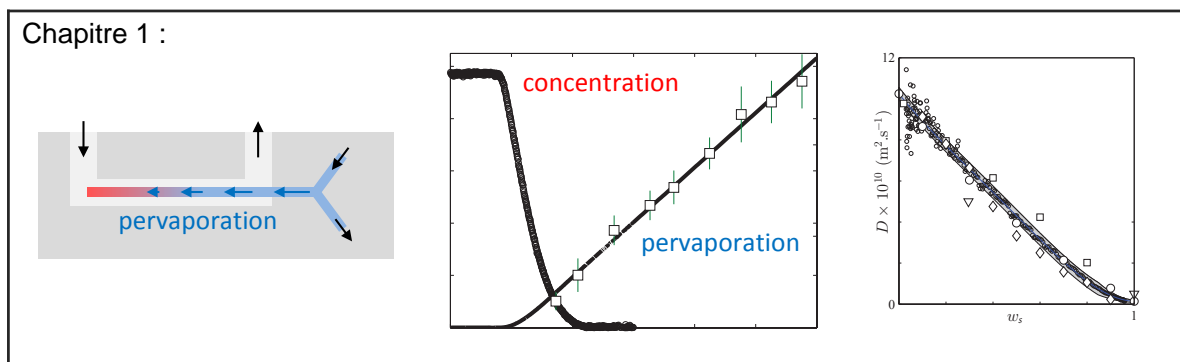


FIGURE 4 – Chapitre 1 : La pervaporation microfluidique, un outil pour mesurer des coefficients de diffusion.

**Chapitre 2 :** Dans le chapitre 2, nous présentons une autre méthode afin de mesurer le coefficient de diffusion collective de notre dispersion de Ludox. Nous exploitons l'évaporation qui génère irrémédiablement des gradients de concentration dont la taille dépend de la vitesse d'évaporation et de la diffusion des particules. La mesure des champs de concentration mène *a priori* à une estimation du coefficient de diffusion collective de la dispersion. Nous introduisons dans ce chapitre le séchage de gouttes confinées entre deux plaques. Après avoir décrit les équations de transport en jeu dans cette géométrie, nous présentons une étude du séchage de notre dispersion de Ludox. Nous détaillons la méthode mise en place pour mesurer les profils de concentration tout au long du séchage d'une goutte. Ces mesures ont mené à des estimations du coefficient de diffusion collective de la dispersion. Ces résultats ont été publiés dans le journal *Physical Review Fluids* [2]. Les résultats obtenus à partir de cette technique sont comparés à ceux obtenus dans le chapitre précédent avec notre outil microfluidique. Ces résultats sont cohérents avec d'autres mesures expérimentales récemment publiées par L. Goehring *et al.* [4] mais diffèrent largement des prédictions théoriques. Nous proposons quelques pistes pour tenter d'expliquer ces disparités.

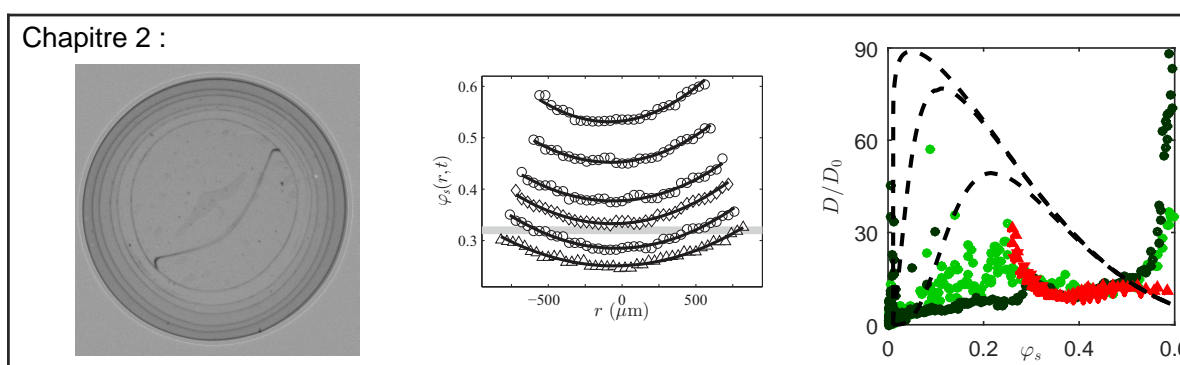


FIGURE 5 – Chapitre 2 : Le séchage en goutte confinée pour mesurer des coefficients de diffusion.

**Chapitre 3 :** Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés aux contraintes méca-



niques générées au cours du séchage de notre dispersion de Ludox. Nous proposons dans ce chapitre une méthode originale de mesure directe et *in situ* de contraintes pendant le séchage de gouttes confinées. Cette technique est basée sur une mesure directe de la force exercée par une goutte sur ces substrats qui la confine à l'aide d'une balance à compensation électromagnétique de force. Le montage développé permet un suivi optique du séchage de la goutte couplé à la mesure *in situ* des contraintes. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'apparition de contraintes au moment de la transition sol/gel de notre dispersion, bien avant l'invasion des ménisques dans les pores du matériau. Nous proposons un modèle basé sur la théorie de la poroélasticité afin de modéliser les contraintes induites par le séchage de ce gel élastique.

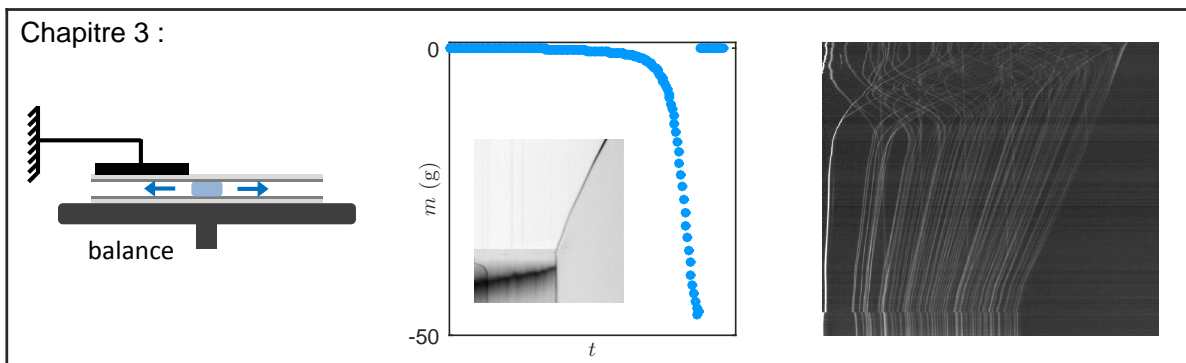


FIGURE 6 – Chapitre 3 : Mesure *in situ* de contraintes induites lors du séchage.

**Chapitre 4 :** Le chapitre 4 présente l'étude du séchage d'autres fluides complexes. Notamment, nous avons étudié le séchage de gouttes confinées de solution de polymère (*Pluronic* F127) dans l'objectif de réaliser des mesures rhéologiques à comparer avec des mesures de contraintes effectuées grâce au montage développé dans le chapitre précédent. Nous avons aussi étudié le séchage de gels de Ludox, formulés en ajoutant des sels à notre dispersion. Enfin, nous présentons deux autres méthodes prometteuses pour la mesure de champs de concentration : l'interférométrie et la microscopie de fluorescence.

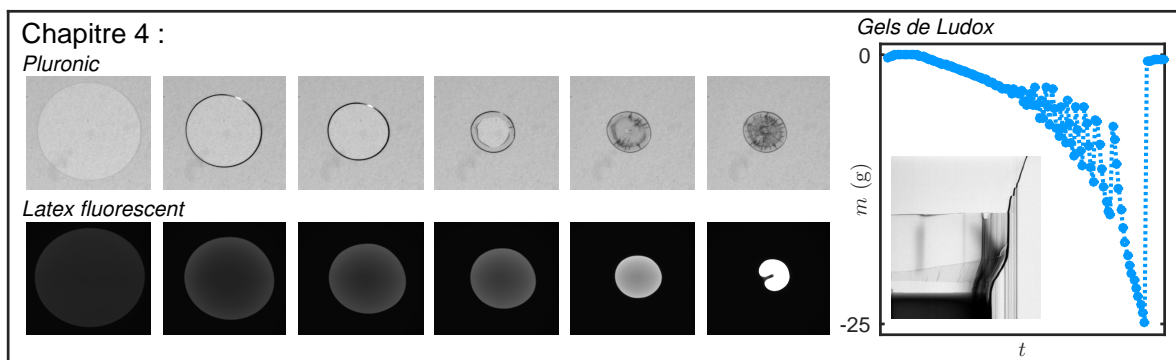


FIGURE 7 – Chapitre 4 : Études préliminaires d'autres fluides complexes.

# Chapitre 1

## La pervaporation microfluidique, un outil pour mesurer des coefficients de diffusion

La microfluidique est à la fois une science et une technologie qui permet d'étudier et de manipuler de très petits volumes de fluide (de  $10^{-9}$  à  $10^{-12}$  L). Les dispositifs microfluidiques, ou puces microfluidiques sont composés de canaux de géométries diverses et dont au moins une dimension caractéristique est de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de microns. Typiquement, un canal microfluidique a pour dimensions : 10 à 50  $\mu\text{m}$  de hauteur, 10 à 200  $\mu\text{m}$  de largeur et environ 1 cm de longueur.

La fabrication des puces microfluidiques utilise des techniques de microfabrication avancée. Les premières techniques de fabrication reposent sur la gravure de matériaux à base de silicium [5]. Les puces microfluidiques actuelles sont plutôt fabriquées à partir de matériaux polymères [6]. Ces matériaux peuvent être multiples et sont souvent préférés pour des avantages évidents de simplicité d'utilisation, de faible coût ou parfois de biocompatibilité. Parmi les matériaux polymères, on distingue deux techniques de microfabrication : la lithographie douce pour les élastomères et le gaufrage à chaud pour les polymères thermoplastiques. La diversité et le développement des techniques de microfabrication permet de fabriquer des réseaux de canaux microfluidiques toujours plus complexes pouvant intégrer de nombreux outils comme des vannes, des pompes, des capteurs, des filtres ... Aujourd'hui, la microfluidique est une technique multidisciplinaire qui englobe les domaines tels que l'ingénierie chimique, la physique, la biologie ou encore les nanotechnologies. Dans ces domaines, elle offre de nombreuses perspectives d'études notamment pour des applications d'automatisation, de multiplexage ou de criblage haut-débit.

En mécanique des fluides, les lois d'écoulement sont décrites par les équations de Navier-Stokes. À l'échelle microfluidique, l'écoulement est décrit avec ces mêmes équations mais les dimensions micrométriques permettent de négliger les effets inertiels. En effet, on peut caractériser la nature de l'écoulement par le nombre de Reynolds défini comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses dans un fluide en mouvement :

$$Re = \frac{\rho V L}{\eta}, \quad (1.1)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $V$  la vitesse caractéristique,  $L$  la longueur ca-

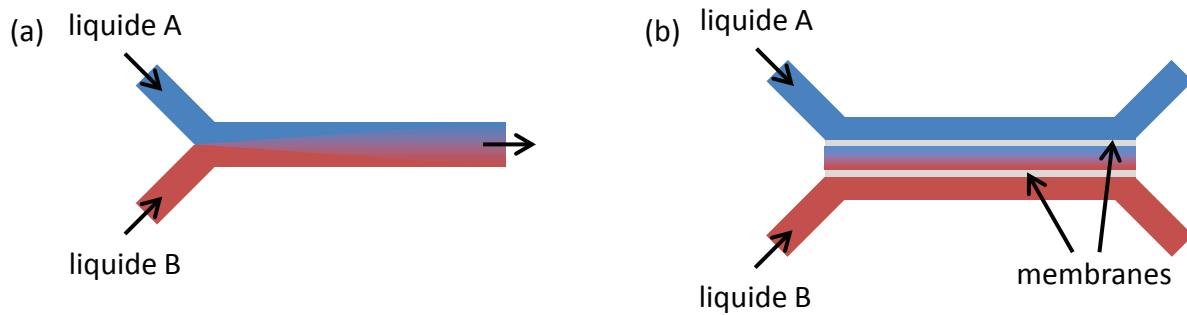


FIGURE 1.1 – Exemple de puces microfluidiques utilisées pour la mesure de coefficient de diffusion. (a) Géométrie en Y qui permet d’étudier l’interdiffusion entre deux fluides miscibles dans un co-écoulement. (b) Géométrie qui utilise une chambre dans laquelle les liquides A et B diffusent en traversant des membranes.

ractéristique de l’écoulement et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide. Si on considère un écoulement d’eau, la masse volumique et la viscosité dynamique valent respectivement  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ . En microfluidique, la dimension caractéristique  $L$  est de l’ordre de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , la vitesse de l’écoulement  $V$  est compris entre  $100 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$  et  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ . Le nombre de Reynolds est donc inférieur à 1, ce qui indique que les forces visqueuses sont prédominantes devant les forces d’inertie. En microfluidique, les écoulements sont donc majoritairement laminaires. En absence de turbulence, deux liquides mis en contact ne se mélangent que par diffusion. Dans ce chapitre, nous tirons donc profit de la microfluidique afin de caractériser le transport par diffusion de solutés ou de particules [7, 8], car le transport de masse peut simplement être décrit par des équations d’équilibre entre convection et diffusion [9, 10].

La microfluidique a d’ailleurs été exploitée par différents groupes afin de mesurer des coefficients de diffusion. Deux techniques sont présentées sur la figure 1.1. La technique la plus répandue consiste à générer un gradient de concentration à l’aide d’une jonction en forme de T ou de Y qui permet l’écoulement de deux liquides miscibles côte à côte dans un canal microfluidique (voir figure 1.1 (a)). Grâce à l’échelle microfluidique, ces deux liquides en co-écoulement, se mélangent uniquement par diffusion. Étudier les phénomènes d’interdiffusion permet alors de mesurer des coefficients de diffusion [11–15]. Plus récemment, de nouvelles méthodes ont été développées pour générer des gradients de concentration en éliminant le transport par convection dans la région d’intérêt (voir figure 1.1 (b)). Cette technique utilise une chambre fermée par des membranes qui limitent le transport dans la chambre à de la simple diffusion [16–19]. La mesure de champs de concentration dans la chambre fournit des estimations du coefficient de diffusion [20]. Cependant, ces techniques ne fournissent pas des estimations directes du coefficient de diffusion sur toute une gamme de concentrations sans répéter les expériences de manière systématique. De plus, elles sont limitées à la gamme de concentrations dans laquelle les composés étudiés sont liquides.

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode afin de générer des gradients stationnaires de concentration dans des canaux microfluidiques. Cette technique est basée sur le phénomène de pervaporation microfluidique. La mesure des champs de concentration et du transport par convection des solutés/particules mène ensuite directement à des estimations du coefficient de diffusion mutuelle/collective sur toute la gamme de concentrations.

Dans une première partie, nous détaillons l’outil microfluidique utilisé. Nous appliquerons ensuite notre méthode pour la mesure du coefficient de diffusion de deux systèmes : un mélange binaire eau/glycérol et une dispersion colloïdale de nanoparticules de silice chargées.

## 1.1 Un micropervaporateur pour mesurer des coefficients de diffusion

Cette partie détaille le fonctionnement de l’outil microfluidique exploité et la méthodologie employée pour mesurer des coefficients de diffusion mutuelle/collective.

### 1.1.1 Une introduction à la pervaporation microfluidique

#### La pervaporation

En microfluidique, le polydiméthylsiloxane (PDMS) est le matériau de choix pour la fabrication de puces. Ce matériau est un élastomère dense perméable à l’eau et de nombreux autres solvants. On dit que ces solvants « pervaporent » à travers le PDMS. Ce processus de pervaporation repose sur le transport de solvant à travers une membrane dense, et se décompose en trois mécanismes illustrés sur la figure 1.2 : (i) la solubilisation du solvant dans la membrane, (ii) sa diffusion au travers de la membrane et (iii) son évaporation dans l’air ambiant. Dans le cas de l’eau, le taux de pervaporation dépend donc de la solubilité des molécules d’eau et de leur diffusion dans le PDMS, de leur diffusion dans l’air et de l’humidité [21–23].

Nous nous intéressons ici au cas de la figure 1.3 qui explicite la pervaporation de l’eau à travers une membrane de PDMS d’épaisseur  $e$  séparant un compartiment d’eau pure et un compartiment d’air à une humidité  $a_e$ . La figure 1.3 (a) représente les champs de concentration dans le cas où le transport n’est pas limité par le transfert de masse dans l’air. La loi de Fick permet d’écrire le taux de pervaporation  $j$  à travers la membrane de PDMS :

$$j \simeq -\frac{Dc_0}{e}(1 - a_e), \quad (1.2)$$

où  $c_0 = 40 \text{ mol.m}^{-3}$  est la concentration de saturation de l’eau dans le PDMS à 21°C [22,24],  $D = 8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  est le coefficient de diffusion de l’eau dans le PDMS [24] et  $a_e$  est l’humidité de l’air. En considérant une membrane de PDMS d’épaisseur  $e \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$  et que l’humidité de l’air est nulle, le flux  $j$  est de l’ordre de la centaine de nanomètres par seconde.

La figure 1.3 (b) présente les champs de concentration dans le cas réel où le transport de l’eau peut être limité par le transfert de masse dans l’air. On note  $d$  la longueur de la couche limite de vapeur d’eau dans l’air,  $c_0$  la concentration en eau à l’interface eau/membrane égale à la concentration de saturation,  $c^*$  la concentration en eau à l’interface air/membrane, côté PDMS et  $c'$  la concentration en eau, côté air. La concentration en eau dans l’air  $c_a$  est fonction de l’humidité  $a_e$  :  $c_a = a_e c_s$ ,  $c_s$  étant la concentration en eau à saturation dans l’air. À l’équilibre, les flux entrants et sortants sont égaux et

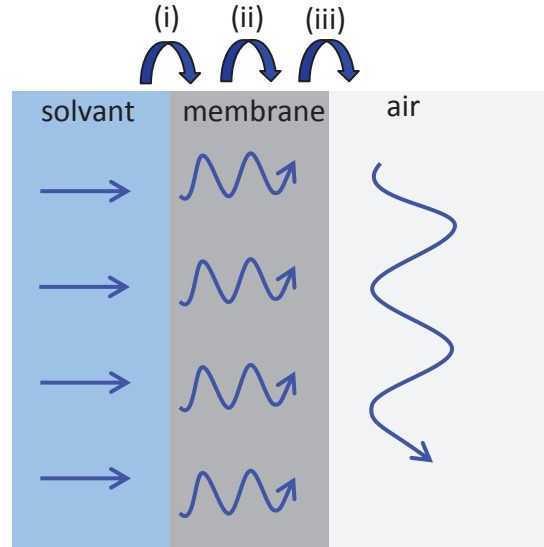


FIGURE 1.2 – Illustration du procédé de pervaporation d’un solvant au travers d’une membrane dense. Le solvant (i) se solubilise dans la membrane, (ii) diffuse au travers de celle-ci puis (iii) s’évapore au contact de l’air.

s’écrivent :

$$-\frac{D}{e}(c_0 - c^*) \simeq -\frac{D_g}{d}(c' - c_a), \quad (1.3)$$

avec  $D_g = 2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , le coefficient de diffusion de l’eau dans l’air [25]. Le flux réel s’écrit alors :

$$j = -\frac{Dc_0}{e}(1 - a_e) \frac{\alpha}{1 + \alpha} \text{ avec } \alpha = c_s e D_g / c_0 d D. \quad (1.4)$$

La longueur de la couche limite de vapeur d’eau dans l’air est généralement de l’ordre du millimètre. En prenant une membrane d’épaisseur  $e \approx 10 \mu\text{m}$ ,  $\alpha \approx 8$  est plus grand que 1, l’expression du flux retombe sur l’expression donnée par l’équation 1.2 et démontre que le taux de pervaporation de l’eau à travers une membrane de PDMS n’est pas fortement limité par la diffusion de la vapeur d’eau dans l’air mais simplement par la diffusion de l’eau dans le PDMS.

### Écoulement induit et concentration de solutions/dispersions

Le phénomène de pervaporation spontanée de l’eau à travers le PDMS a été exploité pour induire des écoulements au sein de canaux microfluidiques dans les travaux de E. Verneuil *et al.* [26] et de G. Randall *et al.* [24]. Ces travaux mettent en évidence les flux induits par la pervaporation dans des canaux microfluidiques moulés dans un bloc de PDMS et ouvrent des perspectives d’applications diverses comme l’empilement de colloïdes, le pompage passif ou la concentration de solutés.

La figure 1.4 est une représentation 3D d’un canal microfluidique moulé dans un bloc de PDMS et rempli d’eau. La pervaporation entraîne la diffusion de l’eau au sein du PDMS

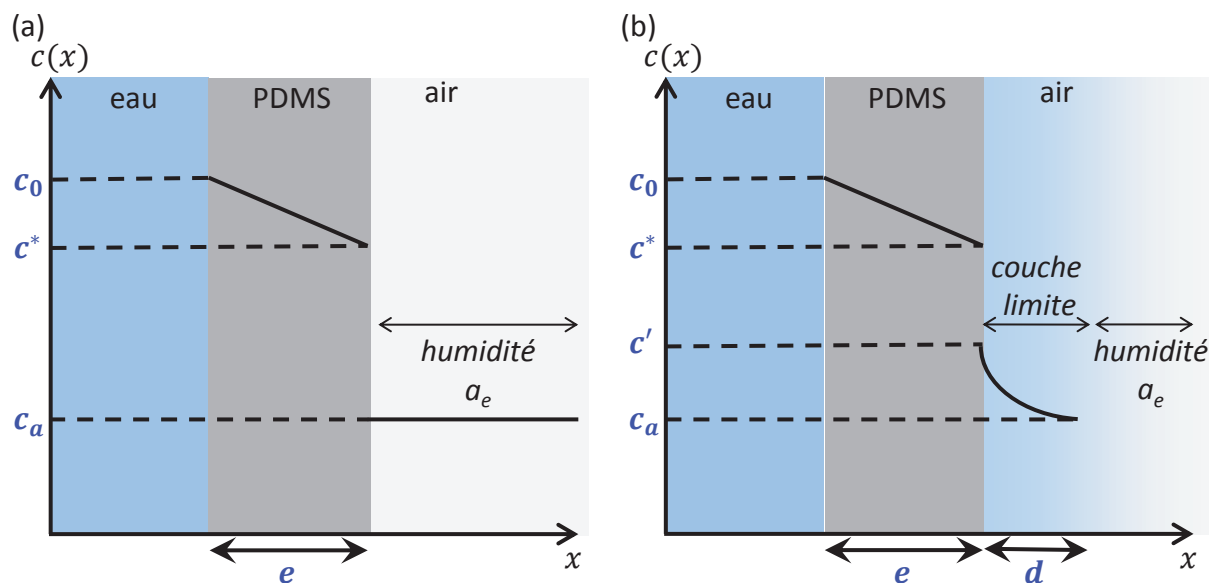


FIGURE 1.3 – Représentation des champs de concentration en eau autour d'une membrane de PDMS d'épaisseur  $e$  séparant un compartiment rempli d'eau pure et un compartiment d'air à humidité  $a_e$ . (a) Cas où le transport n'est pas limité par le transfert de masse dans l'air. (b) Cas où l'on considère que le transport est limité par une couche limite de diffusion de l'eau dans l'air de longueur  $d$ .  $c_0$  est la concentration de saturation en eau dans le PDMS,  $c_a$  est la concentration en eau dans l'air.  $c^*$  et  $c'$  sont respectivement les concentrations en eau à l'interface PDMS/air du côté du PDMS et du côté de l'air.

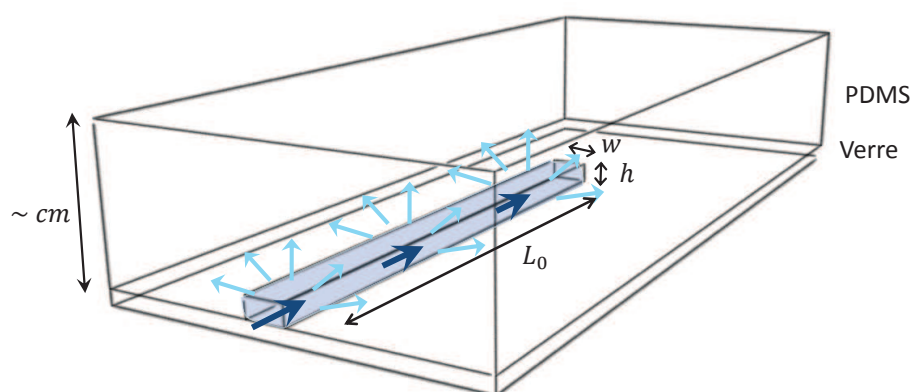


FIGURE 1.4 – Représentation 3D d'un canal microfluidique moulé en PDMS. Les flèches bleu clair correspondent à la direction et au sens de pervaporation de l'eau dans le PDMS. Les flèches bleu foncé correspondent au flux induit par la pervaporation.

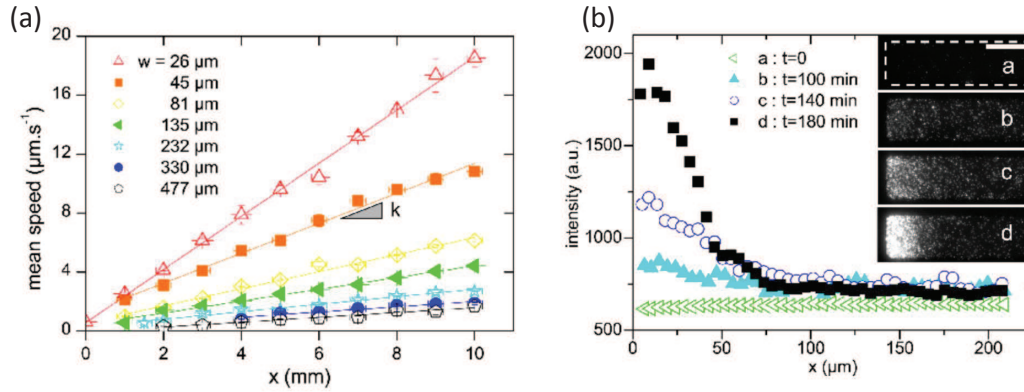


FIGURE 1.5 – Mise en évidence du flux induit par la pervaporation et de l’accumulation de traceurs fluorescents dans un canal microfluidique par E. Verneuil *et al.* [26]. (a) Vitesse moyenne du flux  $v(x)$  généré dans un canal microfluidique par la pervaporation en fonction de la position  $x$  dans le canal pour différentes largeurs de canaux. La vitesse croît linéairement avec  $x$  :  $v(x) = kx$ . (b) Intensité de fluorescence en fonction de la position dans le canal à différents temps après le remplissage du canal microfluidique. L’insert présente une vue de dessus de l’extrémité du canal en microscopie de fluorescence à différents temps. L’échelle représente 50  $\mu\text{m}$ .

et son évaporation dans l’air ambiant (flèches bleu clair). Par conservation de la masse, la pervaporation induit un flux depuis l’entrée du canal vers son extrémité (flèches bleu foncé). Ce flux a été mis en évidence dans les travaux de E. Verneuil *et al.* [26] à l’aide de traceurs fluorescents dispersés dans le canal. Le résultat de cette étude expérimentale est présenté sur la figure 1.5 (a). Les points obtenus montrent que la vitesse d’écoulement est linéaire le long du canal :

$$v(x) = kx. \quad (1.5)$$

La conséquence directe de ce phénomène de flux induit est l’accumulation des particules fluorescentes à l’extrémité du canal et a été explorée lors de ces expériences. Des photographies à différents intervalles de temps ont été réalisées et sont présentées dans l’insert de la figure 1.5 (b). De ces images ont pu être extraits les profils d’intensité de fluorescence présentés sur la figure 1.5 (b). Ces derniers donnent une idée des profils de concentration dans le canal. Ces profils résultent d’un équilibre entre convection et diffusion des traceurs fluorescents, comme cela sera discuté plus loin avec la mise en équations de ces mécanismes.

Il peut être intéressant de faire l’analogie entre ce phénomène et la « transpiration » des plantes étudiée par T. Wheeler *et al.* [27] et illustrée sur la figure 1.6. Le modèle de la pervaporation s’illustre par l’évaporation de l’eau au niveau des feuilles qui entraîne un flux du sol à travers les racines jusqu’aux extrémités des feuilles permettant ainsi l’apport d’eau et de nutriments pour l’ensemble de la plante.

## Développement des pervaporateurs

À la suite de ces observations, J. Leng *et al.* [3] ont développé l’outil microfluidique appelé par la suite « micropervaporateur ». À la différence des expériences de E. Verneuil *et al.* et de G. Randall *et al.*, cette nouvelle puce microfluidique intègre une fine membrane de PDMS : la pervaporation de l’eau n’a plus lieu à travers un bloc épais mais à

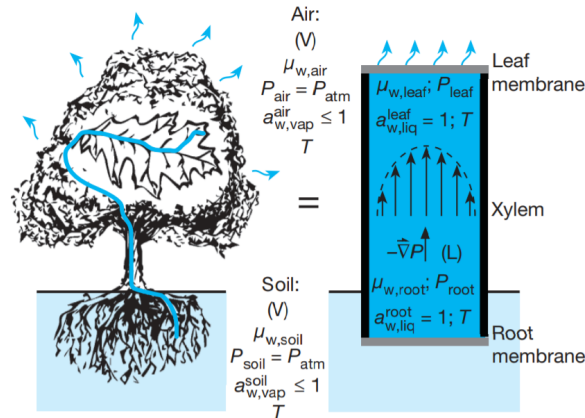


FIGURE 1.6 – Analogie de la pervaporation et du flux induit avec la transpiration des plantes. L'eau est transportée du sol jusqu'en haut de l'arbre où elle s'évapore au niveau des feuilles. Figure issue des travaux de T. Wheeler *et al.* [27].

travers une fine membrane de PDMS qui ne recouvre qu'une zone précise et bien définie du canal. Ces modifications permettent une pervaporation plus rapide et contrôlée. La figure 1.7 présente ce micropervaporateur. Sa fabrication est détaillée dans l'annexe A. La puce microfluidique comprend deux niveaux de canaux superposés séparés d'une fine membrane de PDMS d'épaisseur  $e$  de l'ordre de la dizaine de microns. Le canal inférieur contient les solutions/dispersions d'intérêt à concentrer. Ses dimensions typiques sont de l'ordre de  $w \approx 10 - 500 \mu\text{m}$  pour la largeur,  $h \approx 10 - 50 \mu\text{m}$  pour la hauteur et  $L \approx 5 - 15 \text{ mm}$  pour la longueur. Le canal supérieur recouvre le canal inférieur sur une longueur  $L_0$ , appelée longueur de pervaporation. En effet, la pervaporation dans la zone «  $L - L_0$  » est négligée car l'épaisseur du PDMS est grande comparée à l'épaisseur de la membrane. De cette manière, la pervaporation du mélange dans le canal inférieur est contrôlée en ajustant l'humidité de l'air qui y circule.

En remplissant la puce microfluidique d'une solution ou d'une dispersion, le solvant pervapore à travers la membrane de PDMS. Un flux est induit du réservoir vers le canal et les composants qui ne pervaporent pas à travers le PDMS sont transportés vers le bout du canal où ils s'accumulent. Le design du micropervaporateur permet un contrôle spatial et temporel du procédé de pervaporation et par conséquent du processus de concentration des solutions et dispersions utilisées.

Grâce à cet outil, des techniques d'observations ont été mises en place pour décrire de façon qualitative mais aussi quantitative, le procédé de concentration de solutions (électrolytes [3], polymères [28], tensio-actifs [29]) et de dispersions diverses (colloïdes [30], nanoparticules [31, 32]). Pour aller plus loin, cet outil permet la fabrication de micromatériaux [32–34], l'exploration de diagrammes de phase [3, 29, 35], ou encore la mesure de coefficients de diffusion [36], comme cela sera expliqué par la suite.



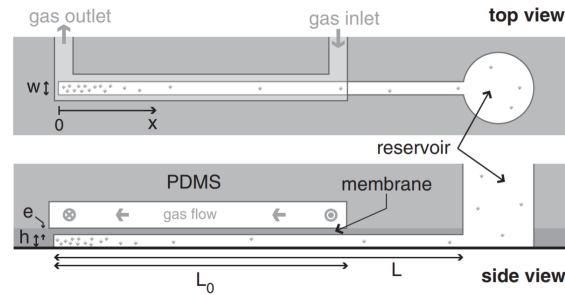


FIGURE 1.7 – Micropervaporateur réalisé par J. Leng *et al.* [3]. Vue de dessus et vue de profil du micropervaporateur montrant les deux niveaux de canaux superposés. De l’air à humidité contrôlée circule dans le canal supérieur. Le canal inférieur concentre les solutions/dispersions contenues dans le réservoir. Les dimensions typiques sont  $w \approx 10 - 500 \mu\text{m}$  pour la largeur,  $h \approx 10 - 50 \mu\text{m}$  pour la hauteur,  $L \approx 5 - 15 \text{ mm}$  pour la longueur et  $e \approx 10 - 30 \mu\text{m}$  pour l’épaisseur de la membrane.

## 1.1.2 Concentration dans un micropervaporateur idéal

### Hypothèses du micropervaporateur idéal

La description du processus de concentration dans un micropervaporateur est complexe et nécessite la connaissance de nombreux paramètres évoluant dans le temps. Pour décrire simplement son fonctionnement, la pervaporation, l’hydrodynamique et le procédé de concentration sont considérés dans un premier temps comme des processus indépendants. Les solutions/dispersions sont donc considérées comme idéales, et le coefficient de diffusion des solutés/particules est considéré comme indépendant de la concentration.

Afin de simplifier encore la description du processus, les hypothèses suivantes ont été prises en compte :

- la pervaporation au travers de la membrane est uniforme le long du canal et ne varie pas au cours du temps,
- le canal ne se déforme pas,  $w$  et  $h$  sont constants,
- seul le solvant pervapore au travers de la membrane de PDMS, les autres composés restent piégés dans le canal et ne sont ni soumis à des réactions chimiques ni sujets à des champs externes (la gravité est négligée).

Appliquées dans un régime dilué, ces hypothèses permettent de décrire le processus de concentration dans un micropervaporateur idéal en accord avec les expériences. Une description plus générale du processus de concentration dans un canal unidirectionnel pour le cas d’un système binaire a été développée par M. Schindler et A. Adjari et sera détaillée par la suite [37]. Cette description autorise le couplage entre pervaporation, hydrodynamique et processus de concentration et permet de modéliser l’expérience de concentration de solutions et de dispersions dans les pervaporateurs microfluidiques, jusqu’à des états denses, au-delà du régime dilué.

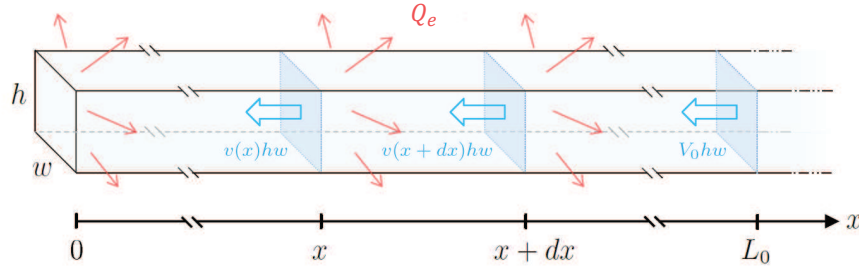


FIGURE 1.8 – Bilan des flux qui s'appliquent le long du canal unidirectionnel d'un microévaporateur. Les flèches bleues correspondent à la vitesse de l'écoulement sur une section  $hw$  du canal aux différentes positions  $x$ ,  $x + dx$  et  $L_0$ . Les flèches rouges représentent le flux de pervaporation  $Q_e$ .

### Description de l'écoulement induit dans un microévaporateur idéal

À partir des hypothèses posées précédemment, il est possible de mettre simplement en équation l'écoulement dans un canal unidirectionnel selon la direction  $x$ . Sur la figure 1.8, un volume élémentaire du canal de section  $hw$  et de longueur  $dx$  est considéré. Le bilan de matière s'écrit :

$$-v(x + dx)hw = -v(x)hw + Q_e dx, \quad (1.6)$$

avec  $v$  la vitesse de l'écoulement moyennée sur la largeur  $w$  et la hauteur  $h$  du canal et  $Q_e$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) définit comme le flux de pervaporation. Ce dernier dépend des dimensions du canal  $h$  et  $w$  mais aussi de l'épaisseur de la membrane  $e$  et de l'humidité extérieure  $a_e$  [23, 24, 26]. L'équation 1.6 implique :

$$\partial_x v = -\frac{Q_e}{hw} = -\frac{V_e}{h} = -\frac{1}{T_e}, \quad (1.7)$$

avec  $V_e$  une vitesse caractéristique de pervaporation de l'eau à travers le PDMS et  $T_e$  défini comme le temps caractéristique de pervaporation. Physiquement,  $T_e$  correspond au temps nécessaire pour vider un volume de canal  $hwL_0$  rempli d'eau.

Avec les dimensions typiques d'un microévaporateur ( $h \approx 10 - 50 \mu\text{m}$ ,  $w \approx 10 - 500 \mu\text{m}$  et  $e \approx 10 - 20 \mu\text{m}$ ), et pour un taux d'humidité nul,  $Q_e$  est de l'ordre de la dizaine de micromètres carrés par seconde et  $T_e \approx 1 - 30$  min.

L'équation 1.7 s'intègre pour  $x < L_0$  et donne  $v(x)$  le champ de vitesse moyen de l'écoulement dans une tranche de canal  $hw$  à une position  $x$  :

$$v(x) = -\frac{x}{T_e}. \quad (1.8)$$

Pour  $x > L_0$ , le flux de pervaporation est considéré comme nul et la vitesse d'entrée, notée  $V_0$ , est constante et vaut :

$$V_0 = \frac{L_0}{T_e} = \frac{L_0}{h} V_e. \quad (1.9)$$

Le profil de vitesse de l'écoulement induit dans le microévaporateur se résume par la figure 1.9. Pour  $x > L_0$ , la pervaporation est nulle, la vitesse est constante et vaut  $V_0$ .

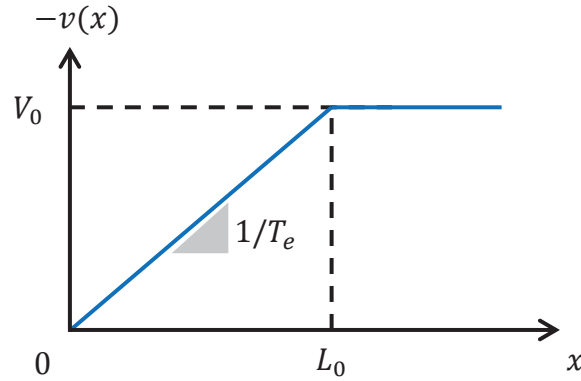


FIGURE 1.9 – Profil de vitesse (moyennée sur une tranche  $hw$  de canal) de l'écoulement induit dans un micropervaporateur idéal.

Cette vitesse peut être déterminée expérimentalement : après avoir rempli le micropervaporateur d'eau puis asséché le réservoir, le suivi de la position du ménisque air/eau dans la zone «  $L - L_0$  » en fonction du temps donne directement  $V_0$ .  $T_e$  est ensuite déduit à partir de l'équation 1.9. Pour  $x < L_0$ , la vitesse est linéaire et la pente de la droite vaut  $1/T_e$ . Expérimentalement, la vitesse n'est pas vraiment nulle en  $x = 0$ . En effet, la pervaporation en bout de canal dans la direction  $-x$  n'est pas strictement nulle. Cette vitesse résiduelle reste cependant faible par rapport à la pervaporation le long du canal et peut être négligée dans la plupart des cas [35].

Les équations 1.8 et 1.9 s'intègrent pour donner les trajectoires de solutés/particules dispersés dans le canal et sont en bon accord avec un suivi expérimental de particules fluorescentes [38] :

$$x(t) = x(t=0) \exp\left(-\frac{t}{T_e}\right) \quad \text{pour } x < L_0, \quad (1.10)$$

$$x(t) = x(t=0) - \frac{L_0}{T_e} t \quad \text{pour } x > L_0. \quad (1.11)$$

### Concentration dans un micropervaporateur idéal

L'ensemble de ces équations régit, pour un micropervaporateur idéal, l'écoulement induit par la pervaporation qui a pour conséquence de conduire les solutés ou les particules qui ne pervaporent pas le long du canal et de les concentrer. Le gradient de concentration formé génère un flux de diffusion opposé au flux de convection induit par la pervaporation. La figure 1.10 (a) illustre ce phénomène de compétition entre diffusion et convection. La contribution convective est tracée en bleu et correspond à la vitesse de l'écoulement induit par la pervaporation  $v(x)$ . La partie diffusive est la conséquence directe du gradient de concentration représenté, à un temps  $t$  donné, par la courbe rouge.

On définit  $P_e$ , le nombre de Péclet qui compare le transport par convection au transport par diffusion :

$$P_e = \frac{xv(x)}{D}. \quad (1.12)$$

Lorsque le flux de convection est égal au flux de diffusion, le nombre de Péclet vaut 1. On note  $p$  la position où cette condition est satisfaite. L'équation 1.8 combinée avec 1.12

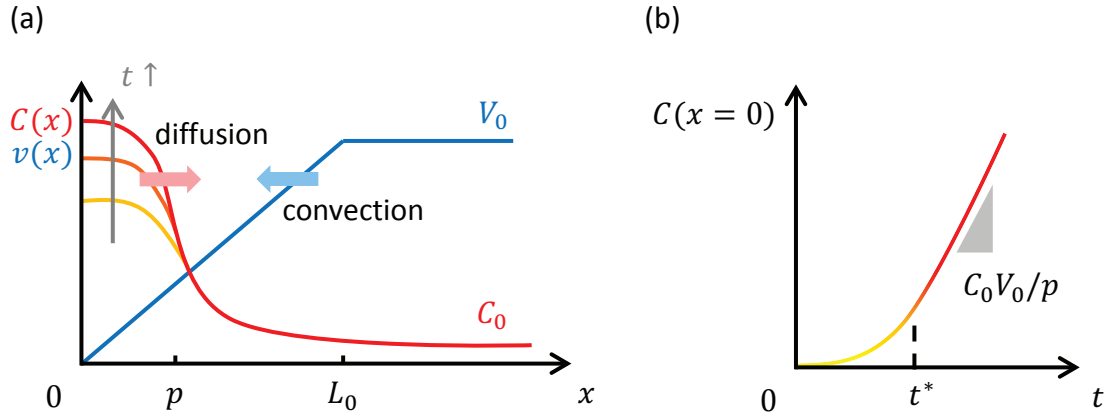


FIGURE 1.10 – (a) Représentation de l'équilibre convection/diffusion dans le micropervaporateur au cours du temps. La courbe bleue représente la contribution convective, à savoir le profil de vitesse de l'écoulement induit. Les courbes jaune-orange-rouge présentent schématiquement les profils de concentration des solutés/particules obtenus à différents temps  $t$  du processus de concentration. (b) Concentration au cours du temps à la position  $x = 0$  : le champ de concentration adopte un profil gaussien le long du canal qui croît linéairement au cours du temps après un temps  $t^*$  qui correspond au temps de transport d'un soluté ou d'une particule jusque dans la boîte d'accumulation de taille  $p$ .

donne  $p = \sqrt{DT_e}$ . Pour  $x \ll p$ , le transport est dominé par la diffusion. Pour  $x \gg p$ , le transport est dominé par la convection. Les composés de la solution/dispersion utilisée s'accumulent dans une « boîte » de taille  $p$  qui dépend du temps caractéristique de pervaporation  $T_e$  et de leur coefficient de diffusion  $D$ . Cette affirmation a été mise en évidence dans les travaux de E. Verneuil *et al.* [26] qui montrent que la taille de boîte augmente avec le temps de pervaporation  $T_e$  et dans les travaux de J. Leng *et al.* [29] qui démontrent en utilisant des particules de tailles différentes la dépendance de  $p$  avec le coefficient de diffusion  $D$ .

En  $x = L_0$ ,  $Pe = L_0V_0/D = (L_0/p)^2$ . Pour des nombres de Péclet  $Pe \gg 1$ , la taille de boîte  $p$  est inférieure à la longueur de pervaporation  $L_0$ . Les solutés/particules sont conduits du réservoir jusque dans la boîte d'accumulation où le flux est dominé par la diffusion. Le bilan de matière permet d'estimer le taux de concentration au bout du canal dans le temps qui est donné par :

$$\frac{\delta C}{\delta t} \simeq \frac{C_0V_0}{p}. \quad (1.13)$$

Cette équation permet de connaître les ordres de grandeur de la concentration au bout du canal. Par exemple, si  $p = L_0/10$ , la concentration initiale  $C_0$  au bout du canal sera multipliée par 10 au bout d'un temps  $T_e$ . Pour des nombres de Péclet  $Pe < 1$ , la position  $p$  se retrouve dans la région qui ne pervapore pas, c'est-à-dire pour  $x > L_0$ . Ce cas de figure implique que la diffusion est plus importante que la convection, le micropervaporateur perd son intérêt et ne concentre pas les solutions ou les dispersions.

En régime dilué, le transport des composés se décrit comme la somme d'un terme convectif et d'un terme diffusif :

$$J = -D\partial_x C + Cv(x), \quad (1.14)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des solutés/particules et ne dépend pas de la concentration  $C$  dans l'hypothèse du régime dilué. La conservation de la masse implique :

$$\partial_t C + \partial_x J = 0. \quad (1.15)$$

En combinant les équations 1.14 et 1.15, on obtient le système d'équations définissant le processus de concentration :

$$\partial_t C = D\partial_x^2 C + \frac{x}{T_e}\partial_x C + \frac{C}{T_e} \quad \text{pour } x < L_0, \quad (1.16)$$

$$\partial_t C = D\partial_x^2 C + V_0\partial_x C \quad \text{pour } x > L_0, \quad (1.17)$$

avec les conditions aux limites suivantes : le flux  $J$  est nul au bout du canal ( $J(x=0) = 0$ ) et le flux provenant du réservoir vaut  $J_0$  ( $J(x \gg L_0) = J_0$ ).

Finalement, l'équation 1.16 s'intègre numériquement pour donner les profils de concentration obtenus au cours du temps dans le micropervaporateur. Les solutions sont discutées en détails dans les travaux de J.-B. Salmon *et al.* [39] et la figure 1.10 résume le processus de concentration. Après un régime transitoire défini par  $t^* = T_e \ln(P_e)$ , correspondant au temps de transport des solutés/particules du réservoir jusqu'au bout du canal, les profils de concentration adoptent un profil gaussien le long du canal qui croît linéairement au cours du temps (voir figure 1.10 (a)).

### Générer un gradient de concentration stationnaire

Des mesures résolues spatialement et temporellement des profils de concentration et du champ de vitesses le long du canal mèneraient *a priori* à une estimation du coefficient de diffusion du système dans le micropervaporateur. Pour simplifier une telle expérience, on réalise à l'aide du micropervaporateur un état stationnaire. Cet état permet alors de réaliser des mesures dans des conditions stationnaires.

Dans les expériences décrites précédemment, le réservoir alimente continûment le canal. Pour générer un gradient de concentration stationnaire, il faut donc imposer, à un temps donné, que le flux de solutés/particules provenant du réservoir soit nul soit  $J(x \gg L_0) = J_0 = 0$ . Après avoir alimenté le canal par la solution/dispersion à une concentration  $C_0$  pendant un temps  $\delta t$ , le réservoir est remplacé par un réservoir ne contenant que de l'eau pure, soit  $C_0 = 0$ . La figure 1.11 (a) illustre ce protocole. Après un régime transitoire qui correspond au temps nécessaire pour vider le volume du canal (de l'ordre de quelques  $T_e$  [39]), l'équation 1.14 s'écrit :

$$-D\partial_x C + Cv(x) = 0. \quad (1.18)$$

La convection et la diffusion se compensent exactement et un gradient de concentration stationnaire est établi (figure 1.11 (b)). La forme du gradient de concentration obtenu ne dépend que de  $D$ , la mesure expérimentale du champ de concentration et du profil de vitesses à l'intérieur de la puce microfluidique mène donc directement à des estimations du coefficient de diffusion du mélange étudié via la relation :

$$D = \frac{Cv(x)}{\partial_x C}. \quad (1.19)$$

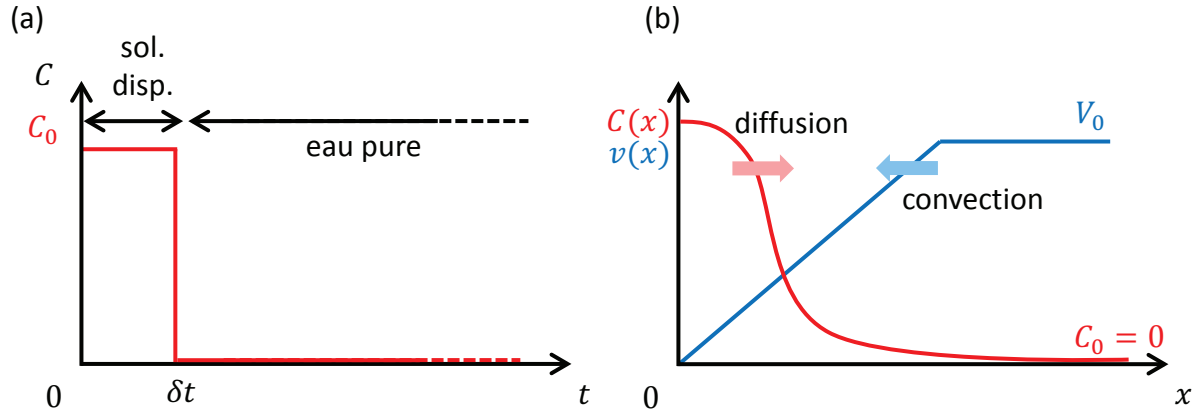


FIGURE 1.11 – Établissement d'un état stationnaire. (a) Représentation des étapes de remplissage de la puce microfluidique dans le temps : la puce est d'abord alimentée par une solution ou une dispersion à concentration  $C_0$  puis le réservoir est remplacé par un réservoir ne contenant que de l'eau pure ( $C_0 = 0$ ). (b) Profil de concentration obtenu résultant de l'équilibre entre convection et diffusion atteint lors du régime stationnaire. La forme du profil ne dépend que du coefficient de diffusion  $D$  des solutés ou particules.

### 1.1.3 Micropervaporation dans les régimes concentrés

Le modèle du micropervaporateur idéal décrit précédemment se heurte cependant à certaines limites. En effet, il n'est valable que pour des mélanges dilués dont l'activité chimique du solvant et le coefficient de diffusion des solutés/particules ne dépendent pas de leur concentration dans le mélange. Les interactions entre solutés ou particules ne peuvent pourtant pas être négligées pour des régimes concentrés. M. Schindler et A. Adjari ont alors développé un modèle théorique permettant de décrire le processus de concentration dans un canal unidirectionnel pour le cas général d'un système binaire [37]. Cette description permet de prédire les profils de concentration et de vitesse dans le micropervaporateur au-delà de la limite diluée en prenant en compte les interactions entre solutés/particules dans le mélange.

#### Modèle général

Les équations générales de continuité et de convection/diffusion à considérer s'écrivent :

$$\partial_t \rho = -\nabla(\rho v), \quad (1.20)$$

$$\partial_t w_s = \nabla(D \nabla w_s) - \nabla(v w_s), \quad (1.21)$$

avec  $\rho$  la densité,  $v$  la vitesse massique du mélange et  $w_s$  la concentration en solutés/particules du mélange. Pour simplifier, M. Schindler et A. Adjari ont considéré un canal unidirectionnel 1D où les flux sont moyennés sur une tranche de canal  $hw$ . Le modèle donne le système d'équations suivant qui décrit l'évolution spatiale et temporelle d'un mélange binaire qui s'évapore le long d'un canal unidirectionnel :

$$\partial_t \rho = -\partial_x(\rho v) - \frac{Q_e \rho_e^0}{hw}, \quad (1.22)$$

$$\partial_t \rho_s = \partial_x(\rho D(w_s) \partial_x w_s) - \partial_x(\rho_s v), \quad (1.23)$$

avec  $\rho_e^0$  la densité de l'eau pure,  $\rho_s$  la densité du soluté/particule et  $D(w_s)$  le coefficient de diffusion mutuelle/collective du mélange à la concentration  $w_s$  en solutés ou particules.  $Q_e$  correspond au taux de pervaporation décrit dans les parties précédentes. Il dépend de la géométrie du canal, la solubilité et la diffusion des molécules d'eau dans le PDMS mais aussi de la différence d'activité chimique du solvant entre l'intérieur et l'extérieur du canal notée  $\Delta a = (a(w_s) - a_e)$ , avec  $a(w_s)$  l'activité de l'eau à la concentration massique  $w_s$  de la solution/dispersion et  $a_e$  l'humidité extérieure. On définit :

$$Q_e = q_e^0 \Delta a = q_e^0 (a(w_s) - a_e), \quad (1.24)$$

où  $q_e^0$  correspond au flux de pervaporation lorsque l'humidité  $a_e$  est nulle et  $a(w_s)$  vaut 1. Il dépend de la géométrie de la puce microfluidique, la solubilité et la diffusion des molécules d'eau dans le PDMS. On définit aussi le temps de pervaporation  $\tau_e = q_e^0 / hw$ . L'équation 1.22 devient :

$$\partial_t \rho = -\partial_x(\rho v) - \frac{\rho_e^0}{\tau_e} (a(w_s) - a_e). \quad (1.25)$$

L'équation 1.25 est une équation de conservation qui exprime le flux de matière dans le canal en fonction de la pervaporation de l'eau à travers la membrane qui dépend de la variable  $q_e^0$  et de la différence d'activité  $\Delta a$ . L'équation 1.23 correspond simplement à l'écriture 1D de l'équation générale de la convection/diffusion (équation 1.21).

Pour la plupart des mélanges de liquides binaires classiques ou dans le cas de dispersions colloïdales, le volume des composés reste inchangé lorsqu'ils sont mélangés et vérifient :  $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ , avec  $\varphi_i = \rho_i / \rho_i^0$  leur fraction volumique,  $\rho_i^0$  étant la masse volumique du composé  $i$  pur et  $\rho_i = \rho w_i$  avec  $\rho$  la masse volumique du mélange et  $w_i$  la fraction massique du composé  $i$  dans le mélange. Dans ce cas, il est plus aisé de travailler dans un référentiel de vitesses volumiques où  $u = \varphi_1 v_1 + \varphi_2 v_2$  avec  $v_i$  les vitesses des composés. La vitesse volumique moyenne suit alors  $\nabla \cdot u = 0$  [40], et les équations du modèle de M. Schindler et A. Adjari prennent la forme plus simple :

$$\partial_x u = -\frac{1}{\tau_e} (a(\varphi_s) - a_e), \quad (1.26)$$

$$\partial_t \varphi_s + \partial_x(\varphi_s u) = \partial_x(D(\varphi_s) \partial \varphi_s), \quad (1.27)$$

avec  $\varphi_s$  la concentration volumique en solutés/particules dans le mélange. La vitesse massique et la vitesse volumique sont reliées par la relation :

$$v = u - \left( \frac{1}{\rho_s^0} - \frac{1}{\rho_e^0} \right) D \rho \nabla w_s. \quad (1.28)$$

Les deux équations 1.23 et 1.25 dans le référentiel de vitesses massiques ou les deux équations 1.26 et 1.27 dans le référentiel de vitesses volumiques décrivent le processus de concentration dans un micropervaporateur et dépendent principalement des deux variables  $a$ , l'activité chimique du solvant et  $D$ , le coefficient de diffusion. Deux cas sont envisageables et ont été étudiés dans les thèses de L. Daubersies [41] et A. Merlin [38] :

- Le cas de liquides binaires, illustré sur la figure 1.12 (a). Pour ce type de mélange, l'activité  $a(w_s)$  chute lorsque la concentration augmente ce qui a une influence non négligeable sur le flux de pervaporation  $Q_e$ . La concentration au bout du canal va

alors augmenter jusqu'à atteindre une valeur maximale  $w_s^*$  imposée par l'équilibre local  $a(w_s^*) = a_e$  : le flux de pervaporation diminue et entrave l'accumulation des solutés au-delà de  $w_s^*$ . Le profil de vitesse est décalé vers l'entrée du canal.

- Le cas de dispersions colloïdales, illustré sur la figure 1.12 (b). L'activité de l'eau n'est pas modifiée par la présence des particules et reste constante égale à 1 [30, 42, 43], le taux de pervaporation  $Q_e$  n'en est donc pas modifié : la pervaporation a lieu sur toute la longueur du canal. Dans ce cas cependant, le coefficient de diffusion collective peut être modifié par les interactions entre particules lorsque la concentration change ce qui affecte la relaxation des gradients de concentration.

Ces deux cas ont été étudiés par la suite avec un mélange eau/glycérol et une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice.

### Gradient de concentration stationnaire

Comme dans le régime dilué, un gradient de concentration stationnaire est généré lorsque l'on impose, avec le protocole décrit par la figure 1.11, un flux d'entrée en solutés/particules nul en remplaçant le contenu du réservoir par de l'eau pure ( $w_s = 0$ ). Les solutés/particules adoptent, après un état transitoire de l'ordre de quelques  $\tau_e$ , un profil de concentration stationnaire ( $\partial_t w_s = 0$ ). On a alors :  $\partial_t \rho = 0$ , l'équation 1.23 devient :

$$w_s v(x) = D(w_s) \partial_x w_s. \quad (1.29)$$

Cet état stationnaire peut être utilisé afin d'obtenir des estimations du coefficient de diffusion mutuelle/collective, à partir d'une mesure du profil de concentration  $w_s(x)$  et du profil de vitesses  $v(x)$ , car la forme du gradient ne dépend que de  $D(w_s)$ . Notons que la mesure de  $v(x)$  est difficile à mesurer mais qu'elle n'est pas nécessaire. En effet, la mesure *in situ* du profil de concentration et du temps de pervaporation  $\tau_e$  permet aussi de remonter au profil de vitesses  $v(x)$  en intégrant l'équation 1.22 :

$$\rho v(x) = \frac{\rho_e^0}{\tau_e} \int_0^x d\tilde{x} (a(w_s(\tilde{x})) - a_e), \quad (1.30)$$

si l'on connaît la fonction  $a(w_s)$ .

Expérimentalement  $\tau_e$  peut être estimé par des mesures du profil de vitesses à différentes positions  $x$  en amont du gradient de concentration, voir figure 1.12. Seules les variables thermodynamiques  $\rho(w_s)$  et  $a(w_s)$  sont requises. Finalement, la dérivée spatiale de la mesure du profil de concentration  $w_s(x)$  permet d'obtenir le coefficient de diffusion  $D$  sur la gamme de concentrations  $0 - w_s^*$  à partir de l'équation 1.29.

Dans le référentiel de vitesses volumiques, les équations s'écrivent en régime stationnaire ( $\partial_t \varphi_s = 0$ ) :

$$\varphi_s u = D(\varphi_s) \partial_x \varphi_s, \quad (1.31)$$

$$u(x) = -\frac{1}{\tau_e} \int_0^x d\tilde{x} (a(\varphi_s(\tilde{x})) - a_e). \quad (1.32)$$

Dans ce référentiel, la connaissance de  $\rho(w_s)$  n'est pas nécessaire pour déterminer le coefficient de diffusion  $D$ .



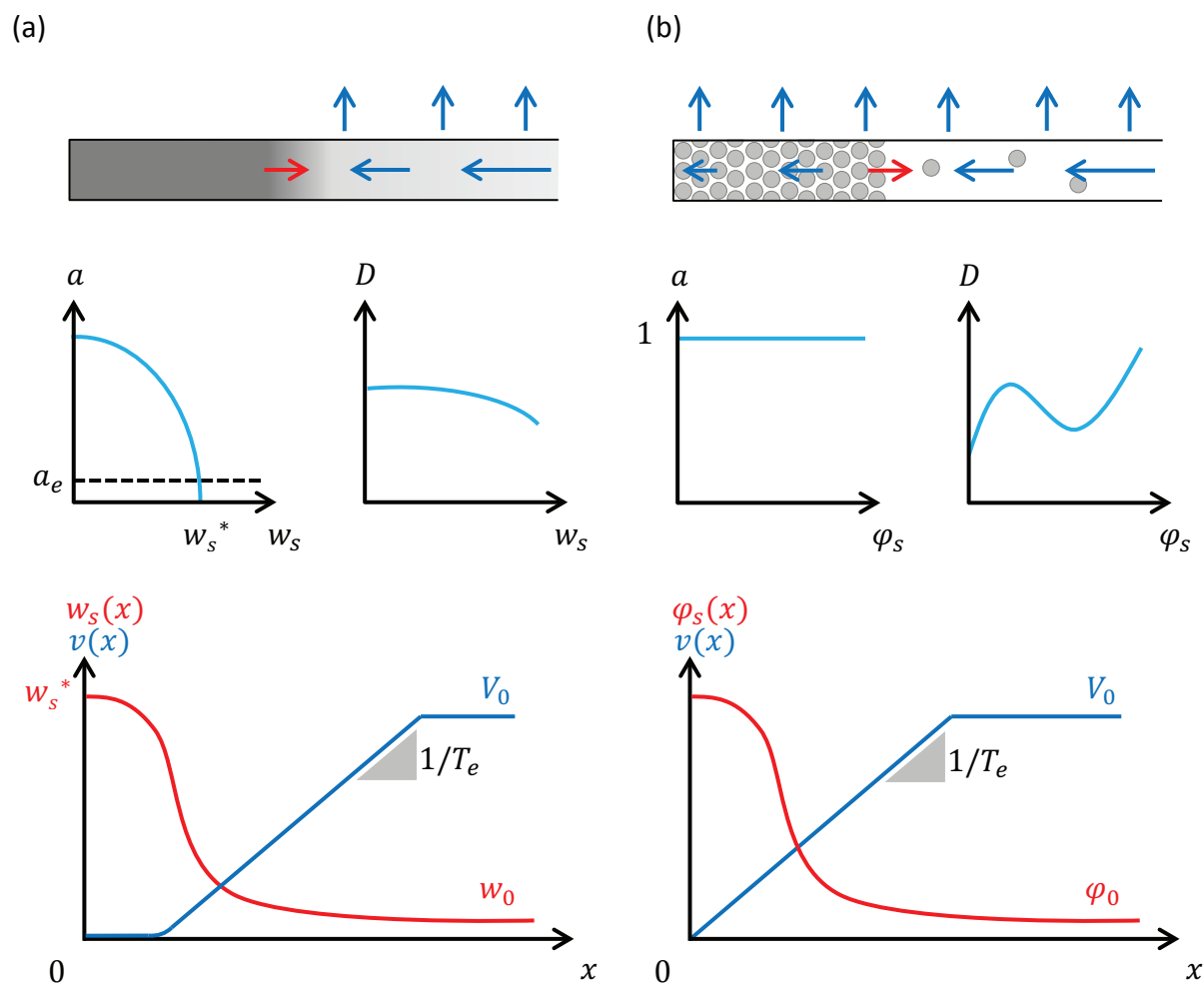


FIGURE 1.12 – Illustration des deux cas possibles lors d’une expérience de microévaporation : (a) présente le cas d’un mélange de liquides binaire, (b) présente le cas d’une dispersion colloïdale. La première ligne schématise une vue de profil d’un canal microfluidique. Les flèches bleues correspondent à la pervaporation ainsi qu’au flux induit par celle-ci dans le canal. La flèche rouge correspond au sens de diffusion des solutés ou des particules. La seconde ligne représente schématiquement les profils attendus pour l’activité chimique du solvant  $a$  et le coefficient de diffusion mutuelle ou collective  $D$  en fonction de la concentration massique  $w_s$  ou volumique  $\varphi_s$  du mélange. La troisième ligne correspond aux profils de concentration et de vitesse dans le microévaporateur dans les deux cas proposés.

## 1.2 Le cas d'un mélange de liquides binaire : le système eau/glycérol

Pour justifier de l'utilisation de la pervaporation comme outil pour mesurer des coefficients de diffusion mutuelle et valider la méthode expérimentale mise en place, le mélange binaire eau/glycérol a été choisi. En effet, ce système est connu. Notamment des mesures point par point du coefficient de diffusion mutuelle ont déjà été réalisées [44–47] et plusieurs publications rapportent les valeurs d'activité du mélange eau/glycérol [48–51] indispensables pour déterminer le coefficient de diffusion mutuelle en fonction de la concentration en glycérol par l'expérience de pervaporation décrite précédemment.

Cette partie présente dans un premier temps la puce microfluidique utilisée afin de générer un gradient stationnaire de concentration du mélange eau/glycérol. Elle détaille ensuite les procédures expérimentales mises en place afin de mesurer les champs de concentration et de vitesse dans le micropervaporateur qui mènent à une détermination précise du coefficient de diffusion mutuelle du mélange eau/glycérol. La fiabilité de la technique ainsi que ses avantages sont démontrés en comparant les résultats obtenus avec les données de la littérature.

### 1.2.1 Détails expérimentaux

Comme expliqué dans les parties précédentes, le micropervaporateur de J. Leng *et al.* [3] permet de mesurer des coefficients de diffusion mutuelle en générant un gradient de concentration stationnaire et en mesurant les champs de concentration et de vitesse à l'intérieur de la puce microfluidique. Des mesures de coefficient de diffusion mutuelle sur des solutions de copolymère tribloc ont d'ailleurs été réalisées par L. Daubersies *et al.* [36]. La procédure a été reprise ici en apportant quelques améliorations qui permettent d'accéder à des valeurs très précises du coefficient de diffusion collective pour le mélange eau/glycérol.

#### Design du micropervaporateur

Quelques modifications de la puce microfluidique de J. Leng *et al.* ont été apportées afin de faciliter les manipulations et d'optimiser la précision des mesures et sont détaillées ici. La géométrie du micropervaporateur utilisé est présentée sur la figure 1.13. Le canal principal est un canal rectangulaire de largeur  $w$ , de hauteur  $h$  et de longueur  $L$ . Il est recouvert par un second canal où l'on peut faire circuler de l'air à une humidité  $a_e$  sur une longueur de pervaporation  $L_0$ . Les deux niveaux sont séparés par une fine membrane de PDMS d'épaisseur  $e$ . Le micropervaporateur utilisé pour la suite a les dimensions suivantes :  $w = 100 \mu\text{m}$ ,  $h = 35 \mu\text{m}$ ,  $L_0 \approx 1 \text{ cm}$  et  $e = 15 \mu\text{m}$ . La fabrication des puces microfluidiques est détaillée dans l'annexe A. Dans le cas où l'on impose une humidité nulle  $a_e \approx 0$ , on estime expérimentalement, par le suivi d'un ménisque air/eau, un temps de pervaporation  $\tau_e$  d'une dizaine de minutes.

L'amélioration principale réside dans la conception d'une géométrie en Y. Cette géométrie présente un réel avantage pour la mise en place de gradient de concentration stationnaire car elle permet une alimentation astucieuse de la puce microfluidique. Une branche du Y est en effet reliée à un réservoir contenant la solution étudiée. La seconde

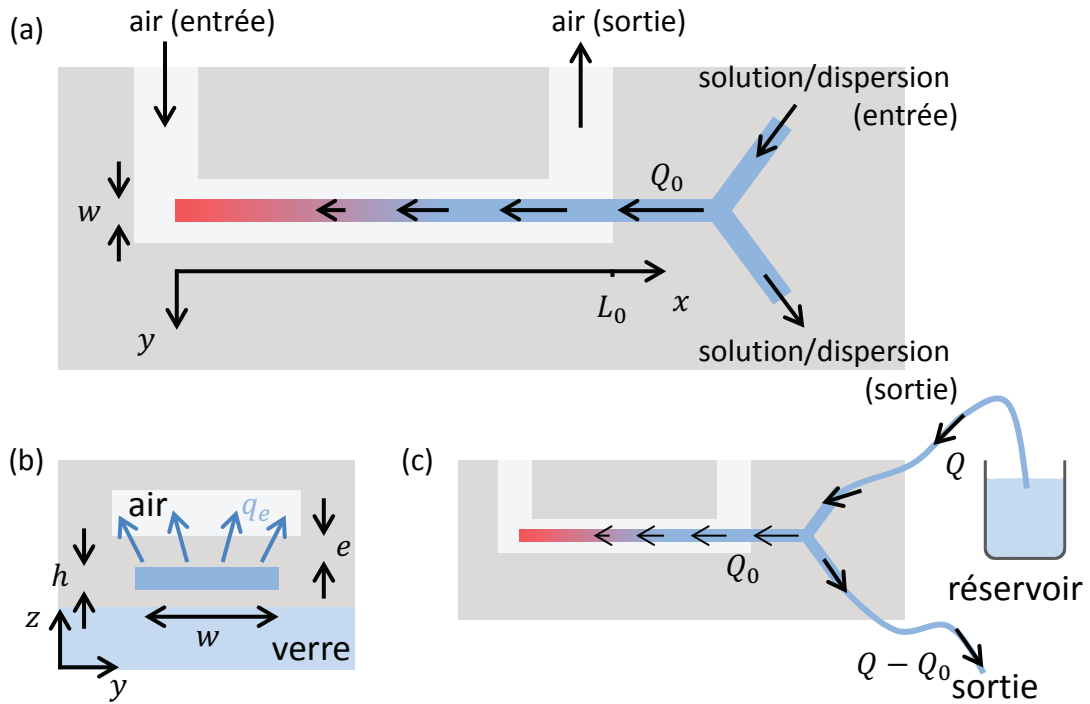


FIGURE 1.13 – Schéma de la puce microfluidique utilisée. (a) Vue de dessus : les flèches illustrent la pervaporation de l'eau à travers la membrane de PDMS qui induit un flux qui concentre les solutés contenus dans le réservoir au bout du canal. Les couleurs montrent schématiquement le gradient de concentration qui en résulte. Les dimensions sont :  $h = 35 \mu\text{m}$ ,  $w = 100 \mu\text{m}$ ,  $L_0 = 1 \text{ cm}$ . (b) Vue de profil mettant en évidence la superposition du canal qui contient la solution avec le canal dans lequel circule de l'air sec. Les flèches bleues indiquent la pervaporation de l'eau à travers la membrane de PDMS. L'épaisseur  $e$  de la membrane est égale à  $15 \mu\text{m}$ . (c) Vue de dessus de la totalité du montage : le canal microfluidique est connecté à un réservoir contenant les solutés. La pression hydrostatique impose un débit  $Q \gg Q_0$  entre le réservoir et la sortie. Cette astuce permet de changer rapidement les solutés qui sont concentrés à l'entrée du canal en plongeant le tube dans un réservoir différent.

branche du Y fait office de sortie. La pression hydrostatique induite par une faible différence de hauteur entre le réservoir et la sortie impose un débit  $Q \gg Q_0 = hwL_0/\tau_e$ . Il est alors possible, en plongeant le tube dans un réservoir différent, de changer rapidement les composés qui seront concentrés par le pervaporateur au niveau de l'intersection du Y. En utilisant un canal qui ne présenterait qu'une entrée, le débit induit par la pervaporation ( $Q_0 \approx 4 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) serait trop faible pour drainer rapidement le volume du tube reliant la puce au réservoir (volumes typiquement compris entre 1 et  $10 \mu\text{L}$ ) et la manipulation serait considérablement ralentie.

### Données thermodynamiques

Dans le cas du système eau/glycérol, le volume du mélange ne change pas significativement lors du mélange comme le prouve le tracé de  $\varphi_e + \varphi_s = \rho_e/\rho_e^0 + \rho_s/\rho_s^0$ , ( $\varphi_e$  et  $\rho_e$  étant respectivement le pourcentage volumique et la densité de l'eau) en fonction de la concentration en glycérol  $w_s$  sur l'insert de la figure 1.14. Ces données montrent en effet que le

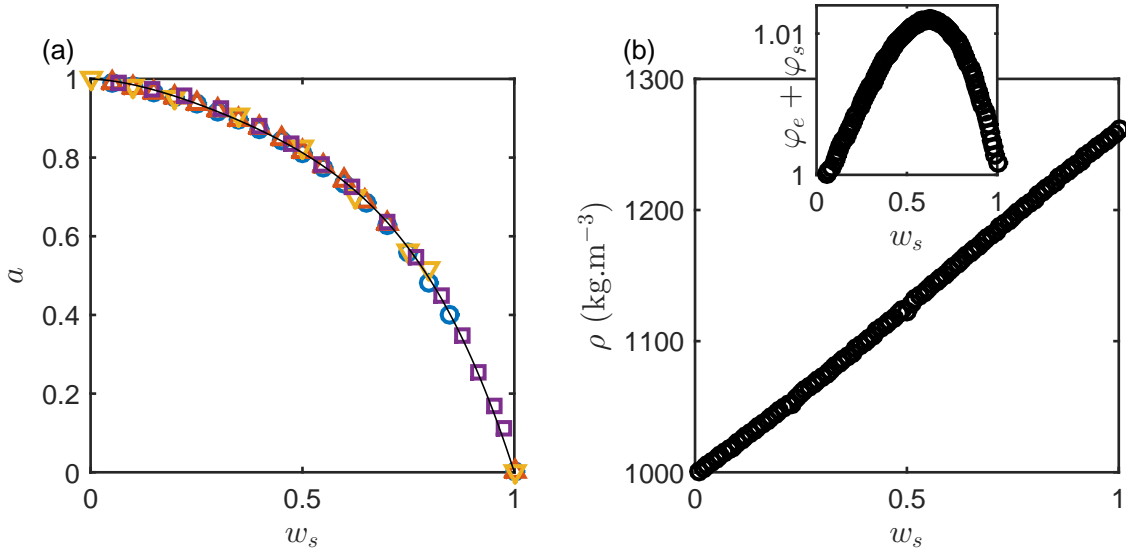


FIGURE 1.14 – Activité (a) et densité (b) du mélange eau/glycérol en fonction de la concentration massique en glycérol. Les données sont issues des références [48–51] pour les valeurs d’activité et de la référence [52] pour les valeurs de densité du mélange. La ligne continue est donnée par l’équation 1.35. L’insert représente  $\varphi_e + \varphi_s = \rho_e/\rho_e^0 + \rho_s/\rho_s^0$  en fonction de  $w_s$ .

mélange eau/glycérol ne dévie du cas idéal que de  $\approx 0.01$  à  $w_s = 0.6$ . Utiliser le référentiel de vitesses volumiques n’induirait donc pas d’erreur significative pour la résolution du modèle. Cependant, afin de pouvoir appliquer cette démarche pour des mélanges binaires non idéaux dont le volume serait modifié lorsque les deux composés sont mélangés, les équations du modèle de M. Schindler et A. Adjari ont tout de même été considérées dans le référentiel de vitesses massiques pour la suite. On rappelle ces équations :

$$\partial_t \rho = -\partial_x(\rho v) - \frac{Q_e \rho_e^0}{hw}, \quad (1.33)$$

$$\partial_t \rho_s = \partial_x(\rho D(w_s) \partial_x w_s) - \partial_x(\rho_s v). \quad (1.34)$$

Les équations 1.33 et 1.34 montrent que les variables thermodynamiques  $\rho(w_s)$  et  $a(w_s)$  sont requises. Ces paramètres sont connus et présentés sur la figure 1.14. L’activité du mélange eau/glycérol,  $a(w_s)$ , a été référencée par plusieurs groupes pour des températures allant de 20 à 35°C [48–51]. Les valeurs sont quasi-indépendantes de la température et sont bien modélisées par la relation empirique 1.35 :

$$a(w_s) = (1 - w_s)(1.6514w_s^3 - 0.2362w_s^2 + 0.9542w_s + 1). \quad (1.35)$$

La figure 1.14 (b) présente quant à elle la masse volumique du mélange à 20°C [52].

Les expériences ont été réalisées à température ambiante  $T = 20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Les dimensions transverses ( $h \times w = 35 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) du micropervaporateur étant faibles, les flux de convection induits par de petits gradients de température sont largement négligeables. Un contrôle strict de la température lors de l’expérience n’est donc pas nécessaire.

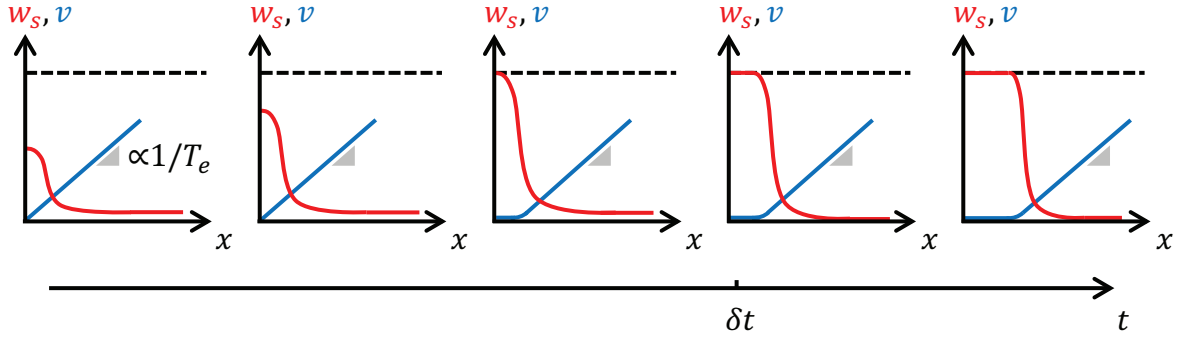


FIGURE 1.15 – Illustration du processus de concentration du glycérol dans le microévaporateur. Les courbes rouges et bleues présentent respectivement les profils de concentration et les profils de vitesse. La ligne pointillée représente la concentration maximale  $w_s^*$ .  $\delta t$  correspond au temps auquel on impose une concentration en glycérol nulle à l'entrée du canal.

### Procédure expérimentale

La procédure expérimentale pour générer un gradient de concentration stationnaire, détaillée dans la partie précédente, est appliquée pour mesurer le coefficient de diffusion mutuelle du mélange eau/glycérol. On illustre le processus de concentration par la figure 1.15.

Le microévaporateur présenté sur la figure 1.13 est préalablement rempli par une solution de glycérol à une concentration  $w_s = 0.01$ . Le glycérol est conduit par le flux induit par la pervaporation au bout du canal où il s'y concentre. Aux temps courts, la concentration en glycérol est faible  $w_s(x) \ll 1$  et n'affecte que peu l'activité chimique de l'eau ( $a(w_s) \approx 1$ ) et la densité du mélange ( $\rho(w_s) \simeq \rho_e^0$ ). Le glycérol s'accumule au bout du canal et la pervaporation au bout du canal est toujours assurée dans une zone de taille  $p$  où le flux est dominé par la diffusion [29, 32–37]. Lorsque  $x \gg p$ , le processus de concentration est dominé par la convection [32, 34, 37],  $w_s(x) \ll 1$ ,  $\partial_t \rho \approx 0$  et la vitesse est donnée par :

$$v(x) \simeq -\frac{(1 - a_e)}{\tau_e} x. \quad (1.36)$$

Alimenté par le flux de pervaporation qui conduit le glycérol, la concentration au bout du canal augmente jusqu'à atteindre une concentration maximale  $w_s^*$  imposée par l'équilibre local  $a(w_s^*) = a_e$  : le flux induit par la pervaporation diminue et entrave l'accumulation du glycérol. Une fois ce plateau atteint, un état de concentration maximale croît le long du canal et la vitesse du flux est décalée vers l'entrée du canal. Lorsque l'on s'éloigne de la position du gradient, la concentration reste faible  $w_s(x) \ll 1$  et l'équation 1.22 mène à la vitesse du flux induit par la pervaporation avec une pente constante (équation 1.36).

Après un délai d'une vingtaine de minutes ( $\delta t > \tau_e$ ), le réservoir est remplacé par un réservoir d'eau pure. La pression hydrostatique induite entre le réservoir et la sortie impose un flux  $Q \gg Q_0$ , ce qui permet de fixer rapidement la concentration  $w_s = 0$  à l'entrée du canal, au niveau de l'intersection du Y. Un gradient de concentration stationnaire ( $\partial_t w_s = 0$ ) s'établit en conséquence de la compétition entre convection et diffusion du glycérol. Une mesure *in situ* du profil de concentration  $w_s(x)$  est réalisée après un

temps suffisamment long pour s'assurer que le gradient de concentration stationnaire est établi ( $t > 3$  h). Après avoir réalisé la mesure du profil de concentration, le réservoir est de nouveau remplacé par un réservoir d'eau pure dans lequel ont été ajoutés des traceurs fluorescents. Le canal se remplit alors de ces particules qui sont conduites vers l'extrémité du canal principal. La vitesse de ces particules permet de calculer le temps de pervaporation  $\tau_e$  et de remonter au profil de vitesses  $v(x)$  grâce à l'équation 1.30. La dérivée spatiale du profil de concentration  $\partial_x w_s$  mène alors directement à des estimations du coefficient de diffusion mutuelle  $D(w_s)$ .

## 1.2.2 Champ de concentration

Cette partie détaille la méthode expérimentale utilisée pour mesurer le profil de concentration stationnaire généré lors de l'expérience de pervaporation microfluidique.

De nombreuses techniques existent pour mesurer des concentrations : optiques (fluorescence, interférométrie ...), spectrométriques (UV visible, infrarouge ...), physico-chimiques (chromatographie, titrage ...). Parmi cette multitude de techniques, la microspectroscopie Raman a été choisie pour réaliser les mesures de concentration dans la puce microfluidique. Cette technique a l'avantage d'être non intrusive ni destructive et le montage confocal utilisé permet de collecter des informations locales. Le principe de la spectroscopie Raman et le montage expérimental développé au laboratoire sont présentés dans l'annexe B. Brièvement, la microspectroscopie Raman permet d'obtenir des informations locales sur la composition d'un échantillon en étudiant la longueur d'onde et l'intensité de la lumière diffusée par celui-ci lorsqu'il est éclairé. Par la suite, nous exploitons la spectroscopie Raman afin de déterminer de manière quantitative la composition d'un mélange.

### Calibration

Pour mesurer la concentration en glycérol à l'intérieur de la puce microfluidique, une calibration est donc nécessaire. Des spectres Raman ont été extraits à partir de solutions à concentrations connues en glycérol puis analysés. Dans un premier temps, l'acquisition de ces spectres a directement été réalisée dans des vials contenant les solutions en utilisant un objectif 20X. D'autres spectres ont par la suite été réalisés avec des objectifs de grossissement et d'ouverture numérique différents mais aussi directement dans une puce microfluidique afin de valider la procédure de calibration.

La figure 1.16 présente un spectre Raman typique du système eau/glycérol étudié. Comme détaillé dans l'annexe B, ce spectre est caractéristique de la composition du mélange. Le large pic de droite est caractéristique des vibrations de liaisons moléculaires -OH, qui constituent les molécules d'eau (voir figure B.2 dans l'annexe B, page 164) mais aussi les molécules de glycérol. Les deux pics de gauche sont caractéristiques des vibrations de liaisons -CH, uniquement présentes pour la molécule de glycérol dans notre mélange. Ce spectre est donc la signature du mélange eau/glycérol et l'intensité des deux pics renseigne sur la proportion en eau et en glycérol. La calibration consiste alors à étudier l'intensité du pic de l'eau par rapport à celle du pic de glycérol en fonction de la concentration du mélange analysé. Le traitement et l'analyse des spectres se déroulent comme suit :

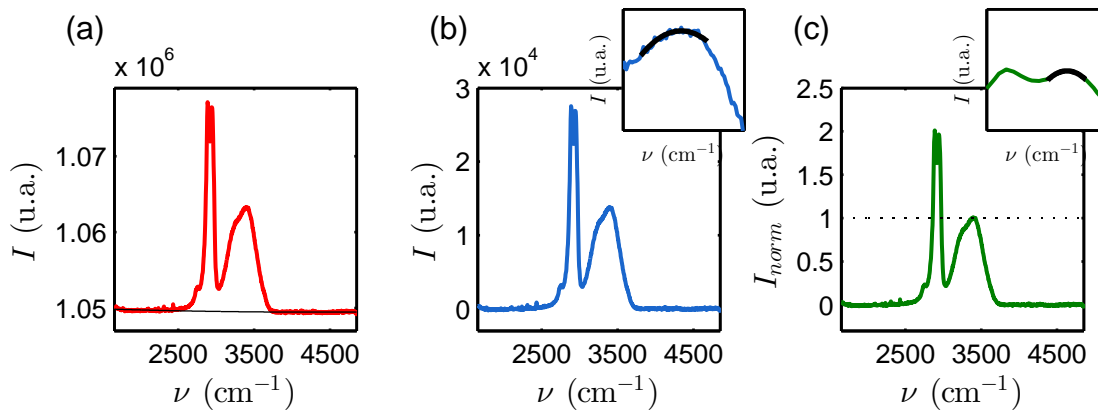


FIGURE 1.16 – Spectres Raman typiques du mélange eau/glycérol. La figure illustre la procédure de traitement de ces spectres. (a) La courbe rouge correspond au spectre brut obtenu par le spectromètre présentant l'intensité de la lumière diffusée en unités arbitraires en fonction de la fréquence. La courbe noire correspond à la ligne de base. (b) Spectre issu de la soustraction de la ligne de base au spectre Raman. L'insert est un zoom sur le pic de l'eau. En noir, la courbe a été ajustée par un polynôme d'ordre deux. (c) Spectre normalisé par l'intensité maximale du pic de l'eau. L'encadré est un zoom sur le pic du glycérol dont un des deux maxima a été ajusté par un polynôme d'ordre deux.

- Soustraction de la ligne de base (figure 1.16 (a)) : l'intensité du spectre pour les valeurs de fréquences  $\nu < 2400 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu > 3900 \text{ cm}^{-1}$  est estimée par une droite affine qui est soustraite au spectre brut afin que le signal à ces valeurs de fréquences soit nul. Cette étape permet de s'affranchir du bruit de mesure pouvant provenir du bruit électronique ou de contributions extérieures (du vial par exemple).
- Normalisation du spectre par l'intensité maximale du pic de l'eau (figure 1.16 (b)) : l'ensemble du signal est normalisé par le maximum local d'un polynôme d'ordre deux ajustant au mieux le pic de l'eau dans la région de fréquences  $3330\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ .
- Extraction de l'intensité maximale du pic du glycérol arbitrairement choisi situé à  $\nu = 2945 \text{ cm}^{-1}$  (figure 1.16 (c)) : le ratio  $r$  est défini comme le maximum local du polynôme d'ordre deux qui ajuste au mieux le pic dans la région de fréquences  $2930\text{--}2960 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette procédure a été réalisée pour les spectres obtenus à partir de mélanges eau/glycérol formulés à différentes concentrations et permet d'extraire le paramètre  $r$ . La figure 1.17 présente certains de ces spectres ainsi que le ratio  $r$  en fonction de la concentration en glycérol. Ce ratio, ajusté par un polynôme d'ordre trois, varie fortement en fonction de la proportion eau/glycérol, passant de 0 à 5 lorsque  $w_s$  passe de 0 à 100%, ce qui permet de connaître avec une grande précision la concentration d'une solution inconnue. Une telle démarche permet en effet d'estimer avec une grande précision ( $\pm 0.01$ ) la fraction en glycérol d'une solution inconnue à partir de l'extraction du ratio  $r$  d'un spectre Raman.

## Mesures de champ de concentration dans la puce microfluidique

Grâce à la spectroscopie Raman et à une minutieuse calibration, il est possible de remonter à la concentration inconnue d'un mélange eau/glycérol. Cette méthode a donc été

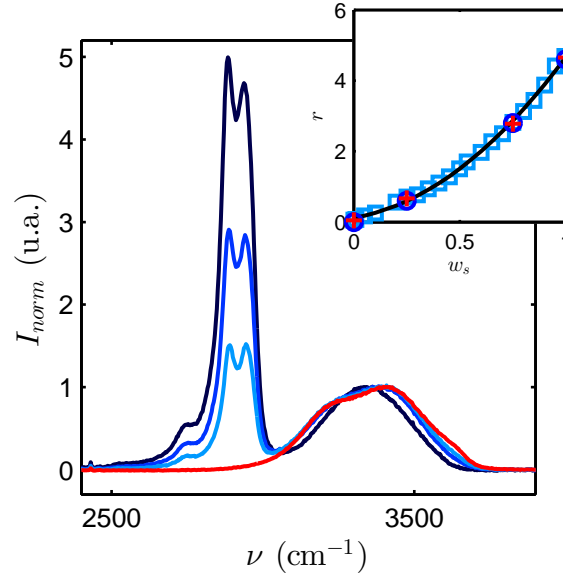


FIGURE 1.17 – Spectres normalisés pour différentes concentrations en glycérol :  $w_s = 0, 0.5, 0.75, 1$ . Les carrés bleus de l’insert représentent le ratio  $r$  en fonction de la concentration en glycérol  $w_s$ ,  $r$  correspondant à l’intensité du pic situé à  $\nu = 2945 \text{ cm}^{-1}$ . Les croix rouges et les ronds bleus correspondent à des points de calibration indépendante obtenus dans un canal microfluidique (voir texte). La courbe noire est le polynôme d’ordre trois qui représente au mieux les données expérimentales.

utilisée afin de déterminer le champ de concentration obtenu après avoir généré un gradient de concentration stationnaire au sein de la puce microfluidique présentée sur la figure 1.13.

Les profils de concentration dans la puce microfluidique ont été obtenus en se plaçant à mi-hauteur dans le canal. La confocalité du système est assurée par l’utilisation d’un objectif 60X d’ouverture numérique  $NA = 1.42$ . La puce microfluidique est déplacée à l’aide d’une platine motorisée selon la direction  $x$  (voir figure 1.13) synchronisée avec les acquisitions Raman. Le canal a été balayé selon sa longueur par pas de  $10 \mu\text{m}$  et des spectres Raman ont été extraits pour chaque pas. Les spectres obtenus ont d’abord été traités de la même manière que lors de la calibration. Au niveau de l’entrée du canal, pour  $x > 4.5 \text{ mm}$ , il est attendu un spectre d’eau pure. Cependant, une contribution importante du PDMS qui compose la puce microfluidique apparaît malgré l’utilisation du « pinhole » pour rendre le système confocal (voir figure 1.18 (a)). Cette observation est principalement due à la contribution hors focus car le rayonnement laser traverse un bloc de PDMS d’une épaisseur de l’ordre de quelques millimètres. La distance de travail, l’indice optique des milieux traversés mais aussi les aberrations et artefacts issus du système optique [53] sont autant de paramètres qui favorisent cette contribution hors focus. Une étape supplémentaire au traitement des spectres est donc réalisée afin de retirer cette contribution de PDMS non désirée. Pour cela, les spectres relevés aux positions  $x > 4.5 \text{ mm}$  où de l’eau pure est attendue ont été moyennés afin d’obtenir le spectre bleu de la figure 1.18 (a). À ce spectre moyen a été soustrait le spectre de l’eau pure obtenu lors de la calibration (courbe rouge). Le signal restant est cohérent avec la contribution de PDMS mesurée indépendamment en focalisant le système optique dans un bloc de PDMS. La nouvelle étape de traitement des spectres relevés dans la puce microfluidique consiste à soustraire



ce signal résiduel des spectres mesurés.

La contribution typique du PDMS se situe dans la même gamme de fréquences que celle du glycérol. Cependant, le ratio  $r$  est déduit du maximum local du pic du glycérol à  $\nu = 2945 \text{ cm}^{-1}$  et pour cette valeur de fréquence la contribution du PDMS reste faible ( $\approx 0.1$  u.a.). Cette étape de soustraction de la contribution du PDMS ne mène pas à des erreurs significatives sur l'estimation de la concentration du mélange. Afin de s'en convaincre, des points de calibration ont été réalisés à l'intérieur d'une puce microfluidique en PDMS en utilisant cette méthode de traitement des spectres. Un simple canal droit possédant une entrée et une sortie, de longueur  $L \approx 2 \text{ cm}$  et de dimensions transverses  $h \times w = 35 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$  a été confectionné. Le canal est enfermé dans un bloc de PDMS de quelques centimètres pour éviter la pervaporation. La puce est ensuite successivement remplie par de l'eau, puis par des solutions eau/glycérol à concentrations connues. Pour chaque solution qui coule dans le canal, une mesure de microspectroscopie Raman *in situ* est réalisée à mi-hauteur du canal en  $z = h/2$ . Les spectres obtenus présentent eux aussi une contribution hors focus de PDMS et sont traités selon le protocole décrit plus haut afin d'obtenir le ratio  $r$ . Les données ainsi obtenues sont reportées sur la figure 1.17 (croix rouges et ronds bleus) et montrent que la différence entre les concentrations estimées ne dévient pas de la courbe de calibration (déviations inférieures à  $\pm 0.01$ ). Ces mesures supplémentaires démontrent la précision et la reproductibilité de nos mesures de  $w_s$  même dans un canal microfluidique qui induit une forte contribution hors focus de PDMS.

Des spectres relevés en parcourant la longueur du canal microfluidique et de leur traitement sont extraits les ratios  $r$  donnant ainsi accès à la concentration en glycérol  $w_s$  en fonction de la position  $x$  dans le canal. L'analyse d'un spectre est présentée sur la figure 1.18 (b) pour une concentration  $w_s = 0.28$ . Le profil de concentration  $w_s(x)$  obtenu est présenté sur la figure 1.19. Il présente un plateau à la concentration en glycérol  $w_s^* \approx 0.97 \pm 0.01$  puis décroît jusqu'à  $w_s = 0$ . La valeur du plateau correspond *a priori* à l'humidité dans le canal supérieur (voir figure 1.13),  $a_e = a(w_s^*) = 0.09 \pm 0.03$ . L'humidité obtenue n'est pas strictement nulle comme l'humidité imposée : la différence peut probablement provenir du transfert de masse dans la phase gaz au niveau de la membrane, de la précision sur la mesure de  $w_s$  ou du contrôle imprécis de l'humidité de notre dessiccateur.

### 1.2.3 Profil de vitesse

La seconde information nécessaire à la détermination du coefficient de diffusion mutuelle du mélange eau/glycérol est le profil de vitesse dans le canal microfluidique. Expérimentalement, une mesure de ce profil est impossible dans nos conditions. Cependant, l'équation 1.30 permet de résoudre numériquement le profil de vitesse à partir de la connaissance des paramètres  $a(w_s)$  l'activité chimique de l'eau,  $\rho(w_s)$  la masse volumique du mélange, du profil de concentration  $w_s(x)$  et  $\tau_e$  le taux de pervaporation.  $a(w_s)$  et  $\rho(w_s)$  sont connus et présentés sur la figure 1.14. Le profil de concentration  $w_s(x)$  a été mesuré par microspectroscopie Raman, il ne manque plus qu'à déterminer le taux de pervaporation  $\tau_e$ . Celui-ci peut être obtenu en mesurant le profil de vitesse, prédit comme linéaire en amont du gradient de concentration (voir l'équation 1.36). Cette partie détaille la méthode expérimentale utilisée afin d'obtenir le taux de pervaporation  $\tau_e$  qui permet de résoudre numériquement l'équation 1.30 menant ainsi au profil de vitesse réel dans le gradient de concentration.

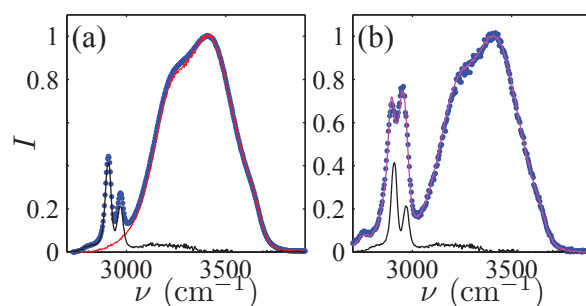


FIGURE 1.18 – (a) En bleu, spectre Raman normalisé et moyenné sur les positions  $x > 4.5$  mm. Les courbes rouge et noire sont respectivement les contributions typiques de l'eau et du PDMS. (b) Spectre Raman obtenu à une position  $x$  spécifique corrigé de la contribution en PDMS (courbe noire). La courbe magenta correspond au spectre Raman le plus proche mesuré pour un mélange eau/glycérol de concentration connue ( $w_s = 0.28$ ).

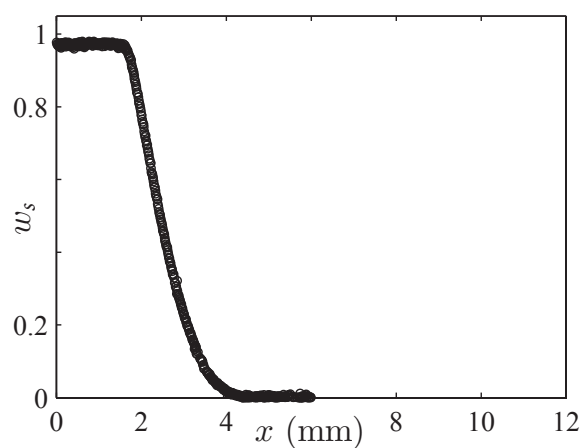


FIGURE 1.19 – Profil de concentration stationnaire en glycérol  $w_s(x)$  mesuré par microspectroscopie Raman dans le microévaporateur. La barre d'erreur sur les mesures est de  $\pm 1\%$ .

Une fois le profil de concentration mesuré, le réservoir est de nouveau remplacé par un réservoir contenant de l'eau pure et des traceurs fluorescents (diamètre  $1 \mu\text{m}$ , concentration en pourcentage solide de 0.02). La géométrie en Y permet d'alimenter rapidement le canal principal. Le suivi des particules dans la zone où la concentration en glycérol est nulle, permet de déterminer le temps de pervaporation  $\tau_e$ . Plus précisément, une série d'images à différentes positions  $x$  dans le canal sont enregistrées. Les images sont réalisées en microscopie de fluorescence à l'aide d'un objectif 60X à un plan focal situé à mi-hauteur dans le canal ( $z = h/2$ ). Ces images sont d'abord seuillées pour ne sélectionner que les particules situées dans le plan focal. Le code de suivi développé par D. Blair et E. Dufresne [54] a ensuite été appliqué afin d'identifier les particules et assurer leur suivi.

Les trajectoires obtenues dans le plan ( $Oxy$ ) sont présentées sur la figure 1.20 (a). Les lignes pleines noires représentent les bords du canal. Le profil de vitesse théorique est calculé pour un canal rectangulaire de dimensions  $h = 35 \mu\text{m}$  et  $w = 100 \mu\text{m}$  [55] en négligeant les composantes verticales liées à la pervaporation. Ce profil est tracé en rouge sur la figure. Les trajectoires ont été sélectionnées au centre du canal dans la zone  $-20 < y < 20 \mu\text{m}$ , où le profil de vitesses théorique est quasiment plat, délimitée par les lignes pointillées. Le champ de vitesses présente en effet un profil de Poiseuille. Cette sélection permet de minimiser la dispersion des vitesses et de n'en extraire que la vitesse maximale. La déviation théorique de la vitesse maximale dans la zone considérée est estimée inférieure à 5%. La position des traceurs en fonction du temps est représentée sur la figure 1.20 (b) pour les trajectoires sélectionnées. La régression linéaire de ces données donne la vitesse maximale des traceurs à la position  $x$  considérée. Il est alors possible de calculer la vitesse moyenne  $v(x)$  dans le canal en utilisant la relation entre la vitesse maximale et la vitesse moyenne dans un canal rectangulaire de dimensions  $h \times w$  [55].

Les vitesses maximales ont été mesurées à différentes positions  $x$  dans le canal en amont du gradient de concentration. Les vitesses moyennes ont ensuite été calculées et tracées en fonction de  $x$  sur la figure 1.21. L'équation 1.36 prédit que le profil de vitesse est linéaire en amont du gradient de concentration. Un ajustement affine du profil dans la zone où il n'y a que de l'eau pure mène donc à une estimation du temps de pervaporation  $\tau_e$ . On trouve  $\tau_e \approx 600 \text{ s}$ . Couplée à la mesure de  $w_s(x)$  et à la connaissance des paramètres  $a(w_s)$  et  $\rho(w_s)$ , le profil de vitesse pourra être résolu numériquement à partir de l'équation 1.30.

#### 1.2.4 Coefficient de diffusion mutuelle

Les résultats obtenus précédemment sont résumés sur la figure 1.22. Celle-ci présente le profil de concentration en glycérol mesuré par microspectroscopie Raman dans le microévaporateur ainsi que la vitesse moyenne du flux de convection induit par la pervaporation.

Les cercles noirs correspondent au profil de concentration  $w_s(x)$  mesuré. Les carrés correspondent aux vitesses moyennes des traceurs à différentes positions  $x$  dans le canal. Ces mesures permettent d'estimer le temps de pervaporation  $\tau_e$  en amont du gradient de concentration où le profil de vitesse est linéaire (équation 1.36). Finalement, la mesure de  $w_s(x)$ , l'estimation du temps de pervaporation  $\tau_e$  et la connaissance des paramètres  $a(w_s)$  et  $\rho(w_s)$  permettent de résoudre numériquement la totalité du profil de vitesse grâce à

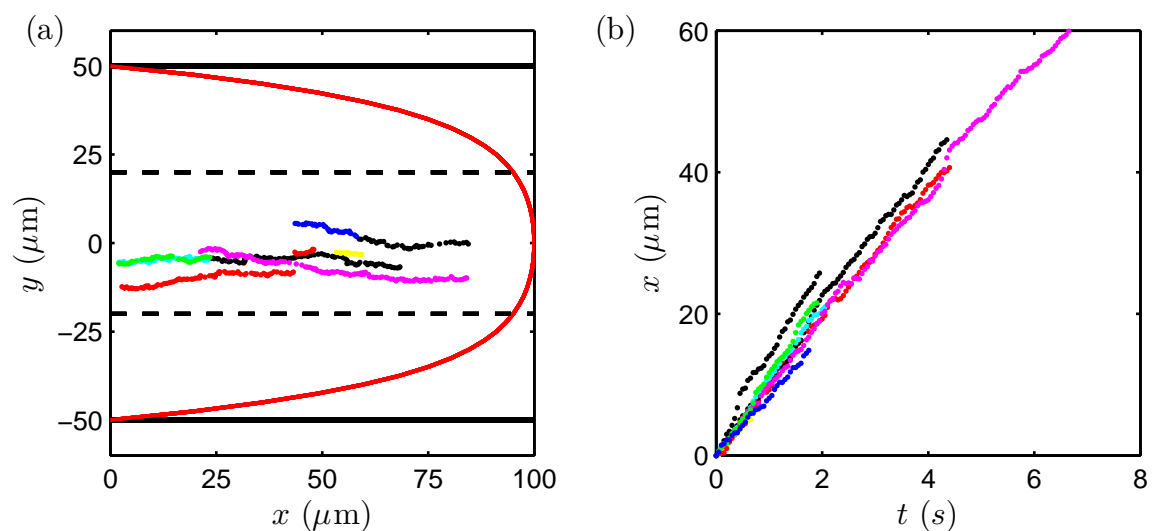


FIGURE 1.20 – Résultats du suivi vélocimétrique des traceurs fluorescents. (a) Les points colorés correspondent aux trajectoires relevées dans le plan  $(Oxy)$  à une position  $x$  du canal. La courbe rouge est le profil de vitesse théorique obtenu pour les dimensions du canal considéré à un plan focal situé à mi-hauteur du canal ( $z = h/2$ ). Les lignes noires correspondent aux limites du canal. Les lignes pointillées sont les limites de sélection des trajectoires qui ont été considérées pour l'analyse. (b) Évolution de  $x$  en fonction du temps pour les trajectoires présentées en (a). La régression linéaire de ces données permet d'estimer la vitesse maximale dans le canal.

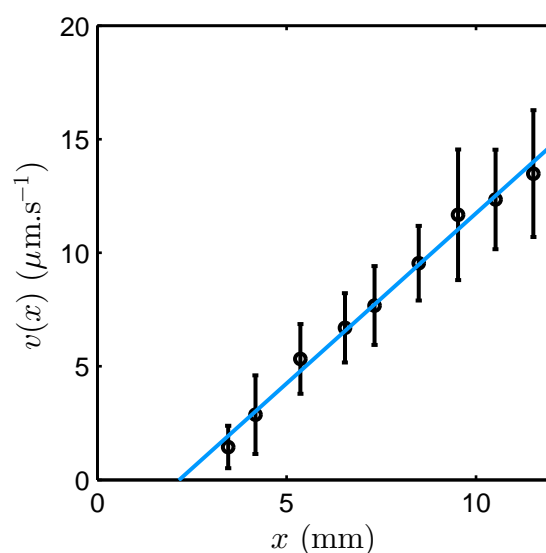


FIGURE 1.21 – Vitesses moyennes des traceurs à différentes positions  $x$  dans le canal. Les barres d'erreur sont estimées à partir de la déviation standard déterminée en étudiant la trajectoire de plusieurs traceurs fluorescents. La pente de l'ajustement affine, représenté en bleu, donne le temps d'évaporation  $\tau_e$ .

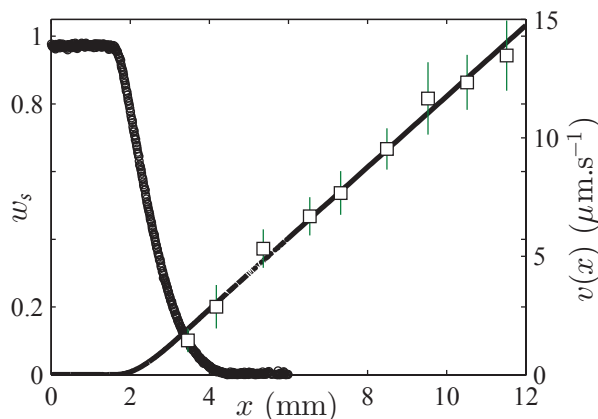


FIGURE 1.22 – Les cercles noirs correspondent au profil de concentration stationnaire  $w_s(x)$  mesuré en microspectroscopie Raman dans le microévaporateur. Les carrés correspondent à la vitesse moyenne  $v(x)$  mesurée par suivi vélocimétrique de traceurs fluorescents. Les barres d’erreur sont estimées à partir de la déviation standard déterminée en étudiant la trajectoire de plusieurs traceurs fluorescents. La ligne continue correspond à l’équation 1.30.

l’équation 1.30. Ce profil correspond à la ligne continue sur la figure 1.22.

Ces résultats et la dérivée spatiale du profil de concentration  $w_s(x)$  mènent à une estimation du coefficient de diffusion mutuelle en utilisant l’équation 1.30. C’est l’importante résolution des mesures du profil de concentration qui permet de calculer la dérivée spatiale  $\partial_x w_s$  car il est possible de réaliser une moyenne glissante sur des intervalles de largeur  $\delta x = 200 \mu\text{m}$  seulement. La figure 1.23 présente le coefficient de diffusion mutuelle finalement obtenu. Le coefficient  $D$  décroît significativement de  $D \approx 9.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $w_s \approx 0.02$  à  $D \approx 0.15 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $w_s \approx 0.96$ . Ces résultats sont légèrement dispersés aux faibles concentrations en glycérol en raison de la difficulté d’estimer  $\partial_x w_s$  dans cette gamme de concentrations. Par ailleurs, les résultats sont cohérents avec les mesures rapportées dans la littérature [44–47] et sont bien représentés par l’équation suivante :

$$D(w_s)/(10^{10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 10.25 - 13.08w_s + 8.62w_s^2 - 17.65w_s^3 + 11.98w_s^4, (1.37)$$

sur la gamme de concentrations  $w_s = 0.02 - 0.96$  (voir la ligne bleue continue de la figure 1.23).

La comparaison avec les valeurs de la littérature démontre la validité de la méthode expérimentale mise en place et met aussi en avant sa force pour fournir des coefficients de diffusion mutuelle sur une large gamme de concentrations au cours d’une unique expérience.

### 1.3 Le cas d’un système de nanoparticules chargées

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à étudier le processus de concentration dans le cas particulier où l’activité de la dispersion est constante mais où l’on s’attend à ce que le coefficient de diffusion collective dépende fortement des interactions entre les

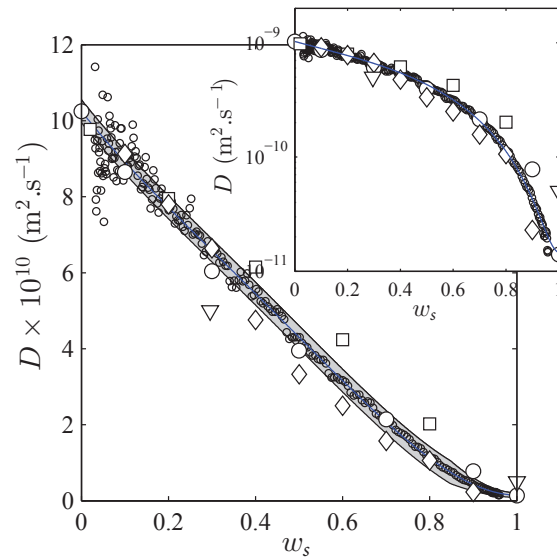


FIGURE 1.23 – Coefficient de diffusion mutuelle du mélange eau/glycérol. Les petits cercles sont les valeurs issues de l'expérience de micropervaporation. Les autres symboles sont des données issues de la littérature [44–47]. La ligne bleue continue correspond à l'équation 1.37 qui représente au mieux les données.

particules. Pour ce faire, une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice a été utilisée. Par la suite, cette dispersion sera d'ailleurs désignée par son nom commercial, à savoir « Ludox ». De la même manière que précédemment, le micropervaporateur a été exploité afin de déterminer le coefficient de diffusion collective de cette dispersion. Après avoir généré un gradient de concentration stationnaire dans la puce microfluidique, les champs de concentration et de vitesses ont respectivement été mesurés par microspectroscopie Raman et par suivi de traceurs fluorescents, puis les équations du modèle de M. Schindler et A. Adjari [37] ont été utilisées afin de déterminer le coefficient de diffusion collective de la dispersion. Enfin, les résultats obtenus seront discutés.

### 1.3.1 Les Ludox : une dispersion aqueuse de particules chargées

#### Présentation des Ludox

La dispersion utilisée est une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice, appelée commercialement « Ludox ». Plusieurs types de Ludox existent dépendamment de la taille des particules et de la méthode de stabilisation et sont connus sous les noms de HS, AS, TM, LS ... Ces particules, de taille nanométrique (5 – 60 nm) présentent une grande surface spécifique et sont très appréciées dans des processus de catalyse ou pour leurs propriétés liantes dans les applications de revêtements. Elles sont sphériques, non poreuses et plutôt monodisperses. Elles sont constituées d'un cœur de silice recouvert en surface par des groupements silanols (Si-OH). Afin d'éviter qu'elles ne réagissent chimiquement et éviter la formation d'un gel ou d'agrégats, elles doivent être stabilisées. Les différents types de Ludox offrent différents types de stabilisation : en induisant des répulsions électrostatiques, en maintenant un pH stable ou par l'ajout d'un revêtement sur les particules.

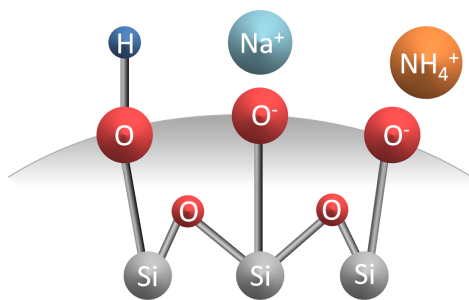
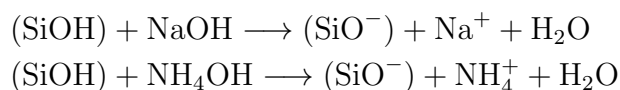


FIGURE 1.24 – Schéma de la surface d'une nanoparticule de Ludox stabilisée par des répulsions électrostatiques. Le cœur de silice est recouvert en surface par des groupements silanols. Les contre-ions peuvent être des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  selon le type de Ludox.

Pour le projet, nous nous intéressons à un système de particules stabilisées par leurs répulsions électrostatiques. Il s'agit de la méthode de stabilisation la plus simple à mettre en œuvre. Les charges en surface des particules proviennent des équilibres chimiques entre les groupes silanols et des composés alcalins (hydroxyde de sodium ou ammoniac) en solution :



où  $(\text{SiOH})$  et  $(\text{SiO}^-)$  correspondent respectivement aux groupements silanols non chargés et chargés à la surface des particules. La figure 1.24 présente la structure moléculaire d'une particule stabilisée électrostatiquement et en équilibre avec ses contre-ions.

Les Ludox AS-40 ont été choisis. Il s'agit de nanoparticules de diamètre moyen  $\Phi = 22$  nm. Le nombre 40 indique la concentration du lot. Les contre-ions sont des ions  $\text{NH}_4^+$ , à la différence des autres types de Ludox, comme les TM ou les HS, dont les contre-ions sont des ions  $\text{Na}^+$ . Les Ludox AS sont souvent utilisés pour des applications dont la présence de sodium est nuisible. En effet, les hydroxydes d'ammonium sont en équilibre avec l'ammoniac dissous dans la dispersion qui a tendance à s'évaporer [56]. Les Ludox sont des produits commerciaux, la concentration en contre-ions dans la dispersion est connue approximativement. De plus, ces dispersions commerciales peuvent aussi contenir des agents antibactériens. Une dialyse permet de « nettoyer » la dispersion et de maîtriser la nature et la concentration des contre-ions.

## Dialyse des Ludox

La dialyse est un procédé d'échange sélectif où de petits solutés passent d'une solution plus concentrée vers une solution moins concentrée en solutés à travers une membrane semi-perméable jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi. La membrane est choisie en fonction de son seuil de rétention moléculaire qui laissera passer les solutés en fonction de leur taille. La dialyse s'applique à de nombreux procédés comme la purification macromoléculaire, la concentration de solutions, la séparation de solutés, la décontamination, l'échange d'ions ...

La figure 1.25 présente l'expérience de dialyse. L'expérience est réalisée selon le protocole expérimental détaillé par SpectrumLab, le fournisseur de la membrane que nous

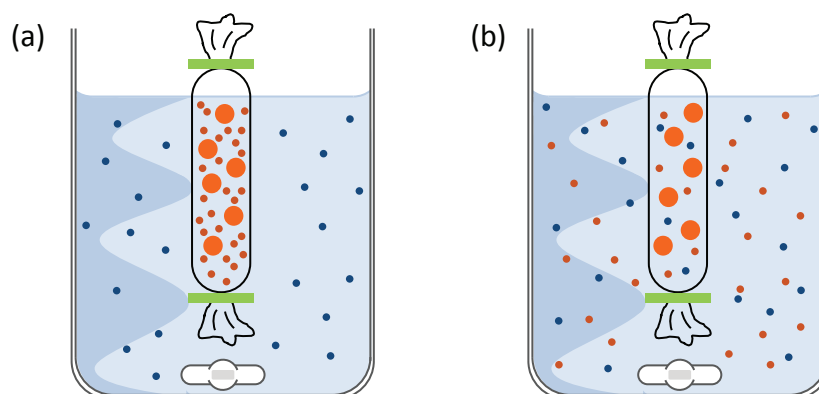


FIGURE 1.25 – Illustration d'une expérience de dialyse. (a) Au début de l'expérience, le sac de dialyse renferme la dispersion de Ludox : les grosses particules oranges représentent les nanoparticules de silice, les petits points oranges représentent les ions initialement présents dans la dispersion. Ce sac est plongé dans un volume de solution à concentration en ions (points bleus) fixée. (b) Lorsque l'équilibre est atteint, la concentration en solutés et/ou particules dont la taille est inférieure au seuil de rétention de la membrane dans le sac de dialyse est la même qu'à l'extérieur du sac. Les particules plus grandes sont retenues à l'intérieur du sac de dialyse.

avons utilisée [57]. Quelques millilitres de la dispersion de Ludox sont enfermés dans un sac de dialyse (membrane Spectra/Por n°4, MCWO = 12 – 14 kD) placé dans un bécher de solution aqueuse de NaCl à concentration initialement connue et à pH fixé égal au pH initial de la dispersion (pH mesuré à l'aide d'un pHmètre électronique égal à 9.2). Le volume du bain de dialyse doit être au moins cent fois supérieur au volume de la dispersion, pour que l'on puisse considérer que la solution salée ne sera pas trop diluée pendant la dialyse [57]. Au cours du processus, appelé osmose, la membrane de dialyse laisse passer l'eau et les espèces chimiques dont la taille est inférieure au seuil de rétention de la membrane utilisée. Ici, la membrane est choisie de manière à ce que les nanoparticules de silice soient retenues dans le sac de dialyse et que les ions puissent migrer au travers de celui-ci. La différence de potentiel chimique entre l'intérieur et l'extérieur du sac de dialyse est le moteur du procédé qui tend à égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane. Pour atteindre cet équilibre, l'eau et les ions du bain de dialyse auront alors tendance à se diriger vers l'intérieur du sac de dialyse, ce qui aura pour conséquence de diluer la dispersion. Le sac de dialyse est vidé lorsqu'il apparaît trop gonflé pour que le volume du sac ne limite pas le flux d'eau vers l'intérieur du sac. Les ions initialement dans la dispersion vont quant à eux avoir tendance à traverser la membrane pour se rendre dans le bain de dialyse. Au bout d'un certain temps, un équilibre est atteint où la concentration en sels à l'intérieur et à l'extérieur du sac est la même. En réalité, on atteint l'équilibre décrit par F. G. Donnan en 1911 [58]. Les concentrations en ions ne sont pas strictement égales en raison de la présence des particules chargées qui ne peuvent pas diffuser à travers la membrane (voir annexe C et les discussions dans le chapitre suivant, page 167). L'expérience de dialyse est un procédé long de diffusion à travers une membrane de dialyse pour équilibrer les deux côtés de celle-ci. Le bain de dialyse est placé sous agitation et changé régulièrement pour accélérer le processus et se débarrasser des ions ou agents antibactériens initialement dans la dispersion. Au bout de quelques semaines, on peut considérer qu'un équilibre est atteint et récupérer la dispersion de Ludox. Un extrait sec est réalisé



afin de connaître la nouvelle concentration en nanoparticules.

### Équation d'état

On appelle équation d'état la relation entre différents paramètres physiques qui décrivent l'état du système étudié. La pression osmotique est l'un de ces paramètres clés qui décrit le comportement d'une dispersion colloïdale. Elle permet de décrire la « résistance » de la dispersion à la compression. La pression osmotique dépend de la fraction volumique et des interactions entre particules. Des changements de pente dans l'équation d'état sont associés à des changements d'état de la dispersion comme une transition liquide/solide ou un phénomène d'agrégation [59–61].

Considérons une dispersion colloïdale dans un bécher. Considérés seuls, les colloïdes, mobiles sous l'effet de la température, se déplacent aléatoirement et se heurtent aux parois avec une pression osmotique  $\Pi$ . Si on considère un gaz idéal de particules qui n'interagissent pas, la pression osmotique s'écrit :

$$\Pi = nk_B T, \quad (1.38)$$

avec  $n$  la densité du nombre de particules,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Pour des particules solides, il est plus simple de travailler avec la fraction volumique solide définie par  $\varphi = nV_0$  où  $V_0$  est le volume moyen d'une particule. Pour une dispersion concentrée, la pression osmotique est plus grande à cause des interactions entre les particules. Ces interactions peuvent être introduites dans l'équation précédente en utilisant le facteur de compressibilité  $Z(\varphi)$  :

$$\Pi = \frac{\varphi}{V_0} k_B T Z(\varphi). \quad (1.39)$$

Pour une dispersion colloïdale stable, la pression osmotique augmente de façon monotone avec la fraction volumique [59,62–66]. Il existe de nombreuses expressions analytiques pour  $Z(\varphi)$ . Des modèles ont été développés afin de prédire la pression osmotique de dispersions colloïdales stabilisées électrostatiquement en tenant compte de ce paramètre  $Z(\varphi)$  qui dépend du pH, de la force ionique, de la taille des colloïdes et de la fraction volumique de la dispersion [67–69]. Le modèle le plus courant reste le modèle de cellule résolu par l'équation de Poisson-Boltzmann car il est fiable et simple à implémenter [69, 70]. Les grandes lignes de ce modèle sont présentées dans l'annexe C.

Pour mesurer expérimentalement l'équation d'état de dispersions colloïdales, l'utilisation de dialyses avec un polymère dit « stresser » est la méthode la plus commune. Les dialyses sont réalisées en ajoutant ce polymère dans le bain de dialyse. Le seuil de rétention de la membrane est choisi afin que le polymère ne puisse pas traverser la membrane. Le principe de la mesure repose sur la connaissance de l'équation d'état du polymère stresser ajouté au bain de dialyse. En effet, celui-ci va imposer une pression osmotique connue dans le bain de dialyse. La différence de pression de part et d'autre de la membrane va induire un flux de solvant pour atteindre un état d'équilibre. La dispersion se dilue ou se concentre alors en fonction de la pression osmotique imposée par le polymère. Les bains de dialyses sont changés régulièrement pour qu'au bout d'un certain temps, la pression osmotique à l'intérieur du sac de dialyse égale celle à l'intérieur de celui-ci (dans la limite des conditions de l'équilibre de Donnan [58]). Il est alors possible de relier la concentration

de la dispersion dans le sac de dialyse avec la pression osmotique du polymère stresser pour obtenir l'équation d'état de la dispersion.

Pour déterminer l'équation d'état des Ludox AS, ceux-ci ont été dialysés, pendant au moins un mois, contre des solutions de polyéthylène glycol (PEG) de masse molaire  $M = 35\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  (Sigma Aldrich). Les bains de dialyses sont réalisés en dissolvant des morceaux de PEG solide dans des solutions d'eau déionisée dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est fixée égale à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et le pH maintenu égal à 9.2 en ajoutant des solutions de NaCl et de NaOH dans le bain de dialyse. Les bains de dialyses sont placés sous agitation magnétique et changés régulièrement pour atteindre l'équilibre souhaité. Ils ont par ailleurs été recouverts d'un parafilm afin de limiter l'évaporation. L'expérience est réalisée à température ambiante. Les sacs de dialyse contenant les dispersions ont été vidés ou remplis à nouveau afin qu'ils ne soient ni trop gonflés ni trop plats. À la fin de l'expérience, des extraits secs ont été réalisés afin de connaître la concentration des dispersions récupérées. Nous avons alors relié, pour chaque dialyse, la pression osmotique du polymère stresser avec la fraction volumique de la dispersion, ce qui mène à son équation d'état. Ces dialyses permettent de diluer ou compresser continûment et de manière homogène nos dispersions.

De nombreuses valeurs de pressions osmotiques du PEG sont disponibles dans la littérature [64,68,71–80]. Ces papiers proposent la plupart du temps une équation d'état pour le PEG de la forme :

$$\log(\Pi) = a + b \times [\text{PEG}]^c, \quad (1.40)$$

avec  $[\text{PEG}]$  la concentration massique en PEG,  $a$ ,  $b$  et  $c$  étant des paramètres ajustables qui dépendent de la masse molaire du polymère, de son lot de fabrication, de la concentration en ions et d'autres conditions expérimentales telle que la température mais aussi de la technique de mesure utilisée. Les méthodes les plus courantes sont la méthode qui utilise un osmomètre à membrane, la méthode basée sur la mesure du point de congélation ou celle basée sur la mesure de pression de vapeur saturante. La première méthode se base sur la comparaison de la pression osmotique de deux solutions du même solvant placées de part et d'autre d'une membrane. Cette méthode est directe et précise mais requiert une calibration minutieuse, des volumes de solutions importants et un temps d'expérience très long. Les méthodes par mesure du point de congélation ou de pression de vapeur saturante sont rapides et faciles à mettre en œuvre et ne demandent que de faibles volumes de solutions (quelques microlitres). Elles restent cependant des méthodes indirectes et les relations ne sont valables que pour des solutions diluées [81].

Les papiers de A. Bouchoux [78], M-L. Rami [79] et B. Jönsson [68] proposent des valeurs numériques pour les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'équation 1.40 pour le PEG 35000, à partir de mesures expérimentales de pressions osmotiques par une méthode d'osmométrie à membrane. La publication de J. Li [82] propose quant à elle un ajustement de ces données expérimentales (mesurées par une méthode d'osmométrie à membrane) par le modèle théorique de J. A. Cohen [83] qui utilise les lois de Van't Hoff pour des solutions très diluées et de DesCloizeaux pour des solutions semi-diluées. Dans toutes ces publications, les mesures expérimentales sont réalisées dans un régime dilué et les modèles extrapolent les valeurs de pressions osmotiques du PEG 35000 dans des régimes plus concentrés. Les modèles se recourent dans le régime dilué mais des disparités sont observées à hautes fractions massiques de PEG. Les valeurs de pressions osmotiques ne devraient donc pas

être extrapolées à hautes concentrations.

À l'issue de discussions avec J. Li à ce sujet, nous avons donc décidé de réaliser nos propres mesures de pressions osmotiques pour notre lot de PEG. Pour des raisons de disponibilité et de temps d'expérience, ces mesures ont été réalisées avec un osmomètre cryoscopique au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) avec l'aide de A. Peyret. L'osmomètre cryoscopique donne une valeur d'osmolarité (nombre de moles de soluté en solution dans un litre de solution) de solutions aqueuses par mesure du point de congélation. Cette technique permet de déterminer de manière indirecte la pression osmotique en calculant la différence de températures entre le point de congélation de la solution et celui de l'eau pure. L'osmolarité permet de remonter à la température du point de congélation par la relation [84] :

$$T_{\text{FPD}} [\text{°C}] = T_f [\text{°C}] - \frac{\text{osmolarité} [\text{mosm}]}{1000 [\text{mosm}]} \times 1.858 [\text{°C}], \quad (1.41)$$

où  $T_{\text{FPD}}$  est la température du point de congélation et  $T_f = 273.15^\circ\text{K}$  la température de fusion de l'eau. En considérant les équilibres thermodynamiques [85, 86] en régime dilué, l'activité de la solution  $a_{\text{liq}}$  s'écrit :

$$R \ln(a_{\text{liq}}) = \Delta H_0 \left[ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{\text{FPD}}} \right] + \Delta C_p \left[ \ln\left(\frac{T_{\text{FPD}}}{T_f}\right) + \left(\frac{T_f}{T_{\text{FPD}}} - 1\right) \right], \quad (1.42)$$

avec  $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $\Delta H_0 = \Delta H M_{\text{eau}}$  l'enthalpie de fusion à  $273.15^\circ\text{K}$  où  $\Delta H = 333.6 \times 10^3 \text{ J.kg}^{-1}$  et  $M_{\text{eau}}$  la masse molaire de l'eau,  $\Delta C_p = (C_p^{\text{liq}} - C_p^{\text{sol}})M_{\text{eau}}$ , où  $C_p^{\text{liq}} = 4185 \text{ J.K.kg}^{-1}$  et  $C_p^{\text{sol}} = 2060 \text{ J.K.kg}^{-1}$  sont les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et de l'eau solide. La pression osmotique  $\Pi$  se calcule alors :

$$\Pi = -\frac{RT_f}{V_m} \ln(a_{\text{liq}}), \quad (1.43)$$

où  $V_m = 18 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$  est le volume molaire de l'eau liquide.

Les résultats sont présentés sur la figure 1.26 : les cercles noirs correspondent aux mesures réalisées à l'aide de l'osmomètre cryoscopique, les courbes verte et bleue correspondent aux modèles proposés par A. Bouchoux [78] et J. A. Cohen [83]. La pression osmotique croît de façon exponentielle avec la concentration de PEG dans la solution. On observe quelques disparités entre les mesures obtenues et les modèles rapportés dans la littérature qui proviennent probablement du lot de polymère utilisé, des ions en solution mais aussi de la méthode de mesure. En effet, la méthode par mesure de point de congélation est limitée par la solubilité du polymère qui décroît exponentiellement avec la température [81]. De plus, les équilibres thermodynamiques sont valables en régime dilué ce qui fausse les calculs notamment à hautes concentrations. L'accord entre les mesures et les modèles reste cependant correct et les ordres de grandeurs respectés, mêmes à hautes concentrations.

À partir de l'équation d'état du PEG, on peut alors associer à chaque concentration de Ludox, obtenue après dialyse, une valeur de pression osmotique avec laquelle la dispersion a atteint un équilibre. Les résultats sont reportés sur la figure 1.27. Les cercles noirs sont les points obtenus en prenant en compte nos mesures de pressions osmotiques, par

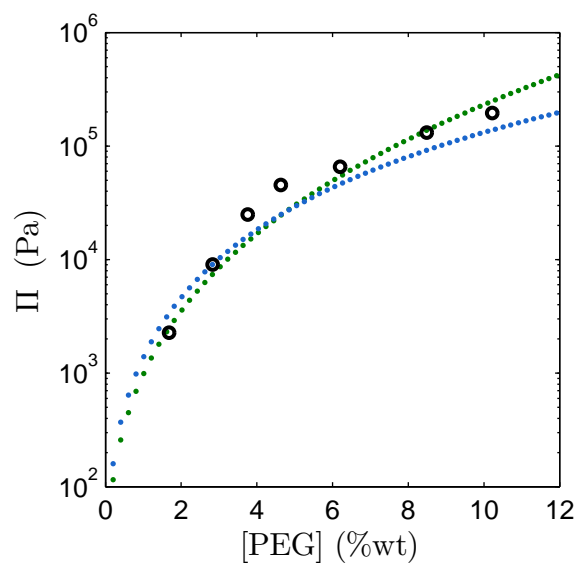


FIGURE 1.26 – Équation d'état du PEG 35000. Les cercles noirs correspondent aux points expérimentaux obtenus par la méthode de mesure du point de congélation. Les courbes bleue et verte sont les modèles théoriques proposés par J. A. Cohen [83] et A. Bouchoux [78].

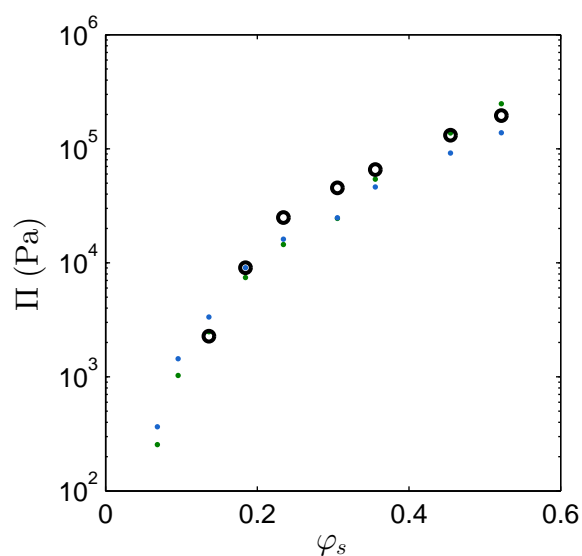


FIGURE 1.27 – Équation d'état obtenue pour les Ludox AS dialysés contre des solutions de PEG 35000 à différentes concentrations, et à concentration en  $\text{Na}^+$  fixée à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH}=9.2$ . Les cercles noirs correspondent aux points obtenus lorsque l'on prend en compte pour l'équation d'état du PEG, les mesures réalisées par l'osmomètre cryoscopique. Les points bleus et verts correspondent respectivement aux points obtenus lorsque ce sont les modèles de J. A. Cohen [83] et de A. Bouchoux [78] qui sont pris en compte comme équation d'état du PEG.

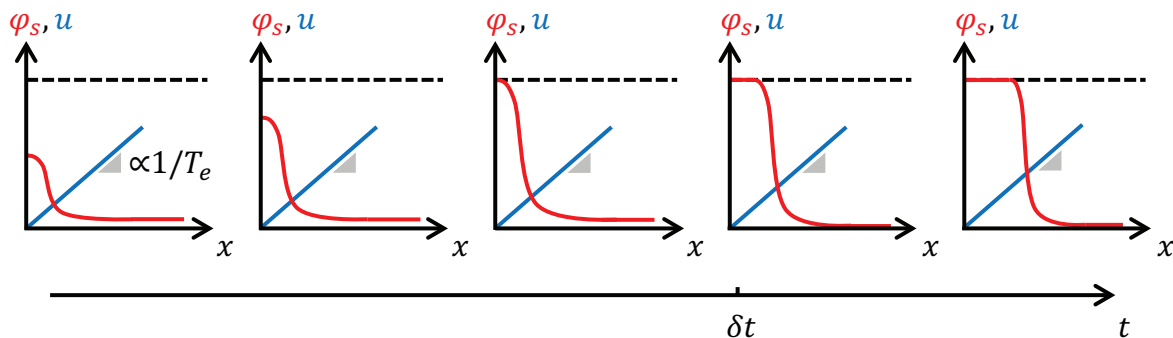


FIGURE 1.28 – Illustration du processus de concentration de la dispersion de nanoparticules de silice dans le microévaporateur. Les courbes rouges et bleues présentent respectivement les profils de concentration  $\varphi_s$  et les profils de vitesse  $u$ . La ligne pointillée représente la concentration maximale  $\varphi_s^*$ .  $\delta t$  correspond au temps auquel on impose que la concentration  $\varphi_s$  soit nulle à l'entrée du canal.

détermination du point de congélation, pour l'équation d'état du PEG. Les points bleus et verts correspondent aux points déterminés en prenant en compte les modèles de J. A. Cohen [83] et de A. Bouchoux [78] comme équations d'état pour le PEG. De la même manière, la pression osmotique croît fortement avec la fraction volumique de Ludox dans la dispersion. Les ordres de grandeurs obtenus sont par ailleurs cohérents avec les mesures réalisées pour des dispersions aqueuses de nanoparticules de silice dans les publications de J. B. Madeline *et al.* [87], de J. Li *et al.* [82] ou de L. Goehring *et al.* [4]. Il faudra cependant rester prudent et considérer les valeurs de pressions osmotiques à hautes fractions volumiques avec précaution pour les raisons discutées plus haut. Le modèle de cellule a été appliqué à la dispersion de Ludox dialysée et permet d'ajuster les données de pressions osmotiques obtenues avec pour seul paramètre la densité de charge  $\sigma = 0.4$  électrons.nm<sup>-2</sup>, en accord avec des valeurs similaires à pH=9.2 [4]. Ces résultats sont présentés et discutés dans l'annexe C mais aussi dans la conclusion du chapitre 2, page 81.

En plus de l'équation d'état, les dispersions obtenues à la fin des dialyses peuvent aussi renseigner par de simples observations à l'œil nu sur leur état liquide, gélifié ou solide. Pour ces dispersions de particules chargées, on observe la formation d'un gel pour des fractions volumiques  $\varphi_s \approx 0.3$  [88–91] puis la formation d'un état solide et friable  $\varphi_s > 0.45$ .

### 1.3.2 Concentration de Ludox dans un canal microfluidique

#### Processus de concentration et observations microscopiques

La géométrie de la puce microfluidique utilisée pour le mélange eau/glycérol (figure 1.13) est de nouveau exploitée pour concentrer la dispersion de Ludox. Le processus de concentration est toujours décrit par les équations 1.26 et 1.27 de M. Schindler et A. Adjari. La dispersion colloïdale vérifiant  $\varphi_e + \varphi_s = 1$  (avec  $\varphi_e$  la fraction volumique en eau et  $\varphi_s$  la fraction volumique en particules), on travaille ici dans le référentiel de vitesses volumiques.

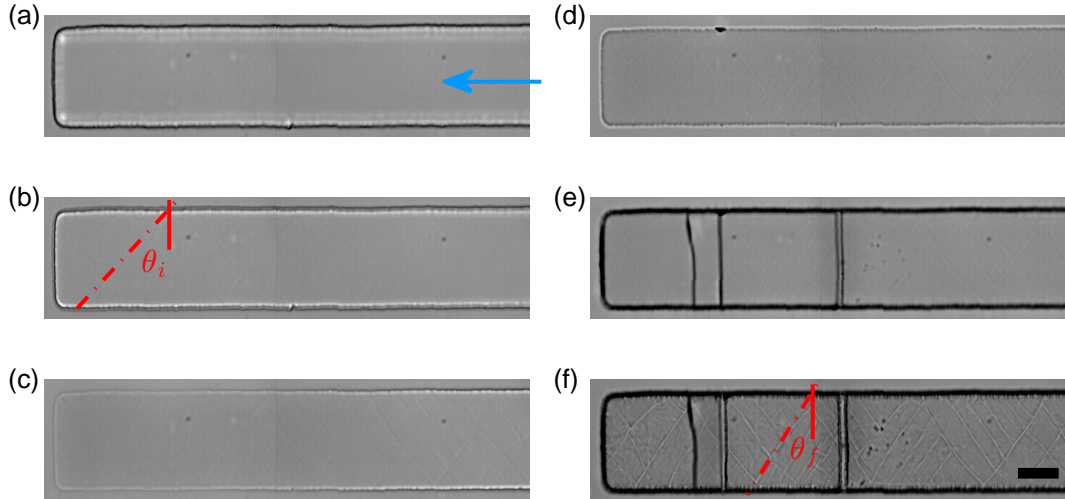


FIGURE 1.29 – Photographies du bout du canal en microscopie optique à différents moments du processus de concentration. La flèche bleue indique le sens du flux induit par la pervaporation. (a) Photographie à  $t = 0$  où le canal a été rempli de la dispersion à  $\varphi_s = 5\%$  préalablement dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et le pH est de 9.2. (b-c) La concentration augmente. On observe la formation de bandes de cisaillement à  $\theta_i = 45^\circ$  de la direction du canal qui se compactent pour atteindre un angle  $\theta_f = 35^\circ$ . Un front dense pousse alors le long du canal. (d) Le matériau dense se désolidarise des parois en PDMS du canal, (e) il fracture et (f) de l'air envahit les pores du matériau. La barre d'échelle correspond à  $50 \mu\text{m}$ .

Les étapes de concentration sont illustrées sur la figure 1.28. Le micro-pervaporateur est préalablement rempli par une dispersion de Ludox dialysée ( $\varphi_s \approx 5\%$ ). La pervaporation induit un flux qui conduit les particules de la dispersion du réservoir jusqu'au bout du canal où elles s'y concentrent. Aux temps courts comme aux temps longs, la concentration en particules  $\varphi_s$  n'affecte pas l'activité chimique de l'eau ( $a(\varphi_s) = 1$ ) [30, 42, 43]. La pervaporation est assurée sur toute la longueur du canal et la vitesse est donnée par :

$$u(x) \simeq -\frac{(1 - a_e)}{\tau_e} x. \quad (1.44)$$

Alimentée par le flux de pervaporation, la concentration en particules augmente au bout du canal jusqu'à atteindre un état dense de concentration maximale  $\varphi_s^*$ . Une fois cet état atteint, l'état dense croît le long du canal (figure 1.28).

Des images en microscopie optique du processus sont présentées sur la figure 1.29. La figure 1.29 (a) est une photographie du bout du micro-pervaporateur à  $t = 0$  lorsqu'il est rempli par la dispersion de Ludox. Les figures 1.29 (b) et (c) présentent les photographies du bout du canal lorsque la concentration augmente. On peut observer très tôt l'apparition de bandes de cisaillement à  $\theta_i = 45^\circ$  par rapport à la direction du canal qui semblent ensuite se compacter pour atteindre un angle  $\theta_f = 35^\circ$  au fur et à mesure que la concentration augmente dans le canal. L'état dense semble être atteint lorsque les bandes de cisaillement atteignent cet angle  $\theta_f$ . L'état dense va ensuite croître le long du canal. Au bout d'un certain temps, le canal ne semble plus être dans le plan focal. En effet, le PDMS se déforme au fur et à mesure que la concentration dans le canal augmente. Des contraintes mécaniques sont à l'origine de cette déformation. Lorsque les contraintes

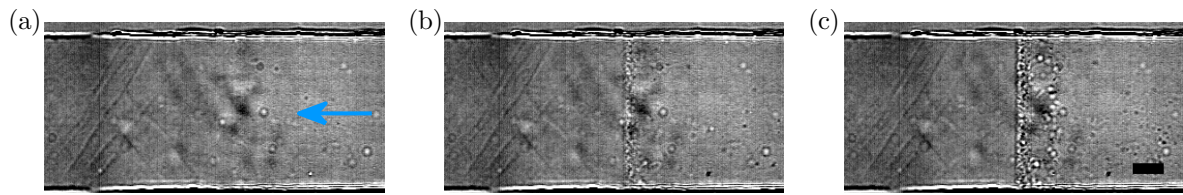


FIGURE 1.30 – Photographies en microscopie optique de la formation d’un état stationnaire de concentration pour une dispersion de Ludox dialysée contre une solution de NaCl à  $10^{-4}$  M et  $\text{pH}=9.2$ . La flèche bleue indique le sens du flux induit par la pervaporation. La barre d’échelle représente  $20 \mu\text{m}$ . Le temps écoulé entre chaque photographie est de l’ordre de la quinzaine de minutes.

deviennent trop fortes, elles sont relaxées par la délamination du matériau dense : il se détache des parois du canal (figure 1.29 (d)), et par l’apparition brusque et aléatoire de fractures perpendiculaires à la direction du canal (figure 1.29 (e)). Le séchage se poursuit par l’invasion d’air dans les pores du matériau (figure 1.29 (f)). L’origine de ces contraintes mécaniques et fractures sera discutée dans le chapitre 3 mais il reste important de garder en tête ce phénomène pour la discussion sur la détermination du coefficient de diffusion collective et plus précisément sur l’estimation du profil de vitesse  $u(x)$ .

### Gradient de concentration stationnaire

Un gradient de concentration stationnaire est généré en utilisant le protocole de la figure 1.11. La figure 1.30 propose des photographies du canal lors de la formation d’un état stationnaire. Sur la figure 1.30 (a), l’état dense croît le long du canal. On peut observer la formation progressive de bandes de cisaillement qui vont ensuite être compressées. Le réservoir est ensuite remplacé par une solution à concentration en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{pH}$  fixés. Le canal n’est plus alimenté en particules de silice. Une ligne perpendiculaire à la direction du canal de plus en plus distincte se forme en amont des bandes de cisaillement figure 1.30 (b) au fur et à mesure que l’état stationnaire se construit.

Ici, le réservoir n’est pas remplacé par un réservoir d’eau pure mais par un réservoir contenant une solution à concentration en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{pH}$  fixés. Il s’agit en fait de la solution contre laquelle les Ludox ont été préalablement dialysés. Notre première intuition était en effet que les ions étant petits s’infiltraient au travers de l’état dense en particules de silice et étaient conduits par le flux induit par la pervaporation au bout de canal où ils se concentraient. Cette hypothèse était par ailleurs appuyée par l’observation de structures fractales en bout du canal qui pouvaient laisser penser à la cristallisation de sels. Le choix d’imposer la concentration en sels dans le réservoir permettait donc *a priori* de fixer constants la concentration en ions et le  $\text{pH}$  dans la zone où le gradient de concentration stationnaire est formé. Cette description s’oppose cependant à un autre scénario au cours duquel les ions seraient exclus des zones concentrées en particules fortement chargées en raison de l’effet Donnan (voir la discussion en annexe C). L’exclusion des ions impliquerait alors leur accumulation en amont du gradient de concentration, ce qui pourrait potentiellement expliquer l’observation d’agrégats lorsque la concentration en sels dans le réservoir est de l’ordre de  $10^{-3}$  M. Ces questions resteront malheureusement en suspens car elles

nécessitent des études plus approfondies.

On atteint donc un état stationnaire en conséquence de l'équilibre entre convection et diffusion des particules de silice. Pour rappel, dans le référentiel de vitesses volumiques, les équations s'écrivent en régime stationnaire ( $\partial_t \varphi_s = 0$ ) :

$$\varphi_s u = D(\varphi_s) \partial_x \varphi_s, \quad (1.45)$$

$$u(x) = -\frac{(1 - a_e)}{\tau_e} x. \quad (1.46)$$

La mesure du profil de concentration  $\varphi_s(x)$  est réalisée *in situ* par microspectroscopie Raman. Des traceurs fluorescents sont ajoutés à une solution de même concentration en  $\text{Na}^+$  et de même pH que la solution précédente. Le réservoir est de nouveau remplacé par cette nouvelle solution. Le suivi des traceurs en microscopie de fluorescence permet de remonter au paramètre  $\tau_e$ . Couplée à la mesure de  $\tau_e$ , la mesure du profil de concentration  $\varphi(x)$  mène directement à une estimation de  $D(\varphi_s)$  en utilisant l'équation 1.45.

### 1.3.3 Mesure de champ de concentration et profil de vitesses

La mesure du champ de concentration et le profil de vitesse ont respectivement été mesurés *in situ* par microspectroscopie Raman et par suivi de traceurs fluorescents. Cette partie détaille les techniques expérimentales employées et les résultats obtenus.

#### Calibration Raman

La difficulté de la mesure du champ de concentration *in situ* réside dans l'élaboration de la calibration. En effet, dans la gamme de longueurs d'onde étudiée, les particules de silice ne présentent aucun signal, seule l'eau contribue au spectre [92]. De plus, il est quasiment impossible de formuler des dispersions homogènes à hautes fractions volumiques. Il n'est donc pas envisageable de réaliser la calibration de la même façon que pour le mélange eau/glycérol.

La puce microfluidique décrite dans les travaux de N. Ziane *et al.* a été utilisée pour notre calibration. Cette puce microfluidique pensée pour étudier les diagrammes de phase de mélanges à l'échelle du nanolitre, permet de faire sécher des gouttes confinées sans gradient de concentration [35]. La puce est présentée sur la figure 1.31 (a-b). Elle possède deux longs canaux symétriques se faisant face en forme de serpentins. Ces canaux sont connectés par des constriction géométriques à un canal d'alimentation qui dispose d'une entrée (1) et d'une sortie (2). Une fine membrane de PDMS sépare les canaux de l'air extérieur. Une goutte d'eau est préalablement posée sur la membrane pour éviter la pervaporation ( $a_e = 1$ ). La puce est alors remplie d'une dispersion de Ludox (dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et dont le pH vaut 9.2), de fraction volumique  $\varphi_0 = 5\%$ , par l'entrée (1) pendant que la sortie (2) est fermée. La sortie (2) est ensuite ouverte et une huile inerte (Fluorinert FC40) est injectée avec précaution dans le canal d'alimentation. L'huile inerte et les constriction permettent d'assurer le confinement des gouttes de dispersions dans les canaux en serpentins. Une image en microscopie optique permet de repérer la longueur initiale de la goutte  $L_0$  qui



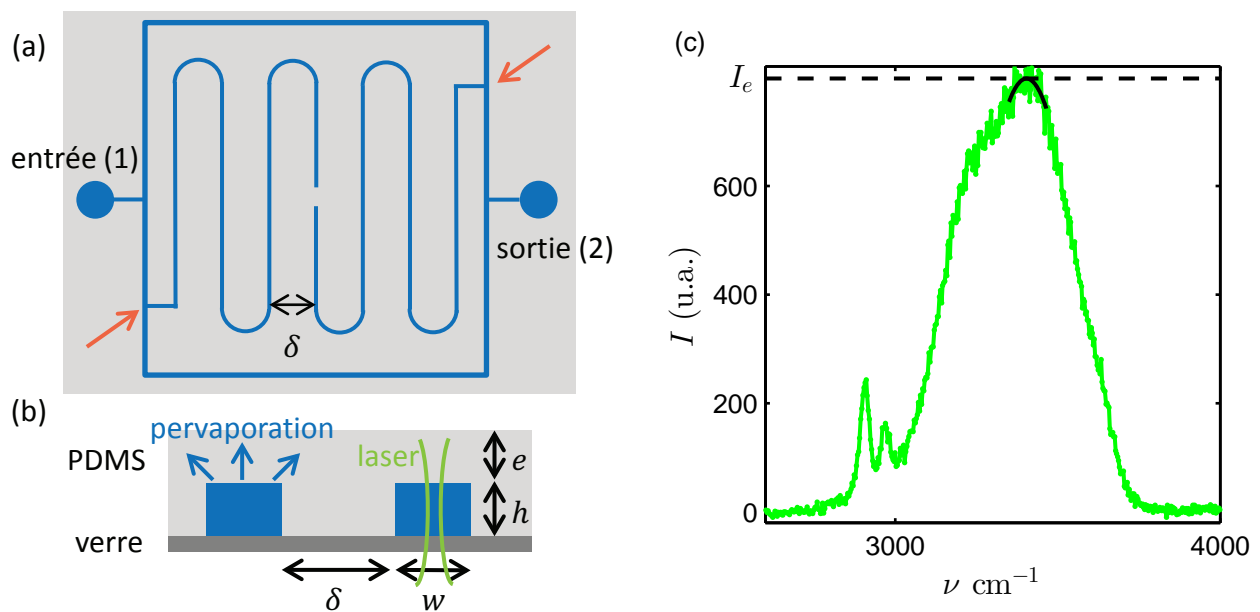


FIGURE 1.31 – Géométrie de la puce microfluidique utilisée dans les travaux de N. Ziane *et al.* [35] et pour la calibration de notre expérience de spectroscopie Raman. (a) La vue de dessus présente les deux canaux en serpentins se faisant face connectés par des constrictions géométriques (indiquées par les flèches rouges) à un canal d'alimentation qui dispose d'une entrée (1) et d'une sortie (2). (b) Vue en coupe de la puce microfluidique. Les dimensions des canaux sont équivalentes aux dimensions de la puce présentée sur la figure 1.13 :  $w = 100 \mu\text{m}$  pour la largeur et  $h = 35 \mu\text{m}$  pour la hauteur. Le serpentín a une longueur  $L_0 = 15 \text{ mm}$ . Le serpentín est dessiné de manière à ce que les canaux soient espacés d'une distance  $\delta \approx 10 \times h$  pour qu'ils n'influencent pas le taux de pervaporation des canaux voisins ( $q_e$  uniforme). L'épaisseur de la membrane en PDMS est de  $e = 15 \mu\text{m}$ . (c) Spectre typique obtenu en focalisant le laser à une position  $z = h/2$  dans le canal. Le pic de l'eau est ajusté par un polynôme d'ordre deux dans la gamme de fréquences  $3330 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  (courbe noire). Le maximum local donne la valeur  $I_e$ .

est alors associée à la concentration initiale de la dispersion  $\varphi_0$ . Une mesure *in situ* en microspectroscopie Raman à une position  $x$  aléatoire dans la goutte (la concentration dans la goutte est supposée homogène sur toute sa longueur [35]) et à une hauteur  $z = h/2$  dans le canal est réalisée. La figure 1.31 (c) illustre le spectre Raman obtenu. Celui-ci présente le pic signature de l'eau et le pic caractéristique du PDMS. La ligne de base (droite affine estimée pour les valeurs de fréquences  $\nu < 2400 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu > 3900 \text{ cm}^{-1}$ ) a d'abord été soustraite du spectre brut. L'intensité maximale du pic de l'eau  $I_e$  correspondant au maximum local du polynôme d'ordre deux qui ajuste au mieux le pic de l'eau dans la région de fréquences  $3330 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  est ensuite relevée. La valeur de  $I_e$  est associée à la fraction volumique de la dispersion.

La goutte d'eau initialement posée sur la membrane est retirée. La pervaporation n'est plus stoppée et l'eau pervapore à travers la membrane de PDMS. La dispersion se concentre de façon homogène et la longueur de la goutte diminue. Au bout d'un certain temps, une goutte d'eau est de nouveau posée sur la membrane pour stopper la pervaporation. Un nouveau spectre Raman est réalisé, après un délai d'une quinzaine de minutes, puis traité de la même manière. Le délai permet de s'assurer que la pervaporation est complètement stoppée. Il permet aussi de relaxer des gradients de concentration locaux dans le cas où les hypothèses qui valident le critère de séchage homogène [93] ne seraient pas strictement respectées. Une image en microscopie optique permet de calculer la nouvelle longueur  $L$  de la goutte. Si, on admet que le séchage de la goutte dans cette géométrie n'induit pas de gradient de concentration [35], la concentration moyenne  $\varphi_s$  à un temps  $t$  dans la goutte est donc donnée par :

$$\varphi_s(t)L(t) = \varphi_0 L_0. \quad (1.47)$$

Ces étapes sont reproduites plusieurs fois jusqu'à ce que le séchage de la dispersion déforme significativement le canal et ne permette plus la réalisation des spectres Raman sans induire un changement de trajet optique du laser. On atteint une concentration maximale  $\varphi_s \approx 0.4$  grâce à cette méthode.

Pour chaque concentration  $\varphi_s$ , on associe une valeur d'intensité maximale du pic de l'eau  $I_e$ . On obtient  $I_{norm}$  en normalisant ces valeurs de  $I_e$  par la valeur d'intensité  $I_e$  lorsque  $\varphi_s = 0$ .  $I_e(\varphi_s = 0)$  est donnée par l'extrapolation de l'ajustement affine des données  $I_e(\varphi_s)$  en  $\varphi_s = 0$ . La calibration est présentée sur la figure 1.32. Les points verts et bleus correspondent à deux expériences de calibration distinctes, avec deux objectifs différents (20 et 60X) pour s'assurer de sa reproductibilité. Ces points sont ajustés par la courbe en pointillés noirs, droite affine d'équation :

$$I_{norm}(\varphi_s) = \frac{I_e(\varphi_s)}{I_e(\varphi_s = 0)} = 1 - 0.86 \times \varphi_s. \quad (1.48)$$

Cette relation suggère que lorsque la concentration en particules  $\varphi_s$  tend vers 1, la contribution en eau  $I_{norm}$  tend vers  $\approx 0.14$ . Cette contribution restante pourrait être due à une surestimation de la concentration  $\varphi_0$  initiale. Des molécules d'eau pourraient en effet rester attachées à la surface des particules malgré la température appliquée lors de la réalisation de l'extrait sec pour déterminer la concentration de la dispersion [94]. Nous avons cependant choisi d'utiliser cette loi affine pour le traitement des données obtenues par la suite en l'extrapolant dans la zone de concentration  $0.4 < \varphi_s < 0.6$ . Cette calibration sera malgré tout validée par une autre méthode dans le chapitre suivant lorsque l'on souhaitera mesurer les champs de concentration pendant le séchage d'une goutte.

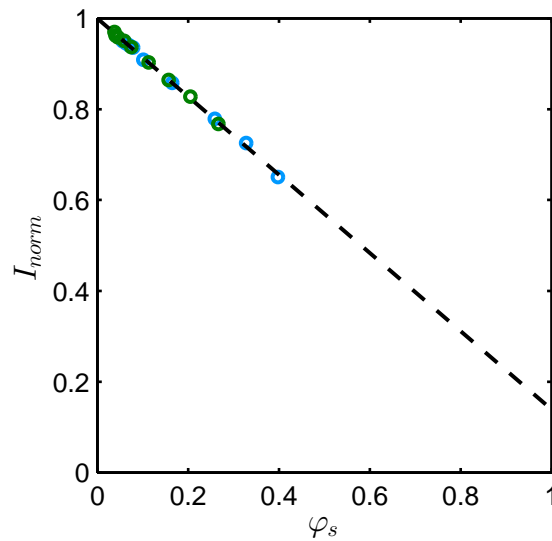


FIGURE 1.32 – Les points verts et bleus correspondent à deux expériences de calibration distinctes. La mesure Raman a été réalisée avec deux objectifs différents (20 et 60X). La courbe en pointillés noirs correspond à l’ajustement de ces points expérimentaux par une droite affine d’équation :  $I_{norm} = 1 - 0.86 \times \varphi_s$ .

### Mesure *in situ* du profil de concentration

Pour mesurer le profil de concentration stationnaire généré dans la puce microfluidique en Y, la procédure d’acquisition des spectres est identique à celle utilisée pour le mélange eau/glycérol. Des spectres Raman sont réalisés en focalisant le laser à mi-hauteur dans le canal et en déplaçant la puce à l’aide d’une platine motorisée selon la direction  $x$  (voir figure 1.13). Le canal est balayé par pas de  $1 \mu\text{m}$  et des spectres Raman ont été extraits et analysés pour chaque pas. La ligne de base est soustraite du spectre brut obtenu puis l’intensité maximale du pic de l’eau  $I_e$  est relevée en prenant le maximum de l’ajustement polynomial du spectre, comme décrit précédemment. La figure 1.33 (a) présente l’intensité maximale du pic de l’eau  $I_e$  mesurée en fonction de la position  $x$  dans le canal.

Pour le mélange eau/glycérol, l’identification de la concentration d’une solution inconnue repose sur la détermination du ratio entre l’intensité du pic caractéristique du glycérol et celle du pic caractéristique de l’eau sur un spectre Raman. Contrairement au mélange eau/glycérol, il n’est pas possible de déterminer la concentration inconnue  $\varphi_s$  d’une dispersion de Ludox car le spectre ne présente que la contribution de l’eau et seule la variable  $I_e$  peut en être extraite. La calibration réalisée précédemment permet cependant de remonter à la fraction volumique de la dispersion de Ludox à condition d’avoir un point de référence pour normaliser l’intensité du pic de l’eau. L’expérience microfluidique permet d’obtenir ce point de référence. En effet, en amont du gradient de concentration, dans la zone  $x > 3280 \mu\text{m}$ , il n’y a que de l’eau, soit  $\varphi_s(x > 3280 \mu\text{m}) = 0$ . L’intensité est alors moyennée dans cette zone et notée  $I_e^0 = \langle I_e(x > 3280 \mu\text{m}) \rangle$ . On calcule ainsi l’intensité normalisée  $I_{norm} = I_e(x)/I_e^0$ , tracée sur la figure 1.33 (b).

La relation de calibration 1.48 permet alors de remonter à la fraction volumique de la dispersion en tout point  $x$  dans le canal :

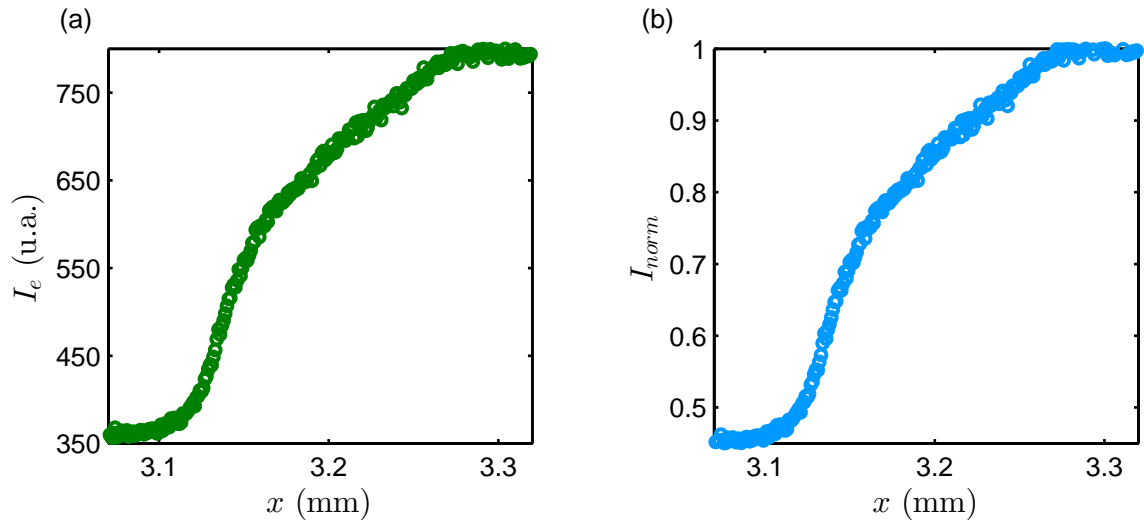


FIGURE 1.33 – (a) Intensité maximale du pic de l'eau  $I_e$  en fonction de la position relative  $x$  dans le canal. (b) Le profil précédent a été normalisé par l'intensité  $I_e$  moyennée dans la zone  $x > 3280 \mu\text{m}$  où la concentration  $\varphi_s$  est nulle.

$$\varphi_s(x) = \frac{1}{0.86} \times (1 - I_{norm}(x)). \quad (1.49)$$

Le profil de concentration obtenu pour la dispersion de Ludox, dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et le pH est de 9.2, est tracé sur la figure 1.34 (a). Le profil montre que la fraction volumique dans le gradient de concentration augmente jusqu'à une fraction volumique maximale  $\approx 0.64$ , ce qui est cohérent avec un empilement aléatoire compact de colloïdes quasiment monodisperses.

Après avoir réalisé le scan où les spectres Raman sont effectués, un second scan est réalisé en prenant des images en microscopie du canal et du point laser. Ces images permettent d'associer une observation visuelle à chaque spectre Raman. La figure 1.34 (b) est l'une de ces images. Le point lumineux correspond à l'endroit où est focalisé le laser. On distingue trois zones bien délimitées, de gauche à droite : une zone avec des bandes de cisaillement bien nettes, une zone où les bandes de cisaillement semblent se former et une zone où la dispersion est toujours dans un état liquide. Les limites entre ces zones sont tracées en pointillés sur la figure 1.34 (a) et correspondent à des changements de pente dans le profil de concentration.

### Profil de vitesse

La seconde information pour extraire le coefficient de diffusion collective de la dispersion est le temps d'évaporation  $\tau_e$ . Une fois le profil de concentration mesuré, le réservoir est de nouveau remplacé par un réservoir contenant une solution à concentration en ions  $\text{Na}^+$  et pH fixés et des traceurs fluorescents. Le suivi des particules dans la zone où la fraction volumique en particules est nulle, permet de déterminer le profil de vitesse  $u(x)$ .

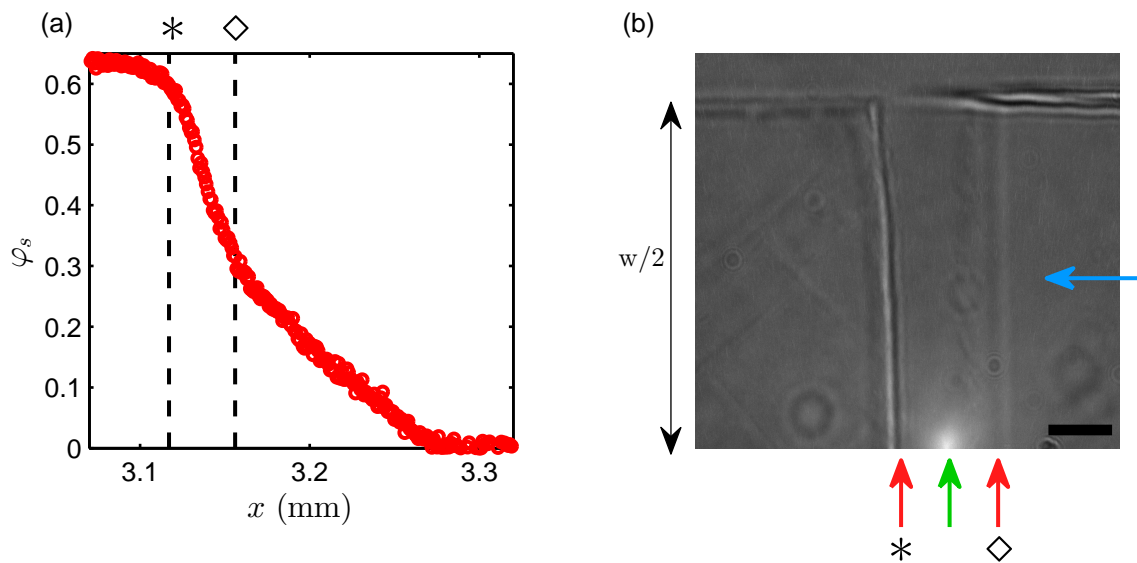


FIGURE 1.34 – (a) Profil de concentration stationnaire  $\varphi_s$  obtenu pour la dispersion de Ludox (dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et dont le pH vaut 9.2) en fonction de la position  $x$  dans le canal. Les droites pointillées correspondent à la délimitation visuelle des zones observées sur l'image correspondante présentée en (b) et correspondent à des changements de pente dans le profil de concentration. (b) Image en microscopie optique (objectif 60X) du canal au niveau du gradient stationnaire de concentration. La flèche bleue indique le sens du flux induit par la pervaporation. La configuration ne permet de voir qu'une largeur  $w/2$  du canal. La barre d'échelle représente  $15 \mu\text{m}$ . Le point blanc lumineux (flèche verte) correspond à la position où le laser est focalisé au moment où un spectre Raman est réalisé. On peut distinguer trois zones délimitées par deux « traits » distincts perpendiculaires à la direction du canal (flèches rouges).

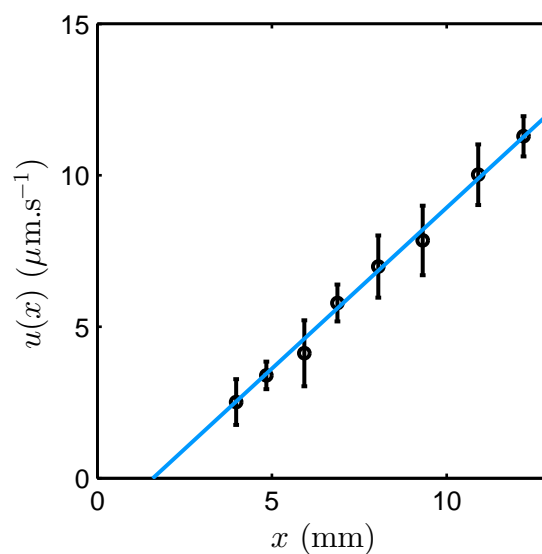


FIGURE 1.35 – Vitesses moyennes des traceurs à différentes positions  $x$  dans le canal. Les barres d'erreur sont estimées à partir de la déviation standard déterminée en étudiant la trajectoire de plusieurs traceurs fluorescents. La droite bleue correspond à l'ajustement affine des données.

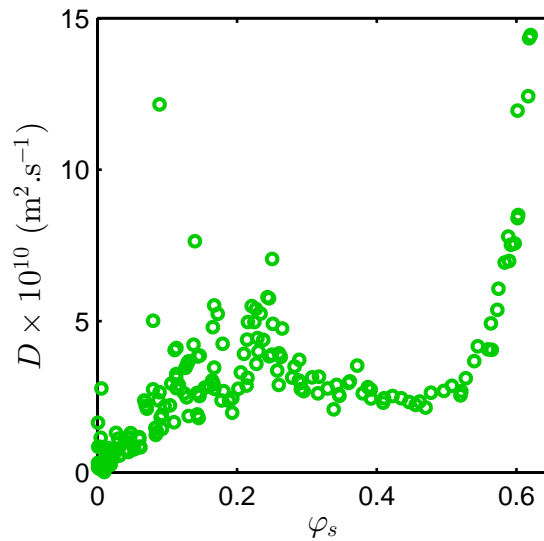


FIGURE 1.36 – Coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox (dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et le pH est de 9.2) obtenu avec l'expérience de micropervaporation.

La procédure expérimentale a été détaillée dans la partie 1.2.3 dans le cas du mélange eau/glycérol. Les vitesses moyennes calculées sont tracées en fonction de  $x$  sur la figure 1.35. L'ajustement des données indique que la vitesse devient nulle pour  $x \approx 2 \text{ mm}$  bien avant le bout du canal alors que la relation 1.46 prédit un profil de vitesse linéaire. Cette observation peut s'expliquer par la présence de fractures dans la zone  $x < 1 \text{ mm}$  (voir figure 1.29 (e-f) pour un exemple). Une fracture constitue une discontinuité qui impliquerait que la vitesse  $u(x)$  soit nulle au niveau de celle-ci. Ceci décalerait le profil de vitesse qui aurait pour nouvelle origine la position de la fracture. L'extrapolation des données par la droite de la figure 1.35 donne alors directement le profil de vitesse  $u(x)$  dans la zone où le gradient de concentration est formé.

### 1.3.4 Coefficient de diffusion collective

Couplés, la mesure de  $\varphi_s(x)$  et du profil de vitesse  $u(x)$  permettent de déterminer le coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox à partir de l'équation 1.45. Le profil de concentration obtenu est dérivé spatialement en réalisant une moyenne glissante sur des intervalles de largeur  $\delta x = 10 \text{ }\mu\text{m}$ . La figure 1.36 présente le coefficient de diffusion collective  $D$  en fonction de la fraction volumique de la dispersion  $\varphi_s$ . Ce résultat a été obtenu pour une concentration en ions  $\text{Na}^+$  de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et un pH de 9.2. Le coefficient de diffusion collective  $D$  présente une forme singulière. Il augmente d'abord, passant de 0 à  $\approx 4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la gamme de fractions volumiques  $\varphi_s = 0 - 0.25$ , semble diminuer légèrement de  $\approx 4 \times 10^{-10}$  à  $\approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\varphi_s = 0.25 - 0.45$ , puis augmente très brusquement pour  $\varphi_s > 0.45$ . La dispersion des données à faible fraction volumique provient de la difficulté d'estimer précisément la dérivée numérique  $\partial_x \varphi_s$  lorsque  $\varphi_s$  tend vers 0.

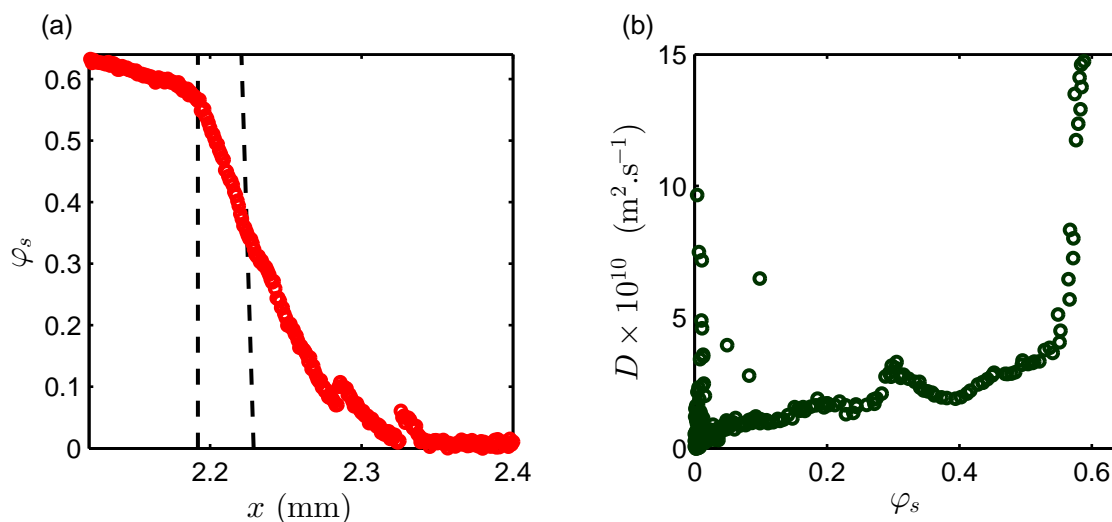


FIGURE 1.37 – (a) Profil de concentration stationnaire  $\varphi_s$  obtenu pour la dispersion de Ludox (dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  est de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et le pH est de 9.2) en fonction de la position  $x$  dans le canal. Les droites pointillées correspondent à la délimitation visuelle des zones observées par microscopie optique (comme sur la photographie de la figure 1.34 (b)) et correspondent à des changements de pente dans le profil de concentration. (b) Coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox calculé à partir de la dérivée spatiale du profil de concentration présenté en (a) et d’une estimation de la vitesse du flux de pervaporation  $u(x)$  par le suivi de traceurs fluorescents.

La procédure expérimentale a été reprise avec une dispersion de Ludox dialysée contre une solution dont la concentration en ions  $\text{Na}^+$  vaut cette fois  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (pH toujours égal à 9.2), afin d’étudier les effets de la force ionique sur le coefficient de diffusion collective. Les résultats sont résumés sur la figure 1.37 et doivent être considérés avec précaution. En effet, à une telle concentration en sels, les Ludox semblent être déstabilisés rapidement lorsque la fraction volumique augmente. Des agrégats sont observés dans la phase liquide ce qui rend la mesure du profil de concentration difficile car des phénomènes de piégeage de ces agrégats par le laser (« laser trapping ») se produisent et expliquent les sauts sur le profil de concentration à basse fraction volumique sur la figure 1.37 (a).

Les coefficients de diffusion collective obtenus pour des concentrations en  $\text{Na}^+$  de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  sont comparés au coefficient de diffusion  $D_0$  prédit par la relation de Stokes-Einstein dans le régime dilué sur la figure 1.38. Les points expérimentaux pour les deux valeurs de force ionique semblent similaires pour  $\varphi_s > 0.25$  et différer un peu plus dans la zone diluée. Par ailleurs, les valeurs du coefficient dévient significativement du coefficient de Stokes-Einstein  $D_0 = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  même dans le régime dilué ( $\varphi_s < 0.25$ ). Ceci met en avant l’importance du rôle des interactions électrostatiques entre particules dans la relaxation des gradients de concentration. Ce résultat sera discuté plus en détails dans le chapitre suivant qui développe la méthodologie mise en place pour déterminer des coefficients de diffusion collective à partir de l’étude du séchage d’une goutte confinée entre deux plaques, page 81.

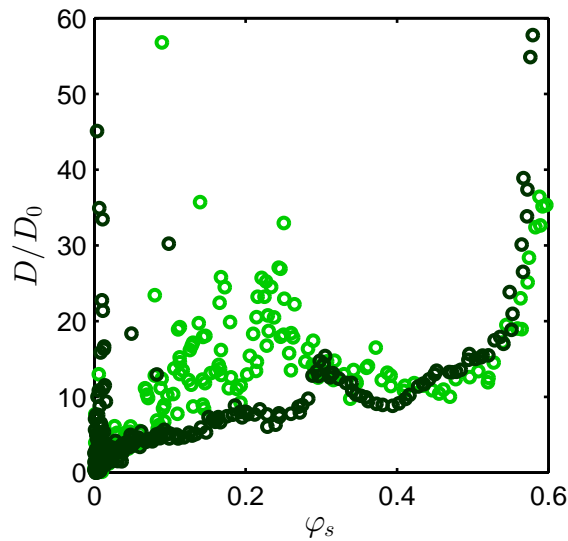


FIGURE 1.38 – Comparaison entre les coefficients de diffusion collective et le coefficient de Stokes-Einstein  $D_0 = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour les deux dispersions de Ludox utilisées, dialysées contre des solutions à  $\text{pH} = 9$  et à des concentrations en  $\text{Na}^+$  à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en vert clair, et  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en vert foncé.

## 1.4 Conclusion

La méthode microfluidique développée a été utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion mutuelle d'un mélange binaire eau/glycérol et le coefficient de diffusion collective d'une dispersion de nanoparticules de silice. La pervaporation microfluidique a été exploitée afin de générer des gradients de concentration stationnaires qui résultent d'une compétition entre convection et diffusion. La mesure *in situ* des profils de concentration et du profil de vitesse permettent de remonter à ces coefficients sur toute la gamme de concentrations au cours d'une seule expérience. La précision des mesures provient des petites dimensions de la puce microfluidique qui assurent que le transport résulte seulement de l'équilibre entre convection induite par la pervaporation et diffusion, et de la précision des mesures de profil de concentration et de profil de vitesse réalisées.

Pour le mélange eau/glycérol, la méthode est validée par la comparaison du coefficient de diffusion mutuelle obtenu avec des valeurs de la littérature. La mesure *in situ* du champ de concentration généré par microspectroscopie Raman repose sur une calibration solide et la connaissance des paramètres  $a(w_s)$  et  $\rho(w_s)$  permettent de calculer très précisément le champ de vitesse *in situ* grâce à la mesure du temps d'évaporation  $\tau_e$ . La mesure du profil de concentration est extrêmement résolue ce qui permet de le dériver spatialement et de calculer le coefficient de diffusion mutuelle du mélange avec grande précision. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal AIChE [1].

Pour la dispersion de colloïdes chargés, il faut cependant garder un regard critique sur les résultats obtenus. En effet, plusieurs points peuvent être soulevés :

- La calibration Raman n'est pas aussi robuste que celle réalisée pour le mélange



eau/glycérol car les nanoparticules de silice ne présentent pas de signature spectrale dans la gamme de fréquences étudiée par microspectroscopie Raman. La calibration semble cependant reproductible pour plusieurs expériences dans des configurations différentes et sera de nouveau vérifiée dans le chapitre suivant lors de la détermination de champs de concentration au cours du séchage de gouttes confinées.

- L'indice de réfraction de la dispersion dépend de sa fraction volumique (voir les mesures d'indices de réfraction de la dispersion réalisées à l'aide d'un réfractomètre numérique, sur la figure 1.39). Le laser utilisé pour réaliser les mesures de spectroscopie Raman est focalisé dans le canal à une position  $z = h/2$ . Cette position correspond à une distance de travail fixée par la position de l'objectif. Des considérations d'optique géométrique démontrent cependant qu'un changement d'indice optique de l'un des milieux traversés induit un déplacement du point de focalisation [95] et pourrait donc induire des erreurs sur les valeurs d'intensité du pic de l'eau extraites des spectres Raman. La calibration ayant été réalisée dans ces mêmes conditions, on peut donc cependant estimer que ce changement d'indice optique est déjà pris en compte.
- Lorsque la dispersion devient un gel, celle-ci induit des contraintes mécaniques qui ont pour conséquence de déformer les parois en PDMS du canal (voir les photographies de la figure 1.29). Ces déformations peuvent induire un changement de la position de la focalisation du laser comme décrit précédemment. Ces déformations modifient aussi la hauteur du canal, ce qui *a priori* modifie l'écoulement. Or, le champ de vitesse est extrapolé dans la zone où le gradient de concentration stationnaire est formé car il ne peut être mesuré à l'aide des traceurs fluorescents au sein même du gradient de concentration. L'apparition de contraintes induites au cours du séchage de dispersions colloïdales chargées sera par ailleurs discuté dans un prochain chapitre.
- Le dernier point inclut l'effet Donnan, les flux de convection liés à la gravité, les conditions aux limites et l'état de confinement qui pourraient avoir une influence sur le coefficient de diffusion collective et ne pas permettre des comparaisons simples entre expériences et modèles théoriques. Ces points seront discutés en détails dans le chapitre 2, page 81.

La mesure du coefficient de diffusion collective par une autre méthode pourrait nous renseigner sur l'importance ou non de ces remarques. Ces mesures restent cependant complexes car il est très difficile de formuler des dispersions homogènes dans toute la gamme de fractions volumiques ( $\varphi_s = 0 - 0.64$ ). De plus, même dans le régime dilué, ces mesures ne sont pas si évidentes. Des tests par diffusion dynamique de la lumière multi-angle ont été effectués au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) avec l'aide de F. Nallet et sont présentés sur la figure 1.40. Les mesures ont été réalisées pour deux fractions volumiques  $\varphi_s = 0.024$  et  $\varphi_s = 0.24$ . La DLS multi-angle fournit des corrélogrammes pour plusieurs angles ( $\theta = 60 - 120^\circ$ ). Seuls deux corrélogrammes pour deux angles différents sont présentés ici par souci de lisibilité. Si la dispersion est monodisperse et très diluée (figure 1.40 (a)), les corrélogrammes sont ajustables par une loi exponentielle de la forme  $C(\tau) = 1 - \exp^{-\Gamma\tau}$ . On relie le paramètre  $\Gamma$  avec le paramètre  $q = 4\pi n\lambda \sin(\theta/2)$  qui dépend de l'angle  $\theta$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde incidente du laser ( $\lambda = 532$  nm) et  $n$  l'indice de réfraction de la dispersion. La pente de l'ajustement linéaire de  $\Gamma$  en fonction

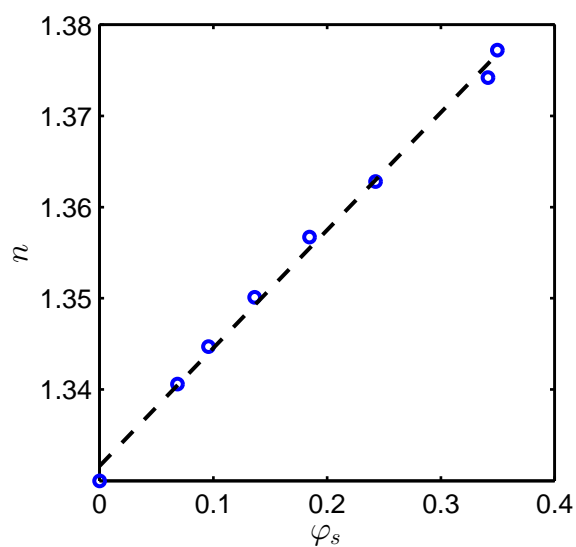


FIGURE 1.39 – Indice de réfraction de la dispersion de Ludox en fonction de sa fraction volumique. Les cercles bleus sont des points expérimentaux mesurés à l'aide d'un réfractomètre numérique. Les pointillés correspondent à l'ajustement linéaire des points expérimentaux.

de  $q^2$  (figure 1.40 (c)) donne le coefficient de diffusion  $D$ . Pour la dispersion diluée à  $\varphi_s = 0.024$ , les ajustements sont raisonnables, on remonte au coefficient de diffusion  $D(\varphi_s = 0.024) = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , cohérent avec la prédiction de Stokes-Einstein. À plus hautes fractions volumiques (figure 1.40 (b)), les résultats sont rapidement faussés : les fonctions de corrélation présentent plusieurs temps caractéristiques. Ces observations ont déjà été rapportées comme étant liées à la polydispersité [96–99].

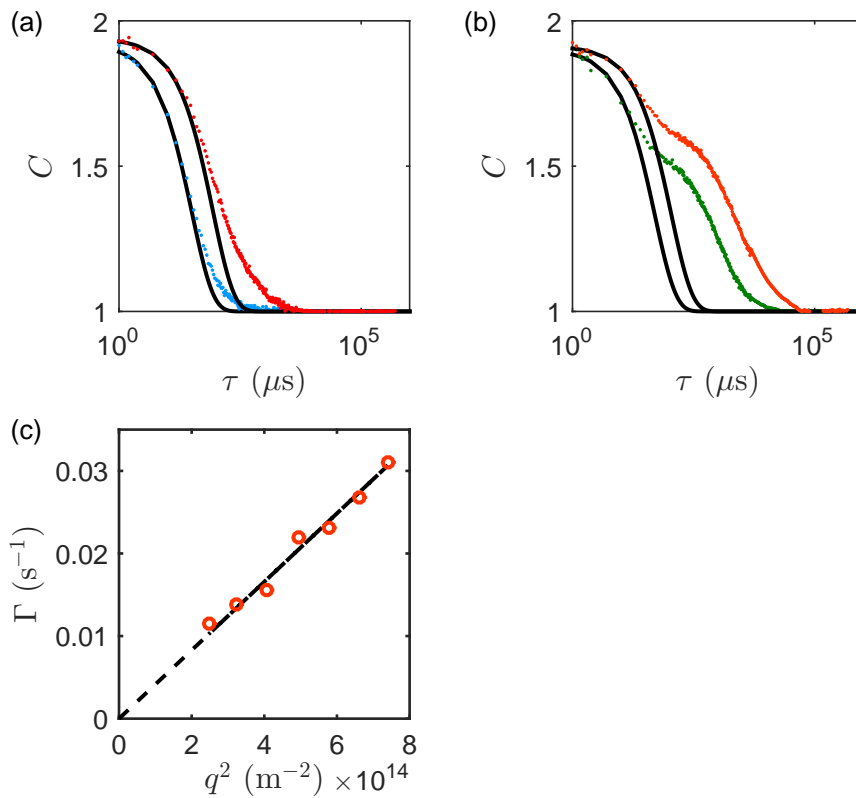


FIGURE 1.40 – Corrélogrammes typiques obtenus par diffusion dynamique de la lumière à deux angles différents ( $\theta = 60^\circ$  et  $\theta = 120^\circ$ ) pour deux dispersions de Ludox, une diluée à  $\varphi_s = 0.024$  (a) et une concentrée à  $\varphi_s = 0.24$  (b). Pour la dispersion diluée, les ajustements par la loi exponentielle  $C(\tau) = 1 - \exp^{-\Gamma\tau}$  sont raisonnables aux temps courts (courbes noires). Pour la dispersion concentrée, l'ajustement est mauvais en raison de la polydispersité de la dispersion. (c) L'ajustement linéaire de  $\Gamma$  en fonction de  $q^2$  donne le coefficient de diffusion :  $D(\varphi_s = 0.024) = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## Chapitre 2

# Le séchage en goutte confinée pour mesurer des coefficients de diffusion

L'évaporation peut être exploitée pour mesurer des coefficients de diffusion. En effet, le séchage de solutions ou de dispersions colloïdales génère des gradients de concentration qui dépendent de la vitesse d'évaporation et de la diffusion des solutés/particules. Une mesure des gradients de concentration mène donc *a priori* à une estimation du coefficient de diffusion mutuelle/collective de la solution/dispersion.

La figure 2.1 illustre le cas du séchage d'un film sur un substrat. Le solvant s'évapore à l'interface avec l'air avec une vitesse  $\dot{E}$ . Les solutés ou particules de la solution/dispersion s'accumulent à l'interface air/dispersion sur une taille  $\xi \simeq D/\dot{E}$  qui dépend de la vitesse d'évaporation du solvant et de la diffusion des particules,  $D$  étant le coefficient de diffusion des particules. L'étude du séchage d'un film mince sur un substrat, comme présenté sur la figure 2.1 pourrait donc permettre *a priori* de mesurer des coefficients de diffusion. Cependant, il n'est pas évident de connaître précisément la cinétique de séchage  $\dot{E}$  ou de mesurer les gradients de concentration *in situ*. De plus, le séchage couple évaporation avec des processus complexes comme l'hydrodynamique ou le mouillage qui doivent être pris en compte dans sa description [100–102].

Le séchage de gouttes de quelques microlitres pourrait présenter une alternative au séchage de films pour mesurer des coefficients de diffusion. Quelques exemples du séchage de gouttes simplement posées sur un substrat sont présentés sur la figure 2.2. Cette figure illustre bien la complexité des observations et les instabilités hydrodynamiques et mécaniques qui entrent en jeu lors du séchage de ces gouttes posées. De plus, la géométrie rend les conditions aux limites difficiles à définir pour décrire simplement le processus de séchage et mesurer des coefficients de diffusion [103–106].

Nous montrons ici comment la géométrie de la goutte confinée entre deux plaques permet de simplifier la description du séchage en s'affranchissant de quelques-unes de ces difficultés. Nous montrerons ensuite comment nous avons exploité cette géométrie afin d'estimer des coefficients de diffusion.

Dans ce chapitre, nous exposons les avantages de la géométrie confinée et les équations qui entrent en jeu au cours du séchage d'une goutte confinée. Nous nous intéressons ensuite au cas de la dispersion colloïdale de Ludox AS introduite dans le chapitre 1. Nous détaillons comment la méthode de microspectroscopie Raman a été utilisée pour mesurer

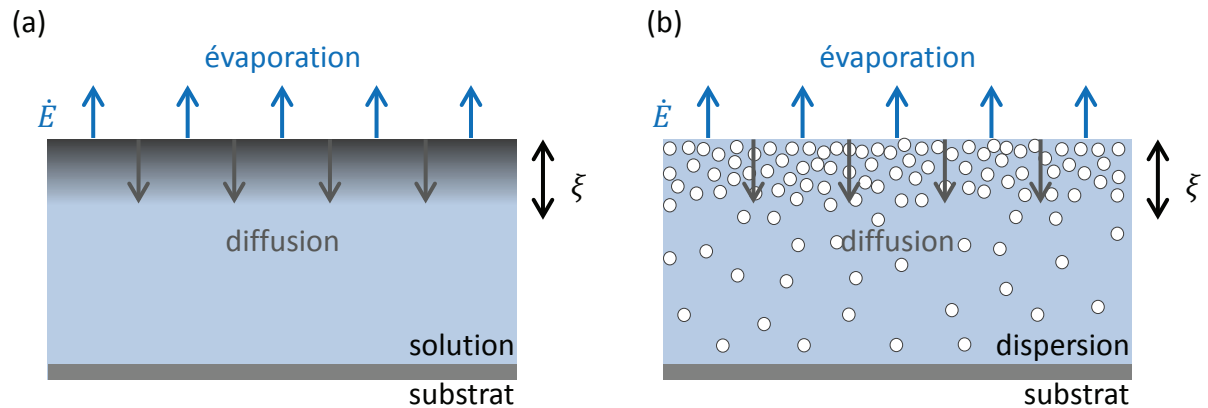


FIGURE 2.1 – Séchage d'un film sur un substrat : (a) cas d'une solution, (b) cas d'une dispersion colloïdale. Le solvant s'évapore avec une vitesse  $\dot{E}$  et les solutés/particules s'accumulent au niveau de l'interface sur une longueur  $\xi$  qui dépend de la vitesse de séchage et du coefficient de diffusion  $D$  des solutés/particules :  $\xi \simeq D/\dot{E}$ .

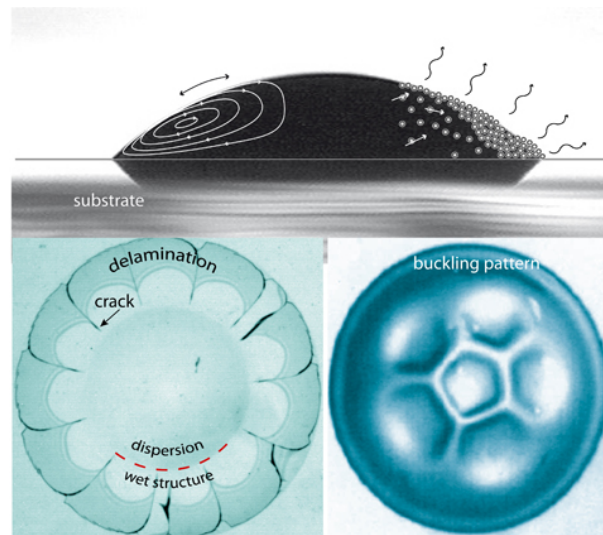


FIGURE 2.2 – Exemples de séchage d'une goutte posée (figure issue de [105]). La première représentation correspond à la vue de profil d'une goutte posée sur un substrat. Elle illustre les flux qui apparaissent au cours du séchage d'une dispersion colloïdale. La seconde représentation correspond au séchage, vue de dessus, d'une goutte de dispersion (Ludox HS) et met en évidence les instabilités mécaniques qui apparaissent au cours du séchage (délamination, fractures) [107]. La dernière représentation met en avant les instabilités de flambement qui peuvent être observées lors du séchage d'une goutte posée de solution de dextrane [108].

*in situ* les profils de concentration tout au long du séchage d'une goutte. Ces profils couplés à la dynamique de séchage ont permis d'estimer à nouveau le coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox AS. Ces mesures expérimentales et le traitement des données ont été réalisés en collaboration avec C. Loussert, post-doctorant au laboratoire. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus par la technique de pervaporation microfluidique et discutés.

## 2.1 Séchage en goutte confinée

Cette première partie présente la géométrie utilisée et détaille les équations qui gouvernent le séchage d'une goutte confinée entre deux plaques.

### 2.1.1 La géométrie et ses atouts

La géométrie utilisée a été proposée dans les travaux de F. Clément *et al.* [109]. Elle est illustrée sur la figure 2.3. Une goutte de quelques microlitres ( $\approx 0.5 - 2 \mu\text{L}$ ) est confinée entre deux lames de verre circulaires aussi appelés « wafers ». Les lames ont un diamètre  $R_w = 3.81 \text{ cm}$  et font  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur. Les deux lames sont préalablement revêtues d'un revêtement hydrophobe (voir annexe A pour plus de détails). Ce revêtement permet de rendre la surface du wafer hydrophobe et d'empêcher la goutte de s'y accrocher. Pour les expériences présentées dans ce chapitre, il s'agit d'une fine couche de PDMS ( $\approx 15 \mu\text{m}$ ). Les résultats ne dépendent pas du revêtement utilisé. La distance  $h$  entre les deux lames est maintenue en disposant des « spacers » d'épaisseur inférieure au rayon de la goutte. Ces « spacers » sont des morceaux de lamelles de verre (épaisseur  $170 \mu\text{m}$ ) ou des morceaux de films de PDMS d'épaisseur contrôlée typiquement  $h = 40, 80$  ou  $280 \mu\text{m}$  (DGL Films, Gel-Pak). Ainsi confinée, la goutte adopte une forme cylindrique de rayon  $R \approx 1 - 4 \text{ mm}$  et s'évapore au niveau du ménisque, à l'interface goutte/air. La goutte garde une forme à peu près circulaire tout au long de l'évaporation du solvant, en raison de la tension de surface mais aussi parce que le ménisque « glisse » librement sur la surface des wafers grâce au revêtement hydrophobe.

Dans cette géométrie, l'évaporation de la goutte est gouvernée par le transport par diffusion de la vapeur de solvant dans l'air (loi de Fick) puis le transport par convection à l'extérieur de la géométrie. Par la suite, la convection à l'extérieur de la géométrie est négligée car la longueur de transfert à l'extérieur est petite par rapport à la taille du wafer  $R_w$  [110]. À l'extérieur de la géométrie, les conditions seront donc considérées constantes et homogènes. L'humidité est notée  $a_e$ . Dans la géométrie, on supposera par ailleurs que la diffusion homogénéise les gradients de concentration dans la goutte et dans la phase vapeur selon la direction  $z$ . Ceci permet une description unidimensionnelle et axisymétrique, les seules variations possibles ont donc lieu selon le rayon de la goutte. Cette condition est *a priori* atteinte lorsque la distance entre les deux wafers  $h$  est petite devant les autres dimensions du système. Le séchage est isotherme, ne génère pas de flux convectifs et le confinement limite les effets Marangoni [42, 109, 111] car la surface libre ( $2\pi Rh$ ) est réduite comparée à celle d'une goutte posée.

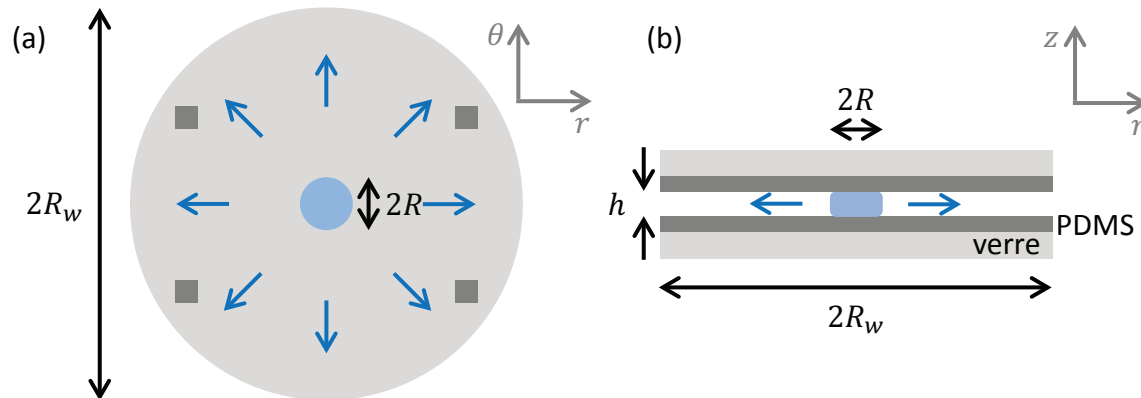


FIGURE 2.3 – Schéma de la configuration utilisée : une goutte de quelques microlitres ( $\approx 0.5 - 2 \mu\text{L}$ ) est confinée entre deux lames de verre circulaires ( $R_w = 3.81 \text{ cm}$ ) préalablement revêtues d’une fine couche de PDMS ( $\approx 15 \mu\text{m}$ ). La distance entre les deux lames est maintenue grâce à de petits morceaux de lamelles de verre ou de PDMS d’épaisseur  $h$  contrôlée (carrés gris foncés). Typiquement :  $h = 40 - 280 \mu\text{m}$ . Les flèches bleues indiquent le sens du flux d’évaporation. (a) Vue de dessus. (b) Vue de profil.

Pour résumer, les avantages de cette géométrie sont :

- le transport principalement diffusif et donc un séchage gouverné par des paramètres géométriques,
- la géométrie axisymétrique qui simplifie observations et modélisation,
- l’interface goutte/air restreinte qui limite les effets Marangoni par rapport à une goutte posée.

Pour ces raisons, la goutte confinée est utilisée pour étudier quantitativement le séchage de fluides complexes : étude des diagrammes de phase de solutions de copolymères [112], de la formation de « peau » lors du séchage de dispersions et les instabilités de flambement associées ou encore des effets de la taille et de la forme des particules sur ces instabilités [113]. Dans la littérature, les instabilités de flambement sont beaucoup rapportées lors du séchage confiné de dispersions colloïdales comme dans les travaux de J. Leng [111], de L. Pauchard *et al.* [114] ou de F. Boulogne *et al.* [115]. Quelques exemples sont présentés sur la figure 2.4. Ces phénomènes sont observés lorsque la taille du gradient de concentration  $\xi$  généré par le séchage est petite comparée au rayon de la goutte  $R$  menant à la formation d’une « peau » sur les bords de la goutte (voir figure 2.1). Nous verrons plus tard que la taille de cette « peau » dépend du coefficient de diffusion des particules et de la dynamique de séchage. Au cours du séchage, cette peau accumule des contraintes mécaniques qui sont relâchées par ces instabilités dites de flambement.

### 2.1.2 Dynamique de séchage d’une goutte d’eau pure

Pour décrire le séchage d’une goutte d’eau dans la géométrie confinée, on suppose que la goutte est cylindrique et on néglige l’épaisseur  $h$  afin de considérer un modèle unidimensionnel. On suppose également que le transport de vapeur dans la géométrie

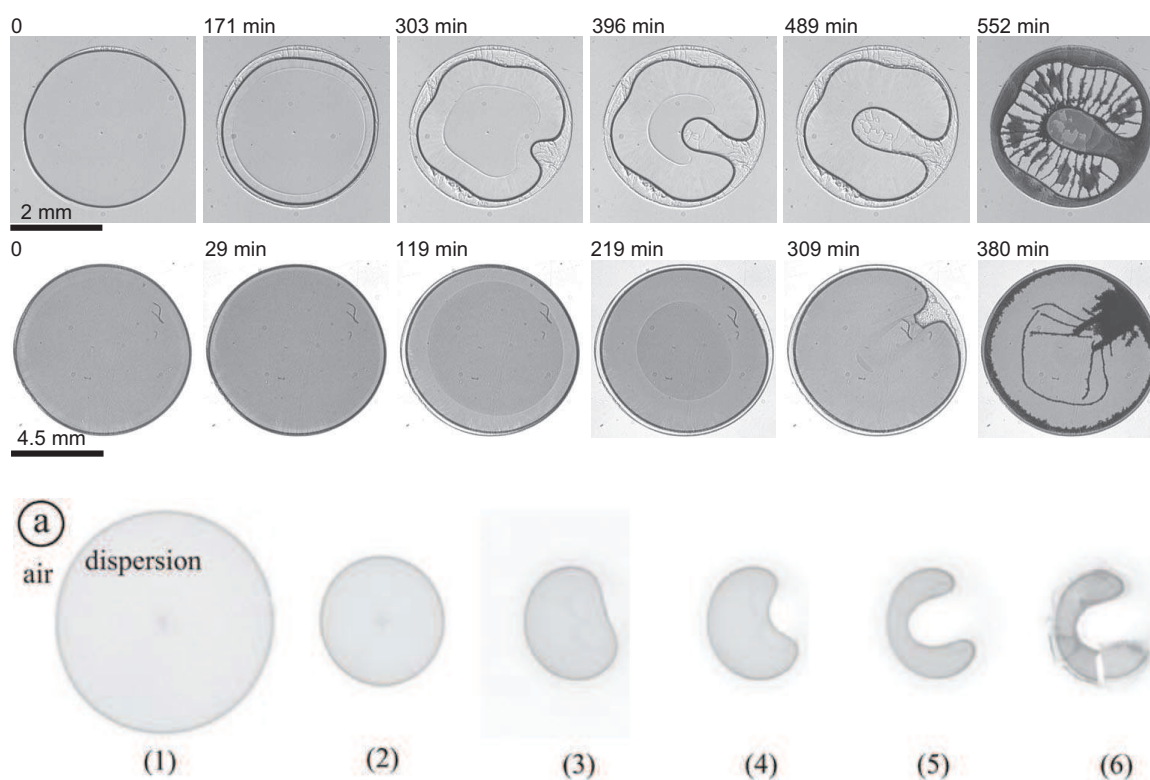


FIGURE 2.4 – Observations microscopiques du séchage en goutte confinée de différentes dispersions. Première et deuxième lignes : particules de PMMA (poly méthacrylate de méthyle) de différentes tailles ( $R_p = 230$  nm et  $3$   $\mu$ m), les diamètres initiaux des gouttes sont respectivement pour la première et la deuxième ligne de  $\approx 2$  mm et  $\approx 4.5$  mm, le rayon des wafers  $R_w$  vaut  $2.54$  cm [111]. Troisième ligne : dispersion de Ludox HS, le diamètre initial de la goutte est de  $\approx 3$  mm et le rayon des wafers  $R_w$  vaut  $8$  mm [115].





FIGURE 2.5 – Vue en coupe de la goutte confinée. La concentration en eau à l'interface liquide/vapeur dans la phase vapeur est notée  $c(R) = c_s$ . La concentration en eau au bord de la géométrie vaut  $c(R_w) = c_a = a_e c_s$ .

n'est régi que par un processus de diffusion [42, 109]. Le flux de vapeur d'eau s'écrit alors :

$$J(r) = D_g \nu_s \partial_r c, \quad (2.1)$$

avec  $c$  la concentration en eau dans la phase vapeur,  $D_g$  le coefficient de diffusion de l'eau dans la phase vapeur ( $D_g \approx 2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [25]) et  $\nu_s$  le volume molaire de l'eau ( $\nu_s \approx 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

On considère maintenant que l'établissement des gradients de concentration en eau dans la phase vapeur, dans la géométrie est très rapide ( $R_w^2/D_g < 1 \text{ min}$ ) par rapport au temps de séchage de la goutte ( $\approx 2 - 3 \text{ h}$ ). L'approximation *quasistationnaire* peut s'appliquer et s'écrit :  $\nabla \cdot J = 0$ . On note les conditions aux limites :  $c(R) = c_s$  la concentration en eau dans la phase vapeur à l'interface liquide/vapeur ( $c_s \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $c(R_w) = c_a = a_e c_s$ , la concentration en eau au bord de la géométrie,  $a_e$  étant l'humidité extérieure (voir figure 2.5). On obtient le profil de concentration en eau dans la géométrie, après intégration de  $\Delta c = 0$  :

$$c(r) = c_s + \frac{c_s(1 - a_e) \ln(r/R_w)}{\ln(R/R_w)}. \quad (2.2)$$

Le flux s'écrit finalement :

$$J(r) = \frac{D_g \nu_s c_s (1 - a_e)}{\ln(R/R_w)} \frac{1}{r}. \quad (2.3)$$

Le bilan de masse à l'interface liquide/vapeur donne l'évolution du volume de la goutte :

$$\frac{d(\pi R^2 h)}{dt} = 2\pi R h J(R), \quad (2.4)$$

et l'équation de séchage qui décrit l'évolution du ménisque au cours du temps s'écrit :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\tilde{D}}{R \ln(R/R_w)}, \quad (2.5)$$

en posant  $\tilde{D} = D_g \nu_s c_s (1 - a_e)$ . Pour simplifier les écritures, on pose :  $\alpha = [R(t)/R_0]^2$  et  $\beta = [R_0/R_w]^2$ , avec  $R_0 = R(t=0)$ , le rayon initial de la goutte. La solution de l'équation de séchage est alors donnée par [42, 109] :

$$\frac{4\tilde{D}}{R_w^2} t = \beta \alpha [\ln(\beta \alpha) - 1] - \beta [\ln(\beta) - 1]. \quad (2.6)$$

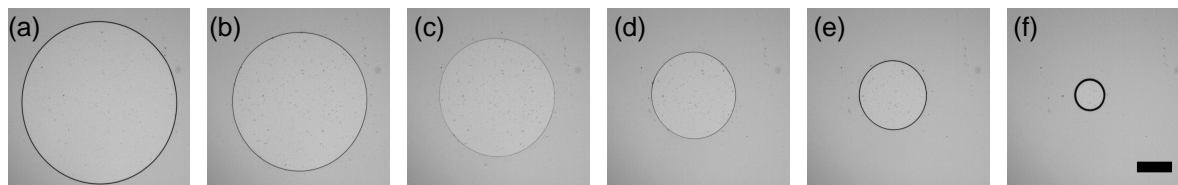


FIGURE 2.6 – Images en microscopie optique prises à différents intervalles de temps lors du séchage d’une goutte d’eau pure. La barre d’échelle représente  $250 \mu\text{m}$ .

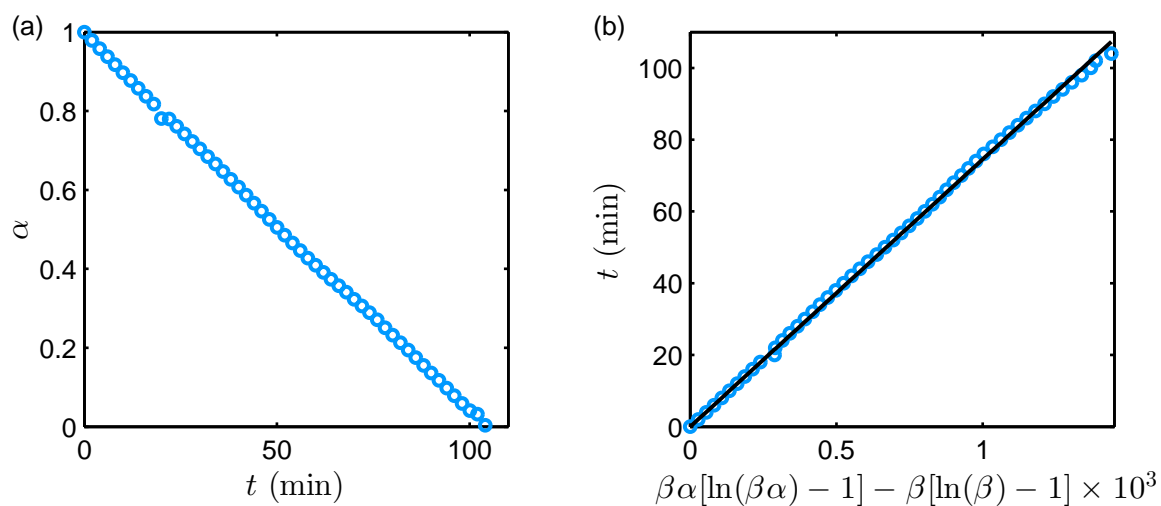


FIGURE 2.7 – (a) Évolution temporelle du paramètre  $\alpha = [R(t)/R_0]^2$  pour une goutte d’eau pure. (b) Points expérimentaux et solution de l’équation de séchage 2.5.

Le temps de séchage total  $\tau_f$  de la goutte se calcule pour  $\alpha = 0$  :

$$\tau_f = \frac{R_0^2}{4\tilde{D}} \left[ 1 - 2 \ln \frac{R_0}{R_w} \right]. \quad (2.7)$$

La figure 2.6 présente des images en microscopie optique d'une goutte d'eau pure qui s'évapore dans la géométrie confinée. Le ménisque est bien contrasté et permet de suivre l'évolution temporelle de l'aire de la goutte  $A(t)$  par analyse d'images. Les différentes méthodes d'analyse sont proposées dans l'annexe D. On trace  $\alpha(t) = [R(t)/R_0]^2 = A(t)/A_0$ , l'aire normalisée sur la figure 2.7 (a). La solution de l'équation de séchage 2.6 est représentée sur la figure 2.7 (b) par le tracé du temps  $t$  en fonction de  $\beta\alpha[\ln(\beta\alpha) - 1] - \beta[\ln(\beta) - 1]$ . Cette représentation donne une droite dont le coefficient directeur  $\tau$  permet de remonter au coefficient de diffusion de l'eau dans l'air par la relation  $\tilde{D} = R_w^2/4\tau$ . Pour les expériences réalisées à température ambiante et à humidité  $a_e$  variant de 0.4 à 0.65, on obtient  $\tilde{D} \approx 2.2 - 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Finalement, on retrouve bien la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans l'air  $D_g = \tilde{D}/\nu_s c_s (1 - a_e) \approx 2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  donnée dans la littérature qui appuie la validité du modèle de séchage en géométrie confinée. Pour une goutte de rayon initial  $R_0 = 1 \text{ mm}$ , le temps de séchage  $\tau_f$  est de l'ordre de 2 à 3 h, ce qui est cohérent avec le temps typique d'une expérience.

### 2.1.3 Cas d'une goutte de solution ou de dispersion

Dans le cas du séchage d'une goutte de solution ou de dispersion, il faut prendre en compte l'activité du mélange. La condition aux limites en  $r = R$  du modèle précédent devient :  $c(R) = c_s a(w_s^*)$ , avec  $a(w_s^*)$  l'activité du mélange à la concentration massique  $w_s^*$  à l'interface liquide/vapeur. L'équation de séchage qui décrit l'évolution du ménisque au cours du temps s'écrit alors :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\tilde{D}(a(w_s^*) - a_e)}{R \ln(R/R_w)}, \quad (2.8)$$

avec  $\tilde{D} = D_g \nu_s c_s$ .

Par la suite, nous nous intéressons principalement au cas de dispersions colloïdales et notamment à la dispersion de Ludox AS introduite dans le chapitre 1. Dans ce cas, l'activité de l'eau reste constante et égale à 1 tout au long de l'expérience de séchage [30, 42, 43] (voir la discussion dans le chapitre 1, page 20). L'équation de séchage est donc identique à celle de l'eau pure (équation 2.5).

Par souci de simplicité, nous travaillons dans le référentiel de vitesses volumiques. Les équations de transport sont donc valables dans le cas des dispersions colloïdales où le volume des composés reste inchangé lorsqu'ils sont mélangés (et pour la plupart des mélanges de liquides binaires classiques, mais comme indiqué précédemment il faudra prendre en compte l'activité de la solution dans l'équation de séchage). La vitesse volumique moyenne respecte donc la condition :  $\nabla \cdot u = 0$  [40], avec la vitesse volumique  $u$  définie par :

$$u = \varphi_s u_s + (1 - \varphi_s) u_e, \quad (2.9)$$

où  $\varphi_s$  est la fraction volumique en particules,  $u_s$  leur vitesse moyenne et  $u_e$  la vitesse moyenne du solvant. Les équations de conservation et de transport des particules s'écrivent :

$$\partial_t \varphi_s + \nabla(\varphi_s u_s) = 0, \quad (2.10)$$

$$\varphi_s u_s = \varphi_s u - D(\varphi_s) \nabla \varphi_s, \quad (2.11)$$

avec  $D(\varphi_s)$  le coefficient de diffusion collective des particules. On peut alors écrire :

$$\partial_t \varphi_s + \nabla(\varphi_s u) = \nabla(D(\varphi_s) \nabla \varphi_s), \quad (2.12)$$

qui mène, avec la condition  $\nabla \cdot u = 0$ , à :

$$\partial_t \varphi_s + u \nabla \varphi_s = \nabla(D(\varphi_s) \nabla \varphi_s). \quad (2.13)$$

En coordonnées cylindriques, cette équation s'écrit :

$$\partial_t \varphi_s + u \nabla \varphi_s = \frac{1}{r} \partial_r (r D(\varphi_s) \partial_r \varphi_s) + \frac{1}{r^2} \partial_\theta (D(\varphi_s) \partial_\theta \varphi_s) + \partial_z (D(\varphi_s) \partial_z \varphi_s), \quad (2.14)$$

avec  $r$ ,  $\theta$  et  $z$  les coordonnées cylindriques. La géométrie est axisymétrique, on admet donc qu'il n'y a pas de gradients de concentration selon la coordonnée  $\theta$ , soit :  $\partial_\theta \varphi_s = 0$ . De même, on considère que la concentration est homogène selon la direction  $z$ . *A priori*, la géométrie confinée exclut les flux convectifs, nous discuterons longuement cette approximation par la suite, page 75. Si le transport dans la goutte est dominé par la diffusion, l'équation 2.14 se simplifie :

$$\partial_t \varphi_s = \frac{1}{r} \partial_r (r D(\varphi_s) \partial_r \varphi_s). \quad (2.15)$$

Au niveau du ménisque, la condition aux limites suivante s'applique :

$$-[D(\varphi_s) \nabla \varphi_s]_{r=R} = \varphi_s(r=R) \dot{R}. \quad (2.16)$$

Cette dernière relation indique finalement qu'il est possible d'estimer le coefficient de diffusion  $D(\varphi_s)$  en mesurant les profils de concentrations pendant le séchage d'une goutte confinée.

La figure 2.8 résume le séchage d'une goutte de dispersion dans la géométrie confinée. En considérant que les flux convectifs peuvent être négligés, la compétition entre la diffusion des particules et la régression du ménisque au cours du séchage de la goutte entraîne la formation d'un gradient de concentration au bord de la goutte sur une longueur  $\xi \simeq D(\varphi_s)/\dot{R}$  [42].

À l'interface, on peut estimer un nombre de Péclet :

$$P_e = \frac{R \dot{R}}{D(\varphi_s)}, \quad (2.17)$$

qui compare vitesse de séchage avec diffusion des particules dans la goutte. En remplaçant  $\dot{R}$  par son expression donnée par l'équation 2.5, on obtient un nombre de Péclet qui dépend du logarithme du rayon  $R$  :

$$P_e = \frac{\tilde{D}}{D(\varphi_s) \ln(R/R_w)}. \quad (2.18)$$

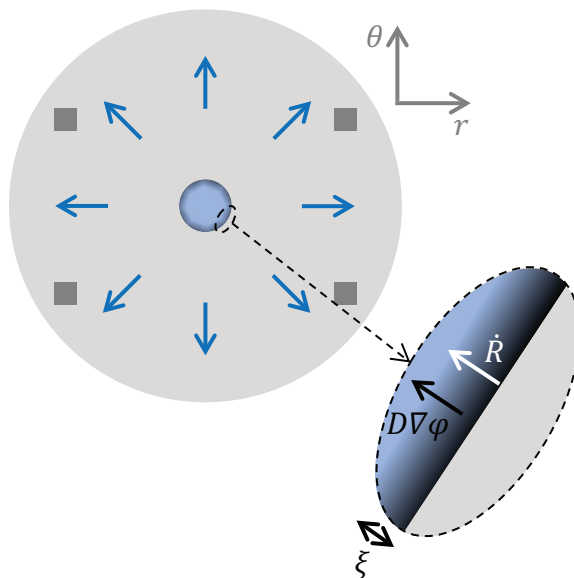


FIGURE 2.8 – Séchage de solutions/dispersions en goutte confinée. Le séchage entraîne la formation d'un gradient de concentration sur les bords de la goutte. La diffusion homogénéise ces gradients. La compétition entre séchage et diffusion se caractérise par la taille  $\xi = D(\varphi_s)/\dot{R}$ .

Pour  $P_e \ll 1$ , le transport est dominé par la diffusion, le séchage dans la goutte sera homogène. Si  $P_e \gg 1$ , la diffusion est lente comparée à la vitesse de séchage, les gradients de concentration sont importants et mènent à la formation d'une « peau » sur les bords de la goutte. Pour de petites gouttes  $R \ll R_w$ , le nombre de Péclet ne varie donc que très faiblement avec le rayon  $R$  (dépendance en  $1/\ln(R/R_w)$ ). Pour un rayon  $R$  qui passe de 0.5 à 4 mm, le terme en  $1/\ln(R/R_w)$  ne varie que de  $-0.2$  à  $-0.4$ . La formation de gradients de concentration dans la goutte dépend donc principalement du coefficient de diffusion  $D(\varphi_s)$ .

Typiquement, dans notre géométrie et nos conditions expérimentales,  $\dot{R} \approx 100$  nm lorsque le solvant est de l'eau. Pour une dispersion de Ludox, les particules ont un rayon de 11 nm. La relation de Stokes-Einstein prédit un coefficient de diffusion  $D_0 \approx 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La longueur  $\xi$  serait donc de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ . Nous verrons par la suite que cette « peau » n'est pas observée dans nos expériences, ce qui suggère que le coefficient de diffusion collective est en réalité plus important que la prédiction de Stokes-Einstein, comme souligné dans le chapitre précédent.

## 2.2 Séchage d'une goutte confinée de Ludox

Dans cette partie, nous nous focalisons sur le séchage des dispersions de Ludox AS, utilisées dans le chapitre précédent, dans la géométrie de la goutte confinée. Pour les expériences présentées dans ce chapitre, les dispersions de Ludox utilisées n'ont pas été dialysées et proviennent directement du lot commercial. La fraction massique de ce lot a été mesurée par extrait sec, la masse volumique de la dispersion a été déterminée à l'aide d'un densimètre ( $\rho = 1.29 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). En supposant l'additivité des volumes, la densité des particules vaut  $\rho_s = 2.216 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  et la fraction volumique de la dispersion commerciale

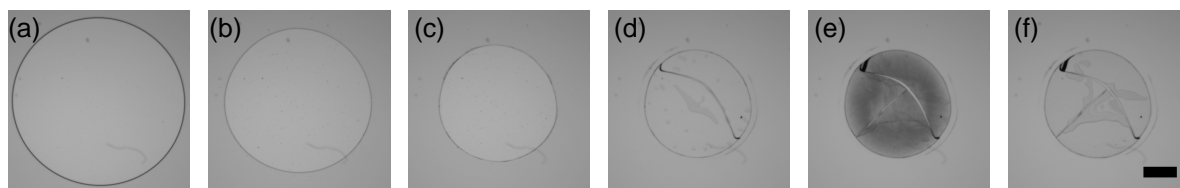


FIGURE 2.9 – Photographies en microscopie optique du séchage d'une goutte confinée de dispersion de nanoparticules de silice. La barre d'échelle représente  $500 \mu\text{m}$ .

vaut  $\varphi_0 = 0.24$ .

Une goutte de la dispersion de Ludox est disposée au centre d'un wafer préalablement revêtu d'une fine couche de PDMS, puis confinée par un second wafer. La distance entre les deux wafers est maintenue par des morceaux de lamelles en verre ou de PDMS (voir figure 2.3). Le séchage de la goutte dure en moyenne quelques heures ( $\approx 1 - 3$  h dépendamment de la taille initiale de la goutte et de l'humidité  $a_e$  à l'extérieur de la géométrie). Le séchage est directement observé en microscopie optique : la figure 2.9 présente des photographies à différents intervalles de temps. Au début du séchage ( $t < 50$  min) et dans la majorité des expériences réalisées, la goutte reste circulaire et son rayon décroît progressivement (figure 2.9 (a-c)). Le ménisque glisse librement sur la surface de PDMS, aucun dépôt n'est observé. Des résidus ou des poussières présents sur la surface peuvent parfois constituer un point d'accroche pour le ménisque et provoquer des instabilités de flambage.

Dans les expériences qui vont suivre, nous nous intéressons seulement aux expériences, pour lesquelles les surfaces sont propres et au cours desquelles la goutte reste bien circulaire comme sur la figure 2.9. À partir d'une analyse d'images (voir annexe D), on extrait l'évolution temporelle de l'aire normalisée par l'aire initiale  $\alpha(t) = A(t)/A_0$ . La concentration moyenne dans la goutte peut alors être estimée, connaissant la concentration  $\varphi_0$  et le rayon  $R_0$  de la goutte à  $t = 0$  :

$$\langle \varphi_s \rangle = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r \varphi_s(r, t) dr = \frac{\varphi_0}{\alpha}. \quad (2.19)$$

Les variables  $\alpha$  et  $\langle \varphi_s \rangle$  sont tracées en fonction du temps sur la figure 2.10. Ces données expérimentales sont ajustées à partir de l'équation 2.6 (courbes pointillées).

À  $t \approx 50$  min, soit  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.6$ , un dépôt se forme. La goutte se détache des parois et une ou plusieurs fractures peuvent apparaître brutalement (figure 2.9 (d)). Plus tard, un changement d'indice optique suggère l'invasion de l'air dans la goutte par ses bords extérieurs (figure 2.9 (e)). Sur la figure 2.9 (f), le matériau final n'évolue plus dans le temps. L'image en microscopie électronique à balayage de celui-ci, présentée sur la figure 2.11, montre un matériau avec des interfaces bien nettes et des bandes de cisaillement visibles sur la tranche de la goutte.

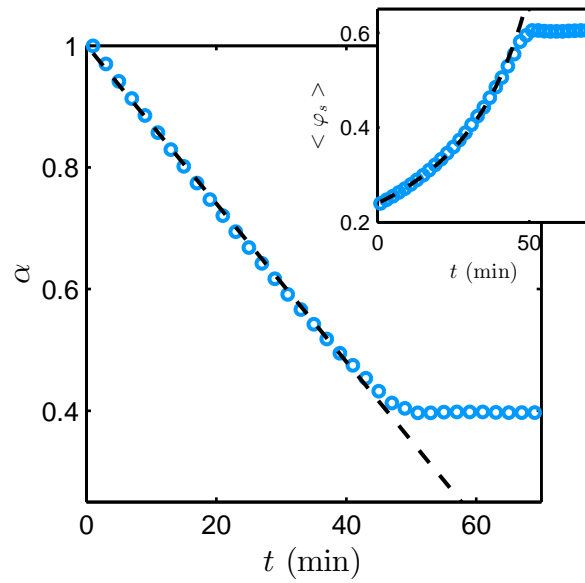


FIGURE 2.10 – Aire normalisée  $\alpha$  en fonction du temps extraite de l'analyse d'images réalisée pour l'expérience de la figure 2.9. L'insert correspond à la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle = \varphi_0/\alpha$  dans la goutte. Les courbes pointillées correspondent à l'ajustement par l'équation 2.6.

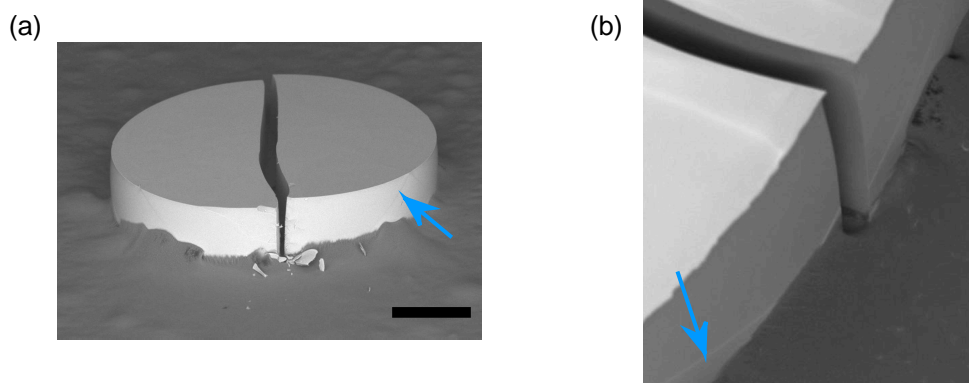


FIGURE 2.11 – Images en microscopie électronique à balayage du solide obtenu après séchage d'une goutte de Ludox. Les flèches bleues indiquent la présence de bandes de cisaillement. La barre d'échelle représente  $500 \mu\text{m}$ .

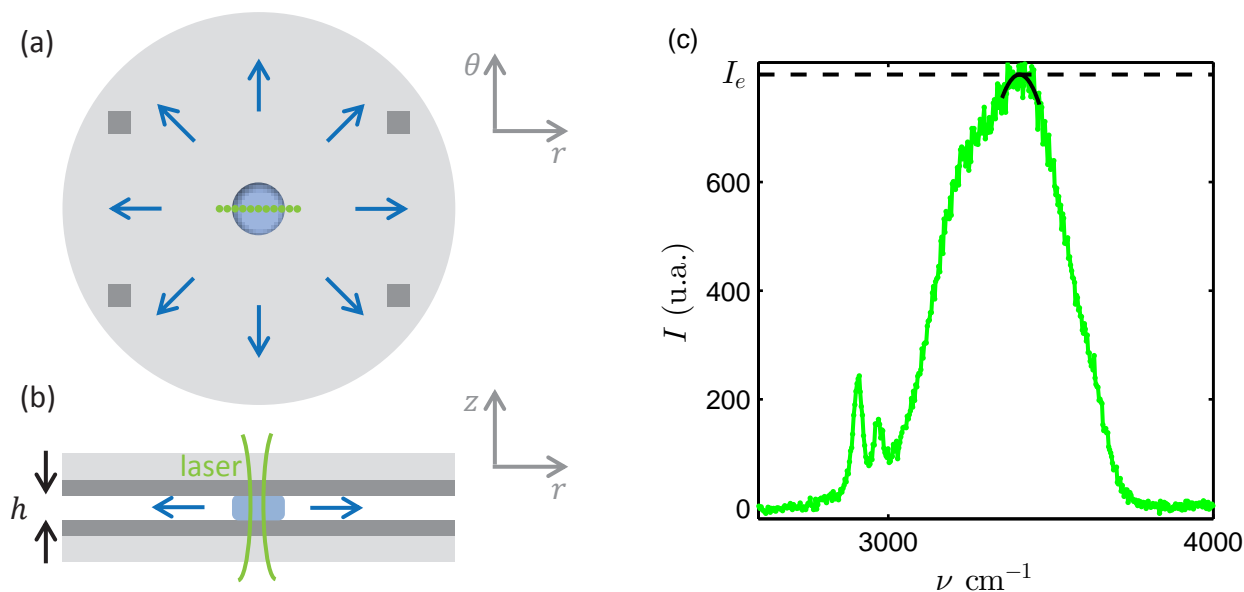


FIGURE 2.12 – (a) Vue de dessus de la configuration. Des spectres Raman sont effectués lors de balayages successifs le long du diamètre de la goutte tout au long du séchage (points verts). (b) Vue en coupe de la géométrie. Le laser est focalisé à mi-hauteur dans la géométrie à  $z = h/2$ . (c) Spectre typique obtenu après soustraction de la ligne de base. Le pic de l'eau est ajusté par un polynôme d'ordre deux dans la gamme de fréquences  $3330 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  (courbe noire). Le maximum local donne la valeur  $I_e$ .

## 2.3 Profils de concentration et coefficient de diffusion collective

### 2.3.1 Procédure expérimentale

La microspectroscopie Raman a été exploitée pour extraire les profils de concentration tout au long du séchage de la goutte. La technique de mesure Raman est détaillée dans le chapitre précédent. La figure 2.12 (a-b) résume la procédure expérimentale pour la géométrie de la goutte confinée. Ici, le laser est focalisé à mi-hauteur dans la géométrie  $z = h/2$ . La goutte est balayée par pas de  $30 \mu\text{m}$  le long de son diamètre à l'aide d'une platine motorisée. Un balayage typique de la goutte dure environ deux minutes. Celui-ci est répété tout au long du séchage de la goutte. La figure 2.12 (c) présente un spectre Raman typique obtenu. On observe le pic signature de l'eau dans la région  $2800 - 3900 \text{ cm}^{-1}$  et ceux du PDMS dans la région  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  malgré la présence du trou confocal [53]. Comme discuté dans le chapitre précédent, les nanoparticules de silice ne présentent pas de pic caractéristique dans la gamme spectrale étudiée [92]. Nous montrons cependant ci-dessous qu'il est tout de même possible de déterminer la fraction volumique de la dispersion à partir de la seule contribution en eau.

Une ligne de base (droite affine estimée pour les valeurs de fréquences  $\nu < 2400 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu > 3900 \text{ cm}^{-1}$ ) est soustraite des spectres Raman obtenus. Le pic caractéristique de l'eau est ajusté par un polynôme d'ordre deux dans la gamme de fréquences  $3330 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ . Le maximum de cet ajustement donne la valeur d'intensité  $I_e$ .

La figure 2.13 présente le diagramme spatio-temporel du séchage de la goutte, c'est-à-



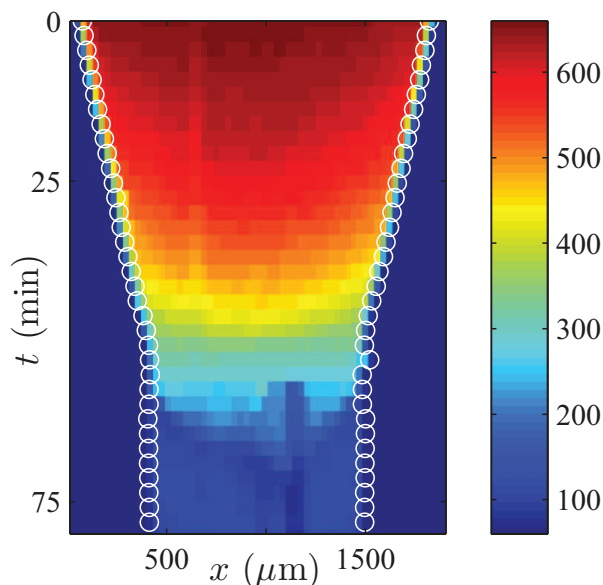


FIGURE 2.13 – Diagramme spatio-temporel typique du séchage d’une goutte de Ludox. L’axe des abscisses représente l’espace, l’axe des ordonnées représente le temps. L’échelle de couleur correspond à la valeur d’intensité maximale du pic de l’eau  $I_e$ . Les cercles blancs correspondent à la position du ménisque au cours du temps.

dire l’intensité  $I_e$  en fonction du temps (axe des ordonnées) et de la position dans la goutte (axe des abscisses). Le séchage de la goutte étant long ( $\approx 1$  h), le temps d’acquisition des spectres Raman pour un balayage de la goutte ( $\approx 2$  min) est ignoré pour construire le diagramme. Les positions du ménisque, cercles blancs sur la figure, sont déterminées à partir de ces données (résolution subpixels). La dynamique de séchage en fonction du temps  $R(t)$  est donc connue. Les couleurs du diagramme spatio-temporel correspondent aux valeurs d’intensité  $I_e$  : plus la couleur est rouge plus il y a d’eau, plus elle est bleue, moins il y en a. Ce diagramme met en évidence la diminution de la contribution en eau conjointement à la décroissance du rayon, mais aussi l’existence d’un gradient spatial de concentration sur une taille caractéristique  $\xi$  de l’ordre du millimètre tout au long du séchage.

### 2.3.2 Calibration

Ces mesures fournissent une « auto-calibration » permettant de relier les mesures d’intensité du pic de l’eau avec la fraction volumique de la dispersion. En effet, la figure 2.14 présente, pour plusieurs expériences, la relation entre la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte et la contribution moyenne normalisée de l’eau  $I_{norm}$ . Les mesures d’intensité du pic de l’eau dans l’espace permettent de calculer, pour chaque instant  $t$ , l’intensité moyenne :

$$\langle I_e \rangle = \frac{2}{R^2} \int_0^R I_e(r, t) r dr. \quad (2.20)$$

$I_{norm}$  correspond aux valeurs de  $\langle I_e \rangle$  normalisées afin que  $I_{norm}(\varphi_s = 0) = 1$ . Le suivi du rayon de la goutte en fonction du temps permet de remonter à la fraction volumique

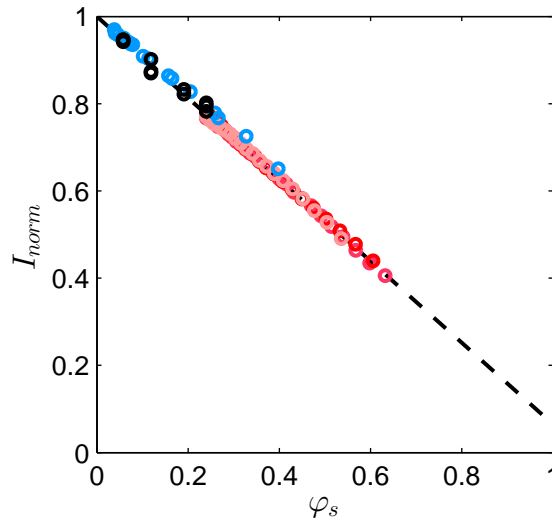


FIGURE 2.14 – Relation entre l’intensité maximale normalisée du pic de l’eau sur les spectres Raman et la fraction volumique  $\varphi_s$  de la dispersion de Ludox. Les points rouges correspondent à plusieurs expériences « auto-calibrées ». Les points noirs correspondent à une calibration indépendante. Les points bleus correspondent aux points de calibration par la méthode microfluidique détaillée dans le chapitre 1. Les pointillés noirs correspondent au meilleur ajustement de ces données.

moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$  (voir équation 2.19). Pour l’ensemble des expériences réalisées, les points retombent sur une même courbe dont l’ajustement donne une loi affine de la forme :

$$I_{norm} = 1 - 0.94 \times \varphi_s . \quad (2.21)$$

Pour appuyer la validité de cette relation, nous avons effectué une calibration de manière indépendante. La calibration est réalisée en utilisant des gouttes confinées à fractions volumiques homogènes et connues. Dans un premier temps, des dilutions ont été effectuées. Des gouttes de ces dilutions sont placées dans la géométrie confinée. Une mesure en microspectroscopie Raman est réalisée afin d’obtenir une valeur  $I_e$  pour chaque dilution. Les mesures sont réalisées instantanément après avoir déposé la goutte avant que celle-ci ne commence à sécher. Pour obtenir les valeurs de  $I_e$  à des fractions volumiques plus importantes, une goutte de la dispersion de concentration initiale  $\varphi_0 = 0.24$  est confinée. Son aire  $A_0$  est mesurée. On laisse alors évaporer la goutte pendant une dizaine de minutes puis on sature en humidité l’extérieur de la géométrie ( $a_e = 1$ ). L’évaporation de la goutte est stoppée au bout de quelques minutes. On patiente alors une vingtaine de minutes afin que les gradients générés par le séchage soient relaxés. On détermine la nouvelle aire de la goutte puis une mesure de microspectroscopie Raman est réalisée le long du diamètre de la goutte. Le balayage montre que l’intensité du pic de l’eau  $I_e$  est constante sur le diamètre de la goutte et que les gradients ont été estompés. On associe alors cette valeur de  $I_e$  à la concentration de la goutte calculée à partir de la relation 2.19. Cette procédure est reproduite plusieurs fois jusqu’à la fin du séchage. Les valeurs de  $I_e$  sont normalisées pour que  $I_{norm}(\varphi_s = 0) = 1$ . Cette calibration indépendante a été réalisée pour deux gouttes différentes avec deux objectifs différents pour en vérifier sa reproductibilité et sa validité en changeant de configuration. Les points sont tracés en noir sur la figure 2.14. Ceux-ci sont en bon accord avec la relation affine (équation 2.21) obtenue lors de l’auto-calibration.

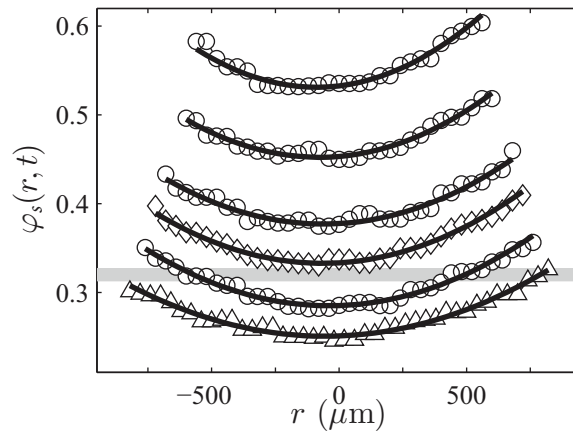


FIGURE 2.15 – Profils de concentration typiques obtenus lors du séchage d’une goutte de dispersion de Ludox mesurés par microspectroscopie Raman. Les courbes pleines correspondent à l’ajustement des données par la relation 2.22. Les triangles indiquent le début de la gélification, les losanges en indiquent la fin. La ligne grise correspond à  $\varphi_c \approx 0.32$ , la fraction volumique de gélification.

Même si on retrouve le comportement affine, cette relation diffère légèrement de la relation de calibration obtenue dans le chapitre précédent par une méthode microfluidique (points bleus). Pour rappel, nous avons obtenu :  $I_{norm} = 1 - 0.86 \times \varphi_s$ . Cette différence reste inexpliquée mais on peut tout de même suggérer quelques pistes pour l’expliquer :

- les dispersions utilisées dans le chapitre précédent ont été dialysées contrairement à celles utilisées dans ce chapitre,
- dans le cas du chapitre précédent, on utilise des canaux microfluidiques qui se déforment significativement lorsqu’on atteint une certaine concentration ( $\varphi_s > 0.35$ ),
- l’indice de réfraction de la dispersion augmente avec la fraction volumique de la dispersion (voir figure 1.39 dans le chapitre 1), ce qui peut modifier la position en  $z$  du laser,
- l’estimation de la position du ménisque dans l’expérience de la goutte confinée pourrait fausser la concentration moyenne dans la goutte,
- la gamme de fractions volumiques étudiée est différente (de 0.05 à 0.4 dans la puce microfluidique et de 0.24 à 0.6 dans la goutte confinée),
- le montage de microspectroscopie Raman a pu évoluer pendant le temps qui a séparé les deux expériences ( $\approx 1$  an).

En prenant en compte la nouvelle calibration, les données du chapitre précédent ne seraient cependant modifiées que de 6%.

### 2.3.3 Profils de concentration

Sur la figure 2.15, les profils de concentration ont été extraits à partir du diagramme spatio-temporel de la figure 2.13 et de la calibration (équation 2.21). Seuls certains profils ont été extraits pour des raisons de clarté. Les données obtenues montrent que l’évaporation de l’eau ne mène pas à la formation d’une peau sur le pourtour de la goutte mais à des gradients de concentration sur une taille moyenne  $\xi \approx 1$  mm. Avec le coefficient de dif-

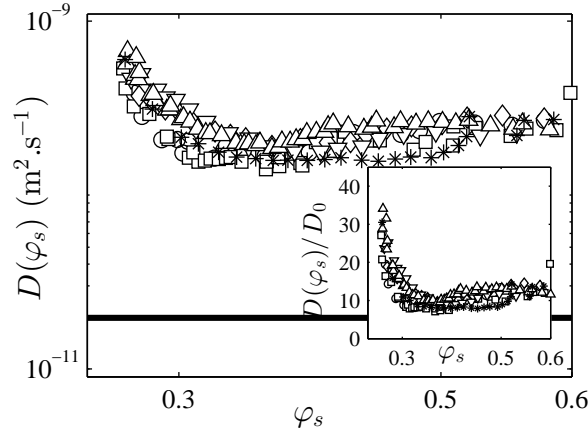


FIGURE 2.16 – Coefficient de diffusion collective estimé à partir des mesures de  $R(t)$  et de  $\varphi_s(r, t)$  pour différentes hauteurs  $h$  de géométrie (différents symboles). La ligne noire correspond au coefficient de Stokes-Einstein  $D_0 \approx 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'insert présente ces mêmes données normalisées par  $D_0$ .

fusion de Stokes-Einstein ( $D_0 = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), et une vitesse de séchage de l'ordre de la centaine de nanomètres par seconde, cette taille devrait être  $\xi = D/\dot{R} \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ . Ceci suggère que le coefficient de diffusion collective des nanoparticules de silice de la dispersion de Ludox est supérieur au coefficient de diffusion prédit par la relation de Stokes-Einstein.

Les profils sont ajustés par l'équation d'une parabole :

$$\varphi_s(r, t) = \varphi_c \left( 1 + \varepsilon \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (2.22)$$

avec  $\varphi_c$  la fraction volumique en  $r = 0$  (voir les courbes pleines sur la figure 2.15).

### 2.3.4 Coefficient de diffusion collectif

En admettant que le transport dans la goutte est bien décrit par les équations 2.15 et 2.16, il est possible d'estimer le coefficient de diffusion collective  $D(\varphi_s)$  à partir de la mesure des profils de concentration. En effet, le gradient de concentration  $\partial_r \varphi_s$  et la dynamique de séchage  $\dot{R}$  peuvent être extraits des mesures de microspectroscopie Raman et mènent, avec l'équation 2.16 à une estimation de  $D(\varphi_s)$ . Pour minimiser la dispersion de  $D(\varphi_s)$  induite par le calcul de deux dérivées numériques ( $\partial_r \varphi_s$  et  $\dot{R}$ ), le rayon  $R$  est modélisé à partir des données et de l'équation 2.6. Les profils de concentration, ajustés par des paraboles (2.22), permettent d'estimer les gradients en  $r = R$  (voir figure 2.15).

La figure 2.16 présente les estimations de  $D(\varphi_s)$  pour plusieurs expériences et différentes hauteurs de géométrie ( $h = 170 - 280 \text{ } \mu\text{m}$ ). Selon nos résultats, le coefficient de diffusion décroît de  $\approx 6 \times 10^{-10}$  à  $\approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la gamme de fractions volumiques  $\varphi_s = 0.24 - 0.35$  puis reste constant  $\approx (2 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\varphi_s > 0.35$ . Sur toute la gamme de fractions volumiques accessibles, le coefficient de diffusion  $D(\varphi_s)$  dévie significativement (10 à 30 fois) du coefficient de Stokes-Einstein  $D_0 \approx 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette déviation est en accord avec les estimations obtenues par la technique de pervaporation microfluidique présentées dans le chapitre 1 et les estimations de L. Goehring [4].

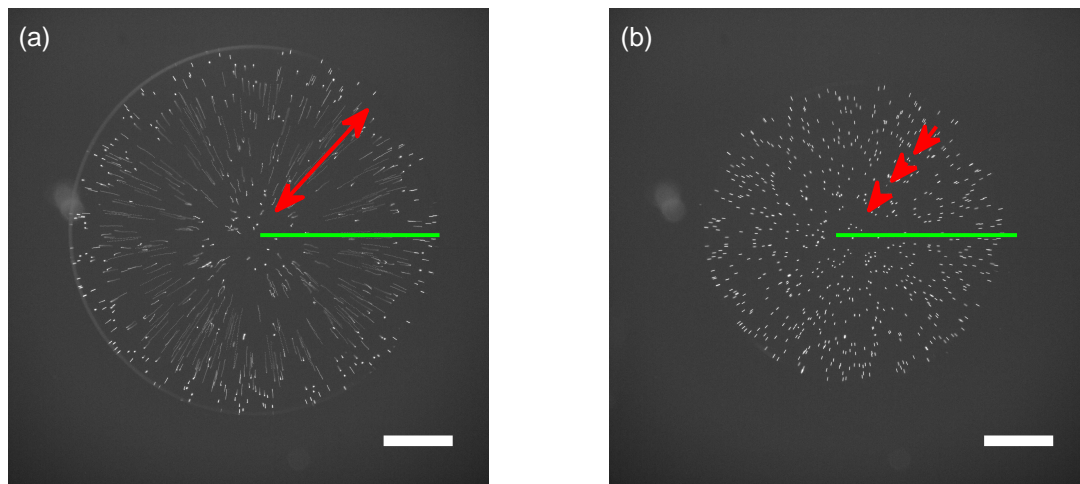


FIGURE 2.17 – Images en microscopie de fluorescence obtenues en superposant vingt images successives (l’intervalle de temps  $\delta t$  entre chaque image est de 20 secondes) à un temps (a)  $t = 5$  min et (b)  $t = 60$  min, correspondant aux deux régimes discutés dans le texte. Les flèches démontrent les deux configurations d’écoulement. Les lignes vertes sont les lignes le long desquelles les diagrammes spatio-temporels de la figure 2.18 ont été extraits. La hauteur  $h$  de la géométrie pour ces expériences est de  $170 \mu\text{m}$ . La barre d’échelle représente  $250 \mu\text{m}$ .

Nous reviendrons plus tard sur ce résultat qui met de nouveau en avant l’importance du rôle des interactions électrostatiques dans la relaxation des gradients de concentration.

## 2.4 Écoulements dans la goutte confinée

Pour valider l’utilisation de l’équation 2.16 pour le calcul du coefficient de diffusion collective  $D(\varphi_s)$ , il faut s’assurer que le transport dans la goutte est bien dominé par la diffusion. Pour cela, nous avons ajouté des traceurs fluorescents (Fluospheres, diamètre  $500 \text{ nm}$ , concentration  $< 0.01\%$  solide) à notre dispersion et nous avons suivi leur trajectoire pendant le séchage de la goutte. Cette expérience est présentée sur les figures 2.17 et 2.18. Deux régimes d’écoulement distincts sont observés et séparés par la ligne pointillée verte sur les diagrammes spatio-temporels de la figure 2.18 :

- Aux temps courts (figure 2.17 (a)), des recirculations conduisent les traceurs depuis le bord de la goutte jusqu’en son centre pour  $z < h/2$  et de son centre jusqu’au bord de la goutte pour  $z > h/2$ . La vitesse maximale de ces traceurs est de l’ordre de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $h = 280 \mu\text{m}$ . La convection naturelle est à l’origine de ces recirculations déjà mises en évidence dans des expériences similaires avec des mélanges moléculaires [112, 116, 117].
- Après un certain temps (figure 2.17 (b)), ces flux cessent et les traceurs suivent alors une trajectoire radiale en direction du centre de la goutte en harmonie avec la régression du ménisque, ce qui suggère une transition liquide à solide dans lequel les

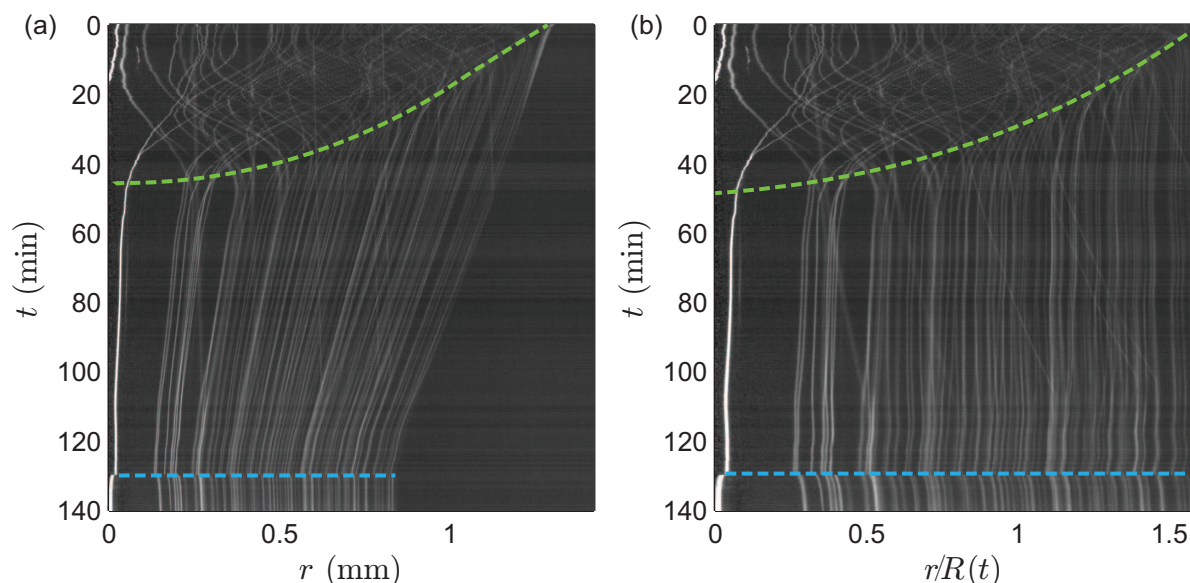


FIGURE 2.18 – (a) Diagramme spatio-temporel de l'intensité de fluorescence le long de la ligne verte sur la figure 2.17. (b) Même diagramme spatio-temporel normalisé par le rayon de la goutte  $R(t)$ . La ligne pointillée verte indique la transition entre le régime au cours duquel on observe la convection naturelle et le régime de séchage homogène. La ligne pointillée bleue indique le moment où le rayon de la goutte n'évolue plus : la goutte s'est détachée de la surface et une fracture est apparue.

traceurs sont piégés. Dans ce régime, les traceurs se concentrent alors de manière homogène pendant tout le reste du séchage.

### 2.4.1 Flux convectifs

La figure 2.19 schématise le phénomène de convection naturelle qui apparaît pendant le séchage d'une goutte confinée. En effet, les champs de concentration au sein de la goutte formés au cours du séchage (voir la figure 2.15) sont associés à des gradients de densité  $\partial_r \rho(\varphi_s)$  orthogonaux à la direction de la gravité. Tant que la dispersion est liquide, ces gradients induisent naturellement des flux convectifs selon la direction  $r$  [112, 116, 117].

Un ordre de grandeur de la vitesse des flux convectifs peut être estimé à partir de l'équilibre entre gradient de pression hydrostatique :  $\partial_r \rho g h$ , et forces visqueuses :  $\eta u_m / h^2$ .  $u_m$  est la vitesse maximale des flux convectifs,  $g$  est la gravité et  $\eta$  correspond à la viscosité de la dispersion. On obtient alors une estimation de la vitesse des flux convectifs :

$$u_m \sim \frac{\partial_r \rho g h^3}{\eta}, \quad (2.23)$$

qui dépend fortement de la hauteur  $h$  de la géométrie.

Dans la géométrie confinée ( $h \ll R$ ), on peut utiliser l'approximation de lubrification pour calculer rigoureusement la vitesse des flux convectifs. En supposant que la variation

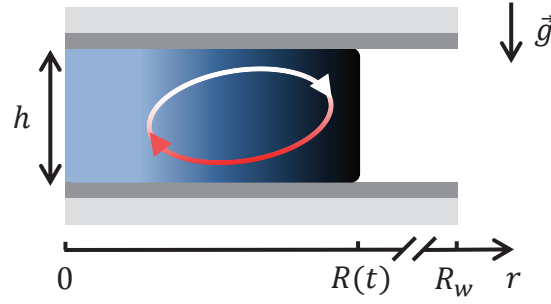


FIGURE 2.19 – Les gradients de concentration générés pendant le séchage (couleurs bleue et noire) sont associés à des gradients de densité (couleurs blanche et rouge) qui induisent des flux convectifs (flèches).

de la viscosité  $\eta$  est négligeable dans la goutte, la vitesse radiale s'écrit [116] :

$$u_r(z) = \frac{(\rho_s - \rho_e)gh^3\partial_r\varphi_s}{12\eta}\tilde{z}(1 - \tilde{z})(2\tilde{z} - 1), \quad (2.24)$$

avec  $\rho_s$  la densité des particules,  $\rho_e$  la densité de l'eau et  $\tilde{z} = z/h$ . La vitesse maximale (pour  $\tilde{z} \approx 0.2$  et  $\tilde{z} \approx 0.8$ ) est donnée par :

$$u_m \simeq 0.008 \times \frac{\delta\rho gh^3}{\eta R}, \quad (2.25)$$

avec  $\delta\rho$  la différence de densité à travers la goutte.

On définit le nombre de Rayleigh, qui compare les flux convectifs avec la diffusion des particules au sein de la goutte, par :

$$Ra = \frac{u_m h}{D}. \quad (2.26)$$

La publication de B. Selva *et al.* [116] démontre que la convection naturelle ne devrait pas avoir d'influence sur les gradients de concentration qui la génèrent dans une géométrie confinée tant que le nombre de Rayleigh est inférieur ou proche de 1. En effet, si  $Ra \sim O(1)$ , les particules sont naturellement transportées par convection sur une longueur  $L$  de l'ordre de  $h$  ( $\ll R$ ) pendant un temps  $\tau_d \simeq h^2/D$ . Comme la diffusion homogénéise la dispersion sur la hauteur  $h$  en un temps  $t \geq \tau_d$  et que la composante radiale de la vitesse moyennée sur la hauteur est nulle ( $\nabla \cdot u = 0$ ), le transport des particules reste dominé par la diffusion. Dans ce régime, les concentrations sont homogènes sur la hauteur et le transport est dominé par la diffusion malgré la présence des flux convectifs.

La figure 2.20 (d) présente les mesures expérimentales du profil de vitesse à la position  $r = R(t)/2$  dans la goutte. Les trajectoires des traceurs sont collectées avec un objectif 60X à différents plans focaux typiquement espacés de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Le code de suivi développé par D. Blair et E. Dufresne [54] a ensuite été utilisé afin d'identifier les particules et de calculer leur vitesse en fonction de la hauteur  $z$  dans la géométrie. Les différents symboles correspondent à plusieurs hauteurs  $h$  et plusieurs expériences. Le profil de vitesse obtenu est bien ajusté par la vitesse théorique de l'équation 2.24 et se modélise de façon



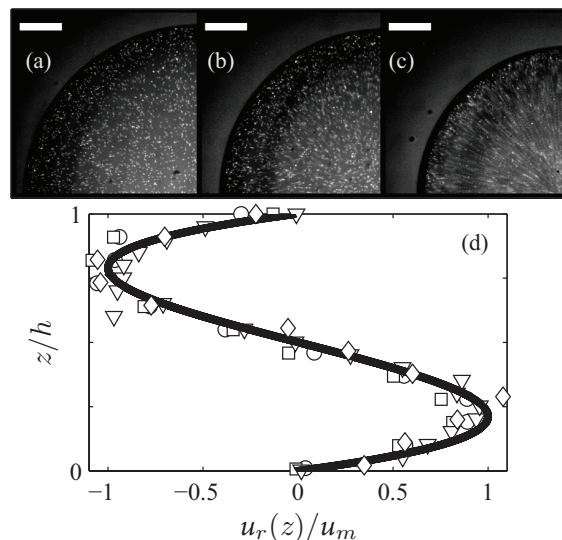


FIGURE 2.20 – Images en microscopie de fluorescence obtenues en superposant quatre images successives pour mettre en évidence les flux dans la goutte pour différentes hauteurs de géométrie : (a)  $h = 80 \mu\text{m}$ , (b)  $h = 170 \mu\text{m}$  et (c)  $h = 280 \mu\text{m}$ . La barre d'échelle représente  $250 \mu\text{m}$ . (d) Profils de vitesse, mesurés par le suivi des traceurs fluorescents à une position  $r = R(t)/2$ , normalisés par la vitesse maximale  $u_m$ . La ligne pleine correspond à la prédiction théorique donnée par l'équation 2.24. Les différents symboles correspondent à différentes hauteurs de géométrie. Les images et le suivi des traceurs ont été réalisés aux temps courts du séchage, dans le régime où la convection naturelle est observée.

cohérente avec l'approximation de lubrification.

Les figures 2.20 (a-c) sont des images en microscopie de fluorescence obtenues en superposant quatre images successives (même  $\delta t$  pour chaque expérience) pour trois hauteurs différentes ( $h = 80 \mu\text{m}$ ,  $h = 170 \mu\text{m}$  et  $h = 280 \mu\text{m}$ ). Celles-ci illustrent la dépendance des flux convectifs avec la hauteur  $h$  :  $u_m \sim h^3$ . Expérimentalement, pour  $h = 280 \mu\text{m}$ , les vitesses maximales mesurées sont de l'ordre de  $u_m \approx 1 \mu\text{m.s}^{-1}$  au début du séchage, de l'ordre de  $0.4 \mu\text{m.s}^{-1}$  pour  $h = 170 \mu\text{m}$  et de  $0.01 \mu\text{m.s}^{-1}$  pour  $h = 80 \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec la prédiction théorique de l'équation 2.24 : en prenant la viscosité du lot de la dispersion  $\eta = 15 \text{ mPa.s}$  mesurée en rhéologie, et un gradient de concentration  $\partial_r \varphi_s \simeq 0.06/R$  en  $r = R/2$  (voir figure 2.15),  $u_m$  est de l'ordre de  $0.8 \mu\text{m.s}^{-1}$  pour  $h = 280 \mu\text{m}$ . Ces approximations doivent tout de même être relativisées car la viscosité de la dispersion évolue avec sa fraction volumique dans le temps et dans l'espace pendant le séchage de la goutte. De plus, l'équation 2.24 est valide uniquement dans l'approximation de lubrification [116] qui ne s'applique pas rigoureusement dans nos configurations ( $R_0 \approx 1 \text{ mm}$  et  $h$  allant jusque  $280 \mu\text{m}$ ).

Dans les expériences présentées ici, le coefficient de diffusion  $D(\varphi_s)$  passe de  $\approx 6 \times 10^{-10}$  à  $\approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $\varphi_s = 0.24 - 0.35$  (voir figure 2.16). Pour  $h = 280 \mu\text{m}$ , on mesure une vitesse  $u_m \approx 1 \mu\text{m.s}^{-1}$ , le nombre de Rayleigh varie alors de  $\approx 0.5$  à  $\approx 1.4$ . Pour  $h = 170 \mu\text{m}$ , on mesure une vitesse  $u_m \approx 0.4 \mu\text{m.s}^{-1}$ , le nombre de Rayleigh varie alors de  $\approx 0.1$  à  $\approx 0.3$ . Pour les deux hauteurs, le nombre de Rayleigh est inférieur ou proche de 1. Ceci suggère que les gradients de concentration de nanoparticules de silice générés



par le séchage ne sont pas fortement affectés par les flux convectifs (voir plus haut). Ces flux peuvent tout de même gouverner le mouvement de particules plus larges comme les traceurs fluorescents dispersés dans la goutte. Cette démonstration est aussi appuyée par les mesures de  $D(\varphi_s)$  (figure 2.16). En effet, elles ne dépendent pas de la hauteur de la géométrie  $h$  contrairement aux flux convectifs qui en dépendent fortement ( $u_m \sim h^3$ , voir figure 2.20 (a-c)).

### 2.4.2 Transition Sol/Gel

Après un certain temps, les flux convectifs disparaissent d'abord au niveau du ménisque puis progressivement jusqu'au centre de la goutte. Aux temps plus longs, les traceurs fluorescents semblent piégés dans la dispersion et suivent des trajectoires radiales en direction de son centre comme l'indique la figure 2.18. Ces observations suggèrent la formation d'un gel qui sèche de manière homogène jusqu'à la consolidation du matériau final. Le front qui traverse la goutte de  $r = R$  à  $r = 0$  (ligne pointillée verte sur la figure 2.18(a)) suggère que la transition liquide à gel a lieu à une concentration critique  $\varphi_c$ .

Combinées à la mesure des profils de concentration (figure 2.15), les mesures en microscopie de fluorescence permettent d'estimer la fraction volumique de gélification. On extrait les aires normalisées  $\alpha_1$  pour laquelle la transition liquide/gel apparaît et  $\alpha_2$  pour laquelle la goutte est complètement gélifiée (ligne verte pointillée sur la figure 2.18). On reporte ensuite sur la figure 2.15 les profils de concentration correspondant à ces deux  $\alpha$ . Pour  $\alpha \simeq \alpha_1$  (triangles), la fraction volumique atteint  $\varphi_c \approx 0.32$  en  $r = R$ . Pour  $\alpha \simeq \alpha_2$  (losanges), la fraction volumique atteint  $\varphi_c$  en  $r = 0$  (voir la ligne grisée sur la figure 2.15). Les profils de concentration interceptent le front de gélification à différentes positions  $r$  en raison de l'existence des gradients de concentration. Ces expériences fournissent une estimation de la fraction volumique de gélification  $\varphi_c \approx 0.32 \pm 0.02$ .

Cette valeur est estimée à partir de la disparition des flux convectifs qui suggèrent la transition liquide/gel mais qui pourrait aussi être due à une soudaine augmentation de la viscosité de la dispersion (équation 2.24). Cette estimation reste cependant en bon accord avec des observations préliminaires faites en laissant évaporer quelques millilitres de la dispersion dans des vials sous agitation à 40°C et en estimant la concentration finale dans les vials par extrait sec (protocole de la référence [91]), mais aussi à l'issue des expériences de dialyses décrites dans le chapitre précédent. Notre estimation de  $\varphi_c$  est aussi cohérente avec les valeurs qui ont pu être rapportées dans la littérature pour des systèmes similaires. En effet, les Ludox et plus généralement les dispersions de colloïdes fortement chargés sont connus pour former des gels élastiques à des fractions volumiques inférieures à la concentration maximale d'un empilement aléatoire compact de colloïdes monodisperses [35, 90, 118]. Des mesures en rhéologie sur des dispersions de Ludox HS démontrent aussi une nette transition sol/gel pour  $\varphi_c \approx 0.3$  [91].

### 2.4.3 Séchage homogène

Dans la phase gel, les diagrammes spatio-temporels de la figure 2.18 suggèrent que les trajectoires sont radiales et que la vitesse radiale des traceurs, ne dépend pas de la

position  $z$  dans la géométrie. Ces observations suggèrent la relation suivante :

$$u_t \simeq \frac{r}{R} \dot{R}, \quad (2.27)$$

qui indique que la vitesse des traceurs n'est plus décrite par la vitesse volumique moyenne  $u = \varphi_s u_s + (1 - \varphi_s) u_e$ , qui vérifie *a priori*  $u = 0$  dans un régime gélifié, mais plutôt par la vitesse des nanoparticules  $u_s$ . Les traceurs semblent en effet piégés dans le réseau gélifié de colloïdes et suivent sa déformation pour le reste du séchage.

Ce même résultat peut être rigoureusement démontré en considérant les équations qui régissent les grandes déformations dans un milieu continu comme décrit récemment dans les travaux de C. MacMinn dans une formulation eulérienne [119]. L'outil le plus simple pour décrire la déformation d'un milieu est le tenseur gradient  $\bar{\bar{F}}$ . Celui-ci est défini comme la matrice jacobienne du champ de déplacement  $\mathbf{U}$  [120] :

$$\bar{\bar{F}}^{-1} = \bar{\bar{I}} - \nabla \mathbf{U}, \quad (2.28)$$

avec  $\bar{\bar{I}}$  la matrice identité.

Avec l'approche eulérienne, le champ de déplacement  $\mathbf{U}$  mesure le déplacement de chaque point du matériau par rapport à leur position de référence. Il s'écrit :

$$\mathbf{U} = \mathbf{r} - \mathbf{R}(\mathbf{r}, t), \quad (2.29)$$

où  $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$  correspond à la position de référence du matériau qui se trouve à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$ . Le champ de vitesse  $u_s$  est quant à lui défini par la dérivée particulaire du champ de déplacement [119] :

$$u_s = \frac{D\mathbf{U}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + u_s \cdot \nabla \mathbf{U} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} \cdot \bar{\bar{F}}. \quad (2.30)$$

Dans notre système, la géométrie est axisymétrique et on considère qu'il n'y a pas de déformation selon la direction  $z$ . Le gradient du champ de déplacement en coordonnées cylindriques est donné par :

$$\nabla \mathbf{U} = \begin{vmatrix} \partial_r U_r & 0 & 0 \\ 0 & U_r/r & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (2.31)$$

avec  $U_r$  le déplacement selon la coordonnée  $r$ .

On écrit l'inverse du tenseur gradient :

$$\bar{\bar{F}}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 - \partial_r U_r & 0 & 0 \\ 0 & 1 - U_r/r & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (2.32)$$

Par définition, le déterminant de  $\bar{\bar{F}}$  mesure le changement de volume local lors de la déformation [119, 120], soit :

$$\det(\bar{\bar{F}}) = \frac{1}{\det(\bar{\bar{F}}^{-1})} = \frac{1}{(1 - \partial_r U_r)(1 - U_r/r)} = \frac{\varphi_i(\mathbf{r}, t)}{\varphi_s(\mathbf{r}, t)}. \quad (2.33)$$

$\varphi_i(\mathbf{r}, t)$  correspond au champ de concentration de référence dans la goutte. Dans la description eulérienne, celui-ci s'écrit [119] :

$$\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r}, t), t_i). \quad (2.34)$$

En effet, le champ de concentration de référence dépend du champ de déplacement  $\mathbf{U}$  : au temps  $t$  celui-ci est à une position  $\mathbf{r}$  qui était à l'origine à la position  $\mathbf{r} - \mathbf{U}$  au temps  $t_i$ .

Dans une première approche, nous considérons que le champ de concentration dans la goutte est homogène lorsque le matériau gélifie (gradients de concentration faibles,  $\varepsilon \ll 1$ , voir équation 2.22 et figure 2.15). On suppose alors :  $\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_i$ . On obtient la relation du second degré suivante :

$$\frac{\varphi_s(\mathbf{r}, t)}{\varphi_i} = 1 + \frac{1}{r} \partial_r \left( \frac{U_r^2}{2} - rU_r \right), \quad (2.35)$$

équivalente à la relation écrite dans le cas d'un système tridimensionnel par T. Bertrand *et al.* [121]. Par intégration, on obtient finalement le champ de déplacement  $\mathbf{U}$  selon la coordonnée  $r$  :

$$U_r = r - \left[ r^2 + 2 \int_0^r \left( \frac{\varphi_s(\mathbf{r}, t)}{\varphi_i} - 1 \right) r dr \right]^{1/2}. \quad (2.36)$$

La concentration moyenne dans la goutte peut s'écrire  $\varphi_s(\mathbf{r}, t) \simeq \varphi_i R_i^2 / R^2$  (voir équation 2.19). On peut alors intégrer la relation 2.36 pour obtenir le champ de déplacement  $\mathbf{U}$  selon la coordonnée  $r$  :

$$U_r \simeq r - r \frac{R_i}{R}. \quad (2.37)$$

La dérivée particulaire de  $U_r$  permet alors de calculer le champ de vitesse  $u_s$  (voir équation 2.30) :

$$u_s = \frac{\partial_t U_r}{1 - \partial_r U_r} \simeq \frac{r}{R} \dot{R}. \quad (2.38)$$

Ceci montre de nouveau que la vitesse des particules suit exactement la vitesse du solide  $u_s = u$ . En effet, on retrouve l'équation 2.27 suggérée par les trajectoires des traceurs fluorescents sur la figure 2.18.

Cependant, le champ de concentration dans la goutte de référence ne peut pas être considéré comme homogène  $\varphi_i(\mathbf{r}, t) \neq \varphi_i$ . En effet, les gradients de concentration se sont développés dans la phase liquide et sont figés en phase gel. Grâce aux mesures de microspectroscopie Raman, on sait que le profil de concentration dans la goutte lorsque celle-ci gélifie est parabolique (voir figure 2.15 et la relation 2.22). Les mesures en microscopie de fluorescence permettent par ailleurs de mesurer le champ de déplacement  $\mathbf{U}$ . On est donc capable de définir plus rigoureusement le champ de concentration de référence  $\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_c(\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r}, t), t_i)$  :

$$\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_c(t_i) \left( 1 + \varepsilon(t_i) \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r}, t))^2}{R_i^2} \right) = \varphi_c(t_i) \left( 1 + \varepsilon(t_i) \frac{r^2}{R^2} \right). \quad (2.39)$$

La relation 2.33 donne alors le champ de concentration aux temps ultérieurs :

$$\varphi_s(\mathbf{r}, t) = \frac{R_i^2}{R^2} \varphi_c(t_i) \left( 1 + \varepsilon(t_i) \frac{r^2}{R^2} \right). \quad (2.40)$$

On démontre ainsi que les trajectoires radiales des particules fluorescentes dans la phase gélifiée imposent que si le profil de concentration dans la goutte est une parabole lorsque celle-ci gélifie alors le profil de concentration aux temps ultérieurs restera une parabole. C'est d'ailleurs ce qui est observé sur la figure 2.15.

Pour aller encore plus loin, on peut réécrire la condition aux limites qui s'applique au niveau du ménisque (équation 2.16) :

$$-[D(\varphi_s)\nabla\varphi_s]_{r=R} = \varphi_s(r=R)\dot{R}. \quad (2.41)$$

Dans cette équation, on peut remplacer  $\varphi_s$  par son expression (équation 2.40) pour calculer le coefficient de diffusion :

$$D(\varphi_s) = -\frac{1 + \varepsilon(t_i)}{2\varepsilon(t_i)} R\dot{R}. \quad (2.42)$$

On remarque que  $D(\varphi_s)$  ne dépend que de  $\varepsilon(t_i)$  qui définit la forme des gradients de concentration et de  $\dot{R}$  qui correspond à la vitesse de récession du ménisque avec le temps. Avec l'équation 2.5 qui décrit la dynamique de séchage de la goutte, on trouve alors :

$$D(\varphi_s) = \frac{1 + \varepsilon(t_i)}{2\varepsilon(t_i)} \frac{\tilde{D}}{\log(R/R_w)}. \quad (2.43)$$

Finalement, l'observation des trajectoires des traceurs fluorescents dans la goutte après la transition liquide/solide mène à la relation 2.43. Celle-ci indique que le coefficient de diffusion ne dépend que de l'inverse du logarithme du rayon de la goutte.

Reprenons les données de l'expérience présentée sur la figure 2.15. Après la transition liquide/solide, le rayon  $R$  varie de 720 à 560  $\mu\text{m}$ . Le terme en log passe donc de  $-3.97$  à  $4.22$ . Ceci prédit une variation pour  $D(\varphi_s)$  inférieure à 6%. Ce résultat est bien cohérent avec nos observations : après la transition liquide/solide ( $\varphi_s > 0.32$ ), le coefficient de diffusion reste quasiment constant  $D(\varphi_s) \approx (2 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (voir figure 2.16).

## 2.5 Discussions et conclusions

Le séchage d'une dispersion de Ludox AS a été étudié dans la géométrie de la goutte confinée. Les observations microscopiques montrent que l'évaporation dans la géométrie se modélise par un simple processus de diffusion. Ces observations démontrent par ailleurs que la goutte sèche sans accroche du ménisque ni dépôts sur les surfaces, jusqu'à la délamination et la fracture du matériau consolidé. L'ajout de traceurs, suivis en microscopie de fluorescence, révèle des flux convectifs dans la goutte pour des fractions volumiques inférieures à  $\varphi_c \approx 0.32$ , la concentration de gélification. Après cette transition, les traceurs sont figés dans le réseau gélifié de colloïdes qui continue de sécher de manière homogène. Grâce à la mesure *in situ* des profils de concentration dans la goutte nous avons estimé le coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox (voir figure 2.16). Ces travaux

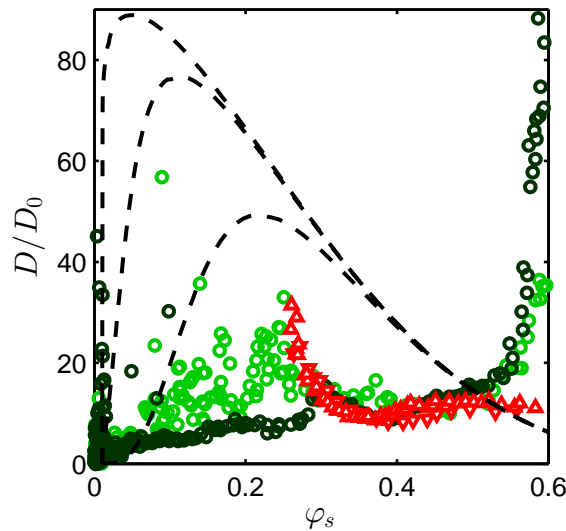


FIGURE 2.21 – Coefficients de diffusion collective adimensionnés obtenus dans nos expériences : en vert, les points obtenus par la méthode de pervaporation microfluidique décrite dans le chapitre 1, en rouge les points obtenus par la méthode de goutte confinée décrite dans ce chapitre (par souci de clarté seules deux expériences sont présentées ici). Les courbes pointillées correspondent aux prédictions théoriques de  $D(\varphi_s)$  calculées à partir du modèle de pression osmotique présenté dans l’annexe C pour différentes concentrations en sels :  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ .

ont été publiés dans le journal *Physical Review of Fluids* [2].

Sur la figure 2.21 sont présentés les résultats obtenus dans ce chapitre (points rouges) et ceux précédemment obtenus dans le chapitre 1 (points verts). Dans un premier temps, on peut observer que les résultats obtenus ont tous le même ordre de grandeur, à savoir 10 à 30 fois le coefficient  $D_0$  de Stokes-Einstein (pour  $0.24 < \varphi_s < 0.55$ ). Pour les deux expériences, le coefficient de diffusion collective des Ludox AS semble constant dans la gamme de fractions volumiques  $0.3 < \varphi_s < 0.55$  avec  $D(\varphi_s) \approx (2 \pm 0.5) \times 10^{-10}$  m $^2$ .s $^{-1}$ . Cependant, pour des fractions volumiques  $\varphi_s > 0.55$ , le coefficient de diffusion diverge fortement dans le cas des expériences de pervaporation microfluidique. Enfin, pour les fractions volumiques  $\varphi_s < 0.3$ , les résultats sont difficilement comparables car ils sont relativement bruités dans le cas des expériences microfluidiques.

Nous pouvons aussi comparer nos résultats avec ceux récemment publiés par L. Goehring *et al.* [4], présentés sur la figure 2.22. Leurs travaux rapportent des résultats similaires aux nôtres en étudiant la relaxation de gradients de concentration lors du séchage unidirectionnel, dans des cellules de Hele-Shaw, de différentes dispersions de Ludox (TM, HS et SM) dialysées contre des solutions salées à différentes concentrations. Les coefficients de diffusion rapportés sont 10 à 80 fois supérieurs au coefficient  $D_0$ . Pour des fractions volumiques  $0.25 < \varphi_s < 0.55$ , leurs coefficients semblent, comme dans nos expériences, constants pour tous les types de Ludox. Dans le cas des Ludox HS et TM, le coefficient diverge fortement lorsque la fraction volumique dépasse 0.55. À basse fraction volumique, la dispersion des données est attribuée à un artefact numérique (dérivée de données qui ne varie que très faiblement).

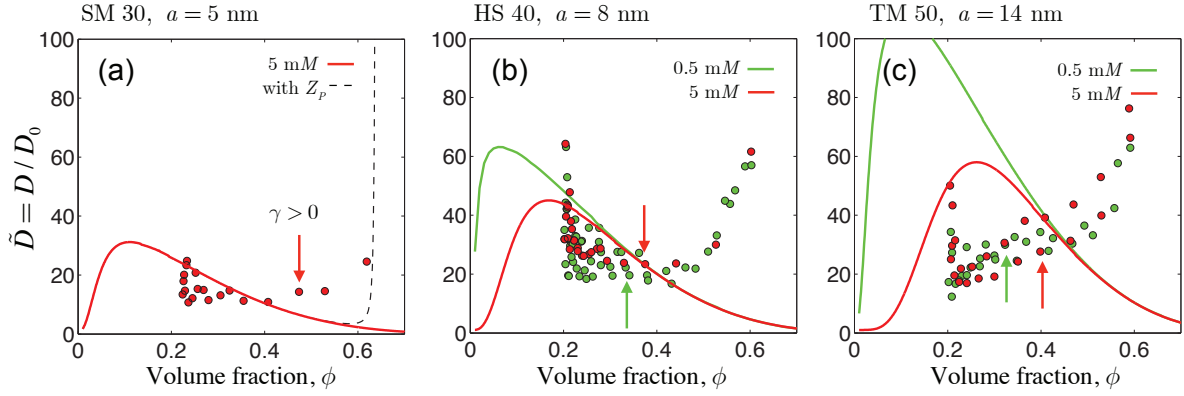


FIGURE 2.22 – Coefficients de diffusion collective adimensionnés, mesurés et prédits pour des dispersions de Ludox SM, HS et TM à différentes forces ioniques issus des travaux de L. Goehring *et al.* [4].

De manière générale, ces résultats présentent tous le même ordre de grandeur malgré quelques différences. Pour tous les cas expérimentaux, on observe une déviation significative du coefficient de Stokes-Einstein  $D_0$ . Le coefficient de diffusion collective de dispersions provient d'un couplage entre interactions colloïdales et résistance hydrodynamique [43, 122] et suit la relation de Stokes-Einstein généralisée :

$$D(\varphi_s) = \varphi_s \frac{k(\varphi_s)}{\eta_e} \frac{\partial \Pi}{\partial \varphi_s}, \quad (2.44)$$

avec  $k(\varphi_s)$  la perméabilité de la dispersion et  $\eta_e$  la viscosité de l'eau. Il est donc attendu pour des dispersions colloïdales dont les interactions électrostatiques sont fortes (forte compressibilité osmotique) et dont la résistance hydrodynamique du flux de solvant par rapport aux particules est faible, que le coefficient de diffusion collective soit plus grand que le coefficient de diffusion  $D_0$ . Ces phénomènes sont connus et ont déjà été observés plusieurs fois en utilisant des techniques de diffusion du rayonnement sur des dispersions très monodisperses [98, 123, 124].

En utilisant un modèle pour la pression osmotique des dispersions, il est possible de prédire l'évolution du coefficient de diffusion collective en fonction de la fraction volumique de la dispersion. À partir du modèle de cellule présenté en annexe C pour obtenir  $\Pi(\varphi_s)$ , nous présentons sur la figure 2.21, une prédiction théorique du coefficient de diffusion collective pour différentes dispersions de Ludox dialysées contre différentes solutions salées (courbes pointillées). Cette prédiction est aussi présentée dans les travaux de L. Goehring sur la figure 2.22 (courbes pleines). On constate que pour des fractions volumiques  $\varphi_s < 0.25$ , le coefficient de diffusion collective est très dépendant de la concentration en sels imposée. Les valeurs de  $D(\varphi_s)$  semblent ensuite se rejoindre pour des fractions volumiques  $\varphi_s > 0.4$ .

Le modèle diffère incontestablement des résultats expérimentaux. Dans le cas de la goutte confinée, la dispersion de Ludox utilisée n'a pas été dialysée et provient directement du lot commercial contrairement aux dispersions utilisées dans le cas des expériences de pervaporation microfluidique ou dans les travaux de L. Goehring. Pourtant, contrairement à la prédiction théorique, la concentration en sels ne semble pas, *a priori*, avoir

de rôle significatif sur le coefficient de diffusion collective. Le modèle pourrait seulement expliquer les valeurs de  $D(\varphi_s)$  obtenues par L. Goehring pour des fractions volumiques  $0.32 < \varphi_s < 0.45$ . En régime dilué ( $\varphi_s < 0.3$ ), les ordres de grandeur de  $D(\varphi_s)$  ne sont pas cohérents avec le modèle qui prédit des coefficients de diffusion 10 à 110 fois supérieurs au coefficient de Stokes-Einstein. Le modèle ne prévoit pas non plus de brusque remontée pour des fractions volumiques  $\varphi_s > 0.55$  observée dans les expériences de pervaporation microfluidique et dans les expériences de L. Goehring.

Nous proposons quelques pistes pour tenter d'expliquer la disparité entre les résultats et leur comparaison avec le modèle théorique proposé par L. Goehring.

**Validité du modèle :** Le modèle théorique prend en compte le facteur de sédimentation  $K(\varphi_s)$  dans l'expression de la perméabilité  $k(\varphi_s)$ . Dans le cas de sphères dures, il s'écrit :  $K(\varphi_s) = (1 - \varphi_s)^{6.55}$  [43, 125]. Notre modèle et celui proposé par L. Goehring utilisent cette expression mais sa validité pourrait être discutée dans le cas de dispersions chargées.

**Poroélasticité :** Un second point qui remet en cause la validité du modèle a été suggéré théoriquement dans le contexte du séchage unidirectionnel. R. Style *et al.* ont réécrit les équations de transport des colloïdes en prenant en compte des équations de poroélasticité dans la phase gélifiée [126]. Ils ont démontré que les équations de transport restent les mêmes mais que le coefficient de diffusion collective est modifié par les conditions aux limites et l'état de confinement du gel :

$$D(\varphi_s) = \varphi_s \frac{k(\varphi_s)}{\eta_e} \frac{3(1 - \nu)}{1 + \nu} \frac{\partial \Pi}{\partial \varphi_s}, \quad (2.45)$$

avec  $\nu$  le coefficient de Poisson du gel. Cette relation montre que les équilibres mécaniques et le confinement peuvent aussi avoir un impact sur le coefficient de diffusion collective de Stokes-Einstein généralisé (équation 2.44) connu pour décrire la relaxation des gradients dans le cas de dispersions liquides. En reprenant les équations de C. MacMinn [119] qui gouvernent les grandes déformations dans le cadre de la poroélasticité linéaire, on retrouve le résultat démontré par R. Style *et al.* Cependant, les géométries utilisées nécessitent l'écriture des équations de poroélasticité dans un cadre non linéaire.

**Effet des sels :** Le modèle théorique qui permet d'estimer la pression osmotique  $\Pi(\varphi_s)$  présente une différence importante avec les cas expérimentaux qui pourrait expliquer les divergences entre modèle et expériences. En effet, le modèle prédit que les dispersions de particules chargées excluent la majorité des contre-ions selon le principe d'exclusion de Donnan [58], détaillé en annexe C. Ceci présente une différence majeure avec les cas expérimentaux. Dans le cas de la goutte confinée, les ions (initialement contenus dans le lot commercial) se concentrent nécessairement pendant le séchage de la goutte. Dans les deux autres cas expérimentaux (pervaporation microfluidique et séchage unidirectionnel dans une cellule de Hele-Shaw), on ne connaît pas vraiment la concentration en ions dans la dispersion après la dialyse en raison de l'effet Donnan. De plus, on ne sait pas non plus comment ils diffusent ou sont conduits au cours de l'expérience (voir la discussion dans le chapitre 1, page 44). L'effet des sels sur le coefficient de diffusion collective de la dispersion reste donc indéterminé.

**Convection naturelle :** Un autre phénomène à garder en tête pour discuter ces résultats est la convection naturelle. Dans toutes les configurations, lorsque la dispersion est dans un état liquide ( $\varphi_s < 0.32$ ), les gradients de concentration induisent des flux convectifs. Ces flux ne devraient pas *a priori* influencer les gradients qui les génèrent si la géométrie est confinée et que le nombre de Rayleigh est inférieur ou proche de 1 [116] (voir discussions page 75). Cependant les géométries utilisées sont à la limite de validité des approximations nécessaires pour cette hypothèse.

**Contraintes induites pendant le séchage :** À hautes fractions volumiques, nous observons une forte remontée du coefficient de diffusion collective dans le cas des expériences de séchage unidirectionnel. La déformation de la géométrie pendant le séchage pourrait être évoquée pour justifier cette observation. En effet, les contraintes induites lors du séchage des dispersions de Ludox déforment significativement les canaux microfluidiques ou les cellules de Hele-Shaw et pourraient mener à une estimation faussée du coefficient de diffusion. Cependant, nous resterons ici prudents car nous ne savons pas si ces déformations peuvent être réellement à l'origine de la remontée du coefficient de diffusion collective pour  $\varphi_s > 0.55$ .





# Chapitre 3

## Mesure *in situ* de contraintes induites lors du séchage

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux contraintes mécaniques induites par le séchage de fluides complexes. En effet, ces contraintes peuvent générer des déformations importantes, des phénomènes de délamination (détachement du substrat) ou de fracturation du matériau sec. L'objectif de ce chapitre est de proposer une méthode originale de mesure *in situ* de contraintes pendant le séchage confiné de fluides complexes. Cette méthode est notamment appliquée au séchage de dispersions de Ludox présentées dans les chapitres précédents. Nous proposons finalement un modèle basé sur la théorie de la poroélasticité linéaire afin d'expliquer les résultats obtenus.

### 3.1 État de l'art

#### 3.1.1 Pourquoi mesurer des contraintes pendant le séchage ?

La figure 3.1 présente différents réseaux de fractures. Ces réseaux sont observables à des échelles macroscopiques (colonnes de basalte, terre séchée) et microscopiques (films colloïdaux ou polymères). Ils sont parfois aléatoires, parfois ordonnés et sont observés dans des contextes variés : des œuvres picturales [127, 128], de la terre sèche [129–132], divers revêtements [102, 133, 134] ou encore des gouttes de sang [135, 136] pour citer quelques exemples. Dans les exemples de la figure 3.1, la formation de ces réseaux de fractures a une histoire commune : l'évaporation du solvant d'un fluide complexe. Ces fractures correspondent en effet à des relaxations de contraintes mécaniques qui se sont accumulées lors de l'évaporation de solvant d'une phase initialement liquide. La relaxation de ces contraintes mécaniques peut se manifester sous la forme de fractures comme indiqué plus haut mais aussi sous la forme de déformations, d'instabilités [108, 114, 115, 137, 138], de délamination [134, 139, 140] ou encore de bandes de cisaillement [141, 142].

L'étude des contraintes mécaniques induites pendant le séchage est importante pour de nombreux domaines :

- Les industriels de l'impression et du revêtement sont les premiers concernés par les problématiques de séchage. En effet, les contraintes accumulées lors du séchage doivent être comprises pour élaborer la formulation d'encre ou de peintures qui ne déformeront pas leur substrat, qui ne s'en décolleront pas et qui ne craqueront

pas pendant l'évaporation du solvant [102].

- Les fractures sont aussi un problème rencontré pour la fabrication de cristaux colloïdaux ou de matériaux photoniques. Ces problèmes limitent notamment la taille des dispositifs qu'il est possible d'élaborer [143–145].
- L'étude du séchage et des fractures trouve aussi une application dans le domaine de la géologie [129, 131]. Par exemple, les recherches dans ce domaine permettent de comprendre la formation des réseaux observés sur la terre séchée (figure 3.1 (f)) ou encore les réseaux géométriques formés par les colonnes de basalte en Irlande du Nord (figure 3.1 (d)) [130, 132]. Plus récemment, ces études ont permis de suggérer l'existence d'une ancienne activité volcanique sur Mars [146].
- Dans le domaine de la médecine ou de la biologie, l'étude des motifs formés par une goutte de sang séché (figure 3.1 (e)) permettrait de diagnostiquer des maladies [135, 136] ou de déterminer les conditions de séchage pour répondre aux besoins d'une enquête policière [147]. Pour aller encore plus loin, l'étude de la formation de réseaux de fractures pourrait expliquer les motifs observés sur la tête des crocodiles du Nil ou la peau de melons [148, 149].
- Étudier les fractures dans les œuvres d'art (figure 3.1 (a)) permet de vérifier l'authenticité ou l'âge de la peinture [127]. Ce cas est un peu particulier. En effet, les craquelures peuvent provenir du séchage de la peinture mais aussi d'autres phénomènes comme le vieillissement, l'environnement ou les contraintes appliquées sur la toile au cours des années [128].

On peut aussi citer des exemples plus ciblés liés aux expériences de pervaporation microfluidique menées au laboratoire (voir figure 3.2). Pour rappel, la pervaporation microfluidique permet de concentrer continûment des mélanges dans des canaux en évaporant le solvant (voir chapitre 1) jusqu'à la formation d'un état dense [3]. Cet outil microfluidique est exploité afin de décrire de façon qualitative et quantitative le procédé de concentration de solutions ou de dispersions colloïdales [3, 28–31]. La pervaporation microfluidique permet aussi de fabriquer des micro-matériaux [32], d'explorer des diagrammes de phase [3, 29, 35] ou encore de mesurer des coefficients de diffusion [1, 112]. L'observation de déformations importantes, de délamination et de fractures au cours des expériences de pervaporation microfluidique sont souvent rapportées [32, 33, 35, 89]. Ces observations ont aussi été évoquées dans le chapitre 1 avec l'utilisation de dispersions de Ludox (voir figure 1.29, page 43). Ces déformations limitent malheureusement les études quantitatives ou la fabrication de micro-matériaux. Par exemple, dans les travaux de N. Ziane *et al.* [35], la déformation des canaux limite la caractérisation de diagrammes de phase aux basses concentrations. Dans le chapitre 1, page 45, la déformation des canaux ne permet pas d'assurer l'exactitude des mesures de champs de concentration ou de profil de vitesse. Dans les travaux de C. Laval *et al.* [33], la déformation des canaux empêche la fabrication de micromatériaux aux dimensions contrôlées (voir figure 3.2 (c)).

L'ensemble de ces exemples illustre la diversité des domaines touchés par les contraintes induites par le séchage de fluides complexes. La compréhension de ces phénomènes est essentielle pour limiter les déformations ou les fractures. Il faut alors comprendre l'origine des contraintes accumulées pendant le séchage. Pour cela, il est essentiel de les quantifier.

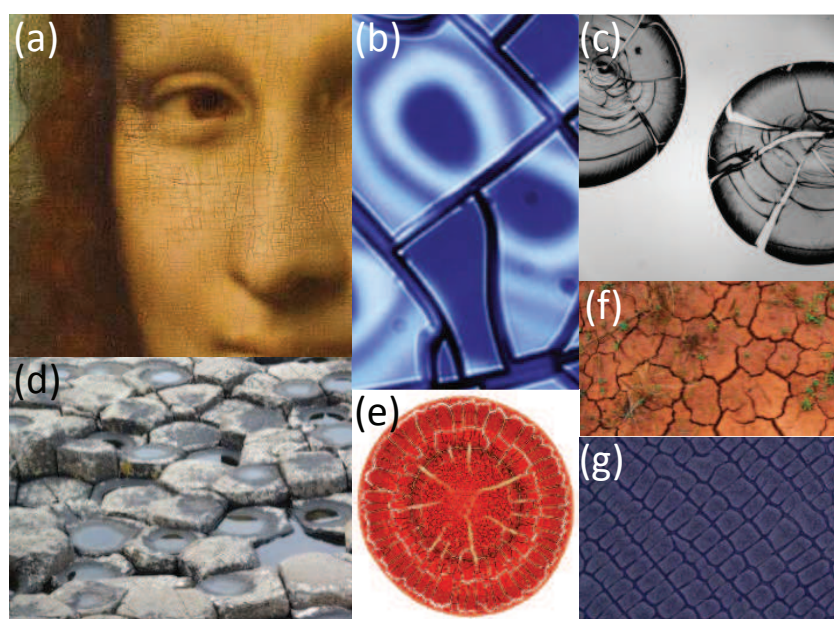


FIGURE 3.1 – Réseaux de fractures qui apparaissent à la suite de l'évaporation d'un solvant. (a) Exemple de fractures sur une œuvre d'art. (b) Fractures dans un film colloïdal [134]. (c) Fractures observées sur des gouttes de dispersions de Ludox séchées sur une lame de verre. (d) Colonnes hexagonales observées en Irlande du Nord formées suite à une coulée de lave basaltique. (e) Craquelures sur une goutte de sang séché [135]. (f) Motifs observés sur de la terre sèche. (g) Fractures obtenues après séchage d'une solution de polymère [133].

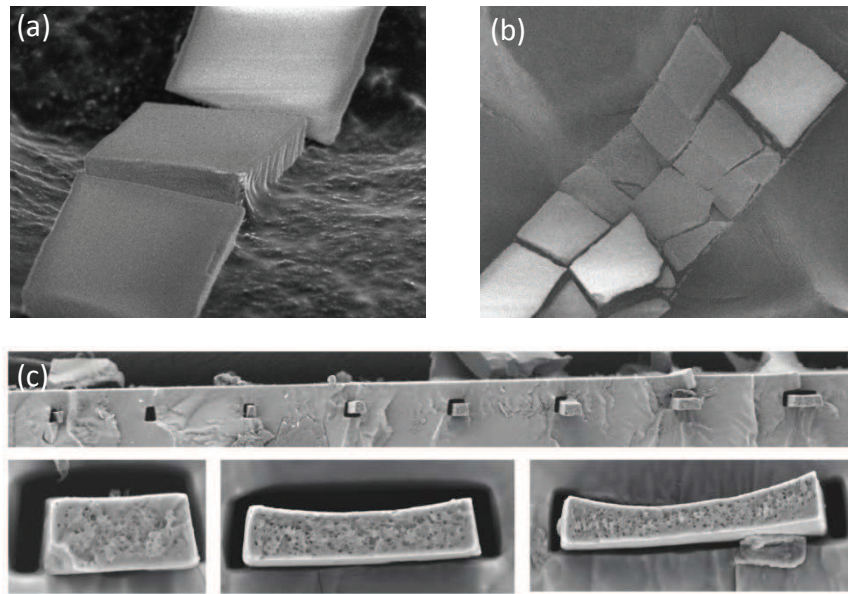


FIGURE 3.2 – Images MEB de matériaux fabriqués par microévaporation. (a) Micromatériaux de nanoparticules d’or et de silice [32]. (b) Micromatériaux à base de nanoparticules de silice [89]. (c) Vue en coupe de micromatériaux PVA/nanotubes de carbone toujours incrustés dans la matrice PDMS [33]. Pour (a) et (b), la largeur des matériaux est de l’ordre de  $100\ \mu\text{m}$ . Pour (c), les largeurs sont  $45$ ,  $90$  et  $150\ \mu\text{m}$ .

Dans la suite de ce chapitre, nous proposons un inventaire de techniques développées, à notre connaissance, pour mesurer des contraintes pendant le séchage. Nous présentons ensuite une nouvelle technique de mesure originale afin de mesurer *in situ* les contraintes tout au long de l’évaporation d’une goutte confinée.

### 3.1.2 Techniques de mesure existantes

Pour quantifier des contraintes mécaniques lors du séchage, peu de techniques expérimentales sont rapportées dans la littérature.

Les méthodes qui mesurent les contraintes pendant le séchage de films minces sont les plus mentionnées. La figure 3.3 (a) présente le principe de ces techniques. Il repose sur la détermination de la courbure du substrat sur lequel le film liquide est initialement déposé. La figure 3.3 (b) présente la méthode classique utilisée pour mesurer des rayons de courbure pendant le séchage de films minces. Le film liquide est déposé sur un substrat flexible. Un laser permet de détecter la position du substrat. Lorsque le solvant s’évapore, les contraintes générées déforment le substrat. La déviation du laser permet d’estimer le rayon de courbure du substrat.

En 1909, G. Stoney propose un modèle permettant de calculer les contraintes résiduelles après le séchage d’un film métallique, à partir du rayon de courbure du substrat. Ce modèle a été repris dans de nombreux travaux pour calculer des contraintes résiduelles [150–154]. Le modèle suppose que l’épaisseur du substrat, l’épaisseur du film, le

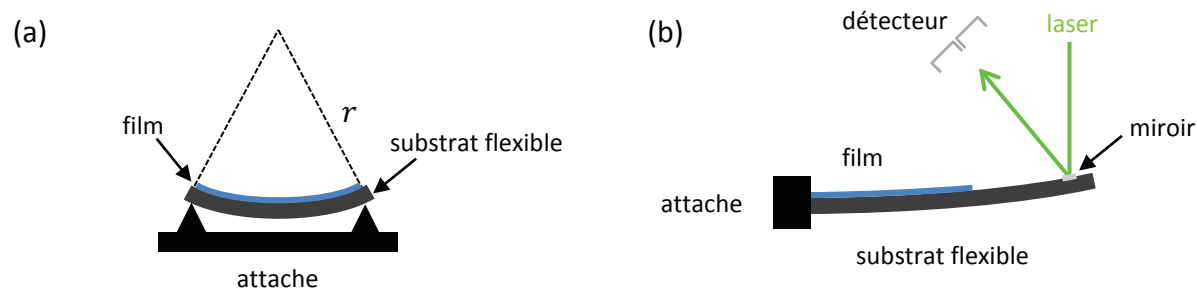


FIGURE 3.3 – (a) Principe de mesure de contraintes induites par le séchage de films minces par détermination du rayon de courbure du substrat. Les déformations induites permettent de quantifier la contrainte moyenne à partir de l'équation de G. Stoney [163]. (b) « Cantilever beam deflection method » : lorsqu'un film mince sèche sur un substrat flexible, un laser permet de détecter la position du substrat. La déviation du laser induite par la déformation du substrat pendant le séchage renseigne sur les contraintes générées. Figure adaptée de la revue de L. Francis *et al.* [164].

module élastique et le coefficient de Poisson du substrat sont connus. La méthode et le modèle ont par la suite été développés pour calculer des contraintes tout au long du séchage de films polymères [155, 156] ou de films colloïdaux [157–162]. L'utilisation de cette méthode reste cependant complexe et imprécise. Pour utiliser les modèles, des hypothèses sur la déformation du film et du substrat, les propriétés mécaniques du film et du substrat, l'homogénéité du séchage et de la contrainte ou encore l'épaisseur du film doivent être considérées.

Dans cette continuité, des méthodes optiques sont développées pour imager la distribution des contraintes dans l'ensemble du film pendant son séchage. Ces méthodes sont basées sur la mesure de la déformation du substrat par des techniques basées sur l'étude de franges d'interférence [165, 166] ou de rayons biréfringents [167, 168].

La spectroscopie infrarouge a aussi été utilisée pour mesurer des contraintes dans des films polymères. En effet, les forces appliquées ont une influence sur la position, l'intensité ou la forme des bandes d'absorption infrarouges [169]. Ces mêmes effets ont été rapportés en spectroscopie Raman [170]. Ces méthodes spectroscopiques ont pour avantage de s'affranchir de la connaissance des propriétés mécaniques du film et du substrat et offrent la promesse d'une bonne résolution spatiale [164]. Ces méthodes présentent cependant l'inconvénient de sonder les déformations de matériaux qui déforment les vibrations moléculaires. Elles sont donc limitées à certains matériaux.

Depuis quelques années, l'utilisation de la microscopie à traction de force s'impose aussi comme une méthode de mesure de contraintes pendant le séchage de films [171–175]. La figure 3.4 résume le principe de cette méthode. Le film liquide sèche sur un substrat élastique. Des traceurs fluorescents intégrés dans le substrat permettent de suivre sa déformation pendant le séchage du film. De la même manière que précédemment, cette méthode est une mesure indirecte des contraintes induites par le séchage de films et nécessite la connaissance des propriétés mécaniques du substrat.

La figure 3.5 présente une autre méthode originale proposée par F. Boulogne *et al.*

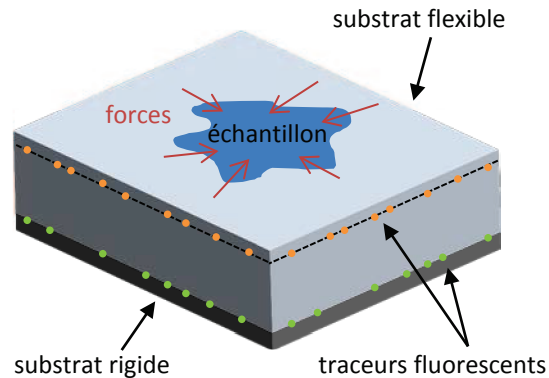


FIGURE 3.4 – Principe de la microscopie à traction de forces. Un substrat mou est fixé sur une base rigide. Des particules fluorescentes sont intégrées à la base du substrat et au niveau de la surface. La mesure du déplacement des traceurs fluorescents à la surface par rapport à ceux immobiles à la base permet d'estimer les forces appliquées par l'échantillon sur le substrat. Figure adaptée de R. Style *et al.* [174].

[176]. Des gouttes de dispersions colloïdales sont déposées sur de films fins d'élastomères eux-mêmes déposés sur un liquide. Le séchage des gouttes va provoquer le recroquevillement du film de PDMS. L'étude des plis formés permet de remonter aux contraintes induites lors du séchage des gouttes. Cette méthode nécessite cependant des conditions spécifiques sur les films élastomères et des conditions d'adhésion du film sur le substrat.

Nous verrons plus tard (voir page 115) que la théorie de la poroélasticité est largement utilisée afin de prédire les contraintes générées par le séchage de fluides complexes [105,177–180]. La résolution des modèles établis nécessite cependant la connaissance des équations constitutives des matériaux. En particulier, la micro-indentation permet de mesurer leurs propriétés mécaniques afin de prédire les contraintes induites lors de l'évaporation [181] grâce à la théorie de la poroélasticité. Ces mesures sont invasives mais permettent de calculer les contraintes résiduelles dans les matériaux pour prévoir l'apparition ou même la largeur des fractures.

## 3.2 Proposition d'une nouvelle méthode de mesure

Dans cette partie, nous proposons une méthode originale de mesure directe et *in situ* de contraintes pendant le séchage de gouttes confinées.

### 3.2.1 Principe

La figure 3.6 schématise l'expérience de mesure de contraintes que nous avons développée. Nous utilisons la géométrie de la goutte confinée présentée dans le chapitre 2. Pour résumer, une goutte est confinée entre deux wafers préalablement revêtus d'une fine

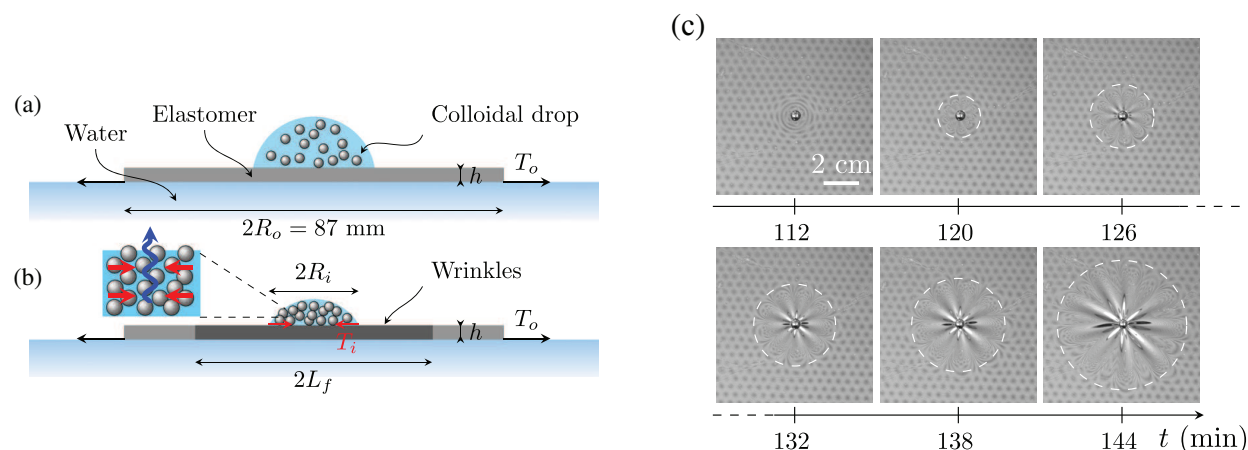


FIGURE 3.5 – Schéma du montage expérimental de F. Boulogne *et al.* [176]. (a) Un film mince d'élastomère flotte sur un bain d'eau. Une goutte de dispersion colloïdale est déposée sur le film. (b) Au cours du séchage, des rides se forment sur le film d'élastomère. Ces rides sont utilisées pour quantifier les forces qui sont entrées en jeu pendant le séchage de la dispersion. (c) Séchage d'une goutte de Ludox SM sur un film flottant.

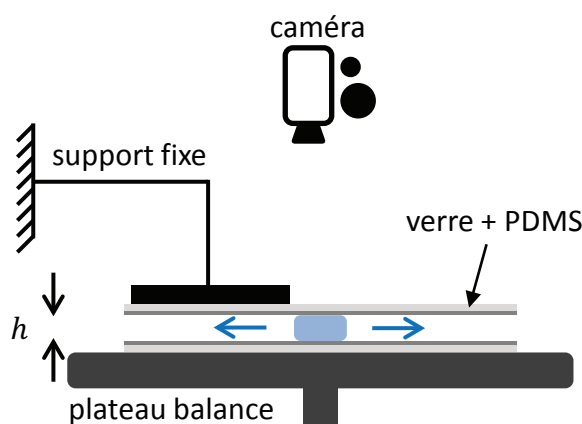


FIGURE 3.6 – Principe de mesure directe de contraintes.

couche d'un revêtement hydrophobe (voir A pour plus de détails). La goutte s'évapore à l'interface air/solvant au niveau du ménisque.

La différence fondamentale avec le système décrit dans le chapitre 2 réside dans la manière de maintenir la distance  $h$  entre les deux wafers. En effet, dans ce montage, nous n'utilisons plus de « spacers ». Ici, l'un des wafers est attaché à un support fixe et le second est fixé sur le plateau d'une balance. C'est le principe de fonctionnement de la balance qui permet de garder la distance  $h$  entre les deux wafers fixe.

La balance utilisée est une balance à compensation électromagnétique de force. La plupart des balances de précision électroniques vendues aujourd'hui utilisent ce mode de fonctionnement. Celui-ci est résumé sur la figure 3.7. La force appliquée par un poids sur le plateau de la balance provoque le déplacement d'une languette de position face à une cellule opto-électronique. Un circuit électronique détecte alors un changement de tension



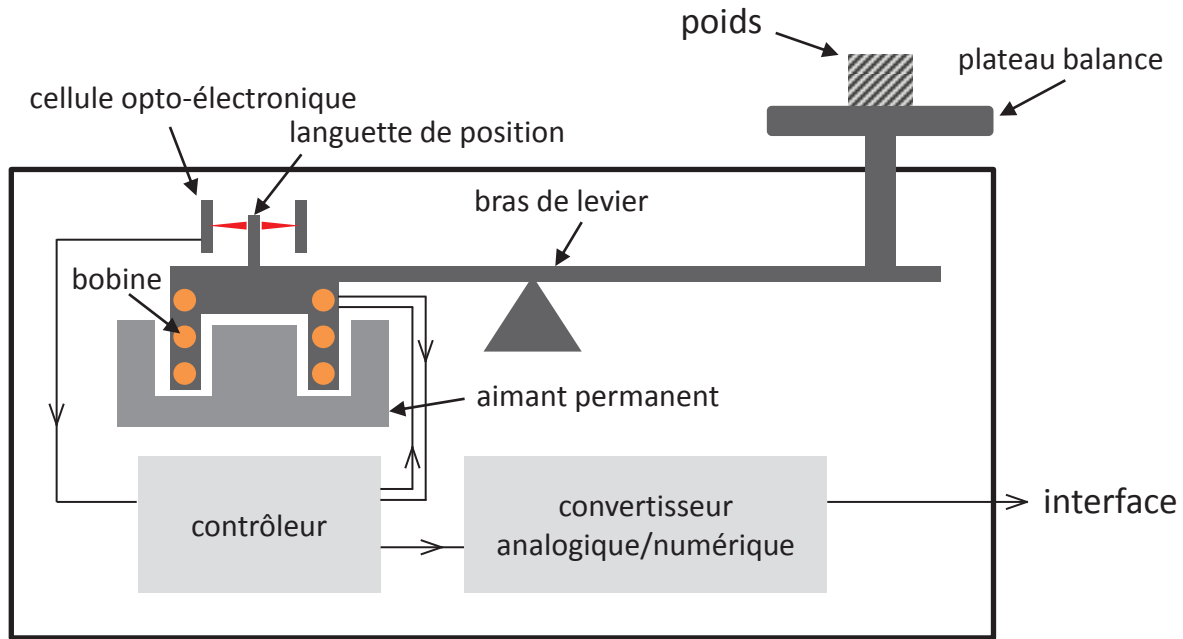


FIGURE 3.7 – Principe de fonctionnement d'une balance à compensation électromagnétique de force.

puis rétablit le système dans sa position initiale. La force de réaction nécessaire pour compenser le déplacement est générée par des bobines de compensation placées dans un champ électromagnétique d'aimants permanents. La force de réaction permet de mesurer la charge déposée sur le plateau.

Avec ce principe, le plateau de la balance est maintenu à une position fixe constante quelle que soit la force appliquée sur le plateau. Le wafer attaché au plateau de la balance garde donc lui aussi une position fixe. Le second wafer est attaché à un support qui garde la même position tout au long d'une expérience. C'est ainsi que la distance  $h$  est maintenue constante.

Nous tirons donc profit du principe de la balance pour mesurer les contraintes générées lors du séchage d'une goutte entre les deux wafers. Au cours d'une expérience de séchage, si des contraintes sont générées, la balance indiquera une masse. Cette masse est équivalente à la force de réaction nécessaire pour compenser le déplacement du plateau et donnera donc directement une valeur de contrainte, en connaissant l'aire de la goutte.

Comme dans le chapitre précédent, les wafers sont recouverts d'une fine couche d'un revêtement hydrophobe. Pour les expériences présentées dans ce chapitre, il s'agit d'une fine couche de PDMS (voir annexe A). Ce revêtement permet au ménisque de glisser librement sur le substrat. Il n'y a donc pas d'adhésion avec le substrat lors de la mesure. Avec cette méthode, on mesure la contrainte moyenne qui s'accumule pendant le séchage d'une goutte en s'affranchissant de la connaissance des propriétés du substrat.

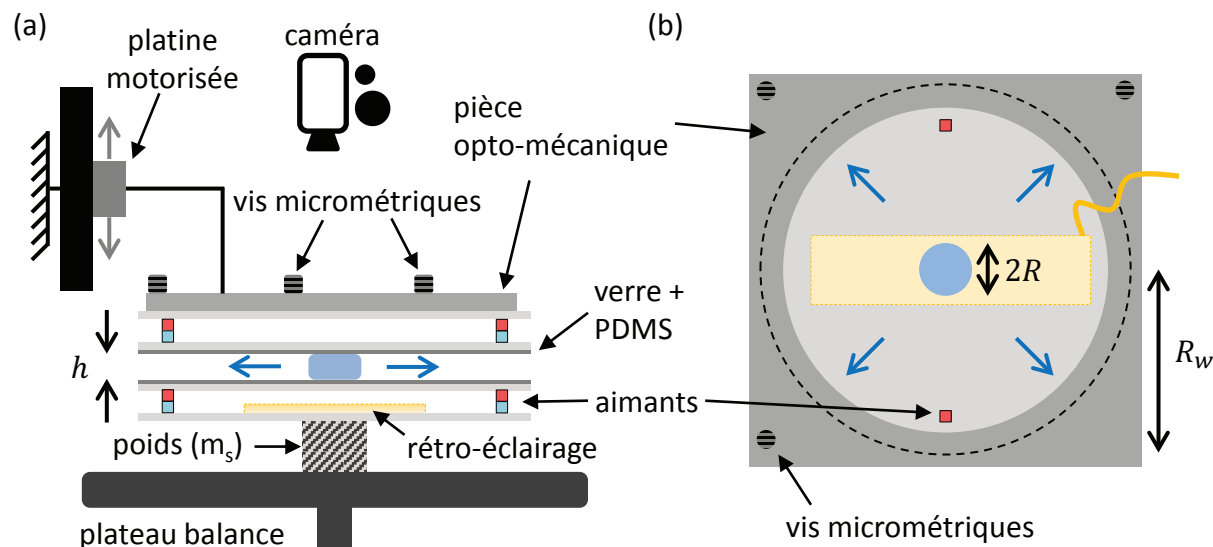


FIGURE 3.8 – Schéma détaillé du montage expérimental. (a) Vue de côté. (b) Vue de dessus.

### 3.2.2 Montage expérimental

Les figures 3.8 et 3.9 présentent le schéma détaillé et quelques photographies du montage expérimental. Le rôle de chaque composant du montage sera détaillé dans les paragraphes suivants. Brièvement, le montage se compose d'une balance sur laquelle est placé un poids (de masse  $m_s$ ) surmonté d'un premier wafer. Sur ce premier wafer repose un système de rétro-éclairage. Le wafer revêtu de PDMS sur lequel une goutte sera déposée est fixé au premier wafer grâce à des aimants. Le second wafer vient confiner la goutte grâce à une platine motorisée. Ce wafer est lui aussi fixé à l'aide d'aimants sur un autre wafer solidement attaché à la platine par l'intermédiaire d'une pièce opto-mécanique équipée de trois vis micrométriques. Le dispositif est surmonté d'un système de visualisation. La caméra et la balance sont connectées à un ordinateur pour acquérir les données.

#### Caractéristiques de la balance

La balance utilisée est une balance de précision Mettler-Toledo (modèle AB204-S). Le temps de réponse de la balance est inférieur à la seconde. Les données constructeur indiquent que la balance choisie mesure des masses à 0.1 mg près, sa répétabilité est de 0.1 mg et sa linéarité est de 0.2 mg. La capacité maximale de la balance est de 220 g. Ce type de balance est extrêmement sensible aux courants d'air dans la pièce. Elle est généralement fournie avec des vitres de protection. Pour les besoins de l'expérience, ces vitres ont dû être démontées. Pour limiter les courants d'air qui pourraient perturber les mesures, le montage a été placé dans une boîte fermée (voir les photographies de la figure 3.9).

Nous verrons par la suite que le séchage de gouttes de dispersions colloïdales génère des forces de tension importantes et des masses effectives très négatives. Nous avons rapidement remarqué que la balance saturait et ne pouvait pas mesurer des masses inférieures à  $-20$  g. Pour contourner ce problème de saturation, une masse  $m_s \approx 60$  g est déposée sous les wafers sur le plateau de la balance. Ce poids initial ajouté au poids des wafers

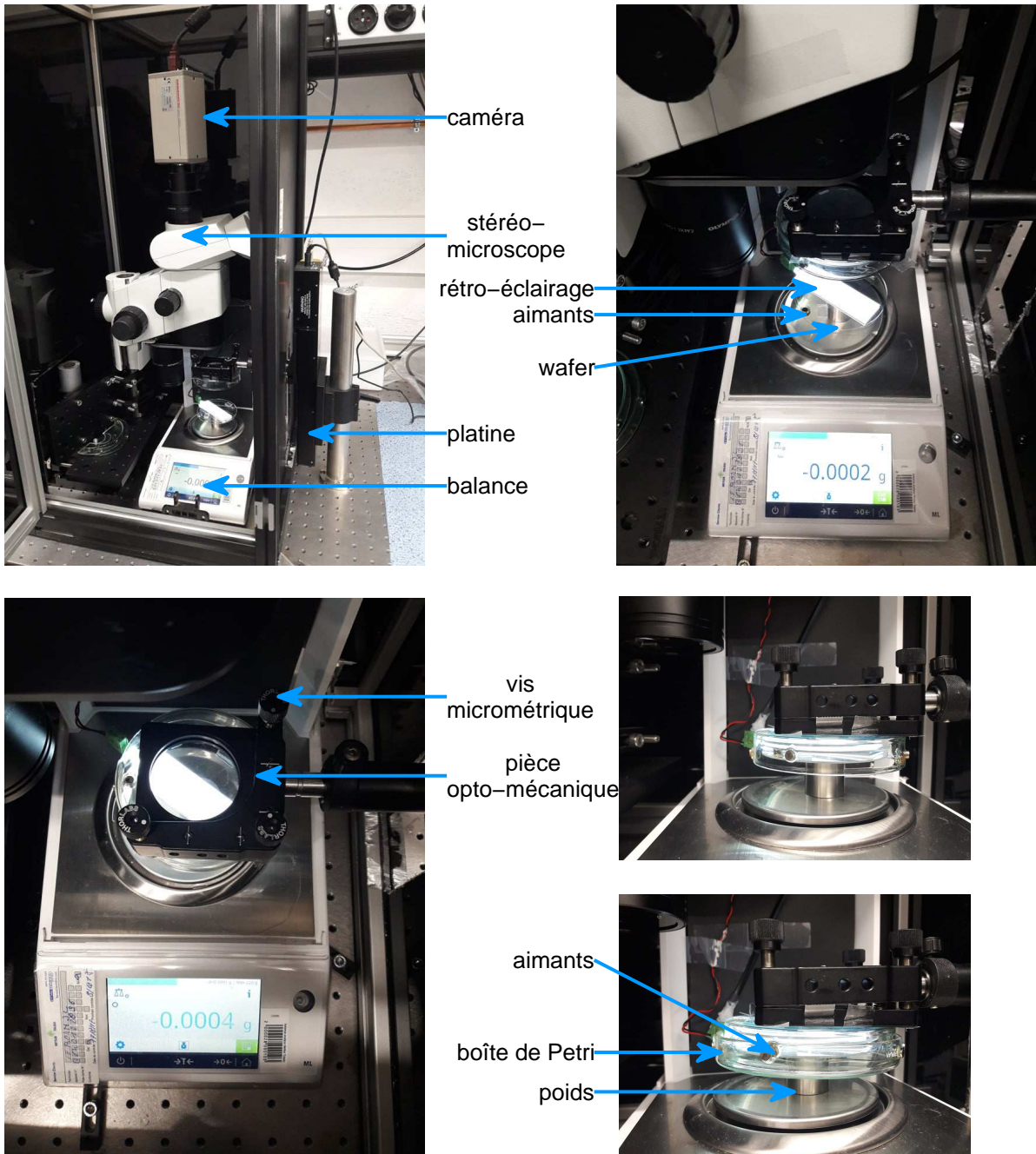


FIGURE 3.9 – Photographies du montage expérimental.

permet ainsi de mesurer des masses jusqu'à  $-100$  g.

## Visualisation

Le séchage de la goutte est observé par dessus grâce à un stéréomicroscope. Une caméra surmonte le stéréomicroscope et permet de suivre l'évolution de la goutte tout au long de l'expérience. Pour garantir la meilleure qualité d'image possible, nous avons choisi un système de rétro-éclairage à placer en dessous de l'échantillon. Un système de rétro-éclairage de bonne qualité mesure en moyenne  $20 \times 20$  cm<sup>2</sup> et pèse bien plus lourd que la masse maximale mesurable par la balance.

Pour des raisons pratiques, nous avons donc retenu un module LED de taille  $10 \times 2$  cm<sup>2</sup> et de masse proche de 6 g (White LED Backlight, Adafruit). Le module est alimenté par un générateur externe. La faible taille permet de s'adapter à la géométrie du montage. L'alimentation externe au module et la faible masse permettent quant à elles de ne pas saturer la balance. L'homogénéité de l'illumination n'est pas parfaite en raison de ces compromis mais permet tout de même une observation du séchage de la goutte et un suivi du ménisque au cours du temps (voir annexe D).

## Confinement de la goutte

La goutte est déposée sur le wafer fixé sur le plateau de la balance. Elle est ensuite confinée en approchant le second wafer. Une platine motorisée est utilisée pour positionner le second wafer. La platine utilisée pour ce montage est une platine Thorlabs LTS150. Elle permet une translation de 15 cm en quelques secondes et peut supporter un poids de 4 kg sans perdre en précision lorsqu'elle est utilisée à la verticale. Sa précision est inférieure à  $5 \mu\text{m}$ . Elle est actionnée via *Matlab* à partir d'un contrôle *ActiveX*. Le code *Matlab* permet de choisir sa position, notée par la suite  $d$  par rapport à sa position zéro (voir figure 3.10 (a)). Une étape de calibration est réalisée afin de relier cette position  $d$  avec la distance entre les deux wafers.

Pour cela, nous prélevons une goutte de diméthylsulfoxyde (DMSO) de volume  $V$  à l'aide d'une micropipette que nous disposons au centre du wafer dans notre géométrie. Typiquement, nous utilisons un volume  $V = 2 \mu\text{L}$ . Le DMSO est choisi pour sa densité proche de celle de l'eau. En effet, les micropipettes étant calibrées avec de l'eau, le choix d'un liquide de densité proche permet de faire l'hypothèse que le volume indiqué par la micropipette est quasiment égal au volume réellement prélevé. Le DMSO est aussi choisi pour sa faible pression de vapeur saturante ce qui permet de s'assurer qu'il ne s'évapore pas pendant le temps de la calibration ( $< 15$  min). Grâce à la platine motorisée, nous approchons le wafer supérieur par pas de  $10 \mu\text{m}$ . Pour chaque pas, une image de la goutte est enregistrée. On arrête la descente lorsqu'un saut de masse important est relevé par la balance. En effet, l'augmentation significative de la masse indique que les deux wafers se touchent.

L'image de la goutte permet de connaître son aire  $A$ . Connaissant son volume  $V$  et en supposant que la goutte adopte une forme cylindrique, on remonte ainsi à la distance  $h$  entre les deux wafers :  $h = V/A$ . L'étape de calibration est fastidieuse. Au cours des

premiers tests, la distance  $h$  minimale qui sépare les deux wafers était d'ailleurs de l'ordre de  $300 - 400 \mu\text{m}$ . Au-delà, les wafers étaient en contact car ils n'étaient pas strictement parallèles.

Pour faire face à cette difficulté, une pièce opto-mécanique équipée de trois vis micrométriques a été fixée sur le support qui maintient le wafer supérieur. Il s'agit en fait d'une monture pour miroir généralement utilisée pour réaliser des montages optiques (Thorlabs, KS2T). Cette pièce permet d'ajuster le wafer supérieur grâce aux vis micrométriques pour que celui-ci soit le plus parallèle possible à celui fixé sur la balance. L'ajustement est d'abord effectué grossièrement avec un niveau à bulle. Il est ensuite réalisé plus finement, pas à pas, en utilisant la méthode de calibration : on mesure la nouvelle distance  $h$  à chaque fois que les vis sont tournées. L'objectif est d'atteindre une distance  $h$  minimale sans que les wafers ne soient en contact.

On trace sur la figure 3.10 (b) la distance  $h$  entre les wafers en fonction de la distance  $d$  parcourue par la platine. Pour la calibration présentée ici, la distance minimale pour  $h$  était d'environ  $80 \mu\text{m}$ . Au-delà, le signal de masse de la balance indique que les wafers sont en contact. La droite obtenue valide la méthode de calibration : la distance  $h$  décroît linéairement avec la position de la platine. On peut alors définir la position de la platine en fonction de la distance  $h$  désirée. Avec la calibration présentée sur la figure 3.10 (b), on montre qu'on est capable d'obtenir une distance  $h < 100 \mu\text{m}$  au centre des wafers sans que les deux wafers ne soient en contact. Le rayon des wafers vaut  $R_w = 3.81 \text{ cm}$ . Dans ce cas, l'angle entre les deux wafers est *a priori* inférieur à  $0.15^\circ$ .

Cette calibration a été reproduite plusieurs fois pour estimer la précision sur  $h$ , avant et après une expérience de mesure de contraintes, avant et après nettoyage des wafers. On estime une erreur inférieure à  $5 \mu\text{m}$  lorsque les wafers ne sont pas remplacés. Avec de nouveaux wafers, l'erreur est de l'ordre de la dizaine de microns. Par la suite, la calibration a été systématiquement reproduite après un changement de wafers. Cependant, nous verrons plus tard que la distance  $h$  influence peu les mesures de contraintes réalisées et que cette erreur est négligeable.

Typiquement pour les expériences qui seront présentées par la suite, on se place à une hauteur  $h \approx 200 \mu\text{m}$  pour mimer les expériences réalisées dans le chapitre 2.

### Nettoyage des wafers

Pour s'assurer de la reproductibilité des expériences et limiter l'accroche de la ligne de contact, les wafers doivent être nettoyés ou remplacés régulièrement. Pour ne pas démonter le montage après chaque expérience, des aimants ont été utilisés. On prépare alors indépendamment les wafers « mobiles » revêtus de PDMS sur lesquels on colle des aimants. D'autres aimants collés sur le montage permettent d'attacher et de détacher facilement les wafers « mobiles ».

Les aimants ont été choisis de manière à ce qu'ils résistent à une contrainte importante pour qu'ils ne se détachent pas lors d'une expérience (force de traction de  $1 \text{ kg}$ ). Pour qu'ils ne perturbent pas les mesures de la balance, il a été vérifié que la distance entre les aimants et le plateau de la balance était suffisante. Enfin, les aimants sont placés

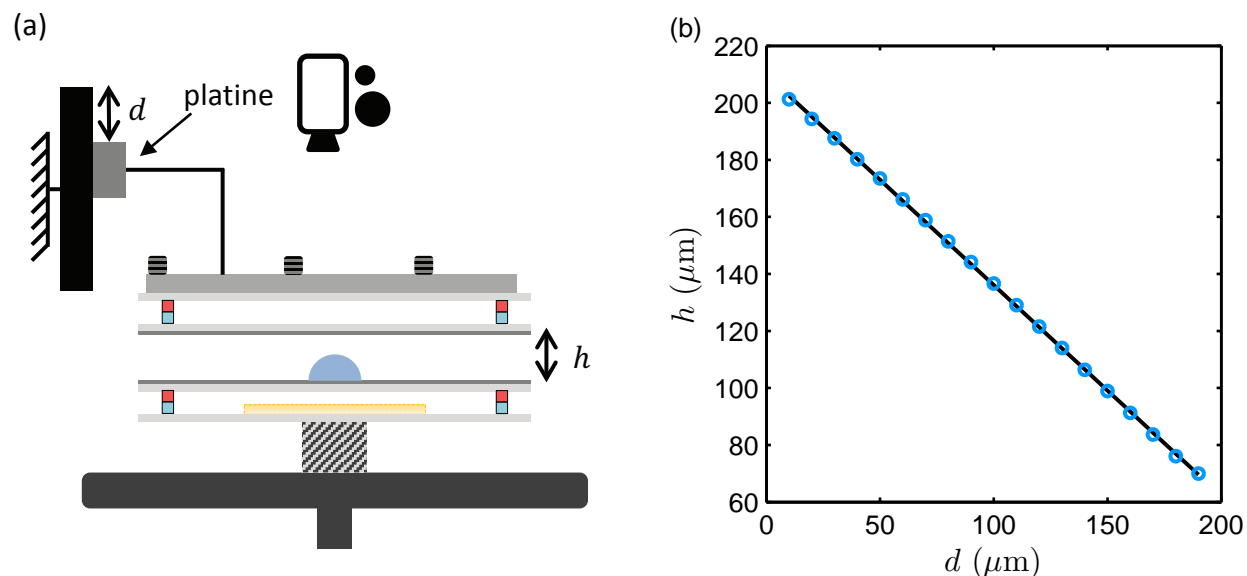


FIGURE 3.10 – (a) Schéma du montage expérimental lorsque la platine est à une distance  $d$  de sa position la plus haute. (b) Distance  $h$  mesurée entre les deux wafers en fonction de la distance  $d$  parcourue par la platine. La distance  $h$  est calculée en connaissant le volume et l'aire d'une goutte de DMSO.

le plus loin possible les uns des autres (voir figure 3.8 (b)), au niveau des bords des wafers, de manière à ce qu'ils ne s'influencent pas lorsque la goutte est confinée. Nous verrons par la suite que les aimants s'influencent tout de même. En effet, les contraintes du montage ne permettent pas de les éloigner suffisamment les uns des autres. Nous verrons cependant qu'ils seront responsables d'un offset qui reste constant tout au long de l'expérience.

### Contrôle de l'humidité

L'équation qui régit la dynamique de séchage pour une goutte d'eau ou une dispersion colloïdale est rappelée ici :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\tilde{D}(1 - a_e)}{R \ln(R/R_w)}, \quad (3.1)$$

avec  $\tilde{D} = 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour modifier la dynamique de séchage, il y a deux possibilités : modifier significativement la taille des wafers  $R_w$  en comparaison de la taille de la goutte  $R$  ou moduler l'humidité  $a_e$  à l'extérieur de la cellule.

La figure 3.11 présente l'amélioration apportée au montage afin de contrôler l'humidité  $a_e$  à l'extérieur de la géométrie. Une boîte de Petri en verre a été découpée pour s'adapter au montage. Une partie de la boîte est attachée au support opto-mécanique. Des aimants permettent de venir fixer l'autre partie de la boîte sous la géométrie une fois la goutte confinée.

La boîte est remplie d'eau. Ceci permet de saturer l'atmosphère autour de la géométrie et de contrôler l'humidité  $a_e$  en jouant sur la salinité de l'eau [182]. L'humidité  $a_e$  n'est pas strictement mesurée. La solution de l'équation 3.10 permet cependant d'en calculer

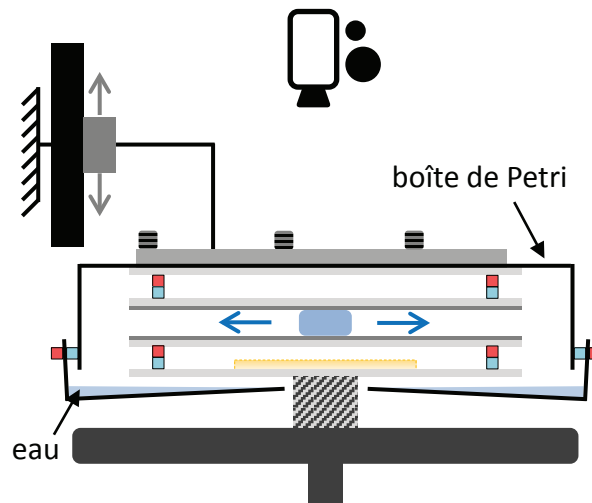


FIGURE 3.11 – Optimisation du montage de mesure de contraintes pour modifier l’humidité  $a_e$  à l’extérieur de la cellule et ainsi modifier la dynamique de séchage de la goutte confinée. Une boîte de Petri en verre est usinée de manière à s’ajuster au montage. Des aimants permettent de fixer la partie inférieure de la boîte sous la géométrie une fois la goutte confinée. La partie inférieure de la boîte est remplie d’eau. La salinité de l’eau permet de jouer sur l’humidité  $a_e$ .

une approximation à partir des mesures expérimentales de l’aire d’une goutte en fonction du temps. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 3.3.3 de ce chapitre.

### 3.2.3 Tests préliminaires

#### Tests sans goutte

Lors des premiers tests de séchage de gouttes, nous avons observé une masse négative de l’ordre de  $-1$  à  $-4$  g dès le début des expériences. Nous avons attribué cette masse initiale aux interactions qu’il pourrait y avoir entre les aimants lors de la descente du wafer supérieur pour confiner une goutte. Afin de s’assurer que nous pouvions considérer cette masse initiale comme un offset constant tout au long de l’expérience, nous avons réalisé plusieurs tests à vide, c’est-à-dire sans goutte.

La figure 3.12 présente les masses observées en fonction du temps pour deux expériences. La masse initiale est tarée et donc nulle. On approche ensuite le wafer du second grâce à la platine motorisée. La position de la platine  $d$  est choisie afin que la distance  $h$  entre les wafers soit de l’ordre de  $200 \mu\text{m}$ . La descente du wafer correspond à une variation de masse de  $0$  à environ  $-3$  g dans les cas présentés ici. Les deux cas typiquement observés sont illustrés par les points bleus et orange sur la figure 3.12. Dans le cas des points bleus, une fois que la distance entre les deux wafers est atteinte, la masse reste constante comme nous le prévoyions. Dans le cas des points orange, la masse décroît encore pendant une heure avant de remonter progressivement. Au bout d’un certain temps, la masse se stabilise. Ce temps est bien supérieur au temps typique d’une expérience de séchage ( $t \gg 2$  h). Dans ce cas l’offset n’est pas constant. Il n’est donc pas possible de le

soustraire des mesures qui seront réalisées.

Nous avons réussi à mettre en évidence la différence entre les deux cas. En effet, dans le « cas bleu », les wafers étaient soit utilisés pour la première fois, soit non utilisés depuis plus de 24 h. Dans le « cas orange », les wafers venaient la plupart du temps d'être utilisés et nettoyés. En effet, afin de s'assurer que les surfaces de PDMS étaient propres, nous utilisons du scotch pour éliminer les poussières ou les résidus des expériences précédentes. Nous avons cependant remarqué que le scotch chargeait électrostatiquement les surfaces de PDMS. En les approchant l'une de l'autre, la balance mesurait alors l'interaction électrostatique entre les surfaces de PDMS.

Pour la suite, nous avons donc supprimé l'utilisation du scotch pour nettoyer les wafers. De plus, nous avons laissé un temps supérieur à 10 h entre chaque expérience afin de s'assurer que les surfaces de PDMS étaient « déchargées » et que la balance ne mesurait plus l'interaction entre les surfaces de PDMS. Avec ce nouveau protocole, nous nous sommes assurés que les profils de masse pour des « tests à vide » étaient semblables au profil décrit par les points bleus de la figure 3.12 : une masse initialement nulle qui diminue lorsque la géométrie est confinée jusqu'à une valeur qui reste constante tout au long de l'expérience. La valeur de l'offset différera selon les expériences en fonction de la position des aimants les uns par rapport aux autres. Cet offset reste constant dans ces nouvelles conditions : il sera soustrait aux masses obtenues dans les prochaines expériences.

L'insert de la figure 3.12 est un zoom sur les valeurs de masse de la courbe bleue, c'est-à-dire lorsque les wafers sont utilisés pour la première fois ou qu'un temps suffisamment long a été attendu afin que la balance ne mesure pas les interactions entre les surfaces de PDMS. La masse fluctue entre  $-2.82$  et  $-2.78$  g. Il est impossible de s'affranchir de ces fluctuations qui sont *a priori* dues à des vibrations externes (vibrations de la paillasse, vibrations du bâtiment ou passage dans la pièce pendant l'expérience). Par la suite, on considérera une erreur possible de l'ordre de 40 mg sur les mesures effectuées.

### Séchage d'une goutte d'eau

Un des premiers tests que nous avons ensuite effectués est le séchage d'une goutte d'eau pure. Ce test permet d'avoir une expérience de référence et d'évaluer la précision de nos mesures.

Dans nos expériences de gouttes confinées, le volume des gouttes est de l'ordre de quelques microlitres ( $\approx 0.5 - 2 \mu\text{L}$ ). Leur masse est donc de l'ordre de 0.5 à 2 mg. Cette masse est inférieure à la précision de notre mesure (40 mg). L'évolution de la masse de la goutte sera négligée tout au long de l'expérience.

La figure 3.13 présente le signal de masse obtenu lors du séchage d'une goutte d'eau pure. Une goutte d'eau de  $1 \mu\text{L}$  est déposée sur le wafer inférieur. La masse initiale est tarée. La goutte est confinée en approchant le wafer supérieur grâce à la platine motorisée. Une calibration préalablement réalisée permet de fixer la distance entre les wafers  $h = 200 \mu\text{m}$ . Lorsque le wafer descend, la masse décroît de 0 à  $\approx -2.7$  g. L'expérience réalisée en approchant les deux wafers sans goutte explique cette valeur qui provient de l'offset dû à la présence d'aimants.



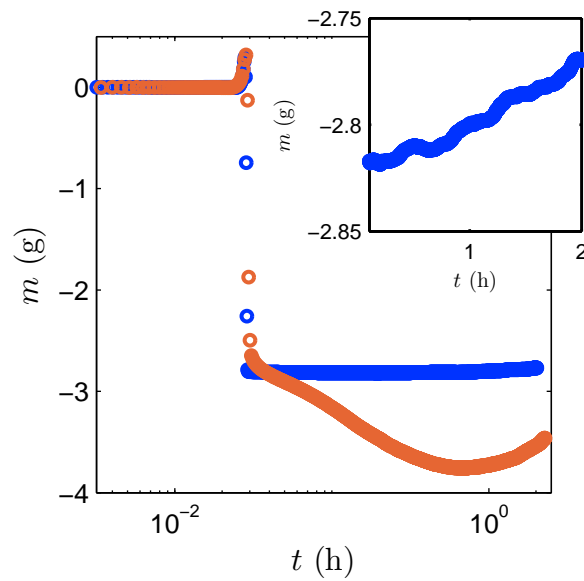


FIGURE 3.12 – Masses mesurées par la balance lorsqu'il n'y a pas de goutte entre les deux wafers. La masse initialement nulle décroît lorsque le wafer supérieur est approché du second. Les points bleus correspondent au cas où les wafers sont utilisés pour la première fois : la masse atteint un palier puis reste constante. Les points orange correspondent au cas où les wafers viennent d'être nettoyés avec du scotch : la masse décroît plus fortement avant de remonter lentement vers la valeur du palier. Le temps est présenté en échelle logarithmique. Les expériences ont été réalisées sur  $\approx 2$  h, le temps typique d'une expérience de séchage d'une goutte. L'insert présente un zoom sur les fluctuations des points bleus.

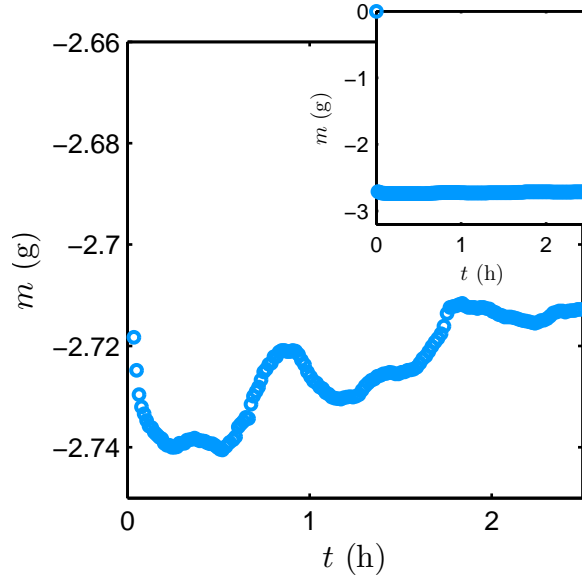


FIGURE 3.13 – Signal de masse obtenu lors du séchage d'une goutte d'eau pure.

Tout au long du séchage de la goutte, la masse fluctue ensuite entre  $-2.71$  et  $-2.74$  g. Ces fluctuations peuvent être attribuées aux vibrations du bâtiment ou du passage dans la pièce pendant l'expérience comme dans les tests préliminaires sans goutte. Elles pourraient aussi être associées à la force capillaire induite par le confinement de la goutte entre les deux wafers (voir figure 3.14). Cette force capillaire s'écrit comme la somme d'un terme dit de Laplace (force exercée par la différence de pression de part et d'autre du ménisque) et d'un terme dit de tension de surface (force exercée par la tension de surface le long de la ligne triple) [183–185] :

$$F_{cap} = \pi R^2 \Delta P - 2\pi\gamma R \sin(\alpha), \quad (3.2)$$

où  $R$  est le rayon de la goutte,  $\Delta P$  est la pression de Laplace,  $\gamma = 72.8 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  est la tension superficielle de l'eau et  $\alpha$  est l'angle de mouillage de la goutte sur les surfaces. La pression de Laplace s'écrit :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3.3)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure de la goutte. La géométrie impose :

$$R_1 = \frac{-h}{2 \cos(\alpha)}, \quad (3.4)$$

$$R_2 = R. \quad (3.5)$$

Comme  $h \ll R$ , la pression de Laplace se simplifie et s'écrit :

$$\Delta P \simeq \frac{-2\gamma \cos(\alpha)}{h}. \quad (3.6)$$

On estime finalement la force capillaire exercée par une goutte entre deux plaques :

$$F_{cap} \simeq \frac{-2\gamma \cos(\alpha)}{h} \pi R^2 - 2\pi\gamma R \sin(\alpha). \quad (3.7)$$

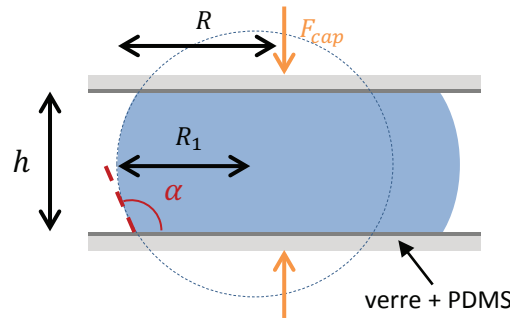


FIGURE 3.14 – Force capillaire induite par la présence d’une goutte d’eau pure confinée entre deux plaques.

Sur une surface de PDMS, l’angle de mouillage d’une goutte d’eau est de  $\approx 100^\circ$  [186, 187]. Pour une goutte de  $1 \mu\text{L}$  et une hauteur  $h = 170 \mu\text{m}$  le rayon initial de la goutte vaut  $R \approx 1.4 \text{ mm}$ . Au début de l’expérience la force capillaire est donc de l’ordre de  $F_{cap} \approx 0.3 \text{ mN}$ . La masse mesurée par la balance serait de l’ordre de  $m = F/g \approx 30 \text{ mg}$  ( $g$  étant l’accélération de la pesanteur). Cette valeur se confond avec les fluctuations de masse observées sur la figure 3.13 pour des tests à vide.

### 3.2.4 Protocole expérimental

Suite à l’optimisation du montage et les observations préliminaires, le protocole expérimental suivant a été mis en place pour mesurer les contraintes exercées lors du séchage d’une goutte :

- Les wafers sont préparés. Ils sont d’abord revêtus d’une fine couche de PDMS (voir annexe A pour plus de détails). Des aimants sont ensuite collés de manière à ce que les wafers s’attachent et se détachent facilement du montage.
- Les wafers sont mis en place sur le montage.
- Une calibration est réalisée pour définir la position de la platine pour que la distance entre les wafers soit typiquement  $h = 200 \mu\text{m}$ . Pendant l’étape de calibration, on s’assure du parallélisme des wafers.
- La distance  $h$  entre les wafers est maintenue pendant minimum 10 h pour laisser le temps au système de relaxer les interactions électrostatiques entre les surfaces de PDMS.
- La platine est relevée et une goutte de quelques microlitres ( $V \approx 0.5 - 2 \mu\text{L}$ ) de la dispersion d’intérêt est disposée au centre du wafer inférieur. La concentration initiale de la dispersion est notée  $\varphi_0$ . L’acquisition de la masse est lancée instantanément après avoir déposé la goutte. Typiquement, les valeurs de masses sont enregistrées toutes les secondes. On note  $t_0$  le moment où la goutte est déposée.
- La goutte est confinée en moins d’une minute en approchant le wafer supérieur grâce à la platine motorisée. On note  $t_{cf}$ , le moment où la goutte est confinée.
- L’objectif du stéréomicroscope est placé au-dessus de la goutte et les paramètres de la caméra sont réglés avant l’acquisition d’images.
- L’acquisition des images est lancée au temps  $t_i$ . Typiquement, une image est enre-

- gistrée toutes les 20 secondes.
- Si besoin, la boîte de Petri est fixée sous la géométrie puis remplie d'eau à salinité contrôlée pour modifier la dynamique de séchage.
  - Une fois le séchage de la goutte terminée, les données de masse et les images sont collectées pour leur traitement. La platine est relevée, les wafers sont nettoyés ou remplacés avant de recommencer une expérience.

### 3.3 Cas du système de nanoparticules chargées : les Ludox

Dans cette partie, nous présentons quelques résultats expérimentaux obtenus en étudiant le séchage des dispersions colloïdales de Ludox utilisées dans les chapitres précédents.

#### 3.3.1 Résultats expérimentaux

La figure 3.15 présente un exemple de résultats typiquement obtenus lors du séchage d'une goutte de Ludox AS. Une goutte de Ludox AS de volume  $V_0 = 2 \mu\text{L}$  est déposée au centre du wafer inférieur. Pour les expériences réalisées avec les Ludox, les wafers sont recouverts d'une fine couche de PDMS (voir annexe A pour plus de détails). La dispersion provient directement du lot commercial. La fraction volumique initiale est  $\varphi_0 = 0.24$ . La masse initiale est tarée. La goutte est ensuite confinée en approchant le second wafer à l'aide de la platine motorisée. La distance  $h$  entre les wafers vaut environ  $200 \mu\text{m}$ . Tout au long de l'expérience, un ordinateur enregistre les valeurs de masse mesurées par la balance et les images obtenues grâce à la caméra.

Par la suite, on note  $t_0$  le moment où la goutte est déposée. On définit le temps  $t_{cf}$  comme le temps à partir duquel la goutte est confinée. Ce temps est typiquement inférieur à 15 secondes et correspond au temps de la descente du wafer. Comme ce temps est faible comparé au temps typique du séchage d'une goutte, il sera négligé. Cette approximation doit tout de même être gardée en tête car elle peut fausser l'estimation de la concentration initiale dans la goutte. En effet, pendant le temps  $t_{cf}$ , la goutte commence déjà à s'évaporer. En prenant  $\varphi_0$  la concentration du lot comme concentration initiale au début de l'expérience, on fait une erreur. Rigoureusement, il faudrait connaître  $\varphi(t_{cf})$ . Pour la suite, on fera l'approximation que le temps  $t_{cf}$  est confondu avec le temps  $t_0$ , soit  $\varphi(t_{cf}) \approx \varphi_0$ . On définit enfin le temps  $t_i$  qui correspond au moment où la première image est acquise. Le temps  $\Delta t = t_i - t_0$  correspond au délai expérimental nécessaire pour confiner la goutte et régler la position du stéréomicroscope ainsi que les paramètres de la caméra. Ce délai est *a priori* inférieur à 1 min.

Des images du séchage de la goutte sont présentées sur la figure 3.15 (a). La première image est enregistrée au temps  $t_i$  (symbole \*). Au cours du séchage, la goutte reste à peu près circulaire et son rayon diminue progressivement (symbole  $\diamond$  et  $\circ$ ). Plus tard, la goutte se détache des parois de PDMS (symbole  $\triangleleft$ ) et son rayon n'évolue plus. Une fracture apparaît quasiment instantanément après la délamination. Encore plus tard, un changement d'indice optique indique que l'air envahit les pores du matériau consolidé (symbole +).

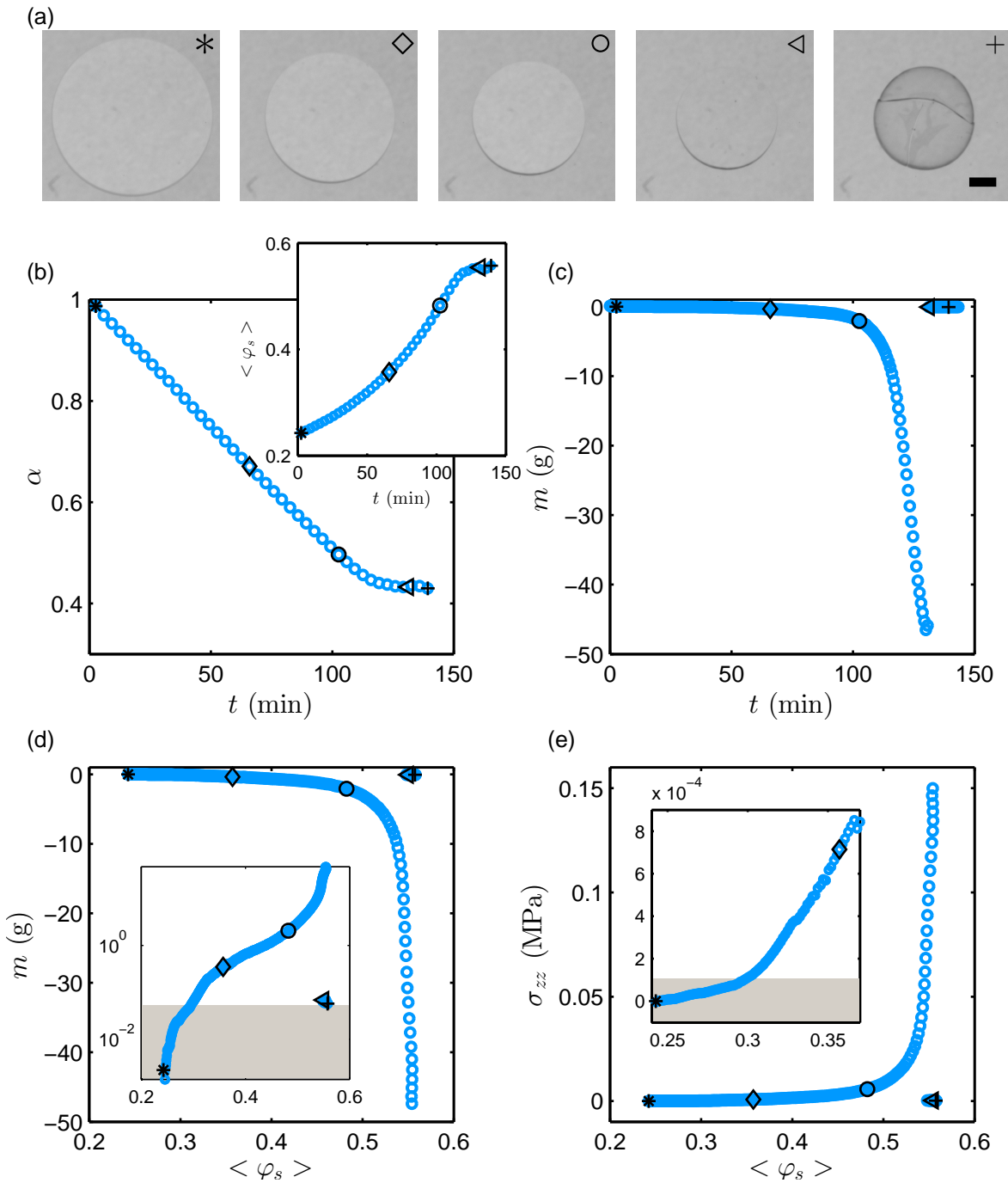


FIGURE 3.15 – Résultats typiques obtenus avec le montage de mesure de contraintes pour une goutte de dispersion de Ludox AS. Les conditions initiales sont :  $h \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \mu\text{L}$ ,  $\varphi_0 = 0.24$ . L'expérience est réalisée à température et humidité ambiantes. (a) Images de la goutte acquises pendant le séchage. La barre d'échelle représente  $500 \mu\text{m}$ . (b) Paramètre  $\alpha = [R(t)/R_0]^2$  en fonction du temps. L'insert présente la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte au cours du temps. (c) Masse relevée par la balance en fonction du temps. (d) Masse tracée en fonction de la fraction volumique moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$ . L'insert présente les mêmes résultats avec une échelle semi-logarithmique. (e) Contrainte moyenne  $\sigma_{zz}$  en fonction de la concentration moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$ . L'insert présente un zoom sur la contrainte dans la gamme de concentrations 0.24 – 0.37. Les zones grisées correspondent aux masses et aux contraintes qui sont *a priori* trop faibles pour être mesurées par notre système.

Ces observations sont équivalentes à celles décrites dans le chapitre 2.

La figure 3.15 (b) présente ensuite l'évolution temporelle de l'aire de la goutte normalisée par son aire initiale :  $\alpha(t) = A(t)/A_0$ . L'aire de la goutte est déterminée en analysant les images enregistrées par la caméra. La procédure utilisée pour l'analyse d'images est présentée dans l'annexe D. La première image est enregistrée au temps  $t_i$ , son analyse donne l'aire  $A(t_i) \neq A_0$ . Pour déterminer l'aire  $A_0$ , nous réalisons un ajustement linéaire de  $A(t)$  aux temps courts ( $t < 10$  min). Nous extrapolons ainsi les données de  $A(t)$  en  $t_0$  pour obtenir  $A_0$ . Pendant le séchage, le paramètre  $\alpha$  décroît (symboles \*,  $\diamond$  et  $\circ$ ) jusqu'à atteindre un plateau. Ce plateau est atteint après la délamination de la goutte (symbole  $\triangleleft$ ).

L'insert de la figure 3.15 (b) présente la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte. Connaissant la concentration initiale  $\varphi_0$  de la dispersion, le paramètre  $\alpha$  permet de déterminer la concentration moyenne dans la goutte avec la relation :

$$\langle \varphi_s \rangle = \frac{\varphi_0}{\alpha}, \quad (3.8)$$

présentée dans le chapitre 2. Cette relation permet de calculer la concentration moyenne dans la goutte tout au long du séchage. On notera cependant comme expliqué plus haut que la valeur de  $\varphi_0$  n'est pas tout à fait exacte ce qui peut induire une erreur systématique sur la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  calculée. De plus, il faut tenir compte d'une erreur possible issue de l'analyse d'images. Elle peut en effet induire une erreur de l'ordre de 2% et jusqu'à 8% en fin de séchage sur la concentration moyenne dans la goutte en raison de la qualité des images (voir discussions dans l'annexe D).

La figure 3.15 (c) présente le signal de masse obtenu au cours de l'expérience et la figure 3.15 (d) trace la masse en fonction de la concentration moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$ . Lorsque le second wafer descend, la masse décroît jusqu'à atteindre une masse, notée  $m_{\text{offset}}$ . Les aimants sont à l'origine de cet offset qui reste constant tout au long de l'expérience. Cette hypothèse est valide si les wafers sont utilisés pour la première fois ou si un temps long sépare deux expériences (voir les explications page 100). Sur les figures 3.15 (c) et (d), la masse initiale  $m_{\text{offset}}$  a été soustraite à l'ensemble du signal. La masse initiale  $m(t_i)$  est alors définie comme nulle.

Au début de l'expérience, pour  $t < 50$  min et  $\langle \varphi_s \rangle < 0.3$ , le signal de masse reste plat, avec des fluctuations plus basses que la résolution. À un temps  $t \approx 50$  min, lorsque la concentration atteint  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.3$ , la masse commence à décroître. À  $t \approx 75$  min, au niveau du symbole  $\diamond$ , la masse est passée de 0 à  $-3$  g. Une dizaine de minutes plus tard, pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.48$ , la masse commence à décroître fortement (symbole  $\circ$ ) jusqu'à atteindre une masse de  $\approx -45$  g à  $t \approx 130$  min (symbole  $\triangleleft$ ) pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.55$ . La goutte délamine ensuite des surfaces de PDMS et la masse retourne à 0.

### 3.3.2 Des forces induites par le séchage

La figure 3.15 (e) présente la contrainte  $\sigma_{zz}$  en fonction de la concentration moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$ . La contrainte  $\sigma_{zz}$  correspond à la force exercée par la goutte sur les wafers normalisée par l'aire de la goutte. Elle s'écrit :

$$\sigma_{zz} = -\frac{mg}{A}, \quad (3.9)$$

avec  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Pour des fractions volumiques  $\langle \varphi_s \rangle < 0.3$ , la contrainte est inférieure à  $1 \times 10^{-4}$  MPa. Cette variation reste dans l'incertitude des mesures qui peuvent être déterminées avec notre système (voir les discussions sur la précision de la mesure page 101). Pour une concentration  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.3$ , une contrainte non négligeable commence à apparaître. La contrainte passe de  $\sigma_{zz} \approx 1 \times 10^{-4}$  MPa à  $\sigma_{zz} \approx 7 \times 10^{-4}$  MPa lorsqu'on atteint une concentration  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.36$  (symbole  $\diamond$ ). La contrainte augmente encore avec la concentration pour atteindre  $\sigma_{zz} \approx 6 \times 10^{-3}$  MPa pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.48$  (symbole  $\circ$ ). La contrainte augmente ensuite fortement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0.15 MPa pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.55$ . La contrainte n'est plus mesurée lorsque la goutte se détache des parois (symbole  $+$ ).

La courbe de la figure 3.15 (e) suggère que des contraintes fortes apparaissent lors du séchage de la dispersion de nanoparticules de silice. Ces contraintes apparaissent à une concentration moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.3$ . Cette concentration coïncide avec la concentration de la transition liquide/gel de la dispersion. Dans les chapitres précédents, nous avons en effet identifié cette concentration comme la concentration de gélification : en observant l'état des dispersions obtenues après dialyses ou après séchage dans des vials dans le chapitre 1, et en suivant la trajectoire de traceurs fluorescents pendant le séchage d'une goutte confinée dans le chapitre 2. À partir de cette concentration, la goutte forme un gel élastique. En continuant de sécher, ce milieu élastique se contracte. C'est cette compression qui est à l'origine des contraintes mécaniques observées. Le séchage de ce gel sera détaillé plus tard avec la proposition d'un modèle basé sur des équations linéaires de poroélasticité (voir page 115).

On notera que la contrainte maximale mesurée est de l'ordre de 0.15 MPa. La délamination apparaît donc bien avant la contrainte maximale estimée en calculant la pression capillaire lors de l'invasion de l'air dans les pores du matériau. Cette pression maximale est estimée dans de nombreuses publications par  $p_{max} \sim \gamma/a$ , où  $\gamma = 72 \text{ mN.m}^{-1}$  est la tension de surface et  $a$  le rayon des colloïdes [177, 179, 188–190]. Dans le cas de notre dispersion de Ludox AS, le rayon des colloïdes est de 11 nm. La pression  $p_{max}$  serait de l'ordre de 6 MPa, ce qui est bien supérieur aux contraintes mesurées par le dispositif mis en place.

### 3.3.3 Influence de divers paramètres

#### Reproductibilité de l'expérience

La figure 3.16 présente les résultats obtenus pour plusieurs expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, à température et à humidité ambiantes à plusieurs mois d'intervalle. Les conditions initiales sont les mêmes que décrites précédemment :  $h \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \mu\text{L}$  et  $\varphi_0 = 0.24$ .

La figure 3.16 (a) présente l'aire normalisée par l'aire initiale de la goutte en fonction du temps  $\alpha(t)$ . La superposition des courbes montre que la dynamique de séchage est légèrement différente d'une expérience à une autre. L'humidité  $a_e$  non contrôlée pendant ces expériences explique ces différences. Il est d'ailleurs possible de calculer l'humidité  $a_e$  à partir de l'équation qui régit la dynamique de séchage de la goutte. Pour rappel,

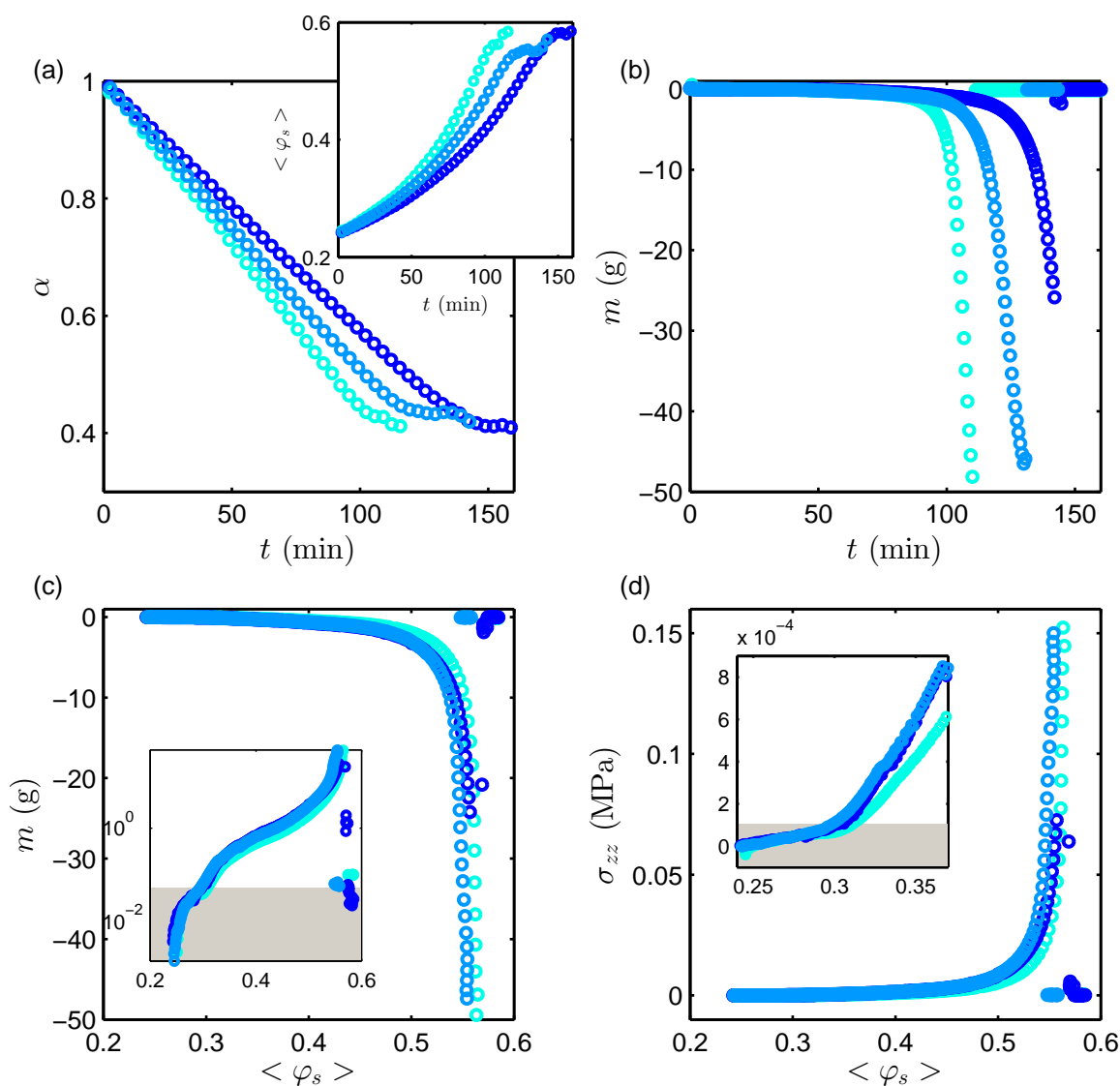


FIGURE 3.16 – Résultats obtenus avec le montage de mesure de contraintes pour plusieurs gouttes de dispersion de Ludox AS. Les trois expériences présentées ici ont été réalisées avec les mêmes conditions initiales : distance entre les wafers  $h \approx 200 \mu\text{m}$ , volume initial de la goutte  $V_0 = 2 \mu\text{L}$ , concentration initiale du lot  $\varphi_0 = 0.24$ , humidité et température ambiantes. (a) Paramètres  $\alpha = [R(t)/R_0]^2$  en fonction du temps. L’insert présente les concentrations moyennes  $\langle \varphi_s \rangle$  dans les gouttes au cours du temps. (b) Masses relevées par la balance en fonction du temps. (d) Masses tracées en fonction des fractions volumiques moyennes dans les gouttes  $\langle \varphi_s \rangle$ . L’insert présente les mêmes résultats avec une échelle semi-logarithmique. (e) Contraintes moyennes  $\sigma_{zz}$  en fonction des concentrations moyennes dans les gouttes  $\langle \varphi_s \rangle$ . L’insert présente un zoom sur la contrainte dans la gamme de concentrations 0.24 – 0.37. Les zones grisées correspondent aux masses et aux contraintes qui sont *a priori* trop faibles pour être mesurées par notre système.



l'équation qui donne l'évolution du rayon  $R$  en fonction du temps pour une dispersion colloïdale s'écrit (voir le modèle explicité dans le chapitre 2, page 60) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\tilde{D}(1 - a_e)}{R \ln(R/R_w)}, \quad (3.10)$$

où  $\tilde{D} = 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $a_e$  l'humidité à l'extérieur de la cellule et  $R_w$  le rayon des wafers. La solution de cette équation s'écrit :

$$\frac{4\tilde{D}}{R_w^2} t = \beta\alpha[\ln(\beta\alpha) - 1] - \beta[\ln(\beta) - 1], \quad (3.11)$$

où  $\beta = [R_0/R_w]^2$ . À partir des données de  $\alpha(t)$ , on trace le temps en fonction de  $\beta\alpha[\ln(\beta\alpha) - 1] - \beta[\ln(\beta) - 1]$ . Le coefficient directeur  $\tau$  de la droite obtenue donne  $R_w^2/4\tilde{D}$ . Ce temps caractéristique  $\tau$  varie d'une expérience à l'autre dépendamment de la température et de l'humidité à l'extérieur de la cellule, ce qui explique les différentes dynamiques de séchage observées.

L'insert de la figure 3.16 (a) présente la concentration moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$  calculée à partir du paramètre  $\alpha$ . Pendant le séchage, la fraction volumique moyenne dans la goutte augmente jusqu'à atteindre une valeur entre 0.55 et 0.58. On ne sait pas d'où provient la différence entre les fractions volumiques maximales atteintes pour les différentes expériences. Ces différences peuvent provenir de plusieurs incertitudes comme celle sur la concentration initiale  $\varphi_0$  (voir la discussion page 105) ou celle de l'analyse d'images (voir discussion dans l'annexe D).

La figure 3.16 (b) présente les signaux de masse obtenus pour les trois expériences correspondantes. Pour les données présentées, l'offset résultant de l'utilisation d'aimants, a été soustrait comme indiqué dans la partie précédente. Pour les trois expériences, la masse reste faible aux temps courts puis diminue drastiquement jusqu'à atteindre un minimum qui dépend de chaque expérience. La masse minimale est atteinte juste avant la délamination et peut atteindre une valeur comprise entre  $-20$  et  $-50$  g. La différence entre les masses minimales n'est pas expliquée. À conditions fixées, aucune systématique n'a été observée ce qui suggère un processus stochastique. On peut imaginer que la délamination est induite par un défaut ou une poussière sur les wafers qui provoquerait ce phénomène plus ou moins tôt dans le processus de séchage.

Nous traçons sur la figure 3.16 (c), la masse en fonction de la fraction volumique moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte. Cette représentation permet de comparer les expériences en s'affranchissant du temps de l'expérience qui dépend de l'humidité  $a_e$  en dehors de la géométrie. Cette figure démontre que les expériences sont plutôt reproductibles même avec une dynamique de séchage légèrement différente et un délai de quelques mois entre chaque expérience. On observe tout de même un léger décalage en concentration entre les courbes. Ce décalage peut s'expliquer par les incertitudes de la mesure de  $\langle \varphi_s \rangle$ , à cause de l'erreur sur la concentration initiale  $\varphi_0$  et/ou de l'erreur sur l'analyse d'images (notamment à hautes concentrations étant donné que la goutte est petite : voir discussions dans l'annexe D).

Finalement, la figure 3.16 (d) présente les contraintes calculées à partir des mesures de masse et de l'aire de la goutte réalisées pendant les trois expériences. Comme décrit

précédemment, la contrainte est inférieure à  $1 \times 10^{-4}$  MPa pour des fractions volumiques  $\langle \varphi_s \rangle < 0.3$ . Lorsque  $\langle \varphi_s \rangle > 0.3$ , une contrainte commence à apparaître puis croît avec la concentration de façon importante jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0.08 – 0.15 MPa pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.55 - 0.58$ . La contrainte n'est ensuite plus mesurée lorsque la goutte se détache des parois.

Tous les résultats ne sont pas montrés ici mais ces expériences ont été réalisées de nombreuses fois et sont cohérentes avec les données de la figure 3.16. D'autres expériences ont notamment été réalisées pour modifier la dynamique de séchage en modifiant le volume initial de la goutte : de 0.5 à 8  $\mu\text{L}$ . Les expériences présentées ici ont été réalisées à partir de dispersions de Ludox provenant du lot commercial à une fraction volumique initiale  $\varphi_s = 0.24$ . D'autres tests ont aussi été effectués avec des dispersions dialysées (contre une solution de NaCl à  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> à pH = 9.2) à une fraction volumique initiale de  $\varphi_s = 0.05$ . La distance entre les deux wafers  $h$  a aussi été modulée : entre  $h = 170 - 230$   $\mu\text{m}$ . Ces expériences donnent toutes des résultats similaires avec un décalage en concentration inférieur à 0.05.

Pour toutes les expériences, des forces sont mesurées à partir de  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.3$ , la fraction volumique correspondante à la transition liquide/solide. À partir de cette concentration, la goutte forme un gel élastique. En se contractant sous l'effet de l'évaporation de l'eau, le milieu génère des contraintes de plus en plus importantes. Ces contraintes sont mesurées jusqu'à la délamination du matériau qui peut ensuite fracturer.

### Dynamique de séchage

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la dynamique de séchage sur les contraintes mécaniques générées pendant le séchage de notre dispersion de Ludox. La figure 3.17 présente les résultats obtenus.

La figure 3.17 (a) présente le paramètre  $\alpha$  en fonction du temps pour cinq expériences. Les différentes courbes indiquent différentes dynamiques de séchage où le temps de séchage total varie entre 1 et 14 h. Pour faire varier la dynamique de séchage, nous avons modifié l'humidité  $a_e$  à l'extérieur de notre géométrie. Comme expliqué dans la partie 3.2.2 (page 99), nous utilisons une boîte de Petri (voir figure 3.11). Cette boîte est remplie ou non d'eau à différentes salinités. L'ajout de sels permet de modifier l'activité de l'eau et donc de jouer sur l'humidité relative  $a_e$  [182]. L'humidité  $a_e$  dans la boîte de Petri n'est pas strictement contrôlée car l'enceinte n'est pas strictement close mais les différentes solutions utilisées ont tout de même permis de modifier significativement les dynamiques de séchage.

Pour l'expérience qui a duré le plus longtemps, la boîte de Petri a été remplie d'eau pure (courbe rouge). L'humidité devait théoriquement être proche de 1 dans ce cas. Pour les deuxième et troisième expériences les plus longues, la boîte de Petri a respectivement été remplie d'une solution de  $\text{MgCl}_2$  à 5.1 et à 2.2 mM (courbes orange et verte). Pour ces deux cas, l'activité de l'eau théorique est de 0.507 et 0.848 [191]. Pour obtenir la courbe bleue, la boîte de Petri a été utilisée vide. L'humidité correspond donc à l'humidité de la pièce. Pour la dernière courbe, la boîte de Petri a été remplie de billes de silice (*Bel-Art*, Disposable Desiccant Cartridges) pour absorber l'humidité qui doit donc être inférieure à l'humidité ambiante (courbe noire).

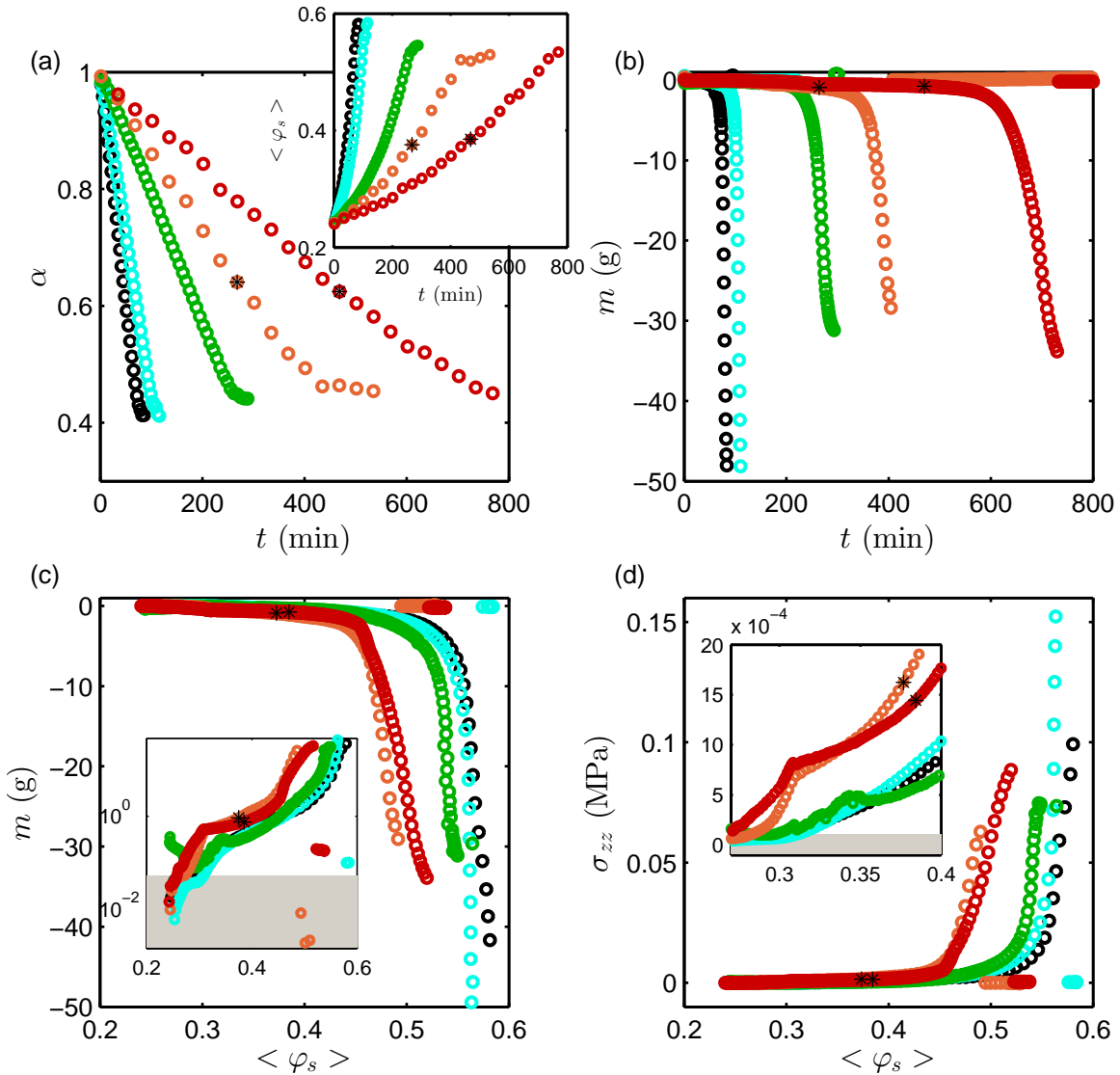


FIGURE 3.17 – Résultats obtenus avec le montage de mesure de contraintes pour plusieurs gouttes de dispersion de Ludox AS avec différentes dynamiques de séchage. Les conditions initiales sont : distance entre les wafers  $h \approx 200 \mu\text{m}$ , volume initial de la goutte  $V_0 = 2 \mu\text{L}$ , concentration initiale du lot  $\varphi_0 = 0.24$ , température ambiante. Ici, on a fait varier l'humidité  $a_e$  à l'extérieur de la géométrie pour modifier la dynamique de séchage. (a) Paramètres  $\alpha = [R(t)/R_0]^2$  en fonction du temps. L'insert présente les concentrations moyennes  $\langle \varphi_s \rangle$  dans les gouttes au cours du temps. (b) Masses relevées par la balance en fonction du temps. (d) Masses tracées en fonction des fractions volumiques moyennes dans les gouttes  $\langle \varphi_s \rangle$ . (e) Contraintes moyennes  $\sigma_{zz}$  en fonction des concentrations moyennes dans les gouttes  $\langle \varphi_s \rangle$ . Les symboles \* correspondent au moment où le ménisque s'accroche sur les surfaces dans le cas d'un séchage lent : courbes orange et rouges (voir discussions dans le texte).

Les vitesses de séchage ont bien été modifiées comme le montre la figure 3.17 (a) : plus l'humidité est importante, plus les expériences sont longues. Les courbes bleue et noire ont été obtenues pour des vitesses de séchage plutôt « rapides » avec un temps de séchage total  $t_f$  inférieur à 2 h. Les courbes rouge et orange ont été obtenues pour des vitesses de séchage très lentes ( $t_f > 7$  h). La courbe verte a été obtenue pour une vitesse de séchage intermédiaire ( $t_f \approx 5$  h).

L'insert de la figure 3.17 (a) présente la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte en fonction du temps. Pendant le séchage, la concentration augmente jusqu'à une fraction volumique maximale comprise entre 0.55 et 0.58 pour les expériences de séchage « rapides » (exemple des courbes bleue et noire). Les expériences de séchage plus lentes (exemple des courbes rouge et orange) ne permettent pas d'atteindre ces concentrations maximales qui sont plutôt comprises entre 0.51 et 0.55. Ces différences peuvent s'expliquer par l'observation de dépôts systématiques lors des expériences longues et par une délamination à des fractions volumiques moyennes plus faibles. Nous reviendrons sur ces points lorsque nous commenterons les figures 3.17 (c) et (d).

La figure 3.17 (b) présente les courbes de masses obtenues pour ces différentes expériences. Un offset a été soustrait comme expliqué dans les parties précédentes. Comme dans les expériences présentées précédemment, la masse reste faible au début de l'expérience, diminue progressivement puis drastiquement lorsqu'on atteint un certain temps. Les masses minimales sont comprises entre  $-25$  et  $-50$  g sans systématique liée à la dynamique de séchage ce qui suggère de nouveau un processus stochastique comme évoqué dans la partie précédente.

La figure 3.17 (c) présente les masses en fonction de la fraction volumique moyenne de la dispersion dans la goutte. On distingue deux tendances : une qui semble réunir les courbes verte, bleue et noire, une autre qui semble réunir les courbes rouge et orange.

Pour les expériences avec un temps de séchage total  $t_f < 5$  h, les courbes de masse en fonction de la concentration moyenne dans la goutte sont similaires entre elles et avec celles observées dans les expériences présentées dans les parties précédentes. Pour des fractions volumiques moyennes inférieures à 0.3, le signal de masse reste plat. Lorsque la concentration dépasse 0.3, la masse diminue progressivement. Pour la courbe verte, la masse semble effectuer un changement de pente pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.34$ , similaire à celui observé sur les courbes rouge et orange (voir plus bas). Elle décroît ensuite fortement lorsque la concentration moyenne atteint  $\approx 0.5$ . Elle atteint un minimum lorsque la fraction volumique est atteinte entre 0.55 et 0.58. Les différences entre les courbes ne sont pas significatives pour affirmer que la dynamique de séchage a un effet sur les masses observées. Les différences observées sont de l'ordre de grandeur des différences obtenues pour démontrer la reproductibilité de l'expérience (voir la discussion page 108) et sont plutôt attribuées aux erreurs que peuvent induire l'analyse d'images (voir discussions dans l'annexe D) ou l'incertitude sur la concentration  $\varphi_0$ .

Pour les expériences avec un temps de séchage total plus long ( $t_f > 7$  h), le signal de masse s'écarte des courbes précédemment observées. Il reste d'abord plat pour des fractions volumiques inférieures à 0.3. Une légère diminution puis un changement de pente est observé à  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.31$ . La masse diminue ensuite progressivement jusqu'à une

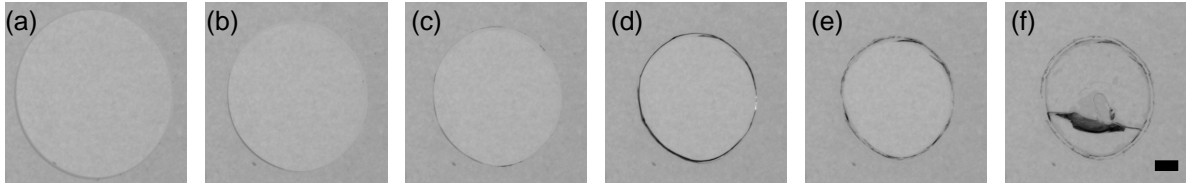


FIGURE 3.18 – Séchage lent d’une goutte de Ludox AS. Les conditions initiales sont :  $h \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \mu\text{L}$  et  $\varphi_0 = 0.24$ . L’expérience est réalisée à température ambiante. L’humidité est modulée en remplissant la boîte de Pétri avec une solution de  $\text{MgCl}_2$  à 5.1 mM. Ces images correspondent aux résultats de l’expérience de mesure de contraintes présentée en orange sur la figure 3.17. La barre d’échelle représente  $500 \mu\text{m}$ .

concentration  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.4$  en passant de 0 à  $-2 \text{ g}$ . Elle décroît ensuite significativement lorsque la concentration moyenne dans la goutte dépasse 0.4.

Les deux tendances sont répercutées sur les courbes de la figure 3.17 (d) qui présentent la contrainte en fonction de la fraction volumique moyenne dans la goutte. Dans le cas des expériences présentées en bleu, vert et noir, la contrainte est inférieure à  $1 \times 10^{-4} \text{ MPa}$  pour des fractions volumiques inférieures à 0.3. Lorsque  $\langle \varphi_s \rangle$  dépasse 0.3, une contrainte commence à apparaître. L’augmentation de la contrainte est progressive dans le cas des expériences représentées en bleu et noir. Pour les courbes rouge et orange, la contrainte passe rapidement de  $1 \times 10^{-4} \text{ MPa}$  pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.29$  à  $7 \times 10^{-4} \text{ MPa}$  pour  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.31$ . La contrainte augmente ensuite progressivement puis plus fortement à partir de 0.5 pour les expériences représentées en bleu, vert et noir, et plutôt à partir de 0.45 pour les expériences représentées en rouge et orange. Les contraintes maximales dans les deux cas sont comprises entre 0.08 et 0.15 MPa. La goutte se détache ensuite et plus aucune force de tension n’est mesurée.

Pour résumer, nous avons mesuré les contraintes générées par le séchage en fonction de l’humidité à l’extérieur de la géométrie. Ces expériences nous indiquent qu’*a priori* la vitesse de séchage n’est pas un paramètre qui influence les contraintes générées pendant le séchage. En effet, les courbes verte, bleue et noire coïncident à la manière des expériences de reproductibilité malgré un temps total de séchage de la goutte qui varie entre 1 et 5 h. Le cas des courbes orange et rouge doit être mis à part. En effet, lorsque le séchage est long ( $t_f > 7 \text{ h}$ ), on observe une accroche systématique du ménisque et la présence de dépôts sur les bords de la goutte. Ces observations sont présentées sur la figure 3.18. Ces images correspondent aux points orange sur la figure 3.17. À partir de l’image (d) de la figure 3.18, pour  $t \approx 270 \text{ min}$  et  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.38$ , le ménisque ne ressemble plus au ménisque des images précédentes. Ce moment est symbolisé par le symbole \* sur la figure 3.17. Un dépôt est observé sur l’image suivante (figure 3.18 (e)). Ces observations suggèrent dans un premier temps une erreur sur l’estimation de la concentration moyenne dans la goutte mais aussi une adhésion entre la dispersion et les wafers. En effet, un séchage lent laisserait le temps aux colloïdes de s’agréger et d’adhérer aux surfaces de PDMS. Les forces mesurées ne seraient donc pas comparables à celles mesurées au cours des autres expériences où le ménisque ne s’accroche pas (voir figure 3.15 (a)).

## 3.4 Modèle poroélastique

Dans la partie précédente, nous nous sommes attachés à mettre en place une méthode expérimentale afin de mesurer *in situ* les contraintes développées au cours du séchage d'une goutte confinée de Ludox. Nous proposons ici une approche théorique afin de modéliser nos résultats. Pour cela, nous utilisons la théorie de la poroélasticité. Après une brève introduction, nous proposons un modèle basé sur des équations de poroélasticité linéaire de notre système. Nous présentons par la suite une piste afin de décrire notre système avec une approche non linéaire.

### 3.4.1 Introduction à la poroélasticité

Considérons un matériau déformable dont les pores sont saturés par un fluide. La déformation du squelette solide est couplée avec l'écoulement du fluide à l'intérieur des pores. Quand le fluide s'écoule dans le matériau, celui-ci se déforme. Inversement, lorsque le squelette solide se déforme, la pression du fluide est modifiée. La géomécanique [192–194], l'hydrogéologie [195–197], la biomécanique [198–201] ou encore la micromécanique [202] sont autant de domaines dans lesquels étudier ce couplage entre squelette solide et écoulement de fluide est fondamental. La poroélasticité permet de mettre en équation ce couplage en décrivant la déformation du squelette solide avec la théorie de l'élasticité.

La théorie de la poroélasticité a été évoquée pour la première fois en 1923 par K. Terzaghi qui propose un modèle unidimensionnel pour la consolidation [203]. En 1936, L. Rendulic en proposera une description tridimensionnelle [204]. C'est en 1941 que M. Biot formule la théorie de la poroélasticité linéaire [205]. Ce modèle explicite le couplage entre le solide poreux et le fluide dans le cas de déformations infinitésimales. La théorie de la poroélasticité linéaire a été reformulée de nombreuses fois [206–209] mais ne peut s'appliquer rigoureusement au cas des grandes déformations. De plus en plus de travaux s'attachent donc aujourd'hui à la formulation des équations de poroélasticité dans le domaine des grandes déformations [210]. La plupart du temps, la formulation de ces équations est basée sur des simulations numériques dans un référentiel lagrangien [211, 212]. Plus récemment, C. MacMinn *et al.* ont rapporté dans une revue ces équations avec une approche eulérienne [119].

Pour résumer, le modèle est limité à la description de la coexistence et des interactions entre une phase solide et une phase liquide par souci de simplicité. À chaque phase est associée une variable cinématique naturelle. Le déplacement du squelette solide est défini en chaque point par le vecteur de déplacement  $\mathbf{U}$ . L'écoulement du fluide est défini comme la vitesse d'un volume de fluide qui traverse une unité de volume de solide. Il est représenté par le vecteur  $\mathbf{q}$ .

De même, on associe à chaque phase une variable de « déformation ». La déformation du solide est représentée par le tenseur des déformations  $\bar{\bar{\epsilon}}$ . Le milieu liquide est caractérisé par la variation de la quantité de fluide dans les pores et est noté  $\zeta$ . Le tenseur déformation et la variation de la quantité de fluide sont respectivement reliés aux variables cinématiques  $\mathbf{U}$  et  $\mathbf{q}$ .

Finalement, pour les deux phases, on introduit une variable de « contrainte ». Pour

le squelette solide, on utilise le tenseur de contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}'$ .  $\bar{\bar{\sigma}}'$  est souvent défini comme le tenseur de contraintes effectives de Terzaghi [203]. Pour la phase liquide, on parle de pression de pores ou pression du fluide, notée  $p$ .

Pour le milieu poreux, l'équilibre mécanique s'écrit :

$$\nabla \bar{\bar{\sigma}} = \nabla(\bar{\bar{\sigma}}' - p) = 0. \quad (3.12)$$

Pour résoudre le modèle, il faut expliciter le tenseur de contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}'$  et la pression de pores  $p$  en fonction des variables cinématiques et des variables de « déformation ». Ces expressions peuvent être écrites en première approximation dans le domaine de la poroélasticité linéaire à l'instar des travaux de M. Biot [205]. De manière plus rigoureuse, elles ont été écrites dans le domaine des grandes déformations dans le livre de O. Coussy [210] ou dans les travaux récents de C. MacMinn *et al.* [119].

### 3.4.2 Modélisation du séchage d'une goutte confinée

Pour modéliser le séchage confiné d'une goutte, nous proposons l'écriture des équations de poroélasticité dans l'approximation des petites déformations. Le domaine des grandes déformations demeure complexe car il nécessite la connaissance des équations constitutives du matériau. Avec l'hypothèse d'un séchage *quasi*-homogène nous proposons tout de même une première approche d'une description non linéaire du séchage de nos gouttes confinées.

#### Déformation dans la phase solide

Nous rappelons ici les observations et les équations déjà rapportées dans le chapitre 2, page 78. Par souci de lisibilité, nous rappelons de nouveau les résultats obtenus dans le chapitre précédent sur la figure 3.19 grâce au suivi de traceurs fluorescents au sein de la goutte.

Aux temps courts, nous avons observé des recirculations liées à la convection naturelle dans la phase liquide. Aux temps plus longs, dans la phase gel, l'analyse des trajectoires de traceurs suggère que les trajectoires sont radiales et que la vitesse radiale des traceurs, ne dépend pas de la position  $z$  dans la géométrie. Ces observations laissent supposer la relation :

$$u_t \simeq \frac{r}{R} \dot{R}, \quad (3.13)$$

qui indique que la vitesse des traceurs n'est plus décrite par la vitesse volumique moyenne  $u = \varphi_s u_s + (1 - \varphi_s) u_e$  (qui vérifie *a priori*  $u = 0$  dans un régime gélifié) mais plutôt par la vitesse des nanoparticules  $u_s$ , soit  $u_t \approx u_s$ .

Cette relation a aussi été démontrée en considérant les équations qui régissent les grandes déformations dans un milieu continu. Pour rappel, pour décrire la déformation, on définit le tenseur gradient par [119, 120] :

$$\bar{\bar{F}}^{-1} = \bar{\bar{I}} - \nabla \mathbf{U}, \quad (3.14)$$

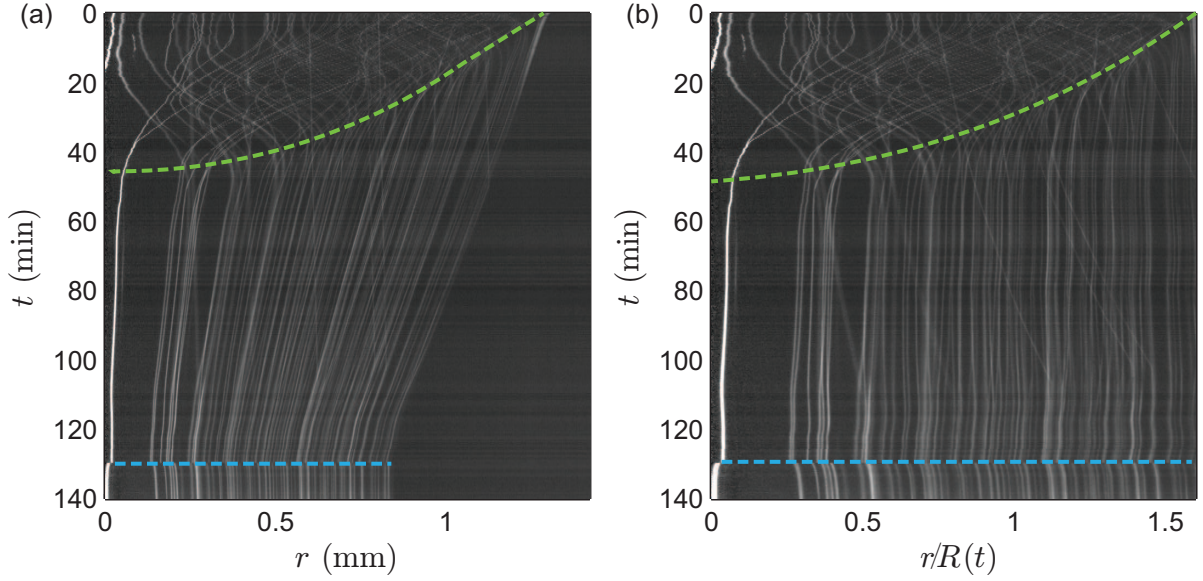


FIGURE 3.19 – Rappel de la figure 2.18. (a) Diagramme spatio-temporel de l'intensité de fluorescence le long du rayon de la goutte. (b) Même diagramme spatio-temporel normalisé par le rayon de la goutte  $R(t)$ . La ligne pointillée verte indique la transition entre le régime au cours duquel on observe la convection naturelle et le régime de séchage homogène. La ligne pointillée bleue indique le moment où le rayon de la goutte n'évolue plus : la goutte s'est détachée de la surface et une fracture est apparue.

où  $\mathbf{U}$  est le champ de déplacement et  $\bar{\bar{I}}$  la matrice identité. Le champ de déplacement  $\mathbf{U}$  dans un référentiel eulérien s'écrit [119] :

$$\mathbf{U} = \mathbf{r} - \mathbf{R}(\mathbf{r}, t), \quad (3.15)$$

où  $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$  correspond à la position de référence du matériau qui se trouve à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$ . Avec la géométrie de la goutte confinée, le gradient du champ de déplacement en coordonnées cylindriques est donné par :

$$\nabla \mathbf{U} = \begin{vmatrix} \partial_r U_r & 0 & 0 \\ 0 & U_r/r & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (3.16)$$

avec  $U_r$  le déplacement selon la coordonnée  $r$ . L'inverse du tenseur gradient s'écrit alors :

$$\bar{\bar{F}}^{-1} = \begin{vmatrix} 1 - \partial_r U_r & 0 & 0 \\ 0 & 1 - U_r/r & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (3.17)$$

Le déterminant de  $\bar{\bar{F}}$  mesure le changement de volume local lors de la déformation [119, 120]. Ce qui s'écrit :

$$\det(\bar{\bar{F}}) = \frac{\varphi_i(\mathbf{r}, t)}{\varphi_s(\mathbf{r}, t)}, \quad (3.18)$$

où  $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$  correspond au champ de concentration de référence dans la goutte, c'est-à-dire le champ de concentration au temps  $t$  à une position  $\mathbf{r}$  qui était à l'origine à la position



$\mathbf{r} - \mathbf{U}$  au temps  $t_i$ . Ceci se traduit par [119] :

$$\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r}, t), t_i). \quad (3.19)$$

En considérant que le champ de concentration dans la goutte est homogène lorsque le matériau gélifie, on écrit :  $\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_i$ . On obtient alors une relation du second degré entre le champ de déplacement et le champ de concentration  $\varphi_s(\mathbf{r}, t)$ . En supposant que la concentration moyenne dans la goutte peut s'écrire  $\varphi_s(\mathbf{r}, t) \simeq \varphi_i R_i^2 / R^2$ , l'intégration de la relation du second degré mène à la relation suivante pour le champ de déplacement :

$$U_r \simeq r - r \frac{R_i}{R}. \quad (3.20)$$

La dérivée particulière de  $U_r$  permet alors de calculer le champ de vitesse  $u_s$  :

$$u_s = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} \cdot \mathbf{F} = \frac{\partial_t U_r}{1 - \partial_r U_r} \simeq \frac{r}{R} \dot{R}. \quad (3.21)$$

Ceci montre de nouveau que la vitesse des particules suit exactement la vitesse du solide  $u_s = u$ . En effet, on retrouve l'équation 3.13 suggérée par les trajectoires des traceurs fluorescents sur la figure 2.18, page 75.

### Équations de transport dans la phase liquide

En faisant l'hypothèse que les phases solide et liquide sont incompressibles, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\partial_t \varphi_s + \nabla(\varphi_s u_s) = 0, \quad (3.22)$$

où  $\varphi_s$  est la fraction volumique moyenne des particules et  $u_s$  leur vitesse moyenne. La vitesse volumique moyenne du mélange s'écrit :  $u = \varphi_s u_s + (1 - \varphi_s) u_e$  avec  $u_e$  la vitesse moyenne du solvant. La vitesse volumique moyenne respecte la condition  $\nabla u = 0$  [40] et donc  $u = 0$  dans notre géométrie.

On suppose que l'écoulement de la phase liquide par rapport à la phase solide est gouverné par un gradient de pression de pores selon la loi de Darcy. Le champ de gravité étant orthogonal à la géométrie, on écrit simplement :

$$\mathbf{q} = (1 - \varphi_s)(u_e - u_s) = \frac{k(\varphi_s)}{\eta_e} \nabla p, \quad (3.23)$$

avec  $k(\varphi_s)$  la perméabilité et  $\eta_e$  la viscosité de l'eau. L'équation de conservation 3.22 devient :

$$\partial_t \varphi_s + \nabla \left( \varphi_s \frac{k(\varphi_s)}{\eta_e} \nabla p \right) = 0. \quad (3.24)$$

Au niveau du ménisque, en  $r = R(t)$ , la vitesse du solide suit la vitesse du ménisque c'est-à-dire  $u_s(R) = \dot{R}$ . La condition aux limites donne alors une expression pour la pression de pores  $p$  :

$$\frac{k(\varphi_s)}{\eta_e} (\nabla p)_{r=R(t)} = \dot{R}. \quad (3.25)$$

L'équilibre mécanique est donné par l'équation 3.12 rappelée ici :

$$\nabla \bar{\sigma} = \nabla(\bar{\sigma}' - p) = 0. \quad (3.26)$$

Pour résoudre le modèle, il faut maintenant s'intéresser au tenseur de contraintes effectives  $\bar{\sigma}'$ . Rigoureusement, il faut connaître l'équation constitutive du matériau, c'est-à-dire une relation qui relie le tenseur de contraintes  $\bar{\sigma}'$  avec le tenseur des déformations  $\bar{\varepsilon}$ .

### Modélisation poroélastique linéaire

Le comportement du squelette solide est essentiellement élastique. Dans cette partie, nous utilisons la théorie de l'élasticité linéaire pour décrire les déformations. Le tenseur de contraintes effectives de Terzaghi prend la forme classique suivante :

$$\bar{\sigma}' = \frac{2\nu G_0}{1 - 2\nu} \xi \bar{I} + 2G_0 \bar{\varepsilon}, \quad (3.27)$$

où  $\bar{I}$  est la matrice identité et  $\xi = \text{tr}(\bar{\varepsilon})$ , la trace du tenseur des déformations  $\bar{\varepsilon}$ .  $G_0$  est le module de cisaillement et  $\nu$  est le coefficient de Poisson du solide élastique drainé. Ici, il faut utiliser les modules drainés pour prendre en compte un échange de matière (évaporation du solvant) lors d'une compression. Ces modules drainés diffèrent fortement des modules non drainés (mis à part pour le cas du module de cisaillement  $G_0$  car le cisaillement d'un matériau préserve *a priori* son volume).

Pour simplifier l'écriture des équations qui vont suivre, nous proposons d'écrire le tenseur de contraintes effectives en fonction de  $\Lambda$  et  $\mathcal{M}$ , respectivement identifiés comme le premier paramètre de Lamé et le module œdométrique du solide élastique drainé :

$$\bar{\sigma}' = \Lambda \xi \bar{I} + (\mathcal{M} - \Lambda) \bar{\varepsilon}. \quad (3.28)$$

$\Lambda$  et  $\mathcal{M}$  sont reliés au module de cisaillement  $G_0$  et au coefficient de Poisson  $\nu$  par les relations :

$$\Lambda = \frac{2\nu G_0}{1 - 2\nu}, \quad (3.29)$$

$$\mathcal{M} = \frac{2G_0(1 - \nu)}{1 - 2\nu}. \quad (3.30)$$

$\bar{\varepsilon}$  est le tenseur des déformations. Il s'écrit en fonction du gradient du champ de déplacement  $\nabla \mathbf{U}$  [120] :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T + \nabla \mathbf{U}^T \otimes \nabla \mathbf{U}). \quad (3.31)$$

$\nabla \mathbf{U}^T$  désigne la transposée de la matrice  $\nabla \mathbf{U}$ . Dans le cas de déformations infinitésimales, le terme  $\nabla \mathbf{U}^T \otimes \nabla \mathbf{U}$  est négligé. On écrit alors :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T). \quad (3.32)$$

La matrice  $\nabla \mathbf{U}$  est diagonale, le tenseur des déformations se simplifie et on a directement  $\bar{\varepsilon} = \nabla \mathbf{U}$ . On calcule la trace du tenseur des déformations :

$$\xi = \text{tr} \bar{\varepsilon} = \partial_r U_r + \frac{U_r}{r}. \quad (3.33)$$

Le tenseur de contraintes effectives s'écrit finalement dans notre géométrie sous la forme :

$$\bar{\sigma}' = \begin{vmatrix} \sigma'_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{\theta\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{zz} \end{vmatrix}, \quad (3.34)$$

avec :

$$\sigma'_{rr} = \mathcal{M}\partial_r U_r + \Lambda U_r/r, \quad (3.35)$$

$$\sigma'_{\theta\theta} = \Lambda\partial_r U_r + \mathcal{M}U_r/r, \quad (3.36)$$

$$\sigma'_{zz} = \Lambda(\partial_r U_r + U_r/r). \quad (3.37)$$

L'équilibre mécanique (équation 3.12) s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\partial_r(r\sigma'_{rr}) - \sigma'_{\theta\theta} = r\partial_r p. \quad (3.38)$$

Après simplifications, on obtient une relation entre la trace du tenseur des déformations  $\xi$  et la pression de pores  $p$  :

$$\mathcal{M}\partial_r \xi = \partial_r p. \quad (3.39)$$

L'intégration de cette équation s'écrit :

$$\mathcal{M}(\xi(R) - \xi(r)) = p(R) - p(r). \quad (3.40)$$

Le ménisque glisse librement sur les surfaces de PDMS, la contrainte est nulle selon la direction  $r$  en  $r = R(t)$ . On écrit alors la condition aux limites suivante :  $\sigma_{rr}(r = R(t)) = 0$  soit  $\sigma'_{rr}(r = R(t)) = p(R)$ . Cette condition permet d'écrire une relation pour la pression de pores  $p(R)$ , en  $r = R(t)$  :

$$p(R) = \mathcal{M}(\partial_r U_r)_{r=R} + \Lambda \frac{U_r(R)}{R}. \quad (3.41)$$

Cette condition permet, à partir de l'équation 3.40, d'obtenir une relation pour la pression de pores  $p(r)$  :

$$p(r) = \mathcal{M}\xi(r) + (\Lambda - \mathcal{M}) \frac{U_r(R)}{R}. \quad (3.42)$$

On calcule alors la contrainte normale, selon la direction  $z$  :

$$\sigma_{zz} = \Lambda\xi(r) - p(r) = -2G_0\left(\xi(r) - \frac{U_r(R)}{R}\right), \quad (3.43)$$

avec le module de cisaillement  $G_0 = (\mathcal{M} - \Lambda)/2$ .

L'étude des trajectoires de traceurs fluorescents pendant le séchage d'une goutte de dispersion de Ludox (voir chapitre 2, page 78) a mené à la relation 3.20, rappelée ici :

$$U_r \simeq r \frac{dR}{R}, \quad (3.44)$$

avec  $dR = R - R_i$ .

Avec cette relation, la contrainte normale (équation 3.45) s'écrit :

$$\sigma_{zz} \simeq -2G_0 \frac{dR}{R} = G_0 \frac{d \langle \varphi_s \rangle}{\langle \varphi_s \rangle}. \quad (3.45)$$

On notera que  $dR$  est négatif. Ceci implique que la contrainte normale  $\sigma_{zz}$  est positive alors que la contrainte effective  $\sigma'_{zz}$  appliquée à la phase solide est une contrainte de compression ( $\Lambda \xi < 0$ ) comme cela avait déjà été démontré dans les travaux de R. Style *et al.* [126]. Avec cette hypothèse, la pression de pores exerce donc une force de traction sur les substrats. En effet, les relations 3.42 et 3.44 donnent :

$$p \simeq (\Lambda - \mathcal{M}) \frac{dR}{R} = \frac{\lambda}{\nu} \frac{dR}{R} < 0, \quad (3.46)$$

où  $\nu = \lambda/(2(\lambda + G_0))$  est le coefficient de Poisson du matériau élastique solide.

De façon intéressante, la modélisation de notre système mène à une relation entre la contrainte moyenne et le module de cisaillement drainé  $G_0$ . Étant donné que le cisaillement d'un matériau préserve *a priori* son volume, le module de cisaillement drainé est équivalent au module de cisaillement non drainé [179]. Ceci suggère que le module  $G_0$  pourrait être estimé de façon indépendante grâce à des mesures de rhéologie classiques.

### Vers une description non linéaire

L'équation 3.45 ne peut décrire les courbes de contraintes obtenues sur la figure 3.15 (e). En effet, le modèle proposé est une description linéaire du séchage d'une goutte confinée dans laquelle on suppose que le module de cisaillement  $G_0$  est constant tout au long du séchage.

Une description rigoureuse du séchage nécessite l'écriture des équations de poroélasticité dans le domaine des grandes déformations. Pour cela il faudrait connaître les équations constitutives du matériau poroélastique qui relie la contrainte à la déformation du matériau [119, 121]. Cette description reste au-delà de nos compétences car ces équations n'existent pas pour notre système qui, par ailleurs, évolue fortement dans le temps pendant le séchage.

Cependant, les observations du séchage homogène des gouttes (équation 3.44) avec l'hypothèse que les gradients de concentration dans la goutte sont faibles, nous permettent de proposer la relation suivante pour la contrainte totale :

$$\sigma_{zz} = \int_t^{t+dt} \delta \sigma_{zz}, \quad (3.47)$$

où  $\delta \sigma_{zz}$  serait un petit incrément de contrainte entre un temps  $t$  et  $t + dt$ . En supposant que l'incrément de contrainte effective suit la relation linéaire 3.28 et que les paramètres  $\Lambda$  et  $\mathcal{M}$  dépendent de la concentration moyenne dans la goutte  $\langle \varphi_s \rangle$ , on écrit :

$$\delta \bar{\sigma}' = \Lambda(\langle \varphi_s \rangle) \xi(\bar{\varepsilon}) \bar{I} + (\mathcal{M}(\langle \varphi_s \rangle) - \Lambda(\langle \varphi_s \rangle)) \bar{\varepsilon}. \quad (3.48)$$

L'équilibre mécanique (équation 3.12) implique :

$$\nabla \delta \bar{\sigma}' = \nabla p. \quad (3.49)$$

Cette astuce permet d'effectuer les mêmes calculs que précédemment et d'obtenir finalement la relation :

$$\delta\sigma_{zz} = -2G_0(\langle \varphi_s \rangle) \frac{dR}{R} = G_0(\langle \varphi_s \rangle) \frac{d\langle \varphi_s \rangle}{\langle \varphi_s \rangle}. \quad (3.50)$$

La contrainte moyenne s'écrirait alors :

$$\sigma_{zz} = \int_{\varphi_i}^{\varphi_s} \frac{G_0(\langle \varphi_s \rangle)}{\langle \varphi_s \rangle} d\langle \varphi_s \rangle. \quad (3.51)$$

Ceci démontre de nouveau que la contrainte normale dépend du module de cisaillement moyen dans la goutte et de son évolution avec la concentration.

### 3.4.3 Vers une comparaison entre modèle et résultats expérimentaux

La modélisation de notre système mène à une relation entre la contrainte normale, le module de cisaillement  $G_0$  et la variation de fraction volumique du gel poroélastique pendant son séchage. Pour vérifier cette affirmation, il faudrait réaliser des mesures classiques de rhéologie afin de déterminer le module de cisaillement  $G_0$  en fonction de la concentration. Cette étude n'est cependant pas facilement envisageable car il faudrait être capable de formuler à hautes concentrations et en quantité suffisante notre dispersion.

Des mesures rhéologiques sur des Ludox HS sont rapportées dans les travaux de E. Di Giuseppe, pour des concentrations allant jusque  $\varphi_s \approx 0.47$  [91]. À l'instar de ces travaux, nous avons laissé évaporer quelques millilitres de notre dispersion de Ludox AS dans des vials sous agitation à 40°C. Cependant, dès la formation d'un gel, pour des fractions volumiques  $\varphi_s > 0.3$ , la dispersion ne peut plus être agitée correctement et elle ne semble plus homogène. Les mesures rhéologiques ne sont donc plus envisageables.

Pour contourner ce problème, nous proposons d'estimer le module de cisaillement  $G_0$  de notre dispersion à partir de la compressibilité osmotique,  $K(\varphi_s)$ , de la dispersion de Ludox AS et d'une approximation du coefficient de Poisson drainé. En effet, le module de cisaillement est *a priori* relié à la compressibilité osmotique et au coefficient de Poisson par la relation :

$$K = \frac{2G_0(1 + \nu)}{3(1 - 2\nu)}. \quad (3.52)$$

$K(\varphi_s)$  correspond au changement de volume d'un corps soumis à une pression uniforme et s'écrit en fonction de la pression osmotique  $\Pi$  :

$$K(\varphi_s) = \varphi_s \frac{\partial \Pi}{\partial \varphi_s}. \quad (3.53)$$

Connaissant la pression osmotique  $\Pi$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , on peut ainsi estimer le module de cisaillement  $G_0$  de notre dispersion.

Pour rappel, l'équation d'état de la dispersion de Ludox AS a été déterminée par dialyses successives de la dispersion contre un réservoir contenant des solutions de NaCl

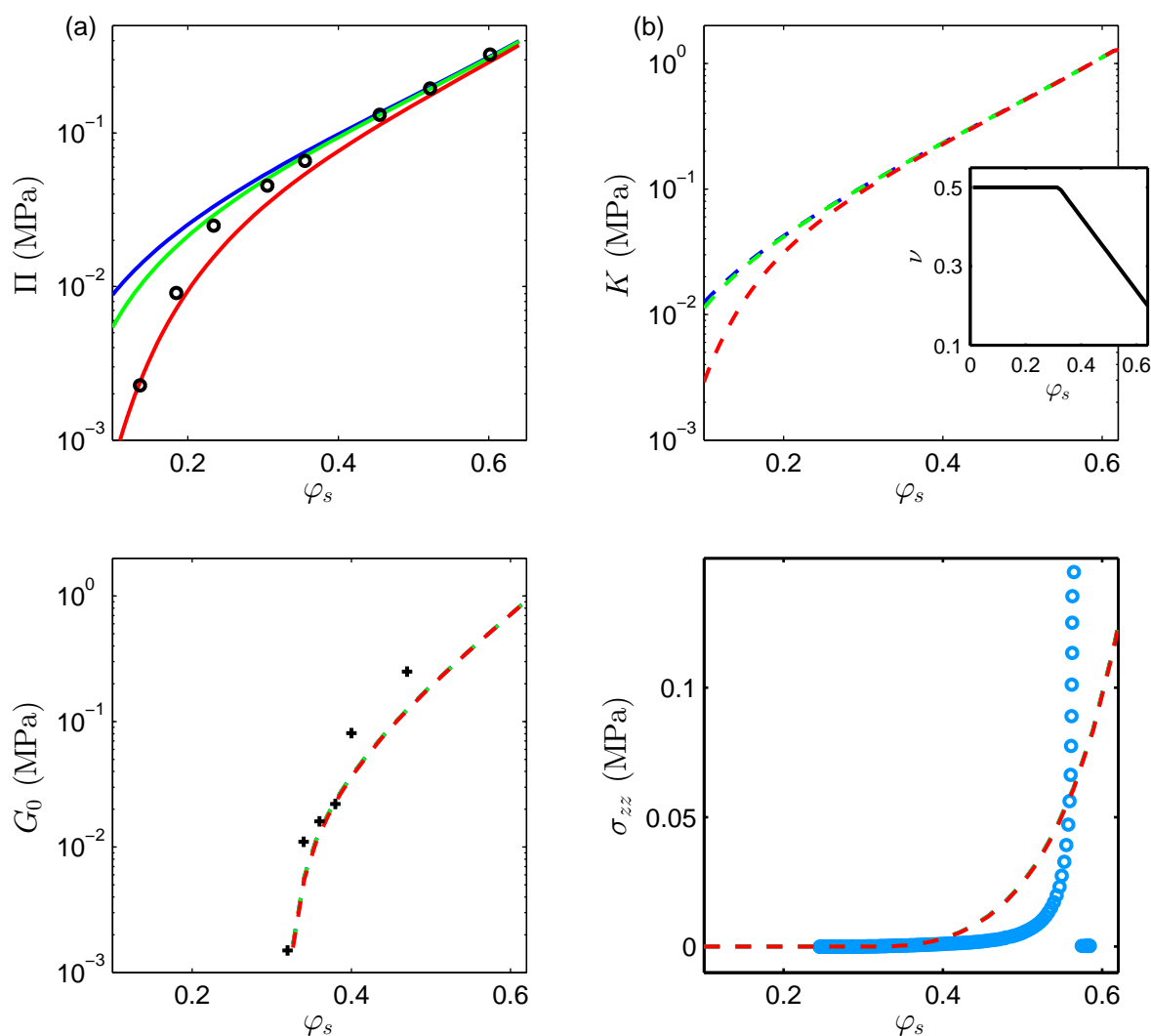


FIGURE 3.20 – (a) Équation d'état pour la dispersion de Ludox AS. Les cercles noirs correspondent aux données expérimentales de pressions osmotiques obtenues par dialyses successives contre des solutions de NaCl à  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ , pH = 9.2 à différentes concentrations de PEG (voir le protocole et les résultats dans le chapitre 1, page 38). La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des données par le modèle de cellule pour une densité de charge de 0.4 électrons.nm $^{-2}$  (voir annexe C). Les courbes verte et rouge correspondent respectivement à la résolution du modèle pour la même densité de charge et pour des concentrations en sels de  $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ . (b) Compressibilités osmotiques  $K(\varphi_s)$ , pour différentes concentrations en sels, calculées à partir des modèles de pressions osmotiques avec la relation 3.53. L'insert présente une loi arbitraire pour le coefficient de Poisson (voir texte). (c) Module de cisaillement  $G_0$  calculé avec les données précédentes et la relation 3.52. Les + correspondent aux données de  $G_0$  mesurées en rhéologie classique pour des Ludox HS [91]. (d) Les points bleus correspondent aux données expérimentales de  $\sigma_{zz}$  présentées page 106. Les courbes en pointillés correspondent au modèle (voir équation 3.51).

à une concentration de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, à pH = 9.2, et un polymère « stresser » à différentes concentrations (voir protocole et résultats dans le chapitre 1, page 38). Ces résultats (cercles noirs) sont présentés sur la figure 3.20 (a). Ces points ont été ajustés à partir de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann pour le modèle de cellule. Les explications concernant cette résolution sont détaillées dans l'annexe C. Le meilleur ajustement (courbe bleue) est obtenu pour une densité de charge de 0.4 électrons.nm<sup>-2</sup>, en accord avec des valeurs similaires à ce pH [4]. Les courbes verte et rouge correspondent à la résolution du modèle pour la même densité de charge mais pour des concentrations en sels dans le réservoir de  $1 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Ces courbes montrent que la pression osmotique ne dépend pas trop de la concentration en sels dans le réservoir notamment à hautes fractions volumiques.

La figure 3.20 (b) correspond aux valeurs de compressibilité osmotique  $K(\varphi_s)$  calculées avec l'équation 3.53 à partir des modèles de pressions osmotiques présentés sur la figure 3.20 (a). Ces courbes montrent que la compressibilité osmotique est *quasi* indépendante de la concentration en sels pour des hautes fractions volumiques.

L'insert de la figure 3.20 (b) propose une loi arbitraire pour le coefficient de Poisson. On estime que pour les concentrations inférieures à la concentration de gélification  $\varphi_s \approx 0.32$ , le module élastique de la dispersion est nul et donc que le coefficient de Poisson vaut 0.5. Pour un matériau sec de particules de silice, le coefficient de Poisson est communément considéré comme proche de 0.2 [91, 213]. Nous avons donc imaginé la loi présentée en insert de la figure 3.20 (b) pour laquelle :  $\nu(\varphi_s < 0.32) = 0.5$  et  $\nu(\varphi_s = 0.64) \approx 0.2$ .

À partir de ces considérations, nous estimons le module de cisaillement  $G_0$  en fonction de la fraction volumique de notre dispersion de Ludox AS grâce à l'équation 3.52. Celui-ci est présenté sur la figure 3.20 (c). Le modèle prédit que  $G_0$  passe de  $1.5 \times 10^{-3}$  à 0.85 MPa lorsque la concentration passe de 0.32 à 0.64. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs de  $G_0$  obtenues par rhéologie classique (+ noirs) sur des dispersions de Ludox HS [91]. Il apparaît par ailleurs que ce module est indépendant de la concentration en sels dans le réservoir.

Ces estimations sont réalisées à partir de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann en considérant que les dispersions sont en équilibre osmotique contre un réservoir contenant une solution salée. Ceci présente une différence majeure avec le cas de nos expériences au cours desquelles les sels initialement contenus dans la dispersion se concentrent pendant le séchage. Cependant, la faible dépendance à hautes fractions volumiques de la pression osmotique  $\Pi$ , du module de compressibilité  $K$  et du module de cisaillement  $G_0$  avec la concentration en sels dans le réservoir nous amène à penser que la concentration des sels dans nos expériences n'influencera pas ces paramètres.

Les points bleus de la figure 3.20 (d) correspondent aux données expérimentales déjà présentées page 106. Les courbes pointillées correspondent à l'équation 3.51 dans laquelle on a utilisé le modèle de  $G_0$  présenté sur la figure 3.20. Les courbes « modèle » montrent qu'une contrainte apparaît dès la formation du gel, pour  $\varphi_s \approx 0.32$ . Dans le modèle, la valeur de la contrainte semble cependant augmenter beaucoup plus rapidement que dans les expériences.

L'accord entre le modèle et l'expérience est faible. Les ordres de grandeurs restent

cependant cohérents avec nos observations malgré les approximations réalisées : modélisation dans le domaine de la poroélasticité linéaire, choix d'un modèle pour la pression osmotique ou encore choix d'une loi arbitraire pour le coefficient de Poisson. Par ailleurs, d'autres effets n'ont pas été pris en compte comme la présence de gradients de concentration. Nous pourrions aussi imaginer d'autres phénomènes tels que des forces d'adhésion entre la goutte et les substrats ou une déformation de la forme du ménisque.

## 3.5 Conclusion

Pour conclure, nous proposons une nouvelle technique afin de mesurer *in situ* les contraintes induites pendant le séchage de fluides complexes. La méthode développée est basée sur une mesure directe de la force exercée par une goutte sur les substrats qui la confinent. Cette force est mesurée à l'aide d'une balance à compensation électromagnétique de force. Un suivi optique permet de déterminer la contrainte exercée par la goutte tout au long du séchage.

Cette méthode a été utilisée pour mesurer les contraintes pendant le séchage confiné de la dispersion de Ludox AS utilisée dans les chapitres précédents. Nos mesures mettent en évidence l'apparition de fortes contraintes très tôt pendant le séchage. Les contraintes apparaissent pour des fractions volumiques moyennes dans la goutte de  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.3$ , bien avant l'invasion des ménisques dans les pores du matériau. Cette concentration coïncide avec la fraction volumique de transition liquide/solide de la dispersion (voir discussions chapitre 1, page 42 et 2, page 78).

Ces observations mettent en évidence la formation d'un gel élastique qui génère des contraintes importantes en continuant de sécher. Les contraintes peuvent être modélisées à partir de la théorie de la poroélasticité. Nous proposons dans un premier temps une modélisation de notre système dans le domaine des petites déformations. Nous présentons ensuite une première approche pour la description de notre système dans le domaine des grandes déformations. Ces calculs démontrent que la contrainte exercée par la goutte dépend de la déformation de la goutte et du module de cisaillement  $G_0$  de la dispersion gélifiée.

Pour une comparaison et une validation rigoureuse du modèle, il faudrait mesurer le module de cisaillement de nos dispersions en fonction de leur fraction volumique avec une méthode rhéologique indépendante. Il est cependant difficile de formuler des dispersions de Ludox homogènes à hautes fractions volumiques en quantité suffisante pour faire de la rhéologie. Nous proposons tout de même une estimation du module de cisaillement  $G_0$  à partir de l'équation d'état de la dispersion et d'une loi arbitraire pour le coefficient de Poisson drainé. Cette estimation permet de modéliser la contrainte  $\sigma_{zz}$  induite par le séchage de notre dispersion. L'accord entre les expériences et le modèle est faible. Cependant, les ordres de grandeurs restent cohérents malgré les nombreuses estimations réalisées.





# Chapitre 4

## Études préliminaires d'autres fluides complexes

Dans ce chapitre, nous présentons des études préliminaires du séchage confiné d'autres fluides complexes.

Dans les premières parties de ce chapitre, nous présentons l'étude du séchage de deux nouveaux fluides grâce à notre montage de mesure de contraintes présenté dans le chapitre 3 : une solution de polymère et un gel de Ludox. Ces travaux ont été réalisés avec l'aide de J. Quinet, en stage de master 2 au laboratoire, pour une durée de six mois.

Pour le premier système, l'étude avait pour objectif de comparer les mesures de contraintes réalisées à partir de notre montage avec des mesures rhéologiques. Le modèle proposé dans le chapitre 3, page 119 prédit en effet que les contraintes mesurées pendant le séchage dépendent du module de cisaillement  $G_0$  et de l'évolution de la concentration dans la goutte. Il est *a priori* possible de formuler des solutions de polymère à différentes concentrations et donc de réaliser une étude en rhéologie du polymère sur une large gamme de concentrations pour réaliser ces comparaisons.

Nous avons aussi étudié un second système, à savoir des gels de Ludox. Dans la dispersion de Ludox AS précédemment étudiée, nous avons ajouté des sels dans le but de déstabiliser la dispersion et de former un gel colloïdal à une fraction volumique plus basse. Malgré des phénomènes de « stick-slip » observés lors du séchage de ces gels, nous montrons que des forces sont générées à l'aide de notre dispositif de mesure de contraintes.

Nous présentons ensuite des méthodes alternatives pour mesurer des champs de concentration pendant le séchage d'une goutte confinée de la dispersion de Ludox AS et d'une dispersion de nanoparticules de polystyrène.

### 4.1 Étude d'une solution de polymère : le *Pluronic* F127

Dans cette partie, nous étudions le séchage confiné d'une solution de polymère. Plus précisément, nous nous sommes intéressés aux contraintes générées pendant le séchage d'un copolymère tribloc appelé *Pluronic* F127. Ce polymère était en effet un bon candi-

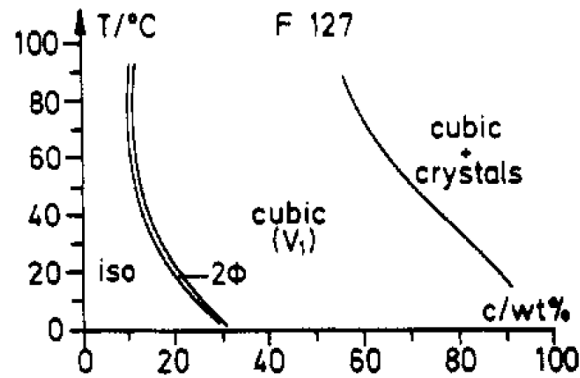


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase du *Pluronic* F127, figure issue des travaux de G. Wanka *et al.* [218].

dat car des études de séchage en goutte confinée avaient déjà réalisées avec ce même type de polymère au laboratoire, plus précisément le *Pluronic* P104 [41].

#### 4.1.1 Présentation du polymère

Le *Pluronic* F127 fait partie de la famille des poloxamères [214]. Un poloxamère est un copolymère non-ionique à trois blocs : un bloc central hydrophobe et deux blocs externes hydrophiles. Typiquement, la partie hydrophobe se compose de polypropylène glycol (PPO) et les parties hydrophiles sont composées de polyéthylène glycol (PEO). Sa formule chimique s'écrit sous la forme :  $(\text{PEO})_n(\text{PPO})_m(\text{PEO})_n$ , où  $n$  et  $m$  correspondent aux nombres de monomères de chacun des blocs. Grâce à leur structure amphiphile, ces polymères possèdent des propriétés tensioactives intéressantes pour de nombreux domaines industriels [215–217].

*Pluronic* est la dénomination commerciale de BASF pour les poloxamères. L'appellation *Pluronic* est suivie d'un sigle qui permet d'identifier l'état et la composition du polymère. Ce sigle s'écrit comme la succession d'une lettre et de trois chiffres. La lettre indique l'état physique du polymère : P pour « paste », F pour « flakes », ou L pour « liquid ». Les deux premiers chiffres renseignent sur la masse molaire du bloc hydrophobe. Le dernier chiffre indique la fraction massique du bloc hydrophile.

Le *Pluronic* F127, utilisé dans nos expériences, se trouve sous la forme de morceaux. Le nombre 12 indique que la masse molaire du bloc PPO vaut :  $12 \times 300 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le chiffre 7 indique la fraction massique du PEO, soit :  $7 \times 10 \text{ \%wt}$ . La formule chimique du *Pluronic* F127 s'écrit :  $(\text{PEO})_{100}(\text{PPO})_{65}(\text{PEO})_{100}$  et sa masse molaire est de  $13\,388 \text{ g.mol}^{-1}$ . Sa masse volumique vaut  $1130 \text{ kg.m}^{-3}$  [217].

La figure 4.1 présente le diagramme de phase du *Pluronic* F127. À basses concentrations, l'eau est un bon solvant pour le *Pluronic* F127. On trouve en solution des chaînes individuelles de  $(\text{PEO})_{100}(\text{PPO})_{65}(\text{PEO})_{100}$ . Cette phase est désignée par la notation « iso » sur le diagramme de phase. Dans cette même phase, à partir de la concentration micellaire critique, les chaînes s'arrangent pour former spontanément des micelles. Lorsque la concentration augmente encore, le nombre de micelles augmente, elles se chevauchent, for-



FIGURE 4.2 – État des solutions de *Pluronic* F127 à 4°C. Les concentrations massiques sont de droite à gauche :  $w_s = 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45$  et 50%.

mant un réseau cubique (notation « cubic ( $V_1$ ) »). Cette phase gélifiée est atteinte pour une concentration en *Pluronic* de 20%wt, à 20°C. Plus la température augmente, plus cette concentration diminue. À encore plus hautes concentrations (90%wt, à 20°C), on peut observer des réseaux cubiques et cristallins (notation « cubic + crystals ») [218–223].

Pour étudier ce polymère, nous avons commencé par formuler des solutions à différentes concentrations massiques : de 1 à 50%wt. Des photographies de ces formulations sont présentées sur la figure 4.2. À température ambiante, la solution est liquide pour des concentrations inférieures à 20%wt. À partir de 20%wt, le polymère forme un gel et il devient de plus en plus difficile de formuler des solutions plus concentrées. Pour formuler des solutions à des concentrations supérieures à 20%, nous avons donc travaillé sous agitation à basse température (4°C), comme suggéré dans les références [224, 225] et par le diagramme de phase présenté sur la figure 4.1.

### 4.1.2 Étude rhéologique

Dans cette partie, nous nous intéressons à la rhéologie du *Pluronic* F127. Nous souhaitons étudier le comportement du polymère et extraire le module élastique  $G_0$  en fonction de sa concentration. Ces études ont déjà été réalisées dans différents travaux [224–226] mais une étude systématique en fonction de la concentration reste manquante.

La rhéologie permet d'étudier la déformation et l'écoulement de la matière [227–232]. Sous l'effet d'une sollicitation, un matériau peut présenter un comportement différent d'un simple comportement solide ou d'un simple comportement liquide. La figure 4.3 résume ces comportements. En réponse à la sollicitation, le matériau peut être élastique, visqueux ou présenter un comportement intermédiaire dit viscoélastique.

La figure 4.3 (a) présente le cas d'un matériau élastique. Lorsqu'il est soumis à une contrainte, notée  $\sigma$ , le matériau se déforme. On note  $\gamma$  le taux de déformation. La réponse dans le domaine linéaire (déformation réversible) d'un matériau élastique à une contrainte  $\sigma$  s'écrit :

$$\sigma = G_0 \gamma, \quad (4.1)$$

où  $G_0$  est défini comme le module d'élasticité. Cette relation indique que la déformation

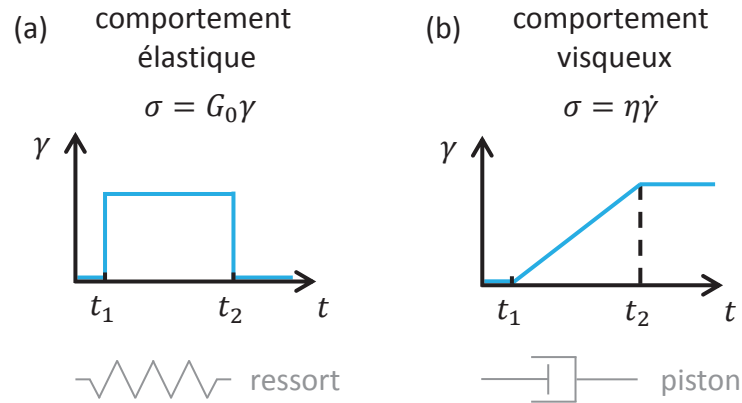


FIGURE 4.3 – Comportements de la matière sous l'effet d'une sollicitation : la matière est soumise à une contrainte  $\sigma$  constante entre les temps  $t_1$  et  $t_2$ . (a) Réponse élastique linéaire : cette réponse se modélise par un ressort. (b) Réponse visqueuse : cette réponse se modélise par un piston.

instantanée du matériau est proportionnelle à la contrainte appliquée. Ce type de comportement se modélise par un ressort.

La figure 4.3 (b) présente le cas d'un corps visqueux. Lorsqu'il est soumis à une contrainte, sa déformation augmente linéairement avec le temps. Lorsque le matériau n'est plus soumis à une contrainte, la déformation redevient constante. La relation entre la contrainte et la vitesse de déformation s'écrit :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma}, \quad (4.2)$$

où  $\eta$  correspond à un paramètre de proportionnalité lié à la viscosité. Ce type de comportement se modélise par un piston.

Dans la réalité, les deux comportements précédents sont bien souvent couplés. La contrainte s'écrit alors comme une fonction de la déformation  $\gamma$  et de la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  :

$$\sigma = f(\gamma, \dot{\gamma}). \quad (4.3)$$

Des mesures rhéologiques renseignent donc sur le caractère visqueux et/ou élastique d'un matériau sollicité.

Pour déterminer les propriétés viscoélastiques du *Pluronic* F127, nous avons réalisé des mesures en oscillation. Pour cela, on applique une déformation (ou une contrainte) sinusoïdale de pulsation  $\omega$ . On mesure alors la contrainte (ou la déformation) qui en résulte. Si on travaille dans le domaine linéaire, la réponse mesurée est aussi sinusoïdale de pulsation  $\omega$ . Supposons que le taux de déformation soit de la forme :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp(i\omega t). \quad (4.4)$$

La réponse en contrainte s'écrit sous la forme (dans le domaine linéaire) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta), \quad (4.5)$$

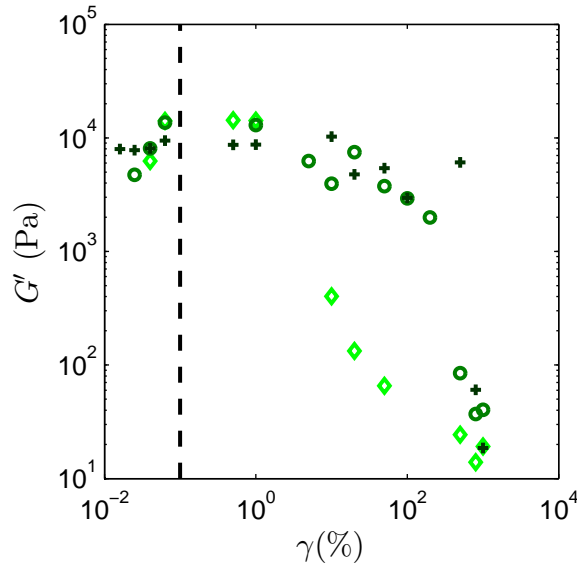


FIGURE 4.4 – Évolution du module de conservation  $G'$  en fonction de la déformation appliquée. La fréquence est fixée à 1 Hz. Les symboles  $\diamond$ ,  $\circ$  et  $+$  correspondent respectivement aux concentrations :  $w_s = 30, 40$  et  $50\%$ . La ligne pointillée correspond à la déformation choisie dans le domaine linéaire :  $\gamma = 0.1\%$  pour les mesures de la figure 4.5.

avec  $\delta$  l'angle de perte. Le module de cisaillement complexe  $G^*$  se définit par :

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) = G' + iG'' . \quad (4.6)$$

$G'$  est le module de conservation, il correspond à la partie réelle du module de cisaillement complexe. Il caractérise la réponse élastique du matériau.  $G''$  est le module de perte et correspond à la partie imaginaire de  $G^*$ . Il caractérise quant à lui la réponse visqueuse. On a par ailleurs :  $\tan \delta = G'/G''$ .

Les figures 4.4 et 4.5 présentent les mesures rhéologiques réalisées. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (*Malvern Kinexus ultra +*), c'est-à-dire qu'il impose une déformation et mesure la contrainte qui en résulte. La géométrie utilisée est une géométrie cône-plan (cône :  $0.5^\circ$ , 40 mm, plan lisse : 65 mm). Le gap est fixé automatiquement à  $120 \mu\text{m}$ . La température pendant l'expérience est maintenue constante égale à  $25^\circ\text{C}$ . Une cellule remplie d'eau placée autour de la géométrie permet de limiter l'évaporation de la solution pendant les mesures.

Pour que les mesures réalisées soient indépendantes de l'amplitude de la déformation, il faut travailler dans le domaine linéaire, c'est-à-dire le domaine dans lequel il y a une relation de proportionnalité entre la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\gamma$  [227–232]. Pour déterminer ce régime, on réalise des mesures de contraintes en faisant varier la déformation. Ces mesures sont présentées sur la figure 4.4. Avec le rhéomètre à notre disposition, il est possible de faire varier la déformation pas à pas : de  $10^{-2}$  à  $10^3\%$ . Le rhéomètre fournit la contrainte résultante et les modules  $G'$  et  $G''$ . On peut alors déterminer la gamme de déformations dans laquelle, la réponse en contrainte est linéaire, soit la gamme où les modules  $G'$  et  $G''$  sont constants : de 0.05 à 1% pour notre polymère. Pour la suite de l'étude, nous fixons une valeur pour le taux de déformation dans cette gamme :  $\gamma = 0.1\%$ ,

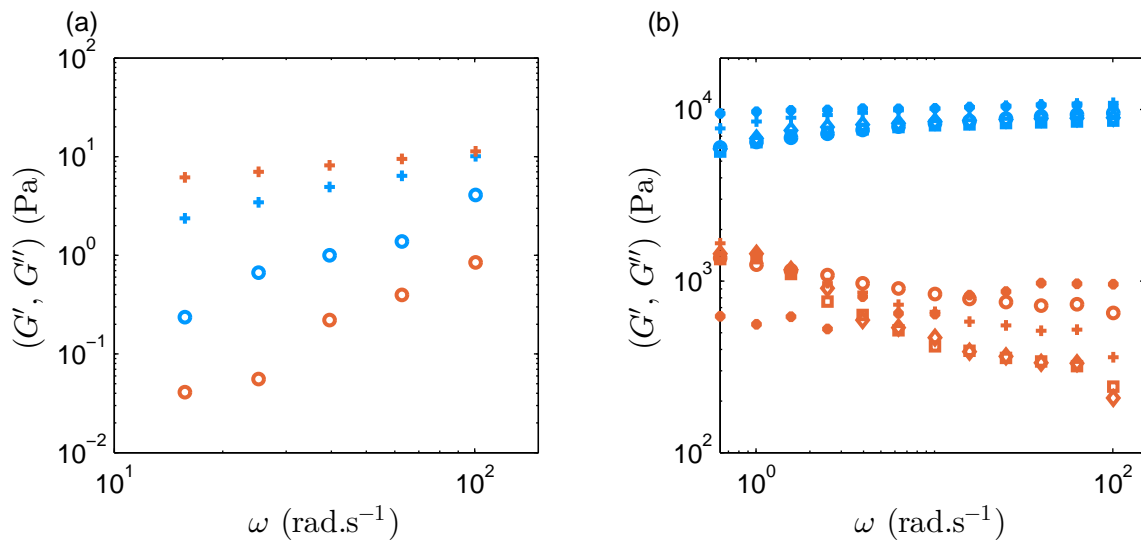


FIGURE 4.5 – Propriétés viscoélastiques du *Pluronic F127*. Les mesures sont réalisées à déformation constante  $\gamma = 0.1\%$ . Les points bleus correspondent au module de conservation  $G'$ . Les points orange correspondent au module de perte  $G''$ . (a) Les symboles  $\circ$  et  $+$  correspondent respectivement aux différentes concentrations massiques en *Pluronic F127* :  $w_s = 0.09$  et  $0.13$ . (b) Les symboles  $\circ$ ,  $+$ ,  $\diamond$ ,  $\square$  et  $*$  correspondent respectivement aux concentrations :  $w_s = 0.2$ ,  $0.25$ ,  $0.31$ ,  $0.35$  et  $0.5$ .

comme suggéré par les travaux de E. Gioffredi *et al.* [224].

À taux de déformation constant, on mesure ensuite les modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence pour différentes concentrations en *Pluronic F127* (voir figure 4.5). Ces modules renseignent sur le comportement élastique, visqueux ou viscoélastique du polymère. Un comportement purement élastique se caractérise par un module de perte  $G''$  nul. La valeur de  $G'$  donne des informations sur la rigidité du matériau. Un comportement purement visqueux se caractérise par un module de conservation  $G'$  nul. La valeur de  $G''$  renseigne sur la viscosité du matériau. Si le matériau est viscoélastique, deux cas se distinguent : le cas où  $G' > G''$  et le cas où  $G'' < G'$ . Dans le premier cas, le comportement élastique prédomine. Dans le second cas, le comportement visqueux prédomine.

La figure 4.5 présente les mesures du module de conservation  $G'$  et du module de perte  $G''$  réalisées pour les concentrations massiques de *Pluronic F127* suivantes :  $w_s = 0.09$ ,  $0.13$ ,  $0.2$ ,  $0.25$ ,  $0.31$ ,  $0.35$  et  $0.5$ . Cette figure renseigne sur le comportement du *Pluronic F127*. À basses concentrations ( $w_s < 0.15$ ), le module de conservation  $G'$  et le module de perte  $G''$  sont du même ordre de grandeur. On ne peut pas conclure sur la prédominance d'un comportement visqueux ou élastique du polymère à ces concentrations. À plus hautes concentrations (figure 4.5 (b)), le module de conservation est de l'ordre de 7 000 Pa. Le module de perte est de l'ordre de 500 Pa. Dans ce cas,  $G' > G''$ , le polymère se comporte comme un solide viscoélastique. Ces observations sont cohérentes avec le diagramme de phase du *Pluronic F127* (voir figure 4.1) qui prédit une transition sol/gel pour  $w_s \approx 0.18$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$w_s$	$G_0$ (Pa)
0.2	10 000
0.25	11 000
0.31	9 000
0.35	9 000
0.50	10 000

TABLE 4.1 – Valeurs approximatives de  $G_0$  en fonction de la concentration massique en *Pluronic* F127.

Cette étude rhéologique permet par ailleurs de déterminer les modules de cisaillement  $G_0$  du polymère lorsque celui-ci est en phase gel. À hautes fréquences, le module de conservation semble tendre vers une constante. Cette valeur est définie comme le module de cisaillement  $G_0$ . Les valeurs de  $G_0$  pour le *Pluronic* F127 sont rapportées dans le tableau 4.1. Les valeurs données ici sont approximatives : elles correspondent aux valeurs de  $G'$  lorsque la pulsation  $\omega$  vaut  $10^2 \text{ rad.s}^{-1}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [224, 226]. Par ailleurs,  $G_0$  ne semble pas dépendre de la concentration de la solution sur la gamme étudiée.

### 4.1.3 Séchage en goutte confinée

Le séchage d'une goutte confinée de solution de *Pluronic* F127 dans notre dispositif de mesure de contraintes (détaillé dans le chapitre 3) est présenté sur la figure 4.6. Pour l'expérience proposée ici, on dépose une goutte de  $2 \mu\text{L}$ . La concentration massique initiale vaut  $w_0 = 0.15$ , ce qui équivaut à une fraction volumique  $\varphi_0 = 0.135$ . La distance entre les wafers vaut  $h \approx 200 \mu\text{m}$ .

Pour  $t < 210 \text{ min}$ , l'eau s'évapore et le rayon de la goutte diminue. Le ménisque glisse librement sur les surfaces hydrophobes. Pour les expériences réalisées avec le *Pluronic* F127, nous avons principalement utilisé le revêtement hydrophobe appelé « Novec » (voir annexe A). En effet, avec un revêtement PDMS, nous avons remarqué l'apparition de petits agrégats dans la goutte au début du séchage qui disparaissent par la suite. Nous ne connaissons pas réellement l'origine de ces agrégats mais l'utilisation du Novec permet de s'en affranchir, ce qui pourrait suggérer des interactions entre le *Pluronic* F127 et le PDMS.

Le suivi du ménisque est assuré par analyse d'images (voir annexe D). Ce suivi permet de connaître l'aire  $A(t)$  de la goutte et de tracer le paramètre  $\alpha(t) = A(t)/A_0$ , où  $A_0$  est l'aire initiale de la goutte (voir figure 4.6 (b)). L'insert de la figure 4.6 (b) présente la concentration moyenne dans la goutte en fonction du temps. La variable  $\alpha$  permet en effet de calculer la concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte, connaissant la concentration initiale  $\varphi_0$ . La relation 2.19 donnée dans le chapitre 2 est rappelée ici :

$$\langle \varphi_s \rangle = \frac{\varphi_0}{\alpha}. \quad (4.7)$$

À partir de  $t \approx 80 \text{ min}$  et ce, jusqu'à  $t \approx 150 \text{ min}$ , on observe la progression d'un front



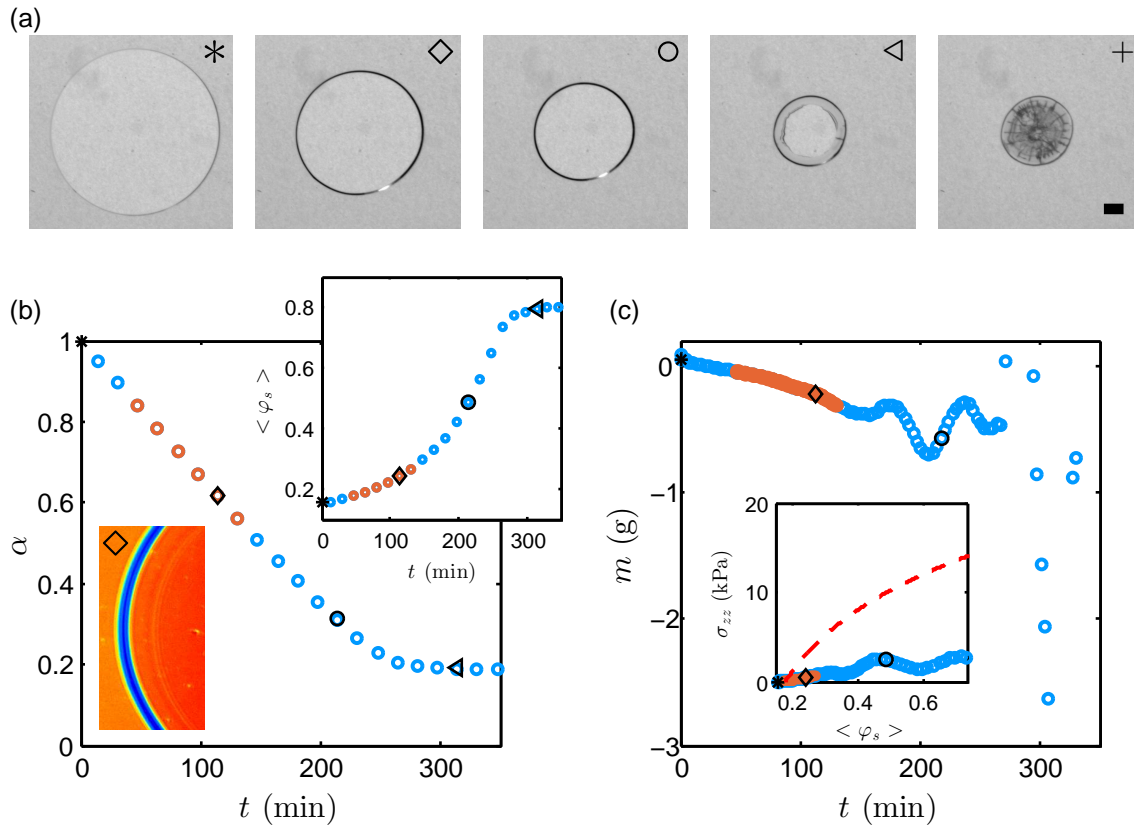


FIGURE 4.6 – Séchage confiné d’une solution de *Pluronic* F127. Les conditions initiales sont :  $V_0 = 2 \mu\text{L}$ ,  $\varphi_0 = 0.135$  et  $h \approx 200 \mu\text{m}$ . L’expérience est réalisée à température et humidité ambiantes. (a) Images en microscopie optique du séchage de la solution. La barre d’échelle représente  $500 \mu\text{m}$ . (b) Évolution de l’aire normalisée en fonction du temps. L’insert présente la concentration volumique moyenne dans la goutte en fonction du temps calculée à partir de la relation 4.7. Le second insert présente un zoom sur le bord de la goutte afin de mettre en évidence le passage d’un front des bords de la goutte jusqu’en son centre. Le passage du front est souligné sur les courbes par les points orange. (c) Signal de masse relevé par la balance dans le montage présenté dans le chapitre 3 en fonction du temps pour la solution de *Pluronic* F127. L’insert présente la contrainte  $\sigma_{zz}$  en fonction de la concentration moyenne dans la goutte. Les points bleus correspondent aux données expérimentales, les pointillés rouges correspondent à la contrainte prédite par l’équation 4.9.

des bords de la goutte jusqu'en son centre (voir points orange et le zoom sur la goutte dans l'insert de la figure 4.6 (b)). Il apparaît à une concentration moyenne dans la goutte de  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.18$  (soit  $\langle w_s \rangle \approx 0.2$ ) et disparaît lorsque la concentration moyenne atteint  $\langle \varphi_s \rangle \approx 0.27$  (soit  $\langle w_s \rangle \approx 0.3$ ). Ce front est associé au passage, de la solution de polymère, d'une phase isotrope à une phase cubique (voir figure 4.1). Cette transition de phase se manifeste sous la forme d'un front en raison des gradients de concentration générés pendant le séchage d'une goutte confinée. En effet, comme expliqué dans le chapitre 2 (voir figure 2.8, page 66), la compétition entre diffusion des solutés et régression du ménisque pendant le séchage entraîne la formation de gradients de concentration.

À  $t \approx 270$  min (symbole  $\triangleleft$ ), la goutte se détache des wafers et des fractures apparaissent. Enfin, un changement d'indice optique suggère l'invasion de l'air dans le matériau solidifié.

La figure 4.6 (c) présente le signal de masse obtenu lors de cette expérience de mesure de contraintes. Pour la courbe présentée, un offset a été soustrait sur l'ensemble des données (voir explications dans le chapitre 3, page 100). Le signal de masse relevé avant la délamination reste très faible tout au long de la mesure (variation inférieure à 1 g). Cette variation est très peu significative compte tenu de l'erreur sur la mesure de l'ordre de 40 mg (erreur estimée dans le chapitre 3, page 100). La transition d'une phase liquide à une phase gélifiée (points orange) ne semble pas conduire à une augmentation significative de la contrainte. La contrainte est tracée dans l'insert de la figure 4.6 (c). Elle reste inférieure à 3 kPa tout au long de l'expérience.

Le modèle poroélastique du séchage confiné de goutte introduit dans le chapitre 3 prédit que la contrainte mesurée  $\sigma_{zz}$  dépend du module de cisaillement  $G_0$  et de l'évolution de la concentration dans la goutte :

$$\delta\sigma_{zz} = G_0 \frac{d\langle \varphi_s \rangle}{\langle \varphi_s \rangle}. \quad (4.8)$$

Dans la partie précédente, nous avons étudié la rhéologie du *Pluronic* F127 et extrait le module de cisaillement  $G_0$  de la mesure du module de conservation  $G'$ . Nous avons montré que le module de cisaillement  $G_0$  est de l'ordre de  $1 \times 10^4$  Pa pour la gamme de concentrations  $w_s = 0.2 - 0.5$ . Si on considère que le module de cisaillement  $G_0$  est constant, l'équation 4.8 devient :

$$\sigma_{zz} = G_0 \log \frac{\langle \varphi_s \rangle}{\varphi_g}, \quad (4.9)$$

où  $\varphi_g$  est la concentration de gélification ( $\varphi_g \approx 0.2$  à  $20^\circ\text{C}$ ). L'insert de la figure 4.6 (c) présente cette prédiction et les données expérimentales obtenues. Le modèle prédit une contrainte qui croît logarithmiquement de 0 à  $\approx 13$  kPa alors que nos mesures mènent à des contraintes inférieures à 3 kPa. On peut considérer que les ordres de grandeurs sont cohérents mais l'accord n'est pas parfait. Ceci n'explique donc pas précisément les résultats obtenus. Le module de cisaillement apparaît trop faible pour qu'une contrainte soit mesurée grâce à notre montage.

Finalement, le polymère choisi ne permet pas de valider totalement le modèle poroélastique explicité dans le chapitre 3. Pour aller plus loin dans ces travaux, il faudrait étudier un système formulable à hautes fractions volumiques et dont le module de cisaillement

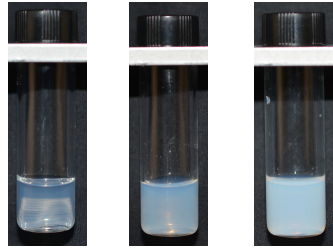


FIGURE 4.7 – Formulation d’un gel de Ludox. Le sel est ajouté d’un coup à une concentration  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$ , en ratio volumique (1:1) avec une dispersion de Ludox AS. Le temps entre chaque image est d’environ 5 min.

serait bien supérieur à  $10^4 \text{ Pa}$  afin de mesurer une masse significative avec notre dispositif. Pour mesurer des contraintes faibles, il faudrait envisager d’augmenter la précision de mesure de notre montage en limitant les vibrations à l’origine des fluctuations de masse de l’ordre de 40 mg.

## 4.2 Gels de Ludox

Dans cette partie, nous présentons l’étude du séchage de gels de Ludox. Nous exposons d’abord les études préliminaires de formation des gels avant de nous intéresser aux contraintes générées lors du séchage d’une goutte confinée.

Comme expliqué dans le chapitre 1, les Ludox AS sont des nanoparticules de silice chargées. La stabilité de la dispersion est assurée par les répulsions électrostatiques qui permettent de maintenir les colloïdes à distance et ainsi empêcher leur agrégation par attractions de van der Waals. Quand on ajoute du sel à la dispersion, de plus en plus de contre-ions sont disponibles ce qui écrante les répulsions électrostatiques entre les particules. Celles-ci vont alors s’agréger et éventuellement former un gel. Plus la concentration en sels est importante, plus l’agrégation sera rapide [233]. Les propriétés élastiques de ces gels dépendent notamment des interactions entre les particules qui les composent et donc de la force ionique [234].

### 4.2.1 Formulation des gels de Ludox

Les formulations de gels de Ludox ont été réalisées à partir du protocole décrit dans les travaux de P. Møller *et al.* [235] ou de J. Thiery *et al.* [236]. Nous préparons d’abord une solution de NaCl à une certaine concentration. Nous ajoutons ensuite un volume de cette solution à un ou plusieurs volumes de notre dispersion de Ludox. Le vial contenant le mélange est légèrement agité afin de l’homogénéiser. Des images d’une formulation sont présentées sur la figure 4.7. La dispersion devient de plus en plus opaque au cours du temps ce qui suggère la formation d’agrégats qui diffusent la lumière.

L’objectif était d’abord de trouver la bonne concentration en sels et le bon ratio volumique (Ludox:NaCl), pour lesquels le système gélifie en un temps raisonnable pour réaliser par la suite une expérience de séchage en goutte confinée. Nous avons donc réalisé différents

(Ludox:NaCl)	[NaCl] (mol.L <sup>-1</sup> )					
	1	1.5	1.6	2	2.5	2.9
(1:1)	-	12 – 13 min	2 – 3 min	< 1 min	-	-
(2:1)	-	> 1h	6 – 7 min	7 – 8 min	1 – 2 min	< 15 s
(3:1)	-	> 1h	> 1h	8 – 9 min	6 – 7 min	< 30 s
(4:1)	-	> 1h	> 1h	≈ 1 h	≈ 17 min	3 – 4 min
(5:1)	> 1h30	> 1h	> 1h	> 1h	≈ 22 min	8 – 9 min

TABLE 4.2 – Temps de gélification de la dispersion de Ludox en fonction de la concentration en NaCl et du ratio volumique (Ludox:NaCl). Les cellules grisées correspondent aux temps de gélification raisonnables pour réaliser des expériences de séchage de gouttes confinées.

tests afin de cribler les temps de gélification. Le tableau 4.2 résume les différents temps de gélification selon les concentrations en NaCl et les ratios volumiques (Ludox:NaCl). Ces temps sont estimés visuellement, à partir d'observations de vials comme présentées sur la figure 4.7. Ces valeurs sont donc approximatives. Nous avons de plus remarqué que les temps de gélification dépendaient aussi du protocole de mélange. Nous avons mis ces différences en évidence par des études en diffusion dynamique de la lumière. Les résultats sont discutés plus loin.

Les zones grisées du tableau 4.2 mettent en avant les temps de gélification raisonnables pour réaliser des expériences de séchage en goutte confinée. Pour ces expériences, nous avons principalement travaillé avec un ratio volumique (Ludox:NaCl) de (1:1) et une concentration en NaCl de 1.5 mol.L<sup>-1</sup>, pour un temps de gélification de l'ordre de 12 à 13 min.

Ces observations restent visuelles, nous présentons donc dans la partie suivante des mesures rhéologiques qui démontrent la formation systématique d'un gel.

### 4.2.2 Mise en évidence de la formation d'un gel de Ludox

Pour mettre en évidence la formation d'un gel, nous avons réalisé des mesures de modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en rhéologie. Les résultats sont présentés sur la figure 4.8. Les mesures ont été effectuées avec un rhéomètre *Malvern Kinexus ultra* +, dans une géométrie de Couette. La température pendant l'expérience est maintenue constante égale à 25°C. Une cellule remplie d'eau est placée autour de la géométrie afin de limiter l'évaporation de la solution pendant les mesures. La déformation imposée à  $\gamma = 0.1$  permet de s'assurer que la mesure est réalisée dans le domaine linéaire (voir discussions page 129) à l'instar des travaux de S. Aime *et al.* sur les gels de Ludox [237].

Les courbes de la figure 4.8 correspondent aux modules  $G'$  et  $G''$  mesurés en fonction du temps et de la fréquence de la déformation pour un gel de Ludox. Le cas présenté ici correspond à une formulation en ratio volumique (Ludox:NaCl) (1:1) avec une concentration initiale en sels de 1.5 mol.L<sup>-1</sup>.

Quelle que soit la fréquence de sollicitation, pour  $t < 10$  min, les modules  $G'$  et  $G''$  sont proches de 0. Dans les cinq minutes qui suivent, les modules augmentent : le module

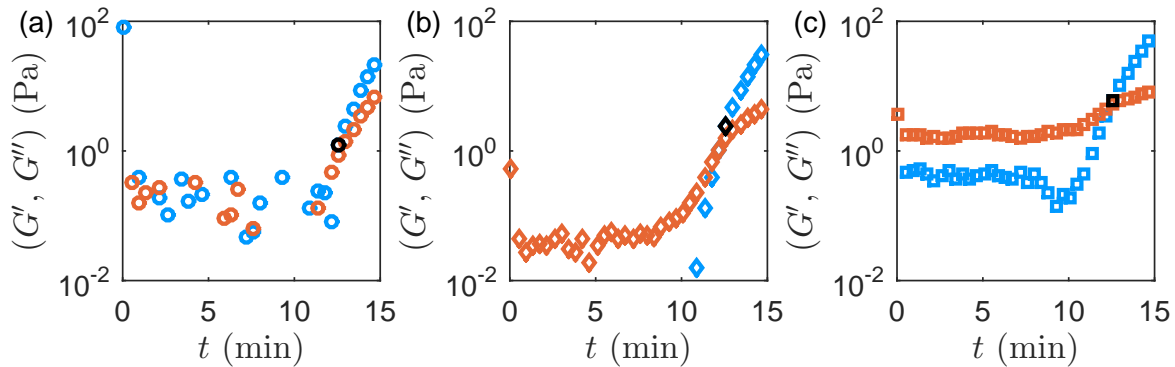


FIGURE 4.8 – Modules de conservation  $G'$  (points bleus) et de perte  $G''$  (points orange) en fonction du temps. Les figures (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux fréquences de déformations : 0.1, 1 et 5 Hz. La déformation imposée vaut  $\gamma = 0.1$ . Les points noirs indiquent le moment où  $G'$  devient supérieur à  $G''$ , ce qui correspond au temps de gélification.

de conservation  $G'$  passe de 0 à environ 100 Pa, le module de perte  $G''$  quant à lui, passe de 0 à environ 10 Pa. Le module  $G'$  devient supérieur au module  $G''$  au temps  $t \approx 13$  min (points noirs sur la figure 4.8), ce qui suggère que le système gélifie. Ce temps appuie d'ailleurs l'estimation visuelle de la formation du gel discutée plus tôt (tableau 4.2). Aux temps plus longs, le rhéomètre mesure un signal bruité pour le module de conservation  $G'$  qui suggère des phénomènes de « stick-slip ». Après environ une heure, le signal semble se stabiliser et tendre vers une valeur de  $6 \times 10^3$  Pa.

### 4.2.3 Influence du protocole de formulation

La préparation des gels de Ludox AS reste cependant complexe. En effet, la formation des gels est très dépendante de leur formulation. Les gels ne sont pas toujours homogènes, les résultats sont parfois aléatoires et il n'est pas évident de comparer les expériences. Par exemple, nous avons remarqué qu'un ajout goutte à goutte d'une solution de NaCl dans la dispersion de Ludox AS conduisait à la formation d'un gel inhomogène : le gel se forme en haut de la dispersion et il semble que le sel n'atteint pas le fond du vial qui reste liquide. Nous avons d'ailleurs rapidement mis de côté ce protocole pour cette raison. Nous avons aussi remarqué que l'ordre d'ajout avait un rôle sur la vitesse de formation du gel. Il semble que la dispersion gélifie plus vite lorsque le sel est ajouté à la dispersion de Ludox AS, comparé à un ajout de la dispersion de Ludox AS à la solution salée. Des mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées afin d'appuyer cette observation et sont présentées dans cette partie.

Les mesures en diffusion dynamique de la lumière sont réalisées à l'aide du *Zetasizer Nano* de *Malvern*. La figure 4.9 présente les données typiques fournies lors d'une mesure avec cet appareil. Le fonctionnement de cet appareil est basé sur la mesure des variations d'intensités lumineuses  $i(t)$  renvoyées par un échantillon traversé par un laser monochromatique. Pour interpréter la variation d'intensité lumineuse  $i(t)$  (présentée dans l'insert de la figure 4.9), on utilise la fonction de corrélation définie par  $C(\tau) = \langle i(t)i(t+\tau) \rangle$ . Cette fonction est représentée sur la figure 4.9. L'analyse de ces corrélogrammes peut renseigner sur l'état d'agrégation des particules, leur coefficient de diffusion ou la polydispersité de

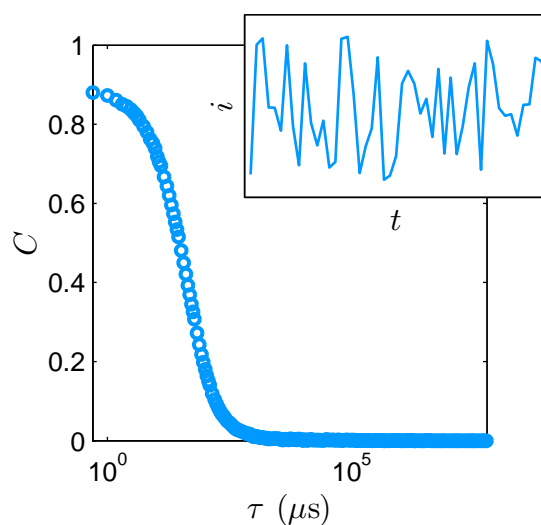


FIGURE 4.9 – Corrélogramme typique obtenu lors d’une mesure en diffusion dynamique de la lumière. Le corrélogramme permet d’interpréter les variations d’intensité lumineuse  $i(t)$  renvoyées par un échantillon traversé par un laser monochromatique, à partir de la fonction :  $C(\tau) = \langle i(t)i(t + \tau) \rangle$ .

l’échantillon.

Pour un système monodisperse et sans interactions, la fonction  $C(\tau)$  est ajustable par une loi exponentielle de la forme  $C(\tau) = 1 - \exp^{-\Gamma\tau}$ . Le paramètre  $\Gamma$  est lié au coefficient de diffusion des particules et donc à leur rayon hydrodynamique. L’écart entre la courbe obtenue et une fonction exponentielle renseigne sur la polydispersité de l’échantillon. Enfin, l’intercept (valeur de  $G$  lorsque  $\tau$  tend vers 0) est caractéristique du rapport signal sur bruit. Si il est inférieur à 0.8, l’échantillon est souvent trop concentré ou absorbant.

Pour notre étude, nous formulons un gel dans une cuvette adaptée à l’appareil de mesure. Nous démarrons l’analyse quelques secondes après la formulation. Nous relevons des corrélogrammes toutes les dix secondes pendant environ 5 min. La figure 4.10 présente les corrélogrammes obtenus lorsqu’un volume de solution de NaCl est ajouté à un volume de la dispersion de Ludox ou lorsqu’un volume de la dispersion est ajoutée à un volume de la solution salée. La concentration en NaCl est choisie égale à  $1.6 \text{ mol.L}^{-1}$  pour que le système gélifie en 2 à 3 min (voir tableau 4.2).

Sur les courbes présentées, le temps augmente lorsque la couleur des courbes devient plus foncée. Au début de la mesure, pour les deux protocoles de formulation, les corrélogrammes ressemblent au corrélogramme typique de la figure 4.9. Rapidement, la forme des corrélogrammes s’écarte de la forme initiale ce qui pourrait s’expliquer par la formation d’agrégats de plus en plus gros. Un peu plus tard, l’intercept diminue fortement ce qui traduit la gélification de la dispersion.

Afin de comparer les vitesses de gélification pour les deux protocoles, nous présentons sur la figure 4.11 l’évolution d’un temps caractéristique des corrélogrammes. Ici, nous défi-

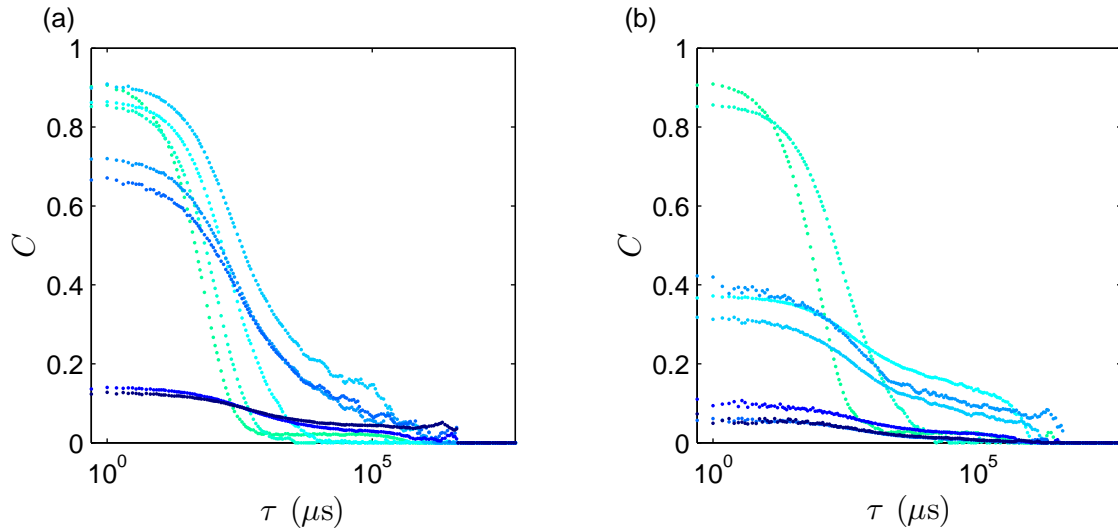


FIGURE 4.10 – Comparaison entre les corrélogrammes obtenus pour deux protocoles de formulation : (a) un ajout total du volume de la solution de NaCl à un volume de la dispersion de Ludox AS et (b) un ajout total d'un volume de dispersion de Ludox AS à une solution de NaCl. Dans les deux cas, la solution de NaCl est à une concentration de  $1.6 \text{ mol.L}^{-1}$ , la fraction volumique initiale de la dispersion de Ludox AS est de 0.24. Le temps augmente lorsque la couleur des courbes devient plus foncée. Le temps entre deux courbes présentées vaut 40 s.

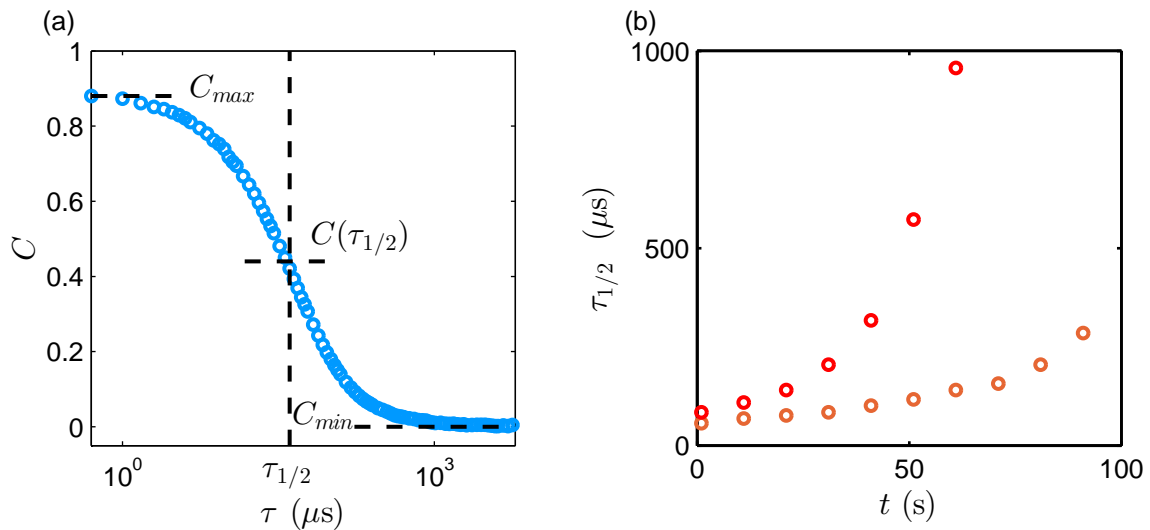


FIGURE 4.11 – (a) Définition d'un temps caractéristique des corrélogrammes. Noté  $\tau_{1/2}$ , il correspond au temps pour lequel :  $C(\tau_{1/2}) = (C_{\max} - C_{\min})/2$ . (b) Évolution temporelle de ce temps caractéristique pour les corrélogrammes de la figure 4.10. Les points orange correspondent au protocole de formulation pour lequel la solution de NaCl est ajoutée à la dispersion de Ludox AS. Les points rouges correspondent au protocole de formulation au cours duquel la dispersion de Ludox est ajoutée à la solution salée.

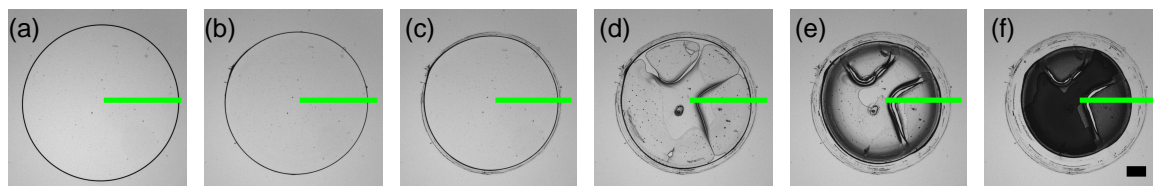


FIGURE 4.12 – Séchage du mélange (Ludox:NaCl) en ratio (1:1) en goutte confinée. La concentration initiale en sels est de  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$ , la fraction volumique initiale en Ludox est de 0.24. Les conditions initiales sont :  $h = 170 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \text{ } \mu\text{L}$  et  $\varphi_0 = 0.12$ . L'expérience est réalisée à température et humidité ambiantes. La barre d'échelle représente  $500 \text{ } \mu\text{m}$ . La ligne verte correspond à la ligne selon laquelle le diagramme spatio-temporel de la figure 4.13 a été extrait.

nissons ce temps, noté  $\tau_{1/2}$  par la valeur pour laquelle :  $C(\tau_{1/2}) = (C_{\max} - C_{\min})/2$ , comme indiqué sur la figure 4.11 (a). Pour déterminer  $C_{\max}$ , les corrélogrammes ont été ajustés aux temps courts par une courbe d'équation  $C(\tau) = \exp(-I\tau)$ . La valeur maximale de l'ajustement donne  $C_{\max}$ . Aux temps longs,  $\tau > 10^5 \text{ } \mu\text{s}$ ,  $C$  est moyenné afin d'obtenir  $C_{\min}$ . Les temps de demi-vie ne sont calculés que dans les premières minutes de l'expérience car les ajustements deviennent rapidement faussés par la forme du corrélogramme.

La comparaison des temps de demi-vie pour les corrélogrammes présentés sur la figure 4.10 renseigne sur la vitesse de formation d'agrégats dans la dispersion. Les temps de demi-vie augmentent ce qui indique la formation d'agrégats de plus en plus gros. Les temps de demi-vie augmentent plus rapidement dans le cas où la dispersion est ajoutée à la solution salée. Le temps de demi-vie passe de  $50$  à  $150 \text{ } \mu\text{s}$  en 1 min dans le cas où la solution de NaCl est ajoutée à la dispersion. Pour cette même durée, le temps de demi-vie passe de  $80$  à  $950 \text{ } \mu\text{s}$  dans le cas où la dispersion est ajoutée à la solution salée. Le temps de gélification semble donc plus court dans ce dernier cas.

Avec ces mesures, nous mettons en avant l'importance de fixer un protocole de formulation afin d'assurer la reproductibilité de nos expériences. Pour la suite nous avons donc fixé le protocole de formulation suivant : un ajout d'un coup en ratio (1:1) de la solution de NaCl à une concentration initiale de  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$  à la dispersion de Ludox.

#### 4.2.4 Séchage confiné de gels de Ludox

Les figures 4.12, 4.13 et 4.14 présentent les résultats obtenus pour une expérience de séchage d'un gel de Ludox en goutte confinée. Les expériences présentées ici ont été réalisées à partir d'un mélange de la dispersion de Ludox AS et d'une solution de NaCl à  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$  en ratio (1:1). Une fois le sel ajouté à la dispersion, une goutte de la dispersion est confinée entre deux wafers. Les wafers sont recouverts d'un revêtement hydrophobe. Les résultats avec du PDMS ou du Novec sont équivalents. Le séchage de la goutte est observé en microscopie optique (figures 4.12 et 4.13) et des mesures de contraintes sont effectuées avec le montage présenté dans le chapitre 3 (figure 4.14).

La figure 4.12 présente les observations en microscopie champ clair du séchage de la goutte. Aux temps courts (figure 4.12 (a-b)), la goutte reste à peu près circulaire et son



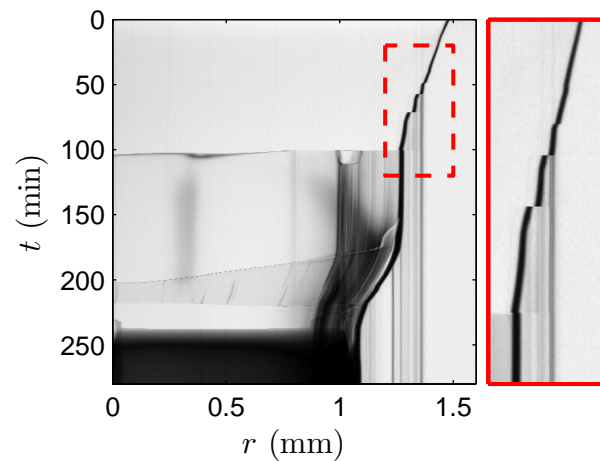


FIGURE 4.13 – Diagramme spatio-temporel issu du séchage d’une goutte de mélange (Ludox:NaCl) en ratio (1:1). La concentration initiale en sels est de  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$ , la fraction volumique initiale en Ludox est de 0.24. Les conditions initiales sont :  $h = 170 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \text{ }\mu\text{L}$  et  $\varphi_0 = 0.12$ . L’expérience est réalisée à température et humidité ambiantes. Ce diagramme spatio-temporel a été extrait le long de la ligne verte de la figure 4.12. L’insert correspond à un zoom sur le ménisque entre les temps  $t = 20$  et  $120 \text{ min}$ .

rayon diminue progressivement. Au bout d’un certain temps (figure 4.12 (c)), un dépôt commence à se former sur le tour de la goutte tandis que le ménisque continue de régresser. Plus tard, des fractures apparaissent et certaines parties de la goutte semblent se détacher des parois (figure 4.12 (d)). La goutte continue de sécher et son rayon de diminuer (figure 4.12 (e)). Enfin, l’indice de réfraction change ce qui suggère que l’air envahit les pores du matériau solidifié (figure 4.12 (f)).

La figure 4.13 présente un diagramme spatio-temporel du séchage de cette même goutte. Le diagramme spatio-temporel est extrait selon le rayon de la goutte, le long de la ligne représentée en vert sur la figure 4.12. Ce diagramme permet de mettre en évidence une information supplémentaire aux images de la figure 4.12. Au début du séchage, le rayon de la goutte diminue progressivement. À partir d’un temps  $t \approx 50 \text{ min}$ , un dépôt se forme et la goutte semble sécher par « à-coups ». On observe des phénomènes de « stick-slip » au cours desquels le ménisque glisse sur les substrats, semble s’y attacher, puis se détache en laissant un dépôt. Au temps  $t \approx 100 \text{ min}$ , la goutte se détache des substrats. Le rayon de la goutte n’évolue plus pendant environ une heure avant de décroître de nouveau. Le rayon cesse d’évoluer à partir de  $t \approx 230 \text{ min}$  et le changement d’indice de réfraction met en évidence l’invasion de l’air dans les pores du matériau sec.

Avec cette simple méthode d’observation optique, il est difficile de déterminer avec précision la concentration moyenne dans la goutte pour les expériences avec les gels de Ludox. L’analyse d’images est complexe. La présence de dépôts ne permet pas d’avoir une estimation exacte. En plus de cela, la goutte se détache en partie des parois, elle n’est certainement plus cylindrique et sa hauteur ne peut plus être considérée comme constante.

La figure 4.14 présente le diagramme spatio-temporel (zoomé sur le ménisque) et le

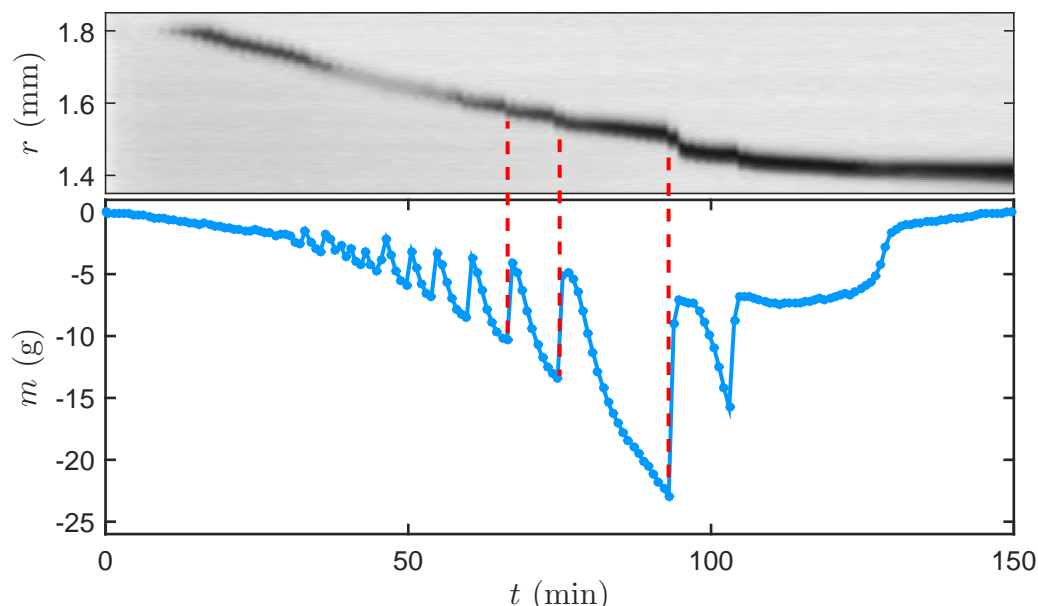


FIGURE 4.14 – Diagramme spatio-temporel zoomé sur le ménisque (l’origine de l’axe des ordonnées correspond au centre de la goutte) et masse relevée lors du séchage d’une goutte de mélange (Ludox:NaCl) en ratio (1:1) à partir du montage de mesure de contraintes. Les oscillations de la masse sont corrélées au phénomène de « stick-slip » observé sur le diagramme spatio-temporel correspondant. La concentration initiale en sels est de  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$ , la fraction volumique initiale en Ludox est de 0.24. Les conditions initiales sont :  $h \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \mu\text{L}$  et  $\varphi_0 = 0.12$ . L’expérience est réalisée à température et humidité ambiantes.

signal de masse obtenus avec le montage de mesure de contraintes détaillé dans le chapitre 3 pour le séchage du même mélange (dispersion de Ludox AS et solution de NaCl à  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$  en ratio (1:1)). Aux temps courts ( $t < 5 \text{ min}$ ), le signal est quasiment plat, la variation de masse est inférieure à 40 mg, l’erreur sur la mesure estimée dans le chapitre 3 (voir page 100). Lorsque  $t \approx 5 \text{ min}$ , la masse commence à décroître. La masse passe alors de 0 à  $-2 \text{ g}$  dans les trente premières minutes. À partir de  $t \approx 30 \text{ min}$ , la masse continue de décroître en oscillant. La période de ces oscillations augmente de 4 à 10 min. Ces oscillations sont nettement corrélées aux phénomènes de « stick-slip » observés sur le diagramme spatio-temporel correspondant : un saut de masse correspond exactement à un décrochage du ménisque. L’amplitude des oscillations croît au fur et à mesure que la masse décroît. La masse atteint alors un minimum de  $-23 \text{ g}$  à  $t \approx 90 \text{ min}$ . La masse retourne progressivement à 0 lorsque la goutte se détache des wafers. On explique ce retour « progressif » de la masse à 0 par une délamination partielle et progressive, comme pour l’expérience présentée avec le même gel sur les figures 4.12 et 4.13.

Comme expliqué plus haut, il est complexe de définir la concentration moyenne dans la goutte à cause des dépôts observés. Nous ne tracerons donc pas les courbes de masse ou de contrainte en fonction de la concentration moyenne dans la goutte comme cela a été fait dans le chapitre précédent pour les dispersions de Ludox. Nous pouvons tout de même commenter l’apparition de contraintes à partir de la figure 4.14. Celle-ci suggère l’apparition d’une contrainte dès la formation du gel comme explicité dans le chapitre 3. La contrainte augmente et semble osciller au-dessus d’une courbe maîtresse semblable aux courbes obtenues avec des dispersions de Ludox sans sel ajouté. Les ordres de grandeur

de la contrainte sont les mêmes malgré le fait que le module de conservation  $G'$  mesuré en rhéologie soit faible ( $\approx 6 \times 10^3$  Pa). Ceci suggère que le gel devient de plus en plus rigide quand il sèche. Les oscillations observées sur le signal de masse sont corrélées avec le déplacement saccadé du ménisque visualisé sur le diagramme spatio-temporel. Ces oscillations sont associées à des phénomènes de « stick-slip ». Ceci suggère que, dans cette expérience, le ménisque ne glisse pas librement sur les surfaces hydrophobes, qu'elles soient recouvertes de PDMS ou de Novec. Par ailleurs, ces phénomènes sont plutôt aléatoires, ce qui ne permet pas d'assurer une reproductibilité systématique des expériences. Il est donc difficile d'émettre des conclusions sur les forces induites lors du séchage de ce gel car d'autres phénomènes complexes entrent en jeu.

### 4.3 Autres techniques de mesures de champs de concentration

Nous proposons dans cette partie quelques pistes pour mesurer *in situ* des champs de concentration pendant le séchage d'une goutte confinée.

Nous présentons deux nouvelles méthodes que nous avons utilisées pour mesurer les champs de concentration pendant le séchage de goutte confinée. Ces études sont encore préliminaires et doivent être complétées. Comparées à la technique de mesure en microspectroscopie Raman utilisée dans le chapitre 2, ces méthodes pourraient être encore plus prometteuses et pourraient offrir une meilleure résolution. Elles permettraient *a priori* d'obtenir la concentration en tout point de la goutte. De plus, elles pourraient potentiellement s'intégrer au montage de mesures de contraintes proposé dans le chapitre 3.

Dans une première partie, nous étudions le séchage confiné de dispersions de Ludox AS. Nous montrons qu'il serait possible de mesurer des champs de concentration au cours du séchage par une méthode d'interférométrie. Ces travaux sont réalisés en collaboration avec B. Sobac, au laboratoire de *Transferts, Interfaces et Procédés*, à l'Université Libre de Bruxelles.

Dans une seconde partie, nous présentons les travaux réalisés sur le séchage confiné de dispersions de nanoparticules de polystyrène fluorescentes. Le suivi des champs de concentration est alors effectué en microscopie de fluorescence. Les particules ont été synthétisées au laboratoire *Soft Matter and Biophotonics*, à l'Université de Lehigh où j'ai passé un mois dans le cadre d'une collaboration avec le professeur D. Ou-Yang.

#### 4.3.1 Interférométrie

L'interférométrie est une technique de mesure de variations spatiales et temporelles de chemins optiques. Elle exploite les phénomènes d'interférences d'ondes lumineuses, radio ou même acoustiques. Un montage qui utilise l'interférométrie est développé au laboratoire de *Transferts, Interfaces et Procédés* afin de mesurer des champs de concentration [238–241].

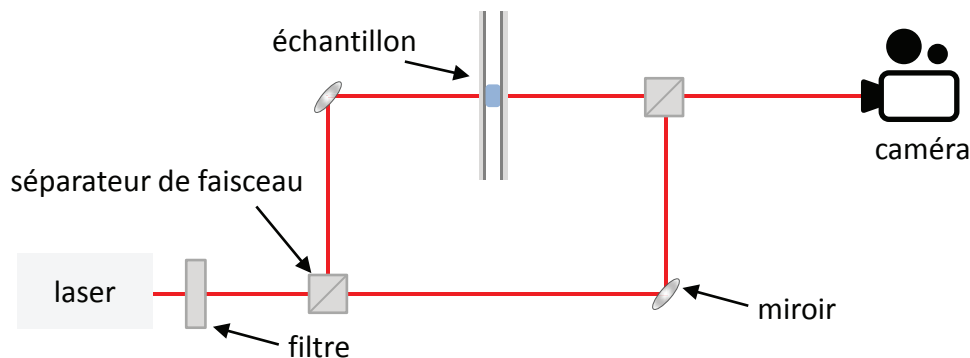


FIGURE 4.15 – Dispositif expérimental de mesure de champs de concentration par interférométrie.

Nous présentons ici quelques expériences préliminaires, réalisées avec ce montage, pour mesurer les champs de concentration tout au long du séchage d'une goutte confinée de Ludox AS.

### Principe

Le principe de la méthode utilisée au laboratoire de *Transferts, Interfaces et Procédés* est résumé sur la figure 4.15. Un laser de longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm est divisé en deux : un faisceau de référence et un faisceau qui traverse l'échantillon d'étude. La recombinaison des deux faisceaux fournit une figure d'interférence enregistrée par une caméra.

Cette figure d'interférences donne des informations sur l'indice optique de l'échantillon traversé. Il faut alors traiter les images obtenues par la caméra afin de remonter à ces informations. Le traitement d'images est basé sur des méthodes de Fourier décrites dans les références [242–244]. Le traitement des images obtenues par le montage du laboratoire de *Transferts, Interfaces et Procédés* est par ailleurs bien détaillé dans les références [245,246].

Brièvement, il faut extraire, pour chaque pixel, une donnée appelée « phase » et notée  $\phi$ , par l'intermédiaire d'une transformée de Fourier. La phase doit ensuite être « déroulée ». Les données sont comparées à une image de référence pour compenser les éventuelles vibrations (fluctuations du laser, vibrations de la pièce, variation de température). Ce traitement long et complexe nécessite une bonne connaissance des artefacts de la mesure et une bonne résolution spatiale et temporelle. Les changements de phase sont interprétés pour calculer la variation d'indice de réfraction  $\Delta n$ . La relation est donnée par :

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta \phi}{2\pi h}, \quad (4.10)$$

avec  $\Delta \phi$  la variation de phase et  $h$  l'épaisseur de la géométrie [245,246].

Ce type de mesure permet donc de renseigner sur l'indice de réfraction du milieu. Connaissant la relation entre concentration et indice de réfraction, cette méthode permet *a priori* de mesurer des champs de concentration.

## Résultats préliminaires

Avec l'aide de B. Sobac, nous avons réalisé quelques tests préliminaires pour mesurer les champs de concentration pendant le séchage d'une goutte confinée de Ludox. La géométrie utilisée est identique à la géométrie détaillée dans le chapitre 2. Une goutte de quelques microlitres est déposée au centre d'un wafer recouvert d'une fine couche de PDMS (voir A pour plus de détails). Un second wafer vient confiner la goutte. Des lamelles de verre ( $h = 170 \mu\text{m}$ ) maintiennent la distance entre les deux wafers. La goutte est positionnée sur le chemin optique d'un des deux faisceaux du laser (voir figure 4.15). Le montage est situé sur une table optique à coussins d'air pour s'affranchir au maximum des vibrations de la pièce. Le temps de confinement de la goutte et des réglages est de l'ordre de quelques minutes.

La figure 4.16 présente deux images de la goutte de Ludox. L'image de la figure 4.16 (a) a été enregistrée juste après que la goutte soit confinée. Sur cette image, on observe la figure d'interférences de notre échantillon au temps initial  $t_0$ . Les franges semblent parallèles de part et d'autre du ménisque de la goutte. Une légère courbure au niveau du ménisque suggère déjà la présence de gradients de concentration au début de l'expérience. Bien que court, le délai entre le début du séchage et le début de l'enregistrement est suffisant pour que des gradients de concentration apparaissent. La figure 4.16 (b) présente la goutte après environ 1 h de séchage. Sur cette image, on constate que les franges sont parallèles hors de la goutte et sont significativement courbées en son centre. L'apparition des franges courbées indique la présence de gradients de concentration dans la goutte.

Le traitement de ces figures d'interférences permet de remonter à l'indice de réfraction de la dispersion pour chaque position dans la goutte. À partir de la relation entre fraction volumique et indice de réfraction présenté sur la figure 1.39 (chapitre 1, page 55), il est *a priori* possible de déterminer les champs de concentration tout au long du séchage de la goutte.

Le traitement d'images reste cependant long et complexe. De plus, d'autres points techniques doivent être considérés comme la calibration de l'expérience, le délai entre le dépôt de la goutte et le début de la mesure ou encore la mesure des valeurs d'indice de réfraction pour des fractions volumiques supérieures à 0.35, lorsque la dispersion est sous forme de gel.

Les expériences préliminaires présentées ici mettent tout de même en avant les avantages de cette technique qui offre une bonne résolution spatiale de la formation de gradients pendant le séchage confiné de fluides complexes.

### 4.3.2 Microscopie de fluorescence

Pour cette étude, nous avons collaboré avec le professeur D. Ou-Yang et ses étudiants au laboratoire *Soft Matter and Biophotonics*, à l'Université de Lehigh aux États-Unis. Les activités de recherche de ce laboratoire s'orientent vers la physique de la matière condensée : comme l'étude de l'adsorption de polymères sur la surface de particules colloïdales, la micro-rhéologie de solutions de polymères, ou encore l'étude des interactions entre particules. Pour cela, une partie du laboratoire est spécialisée dans la synthèse de particules.

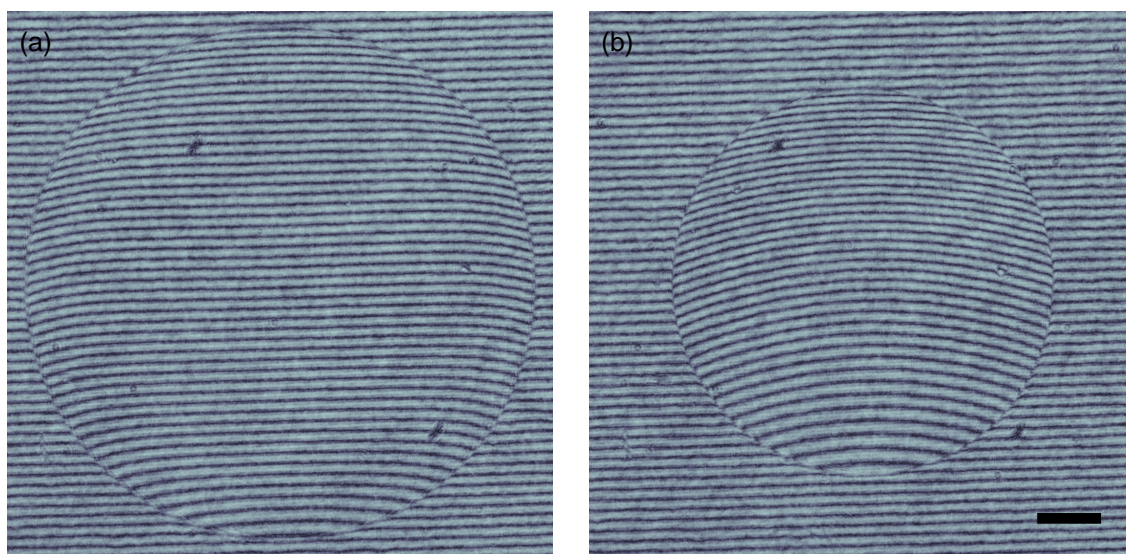


FIGURE 4.16 – Figures d’interférences obtenues lors du séchage d’une goutte de dispersion de Ludox AS. Les conditions initiales sont :  $h = 170 \mu\text{m}$ ,  $V_0 = 2 \mu\text{L}$  et  $\varphi_0 = 0.24$ . L’image (a) correspond à l’image de la goutte au temps  $t_0$ . L’image (b) correspond à l’image de la goutte après un temps de séchage d’environ 1 h. La barre d’échelle correspond à  $250 \mu\text{m}$ .

Cette particularité permet au laboratoire de choisir la taille, les caractéristiques et les interactions des particules synthétisées.

Dans cette partie, nous avons utilisé des nanoparticules de polystyrène synthétisées à Lehigh. Ces particules ont été marquées avec des molécules fluorescentes. Nous montrons ici comment le séchage en goutte confinée de cette dispersion peut être suivi par microscopie de fluorescence, à l’instar des travaux de F. Giorgiutti-Dauphiné *et al.* [137].

### Synthèse et formulation

La fabrication des particules de polystyrène se fait par polymérisation en émulsion. Les principaux composants d’une telle polymérisation sont des monomères (styrène et butylacrylate), un milieu dispersant (eau), un amorceur (persulfate de sodium) et un tensioactif (sodium dodécyl sulfate). Les monomères sont dispersés dans la phase continue et la polymérisation est amorcée sur une fraction de monomère grâce à la dissociation de l’amorceur dans la phase continue. La chaîne ainsi générée va se loger dans des micelles formées par le tensioactif. Les particules croissent en consommant le monomère situé dans les micelles mais aussi grâce à la diffusion de gouttelettes de monomère vers les particules. La polymérisation continue jusqu’à la consommation totale du monomère.

Différents types de procédés existent pour effectuer la polymérisation. Pour la synthèse des particules utilisées, nous avons réalisé une polymérisation en batch où tous les composants sont insérés au début de la réaction. Le matériel disponible permet aussi de réaliser des réactions en semi-continu où le monomère est ajouté au fur et à mesure de la réaction ce qui permet un meilleur contrôle de la morphologie et de la taille des particules.



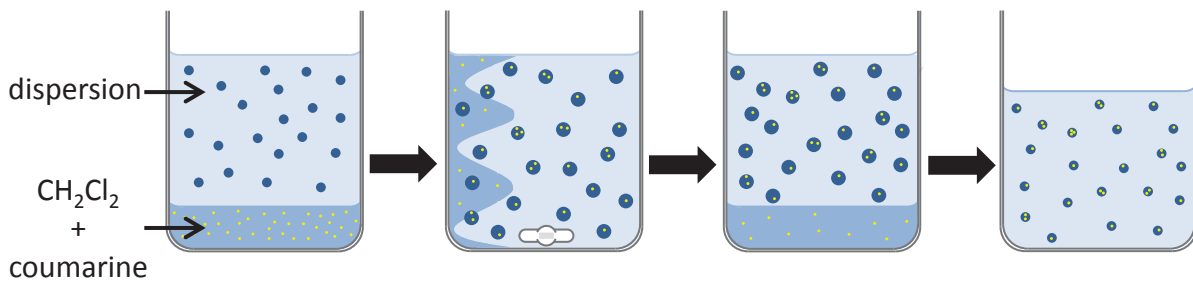


FIGURE 4.17 – Protocole de marquage fluorescent des particules de polystyrène avec des molécules de coumarine. La coumarine est dissoute dans du dichlorométhane. Cette solution est ajoutée à la dispersion de particules de polystyrène. L'ensemble est agité pendant 24 h. Les particules de polystyrène gonflent au contact du dichlorométhane et les molécules de coumarine vont s'insérer au cœur hydrophobe des particules. L'agitation est stoppée, le dichlorométhane est retiré. Après environ 24 h, les particules de polystyrène ont retrouvé leur taille initiale et renferment des molécules de coumarine.

La concentration finale des particules est mesurée par extrait sec :  $\varphi_s = 0.25$ . La dispersion est plutôt monodisperse et le rayon des particules a été défini par diffusion dynamique de la lumière :  $a \approx 26$  nm.

Après la synthèse, une procédure de marquage permet d'insérer des molécules fluorescentes à l'intérieur des particules. Cette procédure est résumée sur la figure 4.17. Ici, des molécules de coumarine sont utilisées. Excitées à une longueur d'onde entre 400 et 490 nm, la coumarine réémet de la lumière dans la gamme de longueurs d'onde 470 – 570 nm.

Hydrophobe, la coumarine est d'abord dissoute dans du dichlorométhane (5 mg de coumarine pour 1 g de dichlorométhane). Cette solution est ajoutée à la dispersion de particules à marquer en ratio volumique (1:10). Le mélange est ensuite agité pendant 24 heures. Au contact du dichlorométhane, les particules de polystyrène gonflent. Les molécules de coumarine vont alors s'insérer dans le cœur hydrophobe des particules de polystyrène. L'agitation est ensuite stoppée et la dispersion surnageante est récupérée. Les particules se rétractent alors par évaporation du dichlorométhane et reviennent à leur forme initiale, piégeant les molécules fluorescentes en leur sein. Ce processus permet de rendre les particules fluorescentes et de les utiliser en tant que traceurs ou marqueurs fluorescents pour de nombreuses applications [247–250].

Pour les expériences en goutte confinée, la dispersion de nanoparticules de polystyrène a été formulée avec : 95% de la dispersion non marquée et 5% de la dispersion marquée en fluorescence. Avec ce ratio, l'intensité de fluorescence ne sature pas le détecteur de la caméra pendant une expérience de séchage.

### Microscopie de fluorescence et séchage en goutte confinée

La microscopie de fluorescence est une technique de microscopie optique qui exploite les phénomènes de fluorescence ou de phosphorescence. Son principe consiste à exciter à une longueur d'onde spécifique des objets qui vont émettre un rayonnement à une longueur

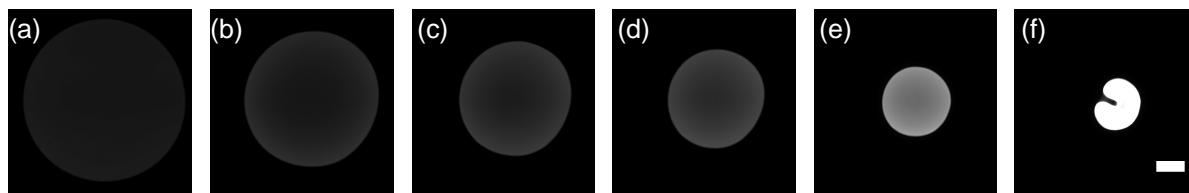


FIGURE 4.18 – Photographies en microscopie de fluorescence du séchage d’une goutte confinée d’une dispersion de nanoparticules de polystyrène. La barre d’échelle correspond à  $500 \mu\text{m}$ .

d’onde plus grande. Il s’agit alors d’extraire cette longueur d’onde dite d’émission. Pour cela, des cubes de fluorescence sont utilisés. Ces derniers sont composés de deux filtres et d’un miroir dichroïque. Le premier filtre va permettre de sélectionner la longueur d’onde d’excitation provenant d’une source lumineuse (lampe UV). Le second filtre va quant à lui extraire la longueur d’onde d’émission de l’échantillon. Enfin, le miroir dichroïque va avoir pour rôle d’envoyer les faisceaux lumineux soit vers l’échantillon (pour l’exciter) soit vers le détecteur. En effet, ce miroir a la propriété de laisser passer les longueurs d’onde au-dessus d’une certaine valeur et de réfléchir les longueurs d’onde inférieures à cette valeur.

Une goutte de quelques microlitres de la dispersion préparée est confinée entre deux wafers (recouverts d’une fine couche de PDMS) comme décrit dans le chapitre 2 (voir figure 2.3). Le séchage de la goutte est suivi en microscopie de fluorescence. Ce suivi est présenté sur la figure 4.18. Grâce au cube de fluorescence, les molécules de coumarine emprisonnées dans les particules sont excitées dans la gamme de longueurs d’onde  $470 - 490 \text{ nm}$ . Le cube permet ensuite d’extraire les longueurs d’onde d’émission supérieures à  $520 \text{ nm}$ . Pour limiter le « photobleaching », un obturateur est utilisé. Il permet d’exciter les molécules uniquement lorsque une image est enregistrée (une centaine de millisecondes toutes les 20 secondes).

Comme dans les expériences de séchage similaires, le rayon de la goutte diminue progressivement. Le ménisque glisse librement sur les surfaces hydrophobes en PDMS. Au fur et à mesure que la goutte se concentre (figure 4.18 (a-e)), l’intensité de fluorescence augmente dans la goutte. Des gradients de concentration sont visibles à l’œil nu dès les premières minutes. Les gradients semblent ensuite de plus en plus importants. À la fin du séchage (figure 4.18 (f)), la goutte présente une instabilité de flambement, se détache des parois puis fracture.

### Mesure des champs de concentration

À partir des images de la figure 4.18, il est *a priori* possible d’extraire les champs de concentration tout au long du séchage. La figure 4.19 résume les analyses préliminaires qui ont été réalisées pour ces expériences.

Le traitement d’images est réalisé via *Matlab*. Dans un premier temps, les images sont seuillées par  $0.9 \times I_c$ , avec  $I_c$  l’intensité au centre de la goutte. La fonction *regionprops* est ensuite utilisée pour détecter la goutte (voir figure 4.19 (a)). Cette fonction permet de déterminer le centre, les contours et l’intensité moyenne dans la goutte  $\langle I_m \rangle$ . On réalise



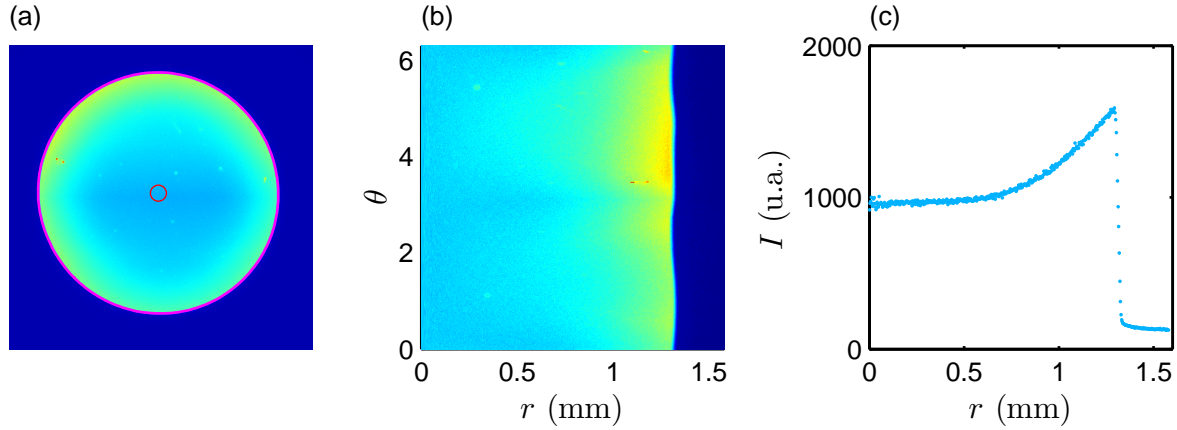


FIGURE 4.19 – Principales étapes du traitement d’images. (a) Les contours et le centre de la goutte sont détectés à partir de la fonction *regionprops* de *Matlab*. (b) L’image est interpolée dans le plan  $(Or\theta)$ . (c) Les champs de concentration sont extraits en moyennant le profil angulaire sur  $2\pi$ .

ensuite un recoupage angulaire centré sur le centre de la goutte (figure 4.19 (b)). Les profils d’intensité sont extraits en réalisant une moyenne de l’intensité entre deux angles ou sur  $2\pi$  (figure 4.19 (c)).

Cette analyse permet d’extraire les profils d’intensité dans la goutte tout au long du séchage tant que la goutte reste circulaire (voir figure 4.18 (a-e)).

Afin de pouvoir relier les profils d’intensité avec la concentration, une calibration est *a priori* nécessaire. Cependant, la méthode est « auto-calibrée » de la même manière que dans le chapitre 2 pour les mesures de microspectroscopie Raman (voir page 70). Ici, la fonction *regionprops* permet de déterminer directement l’intensité de fluorescence moyenne dans la goutte  $\langle I_m \rangle$  en fonction de la fraction volumique moyenne  $\langle \varphi_s \rangle = \varphi_0/\alpha$ , avec  $\alpha = A/A_0$ . Cette relation est tracée sur la figure 4.20. Cette relation est linéaire, ce qui permet de calculer directement les champs de concentration dans la goutte pendant le séchage. L’ensemble des profils de concentration est reporté sur le diagramme spatio-temporel de la figure 4.21. Ce diagramme montre la formation de gradients de plus en plus importants au fur et à mesure du séchage.

Ces gradients de concentration induisent des flux convectifs pendant le séchage de la goutte comme expliqué dans le chapitre 2, page 75. L’estimation de la vitesse des flux convectifs montre que celle-ci dépend fortement de la hauteur  $h$  de la géométrie. Pour rappel, la vitesse maximale  $u_m$  des flux convectifs est donnée par (voir page 76) :

$$u_m \simeq 0.008 \times \frac{\delta\rho gh^3}{\eta R}, \quad (4.11)$$

où  $\delta\rho$  correspond à la différence de densité à travers la goutte,  $\eta$  est la viscosité de la dispersion et  $R$  le rayon de la goutte.

Afin de limiter ces flux, nous avons donc fait varier la hauteur  $h$  de la géométrie en utilisant des « spacers » en verre de hauteur  $h = 170 \mu\text{m}$  et en PDMS de hauteurs  $h = 80$

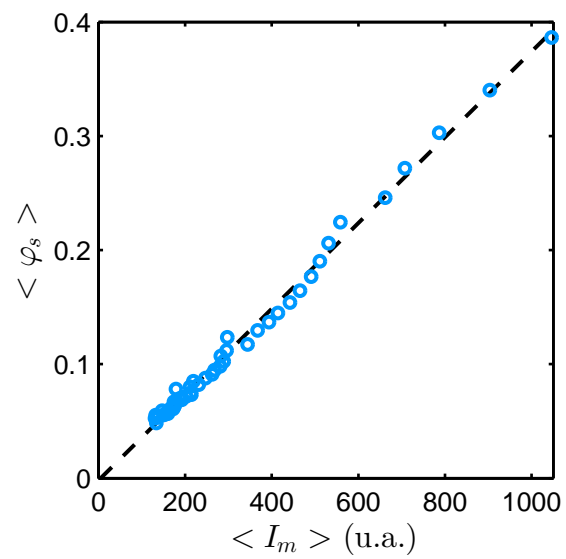


FIGURE 4.20 – Courbe d'auto-calibration.

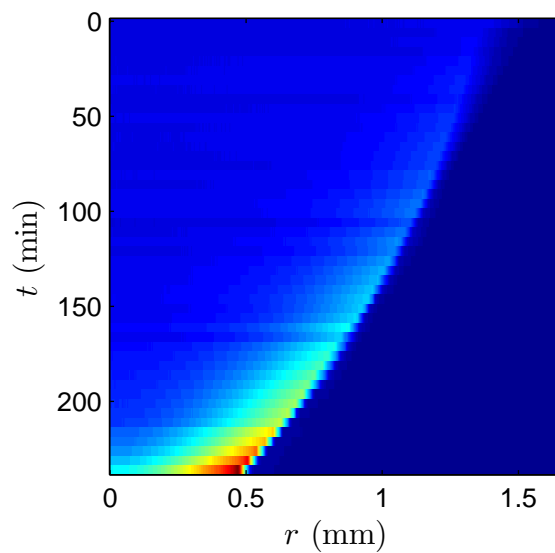


FIGURE 4.21 – Diagramme spatio-temporel de l'intensité de fluorescence pendant le séchage d'une goutte de dispersion de particules de polystyrène.

et  $40 \mu\text{m}$ . Les flux convectifs sont observés en ajoutant des traceurs fluorescents (Fluospheres, diamètre 500 nm, concentration  $< 0.01\%$  solide) à la dispersion. Les expériences réalisées pour une hauteur de  $40 \mu\text{m}$  montrent que les traceurs fluorescents ne recirculent plus. On peut ainsi estimer que les flux convectifs ont bien été limités. À partir des équations de transport détaillées dans le chapitre 2 (équations 2.15 et 2.16, page 65), nous avons estimé que le coefficient de diffusion collective de cette dispersion est de l'ordre de  $2 - 5 \times D_0$ ,  $D_0$  étant le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein ( $D_0 \approx 8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Parallèlement, J.-B. Salmon et F. Doumenc développent actuellement un modèle numérique incluant ces flux convectifs. Ce modèle permettra d'appuyer nos observations et notre analyse. Couplé avec une connaissance précise du système de nanoparticules utilisé, ces prédictions devraient *a priori* mener à des estimations précises du coefficient de diffusion collective de ces particules.

Les résultats présentés ici sont encore préliminaires. En effet certains points doivent être discutés tels que l'analyse d'images qui reste perfectible, la non-homogénéité de la lampe UV et le « photobleaching » qui doivent être pris en compte ou encore la forme des gouttes qui ne reste pas parfaitement circulaire pendant le séchage. Ces points sont encore en cours d'étude.

Quelques points expérimentaux doivent encore être travaillés et les analyses doivent être perfectionnées mais les deux méthodes présentées dans cette partie offrent tout de même la promesse d'une bonne résolution spatiale et temporelle pour la mesure de champs de concentration pendant le séchage d'une goutte confinée.

# Conclusions et perspectives

Le point commun des processus industriels comme la sédimentation, la filtration ou le séchage de dispersions colloïdales est de les concentrer. Il est donc important de s'intéresser aux propriétés des dispersions colloïdales de leur état dilué à leur état concentré.

Au cours de ces travaux, nous avons étudié les propriétés de la dispersion de nanoparticules de silice connue sous le nom de Ludox AS. Il s'agit d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice de rayon moyen  $a \approx 11$  nm. La surface des particules est chargée négativement ce qui permet d'assurer la stabilité de la dispersion grâce à des répulsions électrostatiques.

Lorsque la fraction volumique de cette dispersion augmente, sa viscosité augmente. À partir d'une concentration critique, la dispersion passe d'un état liquide à un état de gel physique dont l'élasticité augmente ensuite avec la fraction volumique. Pendant nos travaux, nous avons pu observer ces différents états de notre dispersion et mis en évidence une transition sol/gel pour une fraction volumique critique :  $\varphi_g \approx 0.32$ . Pour concentrer la dispersion, nous nous sommes principalement basés sur des processus d'extraction de solvant : la pervaporation microfluidique, la dialyse et le séchage.

Étudier le séchage d'un fluide complexe est un moyen original de parcourir ses propriétés avec sa concentration. En effet, évaporer le solvant permet de concentrer continûment ce fluide d'un état dilué à un état sec. Afin d'étudier le séchage, il faut cependant tenir compte des gradients de concentration irrémédiablement induits par l'évaporation du solvant au niveau d'une interface. De façon spontanée, la diffusion collective tend à homogénéiser ces gradients. Connaître la dynamique de séchage et la taille des gradients de concentration permet donc d'estimer des coefficients de diffusion collective. C'est ce que nous présentons dans les deux premiers chapitres de cette thèse grâce à deux outils microfluidiques. Ces outils miniatures permettent d'observer et de simplifier les processus mis en jeu lors de l'extraction de solvant d'un fluide complexe.

La relaxation de contraintes mécaniques qui se manifeste sous la forme de fractures, de déformations, de délaminations, d'instabilités ou de bandes de cisaillement est une autre conséquence du séchage de fluides complexes dont il faut étudier les mécanismes. C'est cette étude de l'accumulation de contraintes au cours du séchage de notre dispersion gélifiée que nous présentons dans le troisième chapitre.

## Diffusion collective

Dans le premier chapitre, nous avons présenté le pervaporateur microfluidique qui permet de générer un gradient de concentration stationnaire provenant d'un équilibre entre

convection et diffusion. Grâce à la connaissance des équations de transport dans cette géométrie, nous avons déterminé avec précision le coefficient de diffusion mutuelle du mélange eau/glycérol sur toute la gamme de concentrations en une expérience unique. La connaissance des paramètres thermodynamiques, la précision de nos mesures et une calibration robuste permettent une estimation en très bon accord avec les valeurs issues de la littérature.

Dans ce premier chapitre, nous avons aussi utilisé la pervaporation microfluidique afin de mesurer le coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox AS. Cependant, notre estimation peut être discutée en raison de la méthode de mesure de champs de concentration ou de la déformation des canaux microfluidiques à hautes fractions volumiques.

Dans le second chapitre, nous avons présenté le séchage en goutte confinée. À partir de la connaissance de la dynamique de séchage et à la mesure *in situ* des gradients de concentration induits lors du séchage de la goutte, nous avons de nouveau estimé le coefficient de diffusion collective de la dispersion de Ludox dans un régime concentré. Malgré quelques différences, les résultats sont du même ordre de grandeur dans les deux géométries : de 10 à 30 fois le coefficient de diffusion  $D_0$  prédit par Stokes-Einstein dans les régimes dilués. Cet ordre de grandeur souligne l'importance des interactions électrostatiques entre particules dans la relaxation de gradients de concentration.

Dans les régimes concentrés, les interactions entre particules ne peuvent plus être négligées. Le coefficient de diffusion collective suit alors la relation de Stokes-Einstein généralisé, qui dépend notamment de la pression osmotique de la dispersion  $\Pi(\varphi_s)$  et de sa perméabilité  $k(\varphi_s)$  :

$$D(\varphi_s) = \varphi_s \frac{k(\varphi_s)}{\eta_e} \frac{\partial \Pi}{\partial \varphi_s},$$

avec  $\eta_e$  la viscosité de l'eau. Des dialyses successives de la dispersion de Ludox ainsi que la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann dans un modèle de cellule permettent de proposer une prédiction théorique de l'évolution de la compression osmotique de la dispersion en équilibre contre un réservoir. Cette prédiction permet donc de calculer un coefficient de diffusion théorique pour notre dispersion.

La prédiction et les résultats expérimentaux diffèrent incontestablement. La prédiction théorique indique que le coefficient de diffusion collective dépend fortement de la concentration en sels dans le réservoir. Ceci présente une différence majeure avec les cas expérimentaux dans lesquels les sels se concentrent lors du processus de pervaporation microfluidique ou de séchage en goutte confinée.

L'enjeu théorique repose maintenant sur la description des équations de transport prenant en compte les sels de la dispersion qui se concentrent inévitablement lors des processus de séchage ou de pervaporation microfluidique. L'étude de gels de Ludox, dans le chapitre 4, montre en effet que la concentration en sels a un impact non négligeable sur les propriétés de gélification et d'élasticité de la dispersion. Pour aller plus loin expérimentalement, il faudrait envisager une étude plus systématique de l'effet des sels dans les expériences de pervaporation microfluidique mais aussi utiliser des dispersions dialysées

pour les expériences de séchage en goutte confinée.

En parallèle, il faudra aussi se pencher sur l'écriture d'un modèle plus rigoureux prenant en compte les flux de convection naturelle générés par les gradients de concentration orthogonaux à la force de gravité pour la description des équations de transport dans la phase liquide. Concernant la phase gélifiée, les modèles devront être élargis à la théorie de la poroélasticité dans le domaine des grandes déformations.

### Contraintes mécaniques

L'extraction de solvant de la phase gélifiée de notre dispersion de Ludox génère des contraintes mécaniques conséquentes. La déformation des canaux microfluidiques lors des expériences de pervaporation microfluidique, l'observation de bandes de cisaillement ou de fractures sont en effet des preuves expérimentales de l'existence de ces contraintes mécaniques.

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la mesure de ces contraintes mécaniques qui apparaissent lors du séchage d'une goutte confinée entre deux plaques. Pour cela, nous avons développé une méthode originale de mesure couplant observations de la dynamique de séchage et mesures *in situ* de contraintes à l'aide d'une balance à compensation électromagnétique de forces.

Grâce à ce montage, nous démontrons expérimentalement, l'apparition de contraintes importantes au moment de la transition sol/gel de la dispersion. Nous proposons un modèle basé sur la théorie de la poroélasticité afin de prédire les contraintes générées par le séchage d'un gel. Ce modèle révèle que la contrainte mesurée dépend du module de cisaillement et de l'évolution de la fraction volumique de la dispersion. Malgré des ordres de grandeur cohérents, l'accord entre le modèle et les mesures expérimentales est faible car nous ne connaissons pas les équations constitutives de notre système dont la concentration et l'élasticité varient fortement pendant le séchage.

Pour continuer cette étude, il faudrait étudier les propriétés mécaniques de notre dispersion en fonction de sa concentration par rhéologie classique ou bien par des méthodes de micro-indentation, à l'instar des travaux de M. Léang *et al.* par exemple [181]. Ceci permettrait de déterminer les équations constitutives de notre système pour résoudre plus strictement le modèle théorique basé sur la poroélasticité dans le domaine des grandes déformations.

### Autres perspectives

**Mesures de champs de concentration :** Afin de compléter ces travaux, pour s'assurer de la validité des mesures *in situ* de champs de concentration, il est possible d'exploiter d'autres techniques. Pour étudier les dispersions de Ludox, l'interférométrie dont quelques tests ont pu être réalisés à l'Université Libre de Bruxelles avec l'aide de B. Sobac, présentés dans le chapitre 4, est une technique prometteuse. Notamment, elle permettrait d'imager les champs de concentration sur l'ensemble d'une goutte confinée, par des mesures de variations d'indice optique. Des mesures par tomographie de cohérence optique, comme présentées dans les travaux de H. Huang *et al.* [251] permettraient quant à elles

---

une imagerie tridimensionnelle pendant le séchage d'une goutte confinée. Dans cette optique, quelques expériences préliminaires ont d'ailleurs pu être mises en place lors de mon séjour à l'Université de Lehigh dans le cadre de notre collaboration avec le professeur D. Ou-Yang. Comme autres méthodes, on peut aussi penser à la diffusion des rayons X aux petits angles ou la spectroscopie infrarouge actuellement explorée par un nouveau doctorant au laboratoire. Comme présentée dans le chapitre 4 ou dans les travaux de F. Giorgiutti-Dauphiné *et al.* [137], la microscopie de fluorescence pourrait être exploitée dans le cas de particules colloïdales fluorescentes.

**Mesures de pression osmotique :** Déterminer l'équation d'état d'une dispersion colloïdale par dialyses successives est un processus long et fastidieux. Les résultats peuvent aussi dépendre fortement des conditions expérimentales. De plus, les mesures sont indirectes car elles sont basées sur la mesure de pression osmotique de la solution en équilibre contre la dispersion colloïdale et non la dispersion elle-même. L'effet Donnan joue aussi un rôle important car il prédit une forte exclusion des contre-ions lorsque la dispersion est concentrée. Une méthode de mesure de pression osmotique est actuellement développée par une autre doctorante au laboratoire grâce à l'utilisation de puces microfluidiques. J. Decock *et al.* rapportent en effet la fabrication *in situ* de membranes, à porosité contrôlée, résistantes à de fortes pressions dans des puces microfluidiques [252]. Cet outil permettrait de concentrer des dispersions colloïdales en imposant une pression. La mesure de la concentration en fonction de la pression imposée pourrait mener *a priori* à une mesure rapide, à l'aide d'une seule expérience, de l'équation d'état d'une dispersion colloïdale.

**Mesures de contraintes mécaniques :** Le montage développé au cours de ces travaux ouvre de nouvelles perspectives pour étudier le séchage de fluides complexes. Notamment, il permet de mesurer directement les contraintes mécaniques. Cette mesure est couplée à des observations *in situ* en microscopie optique. On peut aujourd'hui imaginer d'optimiser ce montage en incluant des techniques de mesures de champ de concentration. Ces mesures expérimentales permettraient de définir les équations constitutives de divers fluides complexes et de prédire leur comportement en fonction de leur concentration. Dans le futur, ce montage pourrait aussi être utilisé pour étudier les phénomènes d'adhésion entre les fluides et les surfaces, offrant de nouvelles perspectives pour répondre à des problématiques fondamentales comme pour des applications industrielles.

# Annexe A

## Micro-fabrication

Cette annexe résume les procédés de fabrication de puces microfluidiques utilisées dans le chapitre 1 et de préparation des wafers pour les expériences de gouttes confinées dans les chapitres 2, 3 et 4.

### A.1 Puces microfluidiques

Les puces microfluidiques utilisées dans le chapitre 1 sont fabriquées par la technique de lithographie douce. Introduite en 1997, par G. Whitesides et al. [253], cette technique consiste à réaliser un moule en matériau élastomère par transfert de motifs préalablement conçus par photolithographie. Le PDMS est le matériau de choix pour les applications microfluidiques en raison de sa transparence, sa biocompatibilité, sa perméabilité aux gaz, sa facilité de manipulation ainsi que son faible coût [21, 22]. La fabrication de puces microfluidiques est résumée sur la figure A.1.

#### A.1.1 Lithographie

##### Principe de la lithographie

Dans un premier temps, il s'agit de préparer un wafer en silicium par photolithographie. Son principe est résumé sur la figure A.2. Une résine photo-sensible est spin-coatée sur un wafer en silicium. Une première cuisson de la résine est réalisée (« soft bake »). Un masque préalablement dessiné par ordinateur (logiciel de dessin vectoriel CleWin3) et imprimé sur un film transparent (résolution 19000 dpi) permet de transférer le motif des

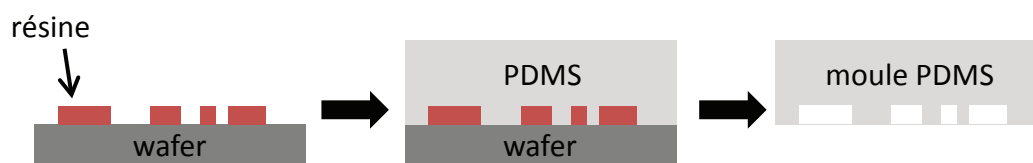


FIGURE A.1 – Résumé du protocole de fabrication de puces microfluidiques par lithographie douce.



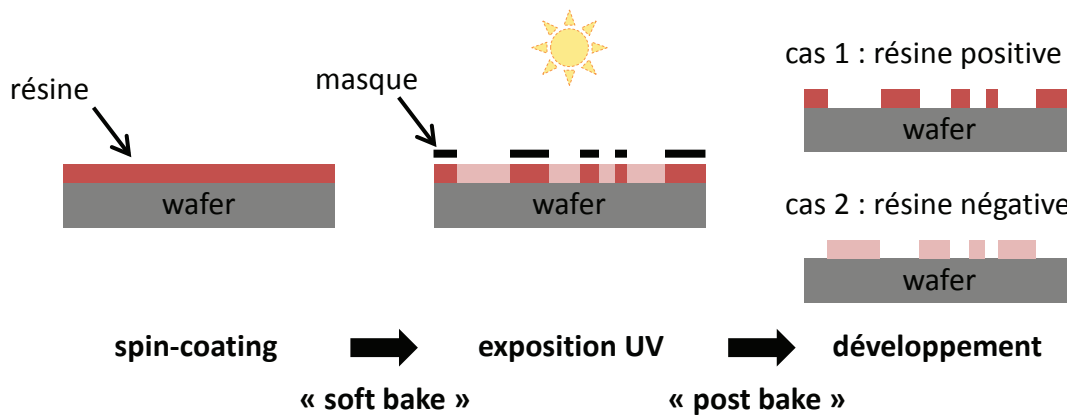


FIGURE A.2 – Protocole de la lithographie.

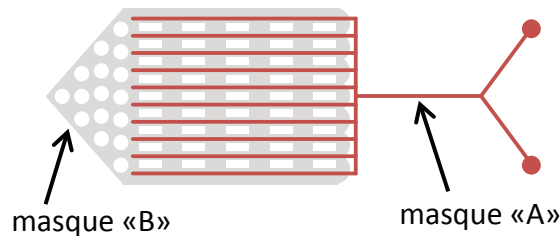


FIGURE A.3 – Masques utilisés pour la fabrication des puces microfluidiques. La partie rouge correspond au masque « A ». La partie grise correspond au masque « B ».

canaux microfluidiques. La résine est exposée à des rayons UV pendant quelques secondes par l'intermédiaire du masque. Seules les zones exposées seront réticulées. Un recuit est ensuite effectué (« post bake »). Le wafer est « développé » à l'aide d'un solvant pour faire apparaître en relief les canaux microfluidiques. Selon le type de résine, les parties insolées ou protégées par le masque lors de l'exposition à la lumière UV seront éliminées au cours de la phase de développement.

Les paramètres du spin-coater, les temps et températures de cuisson, le temps d'exposition à la lumière UV et le temps de développement sont dépendants de la résine choisie et de l'épaisseur des canaux microfluidiques souhaitée.

## Design et fabrication des wafers pour la puce microfluidique du chapitre 1

La géométrie de la puce microfluidique utilisée dans la chapitre 1 est en réalité légèrement différente de celle présentée sur la figure 1.13, page 24. En effet, ces puces microfluidiques avaient originellement été conçues pour un précédent projet de microfabrication de matériaux à gradients de composition [34]. Le principe de fonctionnement et les équations décrites dans le chapitre 1 restent cependant inchangés.

	<b>Wafer « A »</b>	<b>Wafer « B »</b>
<b>Résine</b>	SU8-3025	SU8-3050
<b>Spin-coating</b>	4000 rpm pendant 30s	2000 rpm pendant 30s
<b>« Soft bake »</b>	12 min à 95°C	28 min à 95°C
<b>Exposition UV</b>	7 s	10 s
<b>« Post bake »</b>	1 min à 65°C + 4 min à 95°C	1 min à 65°C + 4 min à 95°C
<b>Développement</b>	PGMEA ( $\approx$ 5 min)	PGMEA ( $\approx$ 7 min)

TABLE A.1 – Paramètres pour la lithographie des wafers utilisés pour la fabrication des puces microfluidiques du chapitre 1.

La figure A.3 présente les masques conçus pour la fabrication de la puce. Celle-ci présente deux niveaux de canaux superposés. Deux wafers en silicium ont donc été préparés : un pour les canaux inférieurs où circulent les solutions/dispersions, un pour les canaux supérieurs où de l'air sec circule. Le niveau inférieur, niveau « A », se compose de dix canaux identiques reliés à une entrée en forme de Y. Les canaux font  $100 \mu\text{m}$  de large et 1 cm de long. L'épaisseur souhaitée est de  $35 \mu\text{m}$ . Le niveau supérieur, niveau « B », se compose d'une zone qui recouvre les canaux inférieurs sur la longueur d'évaporation  $L_0$ . Des plots régulièrement espacés empêchent la membrane de PDMS de s'affaisser (voir plus loin). L'épaisseur de ce second niveau est de l'ordre de  $70 \mu\text{m}$ .

Les paramètres pour la lithographie des deux wafers nécessaires pour la fabrication des puces microfluidiques du chapitre 1 sont résumés dans le tableau A.1.

### A.1.2 Lithographie douce

Pour la réalisation des puces microfluidiques, il faut commencer par préparer le PDMS. Conditionné en deux parties, le PDMS (Dow Corning, Sylgard 184) se constitue d'une huile silicone et d'un réticulant. Ces deux composants sont d'abord mélangés dans un ratio massique (1:10). L'huile silicone est très visqueuse, la mélanger piège des bulles d'air qui sont éliminées par dégazage dans une cloche à vide pendant une vingtaine de minutes.

Ainsi préparé, le PDMS peut être utilisé pour mouler les canaux de résine fabriqués en relief sur les wafers de silicium par lithographie. La figure A.4 résume la procédure. Sur le wafer « A », on spin-coate une fine membrane de PDMS. Le dépôt est réalisé à une vitesse de rotation de 1000 rpm pendant 30 s pour obtenir une épaisseur de  $30 \mu\text{m}$ . Le PDMS est coulé sur le wafer « B » sur une hauteur d'environ 1 cm afin de créer un bloc. Les deux wafers sont ensuite placés à l'étuve ( $65^\circ\text{C}$ ) pour accélérer la réticulation du PDMS.

Après au moins une heure, les deux wafers sont retirés de l'étuve. À partir du wafer « B », un bloc d'environ  $2 \times 4 \text{ cm}^2$  est découpé à l'aide d'un scalpel autour des canaux. Le bloc est percé afin de pouvoir être alimenté par de l'air sec (voir explications dans le chapitre 1, page 23). Le bloc est ensuite assemblé à la membrane du wafer « A » par collage plasma. L'ensemble est replacé à l'étuve pendant une heure afin de s'assurer que

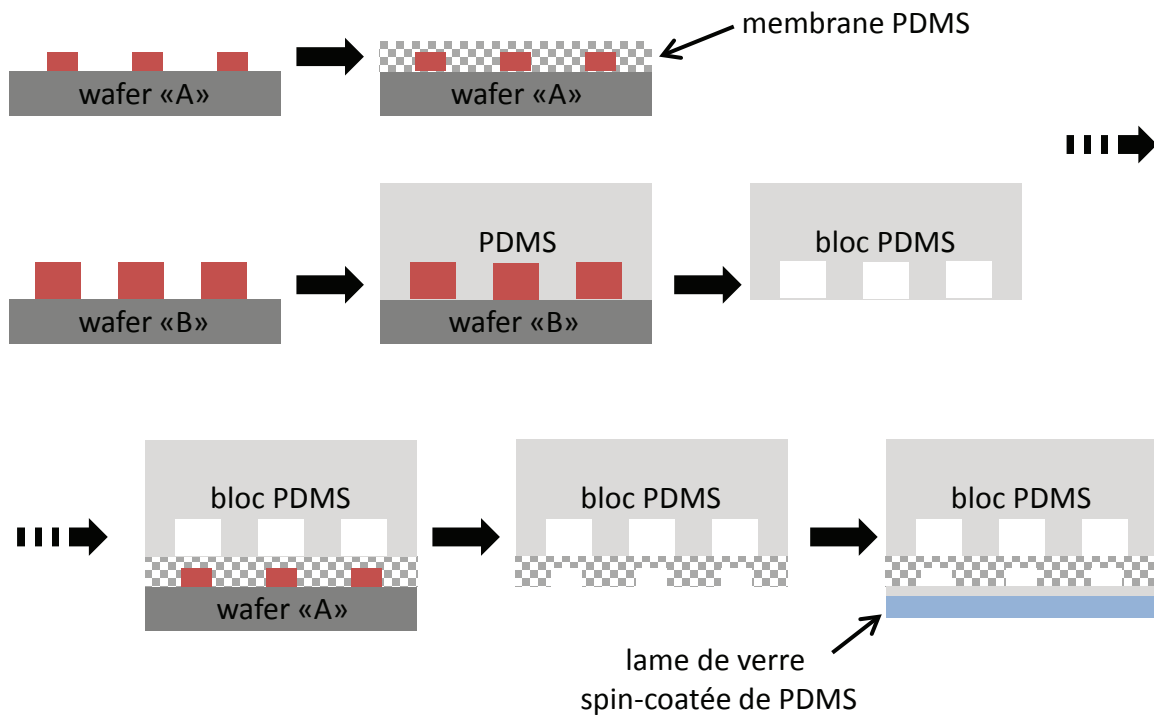


FIGURE A.4 – Résumé de la procédure de fabrication des puces microfluidiques en PDMS à deux niveaux de canaux.

le collage soit efficace.

On découpe ensuite le bloc et la membrane que l'on détache avec précaution du wafer « A ». Cet ensemble bloc+membrane est percé au niveau de l'entrée et de la sortie pour que la puce soit plus tard alimentée par un mélange. L'ensemble est finalement assemblé par collage plasma sur une lame ou une lamelle de verre préalablement spin-coatée de PDMS (2000 rpm pendant 30 s soit une épaisseur de  $15 \mu\text{m}$ ). Les lames de verre d'épaisseur 1 mm sont plus faciles à utiliser car moins cassantes mais l'utilisation de lamelles d'épaisseur 0.17 mm a été obligatoire pour les expériences de spectroscopie Raman, en raison de la faible distance de travail de l'objectif utilisé (60X immersion,  $\text{WD} = 0.15 \text{ mm}$ ).

## A.2 Préparation de wafers pour les expériences de gouttes confinées

Pour les expériences de séchage de gouttes confinées réalisées dans les chapitres 2, 3 et 4, nous utilisons des wafers en verre de rayon  $R_w = 3.81 \text{ cm}$  et d'épaisseur 1 mm (BT Electronics). Afin que le ménisque des gouttes glisse librement sur les surfaces, les wafers sont recouverts par un revêtement hydrophobe. Nous explicitons ici les protocoles de préparation des wafers.

Pour les expériences réalisées dans ce manuscrit, le PDMS a majoritairement été utilisé pour les expériences de séchage de dispersions colloïdales (Ludox AS et dispersions de

particules de polystyrène).

Pour les expériences réalisées avec le *Pluronic* F127 (chapitre 4, page 133), un revêtement « Novec » a été utilisé. En effet, au cours des expériences de séchage des solutions de *Pluronic* F127 sur des surfaces de PDMS, nous avons observé l'apparition de petits agrégats dans la goutte. Nous ne connaissons pas l'origine de ces agrégats mais l'utilisation du « Novec » permet de s'en affranchir. Ceci peut suggérer une interaction inconnue entre le *Pluronic* F127 et le PDMS.

Pour résumer, le PDMS a principalement été utilisé pour les expériences de séchage de dispersions colloïdales (Ludox AS dans les chapitres 2 et 3, dispersions de particules de polystyrène dans le chapitre 4, page 146). Pour ces systèmes, son utilisation est satisfaisante : les ménisques glissent librement sur les surfaces tout au long du séchage. Le « Novec » a plutôt été utilisé pour les expériences avec le *Pluronic* F127 pour s'affranchir de l'apparition des agrégats. De même, les ménisques glissent librement sur les surfaces pendant le séchage des solutions. Pour les expériences de séchage de gels de Ludox (page 141 dans le chapitre 4), les deux revêtements ont été testés. Les résultats obtenus sont similaires et ne limitent pas l'accroche du ménisque et donc les phénomènes de « stick-slip » dans ce dernier cas.

### A.2.1 Revêtement PDMS

Le PDMS est préparé de la même manière que pour les puces microfluidiques. On mélange du PDMS et son réticulant dans les proportions (10:1). Le récipient est placé dans une cloche à vide pendant une vingtaine de minutes pour retirer les bulles d'air introduites pendant le mélange. Le PDMS encore liquide est spin-coaté sur un wafer à une vitesse de 2000 rpm pendant 30 secondes. Une fois cette étape réalisée, le wafer est placé dans une étuve à 65°C afin d'accélérer la réticulation. Après un délai minimal d'une heure, le wafer est prêt à être utilisé. Avant les expériences, on s'assure que le wafer est revenu à température ambiante.

Ce protocole permet de déposer une couche de PDMS d'environ 15  $\mu\text{m}$  sur les wafers. Cette valeur a été déterminée à l'aide d'un profilomètre mécanique (Dektak).

Les poussières adhèrent fortement au PDMS qui se salit rapidement. Il est donc nécessaire de limiter l'utilisation répétitive des mêmes wafers et de les remplacer souvent. Pour les nettoyer entre deux expériences, les wafers peuvent être rincés avec de l'eau ou de l'isopropanol puis séchés avec de l'air comprimé. Du scotch a aussi été utilisé pour retirer les poussières ou les dépôts formés par le séchage des gouttes. Son utilisation a été limitée aux expériences du chapitre 2. Les expériences de mesures de contraintes dans les chapitres 3 et 4 étaient en effet affectées par l'utilisation du scotch (voir discussion chapitre 3, page 100).

### A.2.2 Revêtement de « Novec »

Le « Novec » (3M Novec 1720 Electronic Grade Coating) est une solution de polymère fluoro-acrylate dans un solvant hydro-fluoroéther. En s'évaporant, le solvant laisse un film fin et transparent. Ce film a de bonnes propriétés hydrophobes. La solution est

---

directement spin-coatée sur les wafers à une vitesse de 1000 rpm pendant 30 secondes. Le revêtement est ensuite simplement polymérisé pendant 10 minutes à 135°C. La polymérisation à chaud assure la durabilité et la résistance à l'abrasion du revêtement. Le wafer est utilisé dès qu'il est revenu à température ambiante.

Son nettoyage est simple et efficace. Il est réalisé à l'aide d'un chiffon humide. Les wafers sont ensuite séchés avec de l'air comprimé.

---

# Annexe B

## Spectroscopie Raman

Cette annexe résume dans un premier temps le principe de la spectroscopie Raman. Elle présente ensuite le montage expérimental de microspectroscopie Raman développé et utilisé au laboratoire pour déterminer localement la concentration de mélanges dans les chapitres 1 et 2.

### B.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste à éclairer la matière de manière à faire vibrer les liaisons moléculaires qui la composent. Ces vibrations se caractérisent par une émission de photons dont le décalage en longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde excitatrice est la signature de chaque liaison. Plusieurs cas sont possibles lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement et sont illustrés par les diagrammes d'énergies présentés sur la figure B.1. La figure B.1 (a) présente le cas où la molécule reste dans son état fondamental, le photon incident et le photon réémis ont la même énergie, on parle de diffusion Rayleigh. La figure B.1 (b) présente le cas où la molécule passe d'un état fondamental à un état excité en absorbant de l'énergie, le photon réémis est moins énergétique que le photon incident, on parle de diffusion Raman Stokes. La figure B.1 (c) présente le cas, plus rare, où une molécule dans un état excité retourne dans son état fondamental, le photon réémis est alors plus énergétique que le photon incident, on parle de diffusion Raman anti-Stokes.

En pratique, un faisceau laser à une longueur d'onde  $\lambda$  est focalisé sur un échantillon et un spectromètre analyse la lumière diffusée en fournissant un spectre d'intensité en fonction du décalage en fréquence entre longueur d'onde incidente et longueur d'onde diffusée. Chaque spectre est représentatif des vibrations moléculaires et donc caractéristique des molécules sondées. En spectroscopie Raman, ce sont les vibrations moléculaires correspondantes à la diffusion Raman Stokes qui sont étudiées car la lumière diffusée est plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes. La figure B.2 représente par exemple le spectre d'un échantillon constitué d'eau pure. Ce spectre peut se décomposer en courbes de Gauss chacune correspondant à une vibration spécifique de la molécule d'eau. Ici pour simplifier, le spectre a été décomposé en trois gaussiennes correspondant respectivement à la rotation symétrique, l'élongation symétrique et l'élongation asymétrique de la molécule d'eau. La structure de l'eau est en effet beaucoup plus complexe et le spectre pourrait se décomposer de façon plus rigoureuse [254].

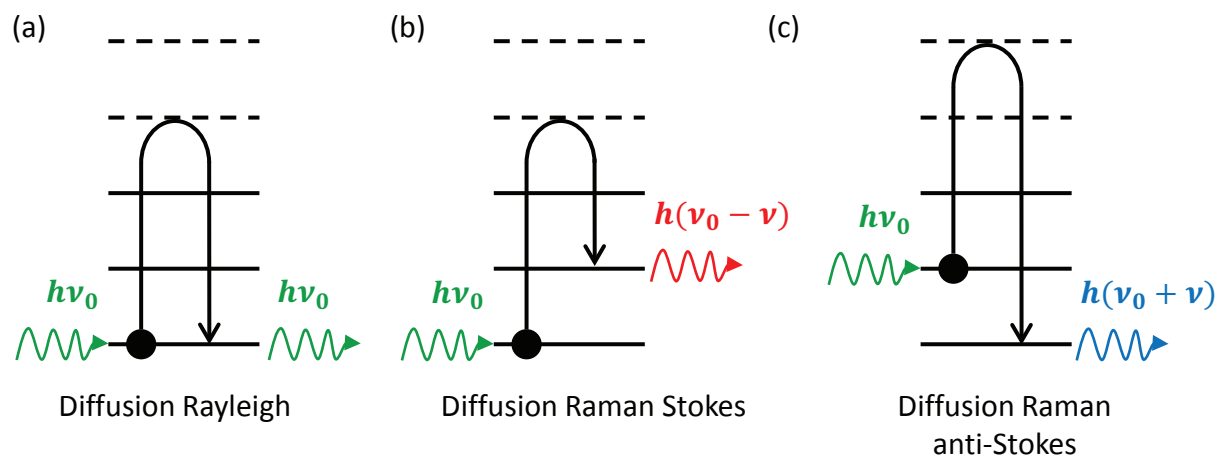


FIGURE B.1 – Diagrammes d'énergies des différents états impliqués en spectroscopie Raman. (a) Diffusion Rayleigh : le photon réémis a la même énergie que le photon incident. (b) Diffusion Raman Stokes : le photon réémis a une énergie inférieure à celle du photon incident. (c) Diffusion Raman anti-Stokes : le photon réémis a une énergie supérieure à celle du photon incident.

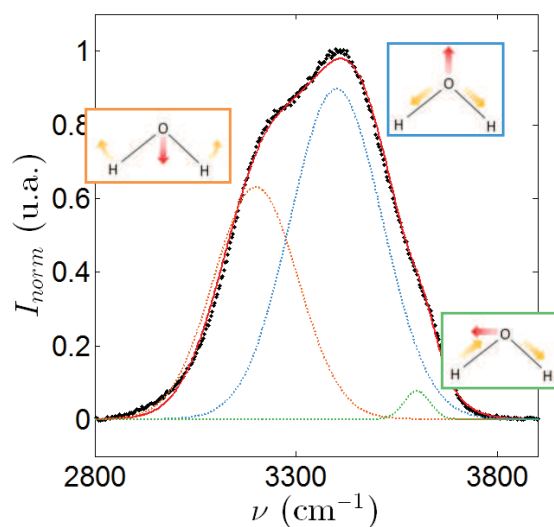


FIGURE B.2 – La courbe noire présente un spectre Raman typique de l'eau. Ce spectre est décomposé en trois courbes de Gauss chacune associée à une vibration moléculaire de l'eau : la déformation angulaire en orange, l'élongation symétrique en bleu et l'élongation asymétrique en vert. La courbe rouge correspond à la somme des gaussiennes.

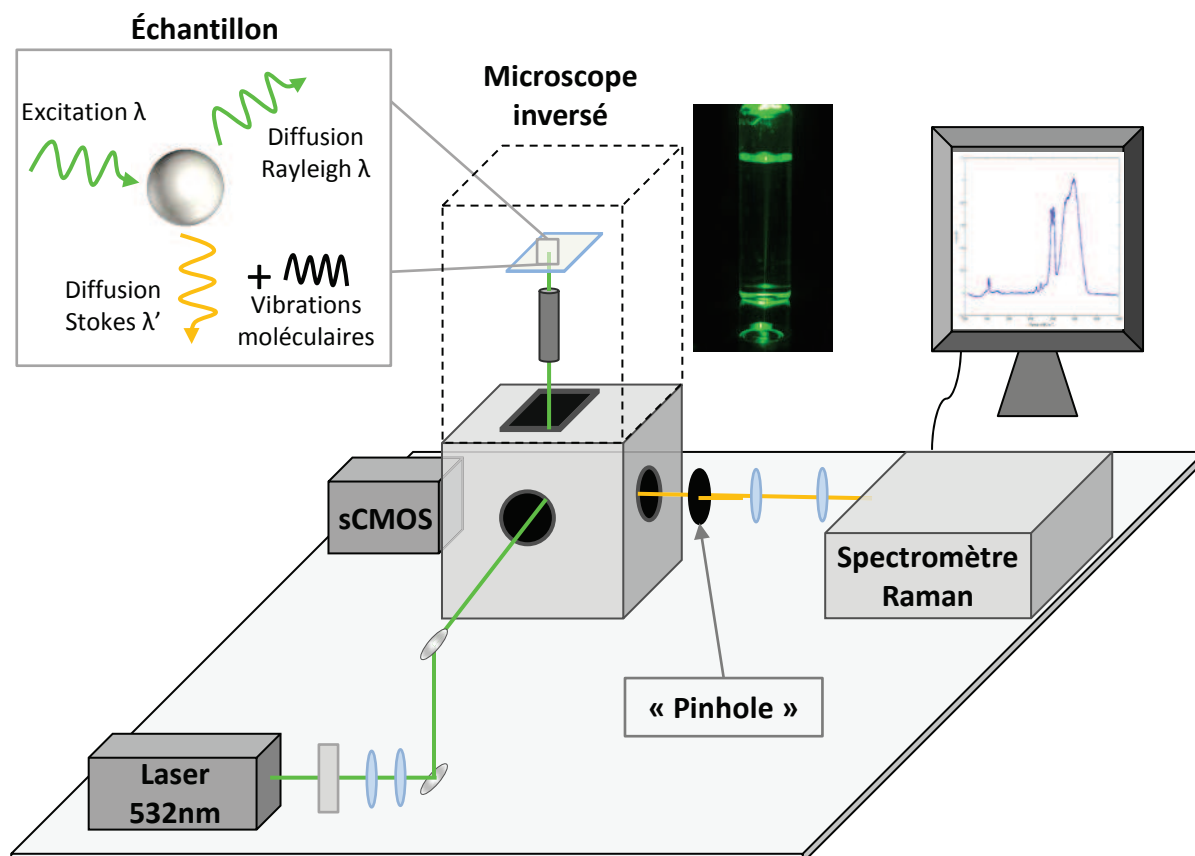


FIGURE B.3 – Schéma du montage de Raman confocal. Un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm est focalisé par un objectif sur un échantillon placé sur la platine d'un microscope inversé. La lumière diffusée par l'échantillon est collectée par l'objectif puis envoyée au spectromètre. Le trou confocal ou « pinhole » en anglais assure la confocalité du système en éliminant les rayons diffusés par les parties « hors focus » de l'échantillon.

La spectroscopie Raman est particulièrement utilisée afin de déterminer qualitativement la composition d'échantillons inconnus. Dans notre cas, nous utilisons la spectroscopie Raman afin de déterminer de manière quantitative la composition d'un mélange en nous intéressant à l'intensité de la lumière diffusée, intimement liée au nombre de vibrations moléculaires et donc à la concentration de l'échantillon.

## B.2 Montage expérimental de microspectroscopie Raman

La figure B.3 présente le montage de microspectroscopie Raman réalisé au laboratoire. Basé sur le principe de spectroscopie Raman classique décrit plus haut, il utilise un rayonnement laser de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm aligné grâce à une série de lentilles et de miroirs avec un microscope inversé. Ce montage expérimental permet de focaliser le rayonnement laser en un volume précis de l'échantillon grâce à un objectif, donnant ainsi accès à des paramètres locaux au sein de l'échantillon. Ce volume dépend de l'objectif



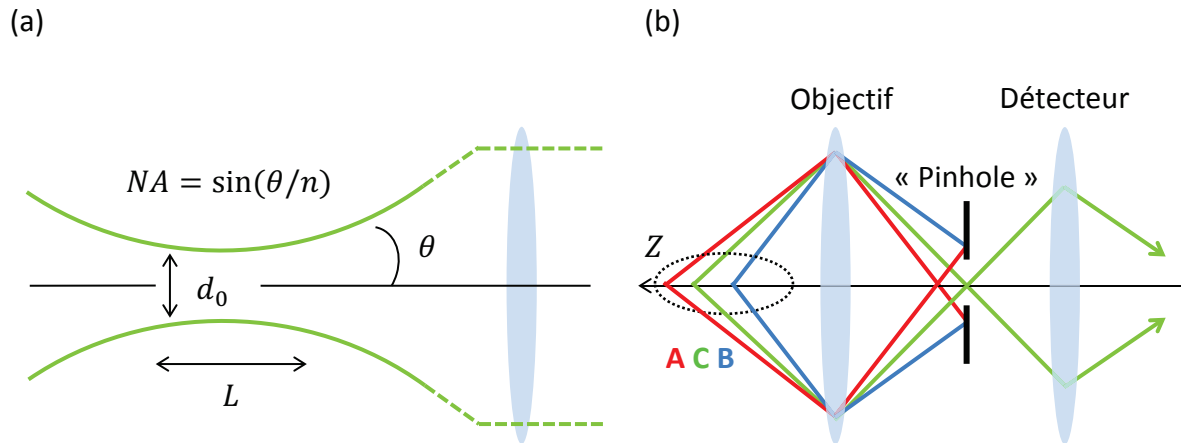


FIGURE B.4 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman confocal. (a) Le rayon laser est focalisé sur un petit volume de l'échantillon  $V \simeq 2\pi(d_0/2)^2L$ , appelé volume confocal dépendant de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé. Le diamètre  $d_0$  et la profondeur de champ  $L$  valent respectivement  $d_0 \simeq 1.22\lambda/NA$  et  $L \simeq 4n\lambda/NA^2$  [53]. (b) Un « pinhole » est utilisé pour s'affranchir de contributions hors focus non désirées. Dans l'exemple, seul le rayon C passe au travers du « pinhole » jusqu'au détecteur, les rayons A et B sont bloqués.

utilisé et notamment de son ouverture numérique (figure B.4 (a)). Pour un objectif de grossissement 20X et une ouverture numérique  $NA = 0.45$ , le diamètre et la profondeur de champ seront respectivement  $d_0 \approx 1.22\lambda/NA \approx 1.4 \mu\text{m}$  et  $L \simeq 4n\lambda/NA^2 \approx 10 \mu\text{m}$  soit un volume  $V \simeq 2\pi(d_0/2)^2L$  d'environ  $30 \mu\text{m}^3$  [53]. La lumière diffusée est collectée par ce même objectif puis envoyée au spectromètre. L'ajout d'un trou confocal, ou « pinhole » en anglais, permet d'assurer la confocalité du système en s'affranchissant des contributions « hors focus » de l'échantillon (figure B.4 (b)). Le trou confocal nécessite lui aussi un alignement rigoureux afin que le signal collecté par le spectromètre soit maximal.

Pour résumer, la microspectroscopie Raman donne des informations locales sur la composition de l'échantillon. À configuration fixe (même intensité du laser incident, même alignement laser/trou confocal, mêmes milieux traversés ...), l'intensité du signal collecté est liée à la concentration de l'échantillon, une calibration est alors nécessaire pour trouver cette relation.

# Annexe C

## Modélisation de l'équation d'état à l'aide du modèle de cellule Poisson-Boltzmann

Le but de cette annexe est de présenter dans les grandes lignes le modèle de cellules classiquement utilisé pour modéliser la pression osmotique d'une dispersion colloïdale chargée. Ce modèle est discuté de façon complète dans de nombreux travaux de référence, et nous nous sommes principalement basés sur les travaux [4, 70, 255], appliqués aussi au cas de dispersions de silice chargées, pour dériver les équations qui suivent.

### C.1 Modèle

#### C.1.1 Équations

Le principe de base de ce modèle consiste à considérer la dispersion colloïdale de fraction volumique  $\varphi_s$  comme un ensemble de cellules identiques, voir la figure C.1 adaptée des travaux de [70], et à simplifier ce problème à N corps par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann dans une seule cellule. Chaque cellule est considérée électro-neutre de taille  $R = a/\varphi_s^{1/3}$  ( $a$  étant le rayon des colloïdes), et en équilibre avec un réservoir contenant des sels à une concentration  $n_{\text{res}}$ . Par la suite, nous considérerons une dispersion chargée négativement et des ions monovalents dans le réservoir.

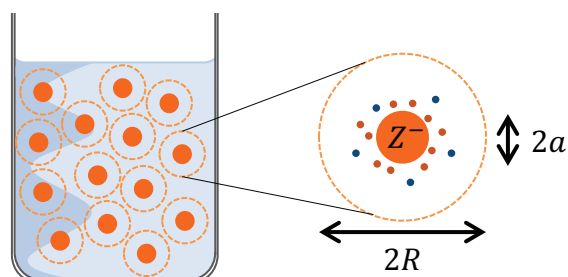


FIGURE C.1 – Modélisation d'une dispersion colloïdale par un ensemble de cellules sphériques électro-neutres de rayon  $R$ .

Dans ce modèle, la pression osmotique de la dispersion est donnée par :

$$\Pi = k_B T (n^+(R) + n^-(R) - 2n_{\text{res}}), \quad (\text{C.1})$$

avec les concentrations  $n^+$  et  $n^-$  des ions + et - (contre- et co-ions) déterminées par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire dans la cellule :

$$\Delta\psi = \psi''(r) + 2\frac{\psi'(r)}{r} = \kappa_{\text{res}}^2 \sinh(\psi(r)), \quad (\text{C.2})$$

où  $\psi(r)$  est le potentiel électrostatique (adimensionné par  $k_B T/e$ ) et  $\kappa_{\text{res}} = 8\pi l_B n_{\text{res}}$  la constante d'écrantage électrostatique dans le réservoir [255]. Les conditions aux limites sont données par  $\psi'(R) = 0$  en bord de cellule (champ électrique nul) et  $\psi'(a) = -l_B Z/a^2$ , où  $Z$  correspond à la charge nue de la particule colloïdale et  $l_B$  est la longueur de Bjerrum : c'est la condition d'une charge imposée à la surface.

### C.1.2 Résolution numérique

Pour résoudre l'équation non-linéaire précédente, nous utilisons le solveur *bpv4c* de Matlab qui permet de résoudre des équations différentielles ordinaires en imposant les conditions aux limites. Afin de converger, ce solveur nécessite un *guess*, c'est-à-dire une solution approchant au mieux la solution exacte. Pour cela, nous nous plaçons tout d'abord à très basse fraction volumique ( $\varphi_s < 0.01$ ), et nous utilisons comme solution approchée à l'équation de Poisson-Boltzmann C.2, la solution analytique de l'équation linéarisée ( $\sinh(\psi(r)) \simeq \psi(r)$ ), voir par exemple l'équation 1.63 dans [70]. Le solveur *bpv4c* donne alors une solution correcte du problème non-linéaire car les non-linéarités y sont faibles. Par la suite, nous utilisons cette solution du problème non-linéaire comme *guess* du problème pour une fraction volumique  $\varphi_s$  légèrement plus grande. Itérativement, nous obtenons un ensemble de solutions à l'équation C.2, pour des fractions volumiques variant typiquement de  $10^{-3}$  à  $5 \times 10^{-1}$ .

La concentration totale en ions au bord de la cellule est alors donnée par  $n^+(R) + n^-(R) = 2n_{\text{res}} \cosh \psi(R)$ , ce qui permet de calculer la pression osmotique  $\Pi$  à l'aide de l'équation C.1. De façon intéressante, le calcul du potentiel électrostatique  $\psi(r)$  nous permet de connaître la distribution des co-ions  $n^-(r)$  dans la cellule et donc la concentration moyenne en sels dans la cellule  $n_s$  grâce à l'électro-neutralité (paire de contre-ion/co-ion), via :

$$n_s = 3n_{\text{res}}\varphi_s \int_1^{R/a} dx x^2 \exp(\psi(x)), \quad (\text{C.3})$$

(voir l'équation 15 dans [255]). Nous verrons par la suite que les dispersions de Ludox très chargées négativement mènent à une exclusion forte des co-ions (et donc du sel) : c'est l'équilibre de Donnan.

Avant d'appliquer ces équations et leur résolution numérique au cas des Ludox, nous avons résolu ces équations pour les applications numériques présentées dans la référence [255] afin d'en vérifier la justesse en comparant les solutions aux figures de cet article.

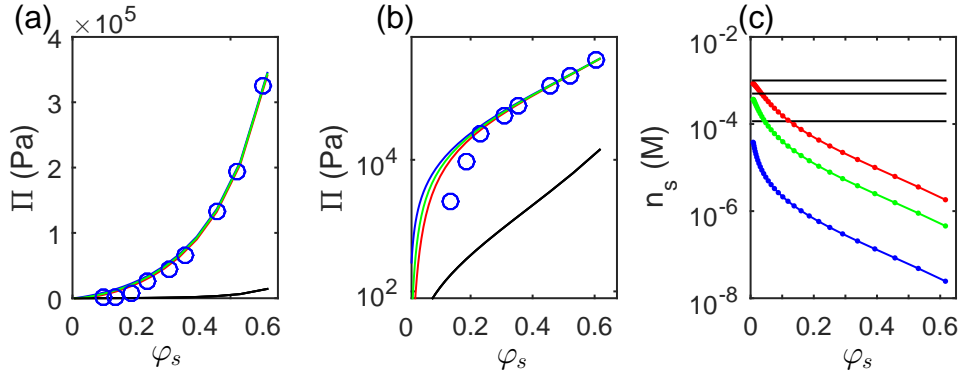


FIGURE C.2 – (a) et (b) Cercles bleus : équation d'état expérimentale pour un réservoir à pH= 9.2 et une concentration en ions  $\text{Na}^+$  de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ligne noire : prédiction de Carnahan-Starling. En bleu, ajustement par le modèle de cellule en ajustant la densité de charge surfacique  $\sigma$ . En rouge et vert, équations d'état pour les cas  $n_{\text{res}} \approx 1 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et la même densité de charge surfacique. (c) Concentration moyenne en sel dans la dispersion, pour les mêmes cas que tracés sur (a) et (b).

## C.2 Applications au cas des particules de Ludox

Nous considérons désormais les expériences de compression osmotique réalisées sur des dispersions de Ludox AS40, contre des solutions de NaCl à une concentration  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et pH= 9.2. L'équilibre acido-basique montre que le réservoir contient aussi des paires d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  à une concentration  $10^{-14+\text{pH}} = 10^{-4.8} \approx 0.16 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous considérons par la suite que le réservoir contient alors des paires d'ions à une concentration  $n_{\text{res}} \approx 1.16 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les dispersions de Ludox AS40 sont relativement monodisperses, même si différents articles rapportent des mesures de rayons variant entre 11 et 13 nm, et une certaine polydispersité variant selon les techniques d'analyse (SAXS, TEM) [31, 256]. Par la suite, nous choisirons  $a = 11 \text{ nm}$  et ajusterons les données de pression osmotique en faisant varier  $\sigma$  la densité de charge surfacique. La température est fixée à  $25^\circ\text{C}$  dans les équations précédentes.

La figure C.2 présente le meilleur ajustement des données de pressions osmotiques présentées dans le chapitre 1, page 38. Le meilleur ajustement est obtenu pour une densité de charge  $\sigma = 0.4 \text{ électrons.nm}^{-2}$ , en accord avec des valeurs similaires à ce pH [4]. Cette densité de charge mène à une charge nue  $Z = -600$  par colloïde. L'accord n'est pas parfait, particulièrement pour les basses pressions osmotiques.

Les graphes C.2 (a) et (b) présentent aussi la prédiction théorique de Carnahan-Starling, valide uniquement pour des colloïdes interagissant avec un potentiel d'interaction de sphères dures :

$$\Pi = \frac{\varphi_s}{V_0} k_B T Z(\varphi_s) = \frac{\varphi_s}{V_0} k_B T \frac{1 + \varphi_s + \varphi_s^2 - \varphi_s^3}{(1 - \varphi_s)^3}, \quad (\text{C.4})$$

avec  $V_0$  le volume moyen d'une particule. Cette comparaison montre clairement qu'à ces fractions volumiques, et pour ces concentrations en sels dans le réservoir, les nanoparticules de silice interagissent fortement par interactions électrostatiques. Sur ces mêmes graphes sont aussi tracées les prédictions du modèle de cellule pour  $n_{\text{res}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $n_{\text{res}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ces calculs montrent que les courbes de pression osmotique sont

peu différentes, notamment à hautes concentrations, car dans ce régime, la concentration liée aux contre-ions apportés par les colloïdes domine fortement.

La figure C.2 (c) montre quant à elle la concentration moyenne en sels dans la dispersion (voir équation C.4). Il est intéressant de noter que même pour des fractions volumiques basses  $\varphi_s \approx 0.1$ , la concentration en sels est uniquement  $n_s = 2.5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ( $\approx 0.3 \mu\text{mol.L}^{-1}$  pour  $\varphi_s \approx 0.3$ ) : c'est l'exclusion de Donnan. Les nanoparticules sont si chargées qu'elles excluent la majorité des contre-ions ajoutés dans le réservoir. C'est une différence majeure avec les cas expérimentaux traités dans le manuscrit (goutte vs. micropervaporateur), voir discussions dans la conclusion des chapitres 1 et 2, pages 53 et 84.

# Annexe D

## Analyse d'images

Un moyen d'estimer la concentration moyenne dans une goutte confinée est de déterminer son aire. La concentration moyenne  $\langle \varphi_s \rangle$  dans la goutte peut être calculée à partir de la relation 2.19 introduite dans le chapitre 2 :

$$\langle \varphi_s \rangle = \frac{\varphi_0}{\alpha}, \quad (\text{D.1})$$

où  $\varphi_0$  est la concentration initiale dans la goutte et  $\alpha = A/A_0$  correspond à l'aire normalisée par l'aire initiale de la goutte.

Cette annexe détaille les codes *Matlab* utilisés pour déterminer l'aire de gouttes confinées et ainsi estimer leur concentration moyenne. Ces codes permettent en effet de détecter la position du ménisque tout au long du séchage. Nous proposons ici trois solutions dont la résolution ainsi que les avantages et inconvénients seront discutés.

### D.1 Images bien contrastées

#### Méthode

La première méthode pour déterminer l'aire de la goutte pendant son séchage a été décrite dans la thèse de L. Daubersies [41]. Elle se résume par la figure D.1.

Cette méthode utilise directement des fonctions prédéfinies dans *Matlab* pour la détection de formes. Le code utilise dans un premier temps la fonction *edge*. Cette fonction permet de détecter toutes les variations brusques d'intensité dans une image (voir figure D.1 (b)). Des options sont disponibles pour cette fonction afin d'ajuster la méthode et le seuil de détection des changements d'intensité. Les contours fermés sont ensuite numérotés à partir de la fonction *bwlabeln*. La fonction *regionprops* permet de calculer l'aire des différentes régions ainsi numérotées. On suppose alors que la plus grande région correspond à l'aire de notre goutte. Cette hypothèse est vérifiée en traçant les contours de la région sur l'image originale (voir figure D.1 (c)) grâce à l'option *ConvexHull* de la fonction *regionprops*.

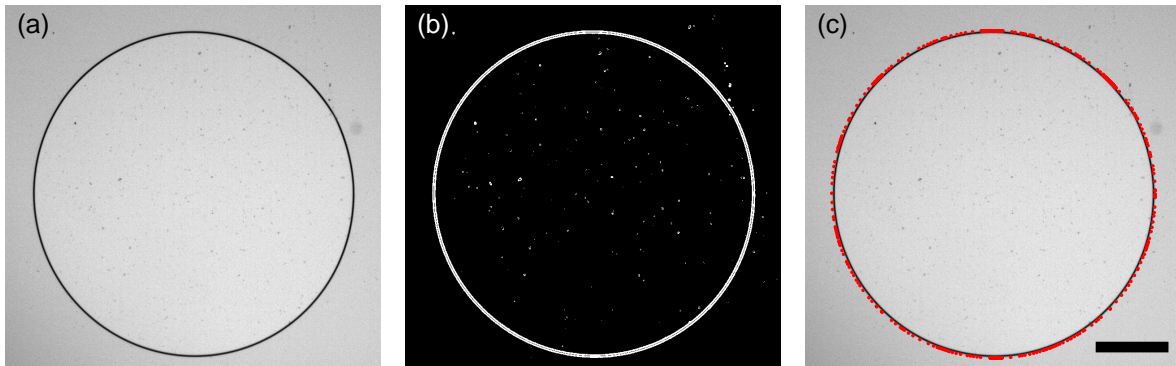


FIGURE D.1 – Étapes de l'analyse d'images via les fonctions prédéfinies de *Matlab*. (a) Image originale. (b) Détection des contours à partir de la fonction *edge*. (c) Contours détectés (points rouges) par la fonction *regionprops* superposés à l'image originale. La barre d'échelle représente  $250 \mu\text{m}$ .

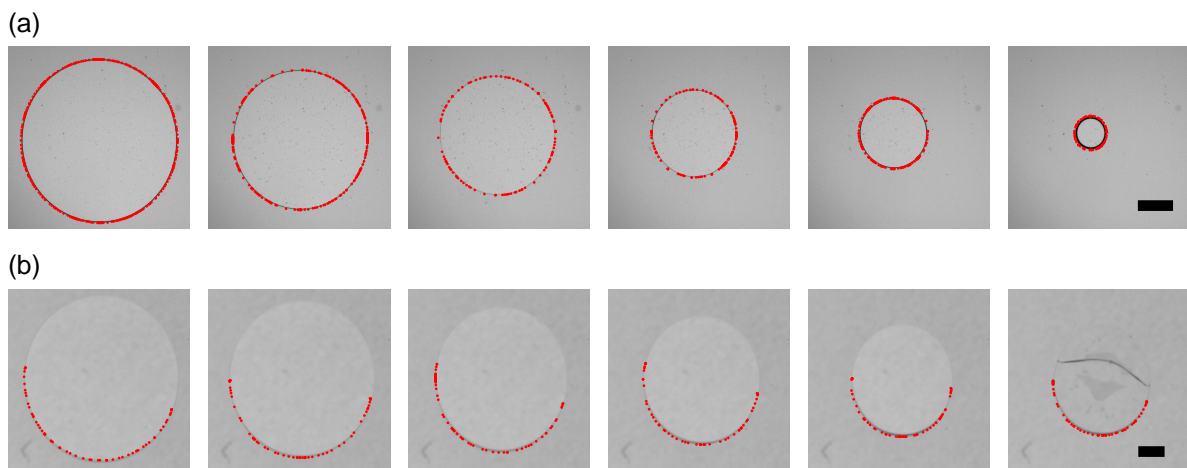


FIGURE D.2 – Utilisation des fonctions prédéfinies de *Matlab* pour la détection de ménisque dans le cas du séchage (a) d'une goutte d'eau pure et (b) d'une dispersion de Ludox AS. Les barres d'échelle représentent (a)  $250$  et (b)  $500 \mu\text{m}$ .

## Critique de la méthode

La figure D.2 présente l'utilisation de cette méthode de traitement d'images dans le cas d'une goutte d'eau et d'une goutte de dispersion de Ludox AS. Pour la goutte d'eau, les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope optique (objectif 4X). L'illumination est homogène et les images de bonne qualité. L'expérience avec la dispersion de Ludox AS a été réalisée à partir du montage présenté dans le chapitre 3 (voir figure 3.9, page 96). Les images présentées ici ont donc été réalisées à l'aide d'un stéréomicroscope. L'illumination est assurée par un module LED (voir les détails expérimentaux page 97). Cette configuration et l'illumination qui n'est pas parfaitement homogène ne permettent pas d'avoir des images d'aussi bonne qualité que celles présentées sur la figure D.2 (a).

Lorsque l'image est bien contrastée, le ménisque est plutôt bien repéré par cette méthode d'analyse. C'est le cas de la goutte d'eau présentée sur figure D.2 (a). Dans ces travaux de thèse, cette méthode a pu être utilisée dans le cas où les expériences sont réalisées avec un microscope optique, avec une illumination homogène et une caméra de bonne résolution. Lorsque les images sont moins contrastées, comme dans le cas de la figure D.2 (b), la méthode ne détecte pas la totalité du contour de la goutte, ce qui ne permet pas de calculer son aire.

D'autres méthodes détaillées plus loin sont utilisées pour ce type d'expériences où les images ne sont que peu contrastées. Notamment les images les moins contrastées ont été obtenues avec le montage du chapitre 3 en raison des points évoqués plus haut.

Pour résumer, cette méthode est très utile lorsque les images sont bien contrastées. Elle permet d'obtenir de façon directe l'aire des gouttes pendant leur séchage. Cette technique est basée sur la détection de variations franches d'intensités ce qui permet de détecter n'importe quel contour, peu importe la forme de la goutte.

On notera que le code détecte le bord extérieur du ménisque. Selon la taille du ménisque, le volume de la goutte pourrait être mal estimé. Dans ses travaux de thèse, L. Daubersies a d'ailleurs estimé que l'erreur sur l'aire était de l'ordre de  $\delta A \simeq 2\pi eR$ , avec  $e$  la taille du ménisque et  $R$  le rayon de la goutte [41]. L'erreur sur la concentration serait donc de l'ordre de :

$$\frac{\delta A}{A} \simeq \frac{2e}{R}. \quad (\text{D.2})$$

L'erreur sur la concentration est donc d'autant plus grande que la taille du ménisque est grande et/ou que la goutte est petite.

Pour les expériences réalisées avec un microscope optique, la résolution de l'image permet d'avoir un ménisque bien défini. Pour une goutte de Ludox AS (voir chapitres 2 et 3), sa taille est estimée inférieure à  $10 \mu\text{m}$  tout au long du séchage. Si on considère une goutte de rayon initial  $R_0 \approx 1.5 \text{ mm}$ , en fin de séchage, le rayon sera approximativement égal à  $1 \text{ mm}$ . On estime une erreur sur la concentration moyenne dans la goutte inférieure à 2% tout au long de l'expérience. Pour une goutte de *Pluronic F127* (voir chapitre 4), la taille du ménisque est de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$  au début du séchage puis plutôt de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$  en fin de séchage. L'erreur sur la concentration peut donc aller de 3 à 8%.



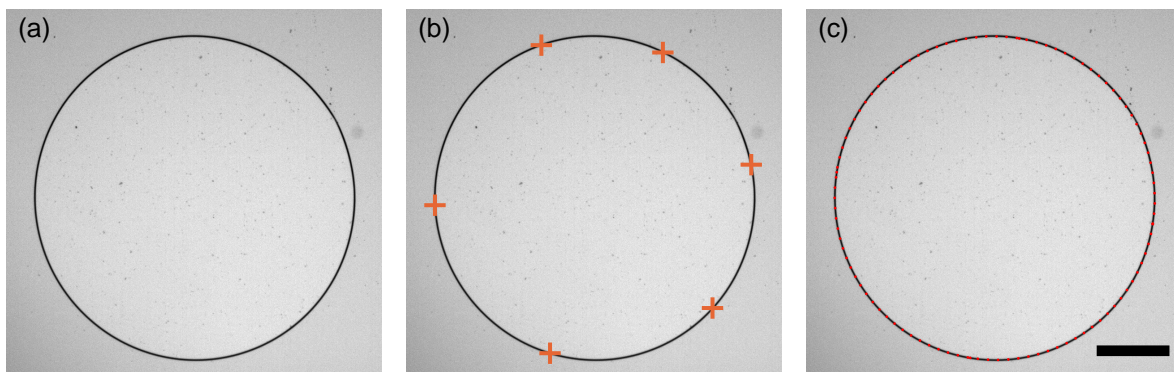


FIGURE D.3 – Étapes de l'analyse d'images via une détection manuelle. (a) Image originale. (b) Les croix oranges indiquent les points de coordonnées  $(x, y)$  données par l'utilisateur. (c) Ajustement des points de coordonnées  $(x, y)$  par une ellipse. La barre d'échelle représente  $250 \mu\text{m}$ .

Pour les expériences réalisées avec le montage de mesure de contraintes présenté dans le chapitre 3, l'utilisation d'un stéréomicroscope et l'illumination ne permettent pas une aussi bonne résolution. On estime la taille du ménisque dans les expériences avec les gouttes de Ludox de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  en début de séchage et de  $40 \mu\text{m}$  en fin d'expérience. Ceci peut impliquer une erreur sur la concentration moyenne dans la goutte allant de 1 à 8%.

Un dernier bémol sur cette méthode concerne le temps d'analyse : d'une trentaine de secondes à plusieurs minutes pour une image selon sa résolution et l'intensité des niveaux de gris.

## D.2 Images peu contrastées

### D.2.1 Détection « manuelle » du ménisque

#### Principe

Cette méthode utilise un code *Matlab* qui ajuste un ensemble de points de coordonnées  $(x, y)$  par une ellipse. La figure D.3 illustre son principe.

L'objectif est alors de donner les coordonnées de six points positionnés au niveau du ménisque de la goutte (voir figure D.3 (b)). Le nombre 6 est choisi arbitrairement. Le code permet à partir de la fonction *ginput* de cliquer à différentes positions au niveau du ménisque. Les coordonnées de ces points sont enregistrées. L'ensemble des points est ensuite ajusté par une ellipse.

#### Critique de la méthode

Cette méthode donne une estimation de la position du ménisque plutôt satisfaisante lorsque la goutte reste bien circulaire ou adopte une forme ellipsoïdale. De plus, l'utilisateur peut définir lui-même la position qu'il estime du ménisque. Pour l'ensemble de ces

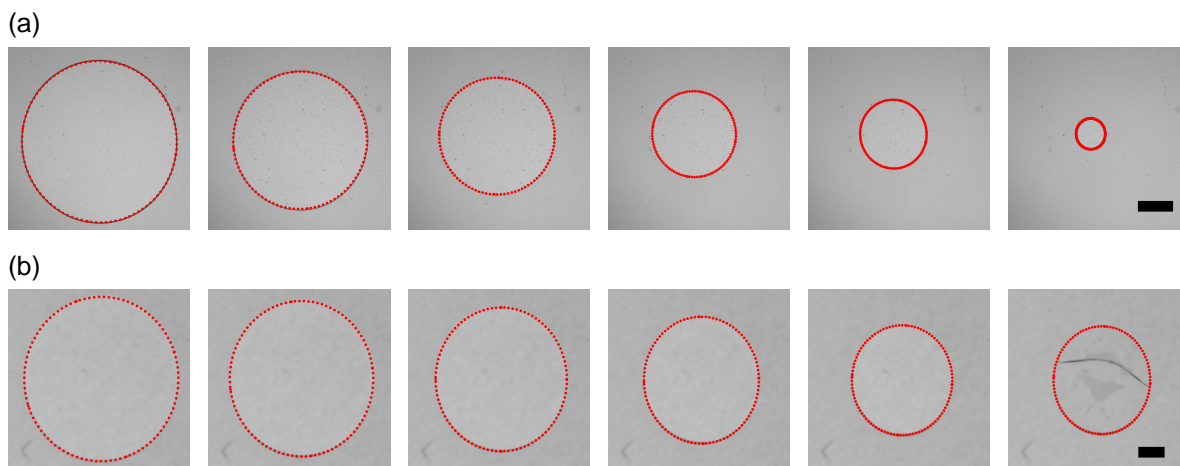


FIGURE D.4 – Ajustement du ménisque par une forme ellipsoïdale dans le cas du séchage (a) d’une goutte d’eau pure et (b) d’une dispersion de Ludox AS. Les barres d’échelle représentent (a) 250 et (b) 500  $\mu\text{m}$ .

travaux de thèse, nous avons choisi des points situés au milieu du ménisque.

La figure D.4 présente l’utilisation de cette méthode pour le séchage d’une goutte d’eau et pour le séchage d’une goutte de dispersion de Ludox AS. Dans les deux cas présentés ici, l’ajustement est satisfaisant. Les gouttes doivent cependant rester ellipsoïdales pour être analysées jusqu’à la fin de l’expérience.

Cette méthode a aussi l’avantage de pouvoir être utilisée pour déterminer la concentration moyenne des gouttes lorsque l’on a réalisé le suivi de traceurs par microscopie de fluorescence (voir la figure 2.17, page 74 dans le chapitre 2 par exemple). Le contraste important entre les particules fluorescentes et le reste de l’image ne permet pas d’utiliser une méthode simple et rapide à programmer.

De la même façon, l’erreur sur la concentration est d’autant plus grande que la taille du ménisque est grande et/ou que la taille de la goutte est petite. La détermination manuelle des points de coordonnées  $(x, y)$  peut ajouter une erreur supplémentaire à cette estimation. Nous avons cependant estimé que cette erreur supplémentaire était inférieure à 1% en réalisant plusieurs fois l’analyse pour une même goutte.

Même si elle offre une résolution satisfaisante, cette technique est longue et fastidieuse. L’utilisateur doit en effet cliquer six fois sur chaque image d’une expérience qui dure plusieurs heures. De plus, la goutte doit rester circulaire ou ellipsoïdale tout au long de l’expérience. L’ajustement d’une forme aléatoire n’est en effet pas possible via cette méthode.

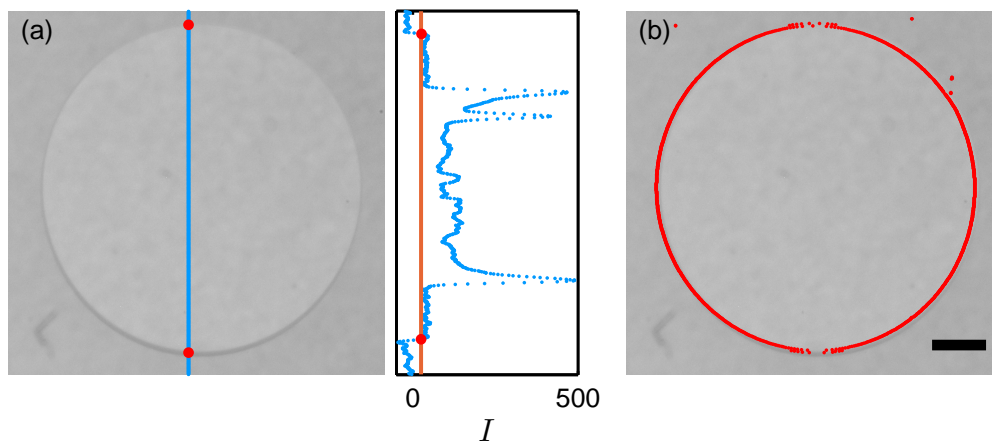


FIGURE D.5 – Détection d’un ménisque peu contrasté. (a) Image originale. Le profil d’intensité selon la ligne bleue est reporté dans l’encart. La ligne orange correspond au seuil de détection. La position du ménisque est signalée par les points rouges. (b) Détection des contours de la goutte grâce à cette méthode. La barre d’échelle représente  $500 \mu\text{m}$ .

## D.2.2 Détection automatique du ménisque

### Principe

Cette méthode permet de détecter les contours d’une image très peu contrastée. Un exemple de détection est présenté sur la figure D.5.

On soustrait d’abord à chaque image une image de référence pour s’affranchir des défauts de luminosité ou de poussières. L’image de référence est celle obtenue en fin de séchage. Chaque ligne de pixels (par exemple la ligne bleue sur la figure D.5 (a)) dans l’image est moyennée avec les deux lignes précédentes. Le profil d’intensité obtenu est présenté sur la figure D.5 (a). On définit ensuite la valeur seuil de détection du ménisque (ligne orange). Cette valeur seuil doit être redéfinie pour chaque expérience et parfois plusieurs fois pour la même expérience. On détermine enfin les variations d’intensité supérieures à cette valeur seuil à gauche et à droite de la goutte sur l’ensemble des lignes de l’image. On obtient la détection du ménisque présenté sur la figure D.5 (b).

### Critique de la méthode

Cette méthode semble bien détecter les contours pendant le séchage d’une goutte confinée peu contrastée comme le montre la figure D.6. Elle est par ailleurs assez rapide, une image est analysée en moins de deux secondes.

L’ajustement de la valeur seuil n’est pas toujours évident car les variations d’intensité sont très faibles au niveau du ménisque. Cet ajustement peut requérir un peu de temps avant de lancer l’analyse. Cette méthode est aussi sensible à la présence de poussières qui peuvent induire des variations d’intensité à l’extérieur de la goutte. Ceci est d’ailleurs visible en bas à gauche sur la première image de la figure D.6. Il convient parfois d’éliminer ces poussières avant le traitement. Enfin, l’estimation de la position du ménisque

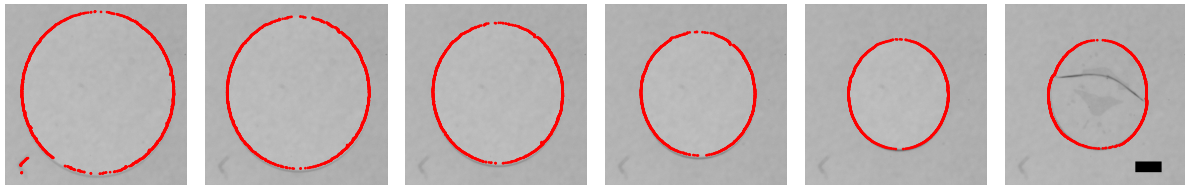


FIGURE D.6 – Suivi du ménisque d’une dispersion de Ludox AS, dans des conditions peu contrastées avec une méthode de détection automatique. La barre d’échelle représente  $500 \mu\text{m}$ .

plutôt à l’intérieur ou plutôt à l’extérieur de la goutte peut induire de la même façon que précédemment, une erreur sur la concentration moyenne.

Pour conclure, les différentes méthodes proposées ici ont été comparées les unes par rapport aux autres. Les concentrations moyennes calculées à partir de l’estimation de la position des ménisques par les trois méthodes diffèrent au maximum de 2%. Pour les trois méthodes, l’erreur sur l’estimation de la concentration est d’autant plus grande que la goutte est petite et que la taille du ménisque est grande. Pendant une expérience, cette erreur peut varier de 1 à 8% dans le cas où la goutte est observée avec un stéréomicroscope et une faible illumination.



# Bibliographie

- [1] A. Bouchaudy, C. Loussert, and J-B. Salmon. Steady microfluidic measurements of mutual diffusion coefficients of liquid binary mixtures. *AIChE Journal*, 64(1) :358–366, 2017.
- [2] C. Loussert, A. Bouchaudy, and J.-B. Salmon. Drying dynamics of a charged colloidal dispersion in a confined drop. *Phys. Rev. Fluids*, 1 :084201, 2016.
- [3] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :084503–084506, 2006.
- [4] L. Goehring, J. Li, and P-C. Kiatkirakajorn. Drying paint : from micro-scale dynamics to mechanical instabilities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2093), 2017.
- [5] C. Iliescu, H. Taylor, M. Avram, J. Miao, , and S. Franssila. A practical guide for the fabrication of microfluidic devices using glass and silicon. *Biomicrofluidics*, 6(1) :016505–16, 2012.
- [6] C-W. Tsao. Polymer microfluidics : Simple, low-cost fabrication process bridging academic lab research to commercialized production. *Micromachines*, 7(12), 2016.
- [7] K. F. Jensen. Microchemical systems : Status, challenges, and opportunities. *AIChE*, 45 :2051–2054, 1999.
- [8] A.W. Chow. Lab-on-a-chip : Opportunities for chemical engineering. *AIChE*, 48 :1590, 2002.
- [9] H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari. Engineering flows in small devices : Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 36 :381, 2004.
- [10] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :977, 2005.
- [11] J. Garvey, D. Newport, F. Lakestani, M. Whelan, and S. Joseph. Full field measurement at the micro-scale using micro-interferometry. *Microfluidics and Nanofluidics*, 5(1) :77–87, 2008.
- [12] J. Dambrine, B. Géraud, and J.-B. Salmon. Interdiffusion of liquids of different viscosities in a microchannel. *New Journal of Physics*, 11 :075015, 2009.
- [13] Y. Lin, X. Yu, Z. Wang, S.-T. Tu, and Z. Wang. Measurement of temperature-dependent diffusion coefficients using a confocal raman microscope with microfluidic chips considering laser-induced heating effect. *Analytica Chimica Acta*, 667(1) :103 – 112, 2010.
- [14] D. Broboana, C. M. Balan, T. Wohland, and C. Balan. Investigations of the unsteady diffusion process in microchannels. *Chemical Engineering Science*, 66(9) :1962 – 1972, 2011.

- 
- [15] H. Yamashita, N. Kakuta, D. Kawashima, and Y. Yamada. Measurement of temperature-dependent diffusion coefficients of aqueous solutions by near-infrared simultaneous imaging of temperature and concentration. *Biomedical Physics & Engineering Express*, 4(3) :035030, 2018.
- [16] S.-Y. Cheng, S. Heilman, M. Wasserman, S. Archer, M. L. Shuler, and M. Wu. A hydrogel-based microfluidic device for the studies of directed cell migration. *Lab Chip*, 7 :763–769, 2007.
- [17] J. J. VanDersarl, A. M. Xu, and N. A. Melosh. Rapid spatial and temporal controlled signal delivery over large cell culture areas. *Lab Chip*, 11 :3057–3063, 2011.
- [18] E. Choi, I. Jun, H. Chang, K. Min Park, H. Shin, K. D. Park, and J. Park. Quantitatively controlled *in situ* formation of hydrogel membranes in microchannels for generation of stable chemical gradients. *Lab Chip*, 12 :302–308, 2012.
- [19] J.S. Paustian, R. Nery-Azevedo, S.T.B. Lundin, M.J. Gilkey, and T.M. Squires. Microfluidic microdialysis : Spatiotemporal control over solution microenvironments using integrated hydrogel membrane microwindows. *Phys. Rev. X*, 3 :041010, 2013.
- [20] D. R. Vogus, V. Mansard, M. V. Rapp, and T. M. Squires. Measuring concentration fields in microfluidic channels *in situ* with a fabry-perot interferometer. *Lab Chip*, 15 :1689, 2015.
- [21] E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguygen, R. Clément, and J. Néel. Sorption, diffusion and vapour permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes : a transport analysis. *Journal of membrane science*, 92 :169, 1994.
- [22] J. M. Watson and M. G. Baron. The behaviour of water in poly(dimethylsiloxane). *Journal of Membrane Science*, 110 :47–57, 1996.
- [23] X. Noblin, L. Mahadevan, I. A. Coomaraswamy, D. A. Weitz, N. M. Holbrook, and M. A. Zwieniecki. Optimal vein density in artificial and real leaves. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(27) :9140–9144, 2008.
- [24] G. C. Randall and P. S. Doyle. Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 :10813–10818, 2005.
- [25] E. L. Cussler. *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 1997.
- [26] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan. Permeation-induced flows : Consequences for silicone-based microfluidics. *Europhys. Lett.*, 68 :412–418, 2004.
- [27] T. D. Wheeler and A. D. Stroock. The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree. *Nature*, 455 :208, 2009.
- [28] P. Moreau, J. Dehmoune, J.-B. Salmon, and J. Leng. Microevaporators with accumulators for the screening of phase diagrams of aqueous solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 95 :033108–033110, 2009.
- [29] J. Leng, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microfluidic exploration of the phase diagram of a surfactant/water binary system. *Langmuir*, 23 :2315–2317, 2007.
- [30] A. Merlin, J.-B. Salmon, and J. Leng. Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals. *Soft Matter*, 8 :3526–3537, 2012.
- [31] A. Merlin, J. Angly, L. Daubersies, C. Madeira, S. Schöder, J. Leng, and J.-B. Salmon. Time-resolved microfocused small-angle x-ray scattering investigation of the microfluidic concentration of charged nanoparticles. *Eur. Phys. J. E*, 34 :58–64, 2011.
-

- [32] J. Angly, A. Iazzolino, J.-B. Salmon, J. Leng, S.P. Chandran, V. Ponsinet, A. Desert, A. Le Beulze, S. Mornet, M. Treguer-Delapierre, and M.A. Correa-Duarte. Microfluidic-induced growth and shape-up of three-dimensional extended arrays of densely packed nanoparticles. *ACS Nano*, 7 :6465–6477, 2013.
- [33] C. Laval, P. Poulin, and J.-B. Salmon. Investigation of the dynamics of growth of polymer materials obtained by combined pervaporation and micro-moulding. *Soft Matter*, 12 :1810, 2016.
- [34] C. Laval, A. Bouchaudy, and J.-B. Salmon. Fabrication of microscale materials with programmable composition gradients. *Lab Chip*, 16 :1234, 2016.
- [35] N. Ziane, M. Guirardel, J. Leng, and J.-B. Salmon. Drying with no concentration gradient in large microfluidic droplets. *Soft Matter*, 11 :3637–3642, 2015.
- [36] L. Daubersies, J. Leng, and J.-B. Salmon. Steady and out-of-equilibrium phase diagram of a complex fluid at the nanolitre scale : combining microevaporation, confocal raman imaging and small angle x-ray scattering. *Lab Chip*, 13 :910–919, 2013.
- [37] M. Schindler and A. Ajdari. Modeling phase behavior for quantifying micro-pervaporation experiments. *Eur. Phys. J E*, 28 :27–45, 2009.
- [38] A. Merlin. *Cinétiques de concentration de suspensions colloïdales par évaporation microfluidique : de la solution diluée aux cristaux colloïdaux*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010.
- [39] J.-B. Salmon and J. Leng. Application of microevaporators to dynamic exploration of the phase diagram. *J. Appl. Phys.*, 107 :084905–084914, 2010.
- [40] D. D. Joseph, A. Huang, and H. Hu. Non-solenoidal velocity effects and korteweg stresses in simple mixtures of incompressible liquids. *Physica D*, 97 :104, 1996.
- [41] L. Daubersies. *Séchage de fluides complexes en géométrie confinée*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2012.
- [42] L. Daubersies and J.-B. Salmon. Evaporation of solutions and colloidal dispersions in confined droplets. *Phys. Rev. E*, 84 :031406, 2011.
- [43] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [44] Y. Nishijima and G. Oster. Diffusion in glycerol-water mixture. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 33 :1649–1651, 1960.
- [45] G. Ternström, A. Sjöstrand, G. Aly, and Å. Jernqvist. Mutual diffusion coefficients of water + ethylene glycol and water + glycerol mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 41 :876, 1996.
- [46] G. D’Errico, O. Ortona, F. Capuano, and V. Vitagliano. Diffusion coefficients for the binary system glycerol + water at 25°C. a velocity correlation study. *J. Chem. Eng. Data*, 49 :1665, 2004.
- [47] N. Rashidnia and R. Balasubramaniam. Measurement of the mass diffusivity of miscible liquids as a function of concentration using a common path shearing interferometer. *Experiments in Fluids*, 36 :619, 2004.
- [48] L. Ninni, M. S. Camargo, and A. J. A. Meirelles. Water activity in polyol systems. *J. Chem. Eng. Data*, 45 :654, 2000.
- [49] C. Marcolli and T. Peter. Water activity in polyol/water systems : new unifac parameterization. *Atmos. Chem. Phys.*, 5 :1545, 2005.
-



- [50] A. N. Kirgintsev and A. V. Luk'yanov. Water vapor pressure in a water-glycerin system at 25°. *Russian Chemical Bulletin*, 11 :1393, 1962.
- [51] M. Zaoui-Djelloul-Daouadji, A. Negadi, I. Mokbel, and L. Negadi. (vapor-liquid) equilibria and excess gibbs free energy functions of (ethanol + glycerol), or (water + glycerol) binary mixtures at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 69 :165, 2014.
- [52] New York : Glycerine Producers' Association, editor. *Physical properties of glycerine and its solutions*. 1963.
- [53] N. J. Overall. Confocal raman microscopy : common errors and artefacts. *Analyst*, 135 :2512–2522, 2010.
- [54] D. Blair and E. Dufresne. The Matlab Particle Tracking Code Repository, <http://site.physics.georgetown.edu/matlab/>.
- [55] H. Bruus. *Theoretical Microfluidics*. 2007.
- [56] Technical Information Grace Davison Engineered Materials.
- [57] Technical Information Spectrum Labs. Informations sur les produits et mode d'emploi.
- [58] F. G. Donnan. Theorie der membrangleichgewichte und membranpotentiale bei vorhandensein von nicht dialysierenden elektrolyten. ein beitrag zur physikalisch-chemischen physiologie. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 17(14) :572–581, 1911.
- [59] C. Bonnet-Gonnet, L. Belloni, and B. Cabane. Osmotic pressure of latex dispersions. *Langmuir*, 10(11) :4012–4021, 1994.
- [60] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. LeColier, and P. Levitz. Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles : Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. *Langmuir*, 11(6) :1942–1950, 1995.
- [61] A. Mourchid, E. LeColier, H. Van Damme, and P. Levitz. On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions : Revisited phase diagram. *Langmuir*, 14(17) :4718–4723, 1998.
- [62] S. Hachisu and Y. Kobayashi. Kirkwood—alder transition in monodisperse latexes. ii. aqueous latexes of high electrolyte concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 46(3) :470–476, 1974.
- [63] V. A. Parsegian, N. Fuller, and R. Rand. Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 6 :2750–2754, 1979.
- [64] V. A. Parsegian, R. P. Rand, N. L. Fuller, and D. C. Rau. Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces. *Methods in Enzymology*, 127 :400–416, 1986.
- [65] J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, and A. Parentich. Compression studies on aqueous polystyrene latices. *Colloid and Polymer Science*, 268(12) :1131–1140, 1990.
- [66] J. Chang, P. Lesieur, M. Delsanti, L. Belloni, C. Bonnet-Gonnet, and B. Cabane. Structural and thermodynamic properties of charged silica dispersions. *J. Phys. Chem.*, 99 :15993–16001, 1995.
- [67] W. R. Bowen and P. M. Williams. The osmotic pressure of electrostatically stabilized colloidal dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(1) :241–250, 1996.
-

- [68] B. Jonsson, J. Persello, J. Li, and B. Cabane. Equation of state of colloidal dispersions. *Langmuir*, 27 :6606, 2011.
- [69] Y. Hallez and M. Meireles. Fast, robust evaluation of the equation of state of suspensions of charge-stabilized colloidal spheres. *Langmuir*, 33(38) :10051–10060, 2017.
- [70] J. S. Diatta. *Modélisation et simulation des interactions électrostatiques dans les dispersions colloïdales*. PhD thesis, Université Toulouse 3, 2014.
- [71] B. E. Michel. Evaluation of the water potentials of solutions of polyethylene glycol 8000 both in the absence and presence of other solutes. *Plant Physiology*, 72(1) :66–70, 1983.
- [72] J. Williams and C. F. Shaykewich. An evaluation of polyethylene glycol (p.e.g.) 6000 and p.e.g. 20,000 in the osmotic control of soil water matric potential. *Canadian Journal of Soil Science*, 49(3) :397–401, 1969.
- [73] A. A. Steuter, A. Mozafar, and J. R. Goodin. Water potential of aqueous polyethylene glycol. *Plant physiology*, 67 :64–67, 1981.
- [74] J. V. Lagerwerff, G. Ogata, and H. E. Eagle. Control of osmotic pressure of culture solutions with polyethylene glycol. *Science*, 133(3463) :1486–1487, 1961.
- [75] L. R. Schiller, M. Emmett, C. A. Santa Ana, and J. S. Fordtran. Osmotic effects of polyethylene glycol. *Gastroenterology*, 94(4) :933–941, 1988.
- [76] N. P. Money. Osmotic pressure of aqueous polyethylene glycols. *Plant Physiology*, 91(2) :766–769, 1989.
- [77] C. Großmann, R. Tintinger, J. Zhu, and G. Maurer. Aqueous two-phase systems of poly(ethylene glycol) and dextran — experimental results and modeling of thermodynamic properties. *Fluid Phase Equilibria*, 106(1) :111–138, 1995.
- [78] A. Bouchoux, P-E. Cayemite, J. Jardin, G. Gésan-Guiziou, and B. Cabane. Casein micelle dispersions under osmotic stress. *Biophysical Journal*, 96(2) :693–706, 2009.
- [79] M-L. Rami, M. Meireles, B. Cabane, and C. Guizard. Colloidal stability for concentrated zirconia aqueous suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1) :50–56.
- [80] A. S. Robbes, F. Cousin, and G. Mériguet. Osmotic stress on concentrated colloidal suspensions : a path towards equilibrium ? *Brazilian Journal of Physics*, 39 :156–162, 2009.
- [81] A. Grattoni, G. Canavese, F. M. Montevecchi, and M. Ferrari. Fast membrane osmometer as alternative to freezing point and vapor pressure osmometry. *Analytical Chemistry*, 80(7) :2617–2622, 2008.
- [82] J. Li, M. Turesson, C. Anderberg Haglund, B. Cabane, and M. Skepö. Equation of state of peg/peo in good solvent. comparison between a one-parameter eos and experiments. *Polymer*, 80 :205–213, 2015.
- [83] J. A. Cohen, R. Podgornik, P. L. Hansen, and V. A. Parsegian. A phenomenological one-parameter equation of state for osmotic pressures of peg and other neutral flexible polymers in good solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(12) :3709–3714, 2009.
- [84] Operating instructions Micro-Osmometer Löser Type 6.
-

- [85] K. Kiyosawa. Theoretical and experimental studies on freezing point depression and vapor pressure deficit as methods to measure osmotic pressure of aqueous polyethylene glycol and bovine serum albumin solutions. *Biophysical Chemistry*, 104(1) :171–188, 2003.
- [86] X. Ge and X. Wang. Estimation of freezing point depression, boiling point elevation, and vaporization enthalpies of electrolyte solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4) :2229–2235, 2009.
- [87] J. B. Madeline, M. Meireiles, J. Persello, C. Martin, R. Botet, R. Schweins, and B. Cabane. From colloidal dispersions to colloidal pastes through solid-liquid separation processes. *Pure Appl.Chem.*, 77 :1369, 2005.
- [88] H. Bodiguel and J. Leng. Imaging the drying of a colloidal suspension. *Soft Matter*, 6 :5451, 2010.
- [89] N. Ziane and J.-B. Salmon. Solidification of a charged colloidal dispersion investigated using microfluidic pervaporation. *Langmuir*, 31 :7943–7952, 2015.
- [90] F. Boulogne, L. Pauchard, F. Giorgiutti-Dauphiné, R. Botet, R. Schweins, M. Sztucki, J. Li, B. Cabane, and L. Goehring. Structural anisotropy of directionally dried colloids. *Europhys. Lett.*, 105 :38005–38010, 2014.
- [91] E. Di Giuseppe, A. Davaille, E. Mittelstaedt, and M. François. Rheological and mechanical properties of silica colloids : from newtonian liquid to brittle behaviour. *Rheol. Acta.*, 51 :451, 2012.
- [92] A. Alessi, S. Agnello, G. Buscarino, and F. M. Gelardi. Structural properties of core and surface of silica nanoparticles investigated by raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 2013 :810, 2013.
- [93] N. Ziane. *Outils microfluidiques pour l'exploration de diagrammes de phase : de la pervaporation à la microdialyse*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2015.
- [94] K. Piroird, V. Lazarus, G. Gauthier, A. Lesaine, D. Bonamy, and C.L. Rountree. Role of evaporation rate on the particle organization and crack patterns obtained by drying a colloidal layer. *Europhys. Lett.*, 113 :38002, 2016.
- [95] A. Diaspro, F. Federici, and M. Robello. Influence of refractive-index mismatch in high-resolution three-dimensional confocal microscopy. *Appl. Opt.*, 41(4) :685–690, 2002.
- [96] P. N. Pusey and R. J. A. Tough. Dynamic light scattering, a probe of brownian particle dynamics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 16(1) :143 – 159, 1982.
- [97] P. N. Pusey, H. M. Fijnaut, and A. Vrij. Mode amplitudes in dynamic light scattering by concentrated liquid suspensions of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 77(9) :4270 – 4281, 1982.
- [98] D. N. Petsev and N. D. Denkov. Diffusion of charged colloidal particles at low volume fraction : Theoretical model and light scattering experiments. *J. Colloid Interface Sci.*, 149 :329, 1992.
- [99] J. Appell, G. Porte, and E. Buhler. Self-diffusion and collective diffusion of charged colloids studied by dynamic light scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(27) :13186–13194, 2005.
- [100] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69 :931, 1997.
-

- 
- [101] R. V. Craster and O. K. Matar. Dynamics and stability of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :1131 – 1198, 2009.
- [102] A. F. Routh. Drying of thin colloidal films. *Rep. Prog. Phys.*, 76 :046603–046633, 2013.
- [103] R. D. Deegan, M. Balkanski, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827, 1997.
- [104] M. Cachile, O. Bénichou, and A. M. Cazabat. Evaporating droplets of completely wetting liquids. *Langmuir*, 18(21) :7985–7990, 2002.
- [105] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard. Drying drops. *The European Physical Journal E*, 41(3) :32, 2018.
- [106] M. Parsa, S. Harmand, and K. Sefiane. Mechanisms of pattern formation from dried sessile drops. *Advances in Colloid and Interface Science*, 254 :22 – 47, 2018.
- [107] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard. Elapsed time for crack formation during drying. *Eur. Phys. J. E*, 37 :1–7, 2014.
- [108] L. Pauchard and C. Allain. Buckling instability induced by polymer solution drying. *Europhys. Lett.*, 62 :897–903, 2003.
- [109] F. Clément and J. Leng. Evaporation of liquids and solutions in confined geometry. *Langmuir*, 20 :6538, 2004.
- [110] F. P. Incropera, D. D. Dewitt, T. D. Bergman, and A. S. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley international edition, 2007.
- [111] J. Leng. Drying of a colloidal suspension in confined geometry. *Phys. Rev. E*, 82 :021405, 2010.
- [112] L. Daubersies, J. Leng, and J.-B. Salmon. Confined drying of a complex fluid drop : phase diagram, activity, and mutual diffusion coefficient. *Soft Matter*, 8 :5923, 2012.
- [113] P. J. Yunker, M. Gratale, M. A. Lohr, T. Still, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. Influence of particle shape on bending rigidity of colloidal monolayer membranes and particle deposition during droplet evaporation in confined geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :228303, 2012.
- [114] L. Pauchard, M. Mermet-Guyennet, and F. Giorgiutti-Dauphiné. Invagination process induced by 2d desiccation of colloidal solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 50 :483, 2011.
- [115] F. Boulogne, F. Giorgiutti-Dauphiné, and L. Pauchard. The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets. *Soft Matter*, 9 :750, 2013.
- [116] B. Selva, L. Daubersies, and J.-B. Salmon. Solutal convection in confined geometries : enhancement of colloidal transport. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :198303, 2012.
- [117] S. J. Lee, J. Hong, and Y.-S. Choi. Evaporation-induced flows inside a confined droplet of diluted saline solution. *Langmuir*, 30 :7710–7715, 2014.
- [118] H. Bodiguel, F. Doumenc, and B. Guerrier. Stick-slip patterning at low capillary numbers for an evaporating colloidal suspension. *Langmuir*, 26 :10758–10763, 2010.
- [119] C. W. MacMinn, E. R. Dufresne, and J. S. Wettlaufer. Large deformations of a soft porous material. *Phys. Rev. Applied*, 5 :044020, 2016.
- [120] M. Maya. *Mécanique des milieux continus*. Cours du centre d’Enseignement et de recherche de CLUNY, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2010.
-

- [121] T. Bertrand, J. Peixinho, S. Mukhopadhyay, and C. W. MacMinn. Dynamics of swelling and drying in a spherical gel. *Phys. Rev. Applied*, 6 :064010, 2016.
- [122] G. Nägele. *The Physics of Colloidal Soft Matter*. Polish Academy of Sciences publication, Warsaw, 2004.
- [123] S. Walrand, L. Belloni, and M. Drifford. Diffusion in concentrated micellar and hard sphere solutions. *J. Phys. France*, 47 :1565, 1986.
- [124] J. Gapinski, A. Patkowski, A. J. Banchio, P. Holmqvist, G. Meier, M. P. Lettinga, and G. Nagele. Collective diffusion in charge-stabilized suspensions : concentration and salt effects. *J. Chem. Phys.*, 126 :104905, 2007.
- [125] S. S. Peppin, J. A. Elliott, and M. G. Worster. Solidification of colloidal suspensions. *J. Fluid Mech.*, 554 :147, 2006.
- [126] R. W. Style and S. S. Peppin. Crust formation in drying colloidal suspensions. *Proc. R. Soc. A*, 467 :174–193, 2011.
- [127] S. L. Bucklow. A stylometric analysis of craquelure. *Computers and the Humanities*, 31(6) :503 – 521, 1997.
- [128] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard. Painting cracks : A way to investigate the pictorial matter. *Journal of Applied Physics*, 120(6) :065107, 2016.
- [129] A. Aydin and J.M. Degraff. Evolution of polygonal fracture patterns in lava flows. *Science*, 239 :471 – 476, 1988.
- [130] G. Müller. Experimental simulation of basalt columns. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 86(1) :93 – 96, 1998.
- [131] E. A. Jagla and A. G. Rojo. Sequential fragmentation : The origin of columnar quasihexagonal patterns. *Phys. Rev. E*, 65 :026203, 2002.
- [132] L. Goehring, L. Mahadevan, and S. W. Morris. Nonequilibrium scale selection mechanism for columnar jointing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(2) :387 – 392, 2009.
- [133] B. Kattouf, C. Warwar, I. Balla, H. Shasha, D. Sherman, and G. L. Frey. Hexagonal patterns in thin films : Experiments and modeling. *Extreme Mechanics Letters*, 2 :65 – 71, 2015.
- [134] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard. Dynamic delamination of drying colloidal films : Warping and creep behavior. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 466(C) :203 – 209, 2015.
- [135] B. Sobac and D. Brutin. Structural and evaporative evolutions in desiccating sessile drops of blood. *Phys. Rev. E*, 84 :011603, 2011.
- [136] D. Brutin, B. Sobac, and C. Nicloux. Influence of substrate nature on the evaporation of a sessile drop of blood. *J. Heat Transfer.*, 134 :061101, 2012.
- [137] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard. Direct observation of concentration profiles induced by drying of a 2d colloidal dispersion drop. *J. Colloid Interface Sci.*, 395 :263–268, 2013.
- [138] E. Lintingre, G. Ducouret, F. Lequeux, L. Olanier, T. Périé, and L. Talini. Controlling the buckling instability of drying droplet of suspensions through colloidal interactions. *Soft Matter*, 11 :3660, 2015.
- [139] A. Sarkar and M. S. Tirumkudulu. Delamination of drying nanoparticle suspensions. *Soft Matter*, 7 :8816–8822, 2011.
-

- [140] K. J. Wallenstein and W. B. Russel. The theory of delamination during drying of confined colloidal suspensions. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23 :194104–194109, 2011.
- [141] P.-C. Kiatkirakajorn and L. Goehring. Formation of shear bands in drying colloidal dispersions. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :088302, 2015.
- [142] B. Yang, J. S. Sharp, and M. I. Smith. Shear banding in drying films of colloidal nanoparticles. *ACS Nano*, 9(4) :4077–4084, 2015.
- [143] F. Juillerat, P. Bowen, and H. Hofmann. Formation and drying of colloidal crystals using nanosized silica particles. *Langmuir*, 22(5) :2249 – 2257, 2006.
- [144] J. G. McGrath, R. D. Bock, J. M. Cathcart, and L. A. Lyon. Self-assembly of “paint-on” colloidal crystals using poly(styrene-co-n-isopropylacrylamide) spheres. *Chemistry of Materials*, 19(7) :1584 – 1591, 2007.
- [145] J. Zhang, Z. Sun, and B. Yang. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(2) :103 – 114, 2009.
- [146] A. J. Ryan and P. R. Christensen. Coils and polygonal crust in the athabasca valleys region, mars, as evidence for a volcanic history. *Science*, 336(6080) :449 – 452, 2012.
- [147] W. B. Zeid and D. Brutin. Influence of relative humidity on spreading, pattern formation and adhesion of a drying drop of whole blood. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 430 :1 – 7, 2013.
- [148] M. C. Milinkovitch, L. Manukyan, A. Debry, N. Di-Poï, S. Martin, D. Singh, D. Lambert, and M. Zwicker. Crocodile head scales are not developmental units but emerge from physical cracking. *Science*, 339(6115) :78 – 81, 2013.
- [149] Z. Qin, N. M. Pugno, and M. J. Buehler. Mechanics of fragmentation of crocodile skin and other thin films. *Scientific Reports*, (4) :4966, 2014.
- [150] R. J. Jaccodine and W. A. Schlegel. Measurement of strains at si-sio<sub>2</sub> interface. *Journal of Applied Physics*, 37(6) :2429 – 2434, 1966.
- [151] E. M. Corcoran. Determining stresses in organic coatings using plate beam deflection. *J. Paint. Technol.*, 41 :635 – 640, 1969.
- [152] A. K. Sinha, H. J. Levinstein, and T. E. Smith. Thermal stresses and cracking resistance of dielectric films (sin, si<sub>3</sub>n<sub>4</sub>, and sio<sub>2</sub>) on si substrates. *Journal of Applied Physics*, 49(4) :2423 – 2426, 1978.
- [153] J. T. Pan and I. Blech. In situ stress measurement of refractory metal silicides during sintering. *Journal of Applied Physics*, 55(8) :2874 – 2880, 1984.
- [154] C-C. Chiu. Determination of the elastic modulus and residual stresses in ceramic coatings using a strain gage. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(7) :1999 – 2005, 1990.
- [155] J. H. L. Voncken, C. Lijzenga, K. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, and B. C. Bonekamp. New method for the measurement of stress in thin drying gel layers, produced during the formation of ceramic membranes. *Journal of Materials Science*, 27(2) :472 – 478, 1992.
- [156] C. Petersen, C. Heldmann, and D. Johannsmann. Internal stresses during film formation of polymer lattices. *Langmuir*, 15(22) :7745 – 7751, 1999.
- [157] M. S. Tirumkudulu and W. B. Russel. Role of capillary stresses in film formation. *Langmuir*, 20(7) :2947 – 2961, 2004.
-

- [158] M. S. Tirumkudulu and W.B. Russel. Cracking in drying latex films. *Langmuir*, 21 :4938–4948, 2005.
- [159] H. N. Yow, M. Goikoetxea, L. Goehring, and A. F. Routh. Effect of film thickness and particle size on cracking stresses in drying latex films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(2) :542 – 548, 2010.
- [160] M. Chekchaki, J. Frelat, and V. Lazarus. Analytical and 3d finite element study of the deflection of an elastic cantilever bilayer plate. *J. Appl. Mech*, 78(1) :011008, 2011.
- [161] M. I. Smith and J. S. Sharp. Effects of substrate constraint on crack pattern formation in thin films of colloidal polystyrene particles. *Langmuir*, 27 :8009–8017, 2011.
- [162] K. K. Price, Y. Wu, A. V. McCormick, and L. F. Francis. Stress development in hard particle coatings in the absence of lateral drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(7) :2214–2222, 2015.
- [163] G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 82(553) :172 – 175, 1909.
- [164] L. F. Francis, A. V. McCormick, D. M. Vaessen, and J. A. Payne. Development and measurement of stress in polymer coatings. *Journal of Materials Science*, 37(22) :4717 – 4731, 2002.
- [165] R. C. Chiu and M. J. Cima. Drying of granular ceramic films : II, drying stress and saturation uniformity. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11) :2769 – 2777.
- [166] J. J. Guo and J. A. Lewis. Aggregation effects on the compressive flow properties and drying behavior of colloidal silica suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(9) :2345 – 2358.
- [167] H. Sahasah, S. Djendli, and J. Monin. A new method of birefringence measurements using a faraday modulator. application to measurements of stress-optical coefficients. *Measurement Science and Technology*, 11(3) :N46, 2000.
- [168] G. B. Raju, D. J. Green, and O. Guillon. Evaluation of drying stresses in coatings using an optical method. *Measurement Science and Technology*, 23(8) :085609, 2012.
- [169] O. Lourie, H. D. Wagner, and N. Levin. Effective width of interface in a stressed model polymer composite measured by micro-fti.r. *Polymer*, 38(22) :5699 – 5702, 1997.
- [170] H. Windischmann and K. J. Gray. Stress measurement of cvd diamond films. *Diamond and Related Materials*, 4(5) :837 – 842, 1995.
- [171] Y. Xu, W. Engl, E. R. Jerison, K. J. Wallenstein, C. Hyland, L. A. Wilen, and E. R. Dufresne. Imaging in-plane and normal stresses near an interface crack using traction force microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107 :14964–14967, 2010.
- [172] B. Mueller. Measuring shear stress in microfluidics using traction force microscopy. In *Experimental and Applied Mechanics, Volume 6*, pages 135 – 136, 2011.
- [173] Y. Xu, G. K. German, A. F. Mertz, and E. R. Dufresne. Imaging stress and strain in the fracture of drying colloidal films. *Soft Matter*, 9 :3735–3740, 2013.
- [174] R. W. Style, R. Boltyanskiy, G. K. German, C. Hyland, C. W. MacMinn, A. F. Mertz, L. A. Wilen, Y. Xu, and E. R. Dufresne. Traction force microscopy in physics and biology. *Soft Matter*, 10 :4047, 2014.
-

- [175] U. S. Schwarz and J. R. D. Soiné. Traction force microscopy on soft elastic substrates : A guide to recent computational advances. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research*, 1853(11, Part B) :3095 – 3104, 2015.
- [176] F. Boulogne, Y. L. Kong, J. K. Nunes, and H. A. Stone. Effect of the polydispersity of a colloidal drop on drying induced stress as measured by the buckling of a floating sheet. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :238001, 2016.
- [177] W. B. Russel, N. Wu, and W. Man. Generalized hertzian model for the deformation and cracking of colloidal packings saturated with liquid. *Langmuir*, 24 :1721, 2008.
- [178] M. Chekchaki and V. Lazarus. Mechanical stresses induced by evaporation in consolidated colloidal suspensions of hard particles. poroelasticity theory versus experiments. *Transp Porous Med*, 100 :143, 2013.
- [179] L. Goehring, A. Nakahara, T. Dutta, S. Kitsunezaki, and S. Tarafdar. *Desiccation Cracks and their Patterns : Formation and Modelling in Science and Nature*. 2015.
- [180] S. Roy and M. S. Tirumkudulu. Drying and consolidation in drying colloidal dispersions. *Procedia IUTAM*, 15 :57 – 63, 2015.
- [181] M. Léang, F. Giorgiutti-Dauphiné, L.-T. Leeb, and L. Pauchard. Crack opening : from colloidal systems to paintings. *Soft Matter*, 34 :5802 – 5808, 2017.
- [182] L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. of Research National Bureau of Standards*, 81 :89 – 96, 1977.
- [183] P. Lambert, A. Chau, A. Delchambre, and S. Régnier. Comparison between two capillary forces models. *Langmuir*, 24(7) :3157–3163, 2008.
- [184] Y. Sasaki, H.-S. Kim, and M. Iguchi. Repulsive capillary force between two plates linked by a concave molten slag bridge. *ISIJ International*, 49(11) :1814 – 1815, 2009.
- [185] S. Cheng and M. O. Robbins. Nanocapillary adhesion between parallel plates. *Langmuir*, 32(31) :7788 – 7795, 2016.
- [186] T. Trantidou, Y. Elani, E. Parsons, and O. Ces. Hydrophilic surface modification of pdms for droplet microfluidics using a simple, quick, and robust method via pva deposition. *Microsystems & Nanoengineering*, 3 :16091, 2017.
- [187] N. Bodin-Thomazo, F. Malloggi, and P. Guenoun. Marker patterning : a spatially resolved method for tuning the wettability of pdms. *RSC Adv.*, 7 :46514 – 46519, 2017.
- [188] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [189] K. B. Singh and M. S. Tirumkudulu. Cracking in drying colloidal films. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :218302, 2007.
- [190] L. Goehring, W. J. Clegg, and A. F. Routh. Plasticity and fracture in drying colloidal films. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :024301, 2013.
- [191] Z. Ha and C. K. Chan. The water activities of  $\text{mgcl}_2$ ,  $\text{mg}(\text{no}_3)_2$ ,  $\text{mgso}_4$ , and their mixtures. *Aerosol Science and Technology*, 31(2-3) :154 – 169, 1999.
- [192] D. McKenzie. The generation and compaction of partially molten rock. *Journal of Petrology*, 25 :713 – 765, 1984.
- [193] M. A. Hesse, A. R. Schiemenz, Y. Liang, and E. M. Parmentier. Compaction-dissolution waves in an upwelling mantle column. *Geophysical Journal International*, 187 :1057 – 1075, 2011.
-



- 
- [194] A. H. Cheng. *Poroelasticity*. 2016.
- [195] J. Bear and M. Y. Corapcioglu. Mathematical model for regional land subsidence due to pumping : 1. integrated aquifer subsidence equations based on vertical displacement only. *Water Resources Research*, 17 :937 – 946, 1981.
- [196] H. F. Wang. *Theory of Linear Poroelasticity with Applications to Geomechanics and Hydrogeology*. Princeton University Press, 2000.
- [197] M. L. Szulczewski, C. W. MacMinn, H. J. Herzog, and R. Juanes. Lifetime of carbon capture and storage as a climate-change mitigation technology. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109 :5185 – 5189, 2012.
- [198] V. C. Mow, S. C. Kuei, W. M. Lai, and C. G. Armstrong. Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage in compression : Theory and experiments. *Journal of Biomechanical Engineering*, 102 :73 – 84, 1980.
- [199] M. Yang and L. A. Taber. The possible role of poroelasticity in the apparent viscoelastic behavior of passive cardiac muscle. *Journal of Biomechanics*, 24 :587 – 597, 1991.
- [200] S. C. Cowin. Bone poroelasticity. *Journal of Biomechanics*, 32 :217 – 238, 1999.
- [201] J. Dumais and Y. Forterre. Vegetable dynamicks' : The role of water in plant movements. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 44 :453 – 478, 2012.
- [202] L. Dormieux, D. Kondo, and F.-J. Ulm. *Microporomechanics*. 2006.
- [203] K. von Terzaghi. Die berechnung der durchlassigkeitsziffer des tones aus dem verlauf der hydrodynamischen spannungserscheinungen. *Sitz. Akad. Wissen., Wien Math. Naturwiss. Kl.*, IIa :105 – 124, 1923.
- [204] L. Rendulic. Porenziffer und porenwasserdruck in tonen. *Der Bauingenieur*, 17 :559 – 564, 1936.
- [205] M. A. Biot. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12(2) :155 – 164, 1941.
- [206] M. A. Biot. Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. *Journal of Applied Physics*, 26 :182 – 185, 1955.
- [207] M. A. Biot. General solutions of the equations of elasticity and consolidation for a porous material. *J. Appl. Mech.*, 78 :91 – 96, 1956.
- [208] A. Verruijt. Elastic storage of aquifers. *Flow Through Porous Media*, 1969.
- [209] J. R. Rice and M. P. Cleary. Some basic stress-diffusion solutions for fluid saturated elastic porous media with compressible constituents. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 14 :227 – 241, 1976.
- [210] O. Coussy. *Poromechanics*. 2004.
- [211] W. Hong, X. Zhao, J. Zhou, and Z. Suo. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56 :1779 – 1793, 2008.
- [212] S. A. Chester and L. Anand. A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58 :1879 – 1906, 2010.
- [213] A. Lesaine, D. Bonamy, G. Gauthier, C. L. Rountree, and V. Lazarus. Highly porous layers of silica nanospheres sintered by drying : scaling up of the elastic properties
-

- of the beads to the macroscopic mechanical properties. *Soft Matter*, 14 :3987–3997, 2018.
- [214] O. Glatter, G. Scherf, K. Schillén, and W. Brown. Characterization of a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymer (eo27-po39-eo27) in aqueous solution. *Macromolecules*, 27 :6046 – 6054, 1994.
- [215] A. V. Kabanov, E. V. Batrakova, and V. Y. Alakhov. Pluronic - block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery. *J. Control. Release*, 82 :189, 2002.
- [216] I. R. Schmolka. A review of block polymer surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54 :110, 1977.
- [217] P. Alexandridis and T. A. Hatton. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces : thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 96(1) :1 – 46, 1995.
- [218] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. *Macromolecules*, 27 :4145, 1994.
- [219] M. Malmsten and B. Lindman. Self-assembly in aqueous block copolymer solutions. *Macromolecules*, 25(20) :5440 – 5445, 1992.
- [220] P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, and T. A. Hatton. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions : Thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules*, 27(9) :2414 – 2425, 1994.
- [221] R. K. Prud’homme, G. Wu, and D. K. Schneider. Structure and rheology studies of poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) aqueous solution. *Langmuir*, 12(20) :4651–4659, 1996.
- [222] J. J. Escobar-Chávez, M. López-Cervantes, A. Naik, Y. N. Kalia, D. Quintanar-Guerrero, and A. Ganem-Quintanar. Applications of thermoreversible pluronic f-127 gels in pharmaceutical formulations. *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.*, 9(3) :339 – 358, 2006.
- [223] A. A. Barba, M. d’Amore, M. Grassi, S. Chirico, G. Lamberti, and G. Titomanlio. Investigation of pluronic f127–water solutions phase transitions by dsc and dielectric spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(2) :688–695, 2009.
- [224] E. Gioffredi, M. Boffito, S. Calzone, S. M. Giannitelli, A. Rainer, M. Trombetta, P. Mozetic, and V. Chiono. Pluronic f127 hydrogel characterization and biofabrication in cellularized constructs for tissue engineering applications. *Procedia CIRP*, 49 :125 – 132, 2016.
- [225] M. Jalaal, G. Cottrell, N. Balmforth, and B. Stoeber. On the rheology of pluronic f127 aqueous solutions. *Journal of Rheology*, 61(1) :139–146, 2017.
- [226] L.-S. Yap and M.-C. Yang. Evaluation of hydrogel composing of pluronic f127 and carboxymethyl hexanoyl chitosan as injectable scaffold for tissue engineering applications. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 146 :204 – 211, 2016.
- [227] R.S. Lenk. *Polymer Rheology*. Springer Netherlands, 1978.
- [228] C. W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*. Wiley, 1994.
-

- [229] P. Coussot and J. Grossiard. *Comprendre la rhéologie, de la circulation du sang à la prise du béton*. Academic Press, Elsevier, 2002.
- [230] A. P. Deshpande, J. M. Krishnan, and S. Kumar. *Rheology of Complex Fluids*. Springer -Verlag New York, 2010.
- [231] A. Y. Malkin and A. I. Isayev. *Rheology Concepts, Methods, and Applications (Second Edition)*. Elsevier, 2012.
- [232] T. G. Mezger. *The Rheology Handbook*. Vincentz Network, 2014.
- [233] D. A. Weitz and M. Oliveria. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :1433–1436, 1984.
- [234] A.L.R. Sibrant and L. Pauchard. Effect of the particle interactions on the structuration and mechanical strength of particulate materials. *EPL*, 116(4) :49002, 2016.
- [235] P. C. F. Møller, S. Rodts, M. A. J. Michels, and Daniel Bonn. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Phys. Rev. E*, 77 :041507.
- [236] J. Thiery, E. Keita, S. Rodts, D. Courtier Murias, T. Kodger, A. Pegoraro, and P. Coussot. Drying kinetics of deformable and cracking nano-porous gels. *The European Physical Journal E*, 39(12) :117, 2016.
- [237] S. Aime, L. Cipelletti, and L. Ramos. Power law viscoelasticity of a fractal colloidal gel. *Soft Condensed Matter*, 2018.
- [238] S. Dehaeck, A. Rednikov, and P. Colinet. Vapor-based interferometric measurement of local evaporation rate and interfacial temperature of evaporating droplets. *Langmuir*, 30(8) :2002–2008, 2014.
- [239] Y. Tsoumpas, S. Dehaeck, A. Rednikov, and P. Colinet. Effect of marangoni flows on the shape of thin sessile droplets evaporating into air. *Langmuir*, 31(49) :13334–13340, 2015.
- [240] L. Mekhitarian, B. Sobac, S. Dehaeck, B. Haut, and P. Colinet. Evaporation dynamics of completely wetting drops on geometrically textured surfaces. *EPL*, 120(1) :16001, 2017.
- [241] M. A. J. van Limbeek, M. H. Klein Schaarsberg, B. Sobac, A. Rednikov, C. Sun, P. Colinet, and D. Lohse. Leidenfrost drops cooling surfaces : theory and interferometric measurement. *Journal of Fluid Mechanics*, 827 :614–639, 2017.
- [242] M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi. Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry. *J. Opt. Soc. Am.*, 72(1) :156–160, 1982.
- [243] W. W. Macy. Two-dimensional fringe-pattern analysis. *Appl. Opt.*, 22(23) :3898–3901, 1983.
- [244] T. Kreis. Digital holographic interference-phase measurement using the fourier-transform method. *J. Opt. Soc. Am. A*, 3(6) :847–855, 1986.
- [245] S. Dehaeck, Y. Tsoumpas, and P. Colinet. Analyzing closed-fringe images using two-dimensional fan wavelets. *Appl. Opt.*, 54(10) :2939–2952, 2015.
- [246] S. Dehaeck and P. Colinet. Improving speed and precision of local frequency analysis using gaussian ridge interpolation for wavelet and windowed fourier ridge algorithms. *Optics and Lasers in Engineering*, 77 :54 – 63, 2016.
- [247] I. H. Jaafar, C. E. LeBlon, M.-T. Wei, D. Ou-Yang, J. P. Coulter, and S. S. Jedlicka. Improving fluorescence imaging of biological cells on biomedical polymers. *Acta Biomaterialia*, 7(4) :1588 – 1598, 2011.
-

- 
- [248] Y. Hu, X. Cheng, and H. D. Ou-Yang. Enumerating virus-like particles in an optically concentrated suspension by fluorescence correlation spectroscopy. *Biomed. Opt. Express*, 4(9) :1646–1653, Sep 2013.
- [249] Y. Xu, M.-T. Wei, H. D. Ou-Yang, S. G. Walker, H. Z. Wang, C. R. Gordon, S. Gueterman, E. Zawacki, E. Applebaum, P. R. Brink, M. Rafailovich, and T. Mironava. Exposure to tio2 nanoparticles increases staphylococcus aureus infection of hela cells. *Journal of Nanobiotechnology*, 14(1) :34, 2016.
- [250] H. Huang and H. D. Ou-Yang. A novel dielectrophoresis potential spectroscopy for colloidal nanoparticles. *Electrophoresis*, 38(12) :1609–1616, 2017.
- [251] H. Huang, Y. Huang, W. Lau, H. D. Ou-Yang, C. Zhou, and M. S. El-Aasser. Integrating optical coherence tomography with gravimetric and video analysis (oct-gravimetry-video method) for studying the drying process of polystyrene latex system. *Scientific Reports*, 8 :12962, 2018.
- [252] J. Decock, M. Schlenk, and J.-B. Salmon. In situ photo-patterning of pressure-resistant hydrogel membranes with controlled permeabilities in pegda microfluidic channels. *Lab Chip*, 18 :1075–1083, 2018.
- [253] Y. Xia and G. M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28 :153–184, 1998.
- [254] W. F. Murphy and H. J. Bernstein. Raman spectra and an assignment of the vibrational stretching region of water. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(8) :1147–1152, 1972.
- [255] R. Roa, D. Menne, J. Riest, P. Buzatu, E. K. Zholkovskiy, J. K. Dhont, M. Wessling, and G. Nägele. Ultrafiltration of charge-stabilized dispersions at low salinity. *Soft Matter*, 12 :4638, 2016.
- [256] P. Lidon and J.-B. Salmon. Dynamics of unidirectional drying of colloidal dispersions. *Soft Matter*, 10 :4151–4161, 2014.
-

---

## Séchage microfluidique de fluides complexes

**Résumé** : Étudier le séchage est un moyen original de caractériser les propriétés de fluides complexes. Cette technique permet de concentrer continûment des fluides : d'un état dilué à un état sec. À l'échelle microfluidique, la manipulation, les observations et les processus qui entrent en jeu sont simplifiés. Ce travail de thèse s'attache à décrire le séchage de ces fluides et plus particulièrement le cas de dispersions colloïdales. Ces travaux présentent deux méthodes pour étudier l'extraction du solvant d'un fluide à l'échelle microfluidique : la pervaporation microfluidique et la goutte confinée. Ces techniques ont notamment permis de réaliser des estimations précises de coefficients de diffusion collective sur toute la gamme de concentrations pour un mélange eau/glycérol et pour une dispersion colloïdale de nanoparticules de silice chargées.

Par ailleurs, le séchage induit des contraintes mécaniques conséquentes. Ces contraintes peuvent générer des déformations importantes, des phénomènes de délamination ou de fracturation du matériau solidifié. Une méthode originale de mesure *in situ* de contraintes a été mise en place pendant ces travaux. Les mesures réalisées avec une dispersion colloïdale modèle permettent de mettre en évidence expérimentalement l'apparition de contraintes mécaniques au moment de la transition sol/gel de la dispersion. L'augmentation de la contrainte est ensuite associée au séchage d'un gel poroélastique.

**Mots clés** : Fluides complexes, séchage confiné, microfluidique, champs de concentration, diffusion, contraintes mécaniques, poroélasticité

---

## Drying of complex fluids in microfluidic geometries

**Abstract** : Drying complex fluids is an original technique to study their properties. Solvent extraction enables the continuous concentration of fluids from a dilute to a solid state. The use of the microfluidic scale allows one to limit side effects and simplify experiments, observations and modeling. This project mainly describes the drying of colloidal dispersions in two confined geometries : microfluidic channels and confined droplets between two plates. With these two techniques, we estimate collective diffusion for a water/glycerol mixture and a model dispersion of charged silica nanoparticles over the whole concentration range.

Moreover, the drying of complex fluids often induces mechanical stresses which are the root for deformation, delamination phenomena and cracks. We developed an original technique to measure these stresses *in situ*. For a model colloidal dispersion, we evidenced experimentally that these forces arise from a liquid to solid state transition. The increase of these stresses is then associated with the drying of a poroelastic gel.

**Key words** : Complex fluids, confined drying, concentration gradients, collective diffusion, mechanical stress, poroelasticity

---

## Unité de recherche

LOF : Laboratoire du Futur, UMR5258, 178 avenue du Dr Schweitzer, 33608 PESSAC

---